

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5862835号  
(P5862835)

(45) 発行日 平成28年2月16日(2016.2.16)

(24) 登録日 平成28年1月8日(2016.1.8)

(51) Int. Cl.	F I		
<b>B 2 2 F 1/02 (2006.01)</b>	B 2 2 F 1/02	D	
<b>B 2 2 F 9/24 (2006.01)</b>	B 2 2 F 9/24	Z	
<b>H O 1 B 5/00 (2006.01)</b>	H O 1 B 5/00	M	
<b>H O 1 B 13/00 (2006.01)</b>	H O 1 B 13/00	5 O 1 Z	
<b>H O 1 B 1/00 (2006.01)</b>	H O 1 B 1/00	M	
請求項の数 8 (全 26 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2015-509964 (P2015-509964)	(73) 特許権者	000006231
(86) (22) 出願日	平成26年3月7日(2014.3.7)		株式会社村田製作所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/055983		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(87) 国際公開番号	W02014/162821	(74) 代理人	100079577
(87) 国際公開日	平成26年10月9日(2014.10.9)		弁理士 岡田 全啓
審査請求日	平成27年7月15日(2015.7.15)	(72) 発明者	中西 徹
(31) 優先権主張番号	特願2013-79959 (P2013-79959)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(32) 優先日	平成25年4月5日(2013.4.5)		株式会社村田製作所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	緒方 直明
早期審査対象出願			京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
			株式会社村田製作所内
		審査官	田中 永一
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属粉末の製造方法、導電性ペーストの製造方法、および積層セラミック電子部品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属と複合金属化合物とが複合化された金属粉末の製造方法であって、  
前記金属の元素である少なくとも1種の金属元素および前記金属元素と異なる少なくとも1種の第4族元素を含み、pHを5以下に調整した溶液を用意して、用意した前記溶液と還元剤溶液とを混合させて、前記金属と金属化合物とを共析出させることにより、前記金属と前記金属化合物とが複合化された金属粉末を含むスラリーを得る第1の工程であって、前記金属化合物は、前記第4族元素を含み、第2の工程において複合金属化合物化されて前記複合金属化合物になる、前記第1の工程と、

前記金属化合物を複合金属化合物化する少なくとも1種の金属元素を含む溶液または粉末を、前記スラリーに添加して、前記金属化合物を複合金属化合物化させて、前記金属と前記複合金属化合物とが複合化された前記金属粉末を得る、第2の工程とを含み、

前記第1の工程において共析出した前記金属と前記金属化合物のうちの前記金属は、Ni、Ag、Cu、およびPdのうち少なくとも1つの元素を含む金属であり、

前記第1の工程において共析出した前記金属と前記金属化合物のうちの前記金属化合物は、TiまたはZrの少なくとも1つの第4族元素の金属元素を含み、

前記第2の工程において添加される前記溶液または前記粉末は、Mg、Ca、Sr、およびBaのうちの少なくとも1種の金属元素を含む、金属粉末の製造方法。

【請求項2】

前記金属と前記複合金属化合物とが複合化された前記金属粉末における前記金属の成分

10

20

に対する前記複合金属化合物の成分のモル比率が、 $0.1 \sim 10 \text{ mol} \%$ である、請求項 1 に記載の金属粉末の製造方法。

【請求項 3】

前記還元剤溶液に含まれる還元剤は、水素化ホウ素ナトリウム、三塩化チタン、ヒドラジン、次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、アルデヒド、アスコルビン酸、クエン酸、水素ガス、アルコール類、多価アルコール類のうち少なくとも1つを含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載の金属粉末の製造方法。

【請求項 4】

前記第 2 の工程における反応温度は、 $40 \sim 300$  の範囲内である、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載の金属粉末の製造方法。

10

【請求項 5】

前記第 2 の工程において得られた前記金属と前記複合金属化合物とが複合化された前記金属粉末の粒子径は、 $1 \mu\text{m}$ 以下に制御され、さらに、

前記複合金属化合物の粒子径は、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下に制御される、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれかに記載の金属粉末の製造方法。

【請求項 6】

前記第 1 の工程において pH を 5 以下に調整した前記溶液若しくは前記還元剤溶液、または、前記第 2 の工程において添加された前記溶液または前記粉末は、Mg、Ca、Sr、Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Sc、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Al、Ga、および Si のうち少なくとも 1 種の元素を含む、請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載の金属粉末の製造方法。

20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれかに記載の製造方法によって金属粉末を製造する工程と、前記金属粉末と有機ビヒクルとを混合する工程と、を含む、導電性ペーストの製造方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の製造方法によって導電性ペーストを製造する工程と、セラミックスラリーをシート成形することによりセラミックグリーンシートを製造する工程と、

前記導電性ペーストを前記セラミックグリーンシート上に形成し、複数枚積層して焼成する工程と、を含む、積層セラミック電子部品の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属粉末、その製造方法、その金属粉末を用いた導電性ペースト、および積層セラミック電子部品に関し、特にたとえば積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品に用いられる金属粉末などに関する。

【背景技術】

【0002】

40

従来より、積層セラミックコンデンサは、主に金属粉末からなる電極層と誘電体層を積層したのち、焼成工程を経て、一体化させることによって製造されている。より具体的には、誘電体原料を調合し、ペースト状にして、シート状にする。当該誘電体シートに、電極層となる導電性ペーストを塗布し、積み重ねて、圧着させる。その後、それを焼結させて誘電体層及び電極層を一体化させることによって、積層セラミックコンデンサが得られる。近年の積層セラミックコンデンサの小型化・大容量化に伴い、電極層の薄層化が要求されており、これを実現するために、導電性ペーストの金属粉末には、微粒化・高分散性が求められる。

【0003】

また、積層セラミックコンデンサに用いられる導電性ペーストの金属粉末は、耐焼結性

50

も求められる。導電性ペーストに用いられる金属粉末の焼結温度が、約400 であるのに対し、誘電体が焼結する温度は、約1000 である。積層セラミックコンデンサの焼成工程では、誘電体層と電極層のいずれも焼結する必要があるため、焼結温度の高い誘電体層の焼結温度で焼成される。しかし、上述のように誘電体層と電極層との焼結挙動の違いからくる焼結収縮挙動の違いは、コンデンサのクラックの発生やカバレッジの低下の原因となる。このため、誘電体層と電極層の焼結収縮挙動を近づける目的で、電極層内に、誘電体微粒子を混在させ、金属粉末の焼結を抑制することが行われている。

#### 【0004】

電極層に混在させる誘電体微粒子は、焼結の際に、少なくとも以下の2つの効果により焼結抑制を行っている。1つ目は、該誘電体微粒子が、金属粉末同士の接触を阻害し、金属粒子のネッキングを抑制し、電極の焼結を抑制する効果であり、2つ目は、該誘電体微粒子が、金属粉末の焼結の際に金属粒子(結晶)の3重点に析出し、ピン止めし、電極の焼結を抑制する効果である。金属粉末中に誘電体微粒子が均一に分散されているほど、金属粒子のネッキングを抑制する効果とピン止めする効果が向上され、金属粉末の焼結が抑制される。このため、誘電体微粒子が均一に分散された金属粉末を製造する方法が求められている。

#### 【0005】

特開2006-4675号公報(以下、「特許文献1」という)には、Ni粉末の熱収縮特性をセラミック誘電体層に近づけるとともに、耐酸化性及び導電性塗料中における分散性に優れた導電性粒子粉末を得ることを目的とした、有機溶媒に分散させたNi粉末112のスラリーに金属アルコキシド114, 116を添加したスラリーの有機溶媒を、蒸発、乾燥させて、乾燥時にアルコキシド114, 116を反応させる製造方法が開示されている(図2参照)。

しかしながら、特許文献1に記載の製造方法では、乾燥時に、Ni粉末112付近だけでなく、溶液中のNi粉末112付近以外の箇所でも反応するため、金属粉末と複合化されない金属化合物が生成する。このため、金属と複合金属化合物とが複合化された金属粉末132を効率よく得ることができない。加えて、当該製造方法は、金属アルコキシド114, 116を使用するため、有機溶媒を使用しなければならず、反応液の取り扱いも容易ではなく、防爆化対策が必要であり、コストが高い。

#### 【0006】

また、特許第3475749号公報(以下、「特許文献2」という)には、Ni粉末の低温での焼結を効果的に抑制し、膜厚が薄い場合にも導電性の高い導体膜を得ることを目的とした、熱分解性のNi化合物と熱分解性の酸化物になりうる化合物(Ca, Ba, Ti, Zr)の均一溶液を調製し、還元雰囲気下において分解温度以上で加熱する方法が開示されている。具体的には、1500の加熱炉に噴霧熱分解法を用いて、複合酸化物層を有するNi粉末を製造している(図3参照)。

しかしながら、特許文献2に記載の製造方法では、製造時に高温での加熱処理を行っており、Ni粉末同士の凝集・凝結が進行するため、Ni粉末中における複合酸化物の分散性は十分であるとはいえない。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0007】

【特許文献1】特開2006-4675号公報

【特許文献2】特許第3475749号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明の目的は、金属と複合金属化合物とが均一に分散された金属粉末を効率よく製造する方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

## 【0009】

本発明に係る金属と複合金属化合物とが複合化された金属粉末の製造方法は、前記金属の元素である少なくとも1種の金属元素および前記金属元素と異なる少なくとも1種の第4族元素を含み、pHを5以下に調整した溶液を用意して、用意した前記溶液と還元剤溶液とを混合させて、前記金属と金属化合物とを共析出させることにより、前記金属と前記金属化合物とが複合化された金属粉末を含むスラリーを得る第1の工程であって、前記金属化合物は、前記第4族元素を含み、第2の工程において複合金属化合物化されて前記複合金属化合物になる、前記第1の工程と、前記金属化合物を複合金属化合物化する少なくとも1種の金属元素を含む溶液または粉末を、前記スラリーに添加して、前記金属化合物を複合金属化合物化させて、前記金属と前記複合金属化合物とが複合化された前記金属粉末を得る、第2の工程とを含み、前記第1の工程において共析出した前記金属と前記金属化合物のうちの前記金属は、Ni、Ag、Cu、およびPdのうち少なくとも1つの元素を含む金属であり、前記第1の工程において共析出した前記金属と前記金属化合物のうちの前記金属化合物は、TiまたはZrの少なくとも1つの第4族元素の金属元素を含み、前記第2の工程において添加される前記溶液または前記粉末は、Mg、Ca、Sr、およびBaのうちの少なくとも1種の金属元素を含むことを特徴とする。

10

## 【0010】

本発明では、各工程に分離することで、酸化物の生成と複合酸化物化の両反応の反応箇所を粒子部分のみにすることができ、均一に複合酸化された金属粉末を効率よく得ることができる。また、第4族元素の金属は金属化合物の複合化が起こりやすいが、pHを5以下に調整することによって、第4族元素の金属イオンが安定化し、還元剤溶液と混合する前段階において該第4族元素を含む化合物の析出が起こらない。このため、生成する金属と均一に複合金属化合物とが複合化された粉末が均一になる。

20

## 【0011】

また、本発明に係る上記製造方法において、前記第1の工程において共析出した前記金属の表面だけでなく内部においても、第1の工程で共析出した金属化合物が存在し、焼結抑制効果を高めることができる。

さらに、本発明に係る上記製造方法において、前記第2の工程で添加される前記溶液または前記粉末が、Mg、Ca、Sr、およびBaのうちの少なくとも1種の金属元素を含む。これらの金属元素は、金属化合物の複合化が起こりやすい。また、金属化合物は焼成後には最終的に酸化物となる。その際、誘電体組成に使用されている第2族元素は組成ずれが少ない。

30

## 【0012】

本発明に係る上記製造方法において、前記金属と前記複合金属化合物とが複合化された前記金属粉末における前記金属の成分に対する前記複合金属化合物の成分のモル比率が、0.1~10mol%であることが望ましい。このようにモル比率を限定することにより、焼結抑制効果を高めることができる。

## 【0014】

本発明に係る上記製造方法において、前記還元剤溶液に含まれる還元剤が、水素化ホウ素ナトリウム、三塩化チタン、ヒドラジン、次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、アルデヒド、アスコルビン酸、クエン酸、水素ガス、アルコール類、多価アルコール類のうちの少なくとも1つを含むことが好ましい。これら還元剤は、金属を還元することができ、かつ金属化合物として析出したいものを還元しないため、金属と複合金属化合物を生成させるのに適している。

40

## 【0016】

前記第2の工程における反応温度は、金属化合物の複合化の起こりやすい40~300の範囲内であることが望ましい。

## 【0017】

上記製造方法は、前記第2の工程において得られた前記金属と前記複合金属化合物とが複合化された前記金属粉末の粒子径は、1μm以下に制御され、さらに、前記複合金属化

50

合物の粒子径は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下に制御される場合に、より適している。積層セラミックコンデンサの薄層化を実現するためには、導電性ペーストに用いられる金属粉末の粒子径は小さいほうがよい。一方、金属粉末の粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上では複合金属化合物による焼結抑制を行わなくても、カパレッジが高く、焼結抑制の必要が無い。また、金属化合物の粉末の粒子径が、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であると、金属粉末中に均一に分散することが困難になり、焼結抑制効果が低下する。

#### 【0018】

上記製造方法において、前記第1の工程でpHを5以下に調整した前記溶液若しくは前記還元剤溶液、または、前記第2の工程で添加された前記溶液または前記粉末が、Mg、Ca、Sr、Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Sc、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Al、Ga、およびSiのうち少なくとも1種の元素を含むことが望ましい。

10

誘電体層にはコンデンサの特性の調整のため、アルカリ土類や希土類などが添加されていることが多く、金属化合物にも添加しておくことで組成ずれがより抑えられる。また、これらの元素は、焼結温度が高く、焼結抑制効果を向上させることができる。

#### 【0020】

本発明に係る導電性ペーストの製造方法は、上記製造方法のいずれかに記載の製造方法によって金属粉末を製造する工程と、前記金属粉末と有機ビヒクルとを混合する工程と、を含む。

#### 【0021】

本発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法は、上記製造方法に記載の製造方法によって導電性ペーストを製造する工程と、セラミックスラリーをシート成形することによりセラミックグリーンシートを製造する工程と、前記導電性ペーストを前記セラミックグリーンシート上に形成し、複数枚積層して焼成する工程と、を含むことを特徴とする。

20

#### 【発明の効果】

#### 【0022】

本発明に係る製造方法によれば、各工程に分離することで、酸化物の生成と複合酸化物の両反応の反応箇所を粒子部分のみにすることができ、均一に複合酸化された金属粉末を得ることができる。また、第4族元素の金属は金属化合物の複合化が起こりやすいが、pHを5以下に調整することによって、第4族元素の金属イオンが安定化し、還元剤溶液と混合する前段階において該第4族元素を含む化合物の析出が起こらない。このため、生成する金属と均一に複合金属化合物とが複合化された粉末が均一になる。

30

さらに、本発明に係る製造方法によれば、溶媒として、金属アルコキシドではなく、水などを使用できるため、取り扱いが容易であり、防爆化対策が必要なく、コストが低い。

本発明に係る製造方法によれば、金属粉末中に複合金属化合物をより均一に分散させることができるため、当該金属粉末の焼結抑制効果が向上される。このため、積層セラミックコンデンサの電極層に当該金属粉末を用いた導電性ペーストを用いれば、電極層と誘電体層との焼結収縮挙動が近づくため、コンデンサのデラミネーションを低減することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

40

#### 【0023】

【図1】本発明に係る一実施形態の模式図を示す。

【図2】特許文献1に係る一実施形態の模式図を示す。

【図3】特許文献2に係る一実施形態の模式図を示す。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0024】

本発明にかかる製造方法は、複合金属化合物が1つの金属粒子に均一に存在する、金属と複合金属化合物とが複合化された金属粉末に関するものである。以下、図1を参照して本発明に係る金属粉末の製造方法の一実施形態を説明する。

#### 【0025】

50

## (第1の工程)

まず、金属イオン12(例えばNiイオン)と、その金属イオン12とは異なる少なくとも1種の第4族元素の金属イオン14(例えばTiイオン)とを含み、pHを5以下に調整した金属塩溶液10を用意する。金属塩溶液10に溶解された金属イオン12の種類は、複数であってもよい。また、金属イオン12の元素は、例えば、Ni、Ag、Cu、およびPdでありえる。

また、当該金属塩溶液10と混合するための還元剤溶液20を用意する。該還元剤溶液20中の還元剤は、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、三塩化チタン、ヒドラジン、次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、アルデヒド、アスコルビン酸、クエン酸、水素ガス、アルコール類、多価アルコール類のうち少なくとも1つを含むものでありえる。

次に、用意した金属塩溶液10と還元剤溶液20とを混合させて、金属32(例えばNi)および金属化合物34(例えばTiO<sub>2</sub>)を共析出させることにより、金属32と金属化合物34とが複合化された金属粉末(金属-金属化合物複合粉末)の粒子36を得る。

## 【0026】

## (第2の工程)

さらに、第1の工程で得られた金属粉末36を含む溶液に、前記金属化合物34と複合化する少なくとも1種の金属元素42(例えばBa)を含む溶液40または粉末を添加する。添加された前記溶液または前記粉末は、Mg、Ca、Sr、およびBaの金属元素を含むことが望ましい。

添加された金属元素のイオン42が、金属32と複合化した金属化合物34を複合金属化合物化させて、その後、洗浄、乾燥させて、金属32(例えばNi)と複合金属化合物52(例えばBaTiO<sub>3</sub>)が複合化された金属粉末54を得る。当該工程における反応温度は、40~300の範囲内であることが望ましい。

## 【0027】

本発明にかかる製造方法では、金属粒子32に金属化合物34を均一に配置させる第1の工程と、金属粒子32に均一に配置させた金属化合物34を複合金属化合物化させる第2の工程とに分離している。このように工程を分離することにより、金属化合物34の生成と複合金属化合物化の両反応の反応箇所を金属粒子32部分のみに行うことができる。このため、金属32と複合化されない金属化合物34が生成されるのを抑制できるため、効率よく、かつ、均一に複合酸化された金属粉末を得ることができる。

## 【0028】

また、本発明にかかる製造方法では、上記第1の工程において、金属32となりうる金属イオン12と金属化合物34となりうる金属イオン14とを共存させた溶液10とアルカリを含んだ還元剤溶液20とを混合することにより、金属32となりうる金属イオン12の還元反応と、金属化合物34となりうる金属イオン14の加水分解反応とを同時に進行させる。

複合金属化合物52が1つの金属粒子32に均一に存在する、金属32と複合金属化合物52とが複合化された金属粉末54を得るためには、溶液中で金属32となる金属イオン12と金属化合物34となる金属イオン14をできるだけ均一にすることが望まれる。そこで、本発明では、金属32となりうる金属イオン12と金属化合物34となりうる金属イオン14とを含む溶液10のpHを調整することによって、溶液中で、金属32となる金属イオン12と金属化合物34となる金属イオン14とをイオンレベルで均一にさせている。これにより、金属粉末中に金属化合物34がより均一に存在する、金属32と金属化合物34とが複合化された金属粉末を作製することができる。

## 【0029】

以下、本発明に係る金属-金属複合化合物の複合粉末の製造方法の実施例と、本発明の製造方法と比較するための比較例を説明する。

## 【0030】

<実施例1-1>

## (第1の工程)

塩化ニッケル六水和物 45 g を純水 150 ml に溶解した。この溶液の pH が 1 になり、かつ、金属成分に対する複合金属化合物のモル比率が 2 mol % になるように、この溶液に、金属化合物溶液である塩化チタン (IV) 溶液および 0.1 mol % 塩酸を加えて、金属塩溶液を作製した。ここで、添加された金属化合物溶液、すなわち塩化チタン (IV) 溶液は、添加後に、金属塩溶液中で溶解していればよく、塩化物に限らず、硫酸塩、水酸化物、炭酸塩であってもよい。

また、粒子径調整のために Cu / Ni (wt %) が 0 ~ 100 ppm の範囲で、生成される金属 - 金属複合化合物の複合粉末の粒子径が 0.3 μm となるように 0.1 mol % の塩化銅 (II) 水溶液を添加した。さらに、抱水ヒドラジン (還元剤) 90 g と水酸化ナトリウム 22.5 g を混合した還元剤溶液を作製した。

還元剤溶液及び金属塩溶液の両方の液温を 80 に調整し、還元剤溶液を回転数 200 rpm で回転させつつ、該還元剤溶液に金属塩溶液を 100 ml / 分で投入し、液相反応にてそれぞれ、金属 (Ni) と金属化合物 (TiO<sub>2</sub>) を共析出させ、金属 - 金属化合物複合粉末を作製した。その後、デカンテーションにより、得られた複合粉末を純水により洗浄を行った。

## 【0031】

## (第2の工程)

第1の工程で得られた溶液に、新たに添加される化合物として Ba(OH)<sub>2</sub> を添加し、第1の工程で得られた金属 - 金属化合物複合粉末中の金属化合物 (TiO<sub>2</sub>) を複合金属化合物化させた。その後、複合金属化合物化された金属粉末を洗浄、乾燥させて、金属と複合金属化合物が複合化された金属粉末、すなわち、Ni と BaTiO<sub>3</sub> が複合化された金属粉末を得た。このとき、Ba(OH)<sub>2</sub> を添加する量は、金属成分に対する複合金属化合物のモル比率 (mol %) 以上に添加してもよい。

## 【0032】

## &lt;実施例 1 - 2 &gt;

実施例 1 - 2 では、上記第1の工程で得られる金属塩溶液の pH が 2 となるように調整した。実施例 1 - 2 のその他の点は、実施例 1 - 1 と同じである。

## 【0033】

## &lt;実施例 1 - 3 &gt;

実施例 1 - 3 では、上記第1の工程で得られる金属塩溶液の pH が 5 となるように調整した。実施例 1 - 3 のその他の点は、実施例 1 - 1 と同じである。

## 【0034】

## &lt;実施例 1 - 4 &gt;

実施例 1 - 4 では、上記第1の工程において、塩化ニッケル六水和物 45 g を純水 150 ml に溶解し、この溶液の pH が 2 になり、かつ、金属成分に対する複合金属化合物のモル比率が 1 mol % になるように、この溶液に、金属化合物溶液として塩化チタン (IV) 溶液および塩化ジルコニウム溶液と 0.1 mol % 塩酸とを加えて、金属塩溶液を作製した。また、上記第2の工程において添加される化合物として、Ba(OH)<sub>2</sub> および Ca(OH)<sub>2</sub> を添加して、金属化合物 (TiO<sub>2</sub> および ZrO<sub>2</sub>) を複合金属化合物化させた。実施例 1 - 4 のその他の点は、実施例 1 - 2 と同じである。

## 【0035】

## &lt;実施例 1 - 5 &gt;

実施例 1 - 5 では、塩化ニッケル六水和物を溶解する溶媒を、純水とエタノールの容積比が 1 : 1 である混合溶液とした。実施例 1 - 5 のその他の点は、実施例 1 - 2 と同じである。

## 【0036】

実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 5 のように、複合金属化合物化のための元素を第2の工程で新たに添加される方法については、後に示す表 1 の「合成方法」の欄に「方法 1」と記載する。

10

20

30

40

50

## 【0037】

## &lt;比較例1-1&gt;

塩化ニッケル六水和物45gを純水150mlに溶解させ、pH5の金属塩溶液を作製した。抱水ヒドラジン(還元剤)90gと水酸化ナトリウム22.5gを混合した還元剤溶液を作製した。還元剤溶液及び金属塩溶液の両方の液温を80に調整し、還元剤溶液を回転数200rpmで回転させつつ、該還元剤溶液に金属溶液を100ml/分で投入し、液相反応にてそれぞれ、Niの金属粉末を作製した。

このように、実施例1-1の第2の工程が省かれた方法については、後に示す表1の「合成方法」の欄に「方法2」と記載する。

## 【0038】

## &lt;比較例1-2&gt;

塩化ニッケル六水和物45gと塩化銅(Ⅰ)0.00254gをエタノール150mlに溶解した。この溶液に、100molのNiに対し2molのTiとなるようにチタンテトライソプロポキシド溶液、金属塩溶液を作製した。pHについては有機溶媒中のため、測定できなかった。水酸化ナトリウム22.5gと抱水ヒドラジン(還元剤)90gを溶解させた溶液に対し、水酸化バリウムをNi100molに対し2molのBaとなるように添加し、還元剤溶液を作製した。還元剤溶液及び金属塩溶液の両方の液温を42に調整し、還元剤溶液を回転数350rpmで回転させつつ、金属溶液を100ml/分で投入し、液相にてそれぞれ、NiとBaTiO<sub>3</sub>を共析出させ、金属-複合金属化合物複合粉末を作製した。

このように、実施例1-1の第2の工程で添加される元素を、第2の工程ではなく、第1の工程で添加する方法については、後に示す表1の「合成方法」の欄に「方法3」と記載する。

## 【0039】

## &lt;比較例1-3&gt;

比較例1-3では、実施例1-1の第1の工程で得られる金属塩溶液のpHが7となるように調整した。比較例1-3のその他の点は、実施例1-1と同じである。

## 【0040】

上記実施例(実施例1-1~実施例1-5)および比較例(比較例1-1~比較例1-3)により得られた金属-金属化合物複合粉末を用いて、導電性ペースト、およびそれを用いた積層セラミックコンデンサを作製した。

導電性ペーストは、各実施例又は比較例で得られた金属-金属化合物複合粉末、樹脂、分散材、溶剤を混合した後、3本ロールミル、サンドミルまたはポットミルを用いて分散処理を行いペースト化した。

この導電性ペーストを、セラミックグリーンシート上に形成し、該シートを複数枚積層させて、焼成することにより、積層セラミックコンデンサを作製した。焼成温度は、1000~1200とした。当該セラミックグリーンシートは、MgTiO<sub>3</sub>、MgZrO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>、CaZrO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、BaZrO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、SrZrO<sub>3</sub>のいずれかをベースとし、SiO<sub>2</sub>などの焼結助剤や電気特性を調整するための希土類、アルカリ土類、Mn、Vなどを含み、これを樹脂、溶剤とともにスラリー化してから成形したものである。当該セラミックグリーンシートは、積層セラミックコンデンサにおける誘電体層を形成し、導電性ペーストは、積層セラミックコンデンサにおける内部電極層を形成する。また、作製される積層セラミックコンデンサは、サイズが1.0mm×0.5mmで、電極数を100層とした。

## 【0041】

## (測定方法)

上記実施例(実施例1-1~実施例1-5)および比較例(比較例1-1~比較例1-3)により得られた金属-金属化合物複合粉末、およびその粉末を用いて得られた導電性ペースト、および積層セラミックコンデンサについて、以下の方法で、各製造方法により得られた粉末に関する特性を測定した。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 4 2 】

( 1 ) 金属成分に対する複合金属化合物のモル比率 ( m o l % ) の測定

得られた金属 - 複合化合物複合粉末を I C P により組成分析を行い、金属のモル比率、金属化合物のモル比率を測定し、その値から、金属成分に対する複合金属化合物成分のモル比率を計算した。

## 【 0 0 4 3 】

( 2 ) カバレッジ調査

積層セラミックコンデンサを電極層と誘電体層の界面ではがし、はがした面の金属部の占める割合をカバレッジとして算出した。上述のように、積層セラミックコンデンサの誘電体層と電極層との焼結収縮挙動の違いは、カバレッジの低下の原因となる。このため、カバレッジが高いことは、積層セラミックコンデンサの電極層の焼結が抑制され、誘電体層と電極層との焼結挙動が近づいたことを示す。

10

## 【 0 0 4 4 】

( 3 ) 粒子径の測定

走査型電子顕微鏡にて 3 0 0 0 0 倍の二次電子像と反射電子像を取得した。これらの画像のコントラストから、各粒子が金属粒子、複合金属化合物粒子であるかを判断した。金属粒子は、S E M 画像から、無作為に粒子を 1 0 0 個選択し、粒子の外接円の半径を粒子径とした。複合金属化合物粒子についても同様に行った。

## 【 0 0 4 5 】

( 結果 )

以下に示す表 1 は、上記実施例 ( 実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 5 ) および比較例 ( 比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 3 ) の各製造方法に用いられた材料と、それにより得られた金属 - 金属化合物複合粉末の特性をまとめたものである。表 1 の「カバレッジ判定」の欄には、カバレッジが 8 0 % 以上の高カバレッジであったものを “ ”、7 9 % ~ 7 0 % を “ ”、6 9 % 以下を “ x ” で示した。

20

## 【 0 0 4 6 】

【 表 1 】

	合成方法	第1の工程で金属塩溶液に添加された元素	第1の工程で還元剤溶液に添加された元素	第2の工程で新たに添加された元素	温度(°C)	溶媒	還元剤	粒径調整のCu/Ni(ppm)	生成する金属種	生成する金属化合物種	金属と複合金属化合物が複合化された粉末の粒子径(μm)	複合金属化合物の粒子径(μm)	金属成分に対する複合金属化合物のモル比率(mol%)	カハレツジ (%)	カハレツジ判定
実施例 1-1	方法 1	Ni, Ti	—	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	85	○
実施例 1-2	方法 1	Ni, Ti	—	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	83	○
実施例 1-3	方法 1	Ni, Ti	—	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	81	○
実施例 1-4	方法 1	Ni, Ti, Zr	—	Ba, Ca	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub> + CaZrO <sub>3</sub> の混合物	0.3	0.03	1 (Ti0.5, Zr0.5) (Ca0.5, Ba0.5)	83	○
実施例 1-5	方法 1	Ni, Ti	—	Ba	80	純水、エタノールの1:1の溶液	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	83	○
比較例 1-1	方法 2	Ni	—	—	—	水	ヒドラジン	10	—	—	0.3	—	0	52	×
比較例 1-2	方法 3	Ni, Ti	Ba	—	—	エタノール	ヒドラジン	0	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	67	×
比較例 1-3	方法 1	Ni, Ti	—	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	68	×

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

50

表1の結果から、本願発明にかかる方法1を使用した実施例1-1~実施例1-5のカバレッジは、70%以上のカバレッジが得られていることが分かる。

一方、比較例1-1により得られた粉末を用いて作製された積層セラミックコンデンサのカバレッジは、52%だった。これは、比較例1-1では、その工程においてTiやBa元素が溶液に混合されていないため、焼結温度を抑制する働きをする複合金属化合物の微粒子が生成されていないためである。

【0048】

また、比較例1-2により得られた粉末を用いて作製された積層セラミックコンデンサのカバレッジは、67%であり、この値は比較例1-1による積層セラミックコンデンサのカバレッジよりは高い。これは、比較例1-2では、その工程においてTiやBa元素が溶液に混合されているため、複合金属化合物の微粒子が生成されているからである。しかし、比較例1-2による積層セラミックコンデンサのカバレッジは、本実施例による積層セラミックコンデンサのカバレッジに比べて低い。これは、比較例1-2では、生成された複合金属化合物の微粒子が、金属粉末中に、均一に分散されていないためであると考えられる。すなわち、比較例1-2では、Ni粉末が金属化合物で被覆されることと、当該金属化合物が複合金属化合物化されることと同じ工程で行なわれる。このため、Ni粒子中に金属化合物が配置される前に、溶液中で複合金属化合物を形成する反応が起きてしまい、金属と複合金属化合物とが複合化された金属粉末を効率よく得ることができない。また、このようにNi粒子付近以外の反応箇所で生成された複合金属化合物は、Ni粒子の表面に誘電体物質を均一に存在させることを妨げるため、焼結抑制効果が低下する。

【0049】

比較例1-3は、第1の工程において、金属塩溶液のpHが5以下でない点で、実施例1-1~1-5と異なる。実施例1-1~1-5にかかる製造方法では、pHを5以下に調整しているため、第4族元素であるTiイオンが安定化し、還元剤溶液と混合する前段階において該第4族元素を含む化合物の析出が起こらない。しかし、比較例1-3では、pHが7であるため、第4族元素であるTiイオンが安定化せず、還元剤溶液と混合する前段階において該第4族元素を含む化合物の析出が起こる。このため、第4族元素の金属イオンが溶液中において均一に存在せず、実施例1-1~1-5に比べて、焼結抑制効果が低下する。

【0050】

以下に、本発明にかかる別の実施例について説明する。以下の実施例においても、金属成分に対する複合金属化合物のモル比率、カバレッジ、粒子径は、上記の実施例(実施例1-1~実施例1-5)や比較例と同様の測定方法により測定した。

【0051】

<実施例2-1~実施例2-7>

以下、本発明の実施例2-1~実施例2-7について説明する。実施例1-2の第1の工程において、金属成分に対する複合金属化合物のモル比率(mol%)を0.05、0.1、1、3、5、10、15mol%となるように調製し、各製造方法を実施例2-1~実施例2-7とした。第2の工程における新たに添加される元素は、第1の工程で添加した元素のモル量以上の量となるように調製し、金属-複合金属化合物複合粉末を作製した。得られた粉末を洗浄、乾燥を行い、それを用いて導電性ペーストを作製し、積層セラミックコンデンサを作製した。実施例2-1~実施例2-7に用いた原料、および得られた粉末の特性についてまとめたものを表2に示す。

【0052】

【 表 2 】

実施例	合成方法	第1の工程で金属塩溶液に添加された元素	第1の工程で還元剤溶液に添加された元素	第2の工程で新たに添加された元素	温度(°C)	溶媒	還元剤	粒径調整用のCu/Ni(ppm)	生成する金属種	生成する金属化合物種	金属と複合金属化合物が複合化された粉末の粒子径(μm)	複合金属化合物の粒子径(μm)	金属成分に対する複合金属化合物のモル比率(mol%)	カハレツジ(%)	カハレツジ判定
実施例 2-1	方法 1	Ni, Ti	-	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	0.05	75	△
実施例 2-2	方法 1	Ni, Ti	-	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	0.1	81	○
実施例 2-3	方法 1	Ni, Ti	-	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	1	86	○
実施例 2-4	方法 1	Ni, Ti	-	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	3	88	○
実施例 2-5	方法 1	Ni, Ti	-	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	5	84	○
実施例 2-6	方法 1	Ni, Ti	-	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	10	81	○
実施例 2-7	方法 1	Ni, Ti	-	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	15	74	△

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

50

表2の結果から、金属成分に対する複合金属化合物のモル比率が0.1~10mol%である金属粉末は、モル比率が0.05mol%および15mol%のものよりも高カバレッジが得られることが確認される。すなわち、金属成分に対する複合金属化合物のモル比率を0.1~10mol%とすることにより、焼結抑制効果を高めることができる。

【0054】

<実施例3-1~実施例3-4>

以下、本発明の実施例3-1~実施例3-4について説明する。実施例1-2と同様な製造方法にて、第1の工程において、金属となる金属塩として、Ag、Pd、Cu、Ni+Cuに変更した条件で金属-複合金属化合物を合成した。得られた粉末を洗浄、乾燥を行い、得られた粉末を積層セラミックコンデンサの製造に用いた。実施例3-1~実施例3-4に用いた原料、および得られた粉末の特性についてまとめたものを表3に示す。

【0055】

【 例 3 】

実施例	合成方法	第1の工程で金属錯溶液に添加された元素	第1の工程で還元剤溶液に添加された元素	第2の工程で新たに添加された元素	温度(°C)	溶媒	還元剤	粒径調整のCu/Ni(ppm)	生成する金属種	生成する金属化合物種	金属と複合金属化合物が複合化された粉末の粒子径(μm)	複合金属化合物の粒子径(μm)	金属成分に対する複合金属化合物のモル比率(mol%)	カハレッジ(%)	カハレッジ判定
実施例 3-1	方法 1	Ag, Ti	—	Ba	80	純水	ヒドラジン	0	Ag	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	82	○
実施例 3-2	方法 1	Pd, Ti	—	Ba	80	純水	ヒドラジン	0	Pd	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	90	○
実施例 3-3	方法 1	Cu, Ti	—	Ba	80	純水	ヒドラジン	0	Cu	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	84	○
実施例 3-4	方法 1	Ni, Cu, Ti	—	Ba	80	純水	ヒドラジン	0	Ni, Cu	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	86	○

【 0 0 5 6 】

10

20

30

40

50

表3の結果から、金属元素Ag、Pd、Cu、Ni + Cuの場合であっても、高カバレッジが得られていることが分かる。また、このような電気伝導性のよい金属を用いて作製された導電性ペーストを用いることによって、電極の導電性が良好な積層セラミックコンデンサが得られる。

【0057】

<実施例4 - 1 ~ 実施例4 - 9 >

以下、本発明の実施例4 - 1 ~ 実施例4 - 9について説明する。実施例1 - 2と同様な製造方法にて、第1の工程において、30 ~ 400 の範囲の反応温度で、還元剤を水素化ホウ素ナトリウム、三塩化チタン、次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、水素ガス、多価アルコール類に変更した条件で金属 - 複合金属化合物を合成した。得られた粉末を洗浄、乾燥を行い、得られた粉末を積層セラミックコンデンサの製造に用いた。実施例4 - 1 ~ 実施例4 - 9に用いた原料、および得られた粉末の特性についてまとめたものを表4に示す。

【0058】

【 表 4 】

実施例	合成方法	第1の工程で金属塩溶液に添加された元素	第1の工程で還元剤溶液に添加された元素	金属塩溶液のpH	第2の工程で新たに添加された元素	温度(°C)	溶媒	還元剤	粒径調整用のCu/Nilppm	生成する金属種	生成する金属化合物種	金属と複合金属化合物が複合化された粉末の粒子径(μm)	複合金属化合物の粒子径(μm)	金属成分に対する複合金属化合物のモル比率(mol%)	カーレンジ(%)	カーレンジ判定
実施例 4-1	方法 1	Ni、Ti	—	2	Ba	30	純水	水素化ホウ素ナトリウム	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.1	0.03	2	77	△
実施例 4-2	方法 1	Ni、Ti	—	2	Ba	40	純水	水素化ホウ素ナトリウム	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.1	0.03	2	82	○
実施例 4-3	方法 1	Ni、Ti	—	2	Ba	80	純水	三塩化チタン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	84	○
実施例 4-4	方法 1	Ni、Ti	—	2	Ba	80	純水	次亜リン酸ナトリウム	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	82	○
実施例 4-5	方法 1	Ni、Ti	—	2	Ba	80	純水	亜リン酸ナトリウム	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	84	○
実施例 4-6	方法 1	Ni、Ti	—	2	Ba	120	純水	水素ガス	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	86	○
実施例 4-7	方法 1	Ni、Ti	—	2	Ba	200	純水、エチレングリコールの1:1の溶液	エチレングリコール	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.2	0.1	2	86	○
実施例 4-8	方法 1	Ni、Ti	—	2	Ba	300	純水、テトラエチレングリコールの1:1の溶液	テトラエチレングリコール	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.2	0.1	2	84	○
実施例 4-9	方法 1	Ni、Ti	—	2	Ba	400	純水、テトラエチレングリコールの1:1の溶液	テトラエチレングリコール	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.2	0.1	2	78	△

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

50



表4の結果から、還元剤を水素化ホウ素ナトリウム、三塩化チタン、次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、水素ガス、多価アルコール類のいずれの還元剤を用いた場合でも、400 以内の反応温度で、70%以上のカバレッジを得ることができたことが分かる。また、80%以上の高カバレッジを得るためには、40~300 の範囲の反応温度が好適であることが分かる。

【0060】

<実施例5-1~実施例5-3>

以下、本発明の実施例5-1~実施例5-3について説明する。実施例1-2と同様な製造方法にて、第2の工程における新たに添加される元素として、Mg、Sr、Caに変更した条件で金属-複合金属化合物を合成して得た。得られた化合物の粉末を洗浄、乾燥を行い、得られた粉末を積層セラミックコンデンサの製造に用いた。実施例5-1~実施例5-3に用いた原料、および得られた粉末の特性についてまとめたものを表5に示す。

【0061】

【 例 5 】

実施例	合成方法	第1の工程で金属塩溶液に添加された元素	第1の工程で還元剤溶液に添加された元素	金属塩溶液のpH	第2の工程で新たに添加された元素	温度(°C)	溶媒	還元剤	粒径調整のCu/Ni(ppm)	生成する金属種	生成する金属化合物種	金属と複合金属化合物が複合化された粉末の粒子径(μm)	複合金属化合物の粒子径(μm)	金属成分に対する複合金属化合物のモル比率(mol%)	カーベッジ(%)	カーベッジ判定
実施例 5-1	方法 1	Ni, Ti	—	2	Mg	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	MgTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	82	○
実施例 5-2	方法 1	Ni, Ti	—	2	Sr	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	SrTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	84	○
実施例 5-3	方法 1	Ni, Ti	—	2	Ca	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	CaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	83	○

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

表5の結果から、第2の工程において生成される複合金属化合物が、 $MgTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ の場合であっても、高カバレッジを得ることができたことが分かる。従って、様々な誘電体組成の積層セラミックコンデンサが存在するため、その組成に応じて、電極層に使用する金属粉末に含まれる複合金属化合物の種類を選択することができる。

【0063】

<実施例6-1～実施例6-5>

以下、本発明の実施例6-1～実施例6-5について説明する。実施例1-2において、粒子径調整のために $Cu/Ni$  (wt%)が0～1000ppmとなるように0.1mol%の塩化銅(II)水溶液を添加し、0.01～1 $\mu m$ の粒子径調整を行った。1 $\mu m$ の粒子を得るためには、実施例1-2において、同Niモル量を含む炭酸Niを使用して、合成を行った。同様な製造方法にて、合成し得られた粒子径を測定した。得られた粉末を積層セラミックコンデンサの製造に用いた。実施例6-1～実施例6-5に用いた原料、および得られた粉末の特性についてまとめたものを表6に示す。

【0064】

【 例 6 】

実施例	合成方法	第1の工程で金属塩溶液に添加された元素	第1の工程で還元剤溶液に添加された元素	第2の工程で新たに添加された元素	温度(°C)	溶媒	還元剤	粒径調整用のCu/Ni(ppm)	生成する金属種	生成する金属化合物種	金属と複合金属化合物が複合化された粉末の粒子径(μm)	複合金属化合物の粒子径(μm)	金属成分に対する複合金属化合物のモル比率(mol%)	カーレージ (%)	カーレージ判定
実施例 6-1	方法 1	Ni、Ti	—	Ba	80	純水	ヒドラジン	0	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	1	0.2	2	84	○
実施例 6-2	方法 1	Ni、Ti	—	Ba	80	純水	ヒドラジン	0	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.5	0.1	2	82	○
実施例 6-3	方法 1	Ni、Ti	—	Ba	80	純水	ヒドラジン	50	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.1	0.01	2	85	○
実施例 6-4	方法 1	Ni、Cu、Ti	—	Ba	80	純水	ヒドラジン	1000	Ni、Cu	BaTiO <sub>3</sub>	0.05	0.01	2	83	○
実施例 6-5	方法 1	Ni、Ti	—	Ba	80	純水	水素化ホウ素ナトリウム	0	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.01	0.005	2	81	○

【 0 0 6 5 】

10

20

30

40

50

表6の結果から、粒子径が0.3 μm程度のものに限らず、異なる粒子径の金属粉末においても、焼結抑制によるカバレッジ向上が確認される。このため、本発明により得られた金属粉末は、積層セラミックコンデンサの電極層以外にも、様々な電子部品に使用することができる。

【0066】

<実施例7-1～実施例7-27>

以下、本発明の実施例7-1～実施例7-27について説明する。実施例1-2において、Mg、Ca、Sr、Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Sc、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Al、Ga、Siから選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物を溶解させた溶液を、第1の工程における金属塩溶液、第1の工程における還元剤溶液、または第2の工程における新たに添加する金属化合物あるいは金属化合物溶液に添加した。ここで、前記元素を含む溶液を第1の工程の金属塩溶液に添加する方法は、表7の「合成方法」の欄に「方法4」と記載し、また、前記元素を含む溶液を第1の工程の還元剤溶液に添加する方法を、「方法5」と記載し、前記元素を含む溶液を第2の工程の新たに添加する金属化合物あるいは金属化合物溶液に添加する方法は、表7の「合成方法」の欄に「方法6」と記載した。

Mg、Ca、Sr、Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Sc、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Al、Ga、Siから選ばれる少なくとも1種の元素の量は、生成する金属元素のモル量に対してそれぞれの元素を0.02mol%に調整して、各条件で金属-複合金属化合物を合成した。得られた粉末を洗浄、乾燥を行い、得られた粉末を積層セラミックコンデンサの製造に用いた。実施例7-1～実施例7-27に用いた原料、および得られた粉末の特性についてまとめたものを表7に示す。

【0067】

10

20

【表 7】

実施例	合成方法	第1の工程で金属塩溶液に添加された元素	第1の工程で還元剤溶液に添加された元素	金属塩溶液のpH	第2の工程で新たに添加された元素	温度(°C)	溶媒	還元剤	粒径調整用のCu/Ni(ppm)	生成する金属種	生成する金属化合物種	金属と複合金属化合物が複合化された粉末の粒子径(μm)	複合金属化合物の粒子径(μm)	金属成分に対する複合金属化合物のモル比率(mol%)	カハレツジ (%)	カハレツジ判定
実施例7-1	方法4	Ni, Ti, Mg	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	86	○
実施例7-2	方法4	Ni, Ti, Dy	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	88	○
実施例7-3	方法4	Ni, Ti, Gd	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	89	○
実施例7-4	方法4	Ni, Ti, Ho	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	88	○
実施例7-5	方法4	Ni, Ti, Sc	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	83	○
実施例7-6	方法4	Ni, Ti, Y	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	86	○
実施例7-7	方法4	Ni, Ti, Zr	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	88	○
実施例7-8	方法4	Ni, Ti, V	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	81	○
実施例7-9	方法4	Ni, Ti, Nb	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	84	○
実施例7-10	方法4	Ni, Ti, Ta	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	88	○
実施例7-11	方法4	Ni, Ti, Cr	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	90	○
実施例7-12	方法4	Ni, Ti, Mo	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	88	○
実施例7-13	方法4	Ni, Ti, W	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	89	○
実施例7-14	方法4	Ni, Ti, Mn	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	83	○
実施例7-15	方法4	Ni, Ti, Fe	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	84	○
実施例7-16	方法4	Ni, Ti, Ru	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	89	○
実施例7-17	方法4	Ni, Ti, Co	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	82	○
実施例7-18	方法4	Ni, Ti, Al	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	87	○
実施例7-19	方法4	Ni, Ti, Ga	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	85	○
実施例7-20	方法4	Ni, Ti, Si	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	82	○
実施例7-21	方法5	Ni, Ti	Y	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	85	○
実施例7-22	方法6	Ni, Ti	—	2	Ba, Y	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	87	○
実施例7-23	方法4	Ni, Ti, Y	Y	2	Ba, Y	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	86	○
実施例7-24	方法4	Ni, Ti	Mg, Y	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	91	○
実施例7-25	方法4	Ni, Ti, Y, Zr	Mg	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	93	○
実施例7-26	方法4	Ni, Ti, Y, Mg	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	91	○
実施例7-27	方法4	Ni, Ti, Dy, Mg	—	2	Ba	80	純水	ヒドラジン	10	Ni	BaTiO <sub>3</sub>	0.3	0.03	2	92	○

表7の結果のように、上記のような元素を添加させることにより、複合金属化合物が1つの金属粒子において均一に存在する、金属と複合金属化合物とが複合化された金属粉末を得ることができる。金属粉末中において均一に複合金属化合物が分散されているため、カバレッジの低下を抑制することが可能である。

【0069】

実施例7に係る製造方法の利点としては、カバレッジの低下を抑制することの他に以下の利点が考えられる。すなわち、積層セラミックコンデンサの誘電体層には、電子部品の特性を向上させるため、希土類元素などの添加物が含まれており、一方で、積層セラミックコンデンサにおける電極層の複合金属化合物成分が、焼結途中で誘電体層側に移動することから、誘電体組成がずれてしまい、電子部品としての特性が劣化する可能性がある。しかしながら、本願発明に係る製造方法では、複合金属化合物種や量を変更することにより、焼成後の組成ずれがおきても、電子部品の特性を維持することができる。また、複合金属化合物に希土類元素が含有されることにより、複合金属化合物の焼結温度が高くなるため、焼結抑制効果が向上し、高カバレッジが得られる。

10

【0070】

実施例7-1~実施例7-27において、Mg、Ca、Sr、Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Sc、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Al、Ga、Siの添加方法は、溶液としてではなく、化合物スラリーとして添加してもよい。Mg、Ca、Sr、Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Sc、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Al、Ga、Siの少なくとも1種の元素を含む化合物は、塩化物、硫化物、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩のいずれでもよい。

20

【0071】

以上、本発明の実施例について説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではない。

第1の工程において使用する溶媒は、純水のみでなくてもよく、金属となる金属塩、金属化合物となる金属元素を含む化合物を溶解させるものであればよい。使用する溶媒は、純水またはアルコール類またはポリオール類が望ましい。具体的には、純水、メタノール、エタノール、2プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコールなどのポリオール系の溶剤が望ましい。また、使用する溶剤は、2種以上の溶剤が混合されていてもよい。混合される溶剤のうちの少なくとも1種が、純水、アルコール類またはポリオール類であればよく、他方の溶剤は、アルコール類またはポリオール類に限らず使用できる。

30

【0072】

生成する金属化合物は、シュウ酸化物、炭酸塩などでもよい。また、第1の工程生成する金属化合物は、アモルファス状態であってもよい。また、第2の工程で得られた複合金属化合物は、完全な結晶になっている必要はなく、第1の工程で析出した金属化合物と第2の工程で添加した金属化合物とがnmオーダーで混在しているものでもよい。積層セラミックコンデンサの材料には、不純物の影響から、酸化物が適しており、酸化物化するのが望ましい。

40

【0073】

また、第1の工程後の洗浄は、不純物の低減のために行うことが望ましい。洗浄する溶剤は、純水に限らず、デカンテーションなどにより、分離できるものであればよい。金属の合成に使用されていた溶媒を使用するのが望ましい。洗浄工程は、デカンテーションに限らず、遠心分離、フィルターでの分離などの方法を用いてもよく、溶液中で溶媒と粉末を分離できる方法であれば、どの方法を用いてもよい。

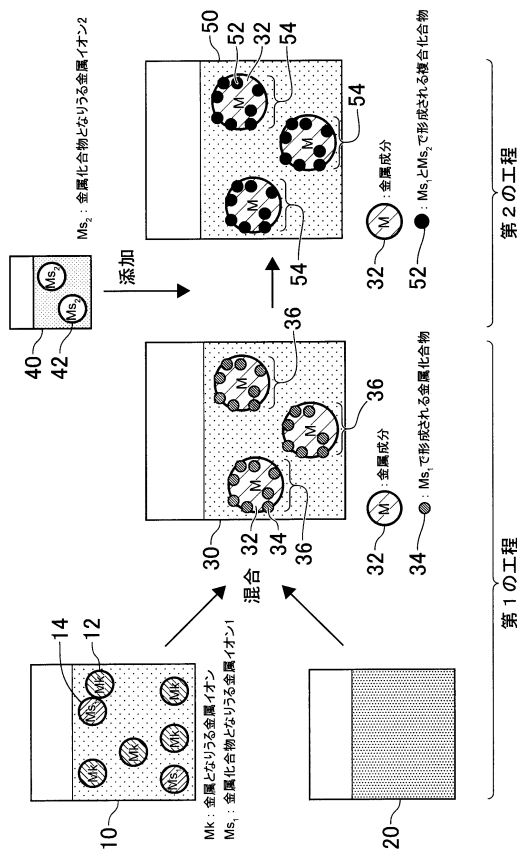
【符号の説明】

【0074】

50

- 1 0 金属塩溶液
- 1 2 金属イオン
- 1 4 第4族元素の金属イオン
- 2 0 還元剤溶液
- 3 0 第1の工程で得られたスラリー
- 3 2 金属
- 3 4 金属化合物
- 3 6 金属と金属化合物とが複合化された金属粉末
- 4 2 第2の工程で添加された金属イオン
- 5 2 複合金属化合物
- 5 4 金属と複合金属化合物とが複合化された金属粉末
- 1 1 2 金属
- 1 1 4 , 1 1 6 金属アルコキシド
- 1 3 2 金属と複合金属化合物とが複合化された金属粉末
- 1 3 4 金属と複合化されない複合金属化合物

【 図 1 】



【 図 2 】

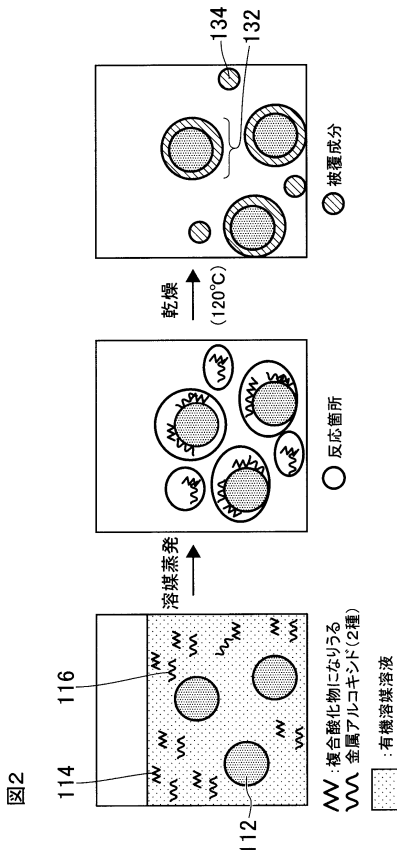
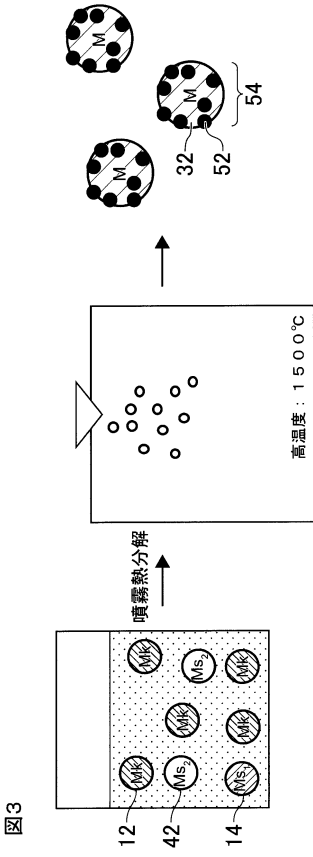


図 1

図 2



【 図 3 】



---

 フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/22</i>	<i>A</i>
<i>B 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>K</i>
			<i>B 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>L</i>
			<i>B 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>M</i>

(56) 参考文献 特開 2 0 1 0 - 0 1 8 8 8 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 2 - 1 0 2 3 5 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 1 2 9 1 0 6 ( J P , A )  
 特開平 1 1 - 1 2 4 6 0 2 ( J P , A )

## (58) 調査した分野 (Int.Cl. , DB 名)

*B 2 2 F*      *9 / 2 4*  
*B 2 2 F*      *1 / 0 0*  
*B 2 2 F*      *1 / 0 2*  
*H 0 1 B*      *1 / 0 0*  
*H 0 1 B*      *1 / 2 2*  
*H 0 1 B*      *5 / 0 0*  
*H 0 1 B*      *1 3 / 0 0*  
*H 0 1 G*      *4 / 2 3 2*  
*H 0 1 G*      *4 / 3 0*