

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 24 日(24.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/157516 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *C09D 133/00* (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01) *H01G 4/232* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) *H01G 4/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/061172
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 15 日(15.04.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-095440 2012 年 4 月 19 日(19.04.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 大地宏明(OCHI, Hiroaki); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 緒方直明(OGATA, Naoki); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 西澤均(NISHIZAWA, Hitoshi); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 2 番 1 号 大同生命南館 5 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CONDUCTIVE PASTE, LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 導電性ペースト、積層セラミック電子部品、および該積層セラミック電子部品の製造方法

(57) Abstract: Provided is a conductive paste which has good printability, shows a high filling ratio of a conductive metal powder in a conductive paste film after printing, and, after baking, enables the formation of a conductor film (an internal electrode) that has high flatness and high continuity and leaves little residue. Also provided is a highly reliable laminated ceramic electronic component provided with an internal electrode that is formed using the conductive paste. The conductive paste comprises a conductive metal powder, an organic solvent and an acrylic resin, wherein the average particle size of the conductive metal powder is 50-200 nm, the weight-average molecular weight of the acrylic resin is 160,000-1,000,000 and the content of the acrylic resin is within a range of 20-200 vol% relative to the metal powder. The conductive paste further comprises a ceramic powder the average particle diameter of which is preferably 5-100 nm. As the conductive metal powder, at least one kind of powder selected from the group consisting of copper, nickel, silver and palladium or a powder of an alloy that comprises at least one kind of metal selected from the aforesaid group is used.

(57) 要約: 印刷性が良好で、印刷後の導電性ペースト膜中の導電性金属粉末の充填性が高く、焼成後に平滑性、連続性に優れ、残渣が少ない導体膜 (内部電極) を形成することが可能な導電性ペースト、および、それを用いて形成した内部電極を備えた信頼性の高い積層セラミック電子部品を提供する。導電性金属粉末と、有機溶剤と、アクリル樹脂とを含有する導電性ペーストにおいて、導電性金属粉末の平均粒径を 50~200 nm とし、アクリル樹脂の重量平均分子量を 160000~1000000 とするとともに、アクリル樹脂の含有率を、金属粉末に対して 20~200 体積% の範囲とする。さらにセラミック粉末を含有させ、好ましくは、その平均粒径を 5~100 nm とする。導電性金属粉末として、銅、ニッケル、銀、パラジウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の粉末、または、前記群より選ばれる少なくとも 1 種を含む合金の粉末を用いる。

WO 2013/157516 A1

明 細 書

発明の名称：

導電性ペースト、積層セラミック電子部品、および該積層セラミック電子部品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、導電性ペーストとそれを用いた積層セラミック電子部品に関し、詳しくは、積層セラミック電子部品の製造に用いるのに適した導電性ペースト、それを用いて製造される積層セラミック電子部品、および該積層セラミック電子部品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 代表的なセラミック電子部品の一つに、例えば、図1に示すような構造を有する積層セラミックコンデンサがある。

この積層セラミックコンデンサは、図1に示すように、誘電体層であるセラミック層3を介して複数の内部電極2（2a，2b）が積層された積層セラミックコンデンサ素子1の両端面4a，4bに、内部電極2（2a，2b）と導通するように外部電極5（5a，5b）が配設された構造を有している。

[0003] ところで、このような積層セラミックコンデンサは、通常、

（a）有機バインダと溶剤を含む有機ビヒクルと、導電性金属粉末とを混練してなる導電性ペーストを、その表面に印刷することにより内部電極パターンを形成されたグリーンシート、および、内部電極パターンが形成されていないグリーンシートを用意する工程、

（b）内部電極パターンが形成されたグリーンシート、および、内部電極パターンが形成されていないグリーンシートを所定の順序で積層して、積層体を形成する工程、

（c）上記（b）で形成した積層体を個々の積層セラミックコンデンサ用の素子（未焼成の積層セラミックコンデンサ素子）に分割する工程、

(d)未焼成の積層セラミックコンデンサ素子を、所定の温度で熱処理して脱バインダを行った後、焼成する工程、

(e)焼成後の積層セラミックコンデンサ素子に外部電極を形成する工程などの一連の工程を経て製造される。

[0004] そして、近年は、電子部品の小型化、高性能化のため、積層セラミックコンデンサの分野においても、セラミック層や内部電極の薄層化、多層化が進んでいる。

[0005] また、内部電極の形成に用いられる導電性ペーストにおいても、印刷性が良好で、塗膜平滑性が高く、低残渣、高充填性の厚膜電極（導体膜）を形成することが可能な導電性ペースト、すなわち、それを用いて形成される内部電極において、緻密性、高信頼性、薄層高カバレッジ性などを実現することが可能な導電性ペーストが求められている。

[0006] このような状況の下で、内部電極などの導体膜形成用の導電性ペーストとして、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の導電性金属粉末と、導電性金属粉末以下の平均粒径を有するセラミック粉末と、有機ビヒクルとを含む導電性ペーストが提案されている（特許文献1参照）。

[0007] そして、この特許文献1によれば、表面平滑性が高く、かつカバレッジの高い内部電極（導体膜）を形成するのに適した導電性ペーストを提供することができるとされており、実施形態として、有機ビヒクルを構成するバインダ樹脂としてエチルセルロースを用いた導電性ペーストの例が示されている。

[0008] また、他の導電性ペーストとして、導電性粉末、バインダ樹脂および添加剤を含有し、バインダ樹脂は、酸価が $3\sim 15\text{mg KOH/g}$ 、重量平均分子量 M_w が $50000\sim 150000$ であるカルボキシル基を有するアクリル樹脂であるグラビア印刷用の導電性ペーストが提案されている（特許文献2参照）。

[0009] そして、この特許文献2によれば、グラビア印刷に最適な粘度を有する導電性ペーストが提供することができるとされており、実施形態として、平均

粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ のニッケル粉末とアクリル樹脂を用いた導電性ペーストの例が示されている。

[0010] しかしながら、上記特許文献1に開示されている導電性ペーストのように、バインダ樹脂としてエチルセルロースを使用した場合、熱分解性が低く、この導電性ペーストを用いて内部電極を形成した積層体には、炭素の残渣が残りやすく、構造欠陥が発生する場合があります、信頼性が必ずしも十分ではないという問題点がある。

[0011] また、特許文献2に開示されている導電性ペーストのように、導電性金属粉末として、平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ のニッケル粉末を使用した場合、印刷した塗膜の表面粗さが粗く、積層体を形成した際に信頼性が低下するという問題点がある。

[0012] そこで、これらの課題を解決するために、平均粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の金属粉末と、アクリル樹脂を用いて導電性ペーストを作製することが考えられるが、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の金属粉末では構造粘性が強くなり、通常のバインダ樹脂の量では良好な印刷性が得られないという問題点がある。

[0013] また、印刷性を確保するため、バインダ樹脂の量を増やすと、塗膜の金属充填率が低下し、塗膜の連続性が低下するという問題点がある。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開2003-115416号公報

特許文献2：特開2006-244845号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明は、上記課題を解決するものであり、印刷性が良好で、印刷後の導電性ペースト膜中の導電性金属粉末の充填性が高く、焼成後に平滑性、連続性に優れ、残渣が少ない導体膜（内部電極）を形成することが可能な導電性ペースト、それを用いてなる、構造欠陥が少なく、高カバレッジの内部電極

を備えた、信頼性の高い積層セラミック電子部品、およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0016] 上記課題を解決するために、本発明の導電性ペーストの発明は、
導電性金属粉末と、有機溶剤と、アクリル樹脂とを含有する導電性ペーストであって、
前記導電性金属粉末の平均粒径が、50～200nmの範囲にあり、
前記アクリル樹脂の重量平均分子量が、160000～1000000の範囲にあり、かつ、
前記アクリル樹脂の含有率が、前記金属粉末100体積%に対して20～200体積%の範囲にあること
を特徴としている。
- [0017] なお、上記導電性金属粉末の平均粒径は、粉末のSEM像から、画像解析により粒子径を算出し、粒子数100個の平均値を求めて平均粒径としたものである。
また、アクリル樹脂の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定した値である。
- [0018] 本発明の導電性ペーストにおいて、導電性金属粉末の平均粒径を50～200nmの範囲としたのは、導電性金属粉末の平均粒径が50nm未満になると、凝集性が高くなって、良好な分散が困難になるばかりでなく、焼結性が高いため、玉化により連続性が高い焼結膜を得ることができなくなり、また、200nmを超えると、塗膜の表面粗さが粗くなり、セラミック層の厚みが薄い領域では信頼性が低下することによる。
- [0019] また、アクリル樹脂の含有割合（添加量）を金属粉末100体積%に対して20～200体積%の範囲としたのは、アクリル樹脂の添加量が20体積%未満になると、導電性ペーストとして安定なレオロジーが得られず、印刷性が低下し、また、200体積%を超えると塗膜中のアクリル樹脂量が多くなり過ぎて、金属粉末の充填性が低下し、連続な焼結膜を得ることが困難に

なることによる。

[0020] また、アクリル樹脂の重量平均分子量を160000～1000000の範囲としたのは、アクリル樹脂の分子量が160000未満になると、導電性金属粉末として微粒粉末を用いたことによる構造粘性が高くなって、良好な印刷性が得られず、また、1000000を超えると、導電性ペーストの流動性が低下し、良好な印刷性が得られないことによる。

[0021] また、本発明の導電性ペーストは、さらにセラミック粉末を含有することが好ましい。

セラミック粉末を含ませた場合、導電性ペーストをセラミック基材（セラミックグリーンシートなど）に塗布して電極パターンを形成し、これを焼成した場合に、導電性金属粉末の焼結を抑制し、焼成後の膜厚がより薄く、緻密で、連続性の高い導体膜（電極）を得ることが可能になる。

[0022] また、導電性金属粉末が、銅、ニッケル、銀、パラジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の粉末、または、前記群より選ばれる少なくとも1種を含む合金の粉末であることが好ましい。

導電性金属粉末として、銅、ニッケル、銀、あるいはパラジウムを用いることにより、導電性ペーストをセラミック基材（セラミックグリーンシートなど）に塗布して電極パターンを形成し、これを焼成した場合に、電極材料がセラミック素子に拡散することを防止して、膜厚が薄く、連続性の高い導体膜（電極）を得ることが可能になり、本発明をより実効あらしめることができる。

[0023] また、セラミック粉末の平均粒径が5～100nmの範囲にあることが好ましい。

セラミック粉末の平均粒径を5～100nmの範囲とすることにより、例えば、セラミック素子上に塗膜を形成して焼成した場合に、導電性金属粉末の過度の焼結を抑制して、焼成後の膜厚がより薄く、かつ、さらに高い連続性を有する導体膜（電極）を得ることが可能になり、本発明をさらに実効あらしめることができる。

なお、上記のセラミック粉末の平均粒径は、BET法により比表面積から算出した値である。

[0024] また、セラミック粉末として、一般式： ABO_3 で表わされるペロブスカイト構造を有する複合酸化物の粉末を用いることが好ましい。

セラミック粉末として、一般式： ABO_3 で表わされるペロブスカイト構造を有する複合酸化物の粉末を用いることにより、例えば、本発明の導電性ペーストを、積層セラミックコンデンサの内部電極の形成に用いた場合に、誘電体層として機能するセラミック層を構成するセラミック材料と同種のセラミック粉末を含む導電性ペーストを用いることが可能になり、内部電極パターンを焼成して、内部電極を形成した場合に、セラミック層の特性、ひいては、積層セラミックコンデンサ素子に対して、望ましくない影響を与えることを抑制することが可能になる。

[0025] また、本発明の積層セラミック電子部品の内部電極形成用ペーストは、複数のセラミック層と、複数の内部電極とを備え、前記内部電極が前記セラミック層を介して積層された構造を有する積層セラミック電子部品を製造するにあたって、前記内部電極を形成するために用いられるものであることを特徴としている。

上述の本発明の導電性ペーストを積層セラミック電子部品の内部電極の形成に用いることにより、平滑性、連続性に優れ、残渣が少ない内部電極を備えた、高特性、高信頼性の積層セラミック電子部品を得ることが可能になる。

[0026] また、本発明の積層セラミック電子部品は、

複数のセラミック層と、複数の内部電極とを備え、前記内部電極が前記セラミック層を介して積層された構造を有する積層セラミック電子部品であって、

前記内部電極が、上述の本発明の導電性ペーストを用いて形成されたものであること

を特徴としている。

[0027] また、本発明の積層セラミック電子部品の製造方法は、

複数のセラミック層と、複数の内部電極とを備え、前記内部電極が前記セラミック層を介して積層された構造を有する積層セラミック電子部品の製造方法であって、

焼成後に前記セラミック層となるセラミックグリーンシートと、上述の本発明の導電性ペーストを印刷することにより形成され、焼成後に前記内部電極となる内部電極パターンとを備え、前記内部電極パターンが前記セラミックグリーンシートを介して積層された構造を有する未焼成積層体を形成する工程と、

前記未焼成積層体を焼成する工程と

を具備することを特徴としている。

発明の効果

[0028] 本発明の導電性ペーストの発明は、導電性金属粉末と、有機溶剤と、アクリル樹脂とを含むとともに、導電性金属粉末の平均粒径を50～200nm、アクリル樹脂の重量平均分子量を160000～1000000とし、かつ、アクリル樹脂の含有割合を金属粉末100体積%に対して20～200体積%の範囲としているので、印刷性が良好で、印刷により形成される導電性ペースト膜中の導電性金属粉末の充填性が高く、焼成することにより平滑性、連続性に優れ、残渣が少ない導体膜（内部電極）を形成することが可能な導電性ペーストを提供することができる。

すなわち、本発明の要件を満たすことにより、微粒な金属粉末と、アクリル樹脂を用いた導電性ペーストにおいて、良好な印刷性と高充填性を両立させることが可能になり、平滑性、連続性に優れ、残渣が少ない導体膜を形成することが可能になる。

その結果、本発明の導電性ペーストを用いて内部電極を形成した積層体は、高信頼性、低不良率、薄層高カバレッジの内部電極を備えることによる特性向上の

実現を図ることができる。

[0029] また、上述の本発明の導電性ペーストを用いて形成された内部電極を備えた本発明の積層セラミック電子部品は、内部電極が、平滑性、連続性に優れ、残渣が少ない導体膜から形成されていることから、所望の特性を備えた、高特性の積層セラミック電子部品を提供することができる。

[0030] また、本発明の積層セラミック電子部品の製造方法では、上述の本発明の導電性ペーストを用いてセラミックグリーンシート上に内部電極パターンを形成し、これを焼成することにより内部電極を形成するようにしているので、所望の形状、寸法を有し、平滑性、連続性に優れ、残渣が少ない内部電極を形成することが可能になり、所望の特性を備えた信頼性の高い積層セラミック電子部品を確実に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の導電性ペーストを用いて内部電極が形成された積層セラミックコンデンサの構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0032] 以下に本発明の実施形態を示して、本発明の特徴とするところをさらに詳しく説明する。

[0033] [実施形態1]

<導電性ペーストを作製するための原料の準備>

表1に示すような条件の導電性ペースト、すなわち、本発明の要件を備えた試料番号1～8（実施例）の導電性ペーストおよび、本発明の要件を備えていない試料番号9～14（比較例）の導電性ペーストを作製するため、導電性ペーストを構成する原料として、以下の条件の導電性金属粉末、セラミック粉末、アクリル樹脂、および溶剤を用意した（表1参照）。

[0034] (1)導電性金属粉末

導電性金属粉末としては、表1に示すように、

a)平均粒径が40nm, 50nm, 150nm, 180nm, 200nm, および210nmの銅(Cu)、

b)平均粒径が200nmのニッケル(Ni)、

- c)平均粒径が150nmの銀 (Ag)、
 - d)平均粒径が150nmのパラジウム (Pd)
- を用意した。

ただし、本発明における導電性金属粉末の平均粒径の範囲は、50～200nmの範囲である。

[0035] 導電性金属粉末は、表1の各試料のいずれにおいても、導電性ペースト中の含有率が6.5体積%を占めるような割合で配合した。

なお、導電性金属粉末の平均粒径は、粉末のSEM像から、画像解析により粒子径を算出し、粒子数100個の平均値を求めて平均粒径としたものである。

[0036] (2)セラミック粉末

セラミック粉末としては、

- a)平均粒径が5nm, 50nm, および100nmのジルコン酸カルシウム (CaZrO_3) 粉末、
 - b)平均粒径が50nmのチタン酸バリウム (BaTiO_3) 粉末
- を用意した。

なお、上記のセラミック粉末の平均粒径は、BET法により求めた値である。

[0037] (3)アクリル樹脂

アクリル樹脂としては、重量平均分子量が150000～1200000の範囲で異なる6種類(分子量150000, 160000, 200000, 800000, 1000000, 1200000)のアクリル樹脂を用意した。

ただし、本発明におけるアクリル樹脂の重量平均分子量の範囲は、160000～1000000の範囲である。

なお、アクリル樹脂の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定した値である。

[0038] (4)溶剤

溶剤としては、ジヒドロターピネオールを用意した。なお、表1の各試料においてはいずれも溶剤としてジヒドロターピネオールを用いた。

ただし、溶剤としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、アニソール、フェネトール、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、アセタール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルペンチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、イソホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、ショウノウ、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシル、酢酸ヘプチル、酢酸オクチル、酢酸ドデシル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ベンジル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、酪酸ブチル、ステアリン酸ブチル、安息香酸ブチル、安息香酸ベンジル、エチレングリコールモノアセタート、2酢酸エチレン、モノアセチン、ジアセチン、トリアセチン、ジヒドロターピネオールアセテート、ヘキサン、オクタン、ドデカン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、 α ピネン、Dリモネンなどを用いることも可能である。

[0039] <導電性ペーストの作製>

以下に説明する方法により、各原料を下記の範囲で配合し、プラネタリミキサで予備混合した後、3本ロールミルで分散することにより、導電性ペーストを作製した。

(1)導電性金属粉末(銅、ニッケル、銀、パラジウムのいずれかの粉末)
: 6.5体積%

(2)セラミック粉末(CaZrO_3 、または BaTiO_3) : 0または1体積%

(3)溶剤(ジヒドロターピネオール) : 79.0~92.2体積%

(4)重量平均分子量150000～1200000のアクリル樹脂：1.0～14.5体積%

[0040] 表1の試料番号1の試料(導電性ペースト)は、本発明の実施例にかかる試料で、平均粒径200nmの銅粉末6.5体積%、ジヒドロターピネオール84.5体積%、重量平均分子量160000のアクリル樹脂9.0体積%を配合した試料であり、セラミック粉末は配合されていない試料である。

[0041] 表1の試料番号2の試料(導電性ペースト)は、本発明の実施例にかかる試料で、平均粒径180nmの銅粉末6.5体積%、ジヒドロターピネオール83.5体積%、重量平均分子量200000のアクリル樹脂9.0体積%を配合した試料であり、セラミック粉末として、平均粒径100nmのジルコン酸カルシウムを1体積%の割合で配合した試料である。

[0042] 表1の試料番号3～8の試料(導電性ペースト)は、本発明の実施例にかかる試料で、導電性金属粉末種とその粒径、セラミック粉末種とその粒径、アクリル樹脂の重量平均分子量とその添加量などを、表1のとおりとして作製した試料である。

[0043] また、表1の試料番号9～14の試料(導電性ペースト)は、本発明の要件を備えていない比較例の試料で、導電性金属粉末種とその粒径、セラミック粉末種とその粒径、アクリル樹脂の重量平均分子量とその添加量の組合せなどを表1のとおりとして作製した試料である。

[0044] <積層セラミック電子部品(積層セラミックコンデンサ)の作製>

上述の試料番号1～14の導電性ペーストを用いて、以下に説明する方法で積層セラミック電子部品(積層セラミックコンデンサ)を作製した。

[0045] (1)セラミックグリーンシートの作製

まず、平均粒径100～500nmのジルコン酸カルシウムを主成分とする耐還元性誘電体セラミック原料粉末に、ポリビニルブチラル系バイндаおよびエタノールなどの有機溶剤を加えて、ボールミルにより湿式混合し、セラミックスラリーを得た。

それから、このセラミックスラリーをドクターブレード法により、焼成後

の厚みが $2\ \mu\text{m}$ になるようにそれぞれシート状に成形し、セラミックグリーンシートを作製した。

(2) 導電性ペーストの印刷

次に、上述のようにして作製したセラミックグリーンシート上に、上述の導電性ペーストをスクリーン印刷することにより、焼成後に内部電極となる導電性ペースト膜（内部電極パターン）を形成した。

[0046] そして、セラミックグリーンシートに導電性ペーストを印刷したときの、印刷パターンの形状から、かすれ、にじみなどの印刷品位を判定し、導電性ペーストの印刷性を評価した。

なお、導電性ペーストの印刷性については、具体的には、かすれ、にじみがないものを印刷性が良好（○）であると評価し、かすれ、にじみがあるものを印刷性が不良（×）であると評価した。

導電性ペーストの印刷性の評価結果を表1に併せて示す。

[0047] また、蛍光X線膜厚計を用いて計測した導体塗布厚みと、実際の塗膜の物理的な厚みの比から、塗膜の導体充填性（金属充填性）を評価した。

なお、導体充填性については、具体的には、物理的な厚みに占める導体塗付厚みが31%以上のものを導体充填性が良好（○）であると評価し、31%未満のものを導体充填性が不良（×）であると評価した。

導体充填性の評価結果を表1に併せて示す。

[0048] (3) セラミックグリーンシートの積層

上述のようにして、導電性ペーストが印刷されたセラミックグリーンシート（内部電極パターンを備えたセラミックグリーンシート）を作製するにあたって、この実施形態では、印刷された導電性ペースト膜（内部電極パターン）の蛍光X線膜厚計による厚みが $0.6\ \mu\text{m}$ となるように印刷条件を設定して導電性ペーストを印刷することにより、セラミックグリーンシートの表面に導電性ペースト膜（内部電極パターン）を形成した。

[0049] それから、導電性ペースト膜（内部電極パターン）が形成されたセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートを所定の順序で積

層し、熱プレスして一体化することにより、熱プレスブロックを作製した。

その後、この熱プレスブロックを所定の寸法にカットすることにより、生の積層体（未焼成積層体）を得た。

[0050] (4) 焼成

次に、この未焼成積層体を、窒素雰囲気中で、 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ に加熱し、バインダを分解させた後、 $\text{H}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ガスからなる還元性雰囲気中において、最高焼成温度 $1200 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ で焼成し、焼結体（焼結積層体）を得た。

[0051] (5) 外部電極の形成

それから、焼結積層体の内部導体露出面（両端面）上に、銅を導電成分とする導電性ペーストを塗布し、窒素雰囲気中において、 $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度で焼付けることにより、内部電極（内部導体膜）と電氣的に接続された外部電極を形成した。

[0052] この実施形態で作製した積層セラミックコンデンサは、図1に示すように、誘電体層であるセラミック層3を介して複数の内部電極2（2a, 2b）が積層された積層セラミックコンデンサ素子1の両端面4a, 4bに、内部電極2（2a, 2b）と導通するように外部電極5（5a, 5b）が配設された構造を有するものである。

[0053] <積層セラミックコンデンサの信頼性の評価>

上述のようにして作製した積層セラミックコンデンサについて、信頼性（チップ信頼性）を評価した。

チップ信頼性は、具体的には、絶縁抵抗を測定することにより評価したものであり、定格電圧の直流電圧を印加したときの1分後の抵抗値を絶縁抵抗とし、絶縁抵抗が $100\text{ k}\Omega$ 以下のチップの割合が1%未満のものを信頼性が良好（○）であると評価し、1%以上のものを信頼性が不良（×）であると評価した。

その評価結果を表1に併せて示す。

[0054] ただし、試料番号10～13（比較例）の積層セラミックコンデンサは、

印刷性が悪く、良好なチップに加工できず、信頼性を評価することができなかったため、表1では（－）とした。

[0055] [表1]

試料 番号	導電性金属粉末			セラミック粉末			溶剤	アクリル樹脂		印刷性	導体 充填性	チップ 信頼性
	種類	平均 粒径 (nm)	添加量 (vol%)	種類	平均 粒径 (nm)	添加量 (vol%)		添加量 (vol%)	重量平均 分子量			
1 (実施例)	Cu	200	6.5	－	－	0	84.5	9.0	160000	○	○	○
2 (実施例)	Cu	180	6.5	CaZrO ₃	100	1.0	83.5	9.0	200000	○	○	○
3 (実施例)	Cu	50	6.5	CaZrO ₃	5	1.0	83.5	9.0	1000000	○	○	○
4 (実施例)	Cu	200	6.5	－	－	0	92.2	1.3	800000	○	○	○
5 (実施例)	Cu	200	6.5	CaZrO ₃	50	1.0	79.5	13.0	200000	○	○	○
6 (実施例)	Ni	200	6.5	BaTiO ₃	50	1.0	80.5	12.0	200000	○	○	○
7 (実施例)	Ag	150	6.5	－	－	0	84.5	9.0	200000	○	○	○
8 (実施例)	Pd	150	6.5	－	－	0	84.5	9.0	200000	○	○	○
9* (比較例)	Cu	200	6.5	－	－	0	79.0	14.5	150000	○	×	×
10* (比較例)	Cu	200	6.5	CaZrO ₃	50	1.0	79.5	13.0	150000	×	○	－
11* (比較例)	Cu	200	6.5	－	－	0	84.5	9.0	1200000	×	○	－
12* (比較例)	Cu	200	6.5	CaZrO ₃	50	1.0	91.5	1.0	1000000	×	○	－
13* (比較例)	Cu	40	6.5	－	－	0	84.5	9.0	200000	×	○	－
14* (比較例)	Cu	210	6.5	－	－	0	84.5	9.0	160000	○	○	×

試料番号に＊を付した試料は、本発明の要件を満たさない比較例の試料であり、他の試料は本発明の実施例にかかる試料である。

- [0056] 表1に示すように、導電性金属粉末の平均粒径が50nm未満で、本発明の要件を備えていない試料番号13（比較例）の試料の場合、導電性金属粉末の凝集性が高く、分散が困難で、印刷性や導体充填性が不十分になる一方で、焼結性が高いため、玉化が生じ、連続性が高い焼結膜（導体膜）を得ることが困難であることが確認された。
- [0057] また、導電性金属粉末の平均粒径が200nmを超え、本発明の要件を備えていない試料番号14（比較例）の試料の場合、印刷性、導体充填性は良好であったが、塗膜の表面粗さが粗く、基材層であるセラミック層の厚みが薄い領域ではチップ信頼性が低下することが確認された。
- [0058] また、アクリル樹脂の添加量が金属粉末に対して15.4体積%と、本発明の範囲（20～200体積%）を下回っている試料番号12（比較例）の試料の場合、ペーストとして安定なレオロジーが得られず、印刷性が低下するとともに、導体充填性も不十分になることが確認された。
- [0059] また、アクリル樹脂の添加量が金属粉末に対して223.1体積%と、本発明の範囲（20～200体積%）を超えている試料番号9（比較例）の試料の場合、ペーストとして安定なレオロジーは得られるが、導体充填性が不十分になり、焼成で電極が玉化してチップ信頼性が低下することが確認された。
- [0060] また、アクリル樹脂の平均分子量が150000と、本発明の範囲（160000～1000000）を下回っている試料番号9（比較例）および10（比較例）の試料の場合、樹脂添加量が少ない試料番号10では、微粒粉末による構造粘性が高くなり、良好な印刷性が得られなかった。また、印刷性を確保するため樹脂添加量を増やした試料番号9（比較例）は、導体充填性が低下し、チップ信頼性の点でも望ましくない結果となっている。
- [0061] また、アクリル樹脂の平均分子量が1200000と、本発明の範囲（160000～1000000）を超えている試料番号11（比較例）および添加量が本発明の範囲を下回っている試料番号12（比較例）の試料の場合、ペーストの流動性が低下し、良好な印刷性が得られないことが確認された。

。

[0062] 一方、表 1 に示すように、微粒の導電性金属粉末とアクリル樹脂を用いた導電性ペーストにおいて、導電性ペーストを構成する導電性金属粉末の粒径（平均粒径）、アクリル樹脂の平均分子量および添加量が本発明の要件を満たす試料番号 1 ～ 8（実施例）の導電性ペーストは、良好な印刷性と、高い導体充填性を兼ね備えていることが確認された。

[0063] また、試料番号 1 ～ 8（実施例）の導電性ペーストを用いることにより、薄層、高連続性、高平滑性、低残渣という特徴を有する内部電極を備えた、小型、高性能で、チップ信頼性の高い積層セラミックコンデンサ（積層セラミック電子部品）が得られることが確認された。

[0064] なお、本願発明の要件を満たす導電性ペーストの中でも、セラミック粉末を配合した試料番号 2, 3, 5, 6 の導電性ペーストについては、それらをセラミック基材（セラミックグリーンシート）に塗布して電極パターンを形成し、これを焼成した場合に、導電性金属粉末の焼結を抑制して、焼成後の膜厚がより薄く、緻密で、連続性の高い導体膜（内部電極）が得られることが確認されている。

[0065] 上述の実施形態より、本発明の導電性ペーストを用いて、内部電極を形成することにより、小型、高性能で、信頼性の高い積層セラミックコンデンサが得られることがわかる。

[0066] なお、上記実施形態では、本発明にかかる導電性ペーストを用いて積層セラミックコンデンサを製造する場合を例にとって説明したが、本発明の導電性ペーストは、積層セラミックコンデンサに限らず、例えば、積層型 LC 複合部品、積層バリスタなどの、セラミック積層体の内部に電極を備えた種々の積層セラミック電子部品に適用することが可能である。

[0067] 本発明はさらにその他の点においても上記実施形態に限定されるものではなく、発明の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

符号の説明

[0068]	1	積層セラミックコンデンサ素子 1
	2 (2 a, 2 b)	内部電極
	3	セラミック層
	4 a, 4 b	積層セラミックコンデンサ素子の端面
	5 (5 a, 5 b)	外部電極

請求の範囲

- [請求項1] 導電性金属粉末と、有機溶剤と、アクリル樹脂とを含有する導電性ペーストであって、
前記導電性金属粉末の平均粒径が、50～200nmの範囲にあり、
前記アクリル樹脂の重量平均分子量が、160000～1000000の範囲にあり、かつ、
前記アクリル樹脂の含有率が、前記金属粉末に対して20～200体積%の範囲にあること
を特徴とする導電性ペースト。
- [請求項2] さらにセラミック粉末を含有することを特徴とする、請求項1記載の導電性ペースト。
- [請求項3] 前記導電性金属粉末が、銅、ニッケル、銀、パラジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の粉末、または、前記群より選ばれる少なくとも1種を含む合金の粉末であることを特徴とする、請求項1または2記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 前記セラミック粉末の平均粒径が、5～100nmの範囲にあることを特徴とする、請求項2または3記載の導電性ペースト。
- [請求項5] 前記セラミック粉末が、一般式： ABO_3 で表わされるペロブスカイト構造を有する複合酸化物であることを特徴とする、請求項2～4のいずれかに記載の導電性ペースト。
- [請求項6] 複数のセラミック層と、複数の内部電極とを備え、前記内部電極が前記セラミック層を介して積層された構造を有する積層セラミック電子部品を製造するにあたって、前記内部電極を形成するために用いられるものであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の導電性ペースト。
- [請求項7] 複数のセラミック層と、複数の内部電極とを備え、前記内部電極が前記セラミック層を介して積層された構造を有する積層セラミック電

子部品であって、

前記内部電極が、請求項 1 ～ 5 記載のいずれかに記載の導電性ペーストを用いて形成されたものであること

を特徴とする積層セラミック電子部品。

[請求項8]

複数のセラミック層と、複数の内部電極とを備え、前記内部電極が前記セラミック層を介して積層された構造を有する積層セラミック電子部品の製造方法であって、

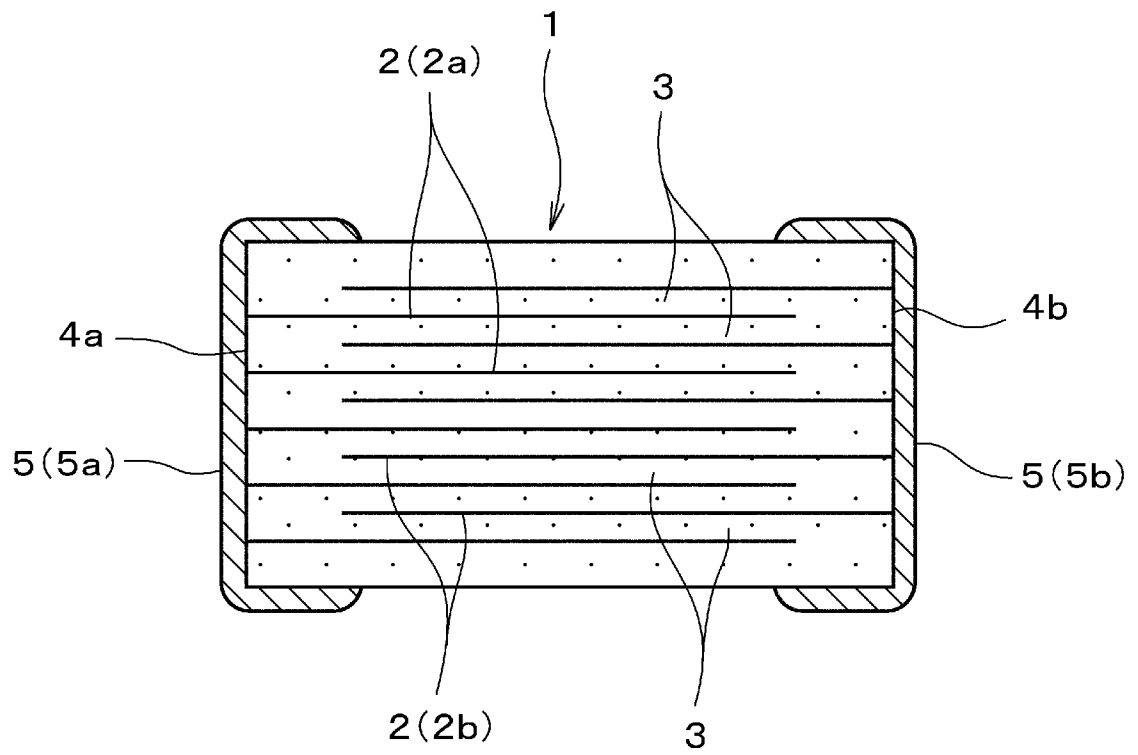
焼成後に前記セラミック層となるセラミックグリーンシートと、請求項 1 ～ 5 記載のいずれかに記載の導電性ペーストを印刷することにより形成され、焼成後に前記内部電極となる内部電極パターンとを備え、前記内部電極パターンが前記セラミックグリーンシートを介して積層された構造を有する未焼成積層体を形成する工程と、

前記未焼成積層体を焼成する工程と

を具備することを特徴とする積層セラミック電子部品の製造方法。

[図1]

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/061172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/00
(2006.01)i, H01G4/232(2006.01)i, H01G4/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B1/22, C09D5/24, C09D7/12, C09D133/00, H01G4/232, H01G4/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-158563 A (TDK Corp.), 16 June 2005 (16.06.2005), claims 1 to 2; paragraphs [0002], [0029] to [0051]; examples & US 2007/0108419 A1 & WO 2005/057591 A1 & TW 248094 B & KR 10-0816787 B1 & CN 1886807 A	1-8 1-8
Y	JP 2011-18848 A (TDK Corp.), 27 January 2011 (27.01.2011), paragraphs [0038] to [0049] (Family: none)	1-8
Y	JP 2004-183027 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), paragraphs [0002] to [0005] (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May, 2013 (31.05.13)

Date of mailing of the international search report
18 June, 2013 (18.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/061172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-64494 A (Kyocera Corp.) , 10 March 2005 (10.03.2005) , paragraphs [0008] to [0010] & US 2006/0163073 A1 & WO 2005/001166 A1 & CN 1813084 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i,
H01G4/232(2006.01)i, H01G4/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B1/22, C09D5/24, C09D7/12, C09D133/00, H01G4/232, H01G4/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-158563 A (T D K株式会社) 2005.06.16,	1 - 8
Y	請求項 1-2, 段落 0002, 0029-0051, 実施例 & US 2007/0108419 A1 & WO 2005/057591 A1 & TW 248094 B & KR 10-0816787 B1 & CN 1886807 A	1 - 8
Y	JP 2011-18848 A (T D K株式会社) 2011.01.27, 段落 0038-0049 (ファミリーなし)	1 - 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 知宏

4 X

5 0 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-183027 A (株式会社村田製作所) 2004. 07. 02, 段落 0002-0005 (ファミリーなし)	1 - 8
Y	JP 2005-64494 A (京セラ株式会社) 2005. 03. 10, 段落 0008-0010 & US 2006/0163073 A1 & WO 2005/001166 A1 & CN 1813084 A	1 - 8