

(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
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/137290 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 29/14 (2006.01) C08K 3/08 (2006.01)
C08L 101/08 (2006.01) C08K 3/18 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) H01G 4/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/045825

(22) 国際出願日: 2019年11月22日(22.11.2019)

(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 2018-241706 2018年12月25日(25.12.2018) JP

(71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社
(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒1058716 東京都港区新橋五丁目 1
1 番 3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 川島 剛 (KAWASHIMA, Tsuyoshi);
〒1988601 東京都青梅市末広町 1 - 6 - 1 住
友金属鉱山株式会社 青梅事業所内 Tokyo (JP).
館 祐伺(TACHI, Yuji); 〒1988601 東京都青

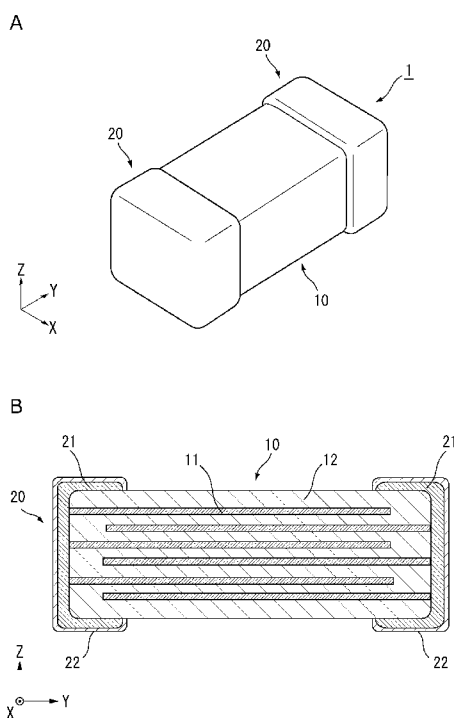
市末広町 1 - 6 - 1 住友金属鉱山株式会社
青梅事業所内 Tokyo (JP). 高木 勝彦(TAKAGI,
Katsuhiko); 〒1988601 東京都青梅市末広町 1
- 6 - 1 住友金属鉱山株式会社 青梅事業所
内 Tokyo (JP). 山田 純平(YAMADA, Jumpei);
〒1988601 東京都青梅市末広町 1 - 6 - 1 住
友金属鉱山株式会社 青梅事業所内 Tokyo (JP).
久下 武範(KUGE, Takenori); 〒1988601 東京都
青梅市末広町 1 - 6 - 1 住友金属鉱山株
式会社 青梅事業所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 西 和哉, 外 (NISHI, Kazuya et al.);
〒1700013 東京都豊島区東池袋 3 - 9 - 7
東池袋織本ビル 6 F Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: CONDUCTIVE PASTE, ELECTRONIC COMPONENT, AND LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 導電性ペースト、電子部品、及び積層セラミックコンデンサ



(57) Abstract: Provided is a conductive paste or the like which has excellent dispersibility. This conductive paste comprises conductive powder, ceramic powder, a dispersant, a binder resin, and an organic solvent, wherein: the dispersant includes an acidic dispersant and a basic dispersant; the acidic dispersant has an average molecular weight of 500-2000 (exclusive of 500) and has at least one hydrocarbon group-containing branched chain with respect to a main chain; the binder resin includes an acetal-based resin; and the organic solvent includes a glycol ether-based solvent.

(57) 要約: 分散性に優れた導電性ペースト等を提供する。導電性粉末、セラミック粉末、分散剤、バインダー樹脂及び有機溶剤を含む導電性ペーストであって、分散剤は、酸系分散剤と塩基系分散剤を含み、酸系分散剤は、平均分子量が500を超え2000以下であり、かつ、主鎖に対して炭化水素基からなる分岐鎖を1つ以上有し、バインダー樹脂は、アセタル系樹脂を含み、有機溶剤は、グリコールエーテル系溶剤を含む、導電性ペースト。

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, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

導電性ペースト、電子部品、及び積層セラミックコンデンサ

技術分野

[0001] 本発明は、導電性ペースト、電子部品、及び積層セラミックコンデンサに関する。

背景技術

[0002] 携帯電話やデジタル機器などの電子機器の小型化および高性能化に伴い、積層セラミックコンデンサなどを含む電子部品についても小型化および高容量化が望まれている。積層セラミックコンデンサは、複数の誘電体層と複数の内部電極層とが交互に積層した構造を有し、これらの誘電体層及び内部電極層を薄膜化することにより、小型化及び高容量化を図ることができる。

[0003] 積層セラミックコンデンサは、例えば、次のように製造される。まず、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）などの誘電体粉末及びバインダー樹脂を含有する誘電体グリーンシートの表面上に、内部電極用の導電性ペーストを所定の電極パターンで印刷（塗布）し、乾燥して、乾燥膜を形成する。この乾燥膜と誘電体グリーンシートとが交互に重なるように積層し、加熱圧着して一体化し、圧着体を形成する。この圧着体を切断し、酸化性雰囲気または不活性雰囲気中にて脱有機バインダー処理を行った後、焼成を行い、焼成チップ（積層体）を得る。次いで、焼成チップ（積層体）の両端部に外部電極用ペーストを塗布し、焼成後、外部電極表面にニッケルメッキなどを施して、積層セラミックコンデンサが得られる。

[0004] 導電性ペーストを誘電体グリーンシートに印刷する際に用いられる印刷法としては、従来、スクリーン印刷法が一般的に用いられてきたが、電子デバイスの小型化、薄膜化や生産性向上の要求から、より微細な電極パターンを生産性高く印刷することが求められている。

[0005] 導電性ペーストの印刷法の一つとして、製版に設けられた凹部に導電性ペ

ーストを充填し、これを被印刷面に押し当てることでその製版から導電性ペーストを転写する連続印刷法であるグラビア印刷法が提案されている。グラビア印刷法は印刷速度が速く、生産性に優れる。グラビア印刷法を用いる場合、導電性ペースト中のバインダー樹脂、分散剤、溶剤等を適宜選択して、粘度等の特性をグラビア印刷に適した範囲に調整する必要がある。

[0006] 例えば、特許文献1では、複数のセラミック層および前記セラミック層間の特定の界面に沿って延びる内部導体膜を備える積層セラミック電子部品における前記内部導体膜をグラビア印刷によって形成するために用いられる導電性ペーストであって、金属粉末を含む30～70重量%の固形成分と、1～10重量%のエトキシ基含有率が49.6%以上のエチルセルロース樹脂成分と、0.05～5重量%の分散剤と、残部としての溶剤成分とを含み、ずり速度0.1 (s⁻¹)での粘度 $\eta_{0.1}$ が1 Pa・s以上であり、かつずり速度0.02 (s⁻¹)での粘度 $\eta_{0.02}$ が特定の式で表わされる条件を満たす、チキソトロピー流体である、導電性ペーストが記載されている。

[0007] また、特許文献2では、上記特許文献1と同様にグラビア印刷によって形成するために用いられる導電性ペーストであって、金属粉末を含む30～70重量%の固形成分と、1～10重量%の樹脂成分と、0.05～5重量%の分散剤と、残部としての溶剤成分とを含み、ずり速度0.1 (s⁻¹)での粘度が1 Pa・s以上のチキソトロピー流体であって、ずり速度0.1 (s⁻¹)での粘度を基準としたときに、ずり速度10 (s⁻¹)での粘度変化率が50%以上である、導電性ペーストが記載されている。

[0008] 上記特許文献1、2によれば、これらの導電性ペーストは、ずり速度0.1 (s⁻¹)での粘度が1 Pa・s以上であるチキソトロピー流体であり、グラビア印刷において高速での安定した連続印刷性が得られ、良好な生産効率をもって、積層セラミックコンデンサのような積層セラミック電子部品を製造することができる。とされている。

[0009] また、特許文献3には、導電性粉末(A)、有機樹脂(B)、及び有機溶剤(C)、添加剤(D)、及び誘電体粉末(E)を含む積層セラミックコン

デンサ内部電極用導電性ペーストであって、有機樹脂（B）は、重合度が10000以上50000以下のポリビニルブチラルと、重量平均分子量が10000以上100000以下のエチルセルロースからなり、有機溶剤（C）は、プロピレングリコールモノブチルエーテル、もしくはプロピレングリコールモノブチルエーテルとプロピレングリコールメチルエーテルアセテートの混合溶剤、又はプロピレングリコールモノブチルエーテルとミネラルスピリットの混合溶剤のいずれかからなり、添加剤（D）は、分離抑制剤と分散剤からなり、該分離抑制剤としてポリカルボン酸ポリマーもしくはポリカルボン酸の塩を含む組成物からなるグラビア印刷用導電性ペーストが記載されている。特許文献3によれば、この導電性ペーストは、グラビア印刷に適した粘度を有し、ペーストの均一性・安定性が向上し、かつ、乾燥性がよいとされている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2003-187638号公報
特許文献2：特開2003-242835号公報
特許文献3：特開2012-174797号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 近年の内部電極層の薄膜化に伴い、導電性粉末も小粒径化する傾向がある。導電性粉末の粒径が小さい場合、その粒子表面の比表面積が大きくなるため、導電性粉末（金属粉末）の表面活性が高くなり、導電性ペーストの分散性が低下する場合があります、より高い分散性を有する導電性ペーストが求められている。
- [0012] また、導電性ペーストを、グラビア印刷法を用いて印刷する場合、スクリーン印刷法よりも低いペースト粘度が要求されるため、比較的比重の大きい導電性粉末が沈降し、ペーストの分散性が低下することが考えられる。なお

、上記特許文献 1、2 に記載される導電性ペーストでは、フィルタを用いて、導電性ペースト中の塊状物を除去することにより、ペーストの分散性を改善させているが、塊状物を除去する工程が必要となるため、製造工程が煩雑となりやすい。

[0013] 本発明は、このような状況に鑑み、グラビア印刷に適したペースト粘度を有し、かつ、ペーストの分散性及び生産性に優れた導電性ペースト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

[0014] 本発明の第 1 の態様では、導電性粉末、セラミック粉末、分散剤、バインダー樹脂及び有機溶剤を含む導電性ペーストであって、分散剤は、酸系分散剤と塩基系分散剤を含み、酸系分散剤は、平均分子量が 500 を超え 2000 以下であり、かつ、主鎖に対して炭化水素基からなる分岐鎖を 1 つ以上有し、バインダー樹脂は、アセタール系樹脂を含み、有機溶剤は、グリコールエーテル系溶剤を含む、導電性ペーストが提供される。

[0015] また、酸系分散剤はカルボキシル基を有する酸系分散剤であることが好ましく、ポリカルボン酸を主鎖とする炭化水素系グラフト共重合体であることがより好ましい。また、酸系分散剤は、導電性粉末 100 質量部に対して、0.2 質量部以上 2 質量部以下含有され、塩基系分散剤は、前記導電性粉末 100 質量部に対して、0.02 質量部以上 2 質量部以下含有されることが好ましい。また、導電性粉末は、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu 及びこれらの合金から選ばれる少なくとも 1 種の金属粉末を含有することが好ましい。また、導電性粉末は、平均粒径が 0.05 μm 以上 1.0 μm 以下であることが好ましい。また、セラミック粉末は、ペロブスカイト型酸化物を含むことが好ましい。また、セラミック粉末は、平均粒径が 0.01 μm 以上 0.5 μm 以下であることが好ましい。また、バインダー樹脂は、ブチラール系樹脂を含むことが好ましい。また、上記導電性ペーストは、積層セラミック部品の内部電極用であることが好ましい。また、上記導電性ペーストは、ずり速度 100 s^{-1} での粘度が 0.8 $\text{Pa} \cdot \text{S}$ 以下であり、ずり速

度 10000 sec^{-1} での粘度が $0.18 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ 以下であることが好ましい。

[0016] 本発明の第2の態様では、上記導電性ペーストを用いて形成される電子部品が提供される。

[0017] 本発明の第3の態様では、誘電体層と内部電極とを積層した積層体を少なくとも有し、前記内部電極は、上記導電性ペーストを用いて形成される積層セラミックコンデンサが提供される。

発明の効果

[0018] 本発明の導電性ペーストは、グラビア印刷に適した粘度を有し、かつ、ペーストの分散性及び生産性に優れる。また、本発明の導電性ペーストを用いて形成される積層セラミックコンデンサなどの電子部品の電極パターンは、薄膜化した電極を形成する際も導電性ペーストの印刷性に優れ、均一な厚みを有する。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1Aは、実施形態に係る積層セラミックコンデンサを示す斜視図であり、図1Bは、その断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] [導電性ペースト]

本実施形態の導電性ペーストは、導電性粉末、セラミック粉末、分散剤、バインダー樹脂及び有機溶剤を含む。以下、各成分について詳細に説明する。

[0021] (導電性粉末)

導電性粉末は、特に限定されず、金属粉末を用いることができ、例えば、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu、およびこれらの合金から選ばれる1種以上の粉末を用いることができる。これらの中でも、導電性、耐食性及びコストの観点から、Ni、またはその合金の粉末（以下、「Ni粉末」と称する場合がある）を用いることが好ましい。Ni合金としては、例えば、Mn、Cr、Co、Al、Fe、Cu、Zn、Ag、Au、PtおよびPdか

らなる群より選択される少なくとも1種以上の元素とNiとの合金が用いることができる。Ni合金におけるNiの含有量は、例えば、50質量%以上、好ましくは80質量%以上である。また、Ni粉末は、脱バインダー処理の際、バインダー樹脂の部分的な熱分解による急激なガス発生を抑制するために、数百ppm程度の元素Sを含んでもよい。

[0022] 導電性粉末の平均粒径は、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下である。導電性粉末の平均粒径が上記範囲である場合、薄膜化した積層セラミックコンデンサ（積層セラミック部品）の内部電極用ペーストとして好適に用いることができ、例えば、乾燥膜の平滑性及び乾燥膜密度が向上する。平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察から求められる値であり、SEMで倍率10,000倍にて観察した画像から、複数の粒子一つ一つの粒径を測定して、得られる個数平均値である。

[0023] 導電性粉末の含有量は、導電性ペースト全量に対して、好ましくは30質量%以上70質量%未満であり、より好ましくは40質量%以上60質量%以下である。導電性粉末の含有量が上記範囲である場合、導電性及び分散性に優れる。

[0024] （セラミック粉末）

セラミック粉末としては、特に限定されず、例えば、積層セラミックコンデンサの内部電極用の導電性ペーストである場合、適用する積層セラミックコンデンサの種類により適宜、公知のセラミック粉末が選択される。セラミック粉末としては、例えば、Ba及びTiを含むペロブスカイト型酸化物が挙げられ、好ましくはチタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）である。

[0025] セラミック粉末としては、チタン酸バリウムを主成分とし、酸化物を副成分として含むセラミック粉末を用いてもよい。酸化物としては、Mn、Cr、Si、Ca、Ba、Mg、V、W、Ta、Nbおよび希土類元素から選ばれる1種類以上の酸化物が挙げられる。また、セラミック粉末としては、例えば、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）のBa原子やTi原子を他の原子、

例えば、S n、P b、Z rなどで置換したペロブスカイト型酸化物強誘電体のセラミック粉末を用いてもよい。

[0026] 内部電極用の導電性ペーストとして用いる場合、セラミック粉末は、積層セラミックコンデンサ（電子部品）のグリーンシートを構成する誘電体セラミック粉末と同一組成の粉末を用いてもよい。これにより、焼結工程における誘電体層と内部電極層との界面での収縮のミスマッチによるクラック発生が抑制される。このようなセラミック粉末としては、上記のB a及びT iを含むペロブスカイト型酸化物以外に、例えば、Z n O、フェライト、P Z T、B a O、A l₂O₃、B i₂O₃、R（希土類元素）₂O₃、T i O₂、N d₂O₃などの酸化物が挙げられる。なお、セラミック粉末は、1種類を用いてもよく、2種類以上を用いてもよい。

[0027] セラミック粉末の平均粒径は、例えば、0.01 μm以上0.5 μm以下であり、好ましくは0.01 μm以上0.3 μm以下の範囲である。セラミック粉末の平均粒径が上記範囲であることにより、内部電極用ペーストとして用いた場合、十分に細く薄い均一な内部電極を形成することができる。平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察から求められる値であり、SEMで倍率50,000倍にて観察した映像から、複数の粒子一つ一つの粒径を測定して、得られる個数平均値である。

[0028] セラミック粉末の含有量は、導電性粉末100質量部に対して、好ましくは1質量部以上30質量部以下であり、より好ましくは3質量部以上30質量部以下である。

[0029] セラミック粉末の含有量は、導電性ペースト全量に対して、好ましくは1質量%以上20質量%以下であり、より好ましくは3質量%以上20質量%以下である。導電性粉末の含有量が上記範囲である場合、導電性及び分散性に優れる。

[0030] （バインダー樹脂）

バインダー樹脂は、アセタール系樹脂を含む。アセタール系樹脂としては、ポリビニルブチラールなどのブチラール系樹脂が好ましい。バインダー樹脂

脂がアセタール系樹脂を含む場合、グラビア印刷に適した粘度に調整することができ、かつ、グリーンシートとの接着強度をより向上させることができる。バインダー樹脂は、例えば、バインダー樹脂全体に対して、アセタール系樹脂を20質量%以上含んでもよく、30質量%以上含んでもよく、アセタール系樹脂のみからなってもよい。また、アセタール系樹脂の含有量が、バインダー樹脂全体に対して40質量%未満であっても、低いペースト粘度と、十分な接着強度を有することができる。

[0031] アセタール系樹脂の含有量は、導電性粉末100質量部に対して、好ましくは1質量部以上10質量部以下であり、より好ましくは1質量部以上8質量部以下である。

[0032] また、バインダー樹脂は、アセタール系樹脂以下の他の樹脂を含んでもよい。他の樹脂としては、特に限定されず、公知の樹脂を用いることができる。他の樹脂としては、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロースなどのセルロース系樹脂、アクリル系樹脂などが挙げられ、中でも、溶剤への溶解性、燃焼分解性の観点などから、エチルセルロースが好ましい。また、バインダー樹脂の分子量は、例えば、20000～200000程度である。

[0033] バインダー樹脂の含有量は、導電性粉末100質量部に対して、好ましくは1質量部以上10質量部以下であり、より好ましくは1質量部以上8質量部以下である。

[0034] バインダー樹脂の含有量は、導電性ペースト全量に対して、好ましくは0.5質量%以上10質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以上6質量%以下である。バインダー樹脂の含有量が上記範囲である場合、導電性及び分散性に優れる。

[0035] (有機溶剤)

有機溶剤は、グリコールエーテル系溶剤を含む。。

[0036] グリコールエーテル系溶剤としては、例えば、ジエチレングリコールモノー2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノー2-エチルヘキ

シルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテルなどの（ジ）エチレングリコールエーテル類、及び、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル（PNB）などのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類などが挙げられる。中でも、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類が好ましく、プロピレングリコールモノブチルエーテル（PNB）がより好ましい。有機溶剤がグリコールエーテル系溶剤を含む場合、上述したバインダー樹脂との相溶性に優れ、かつ、乾燥性に優れる。

[0037] 有機溶剤は、例えば、有機溶剤全体に対し、グリコールエーテル系溶剤を25質量%以上含んでもよく、50質量%以上含んでもよく、グリコールエーテル系溶剤のみからなってもよい。また、グリコールエーテル系溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0038] 有機溶剤は、さらにアセテート系溶剤を含んでもよい。アセテート系溶剤としては、例えば、ジヒドロターピニルアセテート、イソボルニルアセテート、イソボルニルプロピネート、イソボルニルブチレート、イソボルニルイソブチレートや、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、1-メトキシプロピル-2-アセテートなどのグリコールエーテルアセテート類などが挙げられる。

[0039] 有機溶剤がアセテート系溶剤を含む場合、例えば、ジヒドロターピニルアセテート、イソボルニルアセテート、イソボルニルプロピネート、イソボルニルブチレート及びイソボルニルイソブチレートから選ばれる少なくとも1種のアセテート系溶剤（A）を含んでもよい。これらの中でもイソボルニルアセテートがより好ましい。アセテート系溶剤は、有機溶剤全体に対して、0質量%以上80質量%以下含有され、好ましくは10質量%以上60質量%以下含有され、より好ましくは20質量%以上40質量%以下含有される。

- [0040] また、有機溶剤がアセレート系溶剤を含む場合、例えば、上記のアセレート系溶剤（A）と、エチレングリコールモノブチルエーテルアセレート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセレートから選ばれる少なくとも1種のアセレート系溶剤（B）とを含んでもよい。このような混合溶剤を用いる場合、容易に導電性ペーストの粘度調整を行うことができ、導電性ペーストの乾燥スピードを速くすることができる。
- [0041] アセレート系溶剤（A）とアセレート系溶剤（B）とを含む混合液の場合、有機溶剤は、有機溶剤全体に対して、アセレート系溶剤（A）を好ましくは50質量%以上90質量%以下含有し、より好ましくは60質量%以上80質量%以下含有する。上記混合液の場合、アセレート系溶剤全体100質量%に対して、アセレート系溶剤（B）を10質量%以上50質量%以下含有し、より好ましくは20質量%以上40質量%以下含有する。
- [0042] また、有機溶剤は、グリコールエーテル系溶剤およびアセレート系溶剤以外の他の有機溶剤を含んでもよい。他の有機溶剤としては、特に限定されず、上記バインダー樹脂を溶解することができる公知の有機溶剤を用いることができる。他の有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、ターピネオール、ジヒドロターピネオールなどのテルペン系溶剤、トリデカン、ノナン、シクロヘキサンなどの脂肪族系炭化水素溶剤などが挙げられる。中でも、脂肪族系炭化水素溶剤が好ましく、脂肪族系炭化水素溶剤のうちミネラルスピリットがより好ましい。なお、他の有機溶剤は、1種類を用いてもよく、2種類以上を用いてもよい。
- [0043] 有機溶剤は、例えば、主溶剤としてグリコールエーテル系溶剤を含み、副溶剤として脂肪族系炭化水素溶剤を含むことができる。この場合、グリコールエーテル系溶剤は、導電性粉末100質量部に対して、好ましくは30質量部以上50質量部以下、より好ましくは40質量部以上50質量部以下含まれ、脂肪族系炭化水素溶剤は、導電性粉末100質量部に対して、好まし

くは20質量部以上80質量部以下、より好ましくは20質量部以上40質量部以下含まれる。また、脂肪族系炭化水素溶剤が、導電性粉末100質量部に対して、25質量部以上含まれる場合でも、導電性ペーストは分散性に優れることができる。

[0044] 有機溶剤の含有量は、導電性粉末100質量部に対して、好ましくは50質量部以上130質量部以下であり、より好ましくは60質量部以上90質量部以下である。有機溶剤の含有量が上記範囲である場合、導電性及び分散性に優れる。

[0045] 有機溶剤の含有量は、導電性ペースト全量に対して、20質量%以上50質量%以下が好ましく、25質量%以上45質量%以下がより好ましい。有機溶剤の含有量が上記範囲である場合、導電性及び分散性に優れる。

[0046] (分散剤)

本発明者らは、導電性ペーストに用いる分散剤について、種々の分散剤を検討した結果、主鎖に対して炭化水素基からなる分岐鎖を1つ以上、好ましくは複数有し、かつ平均分子量が500を超え2000以下の酸系分散剤と、塩基系分散剤とを含有する分散剤を用いることにより、導電性ペーストに含有する粉末材料である導電性粉末やセラミック粉末の分散性に優れ、かつ、導電性ペーストを塗布して、乾燥した後の乾燥膜表面の平滑性に優れることを見出した。

[0047] 本効果が奏される理由の詳細は明らかでないが、酸系分散剤が炭化水素基からなる分岐を有することにより、効果的に立体障害を形成して、粉末材料の凝集を防止するとともに、この酸系分散剤との相性が良い塩基系分散剤を含有させることにより、より効果的に分散剤を均一に分散させることができると考えられる。また、酸系分散剤の分子量を特定の大きさとすることにより、導電性ペーストを用途に応じた好適な粘度で維持できるものと考えられる。なお、本発明は前述の理論（理由）によって拘束されない。以下、本実施形態に係る分散剤について、さらに詳細に説明する。

[0048] 酸系分散剤は、主鎖に対して炭化水素基からなる分岐鎖を1つ以上有し、

好ましくは複数有する。酸系分散剤は、カルボキシル基を有することが好ましく、ポリカルボン酸を主鎖とする炭化水素系グラフト共重合体であることがより好ましい。また、ポリカルボン酸はエステル構造を有することが好ましい。また、炭化水素基は、鎖状構造を有することが好ましい。また、炭化水素基は、アルキル基であってもよい。また、アルキル基は、炭素及び水素のみで構成されてもよく、アルキル基を構成する水素の一部が置換基で置換されてもよい。

[0049] 酸系分散剤の分子量は、500より大きく2000以下であり、1000以上2000以下であってもよい。分子量が上記範囲である場合、導電性粉末やセラミック粉末の分散性に優れ、塗布後の乾燥電極表面の密度、及び、平滑性に優れる。なお、本明細書において、分散剤の分子量がある程度の分布を有する場合、分散剤の分子量は、重量平均分子量を示す。

[0050] 酸系分散剤は、例えば、市販の製品から、上記特性を満たすものを選択して用いることができる。また、酸系分散剤は、従来公知の製造方法を用いて、上記特性を満たすように製造してもよい。

[0051] 酸系分散剤は、前記導電性粉末100質量部に対して、好ましくは0.2質量部以上2質量部以下含有される。酸系分散剤の含有量が上記範囲である場合、導電性粉末やセラミック粉末の分散性や、塗布後の乾燥電極表面の平滑性に優れ、かつ、導電性ペーストの粘度を適切な範囲に調整することができる。また、シートアタックやグリーンシートの剥離不良を抑制することができる。また、本実施形態に係る導電性ペーストは、酸系分散剤の含有量が1質量部以下であっても、高い分散性を有することができる。

[0052] また、酸系分散剤は、導電性ペースト全量に対して、好ましくは3質量%以下含有される。酸系分散剤の含有量の上限は、好ましくは、2質量%以下であり、より好ましくは1質量%以下である。酸系分散剤の含有量の下限は、特に限定されないが、例えば、0.01質量%以上であり、好ましくは0.05質量%以上であり、0.5質量%以上であってもよい。酸系分散剤の含有量が上記範囲である場合、導電性ペーストの粘度を適切な範囲に調整す

ることができ、また、シートアタックやグリーンシートの剥離不良を抑制することができる。

[0053] 塩基系分散剤は、特にその構造を限定するものではないが、例えば、ラウリルアミン、ポリエチレングリコールラウリルアミン、ロジンアミン、セチルアミン、ミリスチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ポリオキシエチレンラウリルアミンなどの脂肪族アミンが挙げられる。塩基系分散剤は、上記の酸系分散剤による効果を更に向上させ、導電性ペーストを形成した時の分散性をより向上させることができる。

[0054] 塩基系分散剤は、導電性粉末 100 質量部に対して、好ましくは 0.02 質量部以上 2 質量部以下含有される。本発明の酸系分散剤と併せて、塩基系分散剤を上記範囲で含む場合、導電性ペースト中の導電性粉末やセラミック粉末の分散性により優れ、塗布後の乾燥電極表面の平滑性により優れ、かつ、導電性ペーストの粘度を適切な範囲に調整することができ、また、シートアタックやグリーンシートの剥離不良を抑制することができる。また、本実施形態に係る導電性ペーストは、塩基系分散剤の含有量が 1 質量部以下であってもよく、0.1 質量部以下であってもよく、0.05 質量部以下であってもよい。

[0055] また、塩基系分散剤は、例えば、酸系分散剤 100 質量部に対して、1 質量部以上 500 質量部以下程度、好ましくは 10 質量部以上 300 質量部以下、より好ましくは 50 質量部以上 200 質量部以下、より好ましくは 50 質量部以上 150 質量部以下含有されることができる。塩基系分散を上記範囲で含有する場合、導電性ペーストの粘度安定性により優れ、乾燥膜密度が高くなる傾向がある。

[0056] 塩基系分散剤は、例えば、導電性ペースト全体に対して、0 質量%以上 2.5 質量%以下含有され、好ましくは 0 質量%以上 1.0 質量%以下、より好ましくは 0.1 質量%以上 1.0 質量%以下含有され、より好ましくは 0.1 質量%以上 0.8 質量%以下含有される。塩基系分散を上記範囲で含有する場合、ペーストの経時的な粘度安定性により優れる。また、塩基系分散

剤は、導電性ペースト全体に対して、0.5質量%以下であってもよく、0.1質量%未満であってもよく、0.05質量%以下であってもよい。

[0057] なお、導電性ペーストは、分散剤として、上記酸系分散剤と上記塩基系分散剤のみを含んでもよいし、上記の分散剤以外の分散剤を、本発明の効果を阻害しない範囲で含んでもよい。上記以外の分散剤としては、例えば、高級脂肪酸、高分子界面活性剤などを含む酸系分散剤、両性界面活性剤、及び高分子系分散剤などを含んでもよい。また、これらの分散剤は、1種または2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0058] また、上記の酸系分散剤と合わせた、分散剤全体の含有量（総含有量）が、前記導電性粉末100質量部に対して、0.01質量部以上3質量部以下であることが好ましく、0.23質量部以上3質量部以下であることがより好ましい。また、本実施形態に係る導電性ペーストは、分散剤全体の含有量（総含有量）が2質量部以下であってもよく、1質量部以下であってもよい。分散剤全体の含有量が上記範囲であっても、高い分散性を有することができる。

[0059] （その他の成分）

本実施形態の導電性ペーストは、必要に応じて、上記の成分以外のその他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、例えば、消泡剤、可塑剤、増粘剤などの従来公知の添加物を用いることができる。

[0060] （導電性ペースト）

本実施形態の導電性ペーストの製造方法は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。導電性ペーストは、例えば、上記の各成分を、3本ロールミル、ボールミル、ミキサーなどで攪拌・混練することにより製造することができる。その際、導電性粉末表面に予め分散剤を塗布すると、導電性粉末が凝集することなく十分にほぐれて、その表面に分散剤が行きわたるようになり、均一な導電性ペーストを得やすい。また、予め、バインダー樹脂を有機溶剤の一部に溶解させて、有機ビヒクルを作製した後、ペースト調整用の有機溶剤へ、導電性粉末、セラミック粉末、分散剤、及び、有機

ビヒクルを添加した後、攪拌・混練し、導電性ペーストを作製してもよい。

[0061] 導電性ペーストは、ずり速度 100 sec^{-1} の粘度が、好ましくは $0.8 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ 以下であり、 $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ 以下であってもよく、 $0.4 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ 以下であってもよく、 $0.3 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ 以下であってもよい。ずり速度 100 sec^{-1} の粘度が上記範囲である場合、グラビア印刷用の導電性ペーストとして好適に用いることができる。上記範囲を超えると粘度が高すぎてグラビア印刷用として適さない場合がある。本実施形態の導電性ペーストのずり速度 100 sec^{-1} の粘度の下限は、特に限定されないが、例えば、 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ 以上である。

[0062] また、導電性ペーストは、ずり速度 10000 sec^{-1} の粘度が、好ましくは $0.18 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ 以下であり、 $0.14 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ 未満であってもよい。ずり速度 10000 sec^{-1} の粘度が上記範囲である場合、グラビア印刷用の導電性ペーストとして好適に用いることができる。上記範囲を超えた場合も、粘度が高すぎてグラビア印刷用として適さない場合がある。ずり速度 10000 sec^{-1} の粘度の下限は、特に限定されないが、例えば、 $0.05 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ 以上である。

[0063] また、導電性ペーストを印刷した後、乾燥して得られる乾燥膜の乾燥膜密度 (DFD) は、 5.0 g/cm^3 を超えるのが好ましく、 5.2 g/cm^3 を超えてもよく、 5.3 g/cm^3 以上であってもよい。乾燥膜密度の上限は、特に限定されず、金属ニッケルの真密度 9.8 g/cm^3 を超えることはなく、例えば、 6.5 g/cm^3 以下であってもよい。

[0064] また、導電性ペーストを印刷し、大気中 120°C で1時間乾燥させることにより、 20 mm 角、膜厚 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の乾燥膜を作製した際の算術平均粗さ S_a は、 $0.25 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.16 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。一方、算術平均粗さ S_a の下限は、特に限定されず、表面が平らであるのが好ましく、 0 を超える値であって小さい値であるほど好ましい。なお、算術平均粗さ S_a は、ISO 25178の規格に基づいて計測する。

[0065] 導電性ペーストは、積層セラミックコンデンサなどの電子部品に好適に用いることができる。積層セラミックコンデンサは、誘電体グリーンシートを用いて形成される誘電体層及び導電性ペーストを用いて形成される内部電極層を有する。

[0066] 積層セラミックコンデンサは、誘電体グリーンシートに含まれる誘電体セラミック粉末と導電性ペーストに含まれるセラミック粉末とが同一組成の粉末であることが好ましい。本実施形態の導電性ペーストを用いて製造される積層セラミックデバイスは、誘電体グリーンシートの厚さが、例えば $3\mu\text{m}$ 以下である場合でも、シートアタックやグリーンシートの剥離不良が抑制される。

[0067] [電子部品]

以下、本発明の電子部品等の実施形態について、図面を参照しながら説明する。図面においては、適宜、模式的に表現することや、縮尺を変更して表現することがある。また、部材の位置や方向などを、適宜、図1などに示すXYZ直交座標系を参照して説明する。このXYZ直交座標系において、X方向およびY方向は水平方向であり、Z方向は鉛直方向（上下方向）である。

[0068] 図1A及び図1Bは、実施形態に係る電子部品の一例である、積層セラミックコンデンサ1を示す図である。積層セラミックコンデンサ1は、誘電体層12及び内部電極層11を交互に積層した積層体10と外部電極20とを備える。

[0069] 以下、上記導電性ペーストを使用した積層セラミックコンデンサの製造方法について説明する。まず、誘電体グリーンシート上に、導電性ペーストを印刷して、乾燥し乾燥膜を形成し、この乾燥膜を上面に有する複数の誘電体グリーンシートを、圧着により積層させた後、焼成して一体化することにより、セラミックコンデンサ本体となる積層セラミック焼成体（セラミック積層体10）を作製する。その後、積層体10の両端部に一对の外部電極20を形成することにより積層セラミックコンデンサ1が製造される。以下に、

より詳細に説明する。

[0070] まず、未焼成のセラミックシートである誘電体グリーンシート（セラミックグリーンシート）を用意する。この誘電体グリーンシートとしては、例えば、チタン酸バリウム等の所定のセラミックの原料粉末に、ポリビニルブチラル等有機バインダーとターピネオール等の溶剤とを加えて得た誘電体層用ペーストを、PETフィルム等の支持フィルム上にシート状に塗布し、乾燥させて溶剤を除去したもの等が挙げられる。なお、誘電体グリーンシートからなる誘電体層の厚みは、特に限定されないが、積層セラミックコンデンサ1の小型化の要請の観点から、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0071] 次いで、この誘電体グリーンシートの片面に、グラビア印刷法を用いて、上述の導電性ペーストを印刷して塗布し、乾燥させて乾燥膜を形成したものを複数枚、用意する。なお、印刷後の導電性ペースト（乾燥膜）の厚みは、内部電極層11の薄層化の要請の観点から、乾燥後 $1\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

[0072] 次いで、支持フィルムから、誘電体グリーンシートを剥離するとともに、誘電体グリーンシートとその片面に形成された導電性ペースト（乾燥膜）とが交互に配置されるように積層した後、加熱・加圧処理により積層体（圧着体）を得る。なお、積層体の両面に、導電性ペーストを塗布していない保護用の誘電体グリーンシートを更に配置する構成としてもよい。

[0073] 次いで、積層体を所定サイズに切断してグリーンチップを形成した後、当該グリーンチップに対して脱バインダー処理を施し、還元雰囲気下において焼成することにより、積層セラミック焼成体（積層体10）を製造する。なお、脱バインダー処理における雰囲気は、大気または N_2 ガス雰囲気にすることが好ましい。脱バインダー処理を行う際の温度は、例えば 200°C 以上 400°C 以下である。また、脱バインダー処理を行う際の、上記温度の保持時間を 0.5 時間以上 24 時間以下とすることが好ましい。また、焼成は、内部電極層11に用いる金属の酸化を抑制するために還元雰囲気で行われ、ま

た、積層体 10 の焼成を行う際の温度は、例えば、1000℃以上1350℃以下であり、焼成を行う際の、温度の保持時間は、例えば、0.5時間以上8時間以下である。

[0074] グリーンチップの焼成を行うことにより、誘電体グリーンシート中の有機バインダーが完全に除去されるとともに、セラミックの原料粉末が焼成されて、セラミック製の誘電体層 12 が形成される。また乾燥膜中の有機ビヒクルが除去されるとともに、ニッケル粉末またはニッケルを主成分とする合金粉末が焼結もしくは溶融、一体化されて、内部電極層 11 が形成され、誘電体層 12 と内部電極層 11 とが複数枚、交互に積層された積層セラミック焼成体（積層体 10）が形成される。なお、酸素を誘電体層 12 の内部に取り込んで信頼性を高めるとともに、内部電極層 11 の再酸化を抑制するとの観点から、焼成後の積層セラミック焼成体（積層体 10）に対して、アニール処理を施してもよい。

[0075] そして、作製した積層セラミック焼成体（積層体 10）に対して、一対の外部電極 20 を設けることにより、積層セラミックコンデンサ 1 が製造される。例えば、外部電極 20 は、外部電極層 21 及びメッキ層 22 を備える。外部電極層 21 は、内部電極層 11 と電氣的に接続する。なお、外部電極 20 の材料としては、例えば、銅やニッケル、またはこれらの合金が好適に使用できる。なお、電子部品は、積層セラミックコンデンサ以外の電子部品を用いることもできる。

実施例

[0076] 以下、本発明を実施例と比較例に基づき詳細に説明するが、本発明は実施例によって何ら限定されるものではない。

[0077] [評価方法]

（導電性ペーストの粘度）

導電性ペーストの製造後の粘度を、レオメーターを用いて、ずり速度 100 sec⁻¹、10000 sec⁻¹ の条件で測定した。

[0078] （乾燥膜密度）

作製した導電性ペーストをPETフィルム上に載せ、幅50mm、隙間125 μ mのアプリータで長さ約100mmに延ばした。得られたPETフィルムを120℃、40分乾燥させて、乾燥膜を形成した後、この乾燥膜を2.54cm（1インチ）角に4枚切断し、PETフィルムをはがした上で各4枚の乾燥膜の厚み、重量を測定して、乾燥膜密度（平均値）を算出した。

[0079] （表面粗さ）

2.54cm（1インチ）角の耐熱強化ガラス上に、作製した導電性ペーストを印刷し、大気中120℃で1時間乾燥させることにより、20mm角、膜厚1～3 μ mの乾燥膜を作製した。作製した乾燥膜の表面粗さSa（算術平均粗さ）を、ISO 25178の規格に基づいて計測する装置を用いて測定した。

[0080] [使用材料]

（導電性粉末）

導電性粉末としては、Ni粉末（SEM平均粒径0.3 μ m）を使用した。

[0081] （セラミック粉末）

セラミック粉末としては、チタン酸バリウム（BaTiO₃；SEM平均粒径0.10 μ m）を使用した。

[0082] （バインダー樹脂）

バインダー樹脂としては、ポリビニルブチラル樹脂（PVB）、エチルセルロース（EC）を使用した。

[0083] （分散剤）

（1）酸系分散剤（A）として、ポリカルボン酸を主鎖とする炭化水素系グラフト共重合体（炭化水素からなる分岐鎖を有する）で平均分子量が1500である酸系分散剤を用いた。

（2）塩基系分散剤として、ロジンアミン（B）、ポリオキシエチレンラウリルアミン（C）、オレイルアミン（D）を用いた。

(3) 比較用に、従来の導電性ペーストに使用されているリン酸系分散剤(E) (分子量: 1400、炭化水素からなる分岐鎖なし) を用いた。

[0084] (有機溶剤)

有機溶剤としては、プロピレングリコールモノブチルエーテル(PNB)、ミネラルスピリット(MA)、ターピネオール(TPO)を使用した。

[0085] [実施例1]

導電性粉末であるNi粉末100質量部に対して、セラミック粉末25質量部と、酸系分散剤として酸系分散剤(A) 0.2質量部と、塩基系分散剤として塩基系分散剤(B) 1.0質量部と、バインダー樹脂として、PVB 2質量部およびEC 4質量部と、有機溶剤としてPNB 41質量部およびMA 27質量部と、を混合して導電性ペーストを作製した。作製した導電性ペーストの粘度及びペーストの乾燥膜密度、表面粗さを上記方法で評価した。導電性ペーストの分散剤等の含有量を表1に、導電性ペーストの粘度、及び、乾燥膜密度、表面粗さSaの評価結果を表2に示す。

[実施例2]

酸系分散剤(A)の含有量を0.74質量部とした以外は、実施例1と同様に導電性ペーストを作製して、評価した。導電性ペーストの分散剤等の含有量を表1に、導電性ペーストの粘度、及び、乾燥膜密度、表面粗さの評価結果を表2に示す。

[実施例3]

酸系分散剤(A)の含有量を2.0質量部とした以外は、実施例1と同様に導電性ペーストを作製して、評価した。導電性ペーストの分散剤等の含有量を表1に、導電性ペーストの粘度、及び、乾燥膜密度、表面粗さの評価結果を表2に示す。

[実施例4]

塩基系分散剤(B)の含有量を0.02質量部とした以外は、実施例2と同様に導電性ペーストを作製して、評価した。導電性ペーストの分散剤等の含有量を表1に、導電性ペーストの粘度、及び、乾燥膜密度、表面粗さの評

価結果を表2に示す。

[実施例5]

塩基系分散剤(B)の含有量を2.0質量部とした以外は、実施例2と同様に導電性ペーストを作製して、評価した。導電性ペーストの分散剤等の含有量を表1に、導電性ペーストの粘度、及び、乾燥膜密度、表面粗さの評価結果を表2に示す。

[実施例6]

酸系分散剤(A)の含有量を0.6質量部、塩基系分散剤(B)の含有量を1.2質量部とした以外は、実施例1と同様に導電性ペーストを作製して、評価した。導電性ペーストの分散剤等の含有量を表1に、導電性ペーストの粘度、及び、乾燥膜密度、表面粗さの評価結果を表2に示す。

[0086] [実施例7]

塩基系分散剤として、塩基系分散剤(C)を用いた以外は、実施例2と同様に導電性ペーストを作製して、評価した。導電性ペーストの分散剤等の含有量を表1に、導電性ペーストの粘度、及び、乾燥膜密度、表面粗さの評価結果を表2に示す。

[0087] [実施例8]

塩基系分散剤として、塩基系分散剤(D)を用いた以外は、実施例2と同様に導電性ペーストを作製して、評価した。導電性ペーストの分散剤等の含有量を表1に、導電性ペーストの粘度、及び、乾燥膜密度、表面粗さの評価結果を表2に示す。

[0088] [比較例1]

分散剤として、リン酸系分散剤(E)0.8質量部のみを用いた以外は、実施例1と同様に導電性ペーストを作製して、評価した。導電性ペーストの分散剤等の含有量を表1に、導電性ペーストの粘度、及び、乾燥膜密度、表面粗さの評価結果を表2に示す。

[0089] [比較例2]

酸系分散剤としてリン酸系分散剤(E)0.8質量部を用いた以外は、実

施例 1 と同様に導電性ペーストを作製して、評価した。導電性ペーストの分散剤等の含有量を表 1 に、導電性ペーストの粘度、及び、乾燥膜密度、表面粗さの評価結果を表 2 に示す。

[比較例 3]

主溶剤として、TPO を 68 質量部用い、副溶剤を用いなかった以外は、実施例 2 と同様に導電性ペーストを作製して、評価した。導電性ペーストの分散剤等の含有量を表 1 に、導電性ペーストの粘度、及び、乾燥膜密度、表面粗さの評価結果を表 2 に示す。

[比較例 4]

バインダー樹脂として、EC を 6 質量部用い、PVB を用いなかった以外は、実施例 2 と同様に導電性ペーストを作製して、評価した。導電性ペーストの分散剤等の含有量を表 1 に、導電性ペーストの粘度、及び、乾燥膜密度、表面粗さの評価結果を表 2 に示す。

[0090] [参考例 1]

分散剤として、塩基系分散剤 (B) を用いなかった以外は、実施例 2 と同様に導電性ペーストを作製して、評価した。導電性ペーストの分散剤等の含有量を表 1 に、導電性ペーストの粘度、及び、乾燥膜密度、表面粗さの評価結果を表 2 に示す。

[参考例 2]

分散剤として、酸系分散剤 (A) を用いず、塩基系分散剤 (B) の含有量を 0.8 質量部とした以外は、実施例 2 と同様に導電性ペーストを作製して、評価した。導電性ペーストの分散剤等の含有量を表 1 に、導電性ペーストの粘度、及び、乾燥膜密度、表面粗さの評価結果を表 2 に示す。

[0091]

[表1]

	導電性粉末		セラミック 粉末	分散剤			バインダー樹脂		有機溶剤			
	Ni粉末	含有量 (質量部)		酸系(A)	酸系(E)	塩基系	EC	PVB	主溶剤		副溶剤	
			含有量 (質量部)	含有量 (質量部)	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)
実施例1	100		25	0.2	0	B	1.0	2	PNB	41	MA	27
実施例2	100		25	0.74	0	B	1.0	2	PNB	41	MA	27
実施例3	100		25	2.0	0	B	1.0	2	PNB	41	MA	27
実施例4	100		25	0.74	0	B	0.02	2	PNB	41	MA	27
実施例5	100		25	0.74	0	B	2.0	2	PNB	41	MA	27
実施例6	100		25	0.6	0	B	1.2	2	PNB	41	MA	27
実施例7	100		25	0.74	0	C	1.0	2	PNB	41	MA	27
実施例8	100		25	0.74	0	D	1.0	2	PNB	41	MA	27
比較例1	100		25	0	0.8	—	0	2	PNB	41	MA	27
比較例2	100		25	0	0.8	B	1.0	2	PNB	41	MA	27
比較例3	100		25	0.74	0	B	1.0	2	TPO	68	—	—
比較例4	100		25	0.74	0	B	1.0	0	PNB	41	MA	27
参考例1	100		25	0.74	0	—	0	2	PNB	41	MA	27
参考例2	100		25	0	0	B	0.8	2	PNB	41	MA	27

[0092]

[表2]

	導電性ペースト		乾燥膜 密度	表面粗さ Sa
	粘度			
	100sec ⁻¹	10000sec ⁻¹		
	Pa・S	Pa・S		
実施例1	0.29	0.14	5.28	0.19
実施例2	0.31	0.13	5.28	0.14
実施例3	0.30	0.11	5.36	0.22
実施例4	0.28	0.13	5.26	0.23
実施例5	0.30	0.11	5.36	0.19
実施例6	0.30	0.14	5.30	0.25
実施例7	0.21	0.10	5.34	0.14
実施例8	0.26	0.11	5.33	0.12
比較例1	0.54	0.15	4.90	0.21
比較例2	0.51	0.14	5.00	0.19
比較例3	3.22	1.22	5.18	0.24
比較例4	0.95	0.62	5.22	0.23
参考例1	0.31	0.16	5.00	0.18
参考例2	0.83	0.20	5.02	0.24

[0093] (評価結果)

実施例の導電性ペーストは、ずり速度が100sec⁻¹での粘度が0.21～0.31Pa・s、ずり速度が10000sec⁻¹での粘度が0.10～0.14Pa・sであり、いずれのずり速度でも安定して低い値を示し、グラビア印刷に適した粘度を有することが示された。また、実施例の導電性ペーストは、乾燥膜密度が5.26～5.36g/cm³と高い値を示し、かつ、乾燥膜の表面粗さSaが0.12～0.23μmであり、分散性に優れることが確認された。

[0094] また、実施例1～3の導電性ペーストを比較した場合、酸系分散剤(A)の含有量が0.2質量部(実施例1)や、0.74質量部(実施例2)の導電性ペーストであっても、酸系分散剤(A)の含有量が2.0質量部(実施

例3)の導電性ペーストと同程度の高い乾燥膜密度と、比較的平滑な乾燥膜表面が得られることが分かる。また、実施例2、4、5より、塩基系分散剤の含有量を増やすと、得られる導電性ペーストの乾燥膜密度や表面粗さが向上する傾向にあることが分かる。また、実施例1、4と実施例6の導電性ペーストなどの比較から、酸系分散剤(A)と塩基系分散剤(B)との配合比に大きく差があるより、配合比に近い方が、乾燥膜密度が向上する傾向がある。また、実施例2、7、8の導電性ペーストの比較から、塩基系分散剤の種類を変更しても、良好な乾燥膜密度や表面粗さが得られることが明らかである。

[0095] これに対し、本実施形態に係る酸系分散剤を含有せず、リン酸系分散剤のみを用いた比較例1の導電性ペーストは、同様の条件で製造した場合、実施例の導電性ペーストよりも粘度が高くなり、乾燥膜密度も十分高くできなかった。

[0096] また、比較例1と同様のリン酸系分散剤に、さらに塩基系分散剤(B)を加えた比較例2の導電性ペーストも、各特性が多少改善されるものの、実施例並みの乾燥膜密度が得られなかった。また、一般的に多く用いられているTPOを主溶剤とした比較例3の導電性ペーストは、粘度が非常に高くなり、グラビアペーストに適した粘度とならなかった。また、比較例2の導電性ペーストは、表面粗さも、実施例の導電性ペーストと比較して高かった。また、樹脂にアセタール系樹脂を含有しない比較例4の導電性ペーストは、粘度が高めであり、かつ乾燥膜密度を十分高くすることができなかった。

[0097] また、分散剤として酸系分散剤(A)を単独で含む参考例1の導電性ペーストでは、リン酸系分散剤(E)を用いた比較例1よりは、乾燥膜密度が高く、かつ、導電性ペーストの粘度も低下することが示された。また、塩基系分散剤(B)を単独で含む参考例2の導電性ペーストでは、リン酸系分散剤(E)を用いた比較例1よりも、乾燥膜密度が若干高いが、導電性ペーストの粘度は高かった。

[0098] 以上のことから、酸系分散剤(A)、及び、塩基系分散剤(B)を両方含

む本発明の実施例の導電性ペーストは、比較例、及び、参考例の導電性ペーストと比較した場合、乾燥膜密度がより高く、導電性ペーストの分散性がより向上することが明らかである。また、ずり速度が 10000 s e c^{-1} での導電性ペーストの粘度も、両方の分散剤を含む本発明の実施例の導電性ペーストの方が、比較例、及び、参考例の導電性ペーストよりも低く、グラビア印刷用により適していることが分かる。

[0099] なお、本発明の技術範囲は、上述の実施形態などで説明した態様に限定されるものではない。上述の実施形態などで説明した要件の1つ以上は、省略されることがある。また、上述の実施形態などで説明した要件は、適宜組み合わせることができる。また、法令で許容される限りにおいて、上述の実施形態などで引用した全ての文献の開示を援用して本文の記載の一部とする。

産業上の利用可能性

[0100] 本発明の導電性ペーストは、グラビア印刷に適した粘度を有し、かつ、塗布後の乾燥膜密度が高く、乾燥膜表面平滑性に非常に優れ、分散性に優れる。よって、本発明の導電性ペーストは、特に携帯電話やデジタル機器などの小型化が進む電子機器のチップ部品である積層セラミックコンデンサの内部電極用の原料として好適に用いることができ、特にグラビア印刷用の導電性ペーストとして好適に用いることができる。

[0101] なお、本発明の技術範囲は、上述の実施形態などで説明した態様に限定されるものではない。上述の実施形態などで説明した要件の1つ以上は、省略されることがある。また、上述の実施形態などで説明した要件は、適宜組み合わせることができる。また、法令で許容される限りにおいて、日本特許出願である特願2018-241706、及び本明細書で引用した全ての文献の内容を援用して本文の記載の一部とする。

符号の説明

[0102] 1 積層セラミックコンデンサ
10 セラミック積層体
11 内部電極層

1 2	誘電体層
2 0	外部電極
2 1	外部電極層
2 2	メッキ層

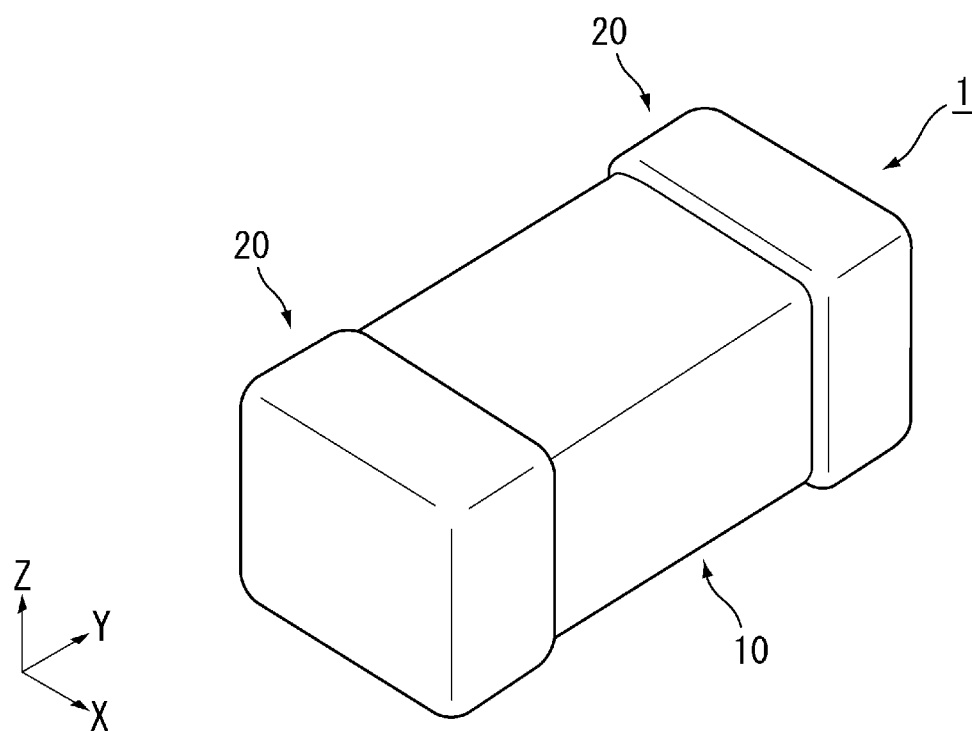
請求の範囲

- [請求項1] 導電性粉末、セラミック粉末、分散剤、バインダー樹脂及び有機溶剤を含む導電性ペーストであって、
前記分散剤は、酸系分散剤と塩基系分散剤とを含み、
前記酸系分散剤は、平均分子量が500を超え2000以下であり、かつ、主鎖に対して炭化水素基からなる分岐鎖を1つ以上有し、
前記バインダー樹脂は、アセタール系樹脂を含み、
前記有機溶剤は、グリコールエーテル系溶剤を含む、
導電性ペースト。
- [請求項2] 前記酸系分散剤は、カルボキシル基を有する、請求項1に記載の導電性ペースト。
- [請求項3] 前記酸系分散剤は、ポリカルボン酸を主鎖とする炭化水素系グラフト共重合体である、請求項1又は2に記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 前記酸系分散剤は、前記導電性粉末100質量部に対して、0.2質量部以上2質量部以下含有され、前記塩基系分散剤は、前記導電性粉末100質量部に対して、0.02質量部以上2質量部以下含有される、請求項1～3のいずれか一項に記載の導電性ペースト。
- [請求項5] 前記導電性粉末は、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu及びこれらの合金から選ばれる少なくとも1種の金属粉末を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の導電性ペースト。
- [請求項6] 前記導電性粉末は、平均粒径が0.05 μm 以上1.0 μm 以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の導電性ペースト。
- [請求項7] 前記セラミック粉末は、ペロブスカイト型酸化物を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の導電性ペースト。
- [請求項8] 前記セラミック粉末は、平均粒径が0.01 μm 以上0.5 μm 以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載の導電性ペースト。
- [請求項9] 前記バインダー樹脂が、ブチラール系樹脂を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の導電性ペースト。

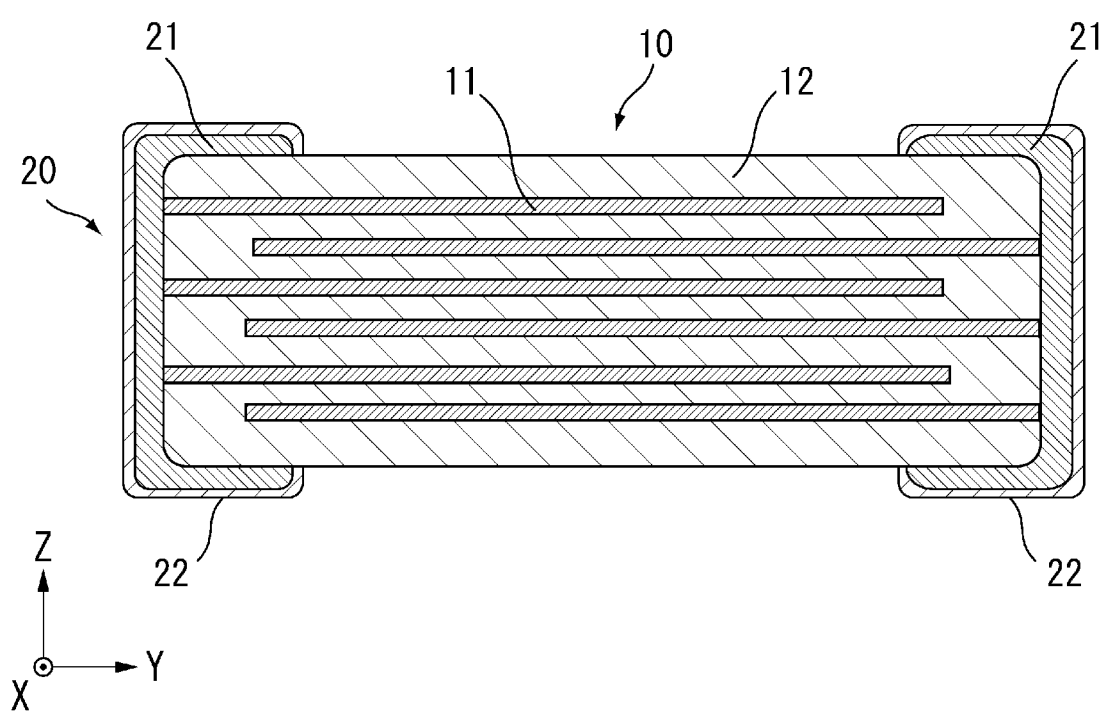
- [請求項10] ずり速度 100 sec^{-1} での粘度が $0.8 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ 以下であり、
ずり速度 10000 sec^{-1} での粘度が $0.18 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ 以下であ
る、請求項1～9のいずれか一項に記載の導電性ペースト。
- [請求項11] 積層セラミック部品の内部電極用である、請求項1～10のいずれ
か一項に記載の導電性ペースト。
- [請求項12] 請求項1～10のいずれか一項に記載の導電性ペーストを用いて形
成される電子部品。
- [請求項13] 誘電体層と内部電極とを積層した積層体を少なくとも有し、
前記内部電極は、請求項11に記載の導電性ペーストを用いて形成
される積層セラミックコンデンサ。

[図1]

A



B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/045825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 29/14(2006.01)i; C08L 101/08(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i; C08K 3/08(2006.01)i; C08K 3/18(2006.01)i; H01G 4/30(2006.01)i

FI: H01B1/22 A; H01G4/30 201D; H01G4/30 516; C08L29/14; C08L101/08; C08K3/08; C08K3/18

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)

C08L29/14; C08L101/08; H01B1/22; C08K3/08; C08K3/18; H01G4/30

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
Y	JP 2012-174797 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 10.09.2012 (2012-09-10) paragraphs [0001]-[0036]	1-13
Y	JP 2016-147261 A (NOF CORPORATION) 18.08.2016 (2016-08-18) paragraphs [0001]-[0002], [0028]-[0029], [0063], table 1	1-13
Y	JP 2016-35914 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 17.03.2016 (2016-03-17) paragraphs [0023], [0042], [0053]-[0056]	1-13



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

"I" 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
28 January 2020 (28.01.2020)Date of mailing of the international search report
04 February 2020 (04.02.2020)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/045825

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2012-174797 A	10 Sep. 2012	(Family: none)	
JP 2016-147261 A	18 Aug. 2016	CN 105860054 A	
JP 2016-35914 A	17 Mar. 2016	CN 105321711 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 29/14(2006.01)i; C08L 101/08(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i; C08K 3/08(2006.01)i; C08K 3/18(2006.01)i; H01G 4/30(2006.01)i FI: H01B1/22 A; H01G4/30 201D; H01G4/30 516; C08L29/14; C08L101/08; C08K3/08; C08K3/18														
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（IPC）） C08L29/14; C08L101/08; H01B1/22; C08K3/08; C08K3/18; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2012-174797 A（住友金属鉱山株式会社）10.09.2012（2012 - 09 - 10） 段落 [0001] - [0036]</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-147261 A（日油株式会社）18.08.2016（2016 - 08 - 18） 段落 [0001] - [0002], [0028] - [0029], [0063], 表1</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-35914 A（住友金属鉱山株式会社）17.03.2016（2016 - 03 - 17） 段落 [0023], [0042], [0053] - [0056]</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			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 2012-174797 A（住友金属鉱山株式会社）10.09.2012（2012 - 09 - 10） 段落 [0001] - [0036]	1-13	Y	JP 2016-147261 A（日油株式会社）18.08.2016（2016 - 08 - 18） 段落 [0001] - [0002], [0028] - [0029], [0063], 表1	1-13	Y	JP 2016-35914 A（住友金属鉱山株式会社）17.03.2016（2016 - 03 - 17） 段落 [0023], [0042], [0053] - [0056]	1-13
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 2012-174797 A（住友金属鉱山株式会社）10.09.2012（2012 - 09 - 10） 段落 [0001] - [0036]	1-13												
Y	JP 2016-147261 A（日油株式会社）18.08.2016（2016 - 08 - 18） 段落 [0001] - [0002], [0028] - [0029], [0063], 表1	1-13												
Y	JP 2016-35914 A（住友金属鉱山株式会社）17.03.2016（2016 - 03 - 17） 段落 [0023], [0042], [0053] - [0056]	1-13												
☐ 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抵触するものではなく、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 28.01.2020		国際調査報告の発送日 04.02.2020												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 上谷 奈那 5D 6298 電話番号 03-3581-1101 内線 3551												

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/045825

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2012-174797	A	10.09.2012	(ファミリーなし)			
JP	2016-147261	A	18.08.2016	CN	105860054	A	
JP	2016-35914	A	17.03.2016	CN	105321711	A	