(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-206887
(P2012-206887A)
(43)公開日　平成24年10月25日(2012.10.25)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C04B 35/622	(2006.01)	C04B	35/00	D	4G030
H01G 4/12	(2006.01)	H01G	4/12	364	5E001

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 27 頁）

(21)出願番号　特願2011-73332(P2011-73332)
(22)出願日　平成23年3月29日(2011.3.29)

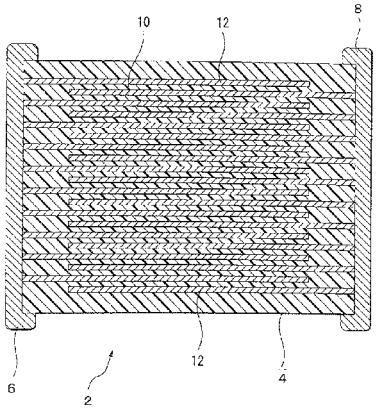
(71)出願人　000003067
ＴＤＫ株式会社
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号
(74)代理人　100097180
弁理士　前田　均
(74)代理人　100110917
弁理士　鈴木　亨
(72)発明者　龍田　清一
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ＴＤＫ－ＥＰＣ株式会社内
(72)発明者　川▲崎▼　薫
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ＴＤＫ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セラミックスラリー、グリーンシートおよび電子部品の製造方法

(57)【要約】
【課題】セラミックスラリーにおいて、樹脂未溶解物の生成を抑え、セラミック粉末を効果的に分散でき、しかも、シート特性（平滑性、シート強度）に優れたグリーンシートを得ることができるセラミックスラリーの製造方法と、該製造方法により得られるセラミックスラリーを用いるグリーンシートの製造方法、および該グリーンシートを用いた電子部品の製造方法を提供することである。
【解決手段】少なくとも、バインダ樹脂と、第１溶剤とを含み、セラミック粉末を実質的に含まない第１被処理液を旋回流による分散処理により第１の分散処理工程と、少なくとも、セラミック粉末と、第２溶剤とを含む第２被処理液を分散する第２の分散処理工程と、前記第１の分散工程で得られた第１分散溶液と、前記第２の分散工程で得られた第２分散溶液とを混合し、媒体型分散による分散処理、または旋回流による分散処理により分散する第３の分散工程とを有する製造方法。
【選択図】図１

図_1_



【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくともバインダ樹脂と第１溶剤とを含み、セラミック粉末を実質的に含まない第１被処理液を分散する第１の分散処理工程と、
少なくともセラミック粉末と第２溶剤とを含む第２被処理液を分散する第２の分散処理工程と、
前記第１の分散工程で得られた第１分散溶液と、前記第２の分散工程で得られた第２分散溶液とを混合して、分散する第３の分散工程とを有する製造方法であって、
前記第１の分散処理は、旋回流による分散処理であり、
前記第３の分散処理は、媒体型分散による分散処理、または旋回流による分散処理であることを特徴とするセラミックスラリーの製造方法。
【請求項２】
前記第３の分散処理は、旋回流による分散処理であることを特徴とする請求項１に記載のセラミックスラリーの製造方法。
【請求項３】
前記第２の分散処理は、媒体型分散による分散処理であることを特徴とする請求項１または２に記載のセラミックスラリーの製造方法。
【請求項４】
前記第１の分散処理における旋回流によるせん断速度は１５０００（１／ｓ）以上であることを特徴とする請求項１～３の何れかに記載のセラミックスラリーの製造方法。
【請求項５】
前記第１の分散処理において、分散部での滞留時間は０．２分以上であることを特徴とする請求項１～４の何れかに記載のセラミックスラリーの製造方法。
【請求項６】
請求項１～５のいずれかに記載の製造方法により得られたセラミックスラリーを塗工し、乾燥する工程を有するグリーンシートの製造方法。
【請求項７】
前記乾燥後のグリーンシートの厚みが２μｍ以下である請求項６に記載のグリーンシートの製造方法。
【請求項８】
請求項６または７のいずれかに記載の製造方法により得られたグリーンシートと、内部電極パターン層とを積層しグリーンチップを得る工程と、
前記グリーンチップを焼成する工程と、を有する電子部品の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、セラミックスラリーの製造方法と、該製造方法により得られるセラミックスラリーを用いるグリーンシートの製造方法、および該製造方法により得られるグリーンシートを用いる電子部品の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、電子機器の小型化により、積層セラミックコンデンサなどの積層型電子部品の小型化・高性能化が進んでいる。ここで、積層型電子部品の小型化・高性能化には積層数の増加および薄層化が必要となる。
【０００３】
積層型電子部品の一種である積層セラミックコンデンサにおいては、積層数の増加および薄層化に伴い、誘電体層を形成するグリーンシートも薄層化してきている。グリーンシートが薄くなると、シート特性（表面平滑性、シート強度等）が低下する傾向があり、最終的に得られる積層セラミックコンデンサにおいてショート不良等の特性不良が多発する。

【０００４】
そのため、グリーンシートの薄層化に伴い、シート特性（表面平滑性、シート強度等）に優れたグリーンシートを作製する技術が積層セラミックコンデンサの製造に不可欠である。
【０００５】
特許文献１には、バインダを溶媒に均一に溶解させてバインダ液を製造し、次いで、上記バインダ液に可塑剤を添加・混合してバインダ可塑剤混合溶液を製造し、その後、上記バインダ可塑剤混合溶液と、上記セラミックススラリーを混合する方法によりグリーンシート用セラミックススラリーの製造方法が提案されている。
【０００６】
しかし、グリーンシートの薄層化に伴い、バインダ樹脂を溶剤に溶解させる工程を撹拌機による撹拌・混合処理とした場合では、最終的に得られるセラミックスラリーにおいて樹脂未溶解物が発生する等の問題があることが、本発明者等により見出された。
【０００７】
特に、グリーンシートを薄層化するにあたり、シート強度を確保するための一つの対策として、高重合度のバインダ樹脂を用いることが考えられるが、このような場合に特に、樹脂未溶解物の問題が顕著であった。その結果、得られたグリーンシートにピンホールが発生したり、シート特性（表面平滑性、シート強度等）が低下する等の悪影響を及ぼすことがあった。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【特許文献１】特開平８－２６８３２号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明はこのような実状に鑑みてなされ、グリーンシートを薄層化した場合であっても、ピンホールが発生せず、シート特性（表面平滑性、シート強度等）に優れたグリーンシートを得ることができるセラミックスラリーの製造方法、およびグリーンシートの製造方法と、ショート不良が少ない電子部品の製造方法を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
上記課題を解決するために、本発明に係るセラミックスラリーの製造方法は、
少なくともバインダ樹脂と第１溶剤とを含み、セラミック粉末を実質的に含まない第１被処理液を分散する第１の分散処理工程と、
少なくともセラミック粉末と第２溶剤とを含む第２被処理液を分散する第２の分散処理工程と、
前記第１の分散工程で得られた第１分散溶液と、前記第２の分散工程で得られた第２分散溶液とを混合して、分散する第３の分散工程とを有する製造方法であって、
前記第１の分散処理は、旋回流による分散処理であり、
前記第３の分散処理は、媒体型分散による分散処理、または旋回流による分散処理であることを特徴とするセラミックスラリーの製造方法である。
【００１１】
本発明に係るセラミックスラリーの製造方法では、まず、セラミック粉末を含まない樹脂溶液（第１被処理液）に対して旋回流による第１の分散処理を施す。第１の分散処理工程により十分に樹脂が溶解した第１分散溶液は、次に、セラミック粉末を含む第２分散溶液に混合され、再度分散処理を施される。このような処理を施すことで、樹脂未溶解物が少なく、分散性に優れたセラミックスラリーを得ることができることが本発明者等の実験により確認された。なお、第１の分散処理（旋回流による分散処理）を施さない場合、あるいは他の分散方法によって第１の分散処理を施した場合には、このような優れたセラミ

ックスラリーを得ることができないことが確認された。
【００１２】
本発明に係るセラミックスラリーでは、樹脂未溶解物が少なく、セラミックスラリーとしての分散性にも優れていることから、薄層化したグリーンシートを形成した際にも、ピンホールがなく、シート特性（表面平滑性、シート強度等）に優れたグリーンシートを得ることができる。その結果、最終的に得られる積層電子部品のショート不良率が低下する。
【００１３】
好ましくは、前記第３の分散処理は、旋回流による分散処理である。
【００１４】
好ましくは、前記第２の分散処理は、媒体型分散による分散処理である。
【００１５】
好ましくは、前記第１の分散処理における旋回流によるせん断速度は１５０００（１／ｓ）以上、さらに好ましくは２５０００～１０００００（１／ｓ）である。
【００１６】
好ましくは、前記第１の分散処理において、分散部での滞留時間は０．２分以上、さらに好ましくは０．２～１分である。
【００１７】
本発明において滞留時間は、次式（１）によって定義される。
滞留時間　＝Ｖ２／Ｖ１×Ｔ　・・・（１）
【００１８】
なお、上記数式（１）において、
Ｖ１　：　分散機における分散部の容積（cm^3　）、
Ｖ２　：　分散機における処理槽の有効容積（cm^3　）、
Ｔ　：　実際の分散処理時間（分）である。
【００１９】
また、上記課題を解決するために、本発明に係るグリーンシートの製造方法は、
前記製造方法により得られたセラミックスラリーを塗工し、乾燥する工程を有するグリーンシートの製造方法である。
【００２０】
好ましくは、前記乾燥後のグリーンシートの厚みが２μｍ以下、さら好ましくは１μｍ以下である。グリーンシートの膜厚がそれぞれ厚い場合には、セラミックスラリー中の樹脂未溶解物や分散性の影響は小さく、ショート不良率も少ない。しかしながら、グリーンシートの膜厚が薄くなるにつれて、セラミックスラリーの特性（バインダ樹脂およびセラミック粉末の分散性等）の影響が大きくなる。しかしながら、本発明によれば、グリーンシートの膜厚が薄い場合においても、ピンホールがなく、シート特性（表面平滑性、シート強度等）に優れたグリーンシートを得ることができる。
【００２１】
さらに、上記課題を解決するために、本発明に係る電子部品の製造方法は、
前記製造方法により得られたグリーンシートと、内部電極パターン層とを積層しグリーンチップを得る工程と、
前記グリーンチップを焼成する工程と、を有する電子部品の製造方法である。
【発明の効果】
【００２２】
本発明によれば、セラミックスラリーにおいて、樹脂未溶解成分を低減し、セラミックスラリーに含まれるセラミック粉末を効果的に分散することができる。しかも、本発明によれば、薄層化した場合であっても、ピンホールの発生がなく、シート特性（表面平滑性、シート強度など）に優れたグリーンシートを得ることができる。さらに、これにより積層電子部品（特にセラミックコンデンサ）におけるショート不良を低減させることができる。

【図面の簡単な説明】
【００２３】
【図１】図１は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図である。
【図２】図２は本発明の一実施形態に係るセラミックスラリーの製造方法を示す工程図である。
【図３】図３（ａ）は本発明の一実施形態に係るセラミックスラリーの製造方法において、第１の分散工程において用いる分散機の概略正面図である。また、図３（ｂ）は、図３（ａ）における分散部の拡大した概略正面図である。
【図４】図４（ａ）は高圧分散に係る分散機の概略正面図である。また、図４（ｂ）は撹拌機の概略正面図である。
【図５ａ】図５ａは、図１に示す積層セラミックコンデンサの製造過程を示す工程概略図である。
【図５ｂ】図５ｂは、図５ａの続きの工程を示す工程概略図である。
【図５ｃ】図５ｃは、図５ｂの続きの工程を示す工程概略図である。
【図６】図６は、本発明の一実施形態に係るグリーンシートの評価方法の説明図
【図７】図７は本発明の実施例の効果を示すグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００２４】
本発明の一実施形態に係る製造方法により製造される電子部品は特に限定されず、積層セラミックコンデンサ、積層チップバリスタ、積層サーミスタなどが挙げられる。本実施形態では積層セラミックコンデンサについて例示する。
【００２５】
積層セラミックコンデンサの全体構成
図１に示すように、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサ２は、誘電体層１０と内部電極層１２とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体４を有する。このコンデンサ素子本体４の両側端部には、コンデンサ素子本体４の内部で交互に配置された内部電極層１２と各々導通する一対の外部電極６，８が形成してある。
【００２６】
内部電極層１２は、各側端面がコンデンサ素子本体４の対向する両端部の表面に交互に露出するように積層してある。一対の外部電極６，８は、コンデンサ素子本体４の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層１２の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。
【００２７】
積層セラミックコンデンサ２の形状やサイズは、目的や用途に応じて適宜決定すればよい。積層セラミックコンデンサ２が直方体形状の場合は、通常、縦（０．４～５．６ｍｍ、好ましくは０．４～３．２ｍｍ）×横（０．２～５．０ｍｍ、好ましくは０．２～１．６ｍｍ）×厚み（０．１～１．９ｍｍ、好ましくは０．３～１．６ｍｍ）程度である。
【００２８】
前記コンデンサ素子本体は、たとえばグリーンシートと所定パターンの内部電極パターン層から構成されるグリーンチップを同時焼成して製造される。以下では、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ２の製造方法の一例を説明する。
【００２９】
グリーンシートの製造方法
まず、焼成後に図１に示す誘電体層１０を構成することになるグリーンシートを製造するために、セラミックスラリー（グリーンシート用塗料）を準備する。図１の誘電体層１０は、図５ａ～ｃに示す工程で製造される。
【００３０】
まず、セラミック粉末と、バインダ樹脂と、溶剤と、必要に応じて可塑剤と、分散剤と、帯電防止剤等を分散混合してセラミックスラリーを得る。なお、セラミックスラリーの製造方法（図２に示す工程）は後述する。

【００３１】
セラミック粉末としては、特に限定されず、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、混合して用いることができる。セラミック粉末は、通常、平均粒子径が０．３μｍ以下、好ましくは０．２μｍ以下の粉末として用いられる。なお、きわめて薄いグリーンシートを形成するためには、グリーンシート厚みよりも細かい粉末を使用することが望ましい。
【００３２】
セラミック粉末は、セラミックスラリー１００重量部に対して、１０～６０重量部、好ましくは、１５～４５重量部で含まれる。
【００３３】
バインダ樹脂はとしては、特に限定されず、ブチラール系樹脂、アクリル樹脂、エチルセルロース樹脂などが用いられるが、本実施形態では、シートの薄層化を目指すために、ブチラール系樹脂が用いられる。なお、本発明において、ブチラール系樹脂とは、ポリビニルブチラールおよびポリビニルアセタールを含む概念で用いる。
【００３４】
ブチラール系樹脂としては、特に限定されないが、重合度は、好ましくは５００～２５００、より好ましくは、８００～１７００である。
【００３５】
バインダ樹脂は、セラミック粉末１００重量部に対して、好ましくは、１～５０重量部、より好ましくは５～３０重量部である。
【００３６】
溶剤としては、特に限定されないが、利用する方法に応じて、メタノール、エタノール、プロパノールなどに代表されるアルコール系溶剤や、アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）に代表されるケトン系溶剤や、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどに代表される芳香族系溶剤や、ｎ－ヘキサン、n－ヘプタンに代表される脂肪族系溶剤や、この他、テルピネオール、ブチルカルビトール等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。
【００３７】
また、溶剤は、セラミックスラリー１００重量部に対して、好ましくは４０～８０重量部、より好ましくは６０～７０重量部である。
【００３８】
セラミックスラリーには、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、ガラスフリット、絶縁体、帯電除剤などから選択される添加物が含有されても良い。ただし、これら添加物の総含有量は、セラミックスラリー１００重量部に対して、１０重量部以下とすることが好ましい。
【００３９】
可塑剤としては、特に限定されないが、フタル酸ジオクチル（ＤＯＰ）やフタル酸ベンジルブチルなどのフタル酸エステル、アジピン酸、燐酸エステル、グリコール類などが例示される。可塑剤は、バインダ樹脂１００重量部に対して、１０～５０重量部の含有量であることが好ましい。
【００４０】
また、分散剤としては、特に限定されないが、マレイン酸系分散剤、ポリエチレングリコール系分散剤および／またはアリルエーテルコポリマー分散剤が例示される。
【００４１】
また、帯電防止剤としては、特に限定されないが、イミダゾリン系帯電防止剤であることが好ましい。
【００４２】
セラミックスラリーは、図５ａに示すように、ＰＥＴ等の支持フィルム２０上にシート状に成形され、グリーンシート１０ａとなる。グリーンシート１０ａは、焼成後に図１に示す誘電体層１０となる部分である。
【００４３】

グリーンシートの形成方法は、所望の厚みが塗布できれば、塗布方法は限定されないが、セラミックスラリーの製造方法は、薄膜グリーンシート作製のための手段であるため、薄膜（２μｍ以下）に適した塗布方法が好ましい。

【００４４】

塗布後グリーンシートは乾燥されるが、乾燥も薄膜に適した乾燥方法が好ましく、雰囲気乾燥、ＡＦＤ、遠赤外線などを組み合わせて使用する。特に乾燥炉前半は緩やかな乾燥に対応できるような方法が好ましい。

【００４５】

セラミックスラリーの製造方法

次に、図５ａに示すグリーンシート１０ａを形成するためのセラミックスラリーを製造する方法について説明する。

【００４６】

（第１の分散処理工程）

図２に示すように、まず、ステップＳ１にて、少なくともバインダ樹脂と第１溶剤とを含み、セラミック粉末は実質的に含まない第１被処理液を準備する。第１被処理液には、他に可塑剤、分散剤、帯電防止剤などが含まれてもよい。

【００４７】

バインダ樹脂の重量割合は、第１被処理液１００重量部に対して、好ましくは３～３０重量部、より好ましくは、５～１５重量部である。これにより、第１の分散処理によって溶剤にバインダ樹脂を十分に溶解させることができ、均一な第１分散処理液が得られる。

【００４８】

第１被処理液中に含まれるバインダ樹脂の含有量は、セラミックスラリーが最終的に含有するバインダ樹脂の含有量１００重量部に対して、好ましくは８０重量部以上、より好ましくは９０重量部以上である。これにより、第１の分散処理によって、セラミックスラリーとしての樹脂未溶解物の生成を有効に防止することができ、バインダ樹脂が均一に分散した第１分散溶液を得ることができる。

【００４９】

第１溶剤としては、特に限定されず、たとえばアルコール系溶剤、ケトン系溶剤、芳香族系溶剤、脂肪族溶剤などの有機溶剤が用いられる。これらの有機溶剤を単独で用いることも可能であるが、本実施形態では、第１溶剤としては、好ましくは、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤とを含み、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤との合計質量を１００重量部として、芳香族系溶剤が、１０～２０重量部含まれる。

【００５０】

第１溶剤の重量割合は、第１被処理液１００重量部に対して、好ましくは７５～９０重量部、より好ましくは、８０～９０重量部である。これにより、第１の分散処理によって溶剤にバインダ樹脂を十分に溶解させることができ、均一な第１分散処理液が得られる。

【００５１】

図２に示すように、ステップＳ２として、第１分散処理工程（Ｓ３）に先立って、撹拌機等により、第１被処理液を予め混合・撹拌処理してもよい。撹拌機としては、例えば、たとえば図４（ｂ）に示すような回転羽４２を有する撹拌機４１を用いることができる。本実施形態では、撹拌処理は、分散処理に比べ、穏やかに処理液を混合するものであり、分散処理とは区別される。

【００５２】

次に、図３に示すように、ステップＳ３として、第１被処理液に対して第１の分散処理を施し、第１分散溶液を得る。

【００５３】

一般に、分散処理には、例えばボールミル、ビーズミルあるいはサンドミルなどのアジテータミルを用いた媒体型分散（図示せず）や、図４（ａ）に示すような分散機による高圧分散や、図３（ａ）に示すような分散機による旋回流分散などが用いられている。

【００５４】

しかし、ステップＳ３において、第１の分散処理を媒体型分散機による分散処理とした場合、バインダ樹脂が十分に溶剤に溶解せず、樹脂未溶解物が発生するため、最終的に得られたセラミックスラリーにおいてシート特性（表面平滑性、シート強度）が低下する傾向にある。

【００５５】

また、ステップＳ３において、第１の分散処理を高圧分散による分散処理とした場合、バインダ樹脂にダメージを与えてしまいセラミックスラリーをシート化した際にシート強度が低下する傾向にあると共に、旋回流による分散処理と比較して樹脂未溶解物が多く残る傾向にある。

【００５６】

そのため、ステップＳ３において行う第１の分散処理は、いかにバインダ樹脂にダメージを与えず、均一に溶剤に溶解させるかが重要となる。そのため本実施形態では、第１の分散処理としては、旋回流による分散処理により行う。旋回流による分散処理により第１被処理液を行うことにより、樹脂未溶解物が発生せず、最終的に得られたセラミックスラリーをシート化して得られるグリーンシートのシート特性（表面平滑性、シート強度）が向上する。

【００５７】

旋回流による分散処理は、例えば、図３（ａ）に示す分散機５０を用いて行われる。分散機５０は円筒形の撹拌槽５１と撹拌槽５１と同心であるシャフト５２と円筒形の回転羽根５３とを有する。シャフト５２と回転羽根５３はアーム５７で接続されており、撹拌槽と回転羽根の間には幅ｔの隙間５８がある。これにより、回転羽根５３が回転することで幅ｔを有するドーナツ状の隙間５８に旋回流が生じる。なお、回転羽根５３あるいは撹拌槽５１は、複数の小穴や溝やスリットなどの加工がなされた構造であってもよい。また、回転羽根および撹拌槽の形状は限定されない。

【００５８】

旋回流の剪断速度は、好ましくは１５０００（１／ｓｅｃ）以上、より好ましくは２５０００～１０００００（１／ｓｅｃ）である。旋回流の剪断速度が低すぎると分散性が低下する傾向にある。剪断速度の上限としては、剪断速度を上げた場合であっても塗料物性はさほど変化しないため、装置への負荷や装置の制限的な点から実用的には１０００００（1/ｓ）程度となる。

【００５９】

なお、旋回流の剪断速度は次式（２）によって定義される。

剪断速度（１／ｓ）＝周速（ｍ／ｓ）／ｔ（ｍｍ）・・・（２）

（２）式中の、ｔは、図３（ａ）に示す分散機における隙間５８の幅ｔである。

【００６０】

図３（ａ）に示す分散機を用いる場合は、隙間５８の幅ｔは好ましくは０．１～５．０ｍ、より好ましくは０．１～２．０ｍｍであり、周速は好ましくは１０～１００ｍ／ｓ、より好ましくは３０～１００ｍ／ｓである。分散機の形状は回転型であって旋回流による剪断によるものが好ましい。この構造をとることによって、剪断力を発生させるために外部から圧力を加える必要がないため、剪断力発生のために生じる圧力差による過剰分散を防ぐことが可能となる。

【００６１】

図３（ａ）および（ｂ）に示す分散機において、撹拌槽５１と回転羽根５３との隙間５８が分散部となり、旋回流による剪断力が流体に作用する。

【００６２】

分散部での滞留時間は、好ましくは０．２分以上、より好ましくは０．２～１分である。バインダ樹脂の分散が不十分であり、長すぎても、分散性の向上はわずかであり製造効率が悪くなる。

【００６３】

（第２の分散処理工程）

図２に示すように、まず、ステップＳ４にて、少なくともセラミック粉末と第２溶剤とを含む第２被処理液を準備する。第２被処理液には、他に可塑剤、分散剤、バインダ樹脂、第１分散処理液の一部などが含まれてもよい。

【００６４】

セラミック粉末の重量割合は、第２被処理液１００重量部に対して、３０～７０重量部、より好ましくは４０～６５重量部である。これにより、分散性の良好な第２分散溶液を得ることができる。

【００６５】

第２溶剤としては、特に限定されず、たとえばアルコール系溶剤、ケトン系溶剤、芳香族系溶剤、脂肪族溶剤などの有機溶剤が用いられる。本実施形態では、第２溶剤としては、好ましくは、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤とを含み、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤との合計質量を１００重量部として、芳香族系溶剤が、１０～２０重量部含まれる。

【００６６】

第２溶剤の重量割合は、第２被処理液１００重量部に対して、好ましくは３０～７０重量部、より好ましくは４０～６５重量％である。これにより、分散性の良好な第２分散溶液を得ることができる。

【００６７】

第２被処理液１００重量部に対して、可塑剤の重量割合は、好ましくは０～３重量部、分散剤の重量割合は、好ましくは０．１～５重量部である。

【００６８】

また、第２被処理液は、バインダ樹脂を含んでもよい。バインダ樹脂としては、特に限定されず、第１被処理液に含まれるバインダ樹脂と同じであってもよいし、異なっていてもよい。また、第２被処理液は、第１分散処理液の一部を添加することで、バインダ樹脂を含んでもよい。第２被処理液中に、少量のバインダ樹脂が混合されていることで分散の安定性が向上する。

【００６９】

第２被処理液中に含まれるバインダ樹脂の重量割合は、セラミック粉末１００重量部に対して、好ましくは０～１０重量部である。第２被処理液中に含まれるバインダ樹脂の含有量は、セラミックスラリーが最終的に含有するバインダ樹脂の含有量１００重量部に対して、好ましくは２０重量部以下である。

【００７０】

また、第１分散処理液の一部を添加することで、バインダ樹脂を添加する場合、第１分散処理液の添加割合は、第２被処理液１００重量部に対して、好ましくは０～２０重量部である。また、第２被処理液中に含まれる第１分散処理液の含有量は、セラミックスラリーが最終的に含有する第１分散処理液１００重量部に対して、好ましくは２０重量部以下である。

【００７１】

ステップＳ４では、第２被処理液に対して第２の分散処理を施し、第２分散溶液を得る。

第２の分散処理としては、特に限定されないが、媒体型分散による分散処理、旋回流による分散処理、あるいは高圧分散による分散処理であり、好ましくは、媒体型分散による分散処理である。

【００７２】

第２分散処理工程における媒体型分散は、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、アトライター、ペイントシェーカー（バスケットミル）などの分散機による分散が挙げられる。

【００７３】

なお、媒体型分散による分散処理の条件としては、特に限定されないが、例えば、分散に用いられるメディアは装置の容量の３０～９０体積％であり、メディアの直径は好ましくは０．０１～３．０ｍｍである。これにより、セラミック粉体にダメージを与えること

なく、セラミック粉体を微細化することができ、メディアとスラリーの分離も容易となり、分散性に優れた第２分散溶液が得られる。

【００７４】

媒体型分散による分散処理は、他の分散処理に比べセラミックス粉体の二次粒子などの粗大粒子を効率よく解砕できるため、特に第２分散処理工程に適している。

【００７５】

第２の分散工程における旋回流による分散は、第１の分散工程における旋回流分散の条件と同じ範囲で行うことができる。ただし、第１の分散工程と全く同じ設定で行う必要はなく、旋回流分散の好ましい条件の範囲内において、適宜設定を選択することができる。

【００７６】

第２分散処理工程における高圧分散を行う装置には、例えば、たとえば図４（ａ）に示すように、処理液を所定の流路に通して、処理部（ジェネレーター）で衝突部４０に衝突させて分散処理を行う衝突型の装置や、衝突せず直管だけの貫通型ジェネレーター式の装置（図示せず）がある。

【００７７】

なお、処理部は、衝突型であれば少ない処理時間で済むため好ましいが、設備が高価になってしまう。衝突しない貫通型ジェネレーターを使った場合には処理時間は掛かるが、粗大粒の詰まりがなく、洗浄性も高く、第２の分散処理工程には適している。

【００７８】

図４（ａ）に示す分散機を用いる場合は、処理液を処理部から衝突部４０に衝突させる際の圧力としては、好ましくは５０～２００ＭＰａであり、処理回数は、３～５パス処理である。なお、圧力が高すぎると、セラミック粉末の結晶性が低下する傾向にある。

【００７９】

なお、第２の分散工程後の主成分粉体の粒径は好ましくは０．０１～１．０μｍ、より好ましくは０．０５～０．３μｍである。これにより、セラミック粉末の結晶性を低下させることなく、分散性に優れたセラミックスラリーを得ることができる。さらに、得られたセラミックスラリーをシート化した際には、平滑性に優れたグリーンシートが得られる。

【００８０】

（第３の分散処理工程）

次に、ステップＳ６として、第２の分散処理工程（Ｓ５）で得られた第２分散溶液に、第１の分散処理工程（Ｓ３）で得られた第１分散溶液を所定量添加し、第３の分散処理により分散処理を施す。

【００８１】

本実施形態では、図２に示すように、第２の分散工程後の第２分散溶液に所定量の第１分散溶液を添加し第３の分散処理を施すことにより、樹脂未溶解物の生成を抑制でき、セラミック粉末を一粒子単位に分散させることができる。

【００８２】

ステップＳ６において、第２分散溶液に添加する第１分散溶液の添加量は、目的とするセラミックスラリーの用途に応じて決定されるが、本実施形態においては、第２分散溶液全体１００重量部に対して、第１分散溶液の添加割合は、好ましくは３０～１５０重量部である。

【００８３】

ステップＳ６で第２分散溶液に添加する前の第１分散溶液に対し、ステップＳ３の後、フィルタリング工程を設けておいてもよい。第１分散溶液をフィルタリングすることで、わずかに発生した樹脂未溶解物も除去することが可能となるため、シート特性をより向上させることができる。

【００８４】

第３の分散工程では、全体スラリーにおける各成物の分散性と分散安定性を促進する。本実施形態においては得られるスラリーの光沢度が最大となるまで分散処理する。

【００８５】
本実施形態では、第３の分散処理は、旋回流による分散処理、または媒体型分散による分散処理により行う。高圧分散により分散処理を行うと、セラミックスラリーにおいてセラミック粉末の結晶性が低下したり、バインダ樹脂のダメージによりシート強度が低下する傾向にあるため、好ましくない。なお、第３の分散処理としてより好ましくは旋回流による分散処理である。
【００８６】
第３の分散工程における旋回流による分散は、第１の分散工程における旋回流分散の条件と同じ範囲で行うことができる。ただし、第１の分散工程と全く同じ設定で行う必要はなく、旋回流による分散処理の好ましい条件の範囲内において、適宜設定を選択することができる。
【００８７】
第３の分散工程における媒体型分散は、第２の分散工程における媒体型分散処理の条件と同じ範囲で行うことができる。ただし、第２の分散工程と全く同じ設定で行う必要はなく、媒体型分散処理の好ましい条件の範囲内において、適宜設定を選択することができる。特に、処理時間については第２の分散工程よりも長く設定することが好ましい。好ましくは、５～１５時間である。
【００８８】
内部電極層１２ａの形成
図１の内部電極層１２は、図５ｂに示す内部電極パターン層１２ａを焼成して得られる。本発明における内部電極パターン層１２ａに含有される導電材は特に限定されないが、誘電体層１０の構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、ＮｉまたはＮｉ合金が好ましい。Ｎｉ合金としては、Ｍｎ，Ｃｒ，ＣｏおよびＡｌから選択される１種以上の元素とＮｉとの合金が好ましく、合金中のＮｉ含有量は９５重量％以上であることが好ましい。
【００８９】
内部電極パターン層１２ａは、内部電極層用ペーストを、所定のパターン状に成形することにより得られる。内部電極層用ペーストは、導電性粉末、溶剤、分散剤、可塑剤、バインダ、添加物粉末などを、ボールミルなどで混練し、スラリー化することによって得られる。
【００９０】
次に、図５ｂに示すように、支持シート２０上に形成されたグリーンシート１０ａの表面に、内部電極層用ペーストを所定のパターンに塗布して、内部電極パターン層１２ａを形成する。内部電極パターン層１２ａは、焼成後に図１に示す内部電極層１２となる。
【００９１】
図５ｂの内部電極パターン層１２ａの形成方法は、層を均一に形成できる方法であれば特に限定されず、たとえば電極層用ペーストを用いたスクリーン印刷法あるいはグラビア印刷法などの厚膜形成方法、あるいは蒸着、スパッタリングなどの薄膜法が例示される。
【００９２】
図５ｃに示すように、内部電極パターン層１２ａが形成されたグリーンシート１０ａを支持シート２０から剥がして順次積層して積層体２４を形成する。このグリーンシートは、図１ に示す誘電体層１０となる部分であり、内部電極層１２となる電極膜と共に交互に積層され、その後に切断され、積層体チップとなり、脱バインダ処理および焼成処理されて、コンデンサ素体本体４となる。
【００９３】
外部電極の形成
このようにして得られたコンデンサ素子本体４には、サンドブラスト等にて端面研磨を施し、外部電極用ペーストを焼きつけて外部電極６，８が形成される。外部電極６および８に含有される導電材は特に限定されないが、本発明では安価なＮｉ，Ｃｕや、これらの合金を用いることができる。

【００９４】
そして、必要に応じ、外部電極６，８上にめっき等を行うことによりパッド層を形成する。なお、外部電極用ペーストは、上記した内部電極パターン層用ペーストと同様にして調製すればよい。
【００９５】
各誘電体層１０の厚みは、本発明に係る実施形態では、好ましくは２μｍ以下、さら好ましくは１μｍ以下に薄層化される。上記のとおり、本発明の実施形態に係るグリーンシートの製造方法によれば、シートの表面粗さが層間厚みに比べて非常に小さくなるまで低下するため、層間厚みを小さく（薄層化）することができ、積層セラミックコンデンサなどの電子部品を、より多層化・小型化することができる。
【００９６】
本発明に係る方法により製造された積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。
【００９７】
なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。
【００９８】
また、本発明に係るセラミックスラリーを用いて製造される積層セラミック部品としては、積層セラミックコンデンサに限らず、インダクタ、バリスタなどが例示される。
【００９９】
なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々に改変することができる。たとえば、本発明は、積層セラミックコンデンサに限らず、誘電体層を有する電子部品であれば何でも良い。
【実施例】
【０１００】
以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されない。
【０１０１】
試料１
（第１の分散処理工程）
まず、第１被処理液を準備した。第１分散溶液は、以下のように作製した。すなわち、バインダ樹脂と、第１溶剤とを混合し、さらに必要に応じて可塑剤などを添加して作製した。なお、第１被処理液はセラミック粉末を含まない。
【０１０２】
バインダ樹脂としては、重合度が１４００のポリビニルブチラール樹脂を用い、その添加量は、第１被処理液１００重量部に対して、１０重量部であった。
【０１０３】
また、第１溶剤としては、エタノール／１－プロパノール／キシレンから成る溶剤を用い、その添加量は、第１被処理液１００重量部に対して、８５重量部であった。各種溶剤の含有割合は、第１溶剤中にエタノールが４５重量部、１－プロパノールが４５重量部、キシレンが１０重量部であった。
【０１０４】
また、可塑剤としては、フタル酸ジオクチル（ＤＯＰ）を用い、その添加量は第１被処理液１００重量部に対して、５重量部であった。
【０１０５】
次に、第１被処理液に対して旋回流により第１の分散処理を施し、第１分散溶液を得た。
【０１０６】
旋回流による分散処理の条件としては、図３（a）に示す装置を用い、周速５０ｍ／ｓ、クリアランス２ｍｍ、せん断速度２５０００（１／ｓ）、および分散部での滞留時間０

．２５分となるように設定した。以下、旋回流による分散処理において同じである。
【０１０７】
（第２の分散処理工程）
次に、第２被処理液を準備した。第２被処理液は、以下のようにして作製した。すなわち、セラミック粉末と、第２溶剤とを混合し、さらに必要に応じてバインダ樹脂や分散剤や第１被処理液などを添加し作製した。
【０１０８】
セラミック粉末としては、平均粒径０．２μｍの$BaTiO_3$、$MgCO_3$、$MnCO_3$，（Ｂａ,Ｃａ）SiO_3および希土類化合物を用い、その添加量は、第２被処理液１００重量部に対して、５０重量部であった。
【０１０９】
また、第２溶剤としては、エタノール／１－プロパノール／キシレンから成る溶剤を用い、その添加量は、第２分散溶液１００重量部に対して、５０重量部であった。各種溶剤の含有割合は、第２溶剤中にエタノールが４５重量％、プロパノールが４５重量％、キシレンが１０重量％であった。
【０１１０】
また、分散剤の添加量は第２被処理液１００重量部に対して、５重量部であった。
【０１１１】
なお、第２被処理溶液は必要に応じてバインダ樹脂や第１分散溶液の一部を含んでもよいが、試料１ではいずれも含まないものとした。
【０１１２】
次に、第２被処理液に対して媒体型分散処理による第２の分散処理を施し、第２分散溶液を得た。
【０１１３】
媒体型分散処理の条件としては、ボールミルを用い、メディア径φ２ｍｍ、回転速度４５ｒｐｍ、および処理時間３時間となるように設定した。
【０１１４】
（第３の分散処理工程）
次に、セラミックスラリーを準備した。セラミックスラリーは、以下のようにして作製した。すなわち、第２分散処理工程で得られた第２分散溶液に、第１分散処理工程で得られた第１分散溶液を添加・混合し、旋回流により第３の分散処理を行い作製した。
【０１１５】
第１分散溶液の添加量は、第２分散処理溶液１００重量部に対して、５０重量部であった。
【０１１６】
第３の分散処理は、旋回流による分散処理とした。旋回流による分散処理の条件としては、周速５０ｍ／ｓ、クリアランス２ｍｍ、せん断速度２５０００／ｓ、および分散部での滞留時間０．２５分となるように設定した。
【０１１７】
上記の工程を経て、セラミックスラリー（グリーンシート用塗料）を得た。
【０１１８】
（グリーンシートの形成）
作製されたセラミックスラリーをドクターブレードよって、ＰＥＴフィルム上に乾燥後の厚みが１．０μｍとなるように塗布し、グリーンシート１０ａを形成した。次に、ＰＥＴフィルム上に形成されたグリーンシート１０ａを、乾燥炉内に連続的に送り込み、グリーンシート１０ａに含まれる溶剤を乾燥させた。乾燥時の温度は７５℃で、乾燥時間は１分間であった。
【０１１９】
（内部電極層用ペーストの調製）
次に、０．２μｍのＮｉ粒子と、ジヒドロターピネオール、エチルセルロース樹脂、Ｄ

ＯＰとを、３本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極層用ペーストを得た。

【０１２０】

（積層セラミックコンデンサの作製）

上記にて調製した各ペーストを用い、以下のようにして、図１に示される積層セラミックコンデンサ１を製造した。

【０１２１】

まず、得られた誘電体層用ペーストを用いてＰＥＴフィルム上にグリーンシートを形成した。この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、ＰＥＴフィルムからシートを剥離した。次いで、これらのグリーンシートと保護用グリーンシート（内部電極層用ペーストを印刷しないもの）とを積層、圧着して、積層体を得た。

【０１２２】

次に、この積層体を所定の寸法に切断して、セラミックグリーンチップを得た。次に、セラミックグリーンチップを加熱して、脱バインダ処理した。次に、セラミックグリーンチップを、１０００℃～１４００℃で焼成して、焼結体を得た。次に、焼結体における誘電体層を再酸化するために、焼結体を加熱した。再酸化処理した焼成体に、端子電極を形成し、積層セラミックコンデンサを得た。

【０１２３】

得られた積層セラミックコンデンサのサイズは、１．６ｍｍ×０．８ｍｍ×０．８ｍｍであり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は１００であり、１層あたりの誘電体層の厚み（層間厚み）は０．８０～０．８５μｍ、内部電極層の厚みは０．７０～０．７５μｍであった。

【０１２４】

試料２

試料２においては、第１の分散処理として、媒体型分散による分散処理とした以外は、試料１と同様の条件で、試料２の積層セラミックコンデンサを作製した。なお、媒体型分散による分散処理の条件としては、メディア径φ２ｍｍ、回転速度４５ｒｐｍ、および処理時間１０時間となるように設定した。

【０１２５】

試料３

試料３においては、第１の分散処理として、高圧分散による分散処理とした以外は、試料１と同様の条件で、試料３の積層セラミックコンデンサを作製した。なお、高圧分散による分散処理の条件としては、高圧ホモジナイザーを用い、圧力１００ＭＰａおよび処理回数５回となるように設定した。

【０１２６】

試料４

試料４においては、第１の分散処理に代え、撹拌機による撹拌・混合処理をした以外は、試料１と同様の条件で、試料４の積層セラミックコンデンサを作製した。なお、撹拌機による撹拌処理の条件としては、回転数５００ｒｐｍ、せん断速度９２（１／ｓ）、および処理時間１時間となるように設定した。

【０１２７】

試料５

試料５においては、第１の分散処理に代え、撹拌機による撹拌・混合処理をした以外は、試料１と同様の条件で、試料５の積層セラミックコンデンサを作製した。なお、撹拌機による撹拌処理の条件としては、回転数１０００ｒｐｍおよびせん断速度１８３（１／ｓ）となるように設定した。

【０１２８】

試料６

試料６においては、第１の分散処理に代え、５０℃に加熱しながら撹拌処理をした以外は、試料１と同様の条件で、試料６の積層セラミックコンデンサを作製した。なお、撹拌処理の条件としては、５０℃に加熱しながら撹拌処理をした以外は、試料４と同様の条件

であった。

【０１２９】

試料７

試料７においては、第２の分散処理に代え、撹拌処理をした以外は、試料１と同様の条件で、試料７の積層セラミックコンデンサを作製した。なお、撹拌処理の条件としては、回転数１０００ｒｐｍ、せん断速度１８３（１／ｓ）および処理時間３時間となるように設定した。

【０１３０】

試料８

試料８においては、第３の分散処理に代え、撹拌処理をした以外は、試料１と同様の条件で、試料８の積層セラミックコンデンサを作製した。なお、撹拌処理の条件としては、試料７と同様の条件であった。

【０１３１】

試料９

試料９においては、第１の分散処理、第２の分散処理および第３の分散処理をまとめて、旋回流による分散処理によって全ての原料を一括分散処理した以外は、試料１と同様の条件で、試料９の積層セラミックコンデンサを作製した。なお、旋回流による分散処理の条件としては、周速５０ｍ／ｓ、クリアランス２ｍｍ、せん断速度２５０００（１／ｓ）、および分散部での滞留時間０．２５分となるように設定した。

【０１３２】

（評価）

（未溶解物の残留量）

試料１～９において得られる積層セラミックコンデンサの製造過程おいて、第１の分散処理工程で得られた第１分散溶液中に含まれる樹脂未溶解物の残留量を測定し、評価した。未溶解物の残留量の測定は、パーティクルカウンター（ＲＩＯＮ製、計数器：ＫＬ－１１、検出器：ＫＳ－２８、シリンジサンプラー：ＫＺ３０Ｗ１）を用いて、測定条件として、流速１０ｍｌ／ｍｉｎ、測定量１０ｍｌとし、３回の繰り返し処理を行ったときの未溶解物の残留量を測定した。１μｍ以上の未溶解物の個数が１０００以下、１０μｍ以下の未溶解物の個数が２００以下、２０μｍ以下の未溶解物の個数が１００以下の場合を良好（○）とし、未溶解物の残留が上記所定量より多い場合は不良（×）と判定した。結果を表１に示す。未溶解物の残留が上記所定量より多く判定が不良の場合、シート化した際にピンホールが発生し、チップ化した際のショート不良率に悪影響を及ぼす。

【０１３３】

（粘度経時上昇率）

試料１～９において得られる積層セラミックコンデンサの製造過程おいて、セラミックスラリーの状態で、７日間経過後の粘度の上昇率を粘度経時上昇率として評価した。粘度の測定としては、東機産業製のＢ型粘度計を用い、２５℃において、周速６０ｒｐｍとして、初期の粘度ρ_1および７日間経過後の粘度ρ_2を測定した。得られた粘度の値から、粘度経時上昇率Δρを、式［$\Delta\rho=(\rho_2-\rho_1)\times100/\rho_1$］より算出した。結果を表１に示す。粘度経時上昇率が高い場合は、分散性が十分でなく、光沢度の低下などシート特性に悪影響を及ぼす。本実施例では、粘度経時上昇率Δρが、好ましくは１３％以下である場合を良好とし、より好ましくは１０％以下、さらに好ましくは５％以下である。

【０１３４】

（ピンホール発生率）

試料１～９において得られる積層セラミックコンデンサの製造過程おいて、グリーンシートの段階でのピンホール発生率を評価した。ピンホール発生率は、グリーンシートのサンプル１００個に対して測定した。測定では、光学顕微鏡を用いて、グリーンシートを形成した際の$1m^2$の範囲内でのピンホールの個数を確認した。グリーンシート$1m^2$あたりのピンホールの個数を、ピンホール発生率とした。結果を表１に示す。本実施例で

は、ピンホール発生率が、好ましくは０個／ｍ^2　である場合を良好とした。

【０１３５】

（光沢度）

試料１～９において得られる積層セラミックコンデンサの製造過程おいて、グリーンシートの段階での光沢度を評価した。光沢度は、グリーンシートのサンプル１００個に対して測定した。測定では、日本電色製の光沢度計（ＶＧ２０００）を用いて、屈折率１．５６７のガラス表面において、入射角６０℃の反射率１０％を光沢度１００％として測定した（図６（Ａ））。結果を表１に示す。本実施例では、光沢度が、好ましくは６０％以上である場合を良好とし、さらに好ましくは８０％以上、特に好ましくは８５％以上である。光沢度が所定量より小さい場合、チップ化した際のショート不良率に悪影響を及ぼす。

【０１３６】

（シート強度）

また、試料１～９において得られる積層セラミックコンデンサの製造過程おいて、グリーンシートの段階でのシート強度を評価した。シート強度は、グリーンシートのサンプル１００個に対して測定した。測定では、グリーンシートを、図６（Ｂ）に示す引っ張り試験機６４のロードセル６５を用いて垂直に引き上げ、グリーンシートが破断した時に、ロードセル６５にかかる応力を測定し、測定サンプル中の最大の応力を１００とした場合の相対的な値をシートの強度とした。なお、このときのサンプルとしてのグリーンシートは、幅：１０ｍｍ、長さ：４０ｍｍ、厚み１μｍの短冊状とし、上下治具の間隔は１０ｍｍ、治具の伸張速度は８ｍｍ／ｓｅｃとした。結果を表１に示す。本実施例では、シート強度が、好ましくは７２％以上である場合を良好とし、より好ましくは８０％以上、さらに好ましくは９０％以上、特に好ましくは１００％以上である。

【０１３７】

（ショート不良率）

また、試料１～９において得られる積層セラミックコンデンサの特性評価として、ショート不良特性を評価した。ショート不良率は、積層セラミックコンデンサのサンプル１００個に対して測定した。測定では、絶縁抵抗計（ＨＥＷＬＥＴＴ　ＰＡＣＫＡＲＤ社製Ｅ２３７７Ａ）を使用した。測定においては、各サンプルの抵抗値を測定し、抵抗値が１０ｋΩ以下になったサンプルを、ショート不良サンプルとした。全測定サンプルに対する、ショート不良を起こしたサンプルの比率を、ショート不良率とした。結果を表１に示す。本実施例では、ショート不良率が、好ましくは１０％以下である場合を良好とし、さらに好ましくは６％以下、特に好ましくは４％以下である。

【０１３８】

【表１】

表1

試料No.	第1の分散工程 (S3)	第2の分散工程 (S5)	第3の分散工程 (S6)	第1分散溶液 未溶解物の残留量評価	塗料物性 粘度経時上昇率%	シート化(1μm) ピンホール 個/m^2	シート化(1μm) 光沢度 %	シート化(1μm) シート強度 %	チップ化 ショート不良 %
1	旋回流分散	媒体型分散	旋回流分散	○	3	0	90	110	3
2	*媒体型分散*	媒体型分散	旋回流分散	×	10	*2*	70	70	*20*
3	*高圧分散*	媒体型分散	旋回流分散	×	13	*2*	72	*69*	*18*
4	*撹拌(分散なし) 500 rpm*	媒体型分散	旋回流分散	×	*15*	*2*	60	*60*	*25*
5	*撹拌(分散なし) 1000 rpm*	媒体型分散	旋回流分散	×	*14*	*2*	65	*65*	*23*
6	*加熱撹拌(分散なし)*	媒体型分散	旋回流分散	×	*14*	*2*	65	*65*	*23*
7	旋回流分散	*撹拌(分散なし)*	旋回流分散	×	*20*	0	75	75	*25*
8	旋回流分散	媒体型分散	*撹拌(分散なし)*	×	*25*	0	*50*	75	*30*
9	*一括分散(旋回流分散)*			×	*20*	*1*	65	80	*13*

【０１３９】

表１に示すように、第１の分散処理が旋回流による分散処理ある試料１では、樹脂未溶解物の残留量、粘度経時変化率、ピンホール発生率、光沢度、シート強度の何れの特性も好ましい範囲内であった。しかも、ショート不良率も良好な結果を示している。

【０１４０】

一方、第１の分散処理が、旋回流による分散処理以外の分散処理、あるいは撹拌機による混合・撹拌処理である試料２～６においては、樹脂未溶解物の残留量は何れも好ましい範囲から外れ、粘度経時変化率、ピンホール発生率、光沢度、シート強度の何れかの特性が好ましい範囲内になく、しかも、ショート不良率も試料１に比べ高い結果を示している。

【０１４１】

なお、旋回流による分散処理を行った場合（試料１）の方が、高圧分散処理を行った場合（試料３）に比べて未溶解物生成を有効に防止できる理由としては、剪断力を継続的に付与できる旋回流による分散処理の方が、圧力を瞬時的に付与する高圧分散処理に比べ、未溶解物生成に対して防止効果があるためと考えられる。

【０１４２】
また、第１の分散処理が旋回流による分散処理であっても、第２の分散処理または第３の分散処理が、分散処理ではなく撹拌機による混合・撹拌処理である試料７および８においても、樹脂未溶解物の残留量は何れも好ましい範囲から外れ、粘度経時変化率、ピンホール発生率、光沢度、シート強度の何れかの特性が好ましい範囲内になく、しかも、ショート不良率も試料１に比べ高い結果を示している。
【０１４３】
また、旋回流による分散処理であっても、第１の分散処理、第２の分散処理および第３の分散処理をまとめて一括分散処理した試料９では、樹脂未溶解物の残留量は何れも好ましい範囲から外れ、粘度経時変化率およびピンホール発生率が好ましい範囲内になく、しかも、ショート不良も試料１に比べ、高い結果を示している。
【０１４４】
試料２０～２５
試料２０および２１では、グリーンシートの厚さを変えた以外は、試料１と同様にして、積層セラミックコンデンサの試料２０および２１を作製し、同様な評価を行った。また、試料２２および２３では、グリーンシートの厚さを変えた以外は、試料２と同様にして、積層セラミックコンデンサの試料２２および２３を作製し、同様な評価を行った。さらに、試料２４および２５では、グリーンシートの厚さを変えた以外は、試料３と同様にして、積層セラミックコンデンサの試料２４および２５を作製し、同様な評価を行った。結果を表２に示す。
【０１４５】
【表２】

表2

試料No.	第1の分散工程(S3)	シート化			チップ化
		シート厚み μm	ピンホール 個/m^2	光沢度 %	ショート不良 %
1	旋回流分散	1	0	90	3
20	旋回流分散	2	0	100	0
21	旋回流分散	5	0	110	0
2	*媒体型分散*	1	***2***	70	***20***
22	*媒体型分散*	2	1	80	***11***
23	*媒体型分散*	5	0	85	0
3	*高圧分散*	1	***2***	72	***18***
24	*高圧分散*	2	1	81	***11***
25	*高圧分散*	5	0	86	0

【０１４６】
表２に示すグリーンシート厚みとショート不良率との関係を図７に示す。図７に示すように、実施例に係る試料１および試料２０および２１では、各グリーンシート厚さが薄くなっても、ショート不良率が増大しないのに対して、比較例に係る試料２および試料２２および２３と試料３および試料２４および２５では、各グリーンシート厚さが薄くなるにしたがい、ショート不良率が増大する。本願発明では、グリーンシート厚さが薄くなっても効果があることが確認できた。
【０１４７】
試料３０～３８
第２の分散処理と第３の分散処理において、旋回流による分散、媒体型分散、高圧分散のいずれかの分散処理を表３のように組み合わせた以外は、試料１と同様にして積層セラミックコンデンサ試料３０～３８を作製し、同様の評価を行った。また、結果を表３に示す。

【０１４８】
なお、第３の分散処理としての媒体型分散の条件としては、第１の分散処理とした場合と同じである。また、第２の分散処理と第３の分散処理としての旋回流分散および高圧分散処理の条件は、いずれも第１の分散処理とした場合と同じである。
【０１４９】

【表３】

表3

試料No.	第1の分散工程 (S3)	第2の分散工程 (S5)	第3の分散工程 (S6)	塗料物性	シート化(1μm)			チップ化
				粘度経時上昇率%	ピンホール 個/m^2	光沢度 %	シート強度 %	ショート不良 %
1	旋回流分散	媒体型分散	旋回流分散	3	0	90	110	3
30	旋回流分散	媒体型分散	媒体型分散	5	0	85	100	5
31	旋回流分散	媒体型分散	***高圧分散***	10	0	70	***70***	***20***
32	旋回流分散	旋回流分散	旋回流分散	8	0	70	80	5
33	旋回流分散	旋回流分散	媒体型分散	10	0	65	80	6
34	旋回流分散	旋回流分散	***高圧分散***	12	0	68	***70***	***19***
35	旋回流分散	高圧分散	旋回流分散	11	0	73	80	9
36	旋回流分散	高圧分散	媒体型分散	13	0	71	72	10
37	旋回流分散	高圧分散	***高圧分散***	10	0	***50***	***65***	***25***

【０１５０】

表３に示すように、第３の分散処理が旋回流による分散処理または媒体型分散による分散処理とした試料１、３０、３２、３３、３５および３６では、樹脂未溶解物の残留量、

粘度経時変化率、ピンホール発生率、光沢度、シート強度の何れの特性も好ましい範囲内であった。しかも、ショート不良率も良好な結果を示している。

【０１５１】

一方、第３の分散処理が、高圧分散による分散処理である試料３１、３４、および３７においては、樹脂未溶解物の残留量は何れも好ましい範囲から外れ、粘度経時変化率、ピンホール発生率、光沢度、シート強度の何れかの特性が好ましい範囲内になく、しかも、ショート不良率も試料１等に比べ高い結果を示している。

【０１５２】

さらに、第２の分散処理として、媒体型分散による分散処理とした試料１および３０では、特に有効に経時変化に伴う粘度の上昇を防止することが可能になり、シート強度を高め、ショート不良を有効に防止できることが確認された。

【０１５３】

試料４０～４５

試料４０および４１では、旋回流による第１の分散処理において、周速を表４のように変更することでせん断速度を変えた以外は、試料１と同様にして積層セラミックコンデンサ試料４０および４１を作製し同様の評価を行った。また、試料４２では、旋回流による第１の分散処理において、周速およびクリアランスを表４のように変更することでせん断速度を変えた以外は、試料１と同様にして積層セラミックコンデンサ試料４２を作製し同様の評価を行った。また、試料４３～４５では、旋回流による第１の分散処理において、表４のように分散部における滞留時間を変えた以外は、試料１と同様にして積層セラミックコンデンサ試料４３～４５を作製し同様の評価を行った。結果を表４に示す。

【０１５４】

【表４】

表4

試料No.	分散機条件				第1分散溶液	塗料物性	シート化(1μm)			チップ化
	周速 m/s	クリアランス mm	剪断速度 1/s	滞留時間 min	未溶解物の残留量評価	粘度経時上昇率%	ピンホール 個/m^2	光沢度 %	シート強度 %	ショート不良 %
40	30	2	15000	0.25	○	7	0	85	95	6
1	50	2	25000	0.25	○	3	0	90	110	3
41	100	2	50000	0.25	○	5	0	90	110	2
42	100	1	100000	0.25	○	5	0	90	110	3
43	50	2	25000	0.2	○	5	0	82	100	4
44	50	2	25000	0.5	○	5	0	90	110	2
45	50	2	25000	1	○	5	0	91	110	3

【０１５５】

表４に示すように、旋回流による第１の分散処理において、せん断速度および分散部における滞留時間を変更した場合でも、粘度経時変化率、ピンホール発生率、光沢度、シート強度の何れの特性も好ましい範囲内であった。しかも、ショート不良率も良好な結果を示している。

【０１５６】

試料５０および５１

試料５０では、最終的にセラミックスラリーに含まれることとなるバインダ樹脂１００重量％に対して１０重量％のバインダ樹脂を、第２被処理液に含ませて第２の分散処理を行った以外は、試料１と同様にして積層セラミックコンデンサを作製し同様の評価を行った。また、試料５１では、最終的にセラミックスラリーに含まれることとなる第１分散溶液１００重量％のうちの１０重量％の第１分散溶液を、第２被処理液に含ませて第２の分散処理を行った以外は、試料１と同様にして積層セラミックコンデンサを作製し同様の評価を行った。結果を表５に示す。

【０１５７】

【表５】

表5

試料 No.	第2被処理液	塗料物性	シート化（1μm）			チップ化
		粘度経時上昇率%	ピンホール 個/m^2	光沢度 %	シート強度 %	ショート不良 %
1	バインダ樹脂を含まない	3	0	90	110	3
50	バインダ樹脂を含む	5	0	88	100	5
51	第1分散溶液を含む	3	0	91	110	3

【０１５８】

表５に示すように、第２被処理液として、バインダ樹脂を含ませた試料５０でも、粘度経時変化率、ピンホール発生率、光沢度、シート強度の何れの特性も好ましい範囲内であった。しかも、ショート不良率も良好な結果を示している。

【０１５９】

また、第２被処理液として、第１分散溶液の一部を含ませた試料５１でも、粘度経時変化率、ピンホール発生率、光沢度、シート強度の何れの特性も好ましい範囲内であった。しかも、ショート不良率も良好な結果を示している。

【０１６０】

このことから、本発明においては、最終的にセラミックスラリーに含まれることとなるバインダ樹脂の一部、または、第１の分散処理で得られた第１分散溶液の一部を、第２被処理液に含ませた場合であっても、本発明の範囲内であれば問題ないことが確認された。

【符号の説明】

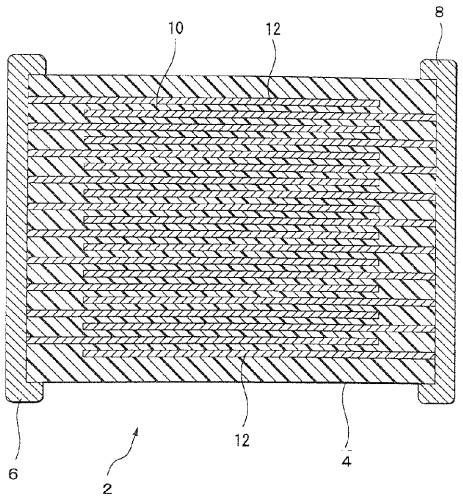
【０１６１】

２…　積層セラミックコンデンサ
４…　コンデンサ素子本体
６、８…　外部電極
１０…　誘電体層
１０ａ…　内側グリーンシート
１１ａ…　外側グリーンシート
１２…　内部電極層
１２ａ…　内部電極パターン層
２０…　支持シート
２４…　積層体
４０…　衝突部
４１…　撹拌機
４２…回転羽根
５０…　分散機
５１…　撹拌槽
５２…　シャフト
５３…　回転羽根
５７…　アーム
５８…　隙間

６１…　受光器
６２…　光源
６３…　測定物（グリーンシート）
６４…　引っ張り試験機
６５…　ロードセル
６６…　測定物（グリーンシート）

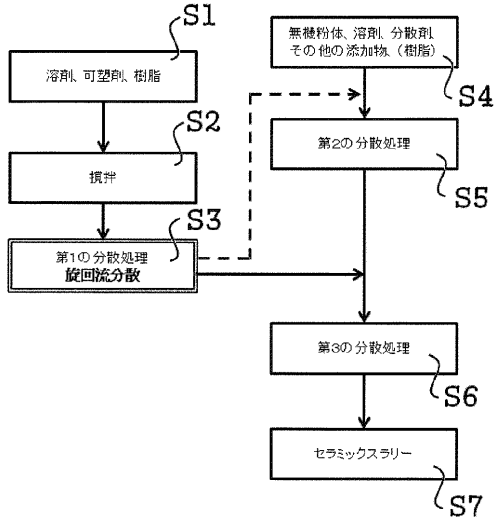
【図１】

図１



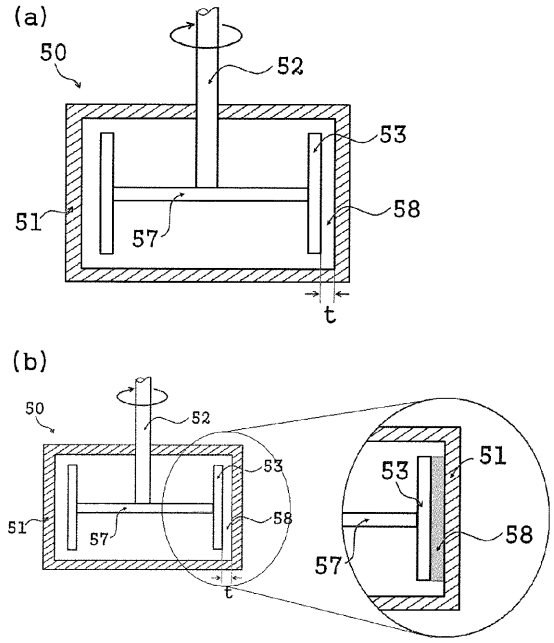
【図２】

図２



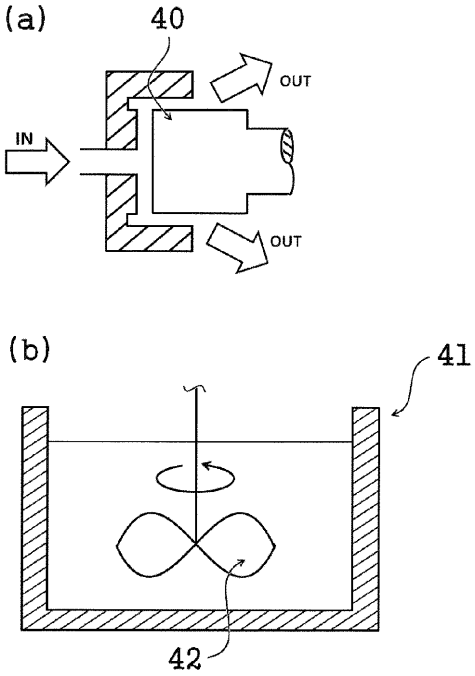
【図３】

図３



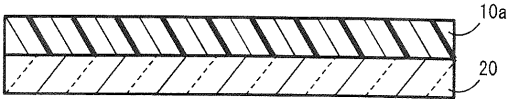
【図４】

図４



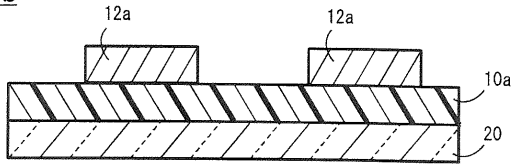
【図５ａ】

図 5a



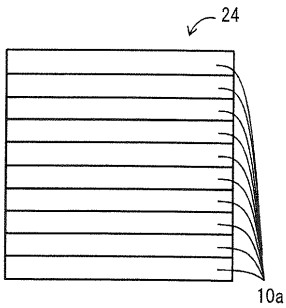
【図５ｂ】

図 5b



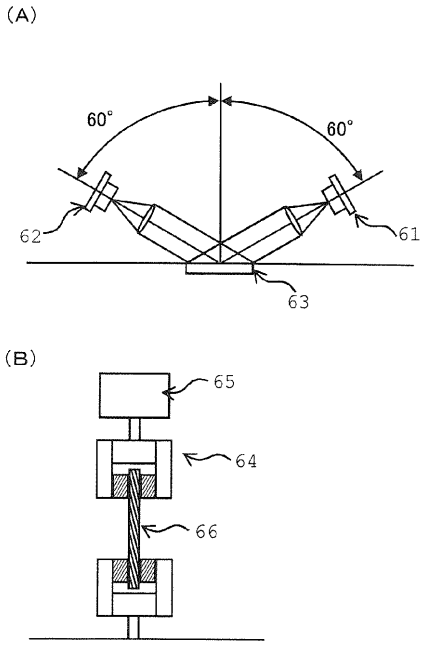
【図５ｃ】

図 5c



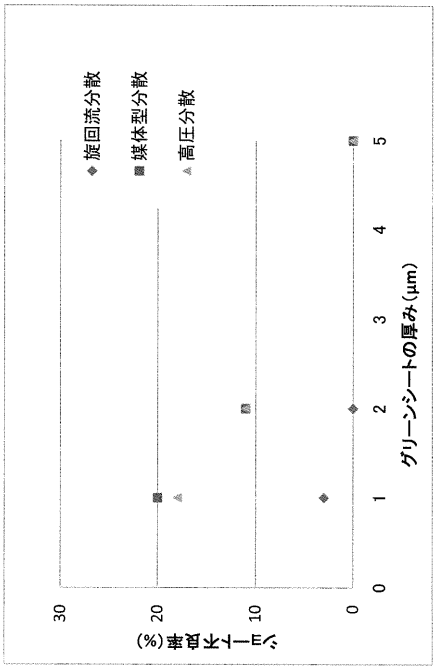
【図６】

図 6



【図７】

図7



フロントページの続き

(72)発明者　早津　匡人
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ＴＤＫ－ＥＰＣ株式会社内
(72)発明者　佐藤　純一
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ＴＤＫ－ＥＰＣ株式会社内
(72)発明者　小倉　和生
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ＴＤＫ－ＥＰＣ株式会社内
(72)発明者　中村　雄
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ＴＤＫ－ＥＰＣ株式会社内

Ｆターム(参考) 4G030 AA07 AA10 AA16 AA25 AA37 BA09 CA08 GA04 GA14 GA15
GA17 GA18 GA20 GA27
5E001 AB03 AE00 AH01 AH05 AJ02