

(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
2023年6月8日(08.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/100503 A1

(51) 国際特許分類:

H01B 1/22 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C08K 3/00 (2018.01)

C08L 1/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2022/038492

(22) 国際出願日:

2022年10月15日(15.10.2022)

(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 2021-195053 2021年12月1日(01.12.2021) 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 10 番 1 号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 鶴 明大(TSURU, Akihiro); 〒6178555 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 Kyoto (JP). 池嶋 康二(IKESHIMA, Koji); 〒6178555 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 Kyoto (JP). 青木 一良(AOKI, Kazuyoshi); 〒6178555 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 Kyoto (JP).

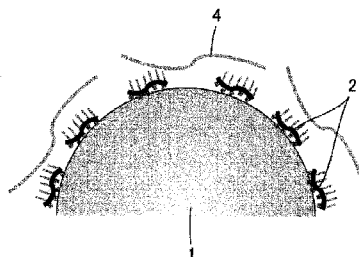
(74) 代理人: 小柴 雅昭 (KOSHIBA, Masaaki); 〒6310024 奈良県奈良市百楽園三丁目 13 番 8 号 小柴特許事務所 Nara (JP).

(54) Title: PASTE FOR ELECTRONIC COMPONENTS

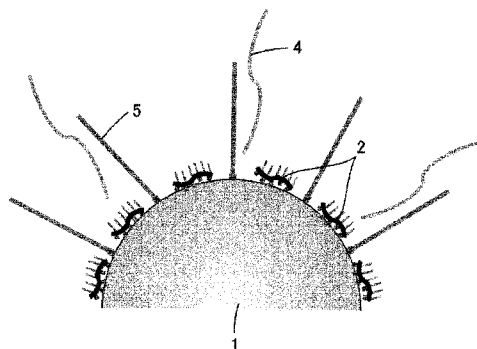
(54) 発明の名称: 電子部品用ペースト

図1

(A)



(B)



(57) Abstract: Provided is a paste for electronic components, which contains a dispersing agent but is not needed to increase the amount of binders, and which contains a binder capable of improving the adhesion force between inorganic material particles such as nickel particles and ceramic particles. The paste for electronic components comprises inorganic material particles (1), a dispersing agent (2), a binder (4, 5) and an organic solvent, in which the binder includes a first binder (5) that is adsorbed on the surfaces of the inorganic material particles (1) and a second binder (4) that is not adsorbed

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, 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, ME, 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))

on the surfaces of the inorganic material particles (1), and at least the first binder (5) is a cellulose derivative having a single-ended carboxyl group or a single-ended carboxylic acid salt.

(57) 要約: 分散剤を含みながら、バインダー量を増やさず、ニッケル粒子やセラミック粒子といった無機物粒子間の接着力を向上させることができるバインダーを含む電子部品用ペーストを提供する。無機物粒子(1)と分散剤(2)とバインダー(4, 5)と有機溶剤とを含む、電子部品用ペーストであって、バインダーは、無機物粒子(1)の表面に吸着している第1バインダー(5)と、無機物粒子(1)の表面に吸着していない第2バインダー(4)と、を含み、少なくとも第1バインダー(5)が、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体である。

明 細 書

発明の名称：電子部品用ペースト

技術分野

[0001] この発明は、電子部品を製造する際に用いられる、無機物粒子と分散剤とバインダーと有機溶剤とを含む、電子部品用ペーストに関するもので、特に、バインダーの改良に関するものである。

背景技術

[0002] たとえば特開 2 0 1 8 - 1 6 8 2 3 8 号公報（特許文献 1）には、電子部品としての積層セラミックコンデンサにおける内部電極の形成に有用な電子部品用ペースト、すなわち導電性ペーストが記載されている。この導電性ペーストは、導電性粉末、有機樹脂（以下、「バインダー」という。）、有機溶剤、添加剤および誘電体粉末を含み、バインダーがエチルセルロースのみからなり、有機溶剤がターピネオールのみからなり、添加剤が不飽和カルボン酸系分散剤とオレイルアミン系分散剤を含有する組成物からなる。特許文献 1 では、導電性粉末として、ニッケル粉末が例示され、誘電体粉末として、セラミック粉末が例示されている。

[0003] また、この導電性ペーストにおいて、上記添加剤中の不飽和カルボン酸系分散剤の含有率が、導電性ペースト全量に対して 0. 2 質量%以上 1. 2 質量%以下であり、かつ、同じく添加剤中のオレイルアミン系分散剤の含有率が、導電性ペースト全量に対して 0. 3 質量%以上 2. 0 質量%以下である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：特開 2 0 1 8 - 1 6 8 2 3 8 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一般に、セルロースは、一方の非還元末端側がヒドロキシ基、他方の還元

末端側がヒドロキシ基とホルミル基との互換異性になっていることが知られている。上述のバインダーとしてのエチルセルロースに関して、公知となっている製造工程に起因して、末端ヒドロキシ基のほとんどはエトキシ基化されていると容易に推測できる。そのため、通常のエチルセルロースの片末端（セルロースの非還元末端側に相当）はエトキシ基、他方の片末端（セルロースの還元末端側に相当）はエトキシ基もしくはホルミル基になっていると言える。

[0006] 一般的な分散剤は、アルキル鎖、エーテル鎖またはエステル鎖を有しているため、エチルセルロースとの接着力は弱い。また、導電性ペースト中において、バインダーとしてのエチルセルロースは、すべてがニッケル粒子およびセラミック粒子といった無機物粒子に吸着しているわけではなく、無機物粒子のいずれにも吸着していないものも存在する。

[0007] そのため、無機物粒子の表面に吸着した分散剤と、吸着していないエチルセルロースと、の界面での接着力が弱くなり、結果として、導電性ペースト中の無機物粒子間、より具体的には、ニッケル粒子同士間、セラミック粒子同士間、またはニッケル粒子ーセラミック粒子間での接着力が弱くなる。このことは、積層セラミックコンデンサの製造過程において、内部電極中のニッケル粒子同士間、セラミック粒子同士間、またはニッケル粒子ーセラミック粒子間での凝集破壊（内部電極層内での剥がれ）を生じさせる傾向がある。内部電極中の凝集破壊は、焼成前の積層体の押切りカット時の内部電極層内の剥がれ、焼成後、積層セラミックコンデンサのデラミネーションや外部電極焼付後の積層セラミックコンデンサの耐湿性低下などを引き起こすため、極力発生させないことが求められる。

[0008] 粒子間接着力を向上させるために、バインダーであるエチルセルロースの量を増やす方法もある。しかし、バインダー量を増やすと、内部電極塗膜のニッケル粒子の充填率が低下して、焼成後、内部電極カバレッジが低下してしまう。

[0009] 他方、導電性ペースト中に分散剤を含ませないようにすれば、接着力の弱

い界面をなくすことができる。しかし、分散剤なしで導電性ペーストの分散性を確保するのは困難である。

[0010] したがって、分散剤を含みながら、バインダー量を増やさず、ニッケル粒子やセラミック粒子といった無機物粒子間の接着力を向上させる必要がある。

[0011] そこで、この発明の目的は、上述の要望を満たし得る電子部品用ペーストを提供しようとすることである。

課題を解決するための手段

[0012] この発明は、無機物粒子と分散剤とバインダーと有機溶剤とを含む、電子部品用ペーストに向けられるものであって、上記バインダーは、無機物粒子の表面に吸着している第1バインダーと、無機物粒子の表面に吸着していない第2バインダーと、を含み、少なくとも第1バインダーが、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体であることを特徴としている。

発明の効果

[0013] この発明に係る電子部品用ペーストによれば、無機物粒子の表面に吸着した分散剤と、無機物粒子に吸着していない第2バインダーと、の間の界面での接着力が低くても、無機物粒子の表面に吸着した第1バインダーとしての片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体と、無機物粒子の表面に吸着していない第2バインダーと、の間の界面で高い接着力を示す。その結果、トータルとしては、上記のような第1バインダーと第2バインダーとの界面での高い接着力を通して、無機物粒子間の接着力が向上する。したがって、この発明が、たとえば積層セラミックコンデンサの製造において用いられる内部電極のための導電性ペーストに適用された場合、金属粒子同士間、セラミック粒子間、または金属粒子ーセラミック粒子間での凝集破壊（内部電極層内の剥がれ）を生じにくくすることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]この発明に係る電子部品用ペーストの作用を説明するためのもので、くし型高分子分散剤2を含む場合において、(A)無機物粒子1に分散剤2のみが吸着した状態、(B)無機物粒子1に分散剤2と第1バインダー5が吸着した状態を模式的に示す図である。

[図2]この発明に係る電子部品用ペーストの作用を説明するためのもので、低分子分散剤3を含む場合において、(A)無機物粒子1に分散剤3のみが吸着した状態、(B)無機物粒子1に分散剤3と第1バインダー5が吸着した状態を模式的に示す図である。

[図3]エチルセルロース誘導体化物の ^1H -NMRスペクトルを示す図である。

[図4]エチルセルロースの分子量をNMRで求めたものとGPCで求めたものの相関を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] この発明に係る電子部品用ペーストは、無機物粒子と分散剤とバインダーと有機溶剤とを含む。バインダーは無機物粒子の表面に吸着している第1バインダーと、無機物粒子の表面に吸着していない第2バインダーと、を含む。少なくとも第1バインダーが、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体である。

[0016] ここで、第1バインダーとしての片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体は、分散剤の立体反発部（くし型分散剤の場合は側鎖、片末端吸着分散剤の場合は主鎖）よりも長い数十～数百nmのサイズであることに注目される。一般に市販されているセルロース誘導体のポリスチレン換算分子量 M_n は10000～90000程度であり、そのサイズは25～225nm程度になる。

[0017] ペースト時点では、分散剤は、一般的に、粒子表面に吸着して数nmの分子鎖（高分子分散剤の場合は側鎖の長さ、低分子分散剤の場合は主鎖の長さに相当する。）の層を形成することで、溶剤との濡れや立体反発による分散安定化を実現している。しかし、乾燥膜時点では、分散剤における数nmの

立体反発部（くし型分散剤の場合は側鎖、片末端吸着分散剤の場合は主鎖）とバインダーとの界面の相溶が悪いため、接着力が低くなるという問題が生じる。これは、粒子表面において、分散剤は狭い間隔で分子鎖を配置して立体反発部を形成するため、立体的制約によって、バインダーと分散剤の分子鎖との接着力が発現し難くなるためであると推測している。

[0018] 上述の状態を、図1および図2を参照して説明する。図1（A）では、無機物粒子1の表面に、くし型の高分子分散剤（以下、「高分子分散剤」という。）2が吸着している。図2（A）では、無機物粒子1の表面に、低分子の片末端吸着分散剤（以下、「低分子分散剤」という。）3が吸着している。高分子分散剤2および低分子分散剤3は、無機物粒子1の表面において、狭い間隔で分子鎖を配置して立体反発部を形成するため、たとえばセルロース誘導体からなる第2バインダー4については、当該バインダーと分散剤2または3の分子鎖との接着力が発現し難い（相溶が悪い）。

[0019] ここで、図1（B）および図2（B）にそれぞれ示すように、無機物粒子1の表面における分散剤2または3が吸着していない隙間に、分散剤2または3の立体反発部（くし型高分子分散剤2の場合は側鎖、低分子分散剤3のような片末端吸着分散剤の場合は主鎖）よりも長い数十～数百nmのサイズの片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体を第1バインダー5として片末端吸着させると、広い間隔で分子鎖が配置されることになるので、立体的制約が生じにくく、第2バインダー4と第1バインダー5とが配向して接着力が発現しやすくなると考えられる。

[0020] その結果、第1バインダー5と第2バインダー4との接触が増えるため、無機物粒子1間の接着力を向上させることができる。

[0021] この発明では、無機物粒子の表面に吸着しているバインダーを「第1バインダー」と定義し、無機物粒子の表面に吸着していないバインダーを「第2バインダー」と定義している。したがって、第2バインダーは、第1バインダーと同じ組成のバインダー、すなわち、両者とも、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体であることもあり得る。

。もちろん、第2バインダーは、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有しないセルロース誘導体であってもよい。

[0022] 第2バインダーは、セルロース誘導体（末端は何でもよい。）の部分を持っている共重合体またはセルロース誘導体を含む複数高分子混合物であることが特に好適であり、この形態であれば、無機物粒子の表面の第1バインダーにおける片末端吸着セルロース誘導体と第2バインダーのセルロース誘導体部との間に高い分子間力が働き、高い接着力向上効果が得られる。

[0023] なお、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体の無機粒子表面吸着率は100%にはならない。これは単点吸着のため、完全不可逆ではない吸着現象だからである。無機粒子表面吸着率は、無機物粒子表面の化学状態・表面積、電子部品用ペーストに含まれる溶剤種、電子部品用ペースト中のバインダーの添加量・濃度などが影響して変化する。過剰量ではない領域では、添加量の30～90%程度が吸着される。

[0024] 以上要約すれば、バインダーとして、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体を含まない場合には、図1（A）および図2（A）に示すように、無機物粒子1の表面に吸着した分散剤2または3と、無機物粒子1に吸着していない、たとえばセルロース誘導体からなる第2バインダー4と、の間の低い接着力しか持たない界面が主となる。

[0025] これに対して、バインダーとして、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体からなる第1バインダー5を含む場合、図1（B）および図2（B）に示すように、無機物粒子1の表面に吸着した分散剤2または3と、無機物粒子1の表面に吸着していない、たとえばセルロース誘導体からなる第2バインダー4と、の間の低い接着力しか持たない界面だけでなく、無機物粒子1の表面に吸着した、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体からなる第1バインダー5と、無機物粒子1の表面に吸着していない、たとえばセルロース誘導体部を有する第2バインダー4と、の間の高い接着力を持つ界面をも有することになる。この結果、トータルとしては、無機物粒子1間の接着力が向上す

る。

[0026] より具体的には、金属粒子同士間、セラミック粒子同士間、または金属粒子ーセラミック粒子間での凝集破壊が生じにくくなり、この電子部品用ペーストが、たとえば積層セラミックコンデンサの製造において用いられる内部電極のための導電性ペーストに適用されると、特に焼成前の積層体の押切りカット時に内部電極層の剥がれを生じにくくすることができる。

[0027] 電子部品用ペーストにおいて、第1バインダーとしての片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体は、無機物粒子の総表面積に対して、 $1.0 \text{ mg/m}^2 \sim 5.0 \text{ mg/m}^2$ 含むことが好ましい。言い換えると、第1バインダーとしての片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体は、無機物粒子の総表面積に対して、 $1.0 \text{ mg/m}^2 \sim 5.0 \text{ mg/m}^2$ 吸着していることが好ましい。吸着量が 1.0 mg/m^2 以上となって顕著な効果が現れるからである。一方、 5.0 mg/m^2 を超えて吸着することはほばない。

[0028] 片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体は、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロースエーテルであることが好ましい。後述する合成反応スキームを考慮すると、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体として、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロースエーテルを得ることがより現実的にあるからである。

[0029] 上記片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロースエーテルは、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

[0030] 好ましくは、電子部品用ペーストに含まれる分散剤としては、前述したように、くし型の高分子分散剤や低分子の片末端吸着分散剤が用いられる。くし型の高分子分散剤としては、たとえばポリカルボン酸系分散剤が用いられ

る。ポリカルボン酸系分散剤のようなくし型の高分子分散剤や低分子の片末端吸着分散剤は、無機物粒子表面において狭い間隔で分子鎖を配置して立体反発部を形成するため、立体的制約によってバインダーと分散剤分子鎖との接着力が発現し難い（相溶が悪い）という問題がある。しかし、この問題は、前述したように、この発明に係る電子部品用ペーストに含まれるバインダーとしての片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体によって有利に解決される。

[0031] この発明に係る電子部品用ペーストに含まれる無機物粒子は、好ましくは、セラミック粒子および金属粒子の少なくとも一方を含む。たとえば積層セラミックコンデンサにおける誘電体層を形成するためのペーストは、少なくともセラミック粒子を含み、内部電極層を形成するためのペーストは、少なくとも金属粒子を含む。上述のセラミック粒子は、たとえば、Ba、Ti、Ca、ZrおよびSrから選ばれる少なくとも1つの元素を含む。上述の金属粒子は、たとえば、Cu、Ni、AuおよびAgから選ばれる少なくとも1つの金属を含む。

[0032] 《実験例1》

[セルロース誘導体の合成]

この実験例において、電子部品用ペーストに含まれるバインダーとなるべき片末端カルボキシル化セルロース誘導体および片末端エステル化セルロース誘導体を明らかにするため、以下に各々の合成方法を示す。以下に示した合成方法は、セルロース誘導体の一種であり、電子部品用ペーストなどで広く用いられているエチルセルロースでの合成方法である。なお、これらの合成方法は、一例にすぎず、これらに限定されるものではない。

[0033] <片末端カルボキシル化セルロース誘導体の合成方法>

(1) セルロースの還元末端の酸化反応による片末端カルボキシル化セルロースの生成

セルロースの水分散スラリー（固形分1440g）に、50%水酸化ナトリウム水溶液（1680g）を加えた。その後、30%過酸化水素に溶かし

たアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム（24 g）を加えて攪拌することでセルロースの還元末端を酸化した後に、ろ過と水洗をすることで片末端カルボキシル化セルロースを得た。この反応はセルロースの還元末端の互換異性のうち、開環してホルミル基を有した状態のホルミル基をカルボキシル基に酸化させる反応である。

[0034] なお、セルロース還元末端や開環した糖のホルミル基の酸化反応は種々の方法が公知となっている。

[0035] （2）水酸化ナトリウムによる脱プロトン化反応

片末端カルボキシル化セルロースの水溶液に50%水酸化ナトリウム水溶液を加えて60℃で20分攪拌して、ヒドロキシ基が -ONa 、片末端が -COONa になったアルカリセルロースを得た。

[0036] （3）エチルクロライドによるエトキシ化（エーテル化）反応とエチルエステル化反応

0.5 MPaの圧力釜内でアルカリセルロースとエチルクロライドとを110℃で12時間攪拌して、ヒドロキシ基が -OEt で、片末端が -COONa または -COOH または -COOEt になったエチルセルロースを得た。なお、このときに得られるセルロースのモノマーユニットの3つのOH基に対するエトキシ化の置換度（DS）は2.46～2.58（エトキシ化度48.0～49.5質量%）の範囲になるように水酸化ナトリウム添加量とエチルクロライド添加量とを調整した。なお、この合成ではエステル化反応よりもエーテル化反応の方が進むため、 -COOEt にエステル化されたものは少ない。

[0037] （4）エステルの加水分解反応

片末端が -COOEt になったエチルセルロースの -COOEt を加水分解で -COOH にする反応を進め、ヒドロキシ基が -OEt （置換度2.5）で片末端が -COONa （カルボン酸塩）または -COOH （カルボキシル基）になったエチルセルロースを得た。

[0038] 加水分解反応条件は種々あるが、アルコール溶媒中に水を添加し、加熱す

るなどでも反応は進む。効率的に反応をするため、触媒を添加するのもよい。なお、エチルクロライドを用いたエーテル化反応時にはエステル化が進みにくいため、この工程を実施しなくても、多くが片末端 -COONa （カルボン酸塩）または -COOH （カルボキシル基）になったエチルセルロースを得ることができる。

[0039] (5) 洗浄と乾燥

熱水洗浄で塩や副生成物を除いたのちに、減圧乾燥をして、片末端 -COONa （カルボン酸塩）または -COOH （カルボキシル基）に、もう一方の片末端が -OEt （エーテル）となった、エトキシ化の置換度2.5のエチルセルロースの固体を得た。なお、最初に使用するセルロースの数平均分子量を1万～10万の範囲で調整することで、数平均分子量としては 1.3×10^4 、 2.0×10^4 、 5.4×10^4 、および 8.8×10^4 の4種類のエチルセルロースを作ることができた。なお、数平均分子量はTHF（テトラヒドロフラン）溶媒下のGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）でポリスチレン換算をして求めた。

[0040] <片末端エステル化セルロース誘導体の合成方法>

(1) セルロースの還元末端の酸化反応による片末端カルボキシル化セルロースの生成

上述の片末端カルボキシル化セルロース誘導体の合成の場合と同様、セルロースの水分散スラリー（固形分1440g）に、50%水酸化ナトリウム水溶液（1680g）を加えた。その後、30%過酸化水素に溶かしたアントラキノーン-2-スルホン酸ナトリウム（24g）を加えて攪拌することでセルロースの還元末端を酸化した後に、ろ過と水洗をすることで片末端カルボキシル化セルロースを得た。

[0041] (2) 水酸化ナトリウムによる脱プロトン化反応

前述の片末端カルボキシル化セルロース誘導体の合成の場合と同様、片末端カルボキシル化セルロースの水溶液に50%水酸化ナトリウム水溶液を加えて60℃で20分攪拌して、ヒドロキシ基が -ONa 、片末端が -COO

Naになったアルカリセルロースを得た。

[0042] (3) エチルクロライドによるエトキシ化(エーテル化)反応とエチルエステル化反応

前述の片末端カルボキシル化セルロース誘導体の合成の場合と同様、0.5 MPaの圧力釜内でアルカリセルロースとエチルクロライドとを110℃で12時間攪拌して、ヒドロキシ基が-OEtで、片末端が-COONaまたは-COOHまたは-COOEtになったエチルセルロースを得た。なお、このときに得られるセルロースのOH基に対するエトキシ化の置換度(DS)は2.46~2.58(エトキシ化度48.0~49.5質量%)の範囲になるように水酸化ナトリウム添加量とエチルクロライド添加量を調整した。

[0043] 次に、熱水洗浄で塩や副生成物を除いた後に、減圧乾燥をして、エチルセルロースの固体を得た。

[0044] (4) エステル化反応

上記(3)で得たエチルセルロースの固体をエタノールに溶解させた後、酸触媒として濃硫酸を滴下することで、片末端のカルボキシル基をエチルエステル化した。

[0045] (5) 洗浄と乾燥

熱水洗浄で塩や副生成物を除いた後に、減圧乾燥をして、片末端-COOEt(エチルエステル基)、もう一方の片末端が-OEt(エーテル)となった、エトキシ化の置換度2.5のエチルセルロースの固体を得た。なお、最初に使用するセルロースの数平均分子量を1万~10万の範囲で調整することで、数平均分子量Mnが、それぞれ、 1.4×10^4 、 2.0×10^4 、 5.2×10^4 、および 8.9×10^4 の4種類のエチルセルロースを作ることができた。なお、前述の場合と同様、数平均分子量はTHF溶媒下のGPCでポリスチレン換算をして求めた。

[0046] <片末端カルボキシル化エチルセルロース中のカルボキシル基の定量>

前述のように合成した片末端カルボキシル化エチルセルロース中のカルボ

キシル基の量を $^1\text{H-NMR}$ 測定で定量した。通常の NMR 測定では、微量である末端カルボキシル基の定量において感度不足が予想されたため、トリメチルシリル（ TMS ）誘導体化法を用いた。

[0047] TMS 誘導体化法は、エチルセルロースのカルボキシル基に含まれている水酸基の H をトリメチルシリル基（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ）に置換する方法である。この誘導体化により、カルボキシル基中の水素数が 1H から 9H になるため、 $^1\text{H-NMR}$ での検出感度が 9 倍となる。

[0048] 誘導体化物は、脱水処理したクロロホルム溶媒に、エチルセルロースと誘導体化試薬（ BSTFA ）とを加えて 70°C で 1 時間加熱することで得られる。誘導体化試薬はエチルセルロースの水酸基とカルボキシル基の両方に作用するため、加える試薬量はエチルセルロースの水酸基と末端カルボキシル基のモル数の約 1.5 倍モル量とした。なお、試薬量を 1.5 倍モル量超加えても、 TMS 化した水酸基やカルボキシル基の定量値に変化が無いことを確認した。反応後の溶液を室温に戻して真空乾燥した後、 GPC 分取を実施することで溶媒と未反応の誘導体化試薬とを除去した誘導体化物の乾固物を得た。この乾固物を NMR 測定用の溶媒である重クロロホルムに再溶解して $^1\text{H-NMR}$ 測定を実施した。エチルセルロース誘導体化物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 3 に示す。

[0049] エチルセルロース誘導体化物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、図 3 に矢印で指した 0.3ppm にカルボキシル基の誘導体化に由来するピークが検出される。 $^1\text{H-NMR}$ で観測されるセルロース骨格、エトキシ基、カルボキシル基、水酸基のピーク面積比からそれぞれのモル比を計算することで、エチルセルロース中のカルボキシル基の濃度を求めた。表 1 に、カルボキシル基の定量結果と、対応する試料の平均分子量とを示す。なお、 GPC は THF 溶媒下で測定し、数平均分子量はポリスチレン換算で求めた。

[0050]

[表1]

表 1

試料番号	平均分子量 Mn (GPC)	カルボキシル基量 (mmol/g)	σ (n=3)	CV%
1	13000	0.172	0.006	3.5
2	20000	0.111	0.006	5.0
3	54000	0.042	0.003	6.0
4	88000	0.026	0.003	5.5

[0051] エチルセルロース中のカルボキシル基は分子量が大きいほど少なくなっており、カルボキシル基が分子量に依存する部位に存在していることを示唆している。高分子の末端濃度は1本の分子鎖の分子量が大きいほど低くなることから、定量したカルボキシル基は末端に存在していると考えられる。そして、サンプルの合成反応スキームの面から、NMRで分析したカルボキシル基は片末端に存在すると判断できる。

[0052] さらに、NMRで定量したカルボキシル基がエチルセルロースの片側の末端に存在すると仮定して、エチルセルロースの繰り返し数を求めることでエチルセルロースの分子量を算出した。表2にNMRで求めた平均分子量とGPCで求めた平均分子量とを示す。

[0053] [表2]

表 2

試料番号	平均分子量(Mn)	
	NMR測定値	GPC測定値
1	5800	13000
2	9000	20000
3	24000	54000
4	40000	88000

[0054] GPCで求めた平均分子量がポリスチレン換算であることから、NMRで求めた平均分子量は、GPCで求めた平均分子量と絶対値が一致していない

。一方で、図4に示すように、分子量の異なる試料に対して両手法で求めた分子量の値を比較すると高い相関を示した。これはカルボキシル基がエチルセルロースの片末端に存在することを示す結果であり、NMRでは片末端に存在するカルボキシル基を定量したと言える。

[0055] [導電性ペーストの作製]

表3および表4の「第1バインダー」の欄に示した片末端エステル化エチルセルロース（数平均分子量＝ 2.0×10^4 ）または片末端カルボキシル化エチルセルロース（数平均分子量＝ 2.0×10^4 ）を1.1質量部（ニッケル粉末とセラミック粉末との総表面積に対して 2.9 mg/m^2 ）と、有機溶剤としてのジヒドロターピネオールアセテートを39.7質量部と、を混合して、第1有機ビヒクルを得た。

[0056] この第1有機ビヒクルと、BET径 177 nm （SSA（比表面積）＝ $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ）のニッケル粉末を45.5質量部と、BET径 13 nm （SSA＝ $77 \text{ m}^2/\text{g}$ ）のチタン酸バリウムを主成分とするセラミック粉末を3.0質量部と、ポリカルボン酸系高分子分散剤を0.70質量部と、を混合し、三本ロールミルで分散処理して、中間導電性ペーストを得た。

[0057] その後、上記中間導電性ペーストに、表3および表4の「第2バインダー」の欄に示した、

- ・片末端エステル化エチルセルロース、
- ・セルロースアセテートブチレート、
- ・アクリルバインダーA（ポリメタクリル酸イソブチルからなるバインダー）、
- ・ポリビニルブチラル系樹脂、
- ・片末端エステル化エチルセルロースとポリビニルブチラル系樹脂の混合、
- ・セルロースアセテートブチレートとポリビニルブチラル系樹脂の混合、
- ・セルロースアセテートブチレートとアクリルバインダーAの混合、

- ・共重合物 A（詳細は後述する。） 、
- ・共重合物 B（詳細は後述する。） 、
- ・共重合物 C（詳細は後述する。） 、
- ・共重合物 D（詳細は後述する。） 、
- ・共重合物 E（詳細は後述する。） 、 および
- ・共重合物 F（詳細は後述する。） 、

のいずれかを 1. 1 質量部と、

ジヒドロターピネオールアセテート 8. 9 質量と、

からなる第 2 有機ビヒクルを添加し、ロール分散処理して、導電性ペーストを完成させた。

[0058] なお、分散方法は、上記の方法に限定されるものではなく、ロールミル、ボールミル、ビーズミル、高圧分散など、種々の方法を適用できる。このことは、ここでの導電性ペーストを得るための操作に限らず、他の操作についても言える。

[0059] 上記共重合物 A～F の各々の詳細、および共重合物 A～F の各々を含む有機ビヒクル（バインダー溶液）を得るための実験操作は、以下のとおりである。

[0060] <共重合物 A>

共重合物 A は、片末端カルボキシル化エチルセルロースとアクリルバインダー B（主モノマーはメタクリル酸イソブチルとし、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルを 5 mol% 含む。）との共重合物である。

[0061] 数平均分子量 $M_n = 2.0 \times 10^4$ の片末端カルボキシル化エチルセルロースを 5. 5 質量部と、数平均分子量 $M_n = 2.1 \times 10^4$ の上記アクリルバインダー B を 5. 5 質量部と、を減圧乾燥し、ジヒドロターピネオールアセテートを 8. 9 質量部加えて、窒素雰囲気下、50℃で溶解させた。得られた溶液に、（片末端カルボキシル化エチルセルロースとアクリルバインダー B の M_n 換算モル数の総計を 1 モルとして）メタクリル酸を 1. 5 モル量と、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを 2. 0 モル量と、反応促進剤と

してジメチルアミノピリジンを縮合剤のモル数の0.01倍モル量と、を添加し、温度50℃で24時間攪拌して反応を行った。これにより、片末端カルボキシ化エチルセルロースとアクリルバインダーBへのメタクリレートの導入と、アクリルバインダーBおよび片末端カルボキシ化エチルセルロースが有する水酸基と片末端カルボキシ化エチルセルロースのカルボキシル基とのエステル化と、を進めた。

[0062] 次に、導入したメタクリレートに対する重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル (AIBN) を0.1モル (片末端カルボキシ化エチルセルロースとアクリルバインダーBのM_n換算モル数の総計を1モルとして) 混合して70℃で5時間反応を行って、共重合物Aを含有するバインダー溶液を得た。

[0063] 得られた共重合物Aの¹H-NMRからエステル基の形成とビニル基の消失を確認できたことと、数平均分子量M_nが 2.3×10^4 というように、反応前の数平均分子量より増加していたことから、重合反応が進んだことがわかった。なお、数平均分子量はTHF溶媒下のGPCでポリスチレン換算をして求めた。

[0064] <共重合物B>

共重合物Bは、片末端エステル化エチルセルロースとポリビニルブチラール系樹脂との共重合物である。

[0065] 数平均分子量M_n = 2.0×10^4 の片末端エステル化エチルセルロースを5.5質量部と、水酸基を保有する数平均分子量M_n = 2.2×10^4 のポリビニルアセタール系樹脂 (積水化学工業製の「BL-S」) を5.5質量部と、を減圧乾燥し、ジヒドロターピネオールアセテートを89質量部加えて、窒素雰囲気下、50℃で溶解させた。得られた溶液に、(片末端エステル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂のM_n換算モル数の総計を1モルとして) メタクリル酸を1.5モル量と、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを1.5モル量と、反応促進剤としてジメチルアミノピリジンを縮合剤のモル数の0.01倍モル量と、添加し、温度50℃で24

時間攪拌して反応を行った。これにより、片末端エステル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂のヒドロキシ基へのメタクリレートの導入を進めた。

[0066] 次に、導入したメタクリレートに対する重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル（AIBN）を0.1モル（片末端エステル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂の M_n 換算モル数の総計を1モルとして）混合して70℃で5時間反応を行って、共重合物Bを含有するバインダー溶液を得た。

[0067] 得られた共重合物Bの $^1\text{H-NMR}$ からエステル基の形成とビニル基の消失を確認できたことと、数平均分子量 M_n が 2.5×10^4 というように、反応前の数平均分子量より増加していたことから、重合反応が進んだことがわかった。なお、数平均分子量はTHF溶媒下のGPCでポリスチレン換算をして求めた。

[0068] <共重合物C>

共重合物Cは、片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルブチラール系樹脂との共重合物である。

[0069] 数平均分子量 $M_n = 2.0 \times 10^4$ の片末端カルボキシル化エチルセルロースを5.5質量部と、水酸基を保有する数平均分子量 $M_n = 2.2 \times 10^4$ のポリビニルアセタール系樹脂（積水化学工業製の「BL-S」）を5.5質量部と、を減圧乾燥し、ジヒドロターピネオールアセテートを89質量部加えて、窒素雰囲気下、50℃で溶解させた。得られた溶液に、（片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂の M_n 換算モル数の総計を1モルとして）メタクリル酸を1.5モル量と、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを2.0モル量と、反応促進剤としてジメチルアミノピリジン（DMAPI）を縮合剤のモル数の0.01倍モル量と、を添加し、温度50℃で24時間攪拌して反応を行った。これにより、片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂のヒドロキシ基へのメタクリレートの導入と、ポリビニルアセタール系樹脂および片末端カルボキシル

化エチルセルロースが有するヒドロキシ基と片末端カルボキシル化エチルセルロースのカルボキシル基とのエステル化と、を進めた。

[0070] 次に、導入したメタクリレートに対する重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル（AIBN）を0.1モル（片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルアセタール系樹脂の M_n 換算モル数の総計を1モルとして）混合して70℃で5時間反応を行って、共重合物Cを含有するバインダー溶液を得た。

[0071] 得られた共重合物Cの $^1\text{H-NMR}$ からエステル基の形成とビニル基の消失を確認できたことと、数平均分子量 M_n が 2.6×10^4 というように、反応前の数平均分子量より増加していたことから、重合反応が進んだことがわかった。なお、数平均分子量はTHF溶媒下のGPCでポリスチレン換算をして求めた。

[0072] <共重合物D>

共重合物Dは、片末端カルボキシル化エチルセルロースとポリビニルブチラール系樹脂との共重合物である。

[0073] 数平均分子量 $M_n = 2.0 \times 10^4$ の片末端カルボキシル化エチルセルロースを5.5質量部と、水酸基を保有する数平均分子量 $M_n = 2.2 \times 10^4$ のポリビニルアセタール系樹脂（積水化学工業製の「BL-S」）を5.5質量部と、を減圧乾燥し、ジヒドロターピネオールアセテートを89質量部加えて、窒素雰囲気下、50℃で溶解させた。得られた溶液に、（片末端カルボキシル化エチルセルロースの M_n 換算モル数を1モルとして）縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを1.1モル量と、反応促進剤としてジメチルアミノピリジンを縮合剤のモル数の0.01倍モル量と、を添加し、温度50℃で24時間攪拌して反応を行った。これにより、ポリビニルアセタール系樹脂および片末端カルボキシル化エチルセルロースが有するヒドロキシ基と片末端カルボキシル化エチルセルロースのカルボキシル基とのエステル化した共重合物Dを含有するバインダー溶液を得た。

[0074] 得られた共重合物の $^1\text{H-NMR}$ からエステル基の形成を確認できたことと

、数平均分子量 M_n が 2.4×10^4 というように、反応前の数平均分子量より増加していたことから、重合反応が進んだことがわかった。なお、数平均分子量はTHF溶媒下のGPCでポリスチレン換算をして求めた。

[0075] <共重合物E>

共重合物Eは、セルロースアセテートブチレートとポリビニルブチラール系樹脂との共重合物である。

[0076] 数平均分子量 $M_n = 2.0 \times 10^4$ のセルロースアセテートブチレート（イーストマン製の「CAB381-0.1」）を5.5質量部と、数平均分子量 $M_n = 2.2 \times 10^4$ のポリビニルアセタール系樹脂（積水化学工業製の「BL-S」）を5.5質量部と、を減圧乾燥し、ジヒドロターピネオールアセテートを89質量部加えて、窒素雰囲気下、50℃で溶解させた。得られた溶液に、（セルロースアセテートブチレートとポリビニルアセタール系樹脂の M_n 換算モル数の総計を1モルとして）メタクリル酸を2モル量と、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを2モル量と、反応促進剤としてジメチルアミノピリジンを縮合剤のモル数の0.01倍モル量と、を添加し、温度50℃で24時間攪拌して反応を行った。これにより、セルロースアセテートブチレートとポリビニルアセタール系樹脂へのメタクリレートの導入を進めた。

[0077] 次に、導入したメタクリレートに対する重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル（AIBN）を0.1モル（セルロースアセテートブチレートとポリビニルアセタール系樹脂の M_n 換算モル数の総計を1モルとして）混合して、70℃で5時間反応を行って、共重合物Eを含有するバインダー溶液を得た。

[0078] 得られた共重合物の $^1\text{H-NMR}$ からエステル基の形成とビニル基の消失を確認できたことと、数平均分子量 M_n が 2.3×10^4 というように、反応前の数平均分子量より増加していたことから、重合反応が進んだことがわかった。なお、数平均分子量はTHF溶媒下のGPCでポリスチレン換算をして求めた。

[0079] <共重合物F>

共重合物Fは、セルロースアセテートブチレートとアクリルバインダーB（主モノマーはメタクリル酸イソブチルとし、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを5mol%含む。）との共重合物である。

[0080] 数平均分子量 $M_n = 2.0 \times 10^4$ のセルロースアセテートブチレート（イーストマン製の「CAB381-0.1」）を5.5質量部と、数平均分子量 $M_n = 2.1 \times 10^4$ の上記アクリルバインダーBを5.5質量部と、を減圧乾燥し、ジヒドロターピネオールアセテートを89質量部加えて、窒素雰囲気下、50℃で溶解させた。得られた溶液に、（セルロースアセテートブチレートとポリビニルアセタール系樹脂の M_n 換算モル数の総計を1モルとして）メタクリル酸を2モル量と、縮合剤としてジイソプロピルカルボジイミドを2モル量と、反応促進剤としてジメチルアミノピリジンを縮合剤のモル数の0.01倍モル量と、を添加し、温度50℃で24時間攪拌して反応を行った。これにより、セルロースアセテートブチレートとアクリルバインダーBへのメタクリレートの導入を進めた。

[0081] 次に、導入したメタクリレートに対する重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル（AIBN）を0.1モル（セルロースアセテートブチレートとポリビニルアセタール系樹脂の M_n 換算モル数の総計を1モルとして）混合して70℃で5時間反応を行って、共重合物Fを含有するバインダー溶液を得た。

[0082] 得られた共重合物の $^1\text{H-NMR}$ からエステル基の形成とビニル基の消失を確認できたことと、数平均分子量 M_n が 2.4×10^4 というように、反応前の数平均分子量より増加していたことから、重合反応が進んだことがわかった。なお、数平均分子量はTHF溶媒下のGPCでポリスチレン換算をして求めた。

[0083] [導電性ペーストのバインダー吸着量の評価]

作製した導電性ペーストについて、以下の操作をして、バインダーの吸着量を評価した。

[0084] 導電性ペースト200ccに対して、400ccのアセトンを添加し、プラネタリーミキサーで30分攪拌した後に、遠心分離機（himac製の「CS100FNX」）により、29000rpmの条件で、15分間処理し、ニッケル粉末とセラミック粉末とを沈殿させ、上澄みを分取した。分取した上澄みには未吸着のバインダーが含まれているので、全上澄み中の有機固形分濃度を乾燥時の重量変化から算出した。また、導電性ペースト中の全有機固形分量は、ペースト乾燥物をN₂雰囲気のTG-DTA（熱重量示差熱分析装置）で1000℃まで昇温した際の重量変化から算出した。

[0085] 上記で得られた数値を以下の式に当てはめることで、ニッケル粉末とセラミック粉末の総表面積に対するバインダー吸着量を求めた。

[0086] バインダー吸着量＝（全有機固形分量－全上澄み中有機固形分量－全仕込み分散剤量）／ニッケル粉末とセラミック粉末の総表面積

なお、試料となる導電性ペーストでは、ポリカルボン酸系の分散剤を使用しているため、実質的に不可逆と見なしてよい吸着状態となっており、上澄みには分散剤が含まれないものとして計算した。

[0087] 求められたバインダー吸着量は、表3および表4の「ニッケル粉末とセラミック粉末の総表面積に対するバインダー吸着量」の欄に示されている。

[0088] [導電性ペーストのバインダー吸着量および吸着物の評価]

比較例1－1および実施例1－1について、バインダーの吸着量および吸着物を評価するため、追加で以下の評価（1）および評価（2）を実施した。

[0089] <評価（1）>

導電性ペースト200ccに対して400ccのアセトンを添加し、プラネタリーミキサーで30分攪拌した後に、遠心分離機（himac製の「CS100FNX」）により、33000rpmの条件で、15分間処理し、ニッケル粉末とセラミック粉末とを沈殿させ、上澄みを分取した。分取した上澄みを乾燥させ、得られた上澄み乾燥固形分（つまり未吸着のバインダー）をTMS化し、NMR測定することで、未吸着バインダーの同定をした。なお、

上澄み中に複数種のバインダーが含まれたり、分散剤などが含まれたりする場合は、HPLC（高速液体クロマトグラフ）での分取が必要となった。

[0090] <評価（２）>

評価（１）の遠心分離で沈殿させた固形分に対して、400ccのアセトンを追加し、プライミクス社製ホモミクサー「MARK II」により、12000rpmの条件で、30分間攪拌処理し、粒子表面に吸着しているバインダーの一部を脱吸着させた。

[0091] 次に、遠心分離機（himac製の「CS100FNX」）により、29000rpmの条件で、15分間処理し、ニッケル粉末とセラミック粉末とを沈殿させ、上澄みを分取した。分取した上澄みを乾燥させ、得られた上澄み乾燥固形分をTMS化し、NMR測定することで、吸着バインダーの同定をした。なお、複数種のバインダーが含まれたり、分散剤などが含まれたりする場合は、HPLCでの分取が必要となった。

[0092] その結果、比較例１－１では、評価（１）と評価（２）との両方で、片末端エステル化エチルセルロースが検出され、一方、実施例１－１では、評価（１）で、片末端エステル化エチルセルロースおよび片末端カルボキシル化エチルセルロースが、（片末端エステル化エチルセルロース）：（片末端カルボキシル化エチルセルロース）＝３：１程度の割合で検出され、評価（２）で、片末端エステル化エチルセルロースおよび片末端カルボキシル化エチルセルロースが、（片末端エステル化エチルセルロース）：（片末端カルボキシル化エチルセルロース）＝１：７程度の割合で検出された。このことから、片末端カルボキシル化エチルセルロースが、ニッケル粒子およびセラミック粒子の各表面に吸着したペーストを作製できていると判断できた。

[0093] [未焼成積層体チップの作製]

BET径150nmのチタン酸バリウムを主成分とするセラミック材料と、ポリビニルブチラール系樹脂と、トルエンとエキネンが５：５の溶剤と、可塑剤であるトリエチレングリコールジ（２－エチルヘキサノアート）と、を所定の割合で混合し、ビーズミルを用いて湿式分散処理することによって、

セラミックスラリーを得た。

[0094] 次いで、このセラミックスラリーを、ドクターブレード法を用いて、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム上に、乾燥後の厚みが $1.0\mu\text{m}$ になるように成形することによって、セラミックグリーンシートを得た。

[0095] 次いで、セラミックグリーンシート上に、後で得られるカット後かつ焼成後のチップ状の積層体の平面寸法が $1.0\text{mm}\times 0.5\text{mm}$ になるようなパターンをもって、乾燥後のニッケル厚みが平均 $0.30\mu\text{m}$ （蛍光X線分析（XRF）測定）かつ物理厚が平均 $0.60\mu\text{m}$ （集束イオンビーム（FIB）加工断面走査電子顕微鏡（SEM）観察）となるように、前述の試料に係る導電性ペーストをスクリーン印刷機によって印刷し、内部電極となるべき導電性ペースト塗膜を形成した。

[0096] 次いで、各々のセラミックグリーンシートをPETフィルムから剥離した後、まず、導電性ペースト塗膜が印刷されていない50枚のセラミックグリーンシートを積み重ねた後に、導電性ペースト塗膜が印刷された350枚のセラミックグリーンシートを積み重ね、さらに導電性ペースト塗膜が印刷されていない30枚のセラミックグリーンシートを積み重ねて得られた積層構造物を所定の金型に入れた。次いで、金型内の積層構造物をプレスして未焼成積層体を得た。得られた未焼成積層体を 90°C に温め、所定の大きさに押切りによりカットして、未焼成積層体チップを得た。

[0097] [構造欠陥の発生の評価]

上記の未焼成積層体チップから無作為に選択した100個の未焼成積層体チップそれぞれについて、押切りの切断面を光学顕微鏡により観察し、構造欠陥としての導電性塗膜中の凝集破壊（内部電極層内の剥がれ）の有無を確認した。

[0098] 表3および表4の「構造欠陥数」の欄には、100個の積層体チップ中で、構造欠陥が観察された積層体チップの個数が示されている。また、構造欠陥が観察された積層体チップの個数に基づき、構造欠陥の発生を以下の基準に従って評価した。

◎：構造欠陥が観察された積層体の個数が0または1個である。

○：構造欠陥が観察された積層体の個数が2個以上かつ5個以下である。

×：構造欠陥が観察された積層体の個数が6個以上である。

[0099] [表3]

表 3

	第1バインダー	ニッケル粉末とセラミック粉末の総表面積に対するバインダー吸着量 mg/m ²	第2バインダー	構造欠陥数	判定
比較例1-1	片末端エステル化エチルセルロース	0.5	片末端エステル化エチルセルロース	9	×
比較例1-2	片末端エステル化エチルセルロース	0.6	セルロースアセートブチレート	10	×
比較例1-3	片末端エステル化エチルセルロース	0.5	アクリルバインダーA	13	×
比較例1-4	片末端エステル化エチルセルロース	0.8	ポリビニルブチラル系樹脂	10	×
比較例1-5	片末端エステル化エチルセルロース	0.5	片末端エステル化エチルセルロースとポリビニルブチラル系樹脂混合	12	×
比較例1-6	片末端エステル化エチルセルロース	0.7	セルロースアセートブチレートとポリビニルブチラル系樹脂混合	12	×
比較例1-7	片末端エステル化エチルセルロース	0.6	セルロースアセートブチレートとアクリルバインダー混合	11	×
比較例1-8	片末端エステル化エチルセルロース	0.6	共重合物A	11	×
比較例1-9	片末端エステル化エチルセルロース	0.7	共重合物B	8	×
比較例1-10	片末端エステル化エチルセルロース	0.5	共重合物C	7	×
比較例1-11	片末端エステル化エチルセルロース	0.5	共重合物D	10	×
比較例1-12	片末端エステル化エチルセルロース	0.7	共重合物E	9	×
比較例1-13	片末端エステル化エチルセルロース	0.6	共重合物F	9	×

[0100]

[表4]

表 4

	第1バインダー	ニッケル粉末とセラミック粉末の総表面積に対するバインダー吸着量 mg/m^2	第2バインダー	構造欠陥数	判定
実施例1-1	片末端カルボキシル化エチルセルロース	2.1	片末端エステル化エチルセルロース	2	○
実施例1-2	片末端カルボキシル化エチルセルロース	2.1	セルロースアセートブチレート	3	○
実施例1-3	片末端カルボキシル化エチルセルロース	1.9	アクリルバインダーA	5	○
実施例1-4	片末端カルボキシル化エチルセルロース	2.2	ポリビニルブチラル系樹脂	4	○
実施例1-5	片末端カルボキシル化エチルセルロース	2.0	片末端エステル化エチルセルロースとポリビニルブチラル系樹脂混合	2	○
実施例1-6	片末端カルボキシル化エチルセルロース	2.1	セルロースアセートブチレートとポリビニルブチラル系樹脂混合	2	○
実施例1-7	片末端カルボキシル化エチルセルロース	2.0	セルロースアセートブチレートとアクリルバインダー混合	3	○
実施例1-8	片末端カルボキシル化エチルセルロース	2.1	共重合物A	0	◎
実施例1-9	片末端カルボキシル化エチルセルロース	2.1	共重合物B	0	◎
実施例1-10	片末端カルボキシル化エチルセルロース	2.2	共重合物C	0	◎
実施例1-11	片末端カルボキシル化エチルセルロース	2.1	共重合物D	0	◎
実施例1-12	片末端カルボキシル化エチルセルロース	2.2	共重合物E	0	◎
実施例1-13	片末端カルボキシル化エチルセルロース	2.1	共重合物F	0	◎

[0101] 表3に示した比較例1-1～1-13と表4に示した実施例1-1～1-13との比較から、第1バインダーとしての片末端カルボキシル化エチルセルロースをニッケル粒子およびセラミック粒子に吸着させることで、第2バインダーとして添加されるバインダー種を特に選ばずに構造欠陥数を大幅に

低減できることがわかる。

[0102] ポリカルボン酸系分散剤のような高分子のくし型分散剤や低分子の片末端吸着分散剤は、無機物粒子表面において狭い間隔で分子鎖を配置して立体反発部を形成するため、立体的制約によって、バインダーと分散剤分子鎖との接着力が発現し難い（相溶が悪い）という問題がある。これに対して、高分子量の片末端カルボキシ化エチルセルロースを無機物粒子表面に片末端吸着させると、広い間隔で分子鎖が配置することになるので、立体的制約が生じにくく、バインダーと片末端カルボキシ化エチルセルロースとの接着力が発現しやすい（相溶しやすい）と考えられる。

[0103] また、実施例 1-5～1-7 と実施例 1-8～1-13 との比較から、実施例 1-5～1-7 のように、セルロース誘導体を混合して含むよりも、実施例 1-8～1-13 のように、セルロース誘導体部を有する共重合物をバインダーに用いる方がより構造欠陥抑制に効果的であることがわかる。これは実施例 1-5～1-7 のような異種バインダー混合系は、異種バインダーの界面の接着が弱く、そこを起点に凝集破壊（内部電極層内の剥がれ）が生じたためであると推測される。

[0104] 加えて、実施例 1-1～1-2 と実施例 1-8～1-13 との比較から、高い T_g （ガラス転移点）を有するセルロース誘導体のみの組成よりも、高い T_g を有するセルロース誘導体と低い T_g を有する異種バインダーとの共重合物の方が柔らかく破壊し難いことがわかる。

[0105] 《実験例 2》

実験例 2 では、導電性ペースト中の有機ビヒクルの組成を変えた試料について、実験例 1 の場合と同様の方法で、バインダー吸着量および構造欠陥の発生を評価した。

[0106] [導電性ペーストの作製]

表 5 に示した実施例 2-1～2-4 を得るため、BET 径 177 nm （ $SSA = 3.8\text{ m}^2/\text{g}$ ）のニッケル粉末を 45.5 質量部と、BET 径 13 nm （ $SSA = 77\text{ m}^2/\text{g}$ ）のチタン酸バリウムを主成分とするセラミック粉

末を3.0質量部と、ポリカルボン酸系高分子分散剤を0.70質量部と、第1バインダーとしての数平均分子量 2.0×10^4 の片末端カルボキシル化エチルセルロースを表5の「第1バインダー」の欄に示した質量部と、有機溶剤としてのジヒドロターピネオールアセテートを39.7質量部と、を混合し、ロール分散処理して、中間導電性ペーストを得た。

[0107] その後、この中間導電性ペーストに、第2バインダーとしての前述の共重合体Cを表5の「第2バインダー」の欄に示した質量部と、ジヒドロターピネオールアセテートを8.9質量部と、を添加し、三本ロールミルで分散処理して、表5に示す実施例2-1～2-4に係る導電性ペーストを得た。

[0108] 他方、表5に示した実施例2-5を得るため、BET径177nm (SSA=3.8m²/g)のニッケル粉末を45.5質量部と、BET径13nm (SSA=77m²/g)のチタン酸バリウムを主成分とするセラミック粉末を3.0質量部と、ポリカルボン酸系高分子分散剤を0.70質量部と、第1バインダーとしての数平均分子量 2.0×10^4 の片末端カルボキシル化エチルセルロースを1.6質量部と、ジヒドロターピネオールアセテートを39.2質量部と、を混合し、ロール分散処理して、中間導電性ペーストを得た。

[0109] その後、この中間導電性ペーストに、第2バインダーとしての数平均分子量 2.0×10^4 の片末端カルボキシル化エチルセルロースを1.1質量部と、ジヒドロターピネオールアセテートを8.9質量部と、を添加し、三本ロールミルで分散処理して、表5に示す実施例2-5に係る導電性ペーストを得た。

[0110]

[表5]

表 5

	第1バインダー	第2バインダー
実施例2-1	片末端カルボキシル化エチルセルロース 0.1質量部	共重合物C 2.1質量部
実施例2-2	片末端カルボキシル化エチルセルロース 0.3質量部	共重合物C 1.9質量部
実施例2-3	片末端カルボキシル化エチルセルロース 0.5質量部	共重合物C 1.7質量部
実施例2-4	片末端カルボキシル化エチルセルロース 1.6質量部	共重合物C 0.6質量部
実施例2-5	片末端カルボキシル化エチルセルロース 1.6質量部	片末端カルボキシル化エチルセルロース 1.1質量部

[0111] [バインダー吸着量および構造欠陥発生の評価]

実験例1の場合と同様の方法で、ニッケル粉末とセラミック粉末の総表面積に対するバインダー吸着量の評価と、未焼成積層体を押切りした際の構造欠陥数の評価を実施した。その結果が表6に示されている。

[0112] [表6]

表 6

	第1バインダー	ニッケル粉末とセラミック粉末の総表面積に対するバインダー吸着量 mg/m ²	第2バインダー	構造欠陥数	判定
実施例2-1	片末端カルボキシル化エチルセルロース	0.2	共重合物C	3	○
実施例2-2	片末端カルボキシル化エチルセルロース	0.5	共重合物C	2	○
実施例2-3	片末端カルボキシル化エチルセルロース	1.0	共重合物C	0	◎
実施例2-4	片末端カルボキシル化エチルセルロース	3.0	共重合物C	0	◎
実施例2-5	片末端カルボキシル化エチルセルロース	5.0	片末端カルボキシル化エチルセルロース	0	◎

[0113] 表6から、ニッケル粉末とセラミック粉末の総表面積に対する片末端カルボキシル化エチルセルロースの吸着量は、1.0mg/m²以上かつ5.0m

g/m^2 以下が特に好適であることがわかる。

[0114] 《実験例3》

実験例3では、実験例1の場合と同様の方法で、導電性ペーストに含まれるセルロース誘導体の分子量の異なる試料を作製した。

[0115] [導電性ペーストの作製]

BET径 177nm ($\text{SSA}=3.8\text{m}^2/\text{g}$)のニッケル粉末を45.5質量部と、BET径 13nm ($\text{SSA}=77\text{m}^2/\text{g}$)のチタン酸バリウムを主成分とするセラミック粉末を3.0質量部と、ポリカルボン酸系高分子分散剤を0.70質量部と、第1バインダーとしての表7の「第1バインダー」の欄に示した数平均分子量の片末端カルボキシル化エチルセルロースを1.1質量部と、ジヒドロターピネオールアセテートを39.7質量部と、を混合し、ロール分散処理して、中間導電性ペーストを得た。

[0116] その後、中間導電性ペーストに、第2バインダーとしての前述の共重合体Cを1.1質量部と、ジヒドロターピネオールアセテートを8.9質量部と、を添加し、三本ロールミルで分散処理して、表7に示した実施例3-1～3-3に係る導電性ペーストを得た。

[0117] [バインダー吸着量および構造欠陥発生の評価]

実験例1の場合と同様の方法で、ニッケル粉末とセラミック粉末の総表面積に対するバインダー吸着量の評価と、未焼成積層体を押切りした際の構造欠陥数の評価を実施した。その結果が表7に示されている。なお、表7には、実験例1において作製した実施例1-10の評価結果も示されている。

[0118]

[表7]

表 7

	第1バインダー	ニッケル粉末とセラミック粉末の総表面積に対するバインダー吸着量 mg/m ²	第2バインダー	構造欠陥数	判定
実施例1-10	片末端カルボキシル化エチルセルロース (数平均分子量 2.0×10^4)	2.2	共重合物C	0	◎
実施例3-1	片末端カルボキシル化エチルセルロース (数平均分子量 1.3×10^4)	2.1	共重合物C	0	◎
実施例3-2	片末端カルボキシル化エチルセルロース (数平均分子量 5.4×10^4)	2.3	共重合物C	0	◎
実施例3-3	片末端カルボキシル化エチルセルロース (数平均分子量 8.8×10^4)	2.2	共重合物C	0	◎

[0119] 表7から、ニッケル粒子およびセラミック粒子に吸着させる片末端カルボキシル化エチルセルロースの分子量を変化させても、吸着量に大きな変化はなく、構造欠陥も確認されなかった。このことから、この発明の効果を得るにあたって、片末端カルボキシル化エチルセルロースの分子量に特段の制約はないことがわかる。

[0120] なお、分子量を変化させても吸着量に大きな変化がなかった理由としては、片末端カルボキシル化エチルセルロースの分子鎖が短くなるほど、ニッケル粒子およびセラミック粒子の表面に吸着した分子鎖同士の反発が小さくなり、片末端カルボキシル化エチルセルロースの吸着本数が増えていく一方、片末端カルボキシル化エチルセルロースの分子鎖が長くなるほど、ニッケル粒子およびセラミック粒子の表面に吸着した分子鎖同士の反発が大きくなり、片末端カルボキシル化エチルセルロースの吸着本数が減っていく、といったバランスの関係であると推測される。

[0121] 《実験例4》

実験例4では、実験例1の場合と同様の方法で、ペーストに含まれる無機物粒子種の異なる試料を作製した。

[0122] [導電性ペーストの作製]

BET径204 nm (SSA = 3.4 m²/g) のデカン酸コートCu粉末を45.5質量部と、BET径13 nm (SSA = 77 m²/g) のチタン酸バリウムを主成分とするセラミック粉末を3.0質量部と、ポリカルボン酸系高分子分散剤を0.35質量部と、第1バインダーとしての数平均分子量2.0 × 10⁴の片末端カルボキシル化エチルセルロースを0.8質量部と、ジヒドロターピネオールアセテートを40.05質量部と、を混合し、ロール分散処理して、中間導電性ペーストを得た。

[0123] その後、中間導電性ペーストに、第2バインダーとしての前述の共重合体Cを1.4質量部と、ジヒドロターピネオールアセテートを8.9質量部と、を添加し、三本ロールミルで分散処理して、表8に示した実施例4-1に係る導電性ペーストを得た。

[0124] [セラミックペーストの作製]

BET径149 nm (SSA = 6.7 m²/g) のチタン酸バリウムを主成分とする粉末を33.6質量部と、ポリカルボン酸系高分子分散剤を0.45質量部と、第1バインダーとしての数平均分子量2.0 × 10⁴の片末端カルボキシル化エチルセルロースを0.4質量部と、ジヒドロターピネオールアセテートを40.05質量部と、を混合し、ロール分散処理して、中間セラミックペーストを得た。

[0125] その後、中間セラミックペーストに、第2バインダーとしての前述の共重合体Cを3.0質量部と、ジヒドロターピネオールアセテートを22.5質量部と、を添加し、三本ロールミルで分散処理して、表8に示した実施例4-2に係るセラミックペーストを得た。

[0126] [未焼成積層体チップの作製]

実施例4-1に係る導電性ペーストについては、実験例1の場合と同様の方法で、未焼成積層体チップを得た。

[0127] 実施例4-2に係るセラミックペーストについては、以下に示す方法で未焼成積層体チップを得た。

- [0128] B E T 径 1 5 0 n m のチタン酸バリウムを主成分とするセラミック材料と、ポリビニルブチラル系樹脂と、トルエンとエキネンが 5 : 5 の溶剤と、可塑剤であるトリエチレングリコールジ (2 - エチルヘキサノアート) と、を所定の割合で混合して、ビーズミルを用いて湿式分散処理し、セラミックスラリーを得た。
- [0129] 次いで、このセラミックスラリーを、ドクターブレード法を用いて、P E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルム上に、乾燥後の厚みが 1 . 0 μ m になるように成形することによって、セラミックグリーンシートを得た。
- [0130] 次いで、セラミックグリーンシート上に、後で得られるカット後かつ焼成後のチップ状の積層体の平面寸法が 1 . 0 m m $\times$ 0 . 5 m m になるようなパターンをもって、乾燥後のニッケル厚みが 0 . 3 0 μ m (X R F 測定) かつ物理厚が平均 0 . 6 0 μ m (F I B 加工断面 S E M 観察) となるように、前述の実施例 1 - 1 0 に係る導電性ペーストをスクリーン印刷機によって印刷し、内部電極となるべき導電性ペースト塗膜を形成した。
- [0131] その後、さらに導電性ペースト塗膜を形成していない場所に、表 8 に示した実施例 4 - 2 に係るセラミックペーストをスクリーン印刷機によって、物理厚が平均 0 . 3 0 μ m (F I B 加工断面 S E M 観察) となるように印刷し、内部電極となるべき上記導電性ペースト塗膜の厚みによる段差を補償するための塗膜を形成した。
- [0132] 次いで、各々のセラミックグリーンシートを P E T フィルムから剥離した後、まず、導電性ペースト塗膜が印刷されていない 5 0 枚のセラミックグリーンシートを積み重ねた後に、導電性ペースト塗膜が印刷された 3 5 0 枚のセラミックグリーンシートを積み重ね、さらに 3 0 枚の導電性ペースト塗膜が印刷されていないセラミックグリーンシートを積み重ねて得られた積層構造物を所定の金型に入れた。次いで、金型内の積層構造物をプレスして未焼成積層体を得た。得られた未焼成積層体を 9 0 $^{\circ}$ C に温め、所定の大きさに押切りによりカットして、実施例 4 - 2 に係る未焼成積層体チップを得た。
- [0133] [構造欠陥の発生の評価]

実施例４－１については、実施例１と同様の方法で、ニッケル粉末とセラミック粉末の総表面積に対するバインダー吸着量の評価と、未焼成積層体を押切りした際の構造欠陥数の評価を実施した。

[0134] 他方、実施例４－２については、上記の未焼成積層体チップから無作為に選択した１００個の未焼成積層体チップそれぞれについて、押切りの切断面を光学顕微鏡により観察し、構造欠陥としての導電性ペースト塗膜中または段差補償塗膜中の凝集破壊（内部電極層内または段差補償塗膜内の剥がれ）の有無を確認した。

[0135] 表８の「構造欠陥数」の欄には、１００個の積層体チップ中で、構造欠陥が観察された積層体チップの個数が示されている。また、表８の「判定」は、表３および表４の「判定」と同様の基準に従っている。

[0136] [表８]

表 8

	粒子種	第1バインダー	ニッケル粉末とセラミック粉末の総表面積に対するバインダー吸着量 mg/m^2	第2バインダー	構造欠陥数	判定
実施例1-10	Ni	片末端カルボキシル化エチルセルロース	2.2	共重合物C	0	◎
実施例2-3	Ni	片末端カルボキシル化エチルセルロース	1.0	共重合物C	0	◎
実施例4-1	Cu	片末端エステル化エチルセルロース	1.7	共重合物C	0	◎
実施例4-2	BaTiO ₃	片末端エステル化エチルセルロース	1.1	共重合物C	0	◎

[0137] 表８を見ると、ニッケル粒子との組合わせで吸着効果を確認できたバインダーであれば、銅粒子等の他の金属粒子との組合わせであっても、BaTiO₃粒子等のセラミック粒子との組合わせであっても、同様の効果が得られることがわかる。このことから、電子部品用ペーストに含まれる無機物粒子は、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導

体が吸着され得る無機物粒子であれば、どのような無機物粒子であってもよいことがわかる。

符号の説明

- [0138]
- 1 無機物粒子
 - 2 くし型高分子分散剤
 - 3 低分子分散剤
 - 4 第2バインダー
 - 5 第1バインダー

請求の範囲

- [請求項1] 無機物粒子と分散剤とバインダーと有機溶剤とを含み、
前記バインダーは、前記無機物粒子の表面に吸着している第1バインダーと、前記無機物粒子の表面に吸着していない第2バインダーと、を含み、
少なくとも前記第1バインダーが、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体である、
電子部品用ペースト。
- [請求項2] 前記第2バインダーが、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体である、請求項1に記載の電子部品用ペースト。
- [請求項3] 前記第2バインダーが、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有しないセルロース誘導体である、請求項1に記載の電子部品用ペースト。
- [請求項4] 前記第2バインダーが、セルロース誘導体部を有する共重合体またはセルロース誘導体を含む複数高分子混合物である、請求項1に記載の電子部品用ペースト。
- [請求項5] 前記第1バインダーとしての前記片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体は、前記無機物粒子の総表面積に対して、 1.0 mg/m^2 以上かつ 5.0 mg/m^2 以下含む、請求項1ないし4のいずれかに記載の電子部品用ペースト。
- [請求項6] 前記無機物粒子は、セラミック粒子および金属粒子の少なくとも一方を含む、請求項1ないし5のいずれかに記載の電子部品用ペースト。
- [請求項7] 前記セラミック粒子は、Ba、Ti、Ca、ZrおよびSrから選ばれる少なくとも1つの元素を含む、請求項6に記載の電子部品用ペースト。
- [請求項8] 前記金属粒子は、Cu、Ni、AuおよびAgから選ばれる少なくと

も 1 つの金属を含む、請求項 6 に記載の電子部品用ペースト。

[請求項9] 前記片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロース誘導体は、片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロースエーテルである、請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の電子部品用ペースト。

[請求項10] 前記片末端カルボキシル基または片末端カルボン酸塩を有するセルロースエーテルは、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルメチルセルロースから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 9 に記載の電子部品用ペースト。

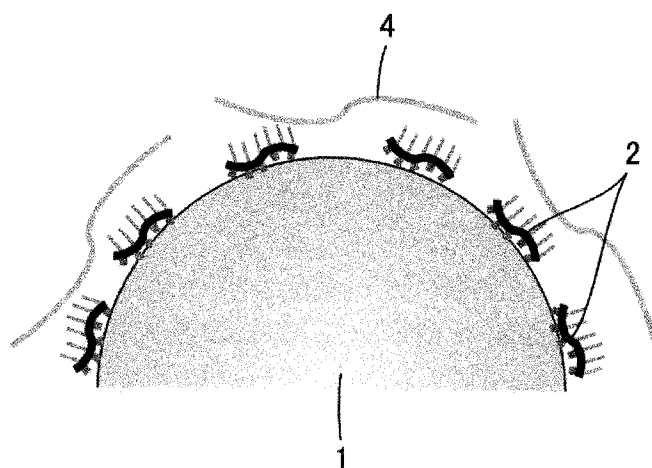
[請求項11] 前記分散剤は高分子分散剤である、請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載の電子部品用ペースト。

[請求項12] 前記高分子分散剤はポリカルボン酸系分散剤である、請求項 11 に記載の電子部品用ペースト。

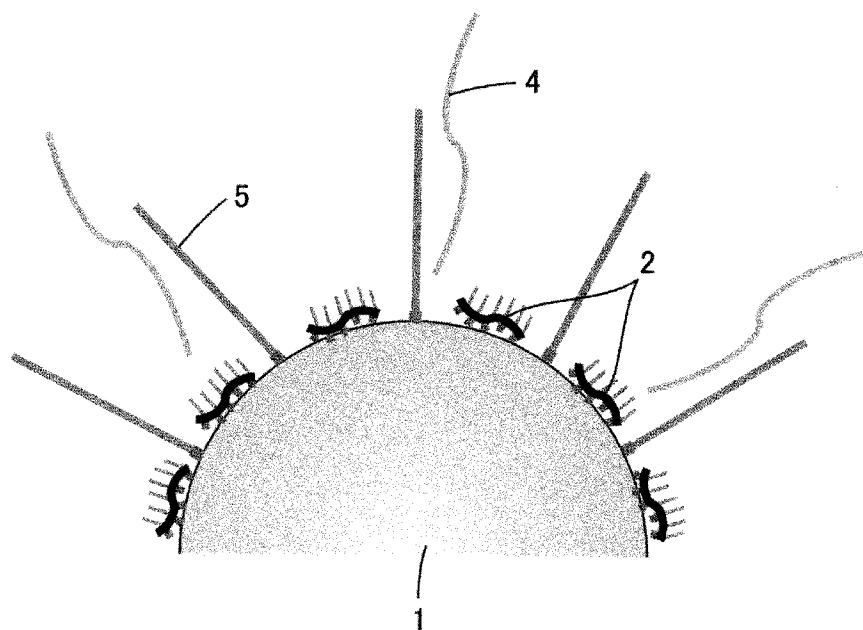
[図1]

図1

(A)



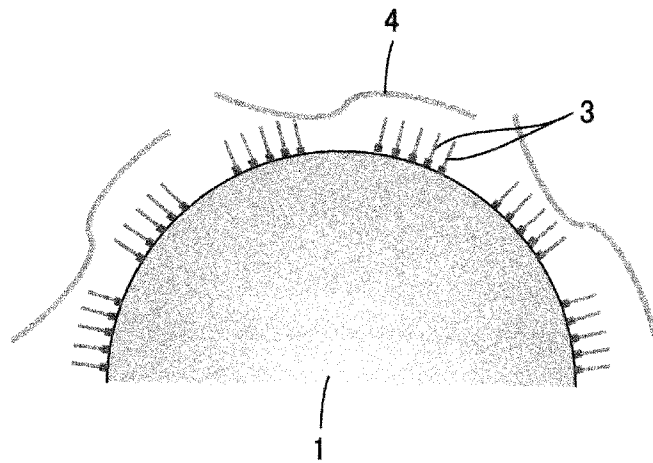
(B)



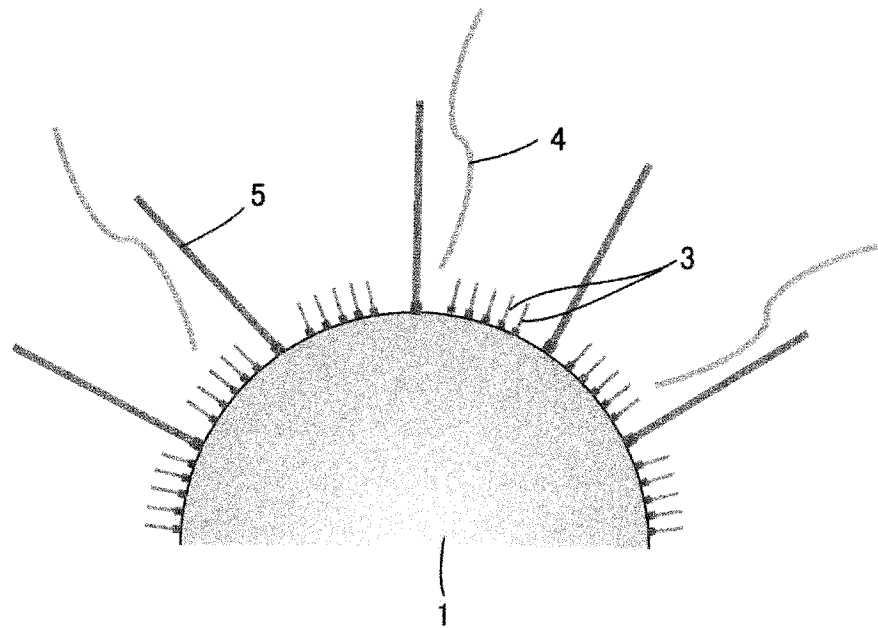
[図2]

図2

(A)

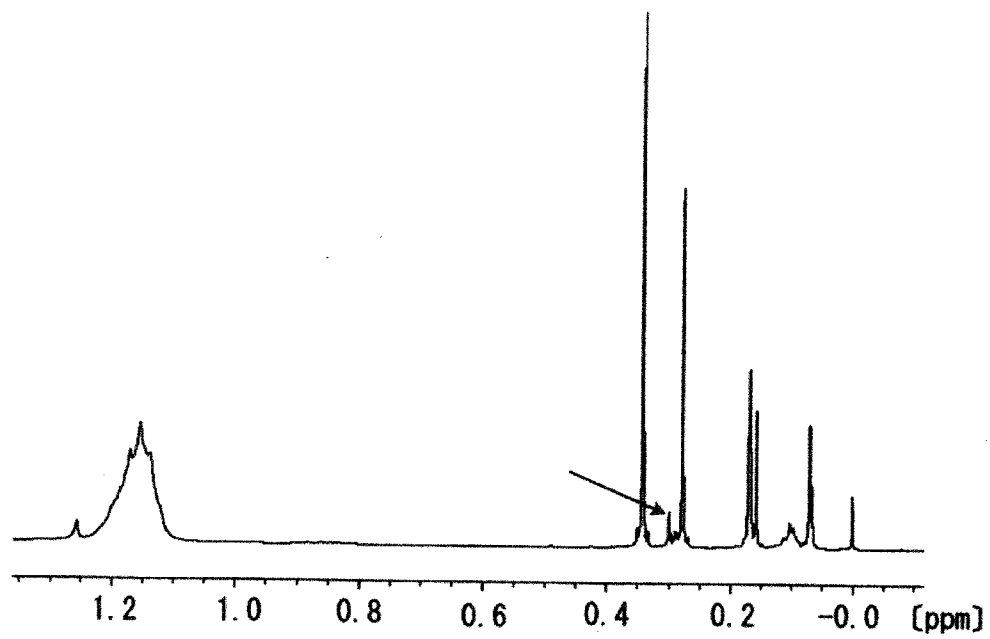


(B)



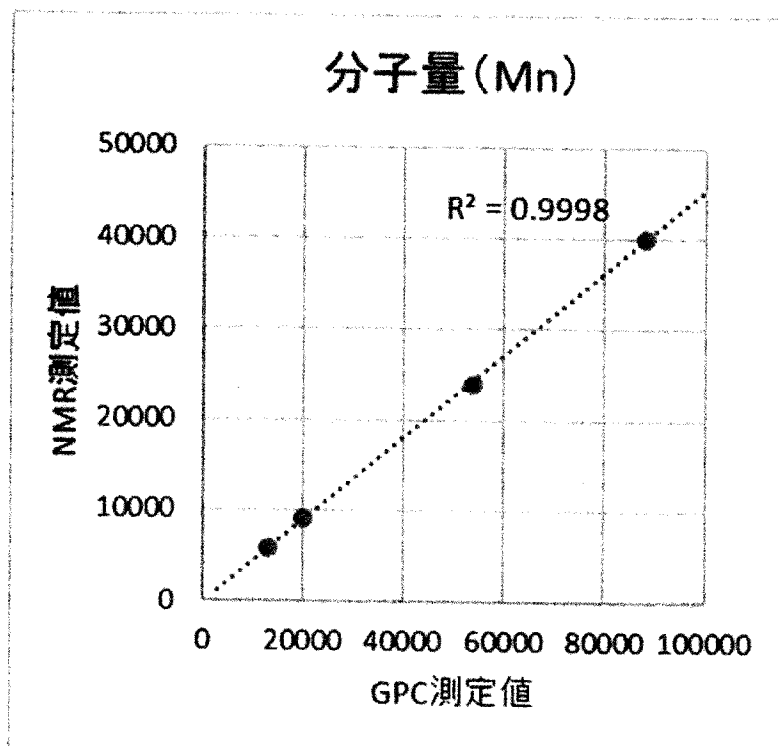
[図3]

図3



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/038492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01B 1/22**(2006.01)i; **C08K 3/00**(2018.01)i; **C08K 3/08**(2006.01)i; **C08L 1/08**(2006.01)i

FI: H01B1/22 A; C08K3/00; C08K3/08; C08L1/08

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; C08K3/00; C08K3/08; C08L1/08

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
A	JP 2018-131681 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 23 August 2018 (2018-08-23) paragraphs [0093]-[0095], [0114]	1-12
A	JP 2021-51916 A (NORITAKE CO., LTD.) 01 April 2021 (2021-04-01) paragraphs [0007], [0038]	1-12



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

15 December 2022

Date of mailing of the international search report

27 December 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

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/JP2022/038492

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-131681	A	23 August 2018	(Family: none)	
JP	2021-51916	A	01 April 2021	CN 114503220	A
				KR 10-2022-0062656	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01B 1/22(2006.01)i; C08K 3/00(2018.01)i; C08K 3/08(2006.01)i; C08L 1/08(2006.01)i FI: H01B1/22 A; C08K3/00; C08K3/08; C08L1/08										
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）） H01B1/22; C08K3/00; C08K3/08; C08L1/08										
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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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								
A	JP 2018-131681 A（住友金属鉱山株式会社）23.08.2018（2018 - 08 - 23） [0093]-[0095], [0114]	1-12								
A	JP 2021-51916 A（株式会社ノリタケカンパニーリミテド）01.04.2021（2021 - 04 - 01） [0007], [0038]	1-12								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 15. 12. 2022	国際調査報告の発送日 27. 12. 2022									
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） 中嶋 久雄 5G 1790 電話番号 03-3581-1101 内線 3526									

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/JP2022/038492

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-131681	A	23.08.2018	(ファミリーなし)	
JP	2021-51916	A	01.04.2021	CN 114503220	A
				KR 10-2022-0062656	A