



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202336121 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：111145894

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08L1/00 (2006.01) C08L29/14 (2006.01)
H01B1/22 (2006.01)(30)優先權：2021/12/01 日本 2021-195053
2022/10/15 世界智慧財產權組織 PCT/JP2022/038492(71)申請人：日商村田製作所股份有限公司 (日本) MURATA MANUFACTURING CO., LTD.
(JP)
日本

(72)發明人：鶴明大 TSURU, AKIHIRO (JP)；池嶋康二 IKESHIMA, KOJI (JP)；青木一良 AOKI, KAZUYOSHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：4 共 38 頁

(54)名稱

電子零件用膏

(57)摘要

本發明提供一種電子零件用膏，其包含分散劑，並且包含能夠於不增加黏合劑量之情況下提高鎳粒子或陶瓷粒子等無機物粒子間之接著力的黏合劑。

本發明之電子零件用膏係包含無機物粒子(1)、分散劑(2)、黏合劑(4、5)及有機溶劑者，黏合劑包含吸附於無機物粒子(1)之表面之第 1 黏合劑(5)、及未吸附於無機物粒子(1)之表面之第 2 黏合劑(4)，至少第 1 黏合劑(5)為具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

電子零件用膏

【中文】

本發明提供一種電子零件用膏，其包含分散劑，並且包含能夠於不增加黏合劑量之情況下提高鎳粒子或陶瓷粒子等無機物粒子間之接著力的黏合劑。

本發明之電子零件用膏係包含無機物粒子(1)、分散劑(2)、黏合劑(4、5)及有機溶劑者，黏合劑包含吸附於無機物粒子(1)之表面之第1黏合劑(5)、及未吸附於無機物粒子(1)之表面之第2黏合劑(4)，至少第1黏合劑(5)為具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

電子零件用膏

【技術領域】

【0001】 該發明係關於一種製造電子零件時所用之包含無機物粒子、分散劑、黏合劑及有機溶劑的電子零件用膏，尤其關於黏合劑之改良。

【先前技術】

【0002】 例如，於日本專利特開2018-168238號公報(專利文獻1)中，記載有一種可用於形成作為電子零件之積層陶瓷電容器中之內部電極的電子零件用膏、即導電性膏。該導電性膏包含導電性粉末、有機樹脂(以下，稱為「黏合劑」)、有機溶劑、添加劑及介電粉末，黏合劑僅由乙基纖維素所構成，有機溶劑僅由萜品醇所構成，添加劑含有包含不飽和羧酸系分散劑及油胺系分散劑之組合物。於專利文獻1中，作為導電性粉末，例示有鎳粉末，作為介電粉末，例示有陶瓷粉末。

【0003】 又，於該導電性膏中，上述添加劑中之不飽和羧酸系分散劑之含有率相對於導電性膏總量為0.2質量%以上1.2質量%以下，且該添加劑中之油胺系分散劑之含有率相對於導電性膏總量為0.3質量%以上2.0質量%以下。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：日本專利特開2018-168238號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】 一般，已知纖維素之一個非還原末端側為羥基，另一個還原末端側為羥基與甲醯基之互變異構。關於上述作為黏合劑之乙基纖維素，可容易地推測由於公知之製造步驟而末端羥基大部分被乙氧基化。因此，可謂通常之乙基纖維素之單末端(相當於纖維素之非還原末端側)為乙氧基，另一個單末端(相當於纖維素之還原末端側)為乙氧基或者甲醯基。

【0006】 一般之分散劑由於具有烷基鏈、醚鏈或酯鏈，故與乙基纖維素之接著力較弱。又，於導電性膏中，作為黏合劑之乙基纖維素並非全部吸附於鎳粒子及陶瓷粒子等無機物粒子，亦存在未吸附於任一無機物粒子之乙基纖維素。

【0007】 因此，吸附於無機物粒子表面之分散劑與未吸附於無機物粒子表面之乙基纖維素之界面處的接著力減弱，結果，導電性膏中之無機物粒子間、更具體而言鎳粒子彼此間、陶瓷粒子彼此間、或鎳粒子-陶瓷粒子間之接著力減弱。該情況有於積層陶瓷電容器之製造過程中，使內部電極中之鎳粒子彼此間、陶瓷粒子彼此間、或鎳粒子-陶瓷粒子間產生凝集破壞(內部電極層內之剝離)之傾向。內部電極中之凝集破壞會引起燒成前之積層體之壓切切斷時內部電極層內發生剝離，燒成後積層陶瓷電容器發生分層或外部電極烘烤後之積層陶瓷電容器之耐濕性降低等，因此要求內部電極中儘可能不產生凝集破壞。

【0008】 為了提高粒子間接著力，亦有增加作為黏合劑之乙基纖維素之量的方法。但，若增加黏合劑量，則內部電極塗膜之鎳粒子之填充率降低，燒成後，內部電極覆蓋率降低。

【0009】 另一方面，若使導電性膏中不含分散劑，則能夠消除接著

力較弱之界面。但，若無分散劑，則難以確保導電性膏之分散性。

【0010】 因此，需要包含分散劑，並且於不增加黏合劑量之情況下提高鎳粒子或陶瓷粒子等無機物粒子間之接著力。

【0011】 因此，該發明之目的在於提供一種可滿足上述要求之電子零件用膏。

[解決問題之技術手段]

【0012】 該發明之特徵在於：其係關於一種包含無機物粒子、分散劑、黏合劑及有機溶劑之電子零件用膏，上述黏合劑包含吸附於無機物粒子表面之第1黏合劑、及未吸附於無機物粒子表面之第2黏合劑，至少第1黏合劑為具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物。

[發明之效果]

【0013】 根據該發明之電子零件用膏，即便吸附於無機物粒子表面之分散劑與未吸附於無機物粒子之第2黏合劑之間之界面處的接著力較低，於作為吸附於無機物粒子表面之第1黏合劑之具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物、與未吸附於無機物粒子表面之第2黏合劑之間的界面處亦顯現出較高接著力。結果，整體上，通過如上所述之第1黏合劑與第2黏合劑之界面處之較高接著力，無機物粒子間之接著力提高。因此，該發明於應用於例如製造積層陶瓷電容器時所用之用於內部電極之導電性膏之情形時，能夠使金屬粒子彼此間、陶瓷粒子間、或金屬粒子-陶瓷粒子間不易產生凝集破壞(內部電極層內之剝離)。

【圖式簡單說明】

【0014】 圖1用於說明該發明之電子零件用膏之作用，係模式性地表示於包含梳型高分子分散劑2之情形時，(A)於無機物粒子1僅吸附有分

散劑2之狀態、(B)於無機物粒子1吸附有分散劑2及第1黏合劑5之狀態的圖。

圖2用於說明該發明之電子零件用膏之作用，係模式性地表示於包含低分子分散劑3之情形時，(A)於無機物粒子1僅吸附有分散劑3之狀態、(B)於無機物粒子1吸附有分散劑3及第1黏合劑5之狀態的圖。

圖3係表示乙基纖維素衍生化產物之¹H-NMR光譜之圖。

圖4係表示藉由NMR求出乙基纖維素之分子量者與藉由GPC求出乙基纖維素之分子量者之關聯的圖。

【實施方式】

【0015】 該發明之電子零件用膏包含無機物粒子、分散劑、黏合劑及有機溶劑。黏合劑包含吸附於無機物粒子表面之第1黏合劑、及未吸附於無機物粒子表面之第2黏合劑。至少第1黏合劑為具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物。

【0016】 此處，注意到作為第1黏合劑之具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物具有長於分散劑之立體排斥部(於梳型分散劑之情形時為側鏈，於單末端吸附分散劑之情形時為主鏈)的數十～數百nm之尺寸。一般市售之纖維素衍生物之聚苯乙烯換算分子量Mn為10000～90000左右，其尺寸為25～225 nm左右。

【0017】 於膏之時點，分散劑一般吸附於粒子表面而形成數nm之分子鏈(於高分子分散劑之情形時相當於側鏈之長度，於低分子分散劑之情形時相當於主鏈之長度)之層，藉此，實現與溶劑之潤濕或立體排斥所帶來之分散穩定化。但，於乾燥膜之時點，分散劑中之數nm之立體排斥部(於梳型分散劑之情形時為側鏈，於單末端吸附分散劑之情形時為主鏈)與

黏合劑之界面之相容較差，因此，產生接著力降低之問題。推測其原因在於：於粒子表面，分散劑以狹窄間隔配置分子鏈而形成立體排斥部，因此，由於立體限制，難以表現出黏合劑與分散劑之分子鏈之接著力。

【0018】 參照圖1及圖2對上述狀態進行說明。於圖1(A)中，於無機物粒子1之表面吸附有梳型高分子分散劑(以下，稱為「高分子分散劑」)2。於圖2(A)中，於無機物粒子1之表面吸附有低分子之單末端吸附分散劑(以下，稱為「低分子分散劑」)3。高分子分散劑2及低分子分散劑3於無機物粒子1之表面以狹窄間隔配置分子鏈而形成立體排斥部，因此，例如關於包含纖維素衍生物之第2黏合劑4，難以表現出該黏合劑與分散劑2或3之分子鏈之接著力(相容性差)。

【0019】 此處，認為若如圖1(B)及圖2(B)分別所示，於無機物粒子1之表面上未吸附有分散劑2或3之間隙，單末端吸附如下纖維素衍生物作為第1黏合劑5，則以寬間隔配置分子鏈，因此，不易產生立體限制，第2黏合劑4與第1黏合劑5進行配向而容易表現出接著力，上述纖維素衍生物具有長於分散劑2或3之立體排斥部(於梳型高分子分散劑2之情形時為側鏈，於低分子分散劑3之類的單末端吸附分散劑之情形時為主鏈)之數十～數百nm之尺寸，且具有單末端羧基或單末端羧酸鹽。

【0020】 結果，第1黏合劑5與第2黏合劑4之接觸增加，因此，能夠提高無機物粒子1間之接著力。

【0021】 於該發明中，將吸附於無機物粒子表面之黏合劑定義為「第1黏合劑」，將未吸附於無機物粒子表面之黏合劑定義為「第2黏合劑」。因此，第2黏合劑可為與第1黏合劑之組成相同之黏合劑，即，兩者均可為具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物。當然，第2黏合

劑亦可為不具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物。

【0022】 第2黏合劑尤其適宜為具有纖維素衍生物(末端可任意)之部分之共聚物或包含纖維素衍生物之複數高分子混合物，若為該形態，則於無機物粒子之表面之第1黏合劑中之單末端吸附纖維素衍生物與第2黏合劑之纖維素衍生物部之間，較高之分子間力發揮作用，而獲得較高之接著力提高效果。

【0023】 再者，具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物之無機粒子表面吸附率不會達到100%。其原因在於：由於為單點吸附，故並非完全不可逆之吸附現象。無機粒子表面吸附率受到無機物粒子表面之化學狀態、表面積、電子零件用膏所含之溶劑種類、電子零件用膏中之黏合劑之添加量、濃度等之影響而發生變化。於非過剩量之區域，吸附添加量之30～90%左右。

【0024】 綜上所述，於作為黏合劑，不含具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物之情形時，如圖1(A)及圖2(A)所示，僅具有分散劑2或3與第2黏合劑4之間之較低接著力的界面占主導，上述分散劑2或3吸附於無機物粒子1之表面，上述第2黏合劑4未吸附於無機物粒子1且包含例如纖維素衍生物。

【0025】 相對於此，於作為黏合劑，含有包含具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物之第1黏合劑5之情形時，如圖1(B)及圖2(B)所示，不僅包括僅具有分散劑2或3與第2黏合劑4之間的較低接著力之界面，還包括具有第1黏合劑5與第2黏合劑4之間的較高接著力之界面，上述分散劑2或3吸附於無機物粒子1之表面，上述第2黏合劑4未吸附於無機物粒子1之表面且包含例如纖維素衍生物，上述第1黏合劑5吸附於無機物

粒子1之表面且包含具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物。結果，整體上，無機物粒子1間之接著力提高。

【0026】更具體而言，金屬粒子彼此間、陶瓷粒子彼此間、或金屬粒子-陶瓷粒子間不易產生凝集破壞，若將該電子零件用膏應用於例如製造積層陶瓷電容器時所用之用於內部電極之導電性膏，則尤其於燒成前之積層體之壓切切斷時，能夠使內部電極層不易產生剝離。

【0027】於電子零件用膏中，作為第1黏合劑之具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物相對於無機物粒子之總表面積，較佳為包含 $1.0\text{ mg/m}^2 \sim 5.0\text{ mg/m}^2$ 。換言之，作為第1黏合劑之具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物相對於無機物粒子之總表面積，較佳為吸附有 $1.0\text{ mg/m}^2 \sim 5.0\text{ mg/m}^2$ 。其原因在於：吸附量達到 1.0 mg/m^2 以上而表現出顯著之效果。另一方面，幾乎不存在吸附超過 5.0 mg/m^2 之情況。

【0028】具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物較佳為具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素醚。其原因在於：若考慮下述合成反應方案，則作為具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物，獲得具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素醚更為實際。

【0029】上述具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素醚更佳為選自甲基纖維素、乙基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、乙基羥乙基纖維素及羥丙基甲基纖維素中之至少一種。

【0030】較佳為，作為電子零件用膏所含之分散劑，如上所述使用梳型高分子分散劑或低分子之單末端吸附分散劑。作為梳型高分子分散劑，例如使用聚羧酸系分散劑。如聚羧酸系分散劑之梳型高分子分散劑或低分子之單末端吸附分散劑於無機物粒子表面以狹窄間隔配置分子鏈而形

成立體排斥部，因此，由於立體限制而存在難以表現出黏合劑與分散劑分子鏈之接著力(相容性差)之問題。但，該問題如上所述藉由該發明之電子零件用膏所含之作為黏合劑之具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物而得到有利解決。

【0031】 該發明之電子零件用膏所含之無機物粒子較佳為包含陶瓷粒子及金屬粒子之至少一者。例如，用於形成積層陶瓷電容器中之介電體層之膏至少包含陶瓷粒子，用於形成內部電極層之膏至少包含金屬粒子。上述陶瓷粒子例如包含選自Ba、Ti、Ca、Zr及Sr中之至少一種元素。上述金屬粒子例如包含選自Cu、Ni、Au及Ag中之至少一種金屬。

【0032】 《實驗例1》

[纖維素衍生物之合成]

於該實驗例中，為了瞭解應作為電子零件用膏所含之黏合劑之單末端羧基化纖維素衍生物及單末端酯化纖維素衍生物，以下示出各種合成方法。以下所示之合成方法係纖維素衍生物之一種，係利用電子零件用膏等中廣泛使用之乙基纖維素之合成方法。再者，該等合成方法僅為一例，並不限定於該等。

【0033】 <單末端羧基化纖維素衍生物之合成方法>

(1)藉由纖維素之還原末端之氧化反應生成單末端羧基化纖維素

於纖維素之水分散漿料(固形物成分1440 g)中，添加50%氫氧化鈉水溶液(1680 g)。其後，添加溶解於30%過氧化氫中之蒽醌-2-磺酸鈉(24 g)，進行攪拌，從而將纖維素之還原末端氧化後，進行過濾及水洗，藉此獲得單末端羧基化纖維素。該反應係使纖維素之還原末端之互變異構中開環而具有甲醯基之狀態之甲醯基氧化成羧基的反應。

【0034】再者，纖維素還原末端或開環之糖之甲醯基之氧化反應公知有各種方法。

【0035】 (2)利用氫氧化鈉之去質子化反應

於單末端羧基化纖維素之水溶液中添加50%氫氧化鈉水溶液，於60℃下攪拌20分鐘，獲得羥基為-ONa且單末端為-COONa之鹼纖維素。

【0036】 (3)利用氯乙烷之乙氧基化(醚化)反應及乙酯化反應

於0.5 MPa之壓力釜內，將鹼纖維素及氯乙烷於110℃下攪拌12小時，獲得羥基為-OEt且單末端為-COONa或-COOH或-COOEt之乙基纖維素。再者，以對此時獲得之纖維素之單體單元之3個OH基之乙氧基化之取代度(DS)為2.46～2.58(乙氧基化度48.0～49.5質量%)之範圍的方式調整氫氧化鈉添加量及氯乙烷添加量。再者，於該合成中，相較於酯化反應，更多地進行醚化反應，因此，酯化成-COOEt者較少。

【0037】 (4)酯之水解反應

進行藉由水解使單末端為-COOEt之乙基纖維素之-COOEt成為-COOH之反應，獲得羥基為-OEt(取代度2.5)且單末端為-COONa(羧酸鹽)或-COOH(羧基)之乙基纖維素。

【0038】 水解反應條件存在多種，於醇溶劑中添加水並進行加熱等亦會使反應進行。為了有效率地進行反應，亦可添加觸媒。再者，於使用氯乙烷之醚化反應時，不易進行酯化，因此，即便不實施該步驟，亦可獲得大部分為單末端-COONa(羧酸鹽)或-COOH(羧基)之乙基纖維素。

【0039】 (5)洗淨及乾燥

藉由熱水洗淨而去除鹽或副產物後，進行減壓乾燥，獲得單末端-COONa(羧酸鹽)或-COOH(羧基)且另一個單末端為-OEt(醚)的乙氧基化之

取代度為2.5之乙基纖維素之固體。再者，藉由在1萬～10萬之範圍內調整最初使用之纖維素之數量平均分子量，能夠製造以數量平均分子量計為 1.3×10^4 、 2.0×10^4 、 5.4×10^4 、及 8.8×10^4 之4種乙基纖維素。再者，數量平均分子量係藉由THF(四氫呋喃)溶劑下之GPC(Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透層析法)進行聚苯乙烯換算而求出。

【0040】 <單末端酯化纖維素衍生物之合成方法>

(1)藉由纖維素之還原末端之氧化反應生成單末端羧基化纖維素

與上述單末端羧基化纖維素衍生物之合成之情形同樣，於纖維素之水分散漿料(固形物成分1440 g)中，添加50%氫氧化鈉水溶液(1680 g)。其後，添加溶解於30%過氧化氫中之蒽醌-2-磺酸鈉(24 g)，進行攪拌，藉此將纖維素之還原末端氧化後，進行過濾及水洗，藉此獲得單末端羧基化纖維素。

【0041】 (2)利用氫氧化鈉之去質子化反應

與上述單末端羧基化纖維素衍生物之合成之情形同樣，於單末端羧基化纖維素之水溶液中添加50%氫氧化鈉水溶液，於60℃下攪拌20分鐘，獲得羥基為-ONa、單末端為-COONa之鹼纖維素。

【0042】 (3)利用氯乙烷之乙氧基化(醚化)反應及乙酯化反應

與上述單末端羧基化纖維素衍生物之合成之情形同樣，於0.5 MPa之壓力釜內，將鹼纖維素及氯乙烷於110℃下攪拌12小時，獲得羥基為-OEt、單末端為-COONa或-COOH或-COOEt之乙基纖維素。再者，以對此時獲得之纖維素之OH基之乙氧基化之取代度(DS)為2.46～2.58(乙氧基化度48.0～49.5質量%)之範圍的方式調整氫氧化鈉添加量及氯乙烷添加量。

【0043】 繼而，藉由熱水洗淨而去除鹽或副產物後，進行減壓乾燥，獲得乙基纖維素之固體。

【0044】 (4)酯化反應

使上述(3)中獲得之乙基纖維素之固體溶解於乙醇中後，滴加濃硫酸作為酸觸媒，藉此使單末端之羧基進行乙酯化。

【0045】 (5)洗淨及乾燥

藉由熱水洗淨而去除鹽或副產物後，進行減壓乾燥，獲得單末端-COOEt(乙基酯基)且另一個單末端為-OEt(醚)的乙氧基化之取代度為2.5之乙基纖維素之固體。再者，藉由在1萬～10萬之範圍內調整最初使用之纖維素之數量平均分子量，能夠製造數量平均分子量 M_n 分別為 1.4×10^4 、 2.0×10^4 、 5.2×10^4 、及 8.9×10^4 之4種乙基纖維素。再者，與上述情形同樣，數量平均分子量係藉由THF溶劑下之GPC進行聚苯乙烯換算而求出。

【0046】 <單末端羧基化乙基纖維素中之羧基之定量>

藉由 $^1\text{H-NMR}$ (Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振)測定對以上述方式合成之單末端羧基化乙基纖維素中之羧基之量進行定量。預測通常之NMR測定於微量之末端羧基之定量上感度不足，因此使用三甲基矽烷基(TMS)衍生化法。

【0047】 TMS衍生化法係將乙基纖維素之羧基所含之羧基之H取代為三甲基矽烷基($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)之方法。藉由該衍生化，羧基中之氫數由1H變成9H，因此， $^1\text{H-NMR}$ 中之檢測感度為9倍。

【0048】 衍生化產物係藉由在經脫水處理之氯仿溶劑中添加乙基纖維素及衍生化試劑(BSTFA)並於 70°C 下加熱1小時而獲得。衍生化試劑作用於乙基纖維素之羧基及羧基兩者，因此，所添加之試劑量為乙基纖維素

之羥基及末端羧基之莫耳數之約1.5倍莫耳量。再者，確認到即便添加之試劑量超過1.5倍莫耳量，經TMS化之羥基或羧基之定量值亦無變化。將反應後之溶液恢復至室溫，進行真空乾燥後，實施GPC分取，藉此獲得去除了溶劑及未反應之衍生化試劑的衍生化產物之乾燥硬化物。將該乾燥硬化物再溶解於作為NMR測定用溶劑之氘氯仿中，實施¹H-NMR測定。將乙基纖維素衍生化產物之¹H-NMR光譜示於圖3中。

【0049】 於乙基纖維素衍生化產物之¹H-NMR光譜中，於圖3中箭頭所指之0.3 ppm處檢測到來自羧基之衍生化之峰。根據¹H-NMR中觀測到之纖維素骨架、乙氧基、羧基、羥基之峰面積比，計算各者之莫耳比，藉此求出乙基纖維素中之羧基之濃度。於表1中示出羧基之定量結果、及對應之試樣之平均分子量。再者，GPC係於THF溶劑下進行測定，數量平均分子量係藉由聚苯乙烯換算而求出。

【0050】

[表1]

表1

試樣編號	平均分子量Mn (GPC)	羧基量 (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】 乙基纖維素中之羧基係分子量越大則越少，暗示羧基存在於取決於分子量之部位。高分子之末端濃度係1條分子鏈之分子量越大則越低，因此，認為所定量之羧基存在於末端。而且，自樣品之合成反應方案方面，可判斷利用NMR進行分析之羧基存在於單末端。

【0052】 進而，假定利用NMR進行定量之羧基存在於乙基纖維素之單側之末端，求出乙基纖維素之重複數，藉此算出乙基纖維素之分子量。

於表2中示出藉由NMR求出之平均分子量及藉由GPC求出之平均分子量。

【0053】 [表2]

表2

試樣編號	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】 藉由GPC求出之平均分子量係以聚苯乙烯進行換算，因此，藉由NMR求出之平均分子量與藉由GPC求出之平均分子量之絕對值不一致。另一方面，如圖4所示，將藉由兩種方法對分子量不同之試樣求出之分子量之值進行比較時，顯現出較高之關聯。其係表示羧基存在於乙基纖維素之單末端之結果，可謂NMR定量出存在於單末端之羧基。

【0055】 [導電性膏之製作]

將表3及表4之「第1黏合劑」之欄中所示之單末端酯化乙基纖維素(數量平均分子量 = 2.0×10^4)或單末端羧基化乙基纖維素(數量平均分子量 = 2.0×10^4)1.1質量份(相對於鎳粉末與陶瓷粉末之總表面積為 2.9 mg/m^2)、及作為有機溶劑之二氫萘品醇乙酸酯39.7質量份加以混合，獲得第1有機媒劑。

【0056】 將該第1有機媒劑、BET(Brunauer-Emmett-Teller，布厄特)徑177 nm(SSA(比表面積) = $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$)之鎳粉末45.5質量份、BET徑13 nm(SSA = $77 \text{ m}^2/\text{g}$)之以鈦酸鋇為主成分之陶瓷粉末3.0質量份、及聚羧酸系高分子分散劑0.70質量份加以混合，利用三輥磨機進行分散處理，獲得中間導電性膏。

【0057】 其後，於上述中間導電性膏中，添加包含表3及表4之「第2黏合劑」之欄中所示之

- 單末端酯化乙基纖維素、
- 醋酸丁酸纖維素、
- 丙烯酸系黏合劑A(包含聚甲基丙烯酸異丁酯之黏合劑)、
- 聚乙烯醇縮丁醛系樹脂、
- 單末端酯化乙基纖維素與聚乙烯醇縮丁醛系樹脂之混合、
- 醋酸丁酸纖維素與聚乙烯醇縮丁醛系樹脂之混合、
- 醋酸丁酸纖維素與丙烯酸系黏合劑A之混合、
- 共聚物A(詳見下文)、
- 共聚物B(詳見下文)、
- 共聚物C(詳見下文)、
- 共聚物D(詳見下文)、
- 共聚物E(詳見下文)、及
- 共聚物F(詳見下文)之任一者1.1質量份、及

二氫萘品醇乙酸酯8.9質量

之第2有機媒劑，進行輥式分散處理，完成導電性膏。

【0058】再者，分散方法並不限定於上述方法，可應用輥磨機、球磨機、珠磨機、高壓分散等各種方法。這不限於此處用於獲得導電性膏之操作，對於其他操作亦可謂如此。

【0059】上述共聚物A～F之各者之詳情、及用於獲得包含共聚物A～F之各者之有機媒劑(黏合劑溶液)之實驗操作如下所述。

【0060】＜共聚物A＞

共聚物A係單末端羧基化乙基纖維素與丙烯酸系黏合劑B(主單體設為甲基丙烯酸異丁酯，包含5 mol%之甲基丙烯酸2-羥乙酯)的共聚物。

【0061】 將5.5質量份之數量平均分子量 $M_n = 2.0 \times 10^4$ 之單末端羧基化乙基纖維素、及5.5質量份之數量平均分子量 $M_n = 2.1 \times 10^4$ 之上述丙烯酸系黏合劑B進行減壓乾燥，添加89質量份之二氫萆品醇乙酸酯，於氮氣環境下，於50℃下進行溶解。於所獲得之溶液中，(將單末端羧基化乙基纖維素與丙烯酸系黏合劑B之 M_n 換算莫耳數之總計作為1莫耳)添加1.5莫耳量之甲基丙烯酸、2.0莫耳量之作為縮合劑之二異丙基碳二醯亞胺、及縮合劑之莫耳數之0.01倍莫耳量的作為反應促進劑之二甲胺基吡啶，於溫度50℃下攪拌24小時而使反應進行。藉此，進行甲基丙烯酸酯向單末端羧基化乙基纖維素與丙烯酸系黏合劑B中之導入、以及丙烯酸系黏合劑B及單末端羧基化乙基纖維素所具有之羥基與單末端羧基化乙基纖維素之羧基的酯化。

【0062】 然後，混合作為針對所導入之甲基丙烯酸酯之聚合起始劑的偶氮異丁腈(AIBN)0.1莫耳(將單末端羧基化乙基纖維素與丙烯酸系黏合劑B之 M_n 換算莫耳數之總計作為1莫耳)，於70℃下進行5小時反應，獲得含有共聚物A之黏合劑溶液。

【0063】 根據所獲得之共聚物A之 $^1\text{H-NMR}$ ，能夠確認到酯基之形成及乙烯基之消失，數量平均分子量 M_n 如為 2.3×10^4 ，較反應前之數量平均分子量增加，因此，可知進行了聚合反應。再者，數量平均分子量係藉由THF溶劑下之GPC進行聚苯乙烯換算而求出。

【0064】 < 共聚物B >

共聚物B係單末端酯化乙基纖維素與聚乙烯醇縮丁醛系樹脂的共聚物。

【0065】 將數量平均分子量 $M_n = 2.0 \times 10^4$ 之單末端酯化乙基纖維素

5.5質量份、及保有羥基之數量平均分子量 $M_n = 2.2 \times 10^4$ 之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BL-S」)5.5質量份進行減壓乾燥，添加89質量份之二氫萆品醇乙酸酯，於氮氣環境下，於 50°C 下進行溶解。於所獲得之溶液中，(將單末端酯化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之 M_n 換算莫耳數之總計作為1莫耳)添加1.5莫耳量之甲基丙烯酸、1.5莫耳量之作為縮合劑之二異丙基碳二醯亞胺、及縮合劑之莫耳數之0.01倍莫耳量的作為反應促進劑之二甲胺基吡啶，於溫度 50°C 下攪拌24小時而使反應進行。藉此，進行甲基丙烯酸酯向單末端酯化乙基纖維素及聚乙烯醇縮醛系樹脂之羥基中之導入。

【0066】 然後，混合作為針對所導入之甲基丙烯酸酯之聚合起始劑的偶氮異丁腈(AIBN)0.1莫耳(將單末端酯化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之 M_n 換算莫耳數之總計作為1莫耳)，於 70°C 下進行5小時反應，獲得含有共聚物B之黏合劑溶液。

【0067】 根據所獲得之共聚物B之 $^1\text{H-NMR}$ ，能夠確認到酯基之形成及乙烯基之消失，數量平均分子量 M_n 如為 2.5×10^4 ，較反應前之數量平均分子量增加，因此，可知進行了聚合反應。再者，數量平均分子量係藉由THF溶劑下之GPC進行聚苯乙烯換算而求出。

【0068】 <共聚物C>

共聚物C係單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮丁醛系樹脂的共聚物。

【0069】 將數量平均分子量 $M_n = 2.0 \times 10^4$ 之單末端羧基化乙基纖維素5.5質量份、保有羥基之數量平均分子量 $M_n = 2.2 \times 10^4$ 之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BL-S」)5.5質量份進行減壓乾燥，添加89

質量份之二氫萆品醇乙酸酯，於氮氣環境下，於50℃下進行溶解。於所獲得之溶液中，(將單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之Mn換算莫耳數之總計作為1莫耳)添加1.5莫耳量之甲基丙烯酸、2.0莫耳量之作為縮合劑之二異丙基碳二醯亞胺、及縮合劑之莫耳數之0.01倍莫耳量的作為反應促進劑之二甲胺基吡啶，於溫度50℃下攪拌24小時而使反應進行。藉此，進行甲基丙烯酸酯向單末端羧基化乙基纖維素及聚乙烯醇縮醛系樹脂之羥基中之導入、以及聚乙烯醇縮醛系樹脂及單末端羧基化乙基纖維素所具有之羥基與單末端羧基化乙基纖維素之羧基的酯化。

【0070】 然後，混合作為針對所導入之甲基丙烯酸酯之聚合起始劑的偶氮異丁腈(AIBN)0.1莫耳(將單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之Mn換算莫耳數之總計作為1莫耳)，於70℃下進行5小時反應，獲得含有共聚物C之黏合劑溶液。

【0071】 根據所獲得之共聚物C之¹H-NMR，能夠確認到酯基之形成及乙烯基之消失，數量平均分子量Mn如為 2.6×10^4 ，較反應前之數量平均分子量增加，因此，可知進行了聚合反應。再者，數量平均分子量係藉由THF溶劑下之GPC進行聚苯乙烯換算而求出。

【0072】 <共聚物D>

共聚物D係單末端羧基化乙基纖維素與聚乙烯醇縮丁醛系樹脂的共聚物。

【0073】 將數量平均分子量 $M_n = 2.0 \times 10^4$ 之單末端羧基化乙基纖維素5.5質量份、保有羥基之數量平均分子量 $M_n = 2.2 \times 10^4$ 之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BL-S」)5.5質量份進行減壓乾燥，添加89質量份之二氫萆品醇乙酸酯，於氮氣環境下，於50℃下進行溶解。於所獲

得之溶液中，(將單末端羧基化乙基纖維素之 M_n 換算莫耳數作為1莫耳)添加1.1莫耳量之作為縮合劑之二異丙基碳二醯亞胺、及縮合劑之莫耳數之0.01倍莫耳量的作為反應促進劑之二甲胺基吡啶，於溫度 50°C 下攪拌24小時而使反應進行。藉此，獲得含有聚乙烯醇縮醛系樹脂及單末端羧基化乙基纖維素所具有之羥基與單末端羧基化乙基纖維素之羧基酯化所得之共聚物D的黏合劑溶液。

【0074】 根據所獲得之共聚物之 $^1\text{H-NMR}$ ，能夠確認到酯基之形成，數量平均分子量 M_n 如為 2.4×10^4 ，較反應前之數量平均分子量增加，因此，可知進行了聚合反應。再者，數量平均分子量係藉由THF溶劑下之GPC進行聚苯乙烯換算而求出。

【0075】 <共聚物E>

共聚物E係醋酸丁酸纖維素與聚乙烯醇縮丁醛系樹脂的共聚物。

【0076】 將數量平均分子量 $M_n = 2.0 \times 10^4$ 之醋酸丁酸纖維素(Eastman製造之「CAB381-0.1」)5.5質量份、及數量平均分子量 $M_n = 2.2 \times 10^4$ 之聚乙烯醇縮醛系樹脂(積水化學工業製造之「BL-S」)5.5質量份進行減壓乾燥，添加89質量份之二氫萆品醇乙酸酯，於氮氣環境下，於 50°C 下進行溶解。於所獲得之溶液中，(將醋酸丁酸纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之 M_n 換算莫耳數之總計作為1莫耳)添加2莫耳量之甲基丙烯酸、2莫耳量之作為縮合劑之二異丙基碳二醯亞胺、及縮合劑之莫耳數之0.01倍莫耳量的作為反應促進劑之二甲胺基吡啶，於溫度 50°C 下攪拌24小時而使反應進行。藉此，進行甲基丙烯酸酯向醋酸丁酸纖維素及聚乙烯醇縮醛系樹脂中之導入。

【0077】 然後，混合作為針對所導入之甲基丙烯酸酯之聚合起始劑

的偶氮異丁腈(AIBN)0.1莫耳(將醋酸丁酸纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之Mn換算莫耳數之總計作為1莫耳)，於70℃下進行5小時反應，獲得含有共聚物E之黏合劑溶液。

【0078】 根據所獲得之共聚物之¹H-NMR，能夠確認到酯基之形成及乙烯基之消失，數量平均分子量Mn如為 2.3×10^4 ，較反應前之數量平均分子量增加，因此，可知進行了聚合反應。再者，數量平均分子量係藉由THF溶劑下之GPC進行聚苯乙烯換算而求出。

【0079】 <共聚物F>

共聚物F係醋酸丁酸纖維素與丙烯酸系黏合劑B(主單體設為甲基丙烯酸異丁酯，包含5 mol%之甲基丙烯酸2-羥乙酯)的共聚物。

【0080】 將5.5質量份之數量平均分子量 $M_n = 2.0 \times 10^4$ 之醋酸丁酸纖維素(Eastman製造之「CAB381-0.1」)、及5.5質量份之數量平均分子量 $M_n = 2.1 \times 10^4$ 之上述丙烯酸系黏合劑B進行減壓乾燥，添加89質量份之二氫萆品醇乙酸酯，於氮氣環境下，於50℃下進行溶解。於所獲得之溶液中，(將醋酸丁酸纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之Mn換算莫耳數之總計作為1莫耳)添加2莫耳量之甲基丙烯酸、2莫耳量之作為縮合劑之二異丙基碳二醯亞胺、及縮合劑之莫耳數之0.01倍莫耳量的作為反應促進劑之二甲胺基吡啶，於溫度50℃下攪拌24小時而使反應進行。藉此，進行甲基丙烯酸酯向醋酸丁酸纖維素及丙烯酸系黏合劑B中之導入。

【0081】 然後，混合作為針對所導入之甲基丙烯酸酯之聚合起始劑的偶氮異丁腈(AIBN)0.1莫耳(將醋酸丁酸纖維素與聚乙烯醇縮醛系樹脂之Mn換算莫耳數之總計作為1莫耳)，於70℃下進行5小時反應，獲得含有共聚物F之黏合劑溶液。

【0082】 根據所獲得之共聚物之¹H-NMR，能夠確認到酯基之形成及乙烯基之消失，數量平均分子量 M_n 如為 2.4×10^4 ，較反應前之數量平均分子量增加，因此，可知進行了聚合反應。再者，數量平均分子量係藉由THF溶劑下之GPC進行聚苯乙烯換算而求出。

【0083】 [導電性膏之黏合劑吸附量之評價]

針對所製作之導電性膏，進行以下操作，評價黏合劑之吸附量。

【0084】 相對於導電性膏200 cc，添加400 cc之丙酮，利用行星式混合機攪拌30分鐘後，利用離心分離機(himac製造之「CS100FNX」)，於29000 rpm之條件下處理15分鐘，使鎳粉末及陶瓷粉末沈澱，分取上清液。所分取之上清液中含有未吸附之黏合劑，因此，根據乾燥時之重量變化算出全部上清液中之有機固形物成分濃度。又，導電性膏中之全部有機固形物分量係根據將膏乾燥物利用N₂環境之TG-DTA(熱重量示差熱分析裝置)升溫至1000℃時之重量變化而算出。

【0085】 藉由將以上獲得之數值應用於以下之式，而求出相對於鎳粉末及陶瓷粉末之總表面積的黏合劑吸附量。

【0086】 黏合劑吸附量 = (全部有機固形物分量 - 全部上清液中有機固形物分量 - 全部添加分散劑量) / 鎳粉末與陶瓷粉末之總表面積

再者，作為試樣之導電性膏中使用聚羧酸系分散劑，因此，成為實質上可視為不可逆之吸附狀態，作為上清液中不含分散劑者進行計算。

【0087】 所求出之黏合劑吸附量示於表3及表4之「相對於鎳粉末與陶瓷粉末之總表面積的黏合劑吸附量」之欄中。

【0088】 [導電性膏之黏合劑吸附量及吸附物之評價]

針對比較例1-1及實施例1-1，追加實施以下之評價(1)及評價(2)，以

評價黏合劑之吸附量及吸附物。

【0089】 <評價(1)>

相對於導電性膏200 cc，添加400 cc之丙酮，利用行星式混合機攪拌30分鐘後，利用離心分離機(himac製造之「CS100FNX」)，於33000 rpm之條件下處理15分鐘，使鎳粉末及陶瓷粉末沈澱，分取上清液。使所分取之上清液乾燥，將所獲得之上清液乾燥固形物成分(即未吸附之黏合劑)TMS化，進行NMR測定，藉此進行未吸附黏合劑之鑑定。再者，於上清液中包含複數種黏合劑，或包含分散劑等之情形時，需要利用HPLC(高效液相層析儀)進行分取。

【0090】 <評價(2)>

對評價(1)之藉由離心分離所沈澱之固形物成分，添加400 cc之丙酮，利用PRIMIX公司製造之均質攪拌機「MARK II」，於12000 rpm之條件下進行30分鐘攪拌處理，使吸附於粒子表面之黏合劑之一部分脫吸附。

【0091】 繼而，利用離心分離機(himac製造之「CS100FNX」)，於29000 rpm之條件下處理15分鐘，使鎳粉末及陶瓷粉末沈澱，分取上清液。使所分取之上清液乾燥，將所獲得之上清液乾燥固形物成分進行TMS化，進行NMR測定，藉此進行吸附黏合劑之鑑定。再者，於包含複數種黏合劑，或包含分散劑等之情形時，需要利用HPLC進行分取。

【0092】 結果，關於比較例1-1，於評價(1)及評價(2)兩者中均檢測到單末端酯化乙基纖維素；另一方面，關於實施例1-1，於評價(1)中，以(單末端酯化乙基纖維素)：(單末端羧基化乙基纖維素)=3：1左右之比率檢測到單末端酯化乙基纖維素及單末端羧基化乙基纖維素，於評價(2)

中，以(單末端酯化乙基纖維素)：(單末端羧基化乙基纖維素)=1：7左右之比率檢測到單末端酯化乙基纖維素及單末端羧基化乙基纖維素。因此，可判斷製作出單末端羧基化乙基纖維素吸附於鎳粒子及陶瓷粒子之各表面之膏。

【0093】 [未燒成積層體小片之製作]

將BET徑150 nm之以鈦酸鋇為主成分之陶瓷材料、聚乙烯醇縮丁醛系樹脂、甲苯與EKINEN為5：5之溶劑、及作為塑化劑之三乙二醇二(2-乙基己酸酯)以特定比率加以混合，使用珠磨機進行濕式分散處理，藉此獲得陶瓷漿料。

【0094】 繼而，使用刮刀法，使該陶瓷漿料以乾燥後之厚度為1.0 μm之方式於PET(polyethylene terephthalate，聚對苯二甲酸乙二酯)膜上成形，藉此獲得陶瓷坯片。

【0095】 繼而，於陶瓷坯片上，以如後續獲得之切斷後且燒成後之小片狀積層體之平面尺寸為1.0 mm×0.5 mm之圖案，以乾燥後之鎳厚度平均為0.30 μm(螢光X射線分析(XRF)測定)且物理厚度平均為0.60 μm(聚焦離子束(FIB)加工剖面掃描電子顯微鏡(SEM)觀察)之方式，利用網版印刷機印刷上述試樣之導電性膏，形成應作為內部電極之導電性膏塗膜。

【0096】 繼而，將各個陶瓷坯片自PET膜剝離後，首先，堆積未印刷有導電性膏塗膜之50片陶瓷坯片，然後堆積印刷有導電性膏塗膜之350片陶瓷坯片，進而堆積未印刷有導電性膏塗膜之30片陶瓷坯片，將所獲得之積層構造物放入特定模具中。繼而，對模具內之積層構造物進行加壓而獲得未燒成積層體。將所獲得之未燒成積層體加溫至90℃，藉由壓切而切斷成特定大小，獲得未燒成積層體小片。

【0097】 [構造缺陷之產生之評價]

針對自上述未燒成積層體小片隨機選擇之100個未燒成積層體小片各者，利用光學顯微鏡觀察壓切之切斷面，確認有無作為構造缺陷之導電性塗膜中之凝集破壞(內部電極層內之剝離)。

【0098】 於表3及表4之「構造缺陷數」之欄中，示出100個積層體小片中觀察到構造缺陷之積層體小片之個數。又，基於觀察到構造缺陷之積層體小片之個數，按照以下基準對構造缺陷之產生進行評價。

- ◎：觀察到構造缺陷之積層體之個數為0或1個。
- ：觀察到構造缺陷之積層體之個數為2個以上且5個以下。
- ×：觀察到構造缺陷之積層體之個數為6個以上。

【0099】 [表3]

表3

	第1黏合劑	相對於鎳粉末與陶瓷粉末之總表面積的黏合劑吸附量 mg/m ²	第2黏合劑	構造缺陷數	判定
比較例1-1	單末端酯化乙基纖維素	0.5	單末端酯化乙基纖維素	9	×
比較例1-2	單末端酯化乙基纖維素	0.6	醋酸丁酸纖維素	10	×
比較例1-3	單末端酯化乙基纖維素	0.5	丙烯酸系黏合劑A	13	×
比較例1-4	單末端酯化乙基纖維素	0.8	聚乙烯醇縮丁醛系樹脂	10	×
比較例1-5	單末端酯化乙基纖維素	0.5	單末端酯化乙基纖維素與聚乙烯醇縮丁醛系樹脂混合	12	×
比較例1-6	單末端酯化乙基纖維素	0.7	醋酸丁酸纖維素與聚乙烯醇縮丁醛系樹脂混合	12	×
比較例1-7	單末端酯化乙基纖維素	0.6	醋酸丁酸纖維素與丙烯酸系黏合劑混合	11	×
比較例1-8	單末端酯化乙基纖維素	0.6	共聚物A	11	×
比較例1-9	單末端酯化乙基纖維素	0.7	共聚物B	8	×
比較例1-10	單末端酯化乙基纖維素	0.5	共聚物C	7	×
比較例1-11	單末端酯化乙基纖維素	0.5	共聚物D	10	×
比較例1-12	單末端酯化乙基纖維素	0.7	共聚物E	9	×
比較例1-13	單末端酯化乙基纖維素	0.6	共聚物F	9	×

【0100】

[表4]

表4

	第1黏合劑	相對於鎳粉末與陶瓷 粉末之總表面積的黏 合劑吸附量 mg/m ²	第2黏合劑	構造缺 陷數	判定
實施例1-1	單末端羧基化乙基纖維素	2.1	單末端酯化乙基纖維素	2	○
實施例1-2	單末端羧基化乙基纖維素	2.1	醋酸丁酸纖維素	3	○
實施例1-3	單末端羧基化乙基纖維素	1.9	丙烯酸系黏合劑A	5	○
實施例1-4	單末端羧基化乙基纖維素	2.2	聚乙烯醇縮丁醛系樹脂	4	○
實施例1-5	單末端羧基化乙基纖維素	2.0	單末端酯化乙基纖維素與聚乙烯醇縮丁醛系樹脂混合	2	○
實施例1-6	單末端羧基化乙基纖維素	2.1	醋酸丁酸纖維素與聚乙烯醇縮丁醛系樹脂混合	2	○
實施例1-7	單末端羧基化乙基纖維素	2.0	醋酸丁酸纖維素與丙烯酸系黏合劑混合	3	○
實施例1-8	單末端羧基化乙基纖維素	2.1	共聚物A	0	◎
實施例1-9	單末端羧基化乙基纖維素	2.1	共聚物B	0	◎
實施例1-10	單末端羧基化乙基纖維素	2.2	共聚物C	0	◎
實施例1-11	單末端羧基化乙基纖維素	2.1	共聚物D	0	◎
實施例1-12	單末端羧基化乙基纖維素	2.2	共聚物E	0	◎
實施例1-13	單末端羧基化乙基纖維素	2.1	共聚物F	0	◎

【0101】 根據表3中所示之比較例1-1～1-13與表4中所示之實施例1-1～1-13的比較，可知藉由使作為第1黏合劑之單末端羧基化乙基纖維素吸附於鎳粒子及陶瓷粒子，能夠於不特別選擇作為第2黏合劑而添加之黏合劑種類之情況下大幅減少構造缺陷數。

【0102】 如聚羧酸系分散劑之高分子之梳型分散劑或低分子之單末端吸附分散劑於無機物粒子表面以狹窄間隔配置分子鏈而形成立體排斥部，因此，由於立體限制，存在難以表現出黏合劑與分散劑分子鏈之接著力(相容性差)之問題。相對於此，認為若使高分子量之單末端羧基化乙基

纖維素單末端吸附於無機物粒子表面，則以寬間隔配置分子鏈，因此，不易產生立體限制，黏合劑與單末端羧基化乙基纖維素之接著力容易表現出來(容易相容)。

【0103】 又，根據實施例1-5～1-7與實施例1-8～1-13的比較，可知相較於如實施例1-5～1-7般混合含有纖維素衍生物，如實施例1-8～1-13般將具有纖維素衍生物部之共聚物用於黏合劑在構造缺陷抑制方面更有效。推測其原因在於：如實施例1-5～1-7之異種黏合劑混合系中，異種黏合劑之界面之接著較弱，以此為起點產生凝集破壞(內部電極層內之剝離)。

【0104】 此外，根據實施例1-1～1-2與實施例1-8～1-13的比較，可知相較於僅有具有高T_g(玻璃轉移點)之纖維素衍生物之組成，具有高T_g之纖維素衍生物與具有低T_g之異種黏合劑之共聚物更柔軟而難以破裂。

【0105】 《實驗例2》

於實驗例2中，針對改變導電性膏中之有機媒劑之組成之試樣，藉由與實驗例1之情形同樣之方法，對黏合劑吸附量及構造缺陷之產生進行評價。

【0106】 [導電性膏之製作]

為了獲得表5中所示之實施例2-1～2-4，將45.5質量份之BET徑177 nm(SSA=3.8 m²/g)之鎳粉末、3.0質量份之BET徑13 nm(SSA=77 m²/g)之以鈦酸鋇為主成分之陶瓷粉末、0.70質量份之聚羧酸系高分子分散劑、表5之「第1黏合劑」之欄所示之質量份的作為第1黏合劑之數量平均分子量 2.0×10^4 之單末端羧基化乙基纖維素、及39.7質量份之作為有機溶劑之二氫萘品醇乙酸酯加以混合，進行輥式分散處理，獲得中間導電性膏。

【0107】 其後，於該中間導電性膏中，添加表5之「第2黏合劑」之欄所示之質量份的作為第2黏合劑之上述共聚物C、及8.9質量份之二氫萘品醇乙酸酯，利用三輥磨機進行分散處理，獲得表5中所示之實施例2-1～2-4之導電性膏。

【0108】 另一方面，為了獲得表5中所示之實施例2-5，將45.5質量份之BET徑177 nm(SSA = 3.8 m²/g)之鎳粉末、3.0質量份之BET徑13 nm(SSA = 77 m²/g)之以鈦酸鋇為主成分之陶瓷粉末、0.70質量份之聚羧酸系高分子分散劑、1.6質量份之作為第1黏合劑之數量平均分子量2.0×10⁴之單末端羧基化乙基纖維素、39.2質量份之二氫萘品醇乙酸酯加以混合，進行輥式分散處理，獲得中間導電性膏。

【0109】 其後，於該中間導電性膏中，添加1.1質量份之作為第2黏合劑之數量平均分子量2.0×10⁴之單末端羧基化乙基纖維素、8.9質量份之二氫萘品醇乙酸酯，利用三輥磨機進行分散處理，獲得表5中所示之實施例2-5之導電性膏。

【0110】

[表5]

表5

	第1黏合劑	第2黏合劑
實施例2-1	單末端羧基化乙基纖維素 0.1質量份	共聚物C 2.1質量份
實施例2-2	單末端羧基化乙基纖維素 0.3質量份	共聚物C 1.9質量份
實施例2-3	單末端羧基化乙基纖維素 0.5質量份	共聚物C 1.7質量份
實施例2-4	單末端羧基化乙基纖維素 1.6質量份	共聚物C 0.6質量份
實施例2-5	單末端羧基化乙基纖維素 1.6質量份	單末端羧基化乙基纖維素 1.1質量份

【0111】 [黏合劑吸附量及構造缺陷產生之評價]

藉由與實驗例1之情形同樣之方法，實施相對於鎳粉末與陶瓷粉末之總表面積的黏合劑吸附量之評價、及壓切未燒成積層體時之構造缺陷數之評價。其結果示於表6中。

【0112】 [表6]

表6

	第1黏合劑	相對於鎳粉末與陶瓷粉末之總表面積的黏合劑吸附量 mg/m ²	第2黏合劑	構造缺陷數	判定
實施例2-1	單末端羧基化乙基纖維素	0.2	共聚物C	3	○
實施例2-2	單末端羧基化乙基纖維素	0.5	共聚物C	2	○
實施例2-3	單末端羧基化乙基纖維素	1.0	共聚物C	0	◎
實施例2-4	單末端羧基化乙基纖維素	3.0	共聚物C	0	◎
實施例2-5	單末端羧基化乙基纖維素	5.0	單末端羧基化乙基纖維素	0	◎

【0113】 根據表6，可知相對於鎳粉末與陶瓷粉末之總表面積的單末端羧基化乙基纖維素之吸附量尤其適宜為1.0 mg/m²以上且5.0 mg/m²以下。

【0114】 《實驗例3》

於實驗例3中，藉由與實驗例1之情形同樣之方法，製作導電性膏所含之纖維素衍生物之分子量不同之試樣。

【0115】 [導電性膏之製作]

將45.5質量份之BET徑177 nm(SSA=3.8 m²/g)之鎳粉末、3.0質量份之BET徑13 nm(SSA=77 m²/g)之以鈦酸鋇為主成分之陶瓷粉末、0.70質量份之聚羧酸系高分子分散劑、1.1質量份之作為第1黏合劑之表7之「第1黏合劑」之欄中所示之數量平均分子量的單末端羧基化乙基纖維素、39.7質量份之二氬萆品醇乙酸酯加以混合，進行輥式分散處理，獲得中間導電性膏。

【0116】 其後，於中間導電性膏中，添加1.1質量份之作為第2黏合

劑之上述共聚物C、8.9質量份之二氫萆品醇乙酸酯，利用三輥磨機進行分散處理，獲得表7中所示之實施例3-1～3-3之導電性膏。

【0117】 [黏合劑吸附量及構造缺陷產生之評價]

藉由與實驗例1之情形同樣之方法，實施相對於鎳粉末與陶瓷粉末之總表面積的黏合劑吸附量之評價、及壓切未燒成積層體時之構造缺陷數之評價。其結果示於表7中。再者，表7中亦示出有實驗例1中製作之實施例1-10之評價結果。

【0118】

[表7]

表7

	第1黏合劑	相對於鎳粉末與陶瓷粉末之總表面積的黏合劑吸附量 mg/m ²	第2黏合劑	構造缺陷數	判定
實施例1-10	單末端羧基化乙基纖維素 (數量平均分子量 2.0×10^4)	2.2	共聚物C	0	◎
實施例3-1	單末端羧基化乙基纖維素 (數量平均分子量 1.3×10^4)	2.1	共聚物C	0	◎
實施例3-2	單末端羧基化乙基纖維素 (數量平均分子量 5.4×10^4)	2.3	共聚物C	0	◎
實施例3-3	單末端羧基化乙基纖維素 (數量平均分子量 8.8×10^4)	2.2	共聚物C	0	◎

【0119】 根據表7，即便改變吸附於鎳粒子及陶瓷粒子之單末端羧基化乙基纖維素之分子量，吸附量亦無大變化，亦未確認到構造缺陷。因此，可知獲得該發明之效果時，單末端羧基化乙基纖維素之分子量並無特別限制。

【0120】 再者，作為即便改變分子量，吸附量亦無大變化之理由，推測係如下之平衡關係：單末端羧基化乙基纖維素之分子鏈越短，則吸附於鎳粒子及陶瓷粒子之表面之分子鏈彼此之排斥越小，單末端羧基化乙基纖維素之吸附個數越多，另一方面，單末端羧基化乙基纖維素之分子鏈越

長，則越吸附於鎳粒子及陶瓷粒子之表面之分子鏈彼此之排斥越大，單末端羧基化乙基纖維素之吸附個數越少。

【0121】 《實驗例4》

於實驗例4中，藉由與實驗例1之情形同樣之方法，製作膏所含之無機物粒子種類不同之試樣。

【0122】 [導電性膏之製作]

將45.5質量份之BET徑204 nm($SSA = 3.4 \text{ m}^2/\text{g}$)之癸酸塗佈Cu粉末、3.0質量份之BET徑13 nm($SSA = 77 \text{ m}^2/\text{g}$)之以鈦酸鋇為主成分之陶瓷粉末、0.35質量份之聚羧酸系高分子分散劑、0.8質量份之作為第1黏合劑之數量平均分子量 2.0×10^4 之單末端羧基化乙基纖維素、40.05質量份之二氫萆品醇乙酸酯加以混合，進行輥式分散處理，獲得中間導電性膏。

【0123】 其後，於中間導電性膏中，添加1.4質量份之作為第2黏合劑之上述共聚物C、8.9質量份之二氫萆品醇乙酸酯，利用三輥磨機進行分散處理，獲得表8中所示之實施例4-1之導電性膏。

【0124】 [陶瓷膏之製作]

將33.6質量份之BET徑149 nm($SSA = 6.7 \text{ m}^2/\text{g}$)之以鈦酸鋇為主成分之粉末、0.45質量份之聚羧酸系高分子分散劑、0.4質量份之作為第1黏合劑之數量平均分子量 2.0×10^4 之單末端羧基化乙基纖維素、40.05質量份之二氫萆品醇乙酸酯加以混合，進行輥式分散處理，獲得中間陶瓷膏。

【0125】 其後，於中間陶瓷膏中，添加3.0質量份之作為第2黏合劑之上述共聚物C、22.5質量份之二氫萆品醇乙酸酯，利用三輥磨機進行分散處理，獲得表8中所示之實施例4-2之陶瓷膏。

【0126】 [未燒成積層體小片之製作]

針對實施例4-1之導電性膏，藉由與實驗例1之情形同樣之方法，獲得未燒成積層體小片。

【0127】 針對實施例4-2之陶瓷膏，藉由以下所示之方法獲得未燒成積層體小片。

【0128】 將BET徑150 nm之以鈦酸鋇為主成分之陶瓷材料、聚乙醇縮丁醛系樹脂、甲苯與EKINEN為5：5之溶劑、及作為塑化劑之三乙二醇二(2-乙基己酸酯)以特定比率加以混合，使用珠磨機進行濕式分散處理，獲得陶瓷漿料。

【0129】 繼而，使用刮刀法，使該陶瓷漿料以乾燥後之厚度為1.0 μm 之方式於PET(聚對苯二甲酸乙二酯)膜上成形，藉此獲得陶瓷坯片。

【0130】 繼而，於陶瓷坯片上，以如後續獲得之切斷後且燒成後之小片狀積層體之平面尺寸為1.0 mm×0.5 mm之圖案，以乾燥後之鍍厚度為0.30 μm (XRF測定)且物理厚度平均為0.60 μm (FIB加工剖面SEM觀察)之方式，利用網版印刷機印刷上述實施例1-10之導電性膏，形成應作為內部電極之導電性膏塗膜。

【0131】 其後，進而於未形成導電性膏塗膜之部位，利用網版印刷機，以物理厚度平均為0.30 μm (FIB加工剖面SEM觀察)之方式，印刷表8中所示之實施例4-2之陶瓷膏，形成用於補償因應作為內部電極之上述導電性膏塗膜之厚度而產生之階差的塗膜。

【0132】 繼而，將各個陶瓷坯片自PET膜剝離後，首先，堆積未印刷有導電性膏塗膜之50片陶瓷坯片，然後堆積印刷有導電性膏塗膜之350片陶瓷坯片，進而堆積30片未印刷有導電性膏塗膜之陶瓷坯片，將所獲得之積層構造物放入特定模具中。繼而，對模具內之積層構造物進行加壓而

獲得未燒成積層體。將所獲得之未燒成積層體加溫至90℃，藉由壓切而切斷成特定大小，獲得實施例4-2之未燒成積層體小片。

【0133】 [構造缺陷之產生之評價]

針對實施例4-1，藉由與實施例1同樣之方法，實施相對於鎳粉末與陶瓷粉末之總表面積的黏合劑吸附量之評價、及壓切未燒成積層體時之構造缺陷數之評價。

【0134】 另一方面，於實施例4-2中，針對自上述未燒成積層體小片隨機選擇之100個未燒成積層體小片各者，利用光學顯微鏡觀察壓切之切斷面，確認作為構造缺陷之導電性膏塗膜中或階差補償塗膜中有無凝集破壞(內部電極層內或階差補償塗膜內之剝離)。

【0135】 於表8之「構造缺陷數」之欄中，示出100個積層體小片中觀察到構造缺陷之積層體小片之個數。又，表8之「判定」係按照與表3及表4之「判定」同樣之基準。

【0136】 [表8]

表8

	粒子種類	第1黏合劑	相對於鎳粉末與陶瓷粉末之總表面積的黏合劑吸附量 mg/m ²	第2黏合劑	構造缺陷數	判定
實施例1-10	Ni	單末端羧基化乙基纖維素	2.2	共聚物C	0	◎
實施例2-3	Ni	單末端羧基化乙基纖維素	1.0	共聚物C	0	◎
實施例4-1	Cu	單末端酯化乙基纖維素	1.7	共聚物C	0	◎
實施例4-2	BaTiO ₃	單末端酯化乙基纖維素	1.1	共聚物C	0	◎

【0137】 觀察表8，可知只要為藉由與鎳粒子之組合能夠確認到吸附效果之黏合劑，則不論與銅粒子等其他金屬粒子之組合，抑或與BaTiO₃粒子等陶瓷粒子之組合，均獲得同樣之效果。因此，可知電子零件用膏所含之無機物粒子只要為可供具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物吸附之無機物粒子即可，可為任意無機物粒子。

【符號說明】

【0138】

- 1:無機物粒子
- 2:梳型高分子分散劑
- 3:低分子分散劑
- 4:第2黏合劑
- 5:第1黏合劑

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種電子零件用膏，其包含無機物粒子、分散劑、黏合劑及有機溶劑，

上述黏合劑包含吸附於上述無機物粒子表面之第1黏合劑、及未吸附於上述無機物粒子表面之第2黏合劑，

至少上述第1黏合劑為具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物。

【請求項2】

如請求項1之電子零件用膏，其中上述第2黏合劑為具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物。

【請求項3】

如請求項1之電子零件用膏，其中上述第2黏合劑為不具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物。

【請求項4】

如請求項1之電子零件用膏，其中上述第2黏合劑為具有纖維素衍生物部之共聚物或包含纖維素衍生物之複數高分子混合物。

【請求項5】

如請求項1之電子零件用膏，其中作為上述第1黏合劑之上述具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物相對於上述無機物粒子之總面積，包含1.0 mg/m²以上且5.0 mg/m²以下。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項之電子零件用膏，其中上述無機物粒子包含

陶瓷粒子及金屬粒子之至少一者。

【請求項7】

如請求項6之電子零件用膏，其中上述陶瓷粒子包含選自Ba、Ti、Ca、Zr及Sr中之至少一種元素。

【請求項8】

如請求項6之電子零件用膏，其中上述金屬粒子包含選自Cu、Ni、Au及Ag中之至少一種金屬。

【請求項9】

如請求項1至5中任一項之電子零件用膏，其中上述具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素衍生物為具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素醚。

【請求項10】

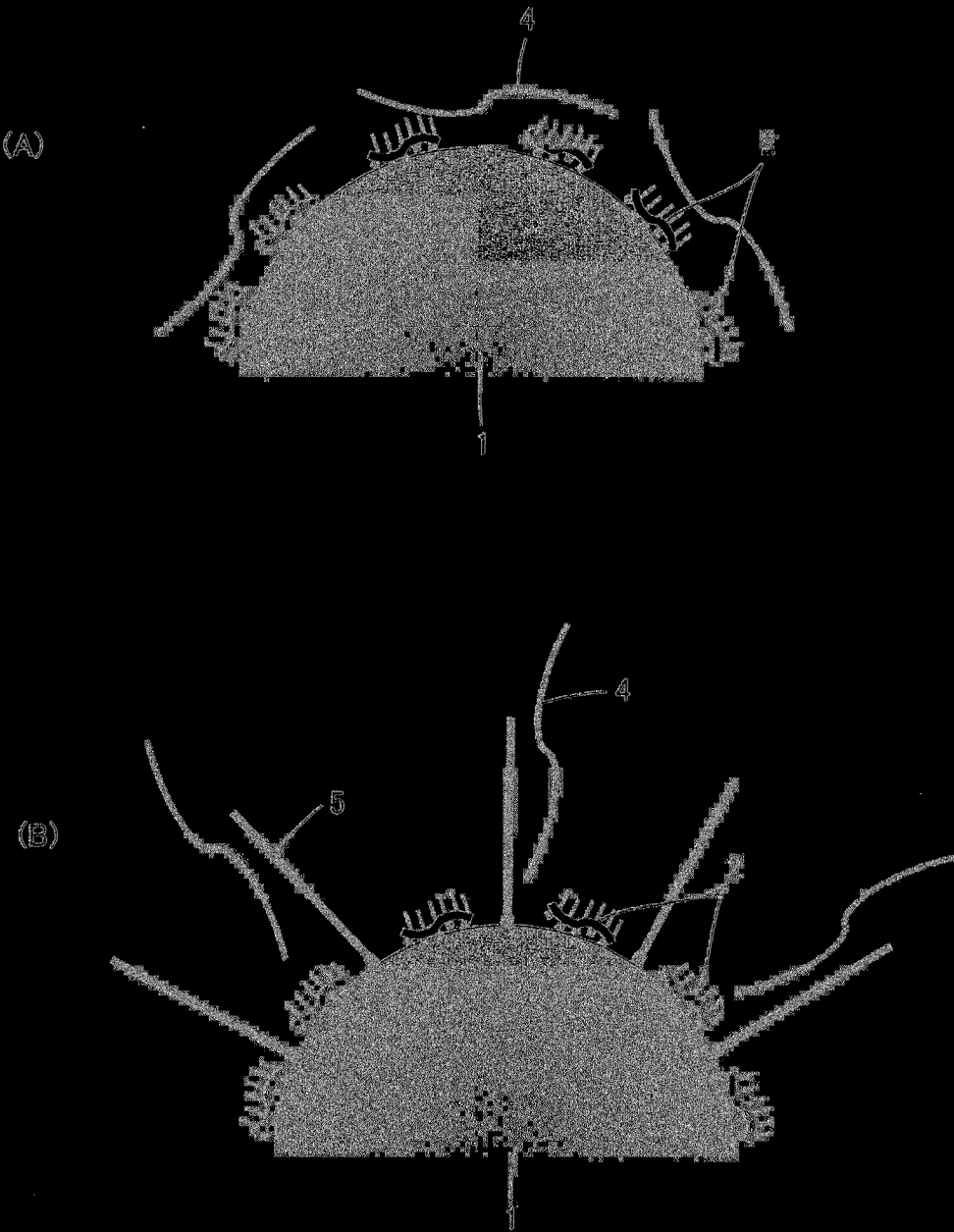
如請求項9之電子零件用膏，其中上述具有單末端羧基或單末端羧酸鹽之纖維素醚為選自甲基纖維素、乙基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、乙基羥乙基纖維素及羥丙基甲基纖維素中之至少一種。

【請求項11】

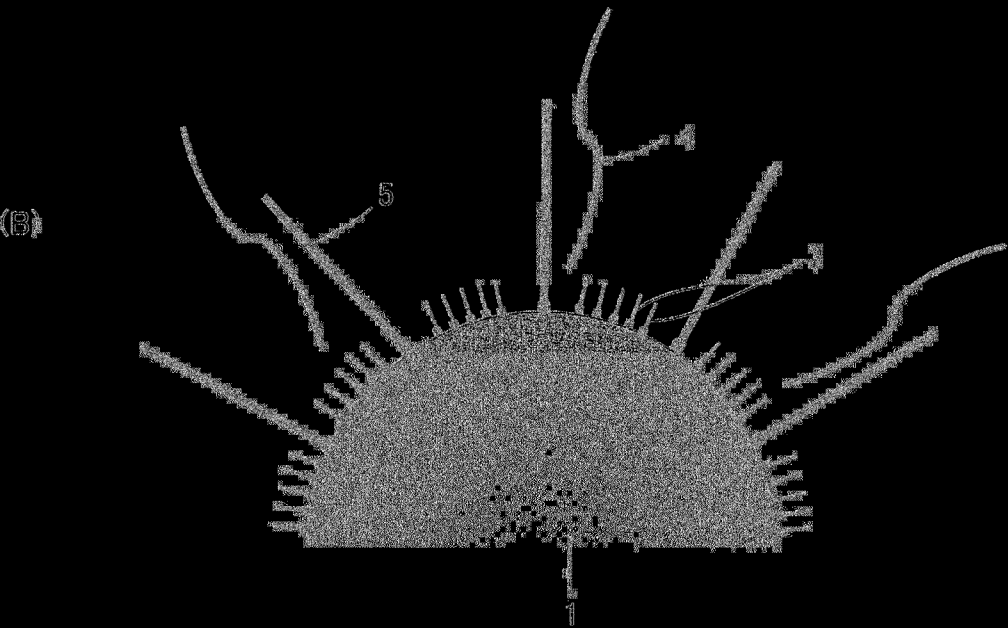
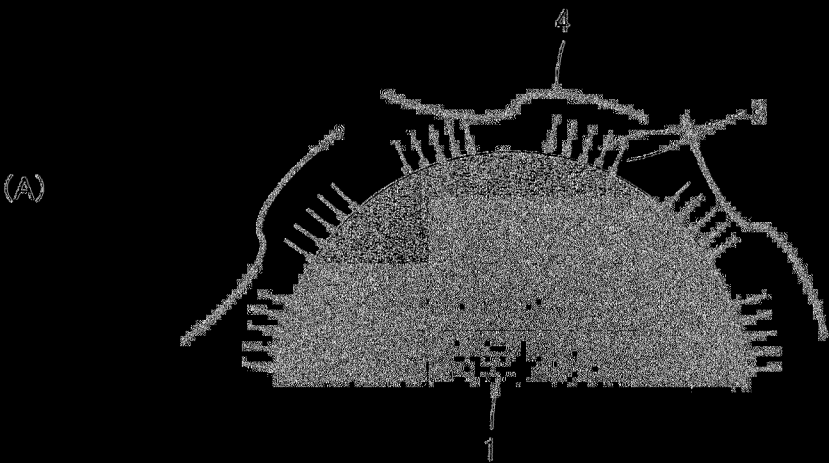
如請求項1至5中任一項之電子零件用膏，其中上述分散劑為高分子分散劑。

【請求項12】

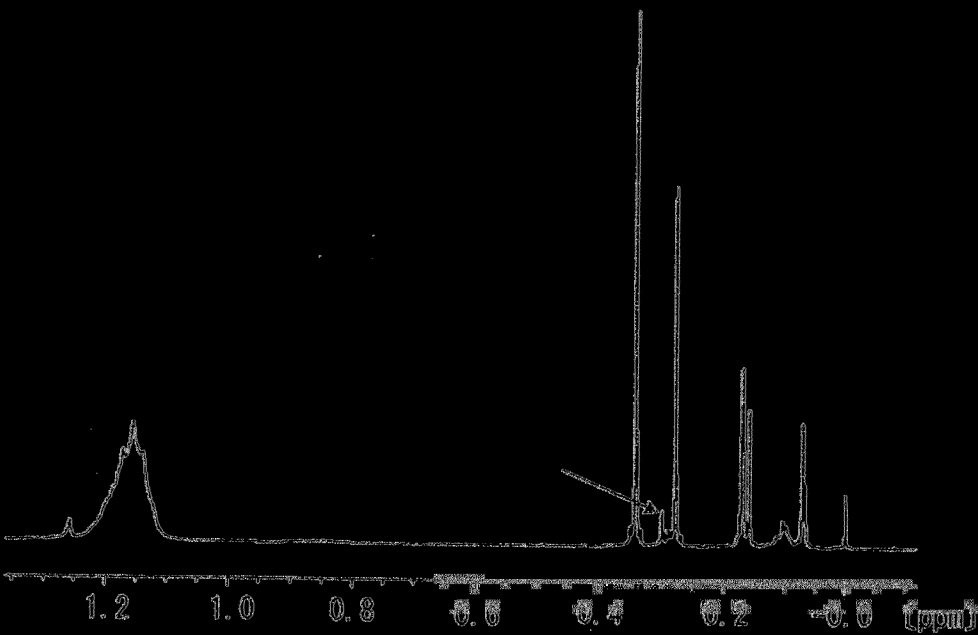
如請求項11之電子零件用膏，其中上述高分子分散劑為聚羧酸系分散劑。



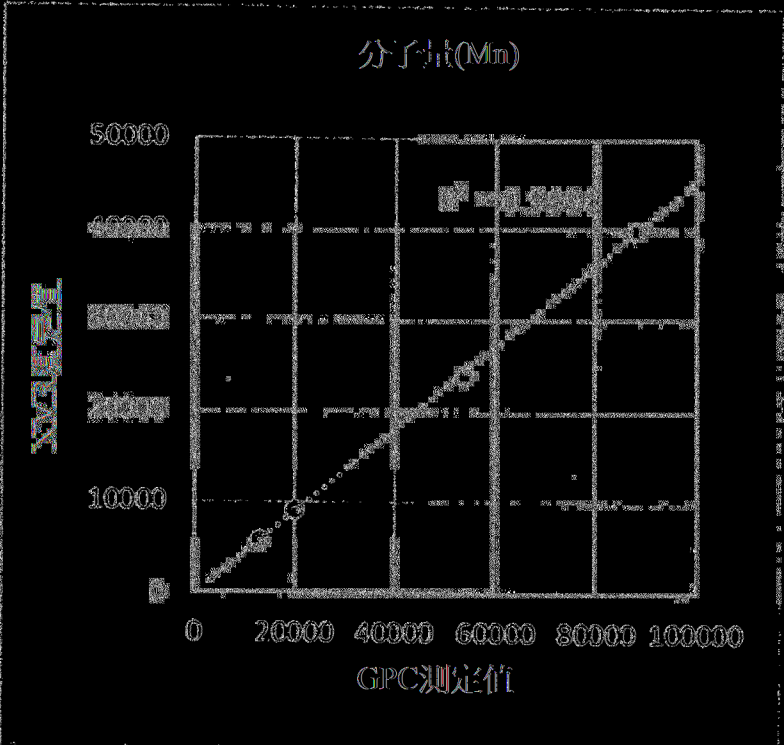
(圖1)|



(B2)



(圖3)



(圖4)