

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 25 日 (25.11.2004)

PCT

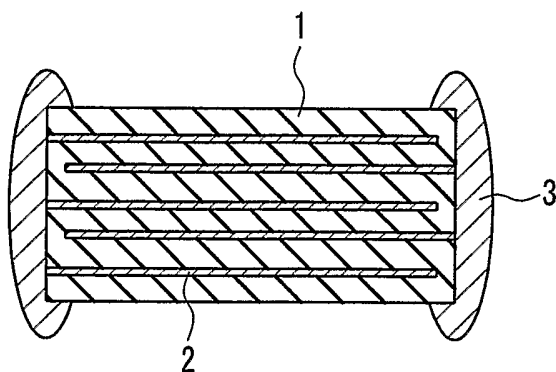
(10) 国際公開番号
WO 2004/101465 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/634, (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006991
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 17 日 (17.05.2004)
- (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2003-140840 2003 年 5 月 19 日 (19.05.2003) JP
特願2003-410793 2003 年 12 月 9 日 (09.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 一ノ瀬 剛 (ICHINOSE, Tsuyoshi). 井垣 恵美子 (IGAKI, Emiko). 阿部 雄一 (ABE, Yuuichi). 小松 和博 (KOMATSU, Kazuhiro). 棚橋 正和 (TANAHASHI, Masakazu).
- (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: CERAMIC GREEN SHEET, LAMINATED CERAMIC ARTICLE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: セラミックグリーンシートと積層セラミック物品及びその製造方法



(57) Abstract: A ceramic green sheet obtained by sequentially subjecting a ceramic paint comprising at least a ceramic raw powder, a binder and an organic solvent to sheeting and drying, wherein the binder contains two or more polyvinyl acetals of different average polymerization degrees of which a polyvinyl acetal with higher average polymerization degree has a relatively large amount of hydroxyl while a polyvinyl acetal with lower average polymerization degree has a relatively small amount of hydroxyl. This ceramic green sheet is sequentially subjected to binder elimination and firing, and incorporated in a ceramic capacitor comprising a laminate of internal electrode layers (2) and dielectric layers (1) alternately arranged and, disposed on both ends of the laminate, sintered external electrodes (3). Thus, a

drop of sheet strength attributed to a reduction of dielectric layer thickness can be inhibited. Accordingly, there are provided a high-strength green sheet and laminated ceramic article and a process for producing them.

(57) 要約: セラミック原料粉末と結合剤と有機溶媒を少なくとも含むセラミック塗料をシート状に成形し、乾燥したセラミックグリーンシートであって、前記結合剤は平均重合度の異なる2種以上のポリビニルアセタールを含み、平均重合度が大きいポリビニルアセタールの方の水酸基量が相対的に多く、平均重合度が小さいポリビニルアセタールの方の水酸基量が相対的に少ない。このグリーンシートは、脱バインダー、焼成し、内部電極層2と誘電体層1が交互に積層され、両端に外部電極3を焼結したセラミックコンデンサとする。これにより、誘電体層の薄層化により生じるシート強度の低下を抑制し、高強度なグリーンシートと積層セラミック物品及びその製造方法を提供する。



— 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

セラミックグリーンシートと積層セラミック物品及びその製造方法

技術分野

本発明は、セラミックグリーンシートと積層セラミック物品及びその
5 製造方法に関するものである。

背景技術

図1に示されるような積層セラミックコンデンサ等の積層セラミック
物品の従来の製造方法は、下記特許文献1に記載されているような方法
10 で行われている。まず、原料となる各種セラミック粉末を混合した後、
仮焼、解砕することにより目的とする組成及び粒径を持つセラミック粉
末を得る。次に、得られたセラミック粉末と有機結合剤、有機溶媒等を
所定の比に混合してセラミック塗料を調製し、このセラミック塗料をド
クターブレード法等の方法によって所定の厚みを持ったシート状に成形
15 することにより焼成後に誘電体層となるセラミックグリーンシートを作
製する。次に、このセラミックグリーンシート上に内部電極形成用の導
電性塗料をパターン印刷し、焼成後に内部電極層となる内部電極塗膜が
形成されたセラミックグリーンシートを得る。又はポリエチレンテレフ
タレート（PET）フィルムなどの支持体上に予め内部電極形成用の導
20 電性塗料をパターン印刷しておき、その内部電極塗膜をセラミックグ
リーンシートに転写し、内部電極塗膜が形成されたセラミックグ
リーンシートを得る。このようにして得られた内部電極塗膜が形成されたセラ
ミックグリーンシートを、内部電極層と誘電体層が交互になるように積層、
圧着し、切断することによりグリーンチップを作製する。
25 グリーンチップを作製する他の方法としては、PETフィルムなどの

支持体上に予め内部電極形成用の導電性塗料をパターン印刷しておき、内部電極層と誘電体層が交互になるようにグリーンシートと内部電極塗膜とを交互に積層、圧着する方法なども可能である。最後に、得られたグリーンチップを脱バインダー、焼成し、また必要に応じて外部電極を形成することにより積層セラミック物品を作製する。このようにして、内部電極層 2 と誘電体層 1 が交互になるように積層され、両端に外部電極 3 からなるセラミックコンデンサが得られる。

近年の電子機器の小型軽量化に伴い、電子物品の小型高機能化が急速に進行している。その中で積層セラミック物品において、特に積層セラミックコンデンサにおいては、小型大容量化を達成するために、誘電体層及び内部電極層の薄層化、高積層化が必要となっており、特に誘電体層の薄層化には著しいものがある。近年では、誘電体層の厚みが $3\ \mu\text{m}$ 以下のものまで製品化されている。誘電体層を薄層化するためには、焼成前のセラミックグリーンシートの薄層化が必要である。しかし、セラミックグリーンシートの薄層化がさらに進展するとシートの強度が低下してしまい、積層時の圧力によりセラミックグリーンシートが伸びてしまう。その結果、内部電極層の積層ずれなどが生じるケースがある。下記特許文献 2 にはその対策法として、セラミックグリーンシートに含まれる結合剤において、平均重合度の異なる 2 種の結合剤を用いる方法が取られている。また下記特許文献 3 では結合剤中の水酸基の量が異なる 2 種の結合剤を用いる方法が取られている。

特許文献 1：特開平 8－3 1 6 0 8 9 号公報（第 4 図）

特許文献 2：特開平 3－1 7 0 3 6 0 号公報

特許文献 3：特開平 1 0－6 7 5 6 7 号公報

しかし、従来の方法ではシート強度をさらに強くしようとした場合は、結合剤の平均重合度をより高くしたり、高重合度の配合量を多くする必

要があるが、その結果セラミック塗料の粘度が大きく上昇してしまい、セラミックグリーンシートの成形性が低下するという問題があった。

発明の開示

- 5 本発明者らは、結合剤の平均重合度を高くしたり、高重合度の配合量を増加させたり、又は結合剤中の水酸基の含有量を多くすると、セラミックグリーンシートのシート強度は強くなるが、セラミックグリーンシート同士の接着性が低下し、層間剥離などの問題が生じることを見出した。
- 10 本発明は、セラミック塗料の粘度を大きく上昇させることなくセラミックグリーンシートのシート強度を強くし、かつセラミックグリーンシート同士の接着性の低下を抑制し、その結果、高精度に積層することができるセラミックグリーンシートと積層セラミック物品及びその製造方法を提供する。
- 15 本発明のセラミックグリーンシートは、セラミック原料粉末と結合剤と有機溶媒を少なくとも含むセラミックスラリーをシート状に成形し、乾燥したセラミックグリーンシートであって、前記結合剤は平均重合度の異なる2種以上のポリビニルアセタールを含み、平均重合度が大きいポリビニルアセタールの方の水酸基量が相対的に多く、平均重合度が小さいポリビニルアセタールの方の水酸基量が相対的に少ないことを特徴とする。
- 20

- また、本発明の積層セラミック物品は、セラミック原料粉末と結合剤と有機溶媒を少なくとも含むセラミック塗料を作製し、得られたセラミック塗料をシート状に成形し、乾燥することによりセラミックグリーンシートを作製し、前記セラミックグリーンシートと内部電極シートを用いて積層体を作製するか又は前記セラミックグリーンシート上に内部電
- 25

極が形成されたセラミックグリーンシートを用いて積層体を作製し、脱バインダーし、焼成することにより得られる積層セラミック物品において、前記セラミックグリーンシートが前記本発明のセラミックグリーンシートであることを特徴とする。

- 5 さらに、本発明の積層セラミック物品の製造方法は、セラミック原料粉末と結合剤と有機溶媒を少なくとも含むセラミック塗料を作製する工程と、得られたセラミック塗料をシート状に成形し、乾燥することによりセラミックグリーンシートを作製する工程と、前記セラミックグリーンシートと内部電極シートを用いて積層体を作製するか、又は前記セラミックグリーンシート上に内部電極が形成されたセラミックグリーンシートを用いて積層体を作製する工程と、前記積層体を脱バインダーし、焼成する工程とを少なくとも含む積層セラミック物品の製造方法において、前記セラミックグリーンシートが前記本発明のセラミックグリーンシートであることを特徴とする。
- 10

15

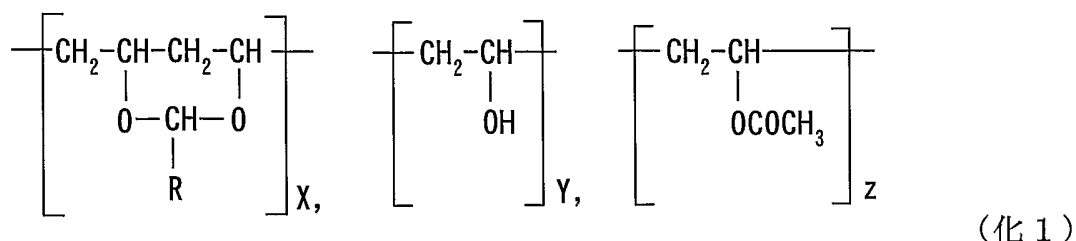
図面の簡単な説明

図1は従来と本発明の一実施例における積層セラミックコンデンサの断面図。

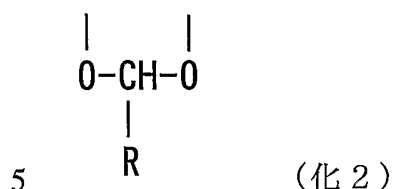
20 発明を実施するための最良の形態

- 本発明は、セラミック原料粉末と結合剤と有機溶媒を少なくとも含むセラミックスラリーをシート状に成形し、乾燥して得られるセラミックグリーンシートにおいて、セラミックグリーンシートに含まれる前記結合剤が少なくとも平均重合度の異なる前記2種以上のポリビニルアセタールは、それぞれ下記式(化1)(ただし、 $0 < X < 100$ 、 $0 < Y < 100$ 、 $0 < Z < 100$ 、 $X + Y + Z = 100$ モル%、Rは炭素数1～
- 25

6 のアルキル基) で示されるランダム重合体である。



前記ポリビニルアセタール樹脂は官能基としてアセタール基、及び水酸基、アセチル基を含む。アセタール基を下記式 (化 2) に示す。



(ただし、R は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $n = 1 \sim 6$ の整数を示す。)

前記結合剤は平均重合度の異なる 2 種以上のポリビニルアセタールを含み、かつ平均重合度が大きいポリビニルアセタールの方が相対的に水酸基量が多く、平均重合度が小さいポリビニルアセタールの方が水酸基量が相対的に少ない。これにより、高強度でも接着性が低下しないセラミックグリーンシートを提供し、また、得られたセラミックグリーンシートを用いて積層セラミック物品を作製することにより、高品質な積層セラミック物品を提供する。

前記結合剤のうち少なくとも 2 種の平均重合度の差が約 300 以上であり、かつ平均重合度の低い結合剤中の水酸基量が該低重合度の結合剤に含まれる全官能基量の約 25 モル%未満、平均重合度の高い結合剤中の水酸基量が該高重合度の結合剤に含まれる全官能基量の約 25 モル%以上であることが好ましい。

また、各々の結合剤の配合量は少なくとも低重合度の結合剤量が全結合剤量の 10 重量%以上であり、かつ高重合度の結合剤量が全結合剤量

の 10 重量%以上であれば、本発明の効果はより発揮でき、特にその上限値に関しては限定されず、目的とする最適粘度が得られるような配合比を選択すればよい。高重合度の結合剤が全結合剤量の 10 重量%未満である場合は、シート強度の大幅な向上は見られなく、低重合度の結合剤が全結合剤量の 10 重量%未満である場合は、セラミックグリーンシート間の接着性が低下する傾向となる。

また、各々の結合剤の平均重合度は、低重合度と高重合度の結合剤の平均重合度の差が約 300 であればその効果が得られるが、低重合度の結合剤の平均重合度が約 600 以下、高重合度の結合剤の平均重合度が約 900 以上であればその効果はより大きく、特に好ましくは低重合度の結合剤の平均重合度が約 500 以下、高重合度の結合剤の平均重合度が約 1000 以上であることが望ましい。

前記平均重合度が大きいポリビニルアセタールのガラス転移温度が相対的に高く、かつ前記平均重合度が小さいポリビニルアセタールのガラス転移温度が相対的に低ければよく、それぞれのガラス転移温度については特に限定はされない。

前記平均重合度が大きいポリビニルアセタールのガラス転移温度と、前記平均重合度が小さいポリビニルアセタールのガラス転移温度との差が 5℃以上であればその効果がより顕著に得られ、より好ましくは 10℃以上である。

また、結合剤として用いる前記式（化 1）で表されるポリビニルアセタール樹脂の官能基としては、前記（化 2）で表されるアセタール基、及びアセチル基、水酸基を持つが、アセタール基とアセチル基の量、及びアセタール基の R の種類については特に限定されるものではない。一般的には、アセチル基の量は全官能基量の約 20 モル%以下であり、アセタール基の量は全官能基量の約 50 モル%以上である。また、アセタ

ール基のRの種類については、 $n = 1$ 又は 3 などが一般的である。グリーンシートの取扱いを容易にするための柔軟性を考慮した場合、より好ましくは、低重合度の結合剤中のアセタール基のRは $n = 3$ （すなわち C_3H_7 ）である。また、低重合度の結合剤中のアセチル基量は約3モル%以上であることが望ましい。また、高重合度の結合剤中のアセタール基のRは $n = 1$ 又は 3 （すなわち CH_3 又は C_3H_7 ）であれば効果が得られるが、より好ましくは $n = 1$ である。また、高重合度結合剤中のアセチル基量は約3モル%以上であることが望ましい。

また、セラミックグリーンシートの気孔率は10から60体積%であるが、より好ましくは15から50体積%である。気孔率が10体積%未満であると、内部電極の厚みを吸収できずに、セラミックグリーンシート同士の接着性が不十分となり、層間剥離などの問題が生じる傾向となる。また60体積%を超えると、グリーンシート自体のシート強度が低下する傾向となる。

さらにこのグリーンシートを用いて積層セラミック物品を作製することにより、内部電極層の積層ずれの少ない高品質な積層セラミック物品を得ることができる。このグリーンシートは、脱バインダー、焼成し、例えば図1に示すように、内部電極層2と誘電体層1が交互に積層され、両端に外部電極3を焼結したセラミックコンデンサとする。これにより、誘電体層の薄層化により生じるシート強度の低下を抑制し、高強度なグリーンシートと積層セラミック物品及びその製造方法を提供する。

本発明は、セラミック塗料の粘度を大きく上昇させることなくセラミックグリーンシートのシート強度を強くし、かつセラミックグリーンシート同士の接着性の低下を抑制し、その結果、高精度に積層することができるセラミックグリーンシートを提供できる。また、このグリーンシートを用いて積層セラミック物品を作製することにより、高品質な積層

セラミック物品、例えば積層セラミックコンデンサを得ることができるようになる。

次に、本発明の具体例を説明する。

(実施例 1)

- 5 一般的な積層セラミックコンデンサ用の誘電体材料であるチタン酸バリウム系のセラミック粉末 100 g とトルエンとエタノールとジブチルフタレートを混合した混合溶媒 70 g と、結合剤として平均重合度が約 300、水酸基含有量が約 21 モル%、ガラス転移温度が約 62℃、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式 (化 2) で表されるアセタール基
- 10 の R が $n = 3$ のポリビニルアセタール樹脂 5 g と、平均重合度が約 1500、水酸基含有量が約 34 モル%、ガラス転移温度が約 89℃、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式 (化 2) で表されるアセタール基の R が $n = 1$ のポリビニルアセタール樹脂 5 g とをボールミルにて攪拌、混合し、セラミック塗料を作製した。作製したセラミック塗料をドクター
- 15 ーブレード法にてシート状に成形し、厚さ 20 μm のグリーンシートを得た。得られたグリーンシートを用いて、面剥離強度と引張強度の測定を行った。面剥離強度については、予め 250 kg/cm^2 で 2 枚のセラミックグリーンシートを積層しておいたものを用いて、直径 15 mm の面積での面剥離強度について評価を行った。引張強度については、シ
- 20 ート幅 10 mm の短冊状の試験片を用いて、チャック間距離 30 mm、引張速度 10 mm/min で引張試験を行い、伸び量が 5 mm のときの強度について評価を行った。その結果を下記表 1 に示す。

(実施例 2)

- 結合剤として平均重合度が約 300、水酸基含有量が約 21 モル%、
- 25 ガラス転移温度が約 62℃、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式 (化 2) で表されるアセタール基の R が $n = 3$ のポリビニルアセタール

樹脂 5 g と、平均重合度が約 1 5 0 0、水酸基含有量が約 3 3 モル%、ガラス転移温度が約 7 3 ℃、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式（化 2）で表されるアセタール基の R が $n = 3$ のポリビニルアセタール樹脂 5 g を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。その結果を下記表 1 5 に示す。

（実施例 3）

結合剤として平均重合度が約 3 0 0、水酸基含有量が約 2 1 モル%、ガラス転移温度が約 6 2 ℃、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式（化 2）で表されるアセタール基の R が $n = 3$ のポリビニルアセタール樹脂 4 g と平均重合度が約 1 5 0 0、水酸基含有量が約 3 4 モル%、ガラス転移温度が約 8 9 ℃、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式（化 2）で表されるアセタール基の R が $n = 1$ のポリビニルアセタール樹脂 4 g と、平均重合度が約 8 0 0、水酸基含有量が約 2 2 モル%、ガラス転移温度が約 6 1 ℃、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記（化 2）で表されるアセタール基の R が $n = 3$ のポリビニルアセタール樹脂 2 g を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。その結果を下記表 1 に示す。

（実施例 4）

結合剤として平均重合度が約 3 0 0、水酸基含有量が約 2 1 モル%、ガラス転移温度が約 6 2 ℃、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式（化 2）で表されるアセタール基の R が $n = 3$ のポリビニルアセタール樹脂 4 g と平均重合度が約 1 5 0 0、水酸基含有量が約 3 4 モル%、ガラス転移温度が約 8 9 ℃、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式（化 2）で表されるアセタール基の R が $n = 1$ のポリビニルアセタール樹脂 4 g と、平均重合度が約 8 0 0、水酸基含有量が約 2 9 モル%、ガラス転移温度が約 6 4 ℃、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式（化 2）で表されるアセタール基の R が $n = 3$ のポリビニルアセタール樹脂 2 g

を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。その結果を下記表 1 に示す。

(実施例 5)

結合剤として平均重合度が約 300、水酸基含有量が約 21 モル%、
ガラス転移温度が約 59℃、アセチル基含有量が約 10 モル%、前記式
5 (化 2) で表されるアセタール基の R が $n = 3$ のポリビニルアセタール
樹脂 5 g と、平均重合度が約 1500、水酸基含有量が約 34 モル%、
ガラス転移温度が約 84℃、アセチル基含有量が約 10 モル%、前記式
(化 2) で表されるアセタール基の R が $n = 1$ のポリビニルアセタール
樹脂 5 g を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。その結果を下記表 1
10 に示す。

(実施例 6)

結合剤として平均重合度が約 300、水酸基含有量が約 21 モル%、
ガラス転移温度が約 59℃、アセチル基含有量が約 10 モル%、前記式
(化 2) で表されるアセタール基の R が $n = 3$ のポリビニルアセタール
15 樹脂 5 g と、平均重合度が約 1500、水酸基含有量が約 33 モル%、
ガラス転移温度が約 69℃、アセチル基含有量が約 10 モル%、前記式
(化 2) で表されるアセタール基の R が $n = 3$ のポリビニルアセタール
樹脂 5 g を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。その結果を下記表 1
に示す。

20 (比較例 1)

結合剤として平均重合度が約 300、水酸基含有量が約 21 モル%、
ガラス転移温度が約 62℃、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式
(化 2) で表されるアセタール基の R が $n = 3$ のポリビニルアセタール
樹脂 5 g と、平均重合度が約 300、水酸基含有量が約 34 モル%、ガ
25 ラス転移温度が約 75℃、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式 (化
2) で表されるアセタール基の R が $n = 1$ のポリビニルアセタール樹脂

5 g を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。その結果を下記表 1 に示す。

(比較例 2)

結合剤として平均重合度が約 1 5 0 0、水酸基含有量が約 2 2 モル%、
5 ガラス転移温度が約 6 7 °C、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式
(化 2) で表されるアセタール基の R が $n = 3$ のポリビニルアセタール
樹脂 5 g と、平均重合度が約 1 5 0 0、水酸基含有量が約 3 4 モル%、
ガラス転移温度が約 8 9 °C、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式
(化 2) で表されるアセタール基の R が $n = 1$ のポリビニルアセタール
10 樹脂 5 g を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。その結果を下記表 1
に示す。

(比較例 3)

結合剤として平均重合度が約 3 0 0、水酸基含有量が約 2 1 モル%、
ガラス転移温度が約 6 2 °C、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式
15 (化 2) で表されるアセタール基の R が $n = 3$ のポリビニルアセタール
樹脂 5 g と、平均重合度が約 1 5 0 0、水酸基含有量が約 2 4 モル%、
ガラス転移温度が約 9 3 °C、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式
(化 2) で表されるアセタール基の R が $n = 1$ のポリビニルアセタール
樹脂 5 g を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。その結果を下記表 1
20 に示す。

(比較例 4)

結合剤として平均重合度が約 3 0 0、水酸基含有量が約 3 5 モル%、
ガラス転移温度が約 6 8 °C、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式
(化 2) で表されるアセタール基の R が $n = 3$ のポリビニルアセタール
25 樹脂 5 g と、平均重合度が約 1 5 0 0、水酸基含有量が約 3 4 モル%、
ガラス転移温度が約 8 9 °C、アセチル基含有量が約 3 モル%、前記式

(化2)で表されるアセタール基のRが $n=1$ のポリビニルアセタール樹脂5gを用いた以外は実施例1と同様に行った。その結果を下記表1に示す。

(比較例5)

- 5 結合剤として平均重合度が約300、水酸基含有量が約28モル%、ガラス転移温度が約60℃、アセチル基含有量が約3モル%、前記式(化2)で表されるアセタール基のRが $n=3$ のポリビニルアセタール樹脂5gと平均重合度が約1500、水酸基含有量が約22モル%、ガラス転移温度が約67℃、アセチル基含有量が約3モル%、前記式(化
- 10 2)で表されるアセタール基のRが $n=3$ のポリビニルアセタール樹脂5gを用いた以外は、実施例1と同様に行った。その結果を下記表1に示す。

(比較例6)

- 結合剤として平均重合度が約300、水酸基含有量が約21モル%、
- 15 ガラス転移温度が約62℃、アセチル基含有量が約3モル%、前記式(化2)で表されるアセタール基のRが $n=3$ のポリビニルアセタール樹脂5gと平均重合度が約1500、水酸基含有量が約30モル%、ガラス転移温度が約66℃、アセチル基含有量が約3モル%、前記式(化2)で表されるアセタール基のRが $n=3$ のポリビニルアセタール樹脂
- 20 5gを用いた以外は実施例1と同様に行った。その結果を下記表1に示す。

(表 1)

	シート強度 (N/mm ²)	面剥離強度 (N)
実施例 1	7. 0	3 3. 2
実施例 2	6. 4	3 3. 5
実施例 3	6. 1	3 1. 1
実施例 4	6. 2	3 0. 5
実施例 5	6. 8	3 4. 2
実施例 6	6. 2	3 4. 4
比較例 1	3. 3	3 4. 9
比較例 2	7. 5	5. 3
比較例 3	5. 4	1 6. 1
比較例 4	5. 6	1 5. 6
比較例 5	5. 0	1 4. 2
比較例 6	5. 6	3 3. 8

以上の結果から明らかなとおり、実施例 1～6 は比較例 1～6 に比べてシート強度と面剥離強度の両面において特性がよいことが確認できた。

- 5 実施例 1 と比較例 1、2 の結果から、低重合度、高重合度結合剤の平均重合度の差が 3 0 0 以上あるほうが好ましいことが分かる。

実施例 1 と比較例 3 から 5 の比較から、低重合度結合剤の水酸基量が約 2 5 モル％未満、高重合度結合剤の水酸基量が約 2 5 モル％以上であるのが良いことがわかる。

- 10 実施例 1 から 4 の結果から、3 種類の結合剤が入っている場合でも、少なくとも 2 種類の結合剤の平均重合度の差が約 3 0 0 以上であり、かつ低重合度結合剤の水酸基量が約 2 5 モル％未満で、高重合度結合剤の水酸基量が約 2 5 モル％以上であれば他の結合剤に関しては限定しなくともよいことがわかる。

- 15 実施例 2 と比較例 6 の結果から、平均重合度が大きい結合剤のガラス転移温度と、平均重合度が小さい結合剤のガラス転移温度との差が 5℃ 以上であるほうがより好ましいことがわかる。

実施例 1、2、5、6 の結果から、アセチル基量の多いほうが接着しやすいことが分かる。

なお、本実施例では、積層セラミック物品の一例として積層セラミックコンデンサ用のグリーンシートを用いた例を用いて説明したが、積層セラミックコンデンサ用に限らず、例えば積層セラミック基板、積層アクチュエータなどの他の積層セラミック物品用のグリーンシートに適用しても本実施例と同様の効果が得られる。

産業上の利用可能性

- 10 本発明のグリーンシートは積層セラミックコンデンサや積層セラミック基板、積層アクチュエータなどの積層セラミック物品用のグリーンシートに適用できる。

請求の範囲

1. セラミック原料粉末と結合剤と有機溶媒を少なくとも含むセラミック塗料をシート状に成形し、乾燥したセラミックグリーンシートであって、

- 5 前記結合剤は平均重合度の異なる2種以上のポリビニルアセタールを含み、

平均重合度が大きいポリビニルアセタールの方の水酸基量が相対的に多く、平均重合度が小さいポリビニルアセタールの方の水酸基量が相対的に少ないことを特徴とするセラミックグリーンシート。

- 10 2. 前記平均重合度の異なる2種以上のポリビニルアセタールが、平均重合度の差で300以上ある請求項1に記載のセラミックグリーンシート。

3. 前記平均重合度の低いポリビニルアセタール中の水酸基量が該低重合度のポリビニルアセタールに含まれる全官能基量の25モル%未満である請求項1に記載のセラミックグリーンシート。

4. 前記平均重合度の高いポリビニルアセタール中の水酸基量が該高重合度のポリビニルアセタールに含まれる全官能基量の25モル%以上である請求項1に記載のセラミックグリーンシート。

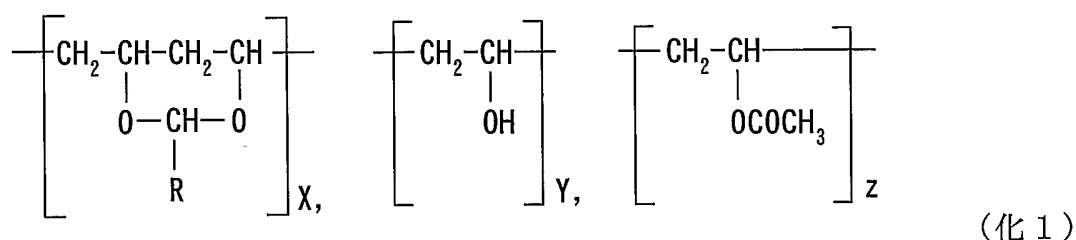
5. 前記平均重合度の低いポリビニルアセタールの平均重合度が600以下である請求項1に記載のセラミックグリーンシート。

6. 前記平均重合度の高いポリビニルアセタールの平均重合度が900以上である請求項1に記載のセラミックグリーンシート。

7. 前記平均重合度の低いポリビニルアセタールの量がセラミックグリーンシートに含まれる全結合剤量の10～90重量%の範囲であり、前記平均重合度の高いポリビニルアセタールの量がセラミックグリーンシートに含まれる全結合剤量の90～100重量%の範囲である請求項1に

記載のセラミックグリーンシート。

8. 前記平均重合度の異なる2種以上のポリビニルアセタールにおいて、平均重合度の大きいポリビニルアセタールの方のガラス転移温度が相対的に高く、平均重合度が小さいポリビニルアセタールの方のガラス転移温度が相対的に低い請求項1に記載のセラミックグリーンシート。
9. 前記平均重合度の異なる2種以上のポリビニルアセタールにおいて、平均重合度の大きいポリビニルアセタールの方のガラス転移温度と平均重合度が小さいポリビニルアセタールの方のガラス転移温度との差が5℃以上である請求項1に記載のセラミックグリーンシート。
- 10 10. 前記2種以上のポリビニルアセタールがそれぞれ下記式（化1）（ただし、 $0 < X < 100$ 、 $0 < Y < 100$ 、 $0 < Z < 100$ 、 $X + Y + Z = 100$ モル%、Rは炭素数1～6のアルキル基）で示されるランダム重合体である請求項1に記載のセラミックグリーンシート。



- 15 11. 前記式（化1）において、低重合度ポリビニルアセタール中のアセタール基のRは、 C_3H_7 である請求項10に記載のセラミックグリーンシート。
12. 前記式（化1）において、高重合度ポリビニルアセタール中のアセタール基のRは、 CH_3 又は C_3H_7 である請求項10に記載のセラミックグリーンシート。
- 20 13. 前記低重合度のポリビニルアセタール中のアセチル基含有量が、該低重合度のポリビニルアセタールに含まれる全官能基量の3モル%以

上である請求項 1 に記載のセラミックグリーンシート。

14. 前記高重合度のポリビニルアセタール中のアセチル基含有量が、該高重合度のポリビニルアセタールに含まれる全官能基量の 3 モル%以上である請求項 1 に記載のセラミックグリーンシート。

5 15. 前記セラミックグリーンシートの気孔率が 10 ~ 60 体積%である請求項 1 に記載のセラミックグリーンシート。

16. セラミック原料粉末と結合剤と有機溶媒を少なくとも含むセラミック塗料を作製し、得られたセラミック塗料をシート状に成形し、乾燥することによりセラミックグリーンシートを作製し、前記セラミックグリーンシートと内部電極シートを用いて積層体を作製するか又は前記セラミックグリーンシート上に内部電極が形成されたセラミックグリーンシートを用いて積層体を作製し、脱バインダーし、焼成することにより得られる積層セラミック物品において、

10

前記セラミックグリーンシートは、セラミック原料粉末と結合剤と有機溶媒を少なくとも含むセラミック塗料をシート状に成形し、乾燥されており、前記結合剤は平均重合度の異なる 2 種以上のポリビニルアセタールを含み、平均重合度が大きいポリビニルアセタールの方の水酸基量が相対的に多く、平均重合度が小さいポリビニルアセタールの方の水酸基量が相対的に少ないことを特徴とする積層セラミック物品。

15

17. 前記積層セラミック物品が積層セラミックコンデンサである請求項 16 に記載の積層セラミック物品。

20

18. セラミック原料粉末と結合剤と有機溶媒を少なくとも含むセラミック塗料を作製する工程と、得られたセラミック塗料をシート状に成形し、乾燥することによりセラミックグリーンシートを作製する工程と、前記セラミックグリーンシートと内部電極シートを用いて積層体を作製するか、又は前記セラミックグリーンシート上に内部電極が形成された

25

セラミックグリーンシートを用いて積層体を作製する工程と、前記積層体を脱バインダーし、焼成する工程とを少なくとも含む積層セラミック物品の製造方法において、

- 前記セラミックグリーンシートは、セラミック原料粉末と結合剤と有機溶媒を少なくとも含むセラミック塗料をシート状に成形し、乾燥されており、前記結合剤は平均重合度の異なる2種以上のポリビニルアセタールを含み、平均重合度が大きいポリビニルアセタールの方の水酸基量が相対的に多く、平均重合度が小さいポリビニルアセタールの方の水酸基量が相対的に少ないことを特徴とする積層セラミック物品の製造方法。
- 5

請求の範囲

補正書の請求の範囲

[2004年9月3日(03.09.04)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1、16及び18は補正された；出願当初の請求の範囲15は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。(4頁)]

1. (補正後) セラミック原料粉末と結合剤と有機溶媒を少なくとも含むセラミック塗料をシート状に成形し、乾燥したセラミックグリーンシートであって、

- 5 前記結合剤は平均重合度の異なる2種以上のポリビニルアセタールを含み、

平均重合度が大きいポリビニルアセタールの方の水酸基量が相対的に多く、平均重合度が小さいポリビニルアセタールの方の水酸基量が相対的に少なく、

- 10 前記セラミックグリーンシートの気孔率が10～60体積%であることを特徴とするセラミックグリーンシート。

2. 前記平均重合度の異なる2種以上のポリビニルアセタールが、平均重合度の差で300以上ある請求項1に記載のセラミックグリーンシート。

- 15 3. 前記平均重合度の低いポリビニルアセタール中の水酸基量が該低重合度のポリビニルアセタールに含まれる全官能基量の25モル%未満である請求項1に記載のセラミックグリーンシート。

4. 前記平均重合度の高いポリビニルアセタール中の水酸基量が該高重合度のポリビニルアセタールに含まれる全官能基量の25モル%以上である請求項1に記載のセラミックグリーンシート。

- 20 5. 前記平均重合度の低いポリビニルアセタールの平均重合度が600以下である請求項1に記載のセラミックグリーンシート。

6. 前記平均重合度の高いポリビニルアセタールの平均重合度が900以上である請求項1に記載のセラミックグリーンシート。

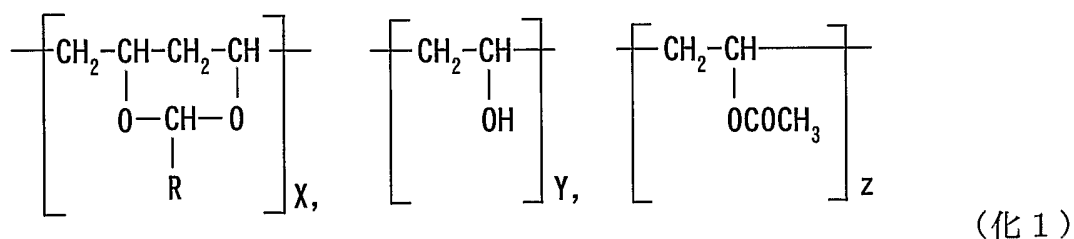
- 25 7. 前記平均重合度の低いポリビニルアセタールの量がセラミックグリーンシートに含まれる全結合剤量の10～90重量%の範囲であり、前

記平均重合度の高いポリビニルアセタールの量がセラミックグリーンシートに含まれる全結合剤量の90～100重量%の範囲である請求項1に記載のセラミックグリーンシート。

8. 前記平均重合度の異なる2種以上のポリビニルアセタールにおいて、
5 平均重合度の大きいポリビニルアセタールの方のガラス転移温度が相対的に高く、平均重合度が小さいポリビニルアセタールの方のガラス転移温度が相対的に低い請求項1に記載のセラミックグリーンシート。

9. 前記平均重合度の異なる2種以上のポリビニルアセタールにおいて、
平均重合度の大きいポリビニルアセタールの方のガラス転移温度と平均
10 重合度が小さいポリビニルアセタールの方のガラス転移温度との差が5℃以上である請求項1に記載のセラミックグリーンシート。

10. 前記2種以上のポリビニルアセタールがそれぞれ下記式(化1)
(ただし、 $0 < X < 100$ 、 $0 < Y < 100$ 、 $0 < Z < 100$ 、 $X + Y + Z = 100$ モル%、Rは炭素数1～6のアルキル基)で示されるラン
15 ダム重合体である請求項1に記載のセラミックグリーンシート。



11. 前記式(化1)において、低重合度ポリビニルアセタール中のアセタール基のRは、 C_3H_7 である請求項10に記載のセラミックグリーンシート。
- 20 12. 前記式(化1)において、高重合度ポリビニルアセタール中のアセタール基のRは、 CH_3 又は C_3H_7 である請求項10に記載のセラミックグリーンシート。

1 3. 前記低重合度のポリビニルアセタール中のアセチル基含有量が、
該低重合度のポリビニルアセタールに含まれる全官能基量の 3 モル % 以
上である請求項 1 に記載のセラミックグリーンシート。

1 4. 前記高重合度のポリビニルアセタール中のアセチル基含有量が、
5 該高重合度のポリビニルアセタールに含まれる全官能基量の 3 モル % 以
上である請求項 1 に記載のセラミックグリーンシート。

1 5. (削除)

1 6. (補正後) セラミック原料粉末と結合剤と有機溶媒を少なくとも
含むセラミック塗料を作製し、得られたセラミック塗料をシート状に成
10 形し、乾燥することによりセラミックグリーンシートを作製し、前記セ
ラミックグリーンシートと内部電極シートを用いて積層体を作製するか
又は前記セラミックグリーンシート上に内部電極が形成されたセラミッ
クグリーンシートを用いて積層体を作製し、脱バインダーし、焼成する
ことにより得られる積層セラミック物品において、

15 前記セラミックグリーンシートは、セラミック原料粉末と結合剤と有
機溶媒を少なくとも含むセラミック塗料をシート状に成形し、乾燥され
ており、前記結合剤は平均重合度の異なる 2 種以上のポリビニルアセタ
ールを含み、平均重合度が大きいポリビニルアセタールの方の水酸基量
が相対的に多く、平均重合度が小さいポリビニルアセタールの方の水酸
20 基量が相対的に少なく、

前記セラミックグリーンシートの気孔率が 10 ~ 60 体積 % であるこ
とを特徴とする積層セラミック物品。

1 7. 前記積層セラミック物品が積層セラミックコンデンサである請求
項 1 6 に記載の積層セラミック物品。

25 1 8. (補正後) セラミック原料粉末と結合剤と有機溶媒を少なくとも
含むセラミック塗料を作製する工程と、得られたセラミック塗料をシー

- ト状に成形し、乾燥することによりセラミックグリーンシートを作製する工程と、前記セラミックグリーンシートと内部電極シートを用いて積層体を作製するか、又は前記セラミックグリーンシート上に内部電極が形成されたセラミックグリーンシートを用いて積層体を作製する工程と、
- 5 前記積層体を脱バインダーし、焼成する工程とを少なくとも含む積層セラミック物品の製造方法において、

- 前記セラミックグリーンシートは、セラミック原料粉末と結合剤と有機溶媒を少なくとも含むセラミック塗料をシート状に成形し、乾燥されており、前記結合剤は平均重合度の異なる2種以上のポリビニルアセ
- 10 ーールを含み、平均重合度が大きいポリビニルアセターールの方の水酸基量が相対的に多く、平均重合度が小さいポリビニルアセターールの方の水酸基量が相対的に少なく、

前記セラミックグリーンシートの気孔率が10～60体積％であることを特徴とする積層セラミック物品の製造方法。

条約19条に基づく説明書

1. 補正の説明

補正後の請求項1, 16, 18は、当初の請求項15をそれぞれ合体したものである。当初の請求項15は削除した。

2. 本願発明と各引用文献との対比

各引用文献をすべて組み合わせてみても、本願の請求項1, 16, 18の「前記セラミックグリーンシートの気孔率が10～60体積%である」は記載も示唆もない。この相違により、本願発明は「気孔率が10体積%未満であると、内部電極の厚みを吸収できずに、セラミックグリーンシート同士の接着性が不十分となり、層間剥離などの問題が生じる傾向となる。また60体積%を超えると、グリーンシート自体のシート強度が低下する傾向となる。」(7頁10～14行)、及び「セラミック塗料の粘度を大きく上昇させることなくセラミックグリーンシートのシート強度を強くし、かつセラミックグリーンシート同士の接着性の低下を抑制し、その結果、高精度に積層することができるセラミックグリーンシートを提供できる。」(7頁22～25行)という優れた作用・効果を発揮する。

3. まとめ

以上のとおりであり、本願発明は、新規性も進歩性も有すると信ずる。

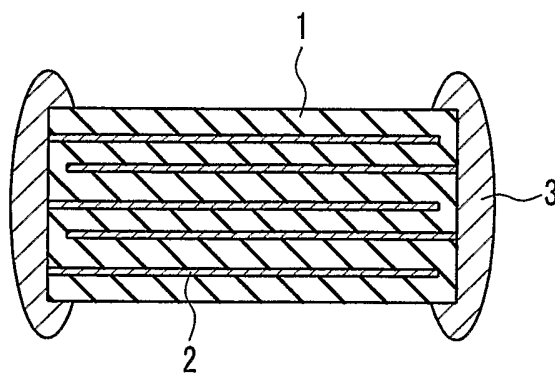


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/634, C08L29/14, H01G4/12, H01G4/30

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)

Int.Cl⁷ C04B35/622-35/634, C08L29/14, H01G4/12, H01G4/30, H05K3/46

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-104878 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Par. Nos. [0002], [0003], [0017], [0020], [0030]; examples 2, 3, 7 (Family: none)	1-14, 16-18 15
Y	JP 6-268375 A (Hitachi, Ltd.), 22 September, 1994 (22.09.94), Claim 1 & US 5503787 A	15
Y	JP 4-88699 A (Mitsubishi Materials Corp.), 23 March, 1992 (23.03.92), Claim 2 (Family: none)	15

☒ 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
08 June, 2004 (08.06.04)Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006991

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-243649 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 08 September, 2000 (08.09.00), Claim 3 (Family: none)	15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C04B35/634, C08L29/14, H01G4/12, H01G4/30

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))
 Int. Cl⁷ C04B35/622-35/634, C08L29/14, H01G4/12,
 H01G4/30, H05K3/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004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 請求の範囲の番号
X	J P 2002-104878 A (積水化学工業株式会社) 2002.04.10, 【0002】, 【0003】, 【0017】, 【0020】, 【0030】, 実施例2, 3及び7 (ファミリーなし)	1-14, 16-18 15
Y	J P 6-268375 A (株式会社日立製作所) 1994.09.22, 請求項1& US 5503787 A	15
Y	J P 4-88699 A (三菱マテリアル株式会社) 1992.03.23, 請求項2 (ファミリーなし)	15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

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

国際調査を完了した日 08.06.2004

国際調査報告の発送日 22.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 三崎 仁

4 T 8928

電話番号 03-3581-1101 内線 3415

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 0 - 2 4 3 6 4 9 A (株式会社村田製作所) 2 0 0 0 . 0 9 . 0 8 , 請求項 3 (ファミリーなし)	1 5