【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第１区分
【発行日】令和4年10月31日(2022.10.31)

【公開番号】特開2021-72223(P2021-72223A)
【公開日】令和3年5月6日(2021.5.6)
【年通号数】公開・登録公報2021-021
【出願番号】特願2019-199060(P2019-199060)
【国際特許分類】
Ｈ０１Ｂ　1/22(2006.01)
Ｈ０１Ｇ　4/30(2006.01)
Ｈ０１Ｂ 13/00(2006.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｂ　1/22　　Ａ
Ｈ０１Ｇ　4/30　５１６
Ｈ０１Ｇ　4/30　５１７
Ｈ０１Ｇ　4/30　３１１Ｄ
Ｈ０１Ｇ　4/30　２０１Ｄ
Ｈ０１Ｂ 13/00　　Ｚ

【手続補正書】
【提出日】令和4年10月21日(2022.10.21)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
導電性粉末と、セラミック粉末とを備え、前記導電性粉末の、走査型電子顕微鏡の撮像を画像処理することにより得られた面積円相当径における、個数基準の粒度分布での平均粒子径が０．１２μｍ以上０．３μｍ以下であり、該導電性粉末の前記平均粒子径に対する前記セラミック粉末の走査型電子顕微鏡の撮像を画像処理することにより得られた面積円相当径における、個数基準の粒度分布での平均粒子径の比が０．１以上０．３未満であり、かつ、該セラミック粉末の前記平均粒子径は、０．０２μｍ以上０．０７μｍ以下であり、前記セラミック粉末の含有量が、前記導電性粉末および前記セラミック粉末の総質量に対して、５．５質量％以上１３質量％以下である、積層セラミックコンデンサ内部電極用の導電性ペースト組成物。
【請求項２】
前記導電性粉末の前記平均粒子径に対する前記セラミック粉末の前記平均粒子径の比は、０．１５以上０．２５以下である、請求項１に記載の積層セラミックコンデンサ内部電極用の導電性ペースト組成物。
【請求項３】
前記導電性粉末の前記平均粒子径は、０．１５μｍ以上０．２５μｍ以下である、請求項１または２に記載の積層セラミックコンデンサ内部電極用の導電性ペースト組成物。
【請求項４】
前記セラミック粉末の前記平均粒子径は、０．０３μｍ以上０．０５μｍ以下である、請求項１～３のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ内部電極用の導電性ペースト組成物。
【請求項５】

前記導電性粉末が、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ａｕ、Ａｇ、Ｃｕ、およびこれらの合金から選ばれる少なくとも１種の金属粉末である、請求項１～４のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ内部電極用の導電性ペースト組成物。
【請求項６】
前記セラミック粉末が、ペロブスカイト型酸化物を主成分とするセラミック粉末からなる、請求項１～５のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ内部電極用の導電性ペースト組成物。
【請求項７】
導電性ペースト組成物とバインダーとを備える導電性ペーストであって、
前記導電性ペースト組成物が請求項１～６のいずれかに記載の導電性ペースト組成物からなり、
該導電性ペースト組成物の含有量が、該導電性ペーストの総質量に対して、４０質量％以上６０質量％以下である、
積層セラミックコンデンサ内部電極用の導電性ペースト。
【請求項８】
導電性粉末を準備する工程、
セラミック粉末を準備する工程、
前記セラミック粉末を分散化処理する工程、および、
前記導電性粉末と、前記分散化処理した前記セラミック粉末とを混合および分散化処理する工程と、
を備え、
前記導電性粉末を準備する工程において、走査型電子顕微鏡の撮像を画像処理することにより得られた面積円相当径における、個数基準の粒度分布での平均粒子径が０．１２μｍ以上０．３μｍ以下である導電性粉末を選択し、
前記セラミック粉末を準備する工程において、走査型電子顕微鏡の撮像を画像処理することにより得られた面積円相当径における、個数基準の粒度分布での平均粒子径が、該導電性粉末の前記平均粒子径に対して、その平均粒子径の比が０．１以上０．３未満となるセラミック粉末を選択し、および、
前記導電性粉末と、前記分散化処理した前記セラミック粉末とを混合および分散化処理する工程において、前記セラミック粉末の含有量が、前記導電性粉末および前記セラミック粉末の総質量に対して、５．５質量％以上１３質量％以下となるようにする、
導電性ペースト組成物の製造方法。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００３】
積層セラミックコンデンサは、一般的に次のように製造される。まず、セラミック誘電体層を形成するために、セラミック粉末からなる誘電体粉末とポリビニルブチラールなどの有機バインダーからなる誘電体グリーンシート上に、ニッケル粉末などの金属粉末からなる導電性粉末を、樹脂バインダーおよび溶剤を含むビヒクルに分散させた導電性ペーストを、所定のパターンで印刷し、乾燥することにより溶剤を除去して、乾燥膜を形成する。次に、導電性ペーストが印刷された誘電体グリーンシートを多層に積み重ねた状態で加熱圧着して、誘電体層と内部電極層とを一体化した後に、切断し、酸化性雰囲気または不活性雰囲気中にて、５００℃以下の温度で脱バインダーを行う。その後、内部電極が酸化しないように還元雰囲気中にて、１３００℃程度の温度で積層体の加熱焼成を行う。さらに、得られた焼成チップに外部電極となる金属ペーストを塗布し、焼成した後に、外部電極上にニッケルおよびスズの２層めっきなどを施して、積層セラミックコンデンサを完成させる。

【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１１】
　また、薄層化に伴って生じやすくなる、積層セラミックコンデンサのショート不良を抑制する観点から、内部電極層にはその表面粗さを小さくすることが求められており、導電性粉末の小粒径化に伴って、共材である誘電体粉末についても、小粒径化する傾向にある。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２７】
　前記導電性粉末の前記平均粒子径は、０．１５μｍ以上０．２５μｍ以下であることが好ましい。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２８】
　前記セラミック粉末の前記平均粒子径は、０．０２μｍ以上０．０７μｍ以下であることが好ましく、０．０３μｍ以上０．０５μｍ以下であることがより好ましい。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３２】
　本発明の導電性ペースト組成物の製造方法は、
　導電性粉末を準備する工程、
　セラミック粉末を準備する工程、
　前記セラミック粉末を分散化処理する工程、および、
　前記導電性粉末と、前記分散化処理した前記セラミック粉末とを混合および分散化処理する工程と、
を備え、
　前記導電性粉末を準備する工程において、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）の撮像を画像処理することにより得られた面積円相当径（Ｈｅｙｗｏｏｄ径)における、個数基準の粒度分布での平均粒子径が０．１２μｍ以上０．３μｍ以下である導電性粉末を選択し、
　前記セラミック粉末を準備する工程において、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）の撮像を画像処理することにより得られた面積円相当径（Ｈｅｙｗｏｏｄ径)における、個数基準の粒度分布での平均粒子径が、該導電性粉末の前記平均粒子径に対して、その平均粒子径の比が０．１以上０．３未満となるセラミック粉末を選択し、
　前記導電性粉末と、前記分散化処理した前記セラミック粉末とを混合および分散化処理する工程において、前記セラミック粉末の含有量が、前記導電性粉末および前記セラミック粉末の総質量に対して、５．５質量％以上１３質量％以下となるようにする、
ことを特徴とする。

【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３４】
前記導電性粉末の前記平均粒子径を、０．１５μｍ以上０．２５μｍ以下とすることが好ましい。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３５】
前記セラミック粉末の前記平均粒子径を、０．０２μｍ以上０．０７μｍ以下とすることが好ましく、０．０３μｍ以上０．０５μｍ以下とすることがより好ましい。
【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５７】
［セラミック粉末］
本発明の導電性ペースト組成物におけるセラミック粉末としては、ペロブスカイト型酸化物を主成分とするセラミック粉末からなることが好ましい。ペロブスカイト型酸化物としては、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）などが挙げられる。したがって、チタン酸バリウムからなるセラミック粉末、および、チタン酸バリウムに種々の添加物を添加したセラミック粉末が好適に用いられる。
【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５８】
具体的には、積層セラミックコンデンサの誘電体層を形成するグリーンシートの主成分として使用されるセラミック粉末と同じ組成あるいは類似の組成とすることが好ましく、それに応じて、種々のセラミック粉末を適用することが可能である。グリーンシートのセラミック粉末と導電性ペースト組成物におけるセラミック粉末は、いずれもチタン酸バリウムを主成分とするセラミック粉末であることが好ましい。
【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６６】
一方、セラミック粉末の含有量が１３質量％を超えると、導電性ペーストを構成するセラミック粉末のグリーンシート（誘電体層）への拡散が大きくなり、セラミック粉末による導電性粉末の焼結開始を遅延させる効果が低下し、内部電極層の連続性が低下する、並びに、内部電極層から拡散したセラミック粉末と誘電体層中のセラミック粉末との焼結により、誘電体層の厚みが膨張し、組成のずれが生じるため、誘電率が低下するなど、電気

特性に悪影響を及ぼすといった問題を生じうる。
【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６８】
特に、本発明の導電性ペースト組成物の製造方法では、上述したように、前記導電性粉末を準備する工程において、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）の撮像を画像処理することにより得られた面積円相当径（Ｈｅｙｗｏｏｄ径)における、個数基準の粒度分布での平均粒子径が０．１２μｍ以上０．３μｍ以下である導電性粉末を選択し、および、前記セラミック粉末を準備する工程において、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）の撮像を画像処理することにより得られた面積円相当径（Ｈｅｙｗｏｏｄ径)における、個数基準の粒度分布での平均粒子径が、該導電性粉末の前記平均粒子径に対して、その平均粒子径の比が０．１以上０．３未満となるセラミック粉末を選択する。
【手続補正１３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７８】
バインダーには、樹脂成分を溶解する有機溶媒が含まれる。有機溶媒は、さらに、導電性粉末およびセラミック粉末からなる無機成分をペースト中で安定に分散させる機能と、導電性ペーストをグリーンシートへ塗布あるいは印刷した際に、これら粉末を均一に展延させる機能を有する。有機溶媒は、焼成時までには大気中に逸散する。
【手続補正１４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７９】
このような有機溶媒としては、これらに限定されないが、ターピネオール（α、β、γおよびこれらの混合物）、ジヒドロターピネオール、オクタノール、デカノール、トリデカノール、フタル酸ジブチル、酢酸ブチル、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどを用いることができる。
【手続補正１５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８１】
なお、本発明の導電性ペーストは、スクリーン印刷によりグリーンシートの表面に塗布され、加熱乾燥して有機溶媒の除去を行うことで、所定のパターンの乾燥膜が形成される。
【手続補正１６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８７】

［セラミック粉末］
セラミック粉末として、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）粉末を用いた。Ｎｉ粉末と同様に、種々のチタン酸バリウム粉末について、面積円相当径（Ｈｅｙｗｏｏｄ径）における、個数基準の粒度分布での平均粒子径を求めた。実施例１では、測定したチタン酸バリウム粉末のうち、面積円相当径（Ｈｅｙｗｏｏｄ径）における、個数基準の粒度分布での平均粒子径が、０．０３μｍのチタン酸バリウム粉末を用いた。
【手続補正１７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８８】
［導電性粉末の平均粒子径に対するセラミック粉末の平均粒子径の比］
実施例１における、Ｎｉ粉末の前記平均粒子径に対するチタン酸バリウム粉末の前記平均粒子径の比は、０．１４であった。
【手続補正１８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９０】
［ペースト製造］
３本ロールミルを用いて、チタン酸バリウム粉末の含有量が、Ｎｉ粉末およびチタン酸バリウム粉末からなる導電性ペースト組成物の総質量（１００質量％）に対して、９質量％となるように、かつ、Ｎｉ粉末およびチタン酸バリウム粉末の含有量の合計が、導電性ペースト全体の総質量の５５質量％となるように、Ｎｉ粉末、チタン酸バリウム粉末、バインダーを混練し、導電性ペーストを作製した。この際、導電性ペースト中のエチルセルロースの量が６質量％となるようにし、組成上の不足分については、ターピネオールを添加した。
【手続補正１９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９５】
［実施例２および３、比較例１～５］
Ｎｉ粉末の平均粒子径、チタン酸バリウム粉末の平均粒子径、導電性粉末の平均粒子径に対するセラミック粉末の平均粒子径の比、導電性ペースト組成物の総質量（１００質量％）に対するチタン酸バリウム粉末の含有量、および、導電性ペースト組成物の含有量のいずれかを変更したこと以外は、実施例１と同様にして、導電性ペースト、乾燥膜、および焼成膜を得て、それぞれの特性を評価した。その結果を表１に示す。
【手続補正２０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９７】

【表１】

	Ｎｉ粉末 平均粒子径 （μｍ）	チタン酸 バリウム粉末 平均粒子径 （μｍ）	チタン酸 バリウム粉末／ Ｎｉ粉末 粒径比	導電性ペースト 組成物中の チタン酸 バリウム粉末 含有量 （質量％）	導電性ペースト 組成物含有量 （質量％）	乾燥膜 表面粗さＲａ （μｍ）	焼成膜 被覆率 （％）
実施例１	0.21	0.03	0.14	9	55	0.03	77
実施例２	0.21	0.03	0.14	7	55	0.03	77
実施例３	0.21	0.03	0.14	12	55	0.03	79
比較例１	0.21	0.07	0.33	9	55	0.05	73
比較例２	0.21	0.02	0.095	9	55	0.025	70
比較例３	0.21	0.03	0.14	5	40	0.03	68
比較例４	0.35	0.03	0.09	9	55	0.06	76
比較例５	0.21	0.03	0.14	15	70	0.03	72