

(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  
2025年1月9日(09.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/009525 A1

(51) 国際特許分類:  
H01G 4/30 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)

京都青梅市末広町 1 丁目 6 番 1 号 住友金属鉱山株式会社 青梅事業所内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023923

(74) 代理人: 宇佐美 亜矢, 外 (USAMI, Aya et al.);  
〒1010041 東京都千代田区神田須田町 2 -  
2 3 S Sビル5階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2024年7月2日(02.07.2024)

(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 2023-110358 2023年7月4日(04.07.2023) JP

(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, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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.

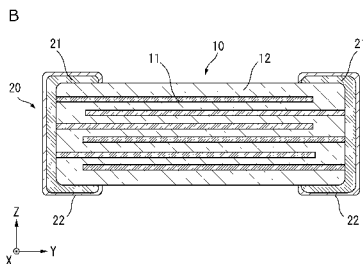
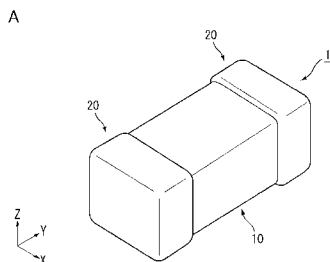
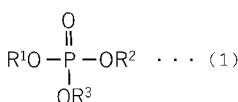
(71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社  
(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/  
JP]; 〒1058716 東京都港区新橋五丁目 1  
1 番 3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉田 尚史 (YOSHIDA, Naofumi);  
〒1988601 東京都青梅市末広町 1 丁目 6 番 1  
号 住友金属鉱山株式会社 青梅事業所内 Tokyo  
(JP). 高野 清(TAKANO, Kiyoshi); 〒1988601 東

(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,

(54) Title: CONDUCTIVE PASTE, ELECTRONIC COMPONENT, AND MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 導電性ペースト、電子部品、及び積層セラミックコンデンサ



(57) Abstract: Provided is a conductive paste capable of reducing a thermal shrinkage difference during firing. This conductive paste includes a conductive powder, a ceramic powder, an additive, a binder resin, and an organic solvent. The conductive paste contains, as the additive, a phosphoric acid-based additive having a structure represented by structural formula (1) in an amount of 0.03-1.5 mass% with respect to the total amount of the conductive paste. The organic solvent includes a terpene-based solvent (a) and at least one (b) selected from a hydrocarbon-based solvent, an acetate-based solvent, an ether-based solvent, and a ketone-based solvent. The binder resin includes at least one of a cellulose-based resin and an acetal-based resin. (In the formula, R<sup>1</sup> includes at least one of an alkyl group having 6 or more carbon atoms, an ether group having 6 or more carbon atoms, a polyether group, and a polyester group; and each of R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> independently represents hydrogen or an ammonium base, or includes at least one of an alkyl group, an ester group, and an ether group.)

MW, MZ, NA, RW, SC, 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)）

(57) 要約：焼成時に熱収縮差を低減させることができる導電性ペーストを提供する。導電性粉末、セラミック粉末、添加剤、バインダー樹脂及び有機溶剤を含む導電性ペーストであって、添加剤として、下記構造式（1）で示される構造を有するリン酸系添加剤を、導電性ペーストの全量に対して0.03質量%以上1.5質量%以下含み、有機溶剤は、テルペン系溶剤（a）と、炭化水素系溶剤、アセテート系溶剤、エーテル系溶剤、及びケトン系溶剤から選択される少なくとも1種（b）と、を含み、バインダー樹脂は、セルロース系樹脂、及びアセタール系樹脂のうちの少なくとも1種を含む、導電性ペースト。（ただし、 $R^1$ は、炭素数6以上のアルキル基、炭素数6以上のエーテル基、ポリエーテル基、及びポリエステル基のうちの少なくとも1種を含み、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立して、水素、若しくは、アンモニウム塩基である、又は、アルキル基、エステル基、及びエーテル基のうちの少なくとも1種を含む。）

## 明 細 書

発明の名称：

導電性ペースト、電子部品、及び積層セラミックコンデンサ

### 技術分野

[0001] 本発明は、導電性ペースト、電子部品、及び積層セラミックコンデンサに関する。

### 背景技術

[0002] 携帯電話機及びデジタル機器等の電子機器の小型化及び高性能化に伴い、積層セラミックコンデンサ等を含む電子部品についても小型化及び高容量化が望まれている。積層セラミックコンデンサは、複数の誘電体層と複数の内部電極層とが交互に積層した構造を有し、これらの誘電体層及び内部電極層を薄膜化することにより、小型化及び高容量化が図られている。

[0003] 積層セラミックコンデンサは、例えば、次のように製造される。まず、チタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）等の誘電体粉末及びバインダー樹脂を含有するグリーンシート（基材）の表面上に、内部電極用の導電性ペーストを、所定の電極パターンで印刷し、乾燥して、乾燥膜（導電膜）を形成する。導電性ペーストは、ニッケル等の導電性粉末を含む。次いで、導電膜とグリーンシートとを、交互に重なるように積層して、積層体を得る。次に、この積層体を、加熱圧着して一体化し、圧着体を形成する。この圧着体を切断し、酸化性雰囲気または不活性雰囲気中にて脱有機バインダー処理を行った後、焼成を行い、焼成チップを得る。次いで、焼成チップの両端部に外部電極用ペーストを塗布し、焼成後、外部電極表面にニッケルメッキ等を施して、積層セラミックコンデンサが得られる。

[0004] 上述の焼成を行い、焼成チップを得る工程において、導電膜と、導電膜に隣接するグリーンシートと、で熱収縮率の差が大きい場合、導電膜がグリーンシートから層間剥離（デラミネーション）したり、圧着した積層体（導電膜又はグリーンシート）に亀裂（クラック）が発生したりすることがある。

この場合、得られる積層セラミックコンデンサが所望の電気的特性を有しないことがある。

[0005] 例えば、特許文献1では、コア粒子となるニッケル粒子と、該ニッケル粒子の表面をチタン酸バリウムで被覆したシェルとから構成されるSEM観察に基づく粒径が100nm～1000nmであるコアシェル粒子と、分散媒体とを含む、ペースト状の導体形成用組成物が開示されている。特許文献1によれば、コア粒子となるニッケル粒子の表面をチタン酸バリウムで被覆したシェルを用いることで熱収縮が抑制できるとされている。

[0006] また、特許文献2では、次の成分A及びB；A) 走査型電子顕微鏡観察による平均粒子径が60～150nmの範囲内であり、かつ、粒子径の変動係数が0.2以下である第1のニッケル微粒子、B) 走査型電子顕微鏡観察による平均粒子径が10～60nmの範囲内であり、粒子径の変動係数が0.2以下であり、かつ、5%熱収縮率温度が、前記第1のニッケル微粒子の5%熱収縮率温度より50℃以上高い第2のニッケル微粒子、を含有するニッケル微粒子含有組成物が開示されている。特許文献2では、第1のニッケル粒子に、粒子径が小さく、熱収縮温度の高い第2のニッケル粒子を混ぜることにより、さらに硫黄元素で被覆し、又はリン元素、炭化ニッケルを含有することにより熱収縮を抑制することを図っている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2016-014194号公報

特許文献2：特開2014-145117号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1においては、ニッケル粒子をチタン酸バリウムで被覆する工程を含み、微粒子のpHを調整する工程、及び熱処理することにより分散媒を蒸発させる工程を含むので、製造工程中にニッケル粒子が連

結し、又は凝集するおそれがある。ニッケル粒子が凝集した場合、圧着時に凝集体がグリーンシートを貫通してショートの原因となることがある。また、チタン酸バリウムが均等に分散せず、誘電率が低下する。さらに、グリーンシートの熱収縮率に合わせるために、チタン酸バリウムの量を変更する等のカスタマイズが必要な場合には、製造コストが高くなる。

[0009] また、特許文献1では、チタン酸バリウムで被覆されたニッケル粒子は、熱機械分析（TMA）に基づいて測定した熱収縮率の挙動がチタン酸バリウム粒子（誘電体粉末）の熱収縮挙動に近似させることにより、内部電極層を焼成させる際に生じるクラックの発生を抑制している。

[0010] 特許文献2においては、ニッケル粒子が2種類必要であり、製造コストが高くなる。また、焼結開始温度を高くするために硫黄元素で被覆し、又はリン元素、炭化ニッケルを含有させる処理を行うときに、表面状態が変化して、分散挙動が変わるという問題がある。

[0011] また、特許文献2では、平均粒子径の異なる2種類のニッケル粒子を混合した混合粒子の熱収縮率を小さくし、焼結開始温度（TMAにより測定される5%熱収縮率温度）を高温化することにより、焼結時のデラミネーションやクラック等の欠陥を発生を防ぐことができる。

[0012] 近年、積層セラミックコンデンサの小型化、高容量化に対応して、誘電体層と内部電極層の両方の薄膜化が検討されており、それぞれの材料であるBaTiO<sub>3</sub>粉末及び導電性粉末（例：ニッケル粉末）の小径化が進んでいる。特に導電性粉末の粒径を小さくした場合、製造時の焼結過程で誘電体層との熱収縮の差が、粒径が大きなニッケル粉末に比べてより拡大しやすくなる。よって、焼成工程におけるデラミネーション及びクラックの発生のさらなる低減が求められている。

[0013] 本発明者らは、焼成工程におけるデラミネーション及びクラックの発生の要因の一つに、焼成時における導電膜の熱収縮の急激な増大があることに着想し、鋭意研究を重ねた結果、特定の組成を有する導電性ペーストを用いることにより、導電膜の熱収縮挙動と誘電体層の熱収縮挙動との差を低減する

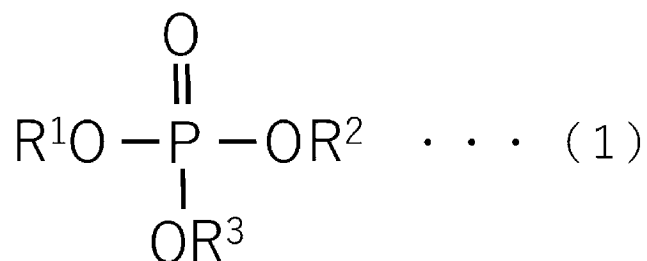
とともに、焼結時における導電膜の急激な熱収縮を抑える、すなわち、焼結時の温度差あたりの導電膜の熱収縮差（例、熱収縮率の差）を低減し、デラミネーションやクラックの発生を抑制できることを見出し、本発明を完成させた。

[0014] 本発明は、上記状況に鑑み、導電性粉末に特別な処理を行わなくとも、導電性粉末を含む導電膜の焼結時の熱収縮差（寸法変化率の差）を低減することができる導電性ペーストを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0015] 本発明の第1の態様では、導電性粉末、セラミック粉末、添加剤、樹脂及び有機溶剤を含む導電性ペーストであって、添加剤として、下記構造式（1）で示される構造を有するリン酸系添加剤を、導電性ペーストの全量に対して0.05質量%以上1.5質量%以下含み、有機溶剤は、テルペン系溶剤（a）と、炭化水素系溶剤、アセテート系溶剤、エーテル系溶剤、及びケトン系溶剤から選択される1種以上の溶剤（b）と、を含み、樹脂は、セルロース系樹脂、及びアセタール系樹脂のうちの少なくとも1種を含む、導電性ペースト。

[0016] [化1]



[0017] （ただし、 $\text{R}^1$ は、炭素数6以上のアルキル基、炭素数6以上のエーテル基、ポリエーテル基、及びポリエステル基のうちの少なくとも1種を含み、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に水素、若しくは、アンモニウム塩基である、又は、アルキル基、エーテル基、及びエステル基のうちの少なくとも1種を含む。）

[0018] 導電性粉末は、平均粒径が0.05  $\mu\text{m}$ 以上1.0  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、導電性粉末は、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu及び

これらの合金から選ばれる少なくとも1種の金属粉末を含むことが好ましい。また、セラミック粉末は、導電性ペースト全量に対して1質量%以上含むことが好ましい。また、セラミック粉末が、チタン酸バリウムを含むことが好ましい。また、セラミック粉末は、平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。導電性ペーストは、さらに、酸系分散剤及び／又は塩基系分散剤を含むことが好ましい。また、導電性ペーストは、積層セラミック部品の内部電極用であることが好ましい。

[0019] 本発明の第2の態様では、上記導電性ペーストを用いて形成された電子部品が提供される。

[0020] 本発明の第3の態様では、誘電体層と内部電極層とを積層した積層体を少なくとも有し、内部電極層は、上記導電性ペーストを用いて形成されている、積層セラミックコンデンサが提供される。

### 発明の効果

[0021] 本発明の導電性ペーストは、導電性粉末に特別な処理を行わずに、焼成時に導電性ペーストを用いて製造された導電膜の熱収縮差を低減することができる。また、本発明の積層セラミックコンデンサは、上記導電性ペーストを用いて内部電極を形成することにより、焼成時のデラミネーション及び、クラックの発生を抑制することができる。

### 図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、実施形態に係る積層セラミックコンデンサを示す斜視図及び断面図である。

[図2]図2は、実施例1の熱機械分析(TMA)測定で得られた熱収縮曲線を示すグラフである。

[図3]図3は、実施例1の評価用ペレットを焼成したときの $800^{\circ}\text{C}$ における断面をSEM(走査型電子顕微鏡)により撮像した画像を示す図面代用写真である。

[図4]図4は、比較例1の評価用ペレットを焼成したときの $800^{\circ}\text{C}$ における断面をSEMにより撮像した画像を示す図面代用写真である。

## 発明を実施するための形態

### [0023] [導電性ペースト]

実施形態の導電性ペーストは、導電性粉末、セラミック粉末、添加剤、バインダー樹脂及び有機溶剤を含む。以下、各成分について詳細に説明する。

### [0024] (導電性粉末)

導電性粉末としては、特に限定されず、金属粉末を用いることができ、例えば、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu、及びこれらの合金から選択される1種以上の粉末を用いることができる。これらの中でも、導電性、耐食性及びコストの観点から、Ni、又はその合金の粉末（以下、「ニッケル粉末」と称する場合がある）が好ましい。Ni合金としては、例えば、Mn、Cr、Co、Al、Fe、Cu、Zn、Ag、Au、Pt及びPdからなる群より選択される少なくとも1種以上の元素とNiとの合金を用いることができる。Ni合金におけるNiの含有量は、例えば、50質量%以上、好ましくは80質量%以上である。また、ニッケル粉末は、脱バインダー処理の際、バインダー樹脂の部分的な熱分解による急激なガス発生を抑制するために、数百ppm程度の元素Sを含んでもよい。

[0025] また、導電性粉末としてニッケル粉末を用いる場合、その製造方法は特に限定されず、従来公知の湿式法や乾式法等を用いて製造することができる。例えば、ニッケル粉末は、CVD法、蒸発急冷法、ニッケル塩やニッケル水酸化物等を用いた水素還元法等のいわゆる乾式法によるニッケル粉末であってもよく、またニッケル塩溶液に対してヒドラジン等の還元剤を用いた湿式還元法等のいわゆる湿式法によるニッケル粉末であってもよい。その中でも、湿式還元法等のいわゆる湿式法によるニッケル粉を使用することが好ましい。また、本実施形態の導電性ペーストにおいては、ニッケル粉末は、特許文献1のような、被覆層を備えなくてもよい。

[0026] 導電性粉末の平均粒径は、好ましくは0.01 $\mu$ m以上1.0 $\mu$ m以下であり、より好ましくは0.01 $\mu$ m以上0.5 $\mu$ m以下、さらに好ましくは0.05 $\mu$ m以上0.4 $\mu$ m以下である。導電性粉末の平均粒径が上記範囲

である場合、薄膜化した積層セラミックコンデンサ（積層セラミック部品）の内部電極用ペーストとして好適に用いることができる。また、導電性粉末の平均粒径は、例えば、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $0.25\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。本実施形態の導電性ペーストでは、導電性粉末の平均粒径が上記範囲であっても、焼成時の熱収縮差を十分に低減することができる。

[0027] 平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察から求められる値であり、SEMで倍率10,000倍にて観察した画像から、複数の粒子一つの粒径を測定して、得られる平均値（SEM平均粒径、個数平均）である。

[0028] 導電性粉末の含有量は、導電性ペースト全体に対して、好ましくは30質量%以上70質量%未満であり、より好ましくは40質量%以上60質量%以下である。導電性粉末の含有量が上記範囲である場合、導電性及び分散性に優れる。

[0029] （セラミック粉末）

セラミック粉末としては、特に限定されず、例えば、積層セラミックコンデンサの内部電極用ペーストである場合、適用する積層セラミックコンデンサの種類により適宜、公知のセラミック粉末が選択される。セラミック粉末としては、例えば、Ba及びTiを含むペロブスカイト型酸化物を用いることができ、好ましくはチタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）を含む。

[0030] セラミック粉末としては、チタン酸バリウムを主成分とし、酸化物を副成分として含むセラミック粉末を用いてもよい。酸化物としては、Mn、Cr、Si、Ca、Ba、Mg、V、W、Ta、Nb及び1種類以上の希土類元素の酸化物が挙げられる。また、セラミック粉末としては、例えば、チタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）のBa原子やTi原子を他の原子、例えば、Sn、Pb、Zr等で置換したペロブスカイト型酸化物強誘電体のセラミック粉末を用いてもよい。

[0031] 内部電極用の導電性ペーストとして用いる場合、セラミック粉末は、積層

セラミックコンデンサ（電子部品）のグリーンシートを構成する誘電体セラミック粉末と同一組成の粉末を用いてもよい。これにより、焼結工程における誘電体層と導電膜との界面での熱収縮差によるクラック発生がより抑制される。このようなセラミック粉末としては、上記以外に、例えば、 $ZnO$ 、フェライト、 $PZT$ 、 $BaO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $R$ （希土類元素） $_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Nd_2O_3$ 等の酸化物が挙げられる。なお、セラミック粉末は、1種類を用いてもよく、2種類以上を用いてもよい。

[0032] セラミック粉末の平均粒径は、例えば、 $0.01\mu m$ 以上 $0.5\mu m$ 以下であり、好ましくは $0.01\mu m$ 以上 $0.3\mu m$ 以下の範囲である。セラミック粉末の平均粒径が上記範囲であることにより、内部電極用ペーストとして用いた場合、十分に細く薄い均一な内部電極を形成することができる。平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察から求められる値であり、SEMで倍率50,000倍にて観察した映像から、複数の粒子一つ一つの粒径を測定して、得られる平均値（SEM平均粒径、個数平均）である。

[0033] セラミック粉末の含有量は、導電性ペースト全体に対して、例えば、1質量%以上である。セラミック粉末を多く含むことにより、導電膜の熱収縮挙動をグリーンシートの熱収縮挙動に近づけることができる。また、セラミック粉末の含有量の上限は、20質量%以下であってもよく、10質量%以下であってもよく、6質量%以下であってもよく、4質量%以下であってもよく、3質量%以下であってもよく、2質量%以下であってもよい。セラミック粉末の含有量が少ないほど、導電膜の連続性が向上し、コンデンサの容量を高くすることができる。本実施形態の導電性ペーストは、セラミック粉末の含有量を小さくしても、焼結時の導電膜の熱収縮差を低減し、グリーンシートとの熱収縮挙動の差を小さくすることができる。

[0034] また、セラミック粉末の含有量は、導電性粉末100質量部に対して、好ましくは2質量部以上である。セラミック粉末の含有量は、導電性粉末100質量部に対して、20質量部以下であってもよく、12質量部以下であってもよく、8質量部以下であってもよく、6質量部以下であってもよく、4

質量部以下であってもよい。

[0035] (バインダー樹脂)

バインダー樹脂としては、セルロース系樹脂及びアセタール系樹脂の少なくとも1種を含む。内部電極用ペーストとして用いる場合、グリーンシートとの接着強度を向上させる観点から、アセタール系樹脂を含む、又は、アセタール系樹脂を単独で使用してもよい。アセタール系樹脂としては、ブチラール系樹脂を含むことが好ましく、ポリビニルブチラール(PVB)を含むことが好ましい。導電性ペーストがアセタール系樹脂を含む場合、グリーンシートとの熱収縮挙動の差をより小さくさせることができる。

[0036] アセタール系樹脂の含有量は、例えば、バインダー樹脂全体に対して、20質量%以上であってもよく、40質量%以上であってもよく、60質量%以上であってもよい。アセタール系樹脂の含有量が上記範囲である場合、接着性がより向上し、乾燥膜とグリーンシート(基材)との接着強度が向上する。

[0037] また、アセタール系樹脂の含有量の上限は、特に限定されないが、例えば、バインダー樹脂全体に対して、90質量%以下であってもよく、80質量%以下であってもよく、50質量%以下であってもよい。アセタール系樹脂の含有量が上記範囲である場合、導電性ペーストが適度な硬度を有するため、印刷膜が支持フィルムから剥がれなくなる、熱圧着時に電極がつぶれる等の不具合の発生が起こりにくくなる。

[0038] また、アセタール系樹脂の重量平均分子量(Mw)は、3万以上30万以下であってもよく、5万以上20万以下であってもよく、10万以上15万以下であってもよい。また、アセタール樹脂のガラス転移点T<sub>g</sub>は、50℃以上90℃以下であってもよく、60℃以上80℃以下であってもよい。上記特性を有するアセタール系樹脂とあわせて、後述する添加剤を含むことにより、密着性がより向上した導電性ペーストを得ることができる。なお、アセタール系樹脂は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0039] セルロース系樹脂としては、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロース等が挙げられる。セルロース系樹脂を含む場合、溶剤への溶解性、燃焼分解性が良好である。セルロース系樹脂の中では、エチルセルロースが好ましい。
- [0040] 例えば、バインダー樹脂としてセルロース系樹脂を含む場合、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、1 万以上 30 万以下であってもよく、3 万以上 25 万以下であってもよく、5 万以上 20 万以下であってもよい。また、セルロース系樹脂の水酸基価は、特に限定されないが、好ましくは  $0.1 \text{ mg KOH/g}$  以上  $15 \text{ mg KOH/g}$  以下であり、より好ましくは  $0.5 \text{ mg KOH/g}$  以上  $7 \text{ mg KOH/g}$  以下であり、さらに好ましくは  $1.5 \text{ mg KOH/g}$  以上  $3 \text{ mg KOH/g}$  以下である。なお、セルロース系樹脂は、1 種単独で含まれてもよいし、2 種以上含まれてもよい。
- [0041] セルロース系樹脂の含有量は、特に限定されないが、例えば、バインダー樹脂全体に対して、20 質量%以上であってもよく、40 質量%以上であってもよく、60 質量%以上であってもよい。また、バインダー樹脂が、セルロース系樹脂及びアセタール系樹脂を含む場合、セルロース系樹脂及びアセタール系樹脂の合計含有量 (100 質量%) に対して、セルロース系樹脂を 20 質量%以上含んでもよく、40 質量%以上含んでもよく、60 質量%以上含んでもよい。両樹脂の含有量が上記範囲である場合、導電性ペーストが適度な硬度を有することができ、印刷膜が支持フィルムから剥がれなくなる、熱圧着時に電極がつぶれる等の不具合の発生が起こりにくくなる。また、焼成時の導電膜の熱収縮を緩やかにし、かつ、導電膜とグリーンシートとの接着性の向上、及び導電性粉末の分散性の向上をバランスよく向上させることができる。また、セルロース系樹脂の含有量の上限は特に限定されず、100 質量%未満であってもよく、90 質量%以下であってもよく、80 質量%以下であってもよい。
- [0042] なお、バインダー樹脂として、セルロース系樹脂及びアセタール系樹脂以外に、アクリル系樹脂などの他の樹脂を含んでもよい。

[0043] バインダー樹脂の含有量は、導電性ペースト全体に対して、好ましくは0.5質量%以上10質量%以下であり、より好ましくは1質量%以上7質量%以下である。バインダー樹脂の含有量が上記範囲である場合、導電性及び分散性に優れる。

[0044] バインダー樹脂の含有量は、導電性粉末100質量部に対して、好ましくは1質量部以上20質量部以下であり、より好ましくは1質量部以上14質量部以下である。

[0045] (有機溶剤)

有機溶剤としては、バインダー樹脂を溶解することができる公知の有機溶剤を用いることができる。また、有機溶剤は、テルペン系溶剤(a)と、炭化水素系溶剤、アセテート系溶剤、エーテル系溶剤、及びケトン系溶剤から選択される1種以上の溶剤(b)と、を含むことが好ましい。これらの有機溶剤を含むことにより、バインダー樹脂との相溶性に優れ、フィラーの分散性に優れ、かつ、グリーンシートへのシートアタックを抑制できる。

[0046] テルペン系溶剤(a)としては、ジヒドロターピネオール、ターピネオール、ジヒドロターピニルアセテート等が挙げられ、中でもジヒドロターピネオールを含むことが好ましい。

[0047] 炭化水素系溶剤(b1)としては、例えば、トリデカン、ノナン、シクロヘキサン等を含む溶剤、ミネラルスピリット、ナフテン系溶剤等が挙げられる。中でも、ミネラルスピリットを含むことが好ましい。炭化水素系溶剤の含有量は、有機溶剤全体に対して、10質量%以上50質量%以下であってもよく、20質量%以上40質量%以下であってもよい。

[0048] アセテート系溶剤(b2)としては、イソボルニルアセテート、イソボルニルプロピネート、イソボルニルブチレート及びイソボルニルイソブチレート等、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、1-メトキシプロピル-2-ア

セテート等のグリコールエーテルアセテート類、プロピレングリコールジアセテート、1, 4-ブタンジオールジアセテート、1, 3-ブチレングリコールジアセテート、1, 6-ヘキサジオールジアセテート等のグリコールジアセテート類、シクロヘキサノールアセテート等が挙げられる。

[0049] エーテル系溶剤（b 3）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル等のエチレングリコールエーテル類、ジプロピレングリコールメチルーn-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルーn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

[0050] ケトン系溶剤（b 4）としては、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等が挙げられる。ケトン系溶剤を含む場合、分散性を損なうことなく、粘度の調整が可能であり、かつ乾燥性を向上することができる。

[0051] 有機溶剤（全体）の含有量は、導電性ペースト全量に対して、20質量%以上60質量%以下が好ましく、25質量%以上45質量%以下がより好ましい。有機溶剤の含有量が上記範囲である場合、導電性及び分散性に優れる。エーテル系溶剤は30質量%以下であることが好ましい。

[0052] 有機溶剤の含有量は、導電性粉末100質量部に対して、好ましくは50質量部以上130質量部以下であり、より好ましくは60質量部以上90質量部以下である。有機溶剤の含有量が上記範囲である場合、導電性及び分散性に優れる。

[0053] また、有機溶剤は、各系統の溶剤において1種類を用いてもよく、2種類以上を用いてもよい。有機溶剤として、例えば、テルペン系溶剤（a）と、炭化水素系溶剤（b 1）とを含んでもよく、ジヒドロターピネオール（a）

と、ミネラルスピリット（b 1）とを含んでもよい。テルペン系溶剤（a）と、炭化水素系溶剤（b 1）とを含む場合、有機溶剤全量に対して、テルペン系溶剤（a）を60質量％～80質量％、炭化水素系溶剤（b 1）を40質量％～20質量％含むことが好ましい。

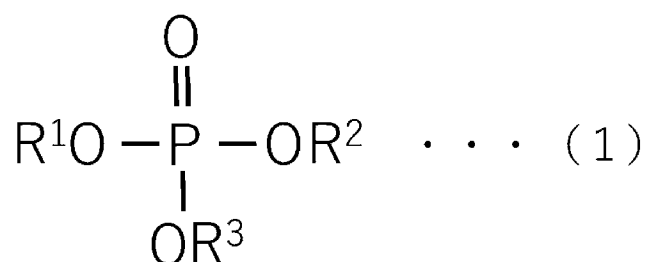
[0054] また、有機溶剤として、例えば、テルペン系溶剤（a）と、炭化水素系溶剤（b 1）及びアセテート系溶剤（b 2）と、の少なくとも3種類の有機溶剤を含んでもよい。具体的には、有機溶剤として、ジヒドロターピネオール（a）と、ミネラルスピリット（b 1）及びジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（b 2）と、を含んでもよく、ジヒドロターピネオール（a）と、ミネラルスピリット（b 1）及びイソボルニルアセテート（b 2）と、を含んでもよい。これらの有機溶剤を含む場合、上述した効果に加えて、乾燥膜の表面平滑性をより向上し、導電性ペーストの分散性が向上する。テルペン系溶剤（a）と、炭化水素系溶剤（b 1）及びアセテート系溶剤（b 2）との少なくとも3種類を含む場合、有機溶剤全量（100質量％）に対して、テルペン系溶剤（a）を30質量％～70質量％、炭化水素系溶剤（b 1）を40質量％～20質量％、アセテート系溶剤（b 2）を30質量％～10質量％含むことが好ましい。

[0055] （添加剤）

[0056] （a）リン酸系添加剤

本実施形態に係る導電性ペーストは、添加剤として、下記の式（1）に示される構造を有するリン酸系添加剤を含む。

[0057] [化2]



[0058] 上記式（1）において、R<sup>1</sup>は、炭素数6以上のアルキル基、炭素数6以上

のエーテル基、ポリエーテル基、及びポリエステル基のうちの少なくとも1種を含み、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に水素、若しくは、アンモニウム塩基である、又は、アルキル基、エステル基、及びエーテル基のうちの少なくとも1種を含む。

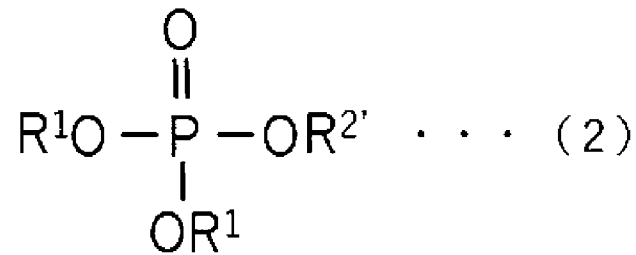
[0059]  $R^1$ は、炭素数6以上のアルキル基、炭素数6以上のエーテル基、ポリエーテル基、及びポリエステル基のうちの少なくとも1種を含む。 $R^1$ はポリエーテル基とポリエステル基とを含むことが好ましい。ポリエーテル基としては、オキシメチレン、オキシエチレン、オキシプロピレン等のオキシアルキレンを繰り返し単位とするものが挙げられる。また、ポリエーテル基、及びポリエステル基は、ポリエーテル構造、及び、ポリエステル構造を有すればよく、他の構造を含んでもよい。また、アルキル基及びエーテル基は、それぞれ1以上のメチレンが酸素で置換されてもよく、アルキル基及びエーテル基をそれぞれ構成する水素の一部が置換基で置換されてもよい。また、ポリエーテル基、及びポリエステル基は、炭素数が6以上であってもよい。

[0060]  $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に水素、若しくは、アンモニウム塩基である、又は、アルキル基、エステル基、及びエーテル基のうちの少なくとも1種を含む。 $R^2$ 、 $R^3$ は、水素であってもよい。また、アンモニウム塩基は、アルキルアンモニウム塩基であってもよい。また、アルキル基、エステル基、及びエーテル基は、1以上のメチレンが酸素で置換されてもよく、アルキル基、エステル基、及びエーテル基を構成する水素の一部が置換基で置換されてもよい。例えば、アルキル基を構成する水素の一部がリン酸エステル基で置換されてもよい。また、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アンモニウム塩基、又は、アルキルリン酸エステル基であってもよい。

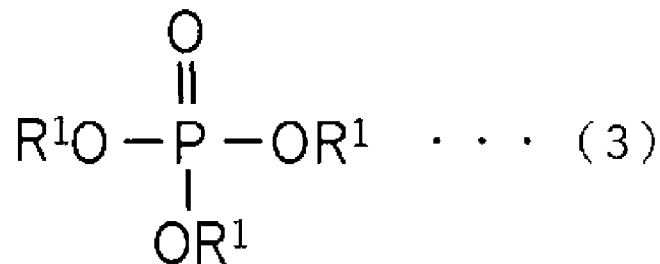
[0061] また、添加剤は、下記の式(2)及び(3)から選択される1種以上で示される構造有するリン酸系添加剤を含んでもよい。

[0062]

[化3]



[0063] [化4]



[0064] 上記式（２）、（３）において、 $\text{R}^1$ は、それぞれ独立に、炭素数６以上のアルキル基、炭素数６以上のエーテル基、ポリエーテル基、及びポリエステル基のうちの少なくとも１種を含み、 $\text{R}^{2'}$ は、水素、アンモニウム塩基、アルキル基、又はアルキルリン酸エステル基である。また、上記式（２）、（３）の $\text{R}^1$ の好ましい範囲は、上記式（１）の $\text{R}^1$ と同様である。

[0065] 導電性ペーストが上記リン酸系添加剤を含む場合、導電膜とグリーンシートとの圧着体を焼結するときに、導電膜の熱収縮差を低減し、導電膜の焼結が比較的緩やかに進行する。この理由の詳細は不明であるが、例えば、リン酸エステルがバインダー樹脂の燃焼を阻害し、炭化層を形成させることにより、バインダー樹脂の完全に分解する温度が高温化しているためであると考えられる。

[0066] 上記リン酸系添加剤の重量平均分子量は、２００以上３０００以下であることが好ましい。上記リン酸系添加剤の分子量が上記範囲である場合、グリーンシートとの熱収縮挙動の差がより小さくなる。リン酸系添加剤の重量平均分子量の下限は、例えば、２００以上であってもよく、３００以上であってもよく、５００以上であってもよく、１０００以上であってもよい。リン

酸系添加剤の重量平均分子量の下限が上記範囲である場合、熱収縮差が低減するとともに、分散性がより向上することがある。リン酸系添加剤の重量平均分子量の上限は、2500以下であってもよく、2300以下であってもよく、2000以下であってもよい。

[0067] また、上記リン酸系添加剤の含有量は、導電性ペースト全体に対して、好ましくは0.03質量%以上1.5質量%以下である。上記リン酸系添加剤の含有量が上記範囲である場合、焼結性が良好であり、導電膜とセラミックグリーンシートとの熱収縮挙動の差が小さくなる。また、リン酸系添加剤の含有量は、より熱収縮差を小さくするという観点から、導電性ペースト全体に対して、0.1質量%以上であってもよい。リン酸系添加剤の含有量は、導電性膜の焼結性、添加剤の分解による熱収縮への影響の観点から、導電性ペースト全体に対して、1質量%以下であることが好ましく、0.8質量%以下であることがより好ましい。また、リン酸系添加剤の含有量は、0.5質量%以下であってもよく、0.3質量%以下であってもよい。リン酸系添加剤が多すぎる場合、焼結挙動が過剰に遅延することがある。

[0068] (b) 分散剤

導電性ペーストが分散剤を含む場合、導電性粉末及びセラミック粉末の分散性を向上することができる。分散剤としては、例えば、酸系分散剤、塩基系分散剤、非イオン系分散剤、両性分散剤等を含んでもよく、酸系分散剤及び塩基系分散剤の少なくとも一方を含むことが好ましく、酸系分散剤を含むことがより好ましい。また、塩基系分散剤を含まなくてもよい。なお、これらの分散剤は、1種又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0069] 酸系分散剤としては、高級脂肪酸等のカルボン酸系分散剤、ポリカルボン酸系分散剤、高分子界面活性剤等の酸性基を有する酸系分散剤等を含んでもよく、ポリカルボン酸系分散剤を含むことが好ましい。また、ポリカルボン酸系分散剤は、くし形構造を有するくし形カルボン酸であってもよい。

[0070] 高級脂肪酸としては、不飽和カルボン酸でも飽和カルボン酸でもよく、特に限定されるものではないが、ステアリン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、

パルミチン酸、リノール酸、ラウリン酸、リノレン酸等炭素数11以上のものが挙げられる。中でもオレイン酸、またはステアリン酸が好ましい。

[0071] また、酸系分散剤としては、例えば、グリシンとオレイン酸の化合物であるオレオイルザルコシンや、オレイン酸の代わりにステアリン酸あるいはラウリン酸等の高級脂肪酸を用いたアミド化合物であるアルキルモノアミン塩型であってもよい。

[0072] また、導電性粉末とセラミック粉末との分離抑制効果をより向上させるという観点から、ジカルボン酸を含んでもよい。ジカルボン酸は、2つのカルボキシル基（ $\text{COO-}$ 基）を有するカルボン酸である。また、ジカルボン酸の平均分子量は、特に限定されないが、例えば、200以上1000以下であってもよい。

[0073] 塩基系分散剤としては、例えば、ラウリルアミン、ロジンアミン、セチルアミン、ミリスチルアミン、ステアリルアミン等の脂肪族アミン等が挙げられる。導電性ペーストは、上記の酸系分散剤と塩基系分散剤とを含有する場合、より分散性に優れ、経時的な粘度安定性にも優れることがある。

[0074] 分散剤は、導電性ペースト全体に対して、例えば、0.01質量%以上3質量%以下含有される。分散剤の含有量の上限は、2質量%以下であってもよく、1質量%以下であってもよく、0.7質量%以下であってもよい。分散剤の含有量が上記範囲である場合、導電性ペーストの分散性を向上させることができ、シートアタックを抑制したりすることができる。分散剤の含有量が多い場合、誘電体との熱収縮挙動の差が大きくなるが、本実施形態においては、リン酸系添加剤を含むので、分散剤の含有量を多くした場合においても、焼結時の導電性膜の熱収縮差を低減し、誘電体との熱収縮挙動の差を小さくできる。

[0075] (c) その他の添加剤

本実施形態の導電性ペーストは、必要に応じて、上記の成分以外のその他の添加剤を含んでもよい。その他の添加剤としては、例えば、消泡剤、可塑剤、界面活性剤、増粘剤等の従来公知の添加物を用いることができる。

## [0076] (導電性ペーストの特性)

## (a) 表面粗さ)

本実施形態に係る導電性ペーストを、基板上にアプリケーションを用いてWet膜厚 $10\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、 $120^{\circ}\text{C}$ で10分間乾燥させて得られた乾燥膜の表面粗さ(Sa)は、 $0.10\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $0.07\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $0.05\mu\text{m}$ 以下であってもよい。なお、乾燥膜の表面粗さSa(算術平均粗さ)は、導電性ペーストの分散性を示す指標の一つでもある。また、表面粗さSaの下限は、特に限定されないが、0を超える値であって小さい値であるほど好ましい。

## [0077] [導電性ペーストの製造方法]

本実施形態に係る導電性ペーストの製造方法は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。導電性ペーストは、例えば、上記の各成分を、3本ロールミル、ボールミル、ミキサー、高圧ホモジナイザー等で攪拌・混練することにより製造することができる。

## [0078] [熱収縮挙動]

本発明者は、上記課題を解決するため、鋭意検討を重ねた。その結果、導電性粉末、セラミック粉末、添加剤、樹脂及び有機溶剤を含む導電性ペーストにおいて、特定の組成を有することで、導電性粉末の粒径が小さい場合を含み、該導電性ペーストを用いてなる導電膜の、焼結時の急激な寸法変化を抑える、すなわち、熱収縮差を低減できることを見出し、本発明を完成した。

[0079] 従来、導電性粉末の熱収縮開始温度(焼結開始温度)とグリーンシートの熱収縮開始温度(焼結開始温度)との差が大きいと、より広い温度範囲で焼結による熱収縮差が生じると考えられていた。そこで、特許文献1等に応示されるように、従来、導電性粉末の熱収縮開始温度をセラミック誘電体の熱収縮開始温度に近づけることが図られていた。クラックは、例えば、脱バインダー処理時に有機物を分解させたときに生じるガスに起因して生じる。また、クラックは、焼成処理時における、残った有機物の分解と導電性粉末の焼

結による熱収縮差とにより生じることがあるが、有機物による導電膜への熱収縮への影響はこれまで注目されてこなかった。

[0080] しかし、近年、導電性ペーストに用いられる導電性粉末の小粒径化によって導電膜の熱収縮開始温度が低くなるところ、本実施形態の導電性ペーストは、熱収縮開始温度を上昇させて、導電膜の熱収縮挙動をグリーンシートの熱収縮挙動に直接近づけるだけではなく、焼結時、特定の温度範囲における導電膜の熱収縮差を低減することより、緩やかに焼結反応を進めて、デラミネーション、及び、クラックの発生を低減することができる。導電性ペーストが上記の組成を有する場合、導電膜の焼結がゆっくり進行するので、デラミネーション及びクラックの発生が抑制される。従来、導電膜の熱収縮挙動をグリーンシートの熱収縮挙動に近づけるために、グリーンシートで用いられるチタン酸バリウム等のセラミック粉末（誘電体粉末）を導電性ペーストに添加していたが、本実施形態の導電性ペーストの場合、セラミック粉末の添加量を減じることでもある。

[0081] (a) 焼成時の熱収縮率の差

例えば、本実施形態の導電性ペーストを用いて以下の方法で作製した評価用ペレットについて、熱機械分析装置（thermomechanical analyzer：TMA）を用いて、熱収縮率（寸法変化率）を測定した場合に、600℃以上900℃以下における熱収縮率の差は10%以下であることが好ましい。なお、本明細書において、温度（ $t$ ℃）における熱収縮率とは、測定開始前の寸法（ $L_0$ ）に対する、 $t$ ℃における寸法の変化率（%）を意味する。また、任意の温度間（ $t^1$ ℃～ $t^2$ ℃）における熱収縮率の差とは、 $t^1$ ℃～ $t^2$ ℃の温度間における熱収縮率の最大値と最小値の差をいう。

[0082] (評価用ペレットの作製方法)

導電性ペーストを、120℃で40分乾燥処理して乾燥導電性シートを得る。得られた乾燥導電性シートを粉碎し、乾燥粉末試料を得る。得られた乾燥粉末試料0.15gを円柱形の金型（底面の直径0.5cm）に入れ、1000kgf/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて、評価用ペレット（直径5mm×厚さ1

、5 mm) を作製した。

[0083] 作製した評価用ペレットを窒素下、310℃で3時間焼成した後、0.15%の水素を含む窒素ガスと水蒸気ガスをそれぞれガス流量200 ml/分の混合ガス雰囲気中で25℃から1300℃まで、5℃/分で昇温し、熱機械分析装置により熱収縮率（寸法変化率）を測定した。

[0084] ここで、温度  $t$  (℃) における熱収縮率（寸法変化率） $\alpha$  は下記の式により求められる。

$$\alpha = 100 \times (L_0 - L) / L_0$$

$L_0$  : 測定前の試験片（評価用ペレット）の高さ

$L$  : 測定時（温度  $t$  (℃)）における試験片（評価用ペレット）の高さ

[0085] また、本実施形態の導電性ペーストを用いて作製した評価用ペレットの600℃以上900℃以下における熱収縮率の差は、9%以下であることがより好ましく、8%以下であることがさらに好ましく、7%以下であってもよい。なお、上記熱収縮差の下限は特に限定されないが、例えば、1%以上であってもよく、2%以上であってもよく、4%以上であってもよく、5%以上であってもよい。熱収縮差の下限が低すぎると、導電膜の焼結挙動が過度に遅延することがある。

[0086] また、例えば、上記の評価用ペレットの550℃以上750℃以下における熱収縮率の差は、7%以下であってもよく、6%以下であってもよく、5%以下であってもよい。また、上記熱収縮率の差の下限は特に限定されないが、例えば、0.5%以上であってもよい。なお、上記リン酸系添加剤を含まない以外は、同様の条件で製造した導電性ペーストでは、550℃以上750℃以下の熱収縮率の差は、7%を超える。

[0087] また、例えば、上記評価用ペレットの900℃以上1200℃以下における熱収縮率の差は5%以上であってもよく、7%以上であってもよい。誘電体層（グリーンシート）の熱収縮は、1000℃付近で急激に上昇するため、上記評価用ペレットにおいて、900℃以上1200℃以上における熱収縮率の差が上記範囲である場合、誘電体層の熱収縮挙動に近づけることがで

きる。

[0088] 以上のように、本実施形態の導電性ペーストを用いた導電膜は、焼結時の熱収縮率の差が小さく、緩やかに熱収縮する。また、本実施形態の導電性ペーストは、導電膜の最終的な熱収縮量が、グリーンシートの最終的な熱収縮量（熱収縮率：約20%）と同程度であるので、デラミネーション及びクラックの発生が良好に抑制される。例えば、本実施形態の導電性ペーストを用いた評価用ペレットの25℃～1300℃における熱収縮率の差は、例えば、15%以上25%以下であってもよく、17%以上23%以下であってもよい。また、本実施形態の積層セラミックコンデンサに用いられるグリーンシートの25℃～1300℃における熱収縮率の差も、上記評価用ペレットの範囲と同様であってもよい。

[0089] (b) 焼結開始温度

また、本実施形態の導電性ペーストを用いて作製した評価用ペレットの焼結開始温度（熱収縮開始温度）は、例えば、500℃以上700℃以下であってもよく、500℃以上650℃以下であってもよい。本実施形態の導電性ペーストは、リン酸系添加剤を含まない以外は同様の条件で作製された導電性ペーストと比較して、比較的高い熱収縮開始温度を有する。また、本実施形態の導電性ペーストは、例えば、焼結開始から900℃程度までの間、熱収縮率（寸法変化率）の変化量を低減させることにより、焼結がゆっくり進行するため、デラミネーション及びクラックの発生が抑制される。なお、熱収縮開始温度は、熱収縮曲線において、熱収縮率が5%になる温度をいう。

[0090] [積層セラミックコンデンサ]

本実施形態の導電性ペーストは、積層セラミックコンデンサ等の電子部品に好適に用いることができる。積層セラミックコンデンサは、例えば、誘電体グリーンシートを用いて形成される誘電体層及び導電性ペーストを用いて形成される内部電極層を有する。

[0091] 以下、本発明の積層セラミックコンデンサの実施形態について、図面を参

照しながら説明する。図面においては、適宜、模式的に表現することや、縮尺を変更して表現することがある。また、部材の位置や方向等を、適宜、図1等に示すXYZ直交座標系を参照して説明する。このXYZ直交座標系において、X方向及びY方向は水平方向であり、Z方向は鉛直方向（上下方向）である。

[0092] 図1A及びBは、積層セラミックコンデンサ1を示す図である。積層セラミックコンデンサ1は、誘電体層12及び内部電極層11を交互に積層したセラミック積層体10と外部電極20とを備える。

[0093] 以下、上記導電性ペーストを使用した積層セラミックコンデンサの製造方法について説明する。まず、セラミックグリーンシート上に、導電性ペーストをスクリーン印刷し、乾燥して、乾燥膜を形成する。この乾燥膜を上面に有する複数のセラミックグリーンシートを、圧着により積層させて積層体を得た後、積層体を焼成して一体化することにより、内部電極層11と誘電体層12とが交互に積層したセラミック積層体10を作製する。その後、セラミック積層体10の両端部に一对の外部電極20を形成することにより積層セラミックコンデンサ1が製造される。以下に、より詳細に説明する。

[0094] まず、未焼成のセラミックシートであるグリーンシートを用意する。このグリーンシートとしては、例えば、チタン酸バリウム等の所定のセラミックの原料粉末に、ポリビニルブチラル等のバインダー樹脂とターピネオール等の有機溶剤とを加えて得た誘電体層用ペーストを、PETフィルム等の支持フィルム上にシート状に塗布し、乾燥させて溶剤を除去したものが挙げられる。なお、グリーンシートからなる誘電体層の厚みは、特に限定されないが、積層セラミックコンデンサの小型化の要請の観点から、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0095] 次いで、グリーンシートの片面に、上述の導電性ペーストを印刷して塗布し、乾燥して、グリーンシートの片面に乾燥膜（導電膜）を形成したものを複数枚、用意する。なお、導電性ペーストから形成される乾燥膜の厚みは、内部電極層11の薄層化の要請の観点から、乾燥後 $1\mu\text{m}$ 以下とすることが

好ましい。

次いで、支持フィルムから、グリーンシートを剥離するとともに、グリーンシートとその片面に形成された導電膜とが交互に配置されるように積層した後、加熱・加圧処理により積層体を得る。なお、積層体の両面に、導電性ペーストを塗布していない保護用のセラミックグリーンシートを更に配置する構成としても良い。

[0096] 次いで、積層体を所定サイズに切断してグリーンチップを形成した後、グリーンチップに対して脱バインダー処理を施し、還元雰囲気下において焼成することにより、積層セラミック焼成体（セラミック積層体10）を製造する。なお、脱バインダー処理における雰囲気は、大気または $N_2$ ガス雰囲気にすることが好ましい。脱バインダー処理を行う際の温度は、例えば200℃以上400℃以下である。また、脱バインダー処理を行う際の、上記温度の保持時間を0.5時間以上24時間以下とすることが好ましい。また、焼成は、導電膜に用いる金属の酸化を抑制するために還元雰囲気で行われ、また、積層体の焼成を行う際の温度は、例えば、1000℃以上1350℃以下であり、焼成を行う際の、温度の保持時間は、例えば、0.5時間以上8時間以下である。

[0097] グリーンチップの焼成を行うことにより、セラミックグリーンシート中の有機バインダーが完全に除去されるとともに、セラミックの原料粉末が焼成されて、セラミック製の誘電体層12が形成される。また導電膜中の有機ビヒクルが除去されるとともに、ニッケル粉末またはニッケルを主成分とする合金粉末が焼結もしくは溶融、一体化されて、内部電極層11が形成され、誘電体層12と内部電極層11とが複数枚、交互に積層された積層セラミック焼成体が形成される。なお、酸素を誘電体層の内部に取り込んで信頼性を高めるとともに、内部電極の再酸化を抑制するとの観点から、焼成後の積層セラミック焼成体に対して、アニール処理を施してもよい。

[0098] そして、作製した積層セラミック焼成体に対して、一対の外部電極20を設けることにより、積層セラミックコンデンサ1が製造される。例えば、外

部電極 20 は、外部電極層 21 及びメッキ層 22 を備える。外部電極層 21 は、内部電極層 11 と電氣的に接続する。なお、外部電極 20 の材料としては、例えば、銅やニッケル、またはこれらの合金が好適に使用できる。外部電極 20 は、焼成の前に積層体に設けてもよい。なお、電子部品は、積層セラミックコンデンサ以外の電子部品を用いることもできる。

## 実施例

[0099] 以下、本発明を実施例と比較例に基づき詳細に説明するが、本発明は実施例によって何ら限定されるものではない。

[0100] [評価方法]

(熱収縮挙動の評価)

(i) 評価用ペレットの作製

得られた実施例 1 の導電性ペーストを、120℃で40分乾燥処理し、得られた乾燥導電性シートを粉碎し、乾燥粉末試料を得た。作製した乾燥粉末試料 0.15 g を円柱形の金型（底面の直径 0.5 cm）に入れ、1000 kgf/cm<sup>2</sup>の圧力をかけ、評価用ペレットを作製した。

[0101] (ii) 熱収縮挙動の測定

次いで、作製した評価用ペレットを窒素雰囲気下 310℃で3時間焼成し、脱バインダー処理を行った。脱バインダーの挙動はTMAにより確認できる。次いで、評価用ペレットを室温に戻し、熱収縮曲線をTMAにより測定した。ここで、試料の装着荷重は10.0 g、0.15%の水素を含む窒素ガスと水蒸気ガスをそれぞれガス流量 200 ml/分の混合ガス雰囲気、昇温度は5℃/分、測定温度範囲は25℃～1300℃とした。測定データより、600℃～900℃における熱収縮率の差を求めた。その評価結果を表 1～3 に示す。

[0102] (膜特性の評価)

導電性ペーストの分散性を下記の方法により評価した。

[0103] ガラス基板 (2 inch) 上に、サンプルを印刷し (GAP 厚 = 10 μm) 乾燥する。乾燥は、ベルト炉内の最大温度 120～150℃、大気雰囲気

にて行った。乾燥後に得られた乾燥膜（ $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 、厚さ  $2\text{ }\mu\text{m}$ ）を、光学顕微鏡（エクリプスLV100D-U、株式会社ニコンソリューションズ）を用いて、ガラス基板の裏面から光（バックライト）を当てながら、 $\times 100$ （接眼、対物；各10倍）で観察して、塊状物の有無を確認した。塊状物が観察されない場合、ペーストの分散性が良好（○）であり、塊状物が1以上観察される場合を、ペーストの分散性が不良（×）であると判断した。

[0104] （シートアタックの評価）

導電性ペーストのシートアタックについては以下のように評価した。「シートアタック」とは、導電性ペーストの成分によりグリーンシートに含有されているバインダー樹脂が溶解して、グリーンシートに穴や皺が生じる現象をいう。

[0105] まず、導電性ペーストをグリーンシートにスクリーン印刷した。印刷には、325メッシュ、 $1.8 \times 1.8\text{ cm}$ のパターンのスクリーンを使用した。印刷後、シートを $75^{\circ}\text{C}$ で10分間乾燥させ、その後、グリーンシートに溶解及び膨潤により穴や薄層化が生じていないかの確認を裏面（グリーンシート側）から光学顕微鏡（エクリプスLV100D-U、株式会社ニコンソリューションズ）にて行った。下記の基準で評価した。

○：グリーンシートに穴や薄層化が確認できなかった

×：グリーンシートに穴や薄層化が若干確認された

[0106] （表面粗さの評価）

得られた導電性ペーストを、ガラス基板上にアプリケーションナーを用いてWet膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、 $120^{\circ}\text{C}$ で10分間乾燥させ、得られた乾燥膜について、レーザー顕微鏡（OLS-5000、株式会社エビデント）を用いて平均表面粗さSa（ $\mu\text{m}$ ）を測定した。

[0107] [使用材料]

（導電性粉末）

導電性粉末としては、Ni粉末（SEM平均粒径 $0.18\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用した。

## [0108] (セラミック粉末)

セラミック粉末としては、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$  : SEM平均粒径  $0.05 \mu\text{m}$ ) を使用した。

## [0109] (バインダー樹脂)

バインダー樹脂としては、エチルセルロース樹脂 (EC)、ポリビニルブチラール樹脂 (PVB) を使用した。

## [0110] (分散剤)

実施例及び比較例において、共通に含有する分散剤として、酸系分散剤であり、グラフト鎖としてポリオキシアルキレンを有するポリカルボン酸系分散剤を用いた。

## [0111] (添加剤)

リン酸系添加剤として、下記 A-1、A-2、A-3、A-4、及びリン酸を用いた。

・ A-1 : 式 (1) の化合物において、 $R^1$  がポリエーテル基及びポリエステル基を含み、 $R^2$ 、 $R^3$  が水素であるリン酸添加剤を含む (重量平均分子量 : 約 1600)。

・ A-2 : 式 (1) の化合物において、 $R^1$  がポリエーテル基及びポリエステル基を含み、 $R^2$ 、 $R^3$  がアルキロールアンモニウム塩基であるリン酸添加剤を含む (重量平均分子量 : 約 1400)。

・ A-3 : 式 (1) の化合物において、 $R^1$  がポリエーテル基及びポリエステル基を含み、 $R^2$  が水素であり、 $R^3$  がアルキルアンモニウム塩基であるリン酸添加剤を含む (重量平均分子量 : 約 1800)。

・ A-4 : 式 (1) の化合物において、 $R^1$  が炭素数 6 以上のエーテル基を含み、 $R^2$ 、 $R^3$  が水素であるリン酸添加剤を含む (重量平均分子量 : 約 750)。

[0112] また、比較例として、実施例のリン酸系添加剤の代わりに、以下の添加剤を用いた。

・ Z : オレオイルサルコシン

・ G : オキシエチレンラウリルアミン

[0113] (有機溶剤)

有機溶剤としては、ジヒドロターピネオール (DHT)、ミネラルスピリット (MSA)、及びジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート (BCA) を用いた。

[0114] [実施例 1]

導電性粉末 50 質量%、セラミック粉末 4 質量%、分散剤 0.15 質量%、リン酸系添加剤としての上記「A-1」 0.25 質量%、バインダー樹脂 (EC : PVB = 6 : 4 (質量比)) 3 質量%、有機溶剤 (DHT : MA = 7 : 3 (質量比)) 42.6 質量%を添加して、全体として 100 質量%となるように配合し、これらの材料を混合して導電性ペーストを作製した。導電性ペーストの各材料の含有量、及び、熱収縮挙動の評価結果を表 1 及び図 2 に示す。

[0115] [実施例 2 ~ 14、比較例 1 ~ 5]

導電性粉末の粒径、セラミック粉末の含有量、分散剤の含有量、添加剤の種類及び含有量、バインダー樹脂の種類及び含有量、有機溶剤の種類及び含有量を表 1 ~ 表 3 に示されるようにしたこと以外は、実施例 1 と同様に導電性ペーストを作製し、評価した。導電性ペーストの各材料の含有量、及び、評価結果を表 1 ~ 表 3 に示す。

[0116]

[表1]

|      | N粉末          |            | セラミック粉末            |              | 分散剤 |              | 添加剤 |              | バンダー樹脂       |              | 溶剤      |          |     |       | 熱収縮率差<br>600-900℃<br>(Δ%) | 膜特性<br>(塊状物の<br>有無) | 膜物性<br>(粗さ)<br>μm | シート<br>アタックの<br>発生の有無 |
|------|--------------|------------|--------------------|--------------|-----|--------------|-----|--------------|--------------|--------------|---------|----------|-----|-------|---------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------|
|      | 含有量<br>(質量%) | 粒径<br>(μm) | 種類                 | 含有量<br>(質量%) | 種類  | 含有量<br>(質量%) | 種類  | 含有量<br>(質量%) | 種類<br>(質量比率) | 含有量<br>(質量%) | 種類      | (質量%)    | 種類  | (質量%) |                           |                     |                   |                       |
|      |              |            |                    |              |     |              |     |              |              |              |         |          |     |       |                           |                     |                   |                       |
| 実施例1 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | A-1 | 0.25         | EC/PVB(6/4)  | 3            | DHT     | 29.8     | MSA | 12.8  | 6.1                       | ○                   | 0.05              | ○                     |
| 実施例2 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | A-1 | 0.75         | EC/PVB(6/4)  | 3            | DHT     | 29.5     | MSA | 12.6  | 4.8                       | ○                   | 0.05              | ○                     |
| 実施例3 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.65         | A-1 | 0.25         | EC/PVB(6/4)  | 3            | DHT     | 29.5     | MSA | 12.6  | 6.0                       | ○                   | 0.06              | ○                     |
| 実施例4 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | A-1 | 0.25         | EC           | 3            | DHT     | 29.8     | MSA | 12.8  | 4.8                       | ○                   | 0.04              | ○                     |
| 実施例5 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | A-1 | 0.25         | PVB          | 3            | DHT     | 29.8     | MSA | 12.8  | 5.5                       | ○                   | 0.07              | ○                     |
| 実施例6 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | A-2 | 0.25         | EC/PVB(6/4)  | 3            | DHT     | 29.8     | MSA | 12.8  | 6.2                       | ○                   | 0.05              | ○                     |
| 実施例7 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | A-3 | 0.25         | EC/PVB(6/4)  | 3            | DHT     | 29.8     | MSA | 12.8  | 7.2                       | ○                   | 0.05              | ○                     |
| 実施例8 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | A-4 | 0.25         | EC/PVB(6/4)  | 3            | DHT     | 29.7     | MSA | 12.7  | 6.0                       | ○                   | 0.08              | ○                     |
| 実施例9 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | A-1 | 0.25         | EC/PVB(6/4)  | 3            | DHT/BCA | 21.3/8.5 | MSA | 12.8  | 6.2                       | ○                   | 0.04              | ○                     |
| 比較例1 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | -   | -            | EC/PVB(6/4)  | 3            | DHT     | 30.0     | MSA | 12.9  | 11.7                      | ○                   | 0.05              | ○                     |
| 比較例2 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | Z   | 0.3          | EC/PVB(6/4)  | 3            | DHT     | 29.8     | MSA | 12.8  | 10.6                      | ○                   | 0.08              | ○                     |
| 比較例3 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | G   | 0.3          | EC/PVB(6/4)  | 3            | DHT     | 29.8     | MSA | 12.8  | 11.1                      | ○                   | 0.05              | ○                     |
| 比較例4 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | リン酸 | 0.05         | EC/PVB(6/4)  | 3            | DHT     | 30.0     | MSA | 12.8  | 3.8                       | ×                   | 0.05              | ○                     |
| 比較例5 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | A-1 | 0.37         | EC/PVB(6/4)  | 3            | TPO     | 42.6     | -   | -     | 6.2                       | ○                   | 0.06              | ×                     |

[0117]

[表2]

|       | Ni粉末         |            | セラミック粉末            |              | 分散剤 |              | 添加剤 |              | バンダー樹脂       |    | 溶剤    |      |       |      | 熱収縮率差<br>600-900℃<br>(Δ%) | 膜特性<br>(塊状物の<br>有無) |
|-------|--------------|------------|--------------------|--------------|-----|--------------|-----|--------------|--------------|----|-------|------|-------|------|---------------------------|---------------------|
|       | 含有量<br>(質量%) | 粒径<br>(μm) | 種類                 | 含有量<br>(質量%) | 種類  | 含有量<br>(質量%) | 種類  | 含有量<br>(質量%) | 種類<br>(質量比率) | 種類 | (質量%) | 種類   | (質量%) |      |                           |                     |
|       |              |            |                    |              |     |              |     |              |              |    |       |      |       |      |                           |                     |
| 実施例1  | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | A-1 | 0.25         | EC/PVB(6/4)  | 3  | DHT   | 29.8 | MSA   | 12.8 | 6.1                       | ○                   |
| 実施例10 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 5            | 酸系  | 0.15         | A-1 | 0.25         | EC/PVB(6/4)  | 3  | DHT   | 29.1 | MSA   | 12.5 | 4.3                       | ○                   |
| 実施例11 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 2.5          | 酸系  | 0.15         | A-1 | 0.25         | EC/PVB(6/4)  | 3  | DHT   | 30.9 | MSA   | 13.2 | 7.0                       | ○                   |
| 実施例12 | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 1.5          | 酸系  | 0.15         | A-1 | 0.25         | EC/PVB(6/4)  | 3  | DHT   | 31.6 | MSA   | 13.5 | 9.6                       | ○                   |

[0118]

[表3]

|       | Ni粉末         |            | セラミック粉末            |              | 分散剤 |              | 添加剤 |              | バンダー樹脂       |              | 溶剤  |       |     |       | 熱収縮率差<br>600-900℃<br>(Δ%) | 膜特性<br>(塊状物の<br>有無) | 膜物性<br>(粗さ)<br>μm |
|-------|--------------|------------|--------------------|--------------|-----|--------------|-----|--------------|--------------|--------------|-----|-------|-----|-------|---------------------------|---------------------|-------------------|
|       | 含有量<br>(質量%) | 粒径<br>(μm) | 種類                 | 含有量<br>(質量%) | 種類  | 含有量<br>(質量%) | 種類  | 含有量<br>(質量%) | 種類<br>(質量比率) | 含有量<br>(質量%) | 種類  | (質量%) | 種類  | (質量%) |                           |                     |                   |
|       |              |            |                    |              |     |              |     |              |              |              |     |       |     |       |                           |                     |                   |
| 実施例1  | 50           | 0.18       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | A-1 | 0.25         | EC/PVB(6/4)  | 3            | DHT | 29.8  | MSA | 12.8  | 6.1                       | ○                   | 0.05              |
| 実施例13 | 50           | 0.4        | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | A-1 | 0.25         | EC/PVB(6/4)  | 3            | DHT | 29.8  | MSA | 12.8  | 3.6                       | ○                   | 0.1               |
| 実施例14 | 50           | 0.12       | BaTiO <sub>3</sub> | 4            | 酸系  | 0.15         | A-1 | 0.25         | EC/PVB(6/4)  | 3            | DHT | 29.8  | MSA | 12.8  | 6.9                       | ○                   | 0.05              |

[0119] (評価結果)

表 1 は、添加剤の種類及び含有量、バインダー樹脂の種類、有機溶剤の種類をそれぞれ変更した実施例 1～9、及び、比較例 1～5 の導電性ペーストの評価結果を示す。実施例 1～9 の導電性ペーストは、式 (1) で示されるリン酸系添加剤を含まない、比較例 1～3 の導電性ペーストと比較して、600℃～900℃における熱収縮差が小さく、塊状物及びシートアタックも生じず、表面粗さも小さかった。添加剤としてリン酸を含む比較例 4 の場合、塊状物が生じ、有機溶剤としてターピネオール (TPO、テルペン系溶剤) のみを含む比較例 5 の場合、シートアタックが発生した。

[0120] また、バインダー樹脂が EC のみである実施例 4、バインダー樹脂が PVB のみである実施例 5 とともに、上記熱収縮差を小さくすることができる。

[0121] 表 2 は、セラミック粉末 ( $\text{BaTiO}_3$ ) の含有量を変更した実施例 1、9、10 の導電性ペーストの評価結果を示す。表 2 の実施例 10 に示されるように、セラミック粉末の含有量が多いと、内部電極層の熱収縮をより抑制できる (表 2 の実施例 1 と実施例 9 とを比較)。また、表 2 の実施例 11 及び 12 に示されるように、セラミック粉末の含有量を減じても急激な熱収縮を抑制できることが分かる。

[0122] 表 3 は、導電性粉末 (Ni 粉末) の粒径を変更した実施例 1、13、14 の導電性ペーストの評価結果を示す。表 3 より、Ni 粉末の粒径が大きいほど、熱収縮差が小さくなるが、粒径が小さい実施例 14 においても、十分に熱収縮差を低減できていることが分かる。

[0123] 実施例 1 の評価用ペレットの熱収縮曲線を図 2 に示す。図 2 より、実施例 1 の評価用ペレットの場合、熱収縮率 (寸法変化率) が 5% になる熱収縮開始温度が 550℃と比較的低い。しかし、550℃～750℃の温度範囲において、熱収縮曲線が上に凸であり、熱収縮差、すなわち収縮の度合いが小さい。また、600℃～900℃の温度範囲においても、熱収縮曲線が概ね上に凸であり、特に 800℃～900℃の温度範囲で上に凸であり、熱収縮差が小さい。

[0124] 図 3 は、実施例 1 の評価用ペレットの 800℃における断面を SEM (走

査型電子顕微鏡）により撮像した画像を示し、図4は、比較例1の評価用ペレットの800℃における断面をSEMにより撮像した画像を示す。実施例1の評価用ペレット（図3）は、比較例1の評価用ペレット（図4）と比較して、焼成工程において、800℃の時点で空隙が多く、緩やかに焼結が進行することが確認された。

### 産業上の利用可能性

[0125] 本発明の導電性ペーストを積層セラミックコンデンサの内部電極の形成に用いた場合、信頼性の高い積層セラミックコンデンサを生産性高く得ることができる。よって、本発明の導電性ペーストは、特に携帯電話やデジタル機器等の小型化が進む電子機器のチップ部品である積層セラミックコンデンサの内部電極用として好適に用いることができる。

[0126] なお、本発明の技術範囲は、上述の実施形態等で説明した態様に限定されるものではない。上述の実施形態等で説明した要件の1つ以上は、省略されることがある。また、上述の実施形態等で説明した要件は、適宜組み合わせることができる。また、法令で許容される限りにおいて、上述の実施形態等で引用した全ての文献の開示を援用して本文の記載の一部とする。また、法令で許容される限りにおいて、日本特許出願である特願2023-110358の内容を援用して本文の記載の一部とする。

### 符号の説明

- [0127] 1 積層セラミックコンデンサ  
10 セラミック積層体  
11 内部電極層  
12 誘電体層  
20 外部電極  
21 外部電極層  
22 メッキ層

## 請求の範囲

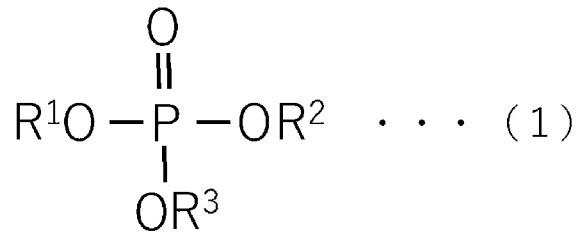
〔請求項1〕 導電性粉末、セラミック粉末、添加剤、バインダー樹脂及び有機溶剤を含む導電性ペーストであって、

前記添加剤として、下記構造式（1）で示される構造を有するリン酸系添加剤を、導電性ペーストの全量に対して0.03質量%以上1.5質量%以下含み、

前記有機溶剤は、テルペン系溶剤（a）と、炭化水素系溶剤、アセテート系溶剤、エーテル系溶剤、及びケトン系溶剤から選択される少なくとも1種の溶剤（b）と、を含み、

前記バインダー樹脂は、セルロース系樹脂、及びアセタール系樹脂のうちの少なくとも1種を含む、導電性ペースト。

〔化1〕



（ただし、 $\text{R}^1$ は、炭素数6以上のアルキル基、炭素数6以上のエーテル基、ポリエーテル基、及びポリエステル基のうちの少なくとも1種を含み、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に水素、若しくはアンモニウム塩基である、又は、アルキル基、エステル基、及びエーテル基のうちの少なくとも1種を含む。）

〔請求項2〕 前記導電性粉末は、平均粒径が0.05  $\mu\text{m}$ 以上1.0  $\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の導電性ペースト。

〔請求項3〕 前記導電性粉末は、Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu及びこれらの合金から選択される少なくとも1種の金属粉末を含む、請求項1又は2に記載の導電性ペースト。

〔請求項4〕 前記セラミック粉末を、導電性ペースト全量に対して1質量%以上

含む、請求項 1 又は 2 に記載の導電性ペースト。

[請求項5] 前記セラミック粉末は、チタン酸バリウムを含む、請求項 1 又は 2 に記載の導電性ペースト。

[請求項6] 前記セラミック粉末は、平均粒径が  $0.01\ \mu\text{m}$  以上  $0.5\ \mu\text{m}$  以下である、請求項 5 に記載の導電性ペースト。

[請求項7] さらに酸系分散剤又は塩基系分散剤を含む、請求項 1 又は 2 に記載の導電性ペースト。

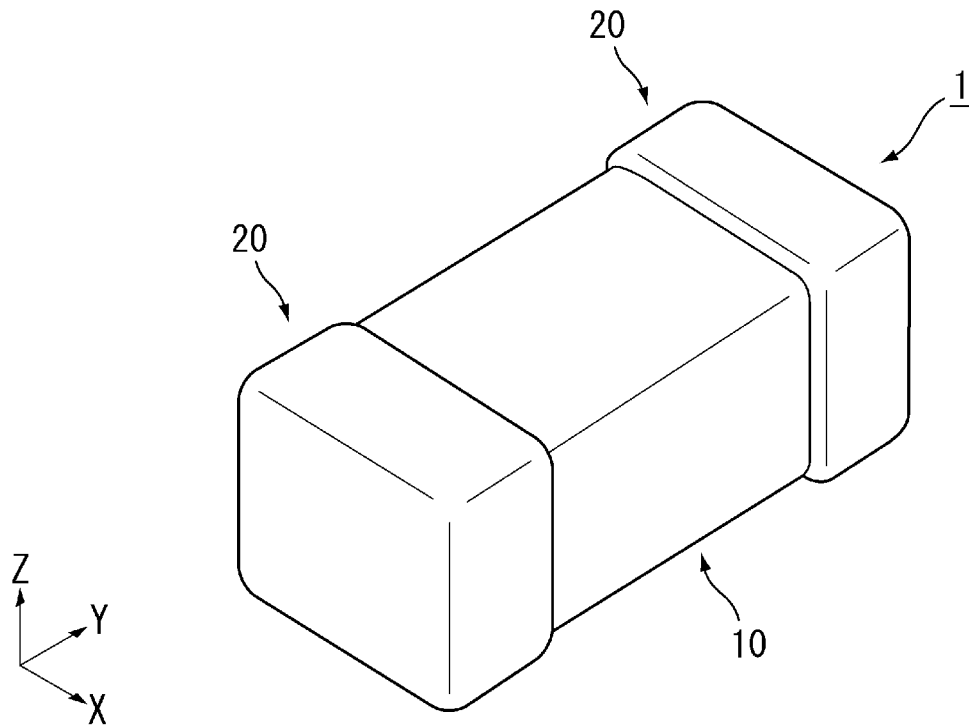
[請求項8] 積層セラミック部品の内部電極用である、請求項 1 又は 2 に記載の導電性ペースト。

[請求項9] 請求項 1 又は 2 に記載の導電性ペーストを用いて形成された、電子部品。

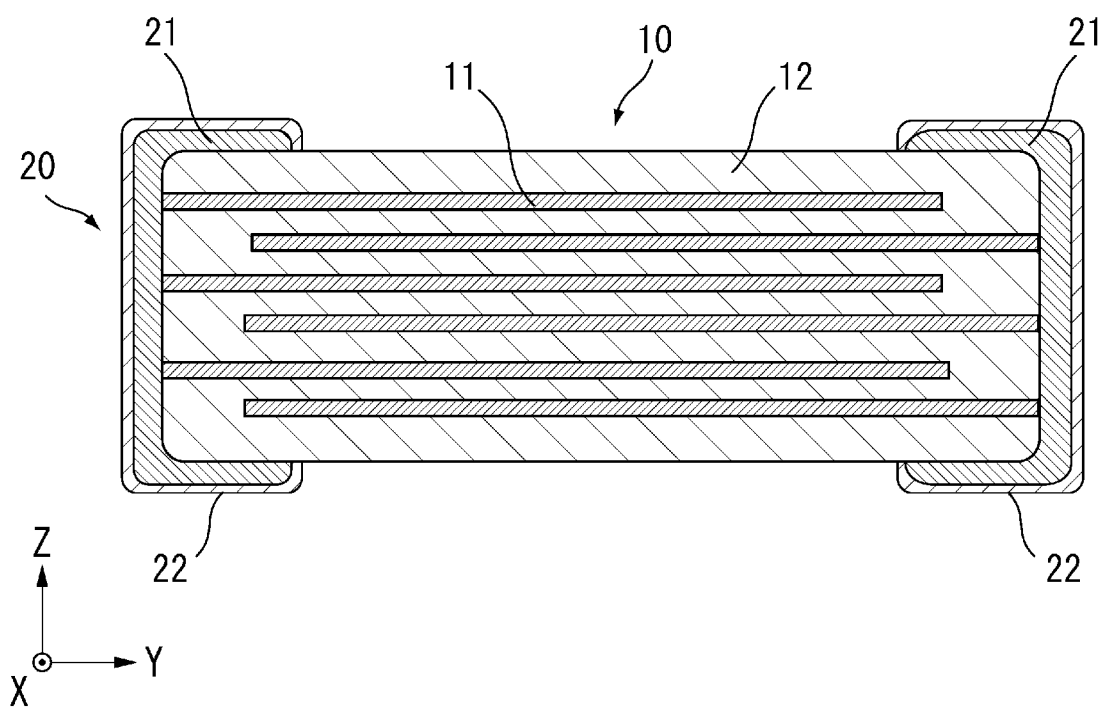
[請求項10] 誘電体層と内部電極層とを積層した積層体を少なくとも有し、  
前記内部電極層は、請求項 8 に記載の導電性ペーストを用いて形成された、積層セラミックコンデンサ。

[図1]

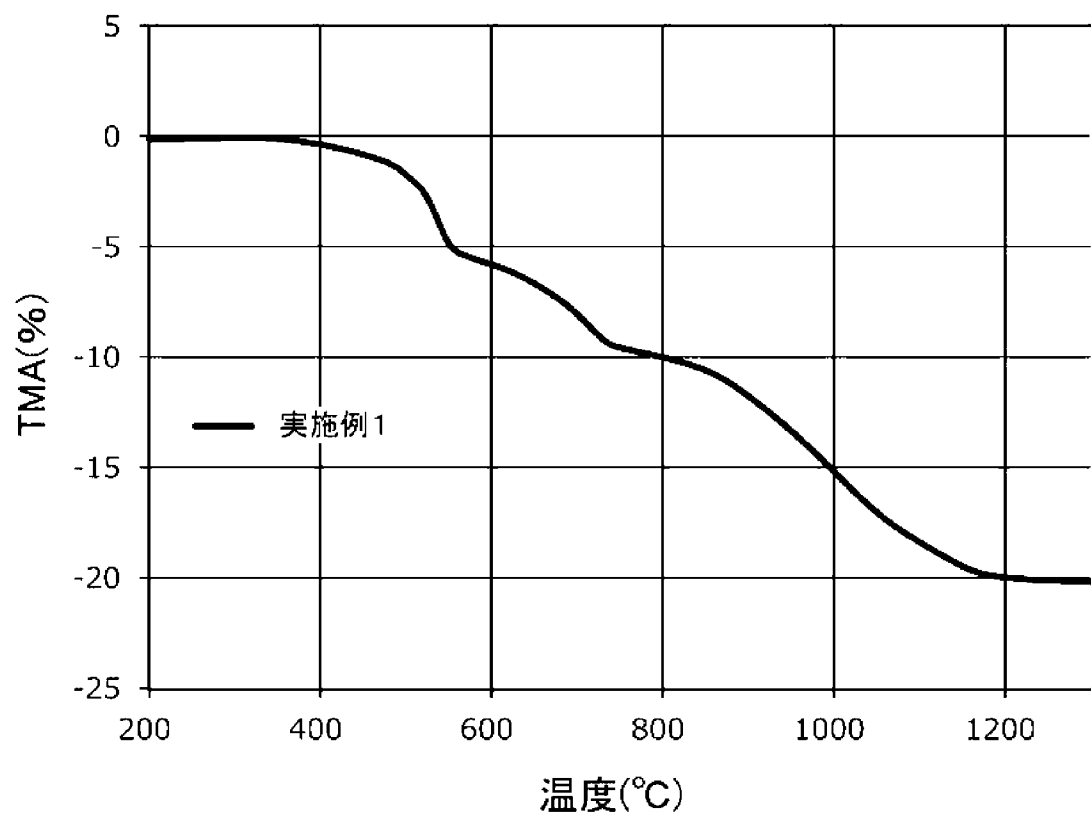
A



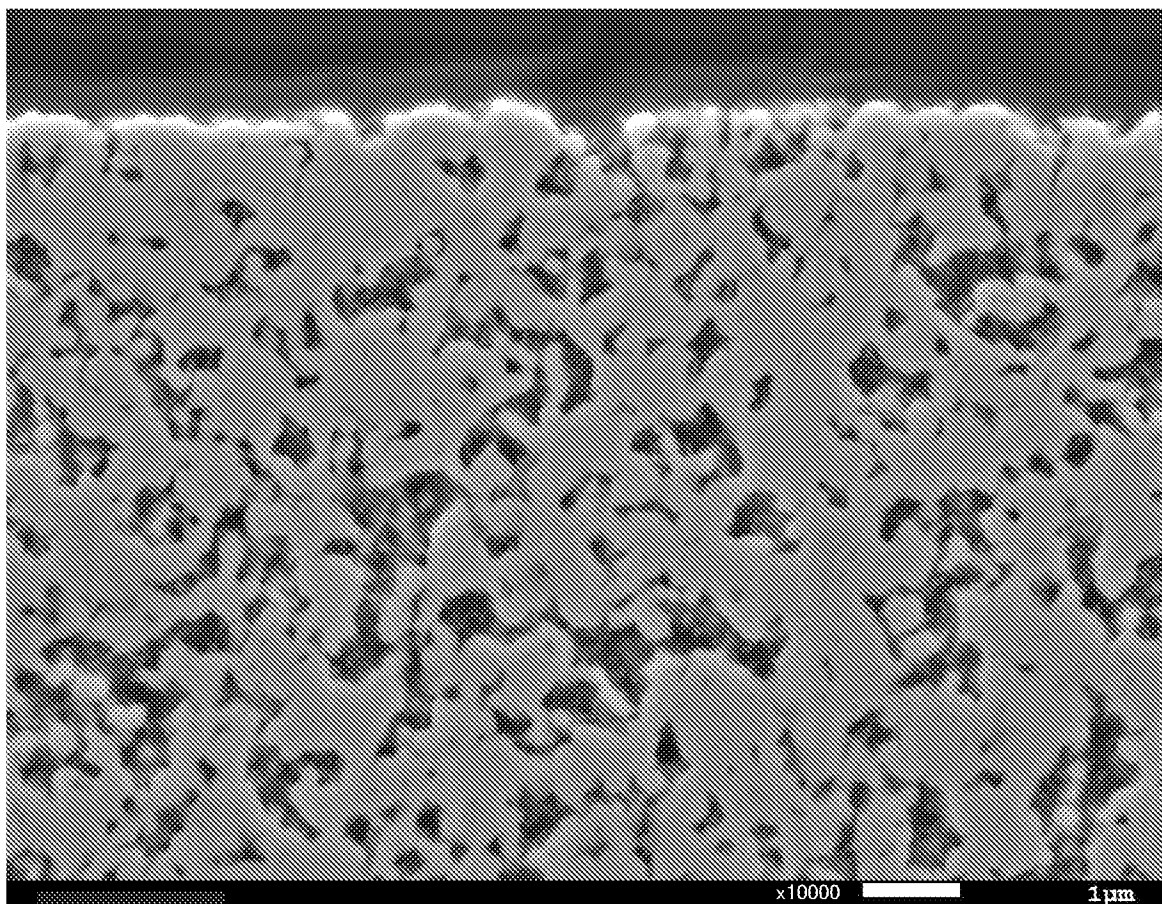
B



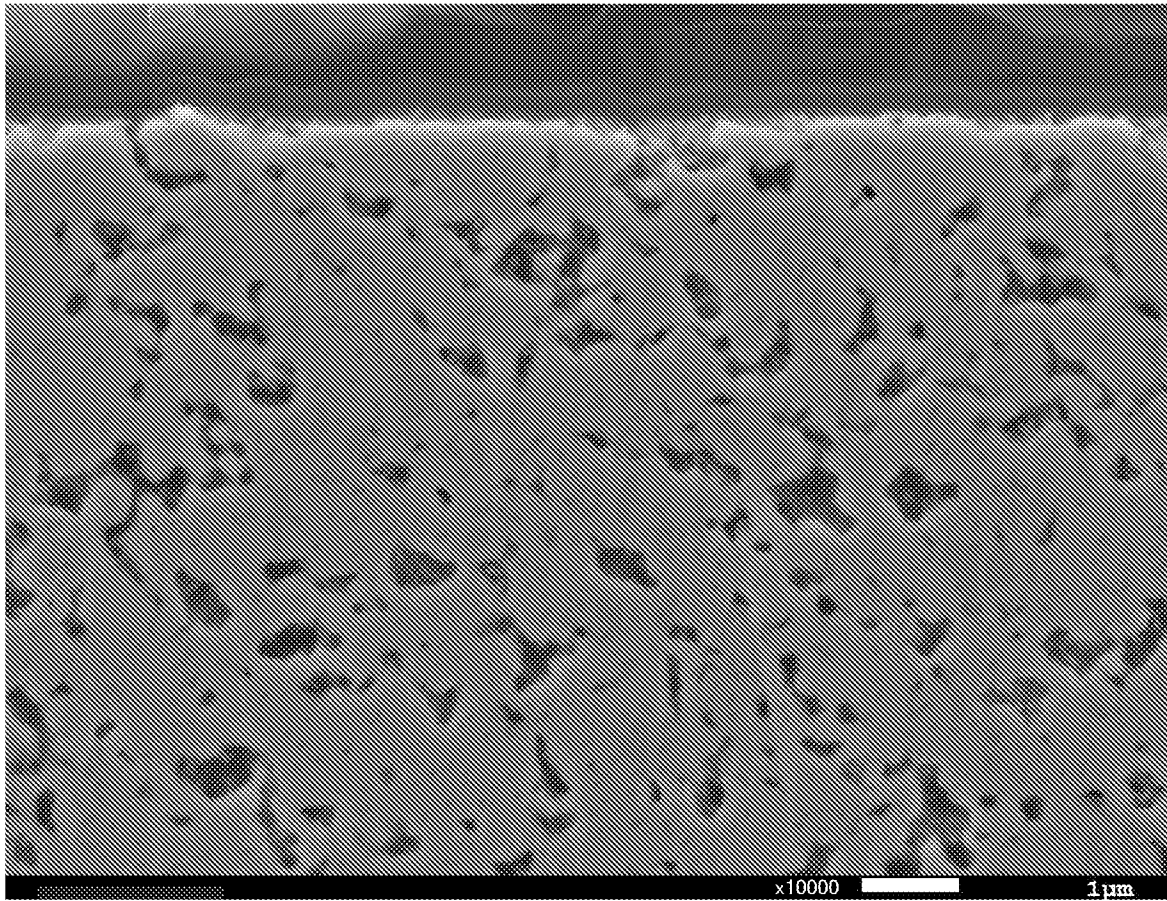
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023923

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                        |                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><b>H01G 4/30</b> (2006.01)i; <b>H01B 1/22</b> (2006.01)i<br>FI: H01G4/30 516; H01B1/22 A; H01G4/30 201D<br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                        |                                                                                |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>H01G4/30; H01B1/22<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2024<br>Published registered utility model applications of Japan 1994-2024<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                        |                                                                                |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                        |                                                                                |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                     | Relevant to claim No.                                                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WO 2020/166361 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 20 August 2020<br>(2020-08-20)<br>paragraphs [0022]-[0068], fig. 1 | 1-10                                                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP 2022-148195 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 06 October 2022<br>(2022-10-06)                                     | 1-10                                                                           |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                        |                                                                                |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |                                                                                                                        |                                                                                |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>20 August 2024</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                        | Date of mailing of the international search report<br><b>03 September 2024</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)</b><br><b>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915</b><br><b>Japan</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                        | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                        |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/JP2024/023923**

| Patent document<br>cited in search report |             |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |                 | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|----|--------------------------------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| WO                                        | 2020/166361 | A1 | 20 August 2020                       | CN                      | 113396458       | A                                    |
|                                           |             |    |                                      | KR                      | 10-2021-0120006 | A                                    |
|                                           |             |    |                                      | TW                      | 202042252       | A                                    |
| -----                                     |             |    |                                      |                         |                 |                                      |
| JP                                        | 2022-148195 | A  | 06 October 2022                      | (Family: none)          |                 |                                      |
| -----                                     |             |    |                                      |                         |                 |                                      |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01G 4/30(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i

FI: H01G4/30 516; H01B1/22 A; H01G4/30 201D

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））

H01G4/30; H01B1/22

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 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | WO 2020/166361 A1（住友金属鉱山株式会社）20.08.2020（2020 - 08 - 20）<br>[0022]-[0068], 図1 | 1-10           |
| A               | JP 2022-148195 A（住友金属鉱山株式会社）06.10.2022（2022 - 10 - 06）                       | 1-10           |

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

20.08.2024

国際調査報告の発送日

03.09.2024

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）

小南 奈都子 5D 1981

電話番号 03-3581-1101 内線 3549

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/023923

| 引用文献  |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献 |                 |   | 公表日 |
|-------|-------------|----|------------|-------------|-----------------|---|-----|
| WO    | 2020/166361 | A1 | 20.08.2020 | CN          | 113396458       | A |     |
|       |             |    |            | KR          | 10-2021-0120006 | A |     |
|       |             |    |            | TW          | 202042252       | A |     |
| ----- |             |    |            |             |                 |   |     |
| JP    | 2022-148195 | A  | 06.10.2022 | (ファミリーなし)   |                 |   |     |
| ----- |             |    |            |             |                 |   |     |