



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I537983 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：103127707

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 13 日

(51)Int. Cl. : H01B1/02 (2006.01)

B22F1/00 (2006.01)

H01G9/04 (2006.01)

H01G9/15 (2006.01)

(30)優先權：2013/08/13 日本

JP2013-168386

(71)申請人：J X 日鑛日石金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：古澤秀樹 FURUSAWA, HIDEKI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201135754A1

JP 2006-97123A

JP 2007-197752A

US 2007/0098991A1

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 59 頁

(54)名稱

金屬粉漿料、及其製造方法

(57)摘要

藉由下述製造經表面處理之金屬粉之方法而提供一種可適用於製造晶片積層陶瓷電容器用電極且燒結延遲性優異的經表面處理之銅粉及金屬粉之製造方法，該製造經表面處理之金屬粉之方法包括如下步驟：將金屬粉與具有胺基之偶合劑之水溶液混合而製備金屬粉分散液之步驟、自金屬粉分散液以殘渣之形式回收金屬粉之步驟、及藉由水性溶劑將以殘渣形式回收之金屬粉洗淨之步驟。

公告本

發明摘要

※ 申請案號：103122907

※ 申請日：103.8.13

※IPC 分類：

H01B 6/2 2006.01)
 B22F 1/00 2006.01)
 H01G 9/04 2006.01)
 F15 2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

金屬粉漿料、及其製造方法

【中文】

藉由下述製造經表面處理之金屬粉之方法而提供一種可適用於製造晶片積層陶瓷電容器用電極且燒結延遲性優異的經表面處理之銅粉及金屬粉之製造方法，該製造經表面處理之金屬粉之方法包括如下步驟：將金屬粉與具有胺基之偶合劑之水溶液混合而製備金屬粉分散液之步驟、自金屬粉分散液以殘渣之形式回收金屬粉之步驟、及藉由水性溶劑將以殘渣形式回收之金屬粉洗淨之步驟。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 無 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

金屬粉漿料、及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種可適用於製造晶片積層陶瓷電容器用電極之燒結延遲性優異的金屬粉漿料、及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 晶片積層陶瓷電容器成爲將陶瓷介電體與內部電極重疊爲層狀而一體化之構造，所積層之各層分別構成電容器元件，藉由外部電極將該等元件以成爲電性並聯之方式連接，從而整體成爲一個小型且大電容之電容器。

【0003】 於晶片積層陶瓷電容器之製造中，介電體之薄片係以如下方式製造。即，首先，於 BaTiO_3 等介電體原料粉末添加分散劑或作爲成型助劑之有機黏合劑及溶劑，經過粉碎、混合、脫泡步驟而獲得漿料。然後，藉由模具塗佈等塗佈方法，使漿料於 PET 膜等載體膜上較薄地延展進行塗佈。將其乾燥而獲得薄介電體片（生片）。

【0004】 另一方面，作爲晶片積層陶瓷電容器之內部電極之原料的金屬粉末與介電體原料粉末之情形同樣地，經過與分散劑或作爲成型助劑之有機黏合劑及溶劑之混合、脫泡步驟，而成爲漿料。主要藉由網版印刷法將其於生片（介電體薄片）上印刷內部電極，進行乾燥後，將經印刷過之

生片自載體膜剝離，並將此種生片積層多片。

【0005】 對所積層之生片施加數十～數百 MPa 之壓製壓力而使之一體化後，切割成各別之晶片。然後，利用燒成爐於 1000°C 左右之高溫將內部電極層、介電體層燒結。以此方式，製造晶片積層陶瓷電容器。

【0006】 就成本之觀點、環境限制之觀點而言，晶片積層陶瓷電容器之內部電極使用各種金屬，又，隨著電容器之小型化，內部電極存在薄層化之傾向，期待內部電極用粉末之粒子尺寸更小。

【0007】 然而，粒子之小徑化會使熔點降低，於燒成時，於更低之溫度會開始熔融，而導致電極層本身產生龜裂。又，由於在降溫後電極層急遽地收縮，因此有可能產生介電體層與電極層之剝離（分層（delamination）），因而對內部電極用金屬粉要求與介電體同等之熱收縮特性。作為表現其之指標，有燒結起始溫度。

【0008】 對此種要求，為了於漿料添加介電體粒子或玻璃料而減少 Cu 粉彼此之接點，或獲得適合晶片積層陶瓷電容器之內部電極之 Cu 粉，業界提出對 Cu 粉進行表面處理之方法。

【0009】 於向漿料添加介電體粒子或玻璃料之情形時，若不小於 Cu 粉，則於燒結後之導體層中該等會成為電阻，作為電極之功能降低。因此，介電體粒子或玻璃料必須小於 Cu 粉。於 Cu 粉本身為 0.1 μm 之情形時，介電體粒子或玻璃料必須為數十 nm 之大小。因此，變得難以操作，並且漿料之原料成本會提高。

【0010】 專利文獻 1（日本專利第 4001438 號）係一種如下技術：使 Cu 粉分散於溶液中，於其中添加金屬元素之水溶性鹽之水溶液，調整 pH

- 而使金屬氧化物固定於 Cu 粉表面，進而使該等表面處理銅粉相互碰撞而強化表面處理層之固定。然而，由於步驟係由使金屬氧化物吸附於銅粉及固定強化構成，因此於生產性之方面存在問題。又，若銅粉之粒徑更小於 $0.5 \mu\text{m}$ ，則由於尺寸與所吸附之金屬氧化物粒子接近，因此預測氧化物向銅粉之吸附本身變得困難。

● 【0011】 專利文獻 2（日本專利第 4164009 號）係以具有特定官能基之聚矽氧油被覆銅粉之技術。然而，由於將 Cu 粉與油混合，因此容易發生凝聚，於作業性之方面存在問題。又，難以進行油與 Cu 粉之分離時之過濾，於作業性之方面存在問題。

- 【0012】 專利文獻 3（日本專利第 3646259 號）係一種於銅粉表面利用氨觸媒使水解之烷氧基矽烷進行縮合聚合，而形成 SiO_2 凝膠塗膜之技術。然而，當應用於粒徑 $1 \mu\text{m}$ 以下之銅粉時，爲了防止作爲觸媒之 NH_3 凝聚，必須進行連續添加，反應控制依賴於添加之具體操作技能之優劣而非常困難，於作業性及生產性之方面存在問題。

● 【0013】 專利文獻 4（日本特開 2012-140661）係一種如下技術：於 Cu 粉之製造過程中，當利用肼等將 Cu^{2+} 還原時，將水溶性矽酸添加至反應系統，藉此將矽酸導入至 Cu 粉內部，進而使之吸附於表面。藉由該矽酸，燒結延遲性獲得提高，但由於 Cu 粉之形狀扁平，故電極表面很可能會不平坦而有許多凹凸。關於該凹凸，若電極層之厚度變薄，則變得顯著，故於原理上不適於將電極層薄層化增加積層數而以高電容化爲目標之電容器。又，將矽酸鹽存在於內部之銅粉漿料化，形成內部電極圖案而獲得之銅電極中，Si 固溶於 Cu 之可能性高。其原因在於，內部電極之燒成通常係於還

原環境下進行。因此，此種電極會成爲導電率低者，作爲電極所要求之導電之功能有可能劣化。

【0014】 專利文獻 5（日本專利第 3646259 號）係一種對爲片狀且 D_{50} 爲 $0.3\sim 7\ \mu\text{m}$ 之相對較大之扁平銅粉實施有機物處理之技術。該有機物處理雖包含矽烷偶合劑，但僅列舉通常之種類，未記載何種偶合劑及與其處理方法相關之具體記述、及實施形態。又，其係一種處理相對較大之片狀銅粉之技術，故於銅粉之形狀爲球狀或者接近球狀之形狀，或亦必須提高高溫燒結性之情形時，無法藉由該技術因應。

【0015】 專利文獻 6（日本專利第 4588688 號）係一種如下技術：於作爲矽烷偶合劑之具有胺基之矽烷上經由鎳錯離子而覆蓋鎳粉，並且進行熱處理而形成二氧化矽層。此係自鎳粉之製粉過程起，使胺基矽烷存在於反應系統，不僅導入至鎳粉之表面，亦導入至內部。於在還原環境中燒成由此種構成之鎳粉形成之內部電極圖案的情形時，Si 會固溶於 Ni，故電極之導電性有可能降低。又，若於製粉之反應系統存在胺基矽烷，則鎳粉之形態有可能成爲扁平狀。此有可能成爲內部電極薄層化之阻礙。並且，於燒成粉末而形成二氧化矽層之步驟，很有可能於鎳粉間發生二氧化矽層之形成。於該情形時，因二氧化矽層之形成，鎳粉發生凝聚，而成爲內部電極薄層化之阻礙。又，若預先形成二氧化矽層，則於漿料之混練過程尤其是使用利用剪切應力使凝聚解體之 3 輥研磨機的情形時，被二氧化矽層被覆之鎳粉彼此接觸，而有可能使好不容易形成之二氧化矽層遭受破壞。

【0016】 專利文獻 7（日本專利第 4356323 號）係一種表面處理鎳粉之製造方法，其包括如下步驟：爲了防止鎳粉凝聚，而利用選自多元醇、

- 矽烷偶合劑及烷醇胺中之表面處理劑對鎳粉末進行處理之表面處理步驟；
- 將該鎳粉末於 100~300°C 加熱之加熱步驟；及利用噴射磨機進行粉碎之步驟。與專利文獻 6 同樣地，於藉由加熱處理燒成粉末而形成二氧化矽層之步驟中，很有可能於鎳粉間發生二氧化矽層之形成。於該情形時，因二氧化矽層之形成，而使得鎳粉發生凝聚，成為內部電極薄層化之阻礙。

● 【0017】 專利文獻 8（日本特開平 7-197103）係一種如下技術：爲了提高金屬粉之燒結延遲性，利用混合分散介質將金屬粉、有機樹脂酸鹽（Resinate）及有機溶劑混合，使有機溶劑揮發，而獲得表面處理金屬粉。如專利文獻之記載，該方法之混合時間、及有機溶劑之揮發步驟所需之時間長，就生產性之觀點而言，並不適於工業上之實施。

- 【0018】 專利文獻 9（日本特開平 4-28109）係於漿料添加偶合劑，改善經過燒結步驟而獲得之電極之焊接性的技術。然而，於該技術中，燒結起始延遲性之改善並不夠。

● 【0019】

[專利文獻 1]日本專利第 4001438 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 4164009 號公報

[專利文獻 3]日本專利第 3646259 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2012-140661 號公報

[專利文獻 5]日本專利第 3646259 號公報

[專利文獻 6]日本專利第 4588688 號公報

[專利文獻 7]日本專利第 4356323 號公報

[專利文獻 8]日本特開平 7-197103 號公報

[專利文獻 9]日本特開平 4-28109 號公報

【發明內容】

【0020】 因此，要求可適用於製造晶片積層陶瓷電容器之內部電極且燒結延遲性、作業性及生產性優異之金屬粉漿料。因此，本發明之目的在於提供一種可適用於製造晶片積層陶瓷電容器用電極且燒結延遲性優異之金屬粉漿料及其製造方法。

【0021】 本發明人經潛心研究後，結果發現如下所述，將金屬粉與具有胺基之偶合劑的水溶液混合，使具有胺基之偶合劑吸附於金屬粉表面，然後藉由水性溶劑洗淨，藉此可獲得無表面處理後之凝聚、作業性及生產性優異、燒結延遲性急遽地提高的金屬粉漿料，從而完成本發明。關於由該經表面處理之金屬粉所形成之金屬粉漿料，進行塗佈而形成之漿料塗膜非常平坦，而對於晶片積層陶瓷電容器用電極之薄層化尤其有利。

【0022】 進而，於較佳實施態樣中，該金屬粉漿料係藉由在使經表面處理之金屬粉分散於溶劑時，摻合具有羧基或胺基之有機化合物作為分散劑而獲得者，藉由該分散劑之摻合，經表面處理之金屬粉之凝聚大幅減少。

【0023】 因此，本發明存在於以下之(1)～。

(1)

一種金屬粉漿料，其於溶劑分散含有下述經表面處理之金屬粉：Si、Ti、Al、Zr、Ce、Sn 中之任一種以上之附著量相對於金屬粉 1 g 為 100～1000 μg ，N 相對於金屬粉之重量%為 0.02%以上，

D_{50} 為 0.5 μm 以下， D_{max} 為 1.0 μm 以下。

(2)

如上述(1)之金屬粉漿料，其中，於溶劑分散有經表面處理之金屬粉、及具有羧基或胺基之有機化合物。

(3)

如上述(1)至(2)中任一項之金屬粉漿料，其中，於溶劑中除經表面處理之金屬粉與具有羧基或胺基之有機化合物以外，亦分散含有黏合劑樹脂。

(4)

如上述(1)至(3)中任一項之金屬粉漿料，其中，金屬粉為 Pt、Pd、Au、Ag、Ni、Cu 之任一者之金屬粉。

(5)

如上述(1)至(3)中任一項之金屬粉漿料，其中，金屬粉為 Ag、Ni、Cu 之任一者之金屬粉。

(6)

如上述(1)至(5)中任一項之金屬粉漿料，其中，Si、Ti、Al、Zr、Ce、Sn 中之任一種以上為 Si、Ti、Al、Zr。

(7)

如上述(1)至(6)中任一項之金屬粉漿料，其中，經表面處理之金屬粉係經利用具有胺基之偶合劑進行表面處理之金屬粉。

(8)

如上述(1)至(7)中任一項之金屬粉漿料，其中，具有胺基之偶合劑係選自由胺基矽烷、含胺基之鈦酸酯、含胺基之鋁酸酯組成之群中的 1

種以上之偶合劑。

(9)

如上述(2)至(8)中任一項之金屬粉漿料，其中，具有羧基之有機化合物為羧酸或胺基酸。

(10)

如上述(2)至(9)中任一項之金屬粉漿料，其中，具有羧基之有機化合物為飽和或不飽和之脂肪酸。

(11)

如上述(10)之金屬粉漿料，其中，脂肪酸為 C3~C24 之雙鍵數為 0~2 個之脂肪酸。

(12)

如上述(10)之金屬粉漿料，其中，脂肪酸係選自由丁烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷基酸、棕櫚酸、棕櫚油酸、珠光子酸、硬脂酸、油酸、異油酸、亞麻油酸、(9,12,15)一次亞麻油酸、(6,9,12)一次亞麻油酸、二高- γ -一次亞麻油酸、桐酸、結核硬脂酸(tuberculostearic acid)、花生酸(二十一烷酸)、8,11-二十碳二烯酸、5,8,11-二十碳三烯酸、二十碳四烯酸、山萹酸、二十四碳酸、二十四烯酸、反油酸、芥子酸、二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸、十八碳四烯酸組成之群中之1種以上。

(13)

如上述(2)至(12)中任一項之金屬粉漿料，其中，具有胺基之有機化合物為飽和或不飽和之脂肪族胺。

(14)

如上述(13)之金屬粉漿料，其中，脂肪族胺為C3~C24之雙鍵數為0~2個之脂肪族胺。

(15)

如上述(13)之金屬粉漿料，其中，脂肪族胺係選自由辛基胺、月桂基胺、肉豆蔻基胺、十五烷基胺、棕櫚基胺、軟脂基胺、十七烷基胺、硬脂基胺、油胺、異油胺、亞麻油胺、(9,12,15)-次亞麻油胺、(6,9,12)-次亞麻油胺、二高- γ -次亞麻油胺、桐胺、結核硬脂基胺、花生胺(二十烷基胺)、8,11-二十碳二烯基胺、5,8,11-二十碳三烯基胺、二十碳四烯基胺、山嶺基胺、二十四烷基胺、二十四烯基胺、反油胺、芥胺、二十二碳六烯基胺、二十碳五烯基胺、十八碳四烯基胺組成之群中之1種以上。

(16)

如上述(1)至(15)中任一項之金屬粉漿料，其中，溶劑為醇溶劑、二醇醚溶劑、乙酸酯(acetate)溶劑、酮溶劑或烴溶劑。

(17)

如上述(11)至(16)中任一項之金屬粉漿料，其中，脂肪酸或脂肪族胺相對於經表面處理之金屬粉之質量比(脂肪酸或脂肪族胺/經表面處理之金屬粉)處於1/2000~1/50之範圍。

(18)

如上述(11)至(16)之金屬粉漿料，其中，脂肪酸或脂肪族胺相對於溶劑之質量比(脂肪酸或脂肪族胺/溶劑)處於1/2000~1/50之範圍。

(19)

如上述(1)至(18)之金屬粉漿料，其中，於孔徑 $5\ \mu\text{m}$ 、有效面積 $9.0\ \text{cm}^2$ 之過濾器進行 $0.3\ \text{atm}$ 之減壓過濾，所透過之質量相對於投入金屬粉漿料質量 $4\ \text{g}$ 之比率的百分率(透過率)於30秒鐘後為35%以上。

(20)

如上述(1)至(19)中任一項之金屬粉漿料，其形成乾燥後之厚度成為 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ 且乾燥塗膜之表面粗糙度 R_z 與金屬粉之 D_{max} 的比 R_z/D_{max} 為10以下的塗膜。

(21)

如上述(1)至(20)中任一項之金屬粉漿料，其形成乾燥後之厚度成為 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ 且乾燥塗膜之表面粗糙度 R_z 與金屬粉之 D_{max} 的比 R_z/D_{max} 為5以下的塗膜。

(22)

如上述(1)至(21)中任一項之金屬粉漿料，其形成乾燥後之厚度成為 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ 且表面粗糙度 R_z 成為 $1\ \mu\text{m}$ 以下的塗膜。

(23)

如上述(1)至(22)中任一項之金屬粉漿料，其中，經表面處理之金屬粉的燒結起始溫度為 500°C 以上。

(24)

如上述(1)至(23)中任一項之金屬粉漿料，其中，經表面處理之金屬粉，藉由對經表面處理之金屬粉之XPS之多路(multiplex)測量，N之光電子係以100 cps(count per second)以上檢測出，且選自由Al、Si、Ti、Zr、Ce、及Sn組成之群中之1種元素A之光電子係以100 cps以上檢測出，

藉由對經表面處理之金屬粉之 XPS 之 multiplex 測量而進行定量的選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素 A 之濃度 x (atomic%) 與經表面處理之金屬粉之燒結起始溫度 y (°C) 滿足下式：

$$130x + 580 \leq y$$

(其中，濃度 x (atomic%) 係以百分率 (%) 表示相對於藉由 XPS 之 multiplex 測量對選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素 A、金屬粉之金屬之元素 B、N (氮)、C (碳) 及 O (氧) 5 種元素進行定量所得之值的選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素 A 之定量值而得的濃度之值)。

(25)

如上述 (1) 至 (23) 中任一項之金屬粉漿料，其中，經表面處理之金屬粉，於金屬粉之表面設置有含有選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中 1 種元素之表面處理層，

藉由 STEM 而獲得之表面附近之 EDS 之濃度分佈 (profile) 中，於將含有選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素之表面處理層的厚度設為 x (nm)，將金屬粉之燒結起始溫度設為 y (°C) 時，滿足下式：

$$0.5 \leq x \leq 10$$

$$25x + 620 \leq y。$$

(26)

如上述 (1) 至 (23) 中任一項之金屬粉漿料，其中，經表面處理之金屬粉，N (氮) 相對於經表面處理之金屬粉之重量%為 0.02%以上，

於將選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce 及 Sn 組成之群中之 1 種元素相對於金

屬粉 1 g 的附著量設為 x (μg)，將燒結起始溫度設為 y ($^{\circ}\text{C}$) 時，滿足下式：

$$50 \leq x \leq 1500$$

$$y \geq 0.2x + 600。$$

(27)

一種晶片積層陶瓷電容器，其係使用如上述 (1) 至 (26) 中任一項之漿料而製造。

(28)

如上述 (27) 之晶片積層陶瓷電容器，其中，於內部電極剖面存在直徑為 10 nm 以上之 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 之任一者。

(29)

如上述 (27) 或 (28) 之晶片積層陶瓷電容器，其中，於內部電極剖面，最大徑 0.5 μm 以上之 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 之任一者係以 0.5 個/ cm^2 以下存在。

【0024】 並且，本發明係存在於以下之 (31) ~。

(31)

一種金屬粉漿料之製造方法，其包括如下步驟：

使 Si、Ti、Al、Zr、Ce、Sn 中之任一種以上之附著量相對於金屬粉 1 g 為 100~1000 μg 且 N 相對於金屬粉之重量%為 0.02% 以上的經表面處理之金屬粉、及具有羧基或胺基之有機化合物分散於溶劑，製備漿料。

(32)

如上述 (31) 之方法，其中，製備漿料之步驟係如下步驟：

除經表面處理之金屬粉與具有羧基或胺基之有機化合物以外，亦使黏合劑樹脂分散於溶劑而製備漿料。

(33)

如上述(31)至(32)中任一項之方法，其中，具有羧基之有機化合物為脂肪酸或胺基酸。

(34)

如上述(31)至(32)中任一項之方法，其中，具有胺基之有機化合物為脂肪族胺。

(35)

一種印刷方法，係將藉由如上述(31)至(34)中任一項之製造方法製造之金屬粉漿料利用過濾器過濾後，於生片上進行網版印刷。

(36)

如上述(35)之方法，其中，過濾器具有 $1\sim 8\ \mu\text{m}$ 之孔徑。

(37)

如上述(35)至(36)中任一項之方法，其中，利用過濾器進行過濾之步驟係藉由減壓過濾或加壓過濾而進行。

(38)

如上述(31)至(37)中任一項之方法，其中，經表面處理之金屬粉係藉由包括如下步驟之製造經表面處理之金屬粉的方法而製造者：

將金屬粉與具有胺基之偶合劑之水溶液混合而製備金屬粉分散液之步驟、

自金屬粉分散液以殘渣之形式回收金屬粉之步驟、及

藉由水性溶劑將以殘渣之形式回收之金屬粉洗淨之步驟。

(39)

如上述(38)之方法，其包括於藉由水性溶劑將以殘渣之形式回收之金屬粉洗淨之步驟後，將經洗淨之金屬粉乾燥而獲得經表面處理之金屬粉之步驟。

(40)

如上述(38)至(39)中任一項之方法，其中，藉由水性溶劑將以殘渣之形式回收之金屬粉洗淨之步驟係如下步驟：

藉由水性溶劑將以殘渣之形式回收之金屬粉洗淨，直至於添加相對於洗淨後之金屬粉之乾燥質量為5倍之質量的水性溶劑後獲得之過濾液中，藉由ICP分析檢測出之選自由Si、Ti、Al、Zr、Ce及Sn組成之群中的1種元素成爲50 ppm以下之濃度。

(41)

如上述(38)至(40)中任一項之方法，其包括攪拌所製備之金屬粉分散液之步驟。

(42)

如上述(38)至(41)中任一項之方法，其包括對所製備之金屬粉分散液進行1~180分鐘之超音波處理之步驟。

(43)

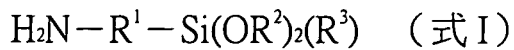
如上述(38)至(42)中任一項之方法，其中，乾燥係於氧氣環境或非活性環境下進行。

(44)

- 如上述 (38) 至 (43) 中任一項之方法，其中，金屬分散液相對於金屬粉 1 g 含有具有胺基之偶合劑 0.025 g 以上。

(45)

如上述 (38) 至 (44) 中任一項之方法，其中，具有胺基之偶合劑水溶液係下述式 I 所表示之胺基矽烷的水溶液：



(其中，上述式 I 中，

- R1 為直鏈狀或具有支鏈之飽和或不飽和之經取代或未經取代之環式或非環式之具有雜環或不具有雜環之 C1~C12 之烴的二價基，

- R2 為 C1~C5 之烷基，

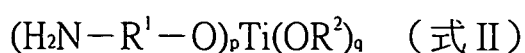
- R3 為 C1~C5 之烷基或 C1~C5 之烷氧基)。

(46)

如上述 (45) 之方法，其中，R1 係選自由 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-(\text{CH})_m-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{j-1}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-(\text{CC})-(\text{CH}_2)_{n-1}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-(\text{CH}_2)_j-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{n-1}-(\text{CH})\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{m-1}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{n-1}-(\text{CH})\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{m-1}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_j-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-$ 組成之群中之基 (其中，n、m、j 為 1 以上之整數)。

(47)

如上述 (38) 至 (44) 中任一項之方法，其中，具有胺基之偶合劑水溶液係下述式 II 所表示之含胺基之鈦酸酯的水溶液：



(其中，上述式 II 中，

R1 為直鏈狀或具有支鏈之飽和或不飽和之經取代或未經取代之環式或非環式之具有雜環或不具有雜環之 C1~C12 之烴的二價基，

R2 為直鏈狀或具有支鏈之 C1~C5 之烷基，

p 及 q 為 1~3 之整數，且 $p+q=4$ 。

(48)

如上述 (47) 之方法，其中，R1 係選自由 $-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_n-(CH)_m-$ 、 $-(CH_2)_{j-1}-$ 、 $-(CH_2)_n-(CC)-(CH_2)_{n-1}-$ 、 $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-$ 、 $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-NH-(CH_2)_j-$ 、 $-(CH_2)_{n-1}-(CH)NH_2-(CH_2)_{m-1}-$ 、 $-(CH_2)_{n-1}-(CH)NH_2-(CH_2)_{m-1}-NH-(CH_2)_j-$ 、 $-CO-NH-(CH_2)_n-$ 、 $-CO-NH-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-$ 組成之群中之基（其中，n、m、j 為 1 以上之整數）。

(49)

如上述 (31) 至 (48) 中任一項之方法，其中，金屬粉係藉由濕式法製造者。

【0025】 並且，本發明亦存在於以下之 (51) ~。

(51)

一種製造電極之方法，其包括如下步驟：

將藉由如上述 (31) 至 (49) 中任一項之製造方法製造之金屬粉漿料塗佈於基材之步驟、及

將塗佈於基材之金屬粉漿料加熱燒成之步驟。

【0026】 本發明之金屬粉漿料中所使用之經表面處理之金屬粉於表面處理後亦不會發生凝聚，燒結延遲性優異，即便為粒子小之金屬粉，亦顯示出高燒結起始溫度。因此，本發明之金屬粉漿料由於成為燒結延遲性

- 優異、漿料內之金屬粉之分散性亦優異者，故可避免電極剝離等製造上之
- 問題而有利地進行晶片積層陶瓷電容器用電極之製造。又，該經表面處理之金屬粉可對成爲原料之金屬粉進行非常簡單之處理而製造，本發明之金屬粉漿料之製造由於可對該經表面處理之金屬粉進行非常簡單之處理而製造，因此無需高度之技能，作業性及生產性優異。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0027】 以下列舉實施態樣而詳細地說明本發明。本發明並不限定於以下所列舉之具體之實施態樣。

[金屬粉漿料之製造]

於本發明中，可進行將金屬粉與具有胺基之偶合劑之水溶液混合而製備金屬粉分散液之步驟、自金屬粉分散液中以殘渣之形式回收金屬粉之步驟、及藉由水性溶劑將以殘渣之形式回收之金屬粉洗淨之步驟，而自該金屬粉分散液中獲得經表面處理之金屬粉，且可進行使以上述方式獲得之經表面處理之金屬粉與具有羧基或胺基之有機化合物分散於溶劑中而製備漿料之步驟，從而製造金屬粉漿料。

【0028】 於較佳實施態樣中，於溶劑中除經表面處理之金屬粉與具有羧基或胺基之有機化合物以外，進而亦可使黏合劑樹脂分散，視需要亦可添加其他添加劑。

【0029】 [具有羧基之有機化合物]

作為具有羧基之有機物，較佳為胺基酸或羧酸。作為羧酸，例如可列舉脂肪酸。作為胺基酸，例如可列舉：丙胺酸、精胺酸、天冬醯胺、天冬胺酸、半胱胺酸、麩醯胺、麩胺酸、甘胺酸、組胺酸、異白胺酸、白胺酸、賴胺酸、甲硫胺酸、苯基丙胺酸、脯胺酸、絲胺酸、蘇胺酸、色胺酸、酪胺酸、纈胺酸。於本發明中，作為具有羧基之有機物，尤佳為使用脂肪酸。

【0030】 [脂肪酸]

作為本發明中所使用之脂肪酸，可列舉碳數為 C3~C24 之飽和或不飽和之脂肪酸。於較佳實施態樣中，可使用 C3~C24，進而較佳為 C4~C22，進而較佳為 C8~C22，進而較佳為 C12~C22，進而較佳為 C16~C20，尤佳為 C18 之碳數之脂肪酸。於較佳實施態樣中，可使用雙鍵之數為例如 0~4 個、例如 0~3 個、例如 0~2 個之脂肪酸。於過濾器過濾較快速之方面，尤佳為雙鍵數為 1 個之脂肪酸。於較佳實施態樣中，作為脂肪酸，可使用具有親油性之脂肪酸，作為此種脂肪酸，例如可列舉上述碳數之脂肪酸。

【0031】 於較佳實施態樣中，作為此種脂肪酸，可使用選自由丁烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷基酸、棕櫚酸、棕櫚油酸、珠光子酸、硬脂酸、油酸、異油酸、亞麻油酸、(9,12,15)-次亞麻油酸、(6,9,12)-次亞麻油酸、二高- γ -次亞麻油酸、桐酸、結核硬脂酸、花生酸（二十一烷酸）、8,11-二十碳二烯酸、5,8,11-二十碳三烯酸、二十碳四烯酸、山萹酸、二十四碳酸、二十四烯酸、反油酸、芥子酸、二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸、十八碳四烯酸組成之群中之 1 種以上。又，於尤佳之實施態樣中，作為脂肪酸，可使用選自由硬脂

- 酸、油酸、亞麻油酸、及丙烯酸組成之群，較佳為選自由硬脂酸、油酸、
- 及亞麻油酸組成之群中之 1 種以上。作為脂肪酸，可使用脂肪酸之鹽，於較佳實施態樣中，脂肪酸較佳為使用非脂肪酸之鹽之脂肪酸本身。

【0032】 [具有胺基之有機化合物]

作為具有胺基之有機化合物，可使用飽和或不飽和之脂肪族胺，較佳為 C3~C24 之雙鍵數為 0~2 個之脂肪族胺。

【0033】 [脂肪族胺]

● 作為脂肪族胺，可使用選自由辛基胺、月桂基胺、肉豆蔻基胺、十五烷基胺、棕櫚基胺、軟脂基胺、十七烷基胺、硬脂基胺、油胺、異油胺、亞麻油胺、(9,12,15)-次亞麻油胺、(6,9,12)-次亞麻油胺、二高- γ -次亞麻油胺、桐胺、結核硬脂基胺、花生胺（二十烷基胺）、8,11-二十碳二烯基胺、5,8,11-二十碳三烯基胺、二十碳四烯基胺、山嶺基胺、二十四烷基胺、二十四烯基胺、反油胺、芥胺、二十二碳六烯基胺、二十碳五烯基胺、十八碳四烯基胺組成之群中之 1 種以上。作為脂肪族胺，可使用脂肪族胺之鹽，於較佳實施態樣中，脂肪族胺較佳為使用非脂肪族胺之鹽之脂肪族胺本身。

【0034】 [溶劑]

溶劑可使用電子材料之網版印刷用漿料所使用之溶劑，作為此種溶劑，例如可列舉：醇溶劑、二醇醚溶劑、乙酸酯溶劑、酮溶劑、及烴溶劑。作為醇溶劑，例如可列舉：松脂醇、異丙醇、丁基卡必醇。作為松脂醇，可列舉： α -松脂醇、 β -松脂醇、 γ -松脂醇，尤佳為 α -松脂醇。作為二醇醚溶劑，例如可列舉丁基卡必醇。作為乙酸酯溶劑，例如可列舉丁

基卡必醇乙酸酯。作為酮溶劑，例如可列舉甲基乙基酮。作為烴溶劑，例如可列舉：甲苯、環己烷。於較佳實施態樣中，作為溶劑，可使用選自由松脂醇、異丙醇、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、甲基乙基酮、甲苯、環己烷組成之群中之 1 種以上，較佳為可使用選自由 α -松脂醇、丁基卡必醇、及丁基卡必醇乙酸酯組成之群中之 1 種以上。

【0035】 [具有羧基或胺基之有機化合物之質量比]

關於本發明之金屬粉漿料，於較佳實施態樣中，具有羧基或胺基之有機化合物相對於經表面處理之金屬粉之質量比（具有羧基或胺基之有機化合物／經表面處理之金屬粉）可設為 $1/2000 \sim 1/50$ 之範圍，較佳為 $1/1000 \sim 1/20$ 之範圍。又，於較佳實施態樣中，具有羧基或胺基之有機化合物相對於溶劑之質量比（具有羧基或胺基之有機化合物／溶劑）可設為 $1/2000 \sim 1/50$ 之範圍，較佳為 $1/1000 \sim 1/20$ 之範圍。於較佳實施態樣中，溶劑相對於經表面處理之金屬粉之質量比（溶劑／經表面處理之金屬粉）可設為 $1/4 \sim 1/1$ 之範圍，較佳為 $1/3 \sim 1/1.5$ 之範圍。

【0036】 [黏合劑樹脂]

作為所使用之黏合劑樹脂，只要為提高與基板之密接力者則可使用，作為此種黏合劑樹脂，可列舉：纖維素系樹脂、環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂。於較佳實施態樣中，例如可使用聚乙烷基縮醛樹脂、聚乙烷基丁醛樹脂、丙烯酸酯樹脂。

【0037】 [分散手段]

使經表面處理之金屬粉、具有羧基或胺基之有機化合物等分散於溶劑中而製備漿料之操作可藉由公知之分散手段進行，視需要亦可進行攪拌、

- 混練、超音波處理。於較佳實施態樣中，具有羧基或胺基之有機化合物可
- 與經表面處理之金屬粉之添加同時，或先於經表面處理之金屬粉之添加而
- 添加至溶劑中。

● 【0038】 於本發明之較佳實施態樣中，亦可於使具有羧基或胺基之有機化合物直接吸附於經表面處理之金屬粉後，然後進行使之分散於溶劑中而製成漿料之步驟，爲了使凝聚、乾燥步驟中之操作性變良好者，較佳爲於使經表面處理之金屬粉分散於溶劑中而製成漿料之步驟中，同時添加具有羧基或胺基之有機化合物而使之吸附於金屬粉。

● 【0039】 [漿料之過濾器過濾]

於本發明之較佳實施態樣中，於製備漿料之步驟後，進行利用過濾器過濾所製備之漿料之步驟。此種利用過濾器之過濾係爲了藉由漿料形成微細之配線或極薄之導電層（電極）而進行。於較佳實施態樣中，過濾器例如可使用具有 $1\sim 8\ \mu\text{m}$ ，較佳爲 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 之孔徑之過濾器。於較佳實施態樣中，利用過濾器之過濾係藉由減壓過濾或加壓過濾而進行。減壓過濾之壓力例如可設爲 $0.1\sim 1.0\ \text{atm}$ ，較佳爲 $0.2\sim 0.6\ \text{atm}$ 之範圍之壓力。加壓過濾之壓力例如可設爲 $0.1\sim 2.0\ \text{atm}$ ，較佳爲 $0.2\sim 1.0\ \text{atm}$ 之範圍之壓力。

● 【0040】 於較佳實施態樣中，於孔徑 $5\ \mu\text{m}$ 、有效面積 $9.0\ \text{cm}^2$ 之過濾器中進行 $0.3\ \text{atm}$ 之減壓過濾，所透過之質量相對於投入金屬粉漿料質量 $4\ \text{g}$ 之比率的百分率（透過率）例如可設爲 30 秒鐘後 35% 以上、40% 以上、45% 以上、50% 以上，且例如可設爲 8 分鐘後 55% 以上、60% 以上。

● 【0041】 [漿料中之金屬粉之分散狀態]

爲了形成微細之配線或極薄之導電層（電極），較佳爲去除所含之金屬

粉中之粒徑過大者或發生凝聚者。根據本發明，過濾前之金屬粉漿料於成爲容易過濾之狀態、即如所含之金屬粉之粒徑充分小且凝聚充分減少、過濾之操作較容易、可達成充分高之回收率之金屬粉之分散狀態的方面優異。又，關於本發明之金屬粉漿料，如視需要可不進行過濾地使用般，金屬粉之分散狀態成爲優異者。

【0042】 [經表面處理之金屬粉]

於較佳實施態樣中，可製成一種下述經表面處理之金屬粉，該經表面處理之金屬粉，藉由對經表面處理之金屬粉之 XPS 之 multiplex 測量，N 之光電子係以 100 cps (count per second) 以上檢測出，且選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素 A 之光電子係以 100 cps 以上檢測出，藉由對經表面處理之金屬粉之 XPS 之 multiplex 測量而進行定量的選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素 A 之濃度 x (atomic%) 與經表面處理之金屬粉之燒結起始溫度 y (°C) 滿足下式： $130x + 580 \leq y$ (其中，濃度 x (atomic%) 係以百分率 (%) 表示相對於藉由 XPS 之 multiplex 測量對選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素 A、金屬粉之金屬之元素 B、N (氮)、C (碳) 及 O (氧) 5 種元素進行定量所得之值的選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素 A 之定量值而得的濃度之值)。

【0043】 於較佳實施態樣中，可製成經表面處理之金屬粉，該經表面處理之金屬粉係於金屬粉之表面設置含有選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素的表面處理層而成者，藉由 STEM 而獲得之表面附近之 EDS 之濃度分佈中，於將含有選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組

- 成之群中之 1 種元素之表面處理層的厚度設為 x (nm)、且將金屬粉之燒結
- 起始溫度設為 y ($^{\circ}\text{C}$) 時，滿足下式： $0.5 \leq x \leq 10$ 、 $25x + 620 \leq y$ 。

【0044】 於較佳實施態樣中，可製成經表面處理之金屬粉，該經表面處理之金屬粉，N(氮)相對於經表面處理之金屬粉之重量%為 0.02%以上，於將選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce 及 Sn 組成之群中之 1 種元素相對於金屬粉 1 g 的附著量設為 x (μg)，將燒結起始溫度設為 y ($^{\circ}\text{C}$) 時，滿足下式： $50 \leq x \leq 1500$ ， $y \geq 0.2x + 600$ 。

● 【0045】 [供給至表面處理之金屬粉]

作為供給至表面處理之金屬粉之金屬，例如可使用自 Ag、Pd、Pt、Ni、及 Cu 中選擇之金屬，較佳為可使用自 Ag、Ni、及 Cu 中選擇之金屬。作為金屬粉，較佳為銅粉、銀粉、及鎳粉。

● 【0046】 [金屬粉之製法]

如此供給至表面處理之金屬粉可使用藉由公知之方法製造之金屬粉。於較佳實施態樣中，例如可使用藉由濕式法製造之金屬粉、藉由乾式法製造之金屬粉。於較佳實施態樣中，可使用藉由濕式法製造之銅粉、例如藉由歧化法、化學還原法等製造之銅粉。藉由濕式法製造之銅粉於本發明之表面之處理前全部始終成為濕式製程之方面較佳。

● 【0047】 [因表面處理而被吸附之元素]

經表面處理之金屬粉，選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素因表面處理被吸附於金屬粉之表面，而成為表面處理層。於較佳實施態樣中，如此因表面處理而被吸附之元素可設為選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素，較佳為選自由 Al、Si、及 Ti 組成之

群中之 1 種元素，進而較佳為 Si 或 Ti。

【0048】 [表面處理層之厚度]

於較佳實施態樣中，於本發明中，該表面處理層之厚度 x (nm) 可藉由利用 STEM 獲得之表面附近之 EDS 的濃度分佈而求出。關於該表面處理層之厚度、例如含有 Si 之層之厚度 (Si 厚度)，於在經表面處理之銅粉之表面之剖面，利用 EDS (能量分散型 X 射線分析) 進行測量，將 Si 原子相對於所有原子之存在比成為最大之深度時之 Si 原子的存在量設為 100% 時，若 Si 原子之存在量為 10% 以上之範圍，則為所規定者。關於經表面處理之金屬粉之表面之剖面，可於試樣切片中自所觀察之至少 100 個以上之金屬粉粒子之中選擇 5 個，將各自之最明確之邊界作為垂直於經表面處理之金屬粉之表面的剖面來處理，並進行測量及合計。於含有 Ti 之層之厚度 (Ti 厚度)、含有 Al 之層之厚度 (Al 厚度) 等之情形時，表面處理層之厚度亦可與含有 Si 之層之厚度 (Si 厚度) 同樣地求出。

【0049】 [元素之附著量]

於較佳實施態樣中，經表面處理之金屬粉，選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素因表面處理被吸附於金屬粉之表面，而成為表面處理層。該元素之附著量可如實施例所記載般藉由 ICP (感應耦合電漿原子發光分析法) 求出。於較佳實施態樣中，經表面處理之金屬粉中，相對於金屬粉 1 g，該元素之附著量例如可設為 10~10000 μg ，較佳為 50~1500 μg ，進而較佳為 100~1000 μg ，進而較佳為 100~600 μg 。亦可以 ppm 表示元素相對於金屬粉之附著量，1 ppm 表示相對於金屬粉 1 g，元素為 1 μg 之附著量。

【0050】 經表面處理之金屬粉，於其表面含有源自偶合劑末端之胺基之氮。於較佳實施態樣中，N(氮)相對於經表面處理之金屬粉之重量%(wt%) 例如可設為 0.02 重量%以上，較佳為 0.03 重量%以上，例如可設為 0.02~0.50 重量%，較佳為 0.02~0.20 重量%，進而較佳為 0.02~0.15 重量%之範圍。關於 N(氮)相對於經表面處理之金屬粉之重量%，可如實施例中所記載，使金屬粉於高溫下熔融，由所產生之 NO₂ 算出附著 N 量。

【0051】 [XPS multiplex 測量]

● 可將附著於經表面處理之金屬粉之表面之元素、即，選自由 Ti、Si、Al、Sn、Zr、Ce 組成之群中之元素、N(氮)、C(碳)、O(氧)、進而選自由 Ag、Ni、Cu 組成之群中之元素作為對象，藉由對經表面處理之金屬粉之 XPS 之 multiplex 測量，於如下之條件下進行分析：

● 表面 N 及表面 Si、Ti：於直徑 0.5 mm 之圓筒狀之容器中填充金屬粉 0.5 g，並以無間隙地覆蓋底面之方式鋪滿。對鋪滿於圓筒容器之銅粉之上表面進行 XPS multiplex 測量（附著於金屬粉球體之上半部分之表面之 N 及 Si、Ti 之半定量分析）。

裝置：ULVAC-PHI 公司製造之 5600MC

極限真空度：5.7×10⁻⁹ Torr

激發源：單色化 AlK α

輸出：210 W

檢測面積：800 μmφ

入射角、掠出角：45°

對象元素：C、N、O 之 3 種元素

選自由 Ag、Ni、Cu 組成之群中之元素

選自由 Ti、Si、Al、Sn、Zr、Ce 組成之群中之元素

【0052】 [由 XPS 之 multiplex 測量所測得之表面之元素的濃度]

藉由對經表面處理之金屬粉之 XPS 之 multiplex 測量，可測量各種元素之光電子數 (cps) 與表面之濃度。於較佳實施態樣中，關於經表面處理之金屬粉，於 XPS (X 射線光電子分光) 分析法之 multiplex 測量中，表面之 N 例如可設為 1.0% 以上、1.1% 以上、1.2% 以上，或例如可設為 6.0% 以下、4.0% 以下、3.7% 以下，進而較佳為處於上述濃度之範圍，N 之光電子例如可設為 100 cps (count per second) 以上，較佳為 110 cps 以上，或為 100~9000 cps、100~8000 cps 之範圍者。

【0053】 於較佳實施態樣中，關於經表面處理之金屬粉，於 XPS (X 射線光電子分光) 分析法之 multiplex 測量中，表面之選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中的 1 種元素 A 例如可設為 0.5% 以上、0.6% 以上、0.7% 以上，或例如可設為 4.0% 以下、2.0% 以下、1.9% 以下、1.8% 以下，該元素之光電子例如藉由對直徑 800 μm 之圓之照射 (照射面積 502655 μm^2)，可設為 100 cps (count per second) 以上、110 cps 以上、120 cps 以上，或例如可設為係 100~9000 cps、100~8000 cps 之範圍者。

【0054】 [燒結起始溫度]

經表面處理之金屬粉可與金屬粉同樣地，藉由製造使用其之導電性金屬粉漿料並將其燒結而製造電極。本發明之經表面處理之金屬粉具有優異之燒結延遲性。作為燒結延遲性之指標，存在燒結起始溫度。其係使由金屬粉所構成之壓胚 (green compact) 於還原性環境中升溫，而產生某一定之

- 體積變化（收縮）時之溫度。於本發明中，將產生 1% 之體積收縮時之溫度
- 設為燒結起始溫度。具體而言，如實施例之記載般進行測量。燒結起始溫度較高意指燒結延遲性優異。

● 【0055】 於較佳實施態樣中，本發明之經表面處理之金屬粉之燒結起始溫度可設為 450°C 以上，較佳為 500°C 以上，進而較佳為 600°C 以上，進而較佳為 700°C 以上，進而較佳為 780°C 以上，進而較佳為 800°C 以上，進而較佳為 810°C 以上，進而較佳為 840°C 以上，進而較佳為 900°C 以上，進而較佳為 920°C 以上，進而較佳為 950°C 以上。尤其是若相較於先前要求高燒結起始溫度時所使用之 Ni 超微粉（平均粒徑 0.2~0.4 μm ）之燒結起始溫度處於 500~600°C 之範圍的情況，則本發明之經表面處理之銅粉使用較 Ni 廉價且容易獲取之 Cu，雖為微細之粒子，但成為具有同等以上之優異之燒結延遲性者。又，即便為鎳粉，進行本發明之表面處理之鎳粉亦成為具有較習知優異之燒結延遲性者。

● 【0056】 [表面之元素之濃度與燒結起始溫度]

於較佳實施態樣中，經表面處理之金屬粉，基於藉由對經表面處理之金屬粉之 XPS 之 multiplex 測量，N 之光電子係以 100 cps (count per second) 以上檢測出，且選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素 A 之光電子係以 100 cps 以上檢測出的條件，藉由對經表面處理之金屬粉之 XPS 之 multiplex 測量而進行定量的選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素 A 之濃度 x (atomic%) 與經表面處理之金屬粉的燒結起始溫度 y (°C) 成為滿足下式者：

$$130x + 580 \leq y$$

(其中，濃度 x (atomic%) 係以百分率 (%) 表示相對於藉由 XPS 之 multiplex 測量對選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素 A、金屬粉之金屬之元素 B、N (氮)、C (碳)、及 O (氧) 5 種元素進行定量所得之值的選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素 A 之定量值而得的濃度之值)。

其中，於上述式中，常數 130 具有[°C / atomic%]之單位。於較佳實施態樣中，上述 x 成爲滿足下式者：

$$0.5 \leq x \leq 2.0,$$

較佳爲成爲滿足下式者：

$$1.0 \leq x \leq 2.0。$$

【0057】 [表面處理層之厚度與燒結起始溫度]

於較佳實施態樣中，關於本發明之經表面處理之金屬粉，於將含有選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素之表面處理層之厚度設爲 x (nm)，將金屬粉之燒結起始溫度設爲 y (°C) 時，成爲滿足下式者：

$$0.5 \leq x \leq 10$$

$$25x + 620 \leq y。$$

其中，於上述式中，常數 25 具有[°C / nm]之單位。於較佳實施態樣中，上述 x 成爲滿足下式者：

$$0.5 \leq x \leq 8。$$

【0058】 [元素之附著量與燒結起始溫度]

關於經表面處理之金屬粉，N (氮) 相對於經表面處理之金屬粉之重量

- %為 0.02%以上，於將選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce 及 Sn 組成之群中之 1 種
- 元素之附著量設為 x (μg)，將燒結起始溫度設為 y ($^{\circ}\text{C}$) 時，成為滿足下式者：

$$50 \leq x \leq 1500$$

$$y \geq 0.2x + 600,$$

較佳為成為滿足下式者： $100 \leq x \leq 1000$ ，進而較佳為成為滿足下式者：

$$100 \leq x \leq 600。$$

● 【0059】 [平均粒徑]

關於經表面處理之金屬粉，藉由雷射繞射式粒度分佈測量裝置測得之平均粒徑 D_{50} 可設為 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 之範圍，較佳為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，且可設為最大粒徑 D_{max} 為 $1 \mu\text{m}$ 以下且不存在二次粒子者。作為雷射繞射式粒度分佈測量裝置，例如可使用島津製作所製造之 SALD-2100。於本發明中，所謂二次粒子，係指於上述方法中於測量粒度分佈時，極大值存在複數個之情形時之較大之極大值側附近的粒子。於上述方法中，於粒度分佈之極大值僅為一個之情形時，不存在二次粒子。

● 【0060】 [金屬粉漿料]

可使用經表面處理之金屬粉而製造金屬粉漿料（導電性漿料）。經表面處理之金屬粉於製造漿料之情形時，亦不會於漿料中進行凝聚，而容易地分散。並且，所獲得之導電性漿料由於粒子之凝聚減少，因此成為可容易地形成薄層電極所要求之平坦之塗膜者，而成為適於形成平坦之薄層電極者。如此，經表面處理之金屬粉、及使用其之導電性漿料成為作業性及生產性優異者，進而，成為燒結延遲性優異且顯示出高燒結起始溫度者。

【0061】 [塗膜之平坦性]

由金屬粉漿料形成之塗膜之平坦性可如實施例所記載般藉由如下方法進行評價：利用接觸式表面粗糙度計（小阪研究所製造，SE-3400），依據 JIS-B0601 以 $n=3$ 測量塗膜之最大峰高度 R_z ，並求出平均值。金屬粉漿料成爲如下漿料：反映經表面處理之金屬粉之低凝聚性與高分散性，其塗膜之 R_z 小，且可發揮高平坦性。

【0062】 [電極]

於較佳實施態樣中，可製造金屬粉漿料，並於將其塗敷後進行燒結而製造電極。進行燒結而製造之燒結體（電極）適合作爲平坦之薄層電極，因此可尤佳地用作品片積層陶瓷電容器之內部電極。該晶片積層陶瓷電容器由於可進行小型高密度之安裝，因此可較佳地安裝於多層基板之內層或最外層而使用，且可搭載於電子零件而較佳地用。

【0063】 [電極之剖面]

根據本發明之較佳實施態樣，進行燒結而製造之電極（燒結體）可設爲於其剖面較佳爲存在直徑爲 10 nm 以上之 SiO_2 、 TiO_2 或 Al_2O_3 之任一種者。於較佳實施態樣中，該燒結體可設爲於剖面最大徑爲 0.5 μm 以上之 SiO_2 、 TiO_2 或 Al_2O_3 之任一者以 0.5 個/ μm^2 以下存在者，或可設爲於例如 0.0~0.5 個/ μm^2 之範圍內、例如 0.1~0.5 個/ μm^2 之範圍內存在者。所謂該最大徑，係指 SiO_2 、 TiO_2 或 Al_2O_3 之粒子之最小外接圓之直徑。於本發明之較佳實施態樣中， SiO_2 、 TiO_2 或 Al_2O_3 之粒子之析出係以上述方法進行控制，可實現極薄電極之形成，同時不會降低電極之可靠性（品質）。

【0064】 [經表面處理之金屬粉之製造]

經表面處理之金屬粉可進行如下步驟而獲得：將金屬粉與具有胺基之偶合劑之水溶液混合而製備金屬粉分散液之步驟、自金屬粉分散液中以殘渣之形式回收金屬粉之步驟、及藉由水性溶劑將以殘渣之形式回收之金屬粉洗淨之步驟。

【0065】 於較佳實施態樣中，可於藉由上述水性溶劑將以殘渣之形式回收之金屬粉洗淨之步驟後，進行將洗淨之金屬粉乾燥而獲得經表面處理之金屬粉之步驟。

● 【0066】 本來，若對金屬粉使用偶合劑而進行表面處理，則較理想應為使偶合劑充分地吸附。又，本發明人亦相信上述觀點而進行了開發。然而，藉由水性溶劑洗淨金屬粉，很可能進行了偶合劑被去除之操作，結果發現，以上述方式獲得之經表面處理之金屬粉反而顯示出優異之燒結延遲性、低凝聚性、高分散性，並且，以漿料之形式進行塗敷而成之塗膜呈平坦化，從而完成上述經表面處理之金屬粉之本發明。

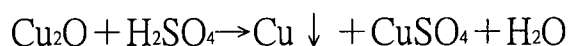
【0067】 [供給至表面處理之金屬粉]

● 作為供給至表面處理之金屬粉，可使用如上所述之金屬粉。並且，作為可適用之金屬粉，可舉如下所述之藉由濕式法製造之銅粉。

【0068】 [利用濕式法製造銅粉]

於較佳實施態樣中，作為利用濕式法之銅粉製造方法，可使用藉由包括如下步驟之方法製造之銅粉：於含有阿拉伯膠之添加劑的水性溶劑中添加氧化亞銅製作漿料之步驟、及於漿料中於 5 秒以內一次添加稀硫酸而進行歧化反應之步驟。於較佳實施態樣中，上述漿料可保持為室溫（20～25℃）以下，且添加同樣地保持為室溫以下之稀硫酸而進行歧化反應。於較

佳實施態樣中，上述漿料可保持為 7°C 以下，且添加同樣地保持為 7°C 以下之稀硫酸而進行歧化反應。於較佳實施態樣中，稀硫酸之添加可以成為 pH2.5 以下，較佳為 pH2.0 以下，進而較佳為 pH1.5 以下之方式進行添加。於較佳實施態樣中，對漿料添加稀硫酸可以成為 5 分鐘以內，較佳為 1 分鐘以內，進而較佳為 30 秒鐘以內，進而較佳為 10 秒鐘以內，進而較佳為 5 秒鐘以內之方式添加。於較佳實施態樣中，上述歧化反應可設為於 10 分鐘內結束者。於較佳實施態樣中，上述漿料中之阿拉伯膠之濃度可設為 0.229 ~ 1.143 g/L。作為上述氧化亞銅，可使用公知之方法中所使用之氧化亞銅，較佳為氧化亞銅粒子，該氧化亞銅粒子之粒徑等由於不與藉由歧化反應生成之銅粉之粒子的粒徑等直接相關，因此可使用粗粒之氧化亞銅粒子。該歧化反應之原理如下所述：



該藉由歧化而獲得之銅粉視需要亦可進行洗淨、防銹、過濾、乾燥、壓碎、分級，然後與具有胺基之偶合劑的水溶液混合，於較佳實施態樣中，視需要可於進行洗淨、防銹、過濾後，不進行乾燥，而直接與具有胺基之偶合劑之水溶液混合。

【0069】 於較佳實施態樣中，上述藉由歧化反應獲得之銅粉其藉由雷射繞射式粒度分佈測量裝置測得的平均粒徑為 0.25 μm 以下。於較佳實施態樣中，上述藉由歧化反應而獲得之銅粉之藉由雷射繞射式粒度分佈測量裝置測得之 D_{10} 、 D_{90} 、 D_{max} 滿足 [$D_{\text{max}} \leq D_{50} \times 3$ 、 $D_{90} \leq D_{50} \times 2$ 、 $D_{10} \geq D_{50} \times 0.5$] 之關係式，且粒徑之分佈具有單一之波峰。於較佳實施態樣中，上述藉由歧化反應而獲得之銅粉之利用雷射繞射式粒度分佈測量裝置之測量中，粒度分佈

為單峰（具有單一之波峰）。於較佳實施態樣中，藉由雷射繞射式粒度分佈測量裝置測得之值為 $[D_{50} \leq 1.5 \mu\text{m}]$ ，較佳為 $[D_{50} \leq 1.0 \mu\text{m}]$ ，進而較佳為 $[D_{50} \leq 0.5 \mu\text{m} \cdot D_{\text{max}} \leq 1.0 \mu\text{m}]$ 。作為雷射繞射式粒度分佈測量裝置，例如可使用島津製作所製造之 SALD-2100。

【0070】 [具有胺基之偶合劑]

於本發明中，經表面處理之金屬粉於表面設置有含有選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素之表面處理層，該等元素源自具有胺基之偶合劑。於較佳實施態樣中，作為具有胺基之偶合劑，可使用選自由胺基矽烷、含胺基之鈦酸酯、含胺基之鋁酸酯組成之群中之 1 種以上之偶合劑。於較佳實施態樣中，具有胺基之偶合劑的結構如下：於配位於作為中心原子之 Al、Ti 或 Si 之分子鏈的末端具有胺基。本發明人認為，胺基位於該末端時可實現較佳之表面處理。

【0071】 [胺基矽烷]

於較佳實施態樣中，作為具有胺基之偶合劑，可使用下述式 I 所表示之

胺基矽烷：



（其中，上述式 I 中，

R1 為直鏈狀或具有支鏈之飽和或不飽和之經取代或未經取代之環式或非環式之具有雜環或不具有雜環之 C1~C12 之烴的二價基，

R2 為 C1~C5 之烷基，

R3 為 C1~C5 之烷基或 C1~C5 之烷氧基）。

【0072】 於較佳實施態樣中，上述式 I 之 R1 為直鏈狀或具有支鏈之

飽和或不飽和之經取代或未經取代之環式或非環式之具有雜環或不具有雜環之 C1~C12 之烴的二價基，進而較佳為 R1 可設為選自由下述之基組成之群中的基：經取代或未經取代之 C1~C12 之直鏈狀飽和烴的二價基、經取代或未經取代之 C1~C12 之支鏈狀飽和烴的二價基、經取代或未經取代之 C1~C12 之直鏈狀不飽和烴的二價基、經取代或未經取代之 C1~C12 之支鏈狀不飽和烴的二價基、經取代或未經取代之 C1~C12 之環式烴的二價基、經取代或未經取代之 C1~C12 之雜環式烴的二價基、經取代或未經取代之 C1~C12 之芳香族烴的二價基。於較佳實施態樣中，上述式 I 之 R1 為 C1~C12 之飽和或不飽和之鏈狀烴的二價基，進而較佳為鏈狀結構之兩末端之原子具有自由價的二價基。於較佳實施態樣中，二價基之碳數例如可設為 C1~C12，較佳為 C1~C8，較佳為 C1~C6，較佳為 C1~C3。

【0073】 於較佳實施態樣中，上述式 I 之 R1 可設為選自由 $-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_n-(CH)_m-(CH_2)_{j-1}-$ 、 $-(CH_2)_n-(CC)-(CH_2)_{n-1}-$ 、 $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-$ 、 $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-NH-(CH_2)_j-$ 、 $-(CH_2)_{n-1}-(CH)NH_2-(CH_2)_{m-1}-$ 、 $-(CH_2)_{n-1}-(CH)NH_2-(CH_2)_{m-1}-NH-(CH_2)_j-$ 、 $-CO-NH-(CH_2)_n-$ 、 $-CO-NH-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-$ 組成之群中之基（其中， n 、 m 、 j 為 1 以上之整數）（其中，上述(CC)表示 C 與 C 之三鍵）。於較佳實施態樣中，R1 可設為 $-(CH_2)_n-$ 或 $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-$ （其中，上述(CC)表示 C 與 C 之三鍵）。於較佳實施態樣中，上述二價基之 R1 之氫亦可經胺基取代，例如 1~3 個氫、例如 1~2 個氫、例如 1 個氫亦可經胺基取代。

【0074】 於較佳實施態樣中，上述式 I 之 n 、 m 、 j 可分別獨立設為 1 以上且 12 以下之整數，較佳為 1 以上且 6 以下之整數，進而較佳為 1 以上

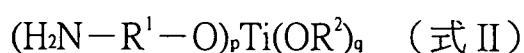
- 且 4 以下之整數，例如可設為選自 1、2、3、4 中之整數，例如可設為 1、2 或 3。

【0075】 於較佳實施態樣中，上述式 I 之 R2 可設為 C1~C5 之烷基，較佳為 C1~C3 之烷基，進而較佳為 C1~C2 之烷基，例如可設為甲基、乙基、異丙基或丙基，較佳為可設為甲基或乙基。

【0076】 於較佳實施態樣中，關於上述式 I 之 R3，作為烷基，可設為 C1~C5 之烷基，較佳為 C1~C3 之烷基，進而較佳為 C1~C2 之烷基，例如可設為甲基、乙基、異丙基或丙基，較佳為可設為甲基或乙基。又，關於上述式 I 之 R3，作為烷氧基，可設為 C1~C5 之烷氧基，較佳為 C1~C3 之烷氧基，進而較佳為 C1~C2 之烷氧基，例如可設為甲氧基、乙氧基、異丙氧基或丙氧基，較佳為可設為甲氧基或乙氧基。

【0077】 [含胺基之鈦酸酯]

於較佳實施態樣中，作為具有胺基之偶合劑，可使用下述式 II 所表示之含胺基之鈦酸酯：



(其中，上述式 II 中，

R1 為直鏈狀或具有支鏈之飽和或不飽和之經取代或未經取代之環式或非環式之具有雜環或不具有雜環之 C1~C12 之烴的二價基，

R2 為直鏈狀或具有支鏈之 C1~C5 之烷基，

p 及 q 為 1~3 之整數，且 p+q=4)。

【0078】 於較佳實施態樣中，作為上述式 II 之 R1，可較佳地使用作為上述式 I 之 R1 而列舉之基。作為上述式 II 之 R1，例如可設為選自由一

$(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-(\text{CH})_m-(\text{CH}_2)_{j-1}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-(\text{CC})-(\text{CH}_2)_{n-1}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$
 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-(\text{CH}_2)_j-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{n-1}-$
 $(\text{CH})\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{m-1}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{n-1}-(\text{CH})\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{m-1}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_j-$ 、 $-\text{CO}$
 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-$ 組成之群中之基（其
 中， n 、 m 、 j 為 1 以上之整數）。作為尤佳之 R_1 ，可列舉： $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-$
 $(\text{CH}_2)_m-$ （其中， $n+m=4$ ，尤佳為 $n=m=2$ ）。

【0079】 作為上述式 II 之 R_2 ，可較佳地使用作為上述式 I 之 R_2 而列
 舉之基。於較佳實施態樣中，可列舉 C3 之烷基，尤佳為可列舉丙基及異丙
 基。

【0080】 上述式 II 之 p 及 q 為 1~3 之整數， $p+q=4$ ，較佳為可列舉：
 $p=q=2$ 之組合、 $p=3$ 、 $q=1$ 之組合。作為以此方式配置有官能基之含胺基
 之鈦酸酯，可列舉 PRENACT KR44（Ajinomoto Fine-Techno 公司製造）。

【0081】 [金屬粉分散液之製備]

將金屬粉與具有胺基之偶合劑之水溶液混合而製備金屬粉分散液。於
 較佳實施態樣中，相對於金屬粉 1 g，金屬粉分散液可設為含有具有胺基之
 偶合劑 0.005 g 以上、0.025 g 以上，較佳為 0.050 g 以上，進而較佳為 0.075 g
 以上，進而較佳為 0.10 g 以上，或例如可設為含有 0.005~0.500 g、0.025~
 0.250 g、0.025~0.100 g 之範圍之量。所謂金屬粉與具有胺基之偶合劑之水
 溶液，可藉由公知之方法加以混合。於該混合時，可適當地藉由公知之方
 法進行攪拌。於較佳實施態樣中，混合例如可於常溫進行，例如可於 5~80
 $^{\circ}\text{C}$ 、10~40 $^{\circ}\text{C}$ 、20~30 $^{\circ}\text{C}$ 之範圍之溫度進行。

【0082】 [金屬粉分散液之攪拌及超音波處理]

於較佳實施態樣中，可於製備金屬粉分散液之步驟後，進行將金屬粉分散液攪拌之步驟。又，於較佳實施態樣中，可於製備金屬粉分散液之步驟後，進行對金屬粉分散液進行超音波處理之步驟。該攪拌與超音波處理可僅進行其中任一種，亦可同時或相繼進行兩者。超音波處理可對每 100 ml 以較佳為 50~600 W，進而較佳為 100~600 W 之輸出進行。於較佳實施態樣中，超音波處理較佳為可以 10~1 MHz，進而較佳為 20~1 MHz，進而較佳為 50~1 MHz 之頻率進行。超音波處理之處理時間係根據銅粉分散液之狀態而加以選擇，較佳為可設為 1~180 分鐘，進而較佳為 3~150 分鐘，進而較佳為 10~120 分鐘，進而較佳為 20~80 分鐘。

【0083】 [利用水性溶劑之洗淨]

金屬粉分散液於藉由混合、攪拌及／或超音波處理，使金屬粉分散液中之金屬粉與偶合劑充分地接觸後，進行自金屬粉分散液中以殘渣之形式回收金屬粉之步驟、及藉由水性溶劑將以殘渣之形式回收的金屬粉洗淨之步驟。以殘渣形式之回收可藉由公知之手段進行，例如可使用過濾、傾析、離心分離等，較佳可使用過濾。利用水性溶劑之洗淨可使用水性溶劑並藉由公知之手段進行。例如可藉由在殘渣中添加水性溶劑加以攪拌後，再次以殘渣之形式回收來進行，或例如亦可藉由對載置於過濾器之殘渣連續地添加水性溶劑來進行。

【0084】 於較佳實施態樣中，利用水性溶劑之洗淨可藉由如下方法進行：藉由水性溶劑將以殘渣之形式回收之金屬粉洗淨，直至於添加相對於洗淨後之金屬粉之乾燥質量為 5 倍之質量的水性溶劑後獲得之過濾液中，藉由 ICP 分析檢測出之選自由 Si、Ti、Al、Zr、Ce 及 Sn 組成之群中的 1 種

元素成爲 50 ppm 以下之濃度，較佳爲 30 ppm 以下之濃度。上述濃度之下限並無特別限制，可設爲例如 1 ppm 以上，例如 5 ppm 以上。

【0085】 [水性溶劑]

作爲洗淨所使用之水性溶劑，可使用純水或水溶液。作爲水溶液，例如可使用溶解或分散有選自無機酸、無機酸之鹽、有機酸、有機酸之鹽、水溶性之醇、及水溶性之酯中 1 種以上之溶質或溶劑的水溶液。作爲無機酸及其鹽，例如可列舉：鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸、碳酸、及該等之鹽。作爲鹽，例如可列舉：鈉鹽、鉀鹽及鈣鹽。作爲有機酸及其鹽，例如可列舉 1~3 價且 C1~C7 之羧酸及其鹽，例如可列舉：甲酸、乙酸、乳酸、蘋果酸、檸檬酸、草酸、苯甲酸及鄰苯二甲酸、及該等之鹽。作爲鹽，例如可列舉：鈉鹽、鉀鹽及鈣鹽。作爲醇，例如可列舉 1~3 價且 C1~C6 之醇，例如可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇、乙二醇、甘油及苯酚。作爲水溶性之酯，例如可舉 C1~C12 之酯，例如可舉由上述酸與醇所形成之酯。水性溶劑之 pH 較佳可設爲 pH7~14，進而較佳爲 pH8~12 之範圍。作爲純水，可使用經高度地純化之高純度之水，只要爲工業上所使用之純度的水且未進行目標之化合物之添加的水，就可使用。關於溶解或分散於水溶液之上述溶質或溶劑的含量，只要爲溶質或溶劑可溶解或分散之範圍的含量，且如可將上述藉由 ICP 分析檢測出之元素之濃度設爲上述範圍的含量，就可使用。於滿足此種條件之範圍，例如相對於水溶液之質量，可於 0.0001 質量%~20 質量%、0.001 質量%~10 質量%之範圍含有上述溶質或溶劑。

【0086】 [乾燥]

經洗淨之金屬粉亦可自水性溶劑分離，視需要於未經乾燥之狀態下進

- 入以下之步驟，但亦可視需要使之乾燥，而以經表面處理之金屬粉的形式
- 獲得。該乾燥可使用公知之手段。於較佳實施態樣中，該乾燥可於氧氣環境或非活性環境下進行。乾燥例如可進行利用加熱之乾燥，例如可於 50~90°C、60~80°C 之溫度，例如藉由 30~120 分鐘、45~90 分鐘之加熱處理來進行。繼加熱乾燥後，對經表面處理之金屬粉，視需要亦可進一步進行粉碎處理。

【0087】 [對經表面處理之金屬粉之後續處理]

● 於較佳實施態樣中，亦可對所回收之經表面處理的金屬粉進一步進行作為後續處理之表面處理。亦可以防銹或提高於漿料中之分散性等作為目的，使有機物等進一步吸附於經表面處理之金屬粉的表面。作為此種表面處理，例如可列舉利用苯并三唑、咪唑等有機防銹劑之防銹處理，即便藉由此種通常之處理，本發明之表面處理亦不會發生脫離等。於不喪失優異之燒結延遲性之限度內，該行業者視需要可進行此種公知之表面處理。於不喪失優異之燒結延遲性之限度內，對經表面處理之金屬粉之表面進一步進行表面處理而獲得之金屬粉亦在本發明之範圍內。

【0088】 [電極之製造]

可藉由將金屬粉漿料塗佈於基材，並將塗佈於基材之導電性金屬粉漿料加熱燒成，而製造上述優異之特性之電極。

[實施例]

【0089】 [金屬粉之製造]

以如下方式製造供給至表面處理之金屬粉。

[銅粉]

藉由利用歧化法之濕式法製造供給至表面處理之銅粉 20 g。具體而言，其係以如下順序進行。

- (1) 於阿拉伯膠 0.2 g + 純水 350 mL，添加氧化亞銅 50 g。
- (2) 繼而，暫時添加稀硫酸 (25 wt%) 50 mL。
- (3) 利用旋轉葉片將其攪拌後 (300 rpm×10 分鐘)，放置 60 分鐘。
- (4) 繼而，對沈澱進行洗淨。

所獲得之銅粉為如下所述之特性。測量使用雷射繞射式粒度分佈測量裝置 (島津製作所製造之 SALD-2100)。

D_{50} 0.12 μm 、 D_{max} 0.28 μm 、分佈 單峰

【0090】 [銀粉]

依據日本特開 2007-291513，而獲得銀粉。即，使硝酸銀 12.6 g 溶解於 0.8 L 之純水，添加 25% 氨水 24 mL，進一步添加硝酸銨 40 g，而製備銀氨錯鹽水溶液。以 1 g/L 之比率添加明膠於其中，將其製成電解液，使用陽極、陰極及 DSE 極板，以電流密度 200 A/m²、溶液溫度 20°C 進行電解，一面自極板刮落電沈積之銀粒子，一面進行 1 小時電解。利用吸濾器 (nutsche) 過濾以上述方式獲得之銀粉，以純水、醇之順序進行洗淨。所獲得之銅粉為如下所述之特性。測量係使用雷射繞射式粒度分佈測量裝置 (島津製作所製造之 SALD-2100)。

D_{50} 0.10 μm 、 D_{max} 0.50 μm 、分佈 單峰

【0091】 [鎳粉]

依據日本特開 2010-59467，而獲得鎳粉。首先，使明膠溶解於 6 L 之純水後，以成為濃度 0.02 g/L 之方式混合胨，滴加鈰與微量之銀之混合溶

- 液而製成膠體溶液，藉由添加氫氧化鈉使 pH 為 10 以上後，進一步添加胼
- 直至胼濃度成爲 26 g/L。

另一方面，於鎳濃度 100 g/L 之氯化鎳水溶液，分別以相對於鎳之鉻、鎂的濃度成爲 0.03% 之方式添加氯化鉻、及氯化鎂。滴加上述胼溶液 0.5 L 於其中，進行鎳之還原析出，而獲得鎳粉末。所獲得之鎳粉爲如下所述之特性。測量係使用雷射繞射式粒度分佈測量裝置（島津製作所製造之 SALD-2100）。

● D_{50} 0.17 μm 、 D_{max} 0.51 μm 、分佈 單峰

【0092】 [偶合劑水溶液之製備]

製備使用有以下之各種偶合劑之偶合劑水溶液各 50 mL。

矽烷：

二胺基矽烷 A-1120（MOMENTIVE 公司製造）

胺基矽烷 A-1110（MOMENTIVE 公司製造）

脲基矽烷 A-1160（MOMENTIVE 公司製造）

● 環氧矽烷 Z-6040（Dow Corning Toray 公司製造）

3-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷（MOMENTIVE 公司製造）

鈦酸酯：

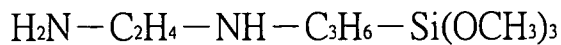
含胺基之 PRENACT KR44（Ajinomoto Fine-Techno 公司製造）

不含胺基之 PRENACT KR44TTS（Ajinomoto Fine-Techno 公司製造）

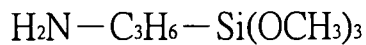
於濃度爲 1~10 vol% 之範圍內進行製備。又，胺基系偶合劑（包含脲基矽烷）以外係利用稀硫酸將 pH 調整爲 4。

【0093】 各種矽烷之結構式係如下所述。

二胺基矽烷 A-1120 :



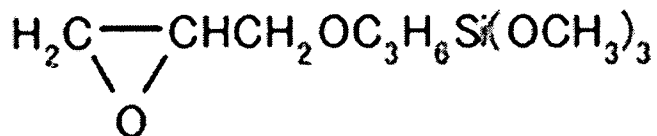
胺基矽烷 A-1110 :



脲基矽烷 A-1160 :



環氧矽烷 Z-6040 :



3-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷 :



【0094】 [實施例 1~14]

[表面處理]

自藉由上述濕式法而獲得之金屬粉漿料去除上清液，在不將金屬粉乾燥下，藉由以下之任一方法將所製備之偶合劑水溶液與金屬粉混合 60 分鐘。供給表面處理之金屬粉的質量相對於偶合劑水溶液 50 mL，分別設為 20 g。

(1) 旋轉葉片 (300 rpm) + 超音波 (Tech jam 股份有限公司製造，超音波洗淨器 3 頻率型/W-113) (輸出 100 W，頻率 100 kHz)

(2) 僅旋轉葉片 (300 rpm)

(3) 僅超音波

繼而，分別利用吸出器將該等偶合劑水溶液吸出過濾後，於金屬粉之上添加純水，並且進行過濾。於對洗淨後添加金屬粉之乾燥質量 5 倍之純水進行過濾而獲得的濾液進行 ICP（高頻感應耦合電漿）分析之情形時，利用過濾之洗淨係進行直至源自偶合劑之 Si、Ti、Al、Zr、Ce 或 Sn 之元素成爲 50 ppm 以下的濃度。於上述情形時，用於洗淨之純水需要約 350 ml。因此，ICP 分析係於將最後之約 350 mL 過濾後，進而對約 100 mL 進行過濾，而對該約 100 mL 之濾液進行。將所獲得之殘渣於氮氣環境下以 70°C 乾燥 1 小時，並利用研鉢進行粉碎。於該狀態下再次進行粒度測量。以上述方式獲得經表面處理之金屬粉。將對金屬粉之該等表面處理之概略示於表 1。

【0095】 [經表面處理之金屬粉之評價]

對藉由上述操作而獲得之經表面處理之銅粉，藉由以下之方法進行評價。

【0096】 [金屬粉尺寸測量]

對金屬粉之大小，藉由以下之手段進行測量。其結果係匯整於表 2。

雷射繞射式粒度分佈測量（島津製作所 SLAD-2100）

【0097】 [利用 TMA 之測量]

藉由經表面處理之金屬粉，製作樣品，使用 TMA（Thermomechanical Analyzer，熱機械分析儀），於以下之條件下測量燒結起始溫度。

樣品製作條件

壓胚尺寸：7 mm ϕ × 5 mm 高度

成型壓力：1 Ton/cm²（1000 kg 重/cm²）

（添加作爲潤滑劑之 0.5 wt% 之硬脂酸鋅）

測量條件

裝置：島津製作所 TMA-50

升溫：5°C/min

環境：2 vol% H_2-N_2 (300 cc/min)

荷重：98.0 mN

【0098】 以此方式，於測量對象之金屬粉添加 0.5 wt% 之硬脂酸鋅加以混合，將該混合物裝填於直徑 7 mm 之筒體，自上部壓入衝頭 (punch)，賦予以 1 Ton/cm² 保持 3 秒鐘之加壓，而成形為相當於高度約 5 mm 之圓柱狀。於使軸成為鉛垂方向且於軸方向賦予 98.0 mN 之荷重的條件下，將該成形體裝填於升溫爐，於 2 vol% H_2-N_2 (300 cc/min) 流量中以升溫速度 5°C/min、測量範圍：50~1000°C 連續地升溫，並自動記錄成形體之高度變化 (膨脹、收縮之變化)。將開始成形體之高度變化 (收縮) 且其收縮率剛達到 1% 時的溫度設為「燒結起始溫度」。關於各實施例及比較例之經表面處理之金屬粉中之燒結起始溫度的測量結果係匯整於表 3。

【0099】 [分析]

於以下之條件下分析附著於經表面處理之銅粉之表面的 Si、N 及 C。該結果係匯整於表 3。

附著量 Si . . . 利用酸溶解經表面處理之金屬粉，藉由 ICP (感應耦合電漿原子發光分析法) 進行定量，而求出所附著之 Si 相對於經表面處理之金屬粉之單位質量 (g) 的質量 (μg)。

N、C . . . 以高溫使金屬粉熔融，由所產生之 NO_2 、 CO_2 算出附著 N、C 量，並測量附著於金屬粉之整個表面之 N、C 量，藉此求出所附著之 N、

- C 之質量相對於經表面處理之金屬粉之質量的質量% (重量%)。

【0100】 [金屬粉漿料之製造]

使實施例 2、3、5、8、9、11、12、14 及比較例 1、2、5、7 所製造之各表面處理金屬粉、以下之各脂肪酸或其衍生物及黏合劑分散於溶劑，而製造金屬粉漿料 20 g。此時之表面處理金屬粉：溶劑：黏合劑：脂肪酸脂肪酸或其衍生物（分散劑）之質量比係設為 51：46：2.5：0.5。又，未添加分散劑之情形時之表面處理金屬：溶劑：黏合劑的質量比係設為 51：46.5：2.5。將該等分別設為實施例 15~22 及比較例 9~12，而用於以下之測量。

實施例 2 之表面處理銅粉：

矽烷濃度 2 vol% 之二胺基矽烷處理

實施例 3 之表面處理銅粉：

矽烷濃度 4 vol% 之二胺基矽烷處理

實施例 5 之表面處理銅粉：

矽烷濃度 10 vol% 之二胺基矽烷處理

實施例 8 之表面處理銅粉：

鈦酸酯濃度 2 vol% 之含胺基之鈦酸酯處理

實施例 9 之表面處理銀粉：

矽烷濃度 2 vol% 之二胺基矽烷處理

實施例 11 之表面處理銀粉：

鈦酸酯濃度 2 vol% 之含胺基之鈦酸酯處理

實施例 12 之表面處理鎳粉：

矽烷濃度 2 vol% 之二胺基矽烷處理

實施例 14 之表面處理鎳粉：

鈦酸酯濃度 2 vol% 之含胺基之鈦酸酯處理

比較例 1 之表面處理銅粉：僅 BTA 處理

比較例 2 之表面處理銅粉：

矽烷濃度 2 vol% 之環氧矽烷處理

比較例 5 之表面處理銀粉：

矽烷濃度 2 vol% 之 3-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷處理

比較例 7 之表面處理鎳粉：

矽烷濃度 2 vol% 之 3-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷處理

脂肪酸：油酸 (C18, 雙鍵 1 個)

亞麻油酸 (C18, 雙鍵 2 個)

脂肪酸衍生物：油胺 (C18, 雙鍵 1 個)

黏合劑：乙基纖維素

溶劑： α -松脂醇 (TPO) 或丁基卡必醇

藉由上述摻合，利用攪拌器將表面處理銅粉、脂肪酸、黏合劑、溶劑混練後，使之通過 3 輥研磨機而獲得內部電極用漿料。

【0101】 [過濾器過濾之透過率測量]

於孔徑 5 μm 之玻璃過濾器中，以 0.2 atm 對以上述方式製造之銅粉漿料進行減壓過濾，自剛投入後起，測量至 30 秒鐘後、8 分鐘後、15 分鐘後為止之透過量 (g)，以百分率算出相對於最初投入至過濾器中之量 (g) 之比率，而設為透過率 (%)。對實施例 9、10、11、及比較例 5、6 (黏合劑樹脂有、無)，將所獲得之結果示於表 4。

【0102】 [漿料塗膜之平坦性]

藉由網版印刷將以上述順序獲得之金屬粉漿料塗敷於 PET 上，以 120 °C 於大氣環境下使之乾燥 10 分鐘。以乾燥後之塗膜厚度成爲 5 μm 之方式進行塗敷。

利用接觸式表面粗糙度計（小阪研究所製造，SE-3400），依據 JIS-B0601，以 $n=3$ 測量所獲得之塗膜的最大峰高度 R_z ，並求出平均值。

該等結果係匯整於表 5 及表 6。

【0103】 於比較例 1 之銅粉漿料中，相對於銅粉 20 g 添加二胺基矽烷 1 g，並以與上述相同之方式評價漿料之過濾器透過率、塗膜之粗糙度。

【0104】 [表 1]

	金屬粉種類	偶合劑種類	偶合劑濃度 /vol%	與銅粉之混合 攪拌方法	
實施例 1	Cu	二胺基矽烷	1	旋轉+超音波	
實施例 2			2	旋轉+超音波	
實施例 3			4	旋轉+超音波	
實施例 3R			4	旋轉	
實施例 3S			4	超音波	
實施例 4			6	旋轉+超音波	
實施例 5			10	旋轉+超音波	
實施例 6			胺基矽烷	2	旋轉+超音波
實施例 7		脲基矽烷	2	旋轉+超音波	
實施例 8		鈦酸酯 KR44	2	旋轉+超音波	
實施例 9		Ag	二胺基矽烷	2	旋轉+超音波
實施例 10			脲基矽烷	2	旋轉+超音波
實施例 11			鈦酸酯 KR44	2	旋轉+超音波
實施例 12		Ni	二胺基矽烷	2	旋轉+超音波
實施例 13	脲基矽烷		2	旋轉+超音波	
實施例 14	鈦酸酯 KR44		2	旋轉+超音波	
比較例 1	Cu	空白材料 (僅 BTA 處理)			
比較例 2		環氧矽烷	2	旋轉+超音波	
比較例 3		3-苯基胺基丙基 三甲氧基矽烷	2	旋轉+超音波	
比較例 4		鈦酸酯 TTS	2	旋轉+超音波	
比較例 5		Ag	3-苯基胺基丙基 三甲氧基矽烷	2	旋轉+超音波
比較例 6			鈦酸酯 TTS	2	旋轉+超音波
比較例 7		Ni	3-苯基胺基丙基 三甲氧基矽烷	2	旋轉+超音波
比較例 8			鈦酸酯 TTS	2	旋轉+超音波

【0105】 [表 2]

	金屬粉尺寸					
	處理前			處理後		
	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{\text{max}}/\mu\text{m}$	分佈	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{\text{max}}/\mu\text{m}$	分佈
實施例 1	0.12	0.28	單峰	0.12	0.29	單峰
實施例 2				0.12	0.29	單峰
實施例 3				0.12	0.30	單峰
實施例 3R				0.13	0.30	單峰
實施例 3S				0.13	0.29	單峰
實施例 4				0.12	0.31	單峰
實施例 5				0.13	0.33	單峰
實施例 6				0.13	0.30	單峰
實施例 7				0.14	0.32	單峰
實施例 8				0.14	0.33	單峰
實施例 9	0.10	0.50	單峰	0.11	0.51	單峰
實施例 10				0.11	0.52	單峰
實施例 11				0.12	0.51	單峰
實施例 12	0.17	0.51	單峰	0.19	0.53	單峰
實施例 13				0.20	0.53	單峰
實施例 14				0.22	0.55	單峰
比較例 1	0.12	0.28	單峰	0.18	0.40	單峰
比較例 2				0.12	0.29	單峰
比較例 3				0.14	0.35	單峰
比較例 4				0.15	0.39	單峰
比較例 5	0.10	0.50	單峰	0.12	0.52	單峰
比較例 6				0.14	0.56	單峰
比較例 7	0.17	0.51	單峰	0.19	0.56	單峰
比較例 8				0.22	0.61	單峰

【0106】 [表 3]

	附著量			燒結起始 溫度/°C	TMA 後之直徑 0.5 μm 以上之 SiO ₂ 個數/ μm^2	TMA 後之直徑 10 μm 以上之 SiO ₂ 之有無
	Si/ppm	Ti/ppm	N/wt%			
實施例 1	180	—	0.02	770	0.0	有
實施例 2	290	—	0.04	800	0.0	有
實施例 3	420	—	0.05	810	0.0	有
實施例 3R	410	—	0.04	810	0.0	有
實施例 3S	400	—	0.04	800	0.0	有
實施例 4	460	—	0.05	820	0.1	有
實施例 5	530	—	0.06	840	0.1	有
實施例 6	300	—	0.05	820	0.0	有
實施例 7	280	—	0.04	770	0.0	有
實施例 8	—	320	0.05	790	0.0	有
實施例 9	280	—	0.05	810	0.0	有
實施例 10	220	—	0.04	790	0.0	有
實施例 11	—	310	0.05	760	0.0	有
實施例 12	270	—	0.05	810	0.0	有
實施例 13	220	—	0.04	790	0.0	有
實施例 14	—	290	0.05	780	0.0	有
比較例 1	—	—	0.01	330	—	—
比較例 2	90	—	0.01	340	0.0	無
比較例 3	420	—	0.05	340	0.0	無
比較例 4	—	50	0.01	360	0.0	無
比較例 5	350	—	0.03	360	0.0	無
比較例 6	—	60	0.01	350	0.0	無
比較例 7	380	—	0.03	370	0.0	無
比較例 8	—	60	0.01	350	0.0	無

【0107】 [表 4]

	使用金屬粉	TPO																		丁基卡必醇			
		無						油酸						亞麻油酸						油酸			
		30 秒鐘	8 分鐘	15 分鐘	30 分鐘	15 分鐘	8 分鐘	30 秒鐘	8 分鐘	15 分鐘	30 分鐘	15 分鐘	8 分鐘	30 秒鐘	8 分鐘	15 分鐘	30 秒鐘	8 分鐘	15 分鐘				
實施例 15	41	62	71	64	90	92	71	89	92	92	92	71	89	92	92	51	62	65	62	62	87	87	90
實施例 16	42	63	72	70	90	93	74	91	94	94	94	74	91	94	94	60	64	71	65	65	88	88	93
實施例 17	42	64	73	71	91	94	73	91	93	93	93	73	91	93	93	61	66	73	66	66	89	89	92
實施例 18	41	62	72	63	88	91	71	87	90	90	90	71	87	90	90	53	69	72	63	63	87	87	91
實施例 19	40	60	72	62	78	87	68	78	87	87	87	68	78	87	87	51	64	72	62	62	76	76	88
實施例 20	41	63	71	63	80	83	69	78	89	89	89	69	78	89	89	52	67	71	61	61	75	75	90
實施例 21	41	61	71	62	80	83	66	76	86	86	86	66	76	86	86	52	66	71	62	62	75	75	87
實施例 22	41	62	72	60	79	84	68	79	88	88	88	68	79	88	88	50	65	72	62	62	75	75	87
比較例 9	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*
比較例 10	0*	0*	3	0*	3	7	0*	2	5	5	5	0*	2	5	5	0*	0*	3	0*	0*	0*	0*	2
比較例 11	0*	0*	2	0*	2	6	0*	0*	3	3	3	0*	0*	3	3	0*	0*	3	0*	0*	0*	0*	0*
比較例 12	0*	0*	0*	0*	0*	3	0*	0*	3	3	3	0*	0*	3	3	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*
比較例 13	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*

【0108】 [表 5]

	使用金屬粉	塗膜 Rz/μm							
		TPO				丁基卡必醇			
		無	油酸	油胺	亞麻油酸	無	油酸	油胺	亞麻油酸
實施例 15	實施例 2	0.92	0.42	0.41	0.56	0.95	0.44	0.42	0.64
實施例 16	實施例 3	0.88	0.41	0.39	0.62	0.92	0.42	0.40	0.70
實施例 17	實施例 5	0.93	0.45	0.42	0.66	0.95	0.48	0.46	0.73
實施例 18	實施例 8	1.2	0.53	0.51	0.69	1.2	0.59	0.54	0.73
實施例 19	實施例 9	1.6	1.1	1.1	1.3	1.6	1.2	1.1	1.3
實施例 20	實施例 11	2.0	1.3	1.1	1.4	2.1	1.3	1.2	1.7
實施例 21	實施例 12	1.9	1.2	1.1	1.6	1.9	1.2	1.2	1.6
實施例 22	實施例 14	2.1	1.3	1.3	1.8	2.2	1.3	1.2	1.8
比較例 9	比較例 1	7.4	5.3	5.1	6.0	7.7	5.3	5.2	6.0
比較例 10	比較例 2	7.2	5.5	5.1	6.3	7.3	5.5	5.2	6.2
比較例 11	比較例 5	8.7	6.5	6.3	7.3	8.6	6.3	6.1	7.1
比較例 12	比較例 7	8.2	6.2	6.0	7.4	8.1	6.3	6.1	7.2
比較例 13	比較例 1	7.1	5.6	5.4	7.3	7.2	5.8	5.4	7.4

【0109】 [表 6]

	使用金屬粉	塗膜 Rz/D _{max}							
		TPO				丁基卡必醇			
		無	油酸	油胺	亞麻油酸	無	油酸	油胺	亞麻油酸
實施例 15	實施例 2	3.2	1.4	1.4	1.9	3.3	1.5	1.4	2.2
實施例 16	實施例 3	2.9	1.4	1.3	2.1	3.1	1.4	1.3	2.3
實施例 17	實施例 5	2.8	1.4	1.3	2.0	2.9	1.5	1.4	2.2
實施例 18	實施例 8	3.5	1.6	1.5	2.1	3.7	1.8	1.6	2.2
實施例 19	實施例 9	3.2	2.2	2.1	2.6	3.2	2.3	2.2	2.6
實施例 20	實施例 11	3.8	2.5	2.1	2.8	4.1	2.6	2.4	3.3
實施例 21	實施例 12	3.6	2.2	2.2	3.1	3.6	2.2	2.2	3.1
實施例 22	實施例 14	3.7	2.4	2.3	3.2	3.9	2.3	2.3	3.2
比較例 9	比較例 1	18	13	13	15	19	13	13	15
比較例 10	比較例 2	25	19	18	22	25	19	18	21
比較例 11	比較例 5	17	13	12	14	17	12	12	14
比較例 12	比較例 7	15	11	11	13	15	11	11	13
比較例 13	比較例 1	18	14	14	18	18	14	13	18

【0110】 進而，於使用脲基矽烷 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$) 作為於分子末端具有胺基之偶合劑之實驗中，亦確認到本發

明之優異效果。

[產業上之可利用性]

【0111】 根據本發明，可製造燒結延遲性、分散性優異之金屬粉漿料。本發明之金屬粉漿料可適用於製造晶片積層陶瓷電容器用電極。本發明於產業上為有用之發明。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種金屬粉漿料之製造方法，其包括如下步驟：

使 Si、Ti、Al、Zr、Ce、Sn 中任一種以上之附著量相對於金屬粉 1 g 為 100~1000 μ g 且 N 相對於金屬粉之重量%為 0.02%以上的經表面處理之金屬粉、及具有羧基或胺基的有機化合物分散於溶劑而製備漿料。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，經表面處理之金屬粉係藉由包括如下步驟的製造經表面處理之金屬粉之方法而製造者：

將金屬粉與具有胺基之偶合劑之水溶液混合而製備金屬粉分散液之步驟、

自金屬粉分散液以殘渣之形式回收金屬粉之步驟、

藉由水性溶劑將以殘渣形式回收之金屬粉洗淨之步驟。

3. 如申請專利範圍第 1 至 2 項中任一項之方法，其中，藉由水性溶劑將以殘渣形式回收之金屬粉洗淨之步驟係如下步驟：

藉由水性溶劑將以殘渣形式回收之金屬粉洗淨，直至於添加相對於洗淨後之金屬粉之乾燥質量為 5 倍之質量的水性溶劑後獲得之過濾液中，藉由 ICP 分析檢測出之選自由 Si、Ti、Al、Zr、Ce 及 Sn 組成之群中的 1 種元素成為 50 ppm 以下之濃度。

4. 如申請專利範圍第 1 至 2 項中任一項之方法，其中，製備漿料之步驟係如下步驟：

除經表面處理之金屬粉與具有羧基或胺基之有機化合物以外，亦使黏合劑樹脂分散於溶劑而製備漿料。

5. 如申請專利範圍第 1 至 2 項中任一項之方法，其中，具有羧基之有機化合物為脂肪酸或胺基酸。
6. 如申請專利範圍第 1 至 2 項中任一項之方法，其中，具有胺基之有機化合物為脂肪族胺。
7. 一種印刷方法，係將藉由申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之製造方法製造之金屬粉漿料利用過濾器過濾後，於生片上進行網版印刷。
8. 一種製造電極之方法，其包括如下步驟：

將藉由申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之製造方法製造之金屬粉漿料塗佈於基材之步驟、

將塗佈於基材之金屬粉漿料加熱燒成之步驟。

9. 一種金屬粉漿料，其於溶劑分散含有下述經表面處理之金屬粉：Si、Ti、Al、Zr、Ce、Sn 中之任一種以上之附著量相對於金屬粉 1 g 為 100~1000 μg ，N 相對於金屬粉之重量%為 0.02%以上，

D_{50} 為 0.5 μm 以下， D_{max} 為 1.0 μm 以下。

10. 一種金屬粉漿料，經表面處理之金屬粉於將選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce 及 Sn 組成之群中之 1 種元素相對於金屬粉 1 g 的附著量設為 x (μg)，將燒結起始溫度設為 y ($^{\circ}\text{C}$) 時，滿足下式：

$$50 \leq x \leq 1500$$

$$y \geq 0.2x + 600。$$

11. 如申請專利範圍第 9 至 10 項中任一項之金屬粉漿料，其中，經表面處理之金屬粉藉由 STEM 而獲得之表面附近之 EDS 之濃度分佈中，於將含有選自由 Al、Si、Ti、Zr、Ce、及 Sn 組成之群中之 1 種元素之表面

處理層的厚度設為 x (nm)，將金屬粉之燒結起始溫度設為 y (°C) 時，

滿足下式：

$$0.5 \leq x \leq 10$$

$$25x + 620 \leq y。$$

12. 如申請專利範圍第 9 至 10 項中任一項之金屬粉漿料，其中，於溶劑分散含有經表面處理之金屬粉、及具有羧基或胺基之有機化合物。
13. 如申請專利範圍第 9 至 10 項中任一項之金屬粉漿料，其中，於溶劑中除經表面處理之金屬粉與具有羧基或胺基之有機化合物以外，亦分散含有黏合劑樹脂。
14. 如申請專利範圍第 9 至 10 項中任一項之金屬粉漿料，其中，經表面處理之金屬粉係經利用具有胺基之偶合劑進行表面處理之金屬粉。
15. 如申請專利範圍第 9 至 10 項中任一項之金屬粉漿料，其中，脂肪酸或脂肪族胺相對於經表面處理之金屬粉的質量比（脂肪酸或脂肪族胺／經表面處理之金屬粉）處於 $1/2000 \sim 1/50$ 之範圍。
16. 如申請專利範圍第 9 至 10 項中任一項之金屬粉漿料，其中，脂肪酸或脂肪族胺相對於溶劑之質量比（脂肪酸或脂肪族胺／溶劑）處於 $1/2000 \sim 1/50$ 之範圍。
17. 如申請專利範圍第 9 至 10 項中任一項之金屬粉漿料，其中，於孔徑 $5 \mu\text{m}$ 、有效面積 9.0 cm^2 之過濾器進行 0.3 atm 之減壓過濾，所透過之質量相對於投入金屬粉漿料質量 4 g 之比率的百分率（透過率）於 30 秒鐘後為 35% 以上。
18. 如申請專利範圍第 9 至 10 項中任一項之金屬粉漿料，其形成乾燥後之

厚度成為 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ 且乾燥塗膜之表面粗糙度 R_z 與金屬粉之 D_{max} 的比 R_z/D_{max} 為 10 以下的塗膜。

19. 如申請專利範圍第 9 至 10 項中任一項之金屬粉漿料，其形成乾燥後之厚度成為 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ 且表面粗糙度 R_z 成為 $1\ \mu\text{m}$ 以下的塗膜。
20. 如申請專利範圍第 9 至 10 項中任一項之金屬粉漿料，其中，經表面處理之金屬粉的燒結起始溫度為 500°C 以上。
21. 一種晶片積層陶瓷電容器，其係使用申請專利範圍第 9 至 20 項中任一項之漿料製造。