

(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
2022年11月10日(10.11.2022)

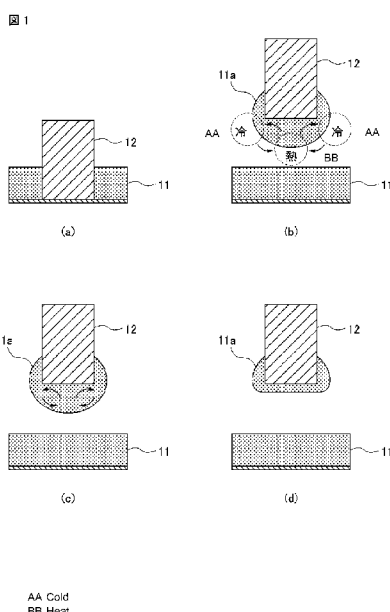


(10) 国際公開番号
WO 2022/234739 A1

- (51) 国際特許分類:
B23K 35/363 (2006.01) H01G 4/30 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) B22F 1/00 (2022.01)
- (74) 代理人: 加藤 竜太, 外 (KATO Ryuta et al.);
〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 - 7 -
1 2 サピアタワー Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/013440
- (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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.
- (22) 国際出願日: 2022年3月23日(23.03.2022)
- (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 2021-078673 2021年5月6日(06.05.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1
丁目 1 0 番 1 号 Kyoto (JP).
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, 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,
- (72) 発明者: 塚本 直徳 (TSUKAMOTO Naoto);
〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番
1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(54) Title: PASTE FOR EXTERNAL ELECTRODE

(54) 発明の名称: 外部電極用ペースト



(57) Abstract: Provided are: a paste for an external electrode which makes it possible to suppress swelling of a central section compared to an end section when used for coating and suppress the occurrence of voids when a film is sintered after coating; a method for forming an external electrode in an electronic component using the paste for an external electrode; and a method for producing an electronic component including formation of an external electrode using the paste for an external electrode. The paste for an external electrode includes a resin, a metal filler, and a solvent. The solvent used includes a combination of predetermined amounts of each of a first solvent and a second solvent satisfying a predetermined relationship regarding the boiling points thereof at atmospheric pressure.

(57) 要約: 塗工したときに、端部に比べて中央部が膨らむことと、塗工後の膜を焼結した際のポイドの発生とを抑制できる外部電極用ペーストと、前述の外部電極用ペーストを用いる電子部品における外部電極の形成方法と、前述の外部電極用ペーストを用いて外部電極を形成することを含む電子部品の製造方法とを提供すること。樹脂と、金属フィラーと、溶剤とを含む外部電極用ペーストにおいて、大気圧下での沸点に関する所定の関係を満たす第1溶剤と、第2溶剤とを、それぞれ所定の量組み合わせ含み溶剤をもちいる。

WO 2022/234739 A1

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, 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)）

明 細 書

発明の名称：外部電極用ペースト

技術分野

[0001] 本発明は、電子部品の外部電極を形成するために用いられる外部電極用ペーストと、前述の外部電極用ペーストを用いる電子部品における外部電極の形成方法と、前述の外部電極用ペーストを用いて外部電極を形成することを含む電子部品の製造方法と、に関する。

背景技術

[0002] 従来より、外部電極用ペーストを用いて、積層セラミックコンデンサ等の電子部品の外部電極を形成する方法が知られている。そのような外部電極用ペーストは、一般的に、バインダとしての樹脂と、金属フィラーと、溶剤とを含む。

[0003] 特許文献1には、エチルセルロースとアクリル系重合体とを含有したバインダ組成物と、そのようなバインダ組成物を積層セラミックコンデンサ等の製造に用いることが記載されている。このバインダ組成物は、エチルセルロースとアクリル系重合体とが単に混合された組成物である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-71986号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載のバインダ組成物を含む外部電極用ペーストのような、従来の外部電極用ペーストをセラミック素体に塗工すると、表面張力等の影響により、端部に比べて中央部が膨らむ。したがって、形成される外部電極は、中央部が厚く、端部が薄い凸状の形状となる。このため、電子部品の小型化が難しくなる。

また、特許文献1に記載されるような従来のバインダ組成物を用いる場合

、塗工後の膜を焼結した際にボイドが発生しやすい場合があった。

[0006] 本発明は、上記課題を解決するものであり、塗工したときに、端部に比べて中央部が膨らむことと、塗工後の膜を焼結した際のボイドの発生とを抑制できる外部電極用ペーストを提供することと、前述の外部電極用ペーストを用いる電子部品における外部電極の形成方法と、前述の外部電極用ペーストを用いて外部電極を形成することを含む電子部品の製造方法とを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 外部電極用ペーストは、
樹脂と、
金属フィラーと、
溶剤と、
を含み、
溶剤が、1種以上の第1溶剤と、1種以上の第2溶剤とを含み、
溶剤の質量に対する、第1溶剤の質量の比率と、第2溶剤の質量の比率とが、それぞれ40質量%以上であり、
1種以上の第2溶剤の大気圧下での沸点のうち最も低い沸点 T^{H1} が、1種以上の第1溶剤の大気圧下での沸点のうち最も高い沸点 T^{Lh} よりも 10°C 以上高く、
1種以上の第2溶剤の大気圧下での沸点のうち最も高い沸点 T^{Hh} が、 $T^{H1} + 10^{\circ}\text{C}$ 以下であり、
1種以上の第1溶剤の大気圧下での沸点のうち最も低い沸点 T^{Ll} が、 $T^{Lh} - 10^{\circ}\text{C}$ 以上であり、
溶剤は、第1溶剤及び第2溶剤以外に副溶剤を含んでいてもよく、
副溶剤の大気圧下での沸点は、 $(T^{Ll} - 10)^{\circ}\text{C}$ 未満、 $(T^{Lh} + 10)^{\circ}\text{C}$ 超 $(T^{H1} - 10)^{\circ}\text{C}$ 未満、又は $(T^{Hh} + 10)^{\circ}\text{C}$ 超である、外部電極用ペーストである。

[0008] 電子部品における外部電極の形成方法は、

電子部品素子を準備する工程と、
電子部品素子の外表面に、前述の外部電極用ペーストを付与する工程と、
電子部品素子の外表面に付与された外部電極用ペーストを焼き付ける工程
とを含む方法である。

[0009] 電子部品の製造方法は、前述の外部電極の形成方法により外部電極を形成する工程を含む、方法である。

発明の効果

[0010] 本発明の外部電極用ペーストによれば、塗工したときに、端部に比べて中央部が膨らむことと、塗工後の膜を焼結した際のボイドの発生とを抑制できる。従って、前述の外部電極用ペーストを用いて作製される電子部品は、小型化される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]外部電極用ペーストを、セラミック素体に塗工する工程を説明するための図であって、(a)はセラミック素体を外部電極用ペーストに浸漬した状態を示し、(b)はセラミック素体を引き上げた状態を示し、(c)は中央部から端部へと外部電極用ペーストが流れる外向流が生じる様子を示し、(d)は外部電極用ペーストが乾燥した状態を示す。

[図2]外部電極用ペーストの平坦性を調べる際に用いたセラミック素体の外観形状及び切断位置を示す図である。

[図3] (a)は、本発明の外部電極用ペーストを用いて外部電極を形成した積層セラミックコンデンサの断面を模式的に示す図であり、(b)は、従来の外部電極用ペーストを用いて外部電極を形成した積層セラミックコンデンサの断面を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に本発明の実施形態を示して、本発明の特徴を具体的に説明する。

[0013] 一実施の形態における外部電極用ペーストは、樹脂と、金属フィラーと、溶剤とを含む。樹脂、金属フィラー、及び溶剤について詳細に後述する。

[0014] 樹脂の種類は、所望する効果が阻害されない限りにおいて特に限定されな

い。樹脂としては、従来より、外部電極用ペーストに配合されている種々の樹脂を特に限定なく用いることができる。

好ましい樹脂としては、例えば、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、及びブチラール系樹脂が例示される。外部電極形成に適した粘度の外部電極用ペーストを得やすい点から、樹脂が、セルロース系樹脂を含むのが特に好ましい。

樹脂が、セルロース系樹脂に由来するブロックを有する共重合樹脂を含むのも好ましい。かかる共重合樹脂は、ブロック共重合体であっても、グラフト共重合体であってもよい。

[0015] セルロース系樹脂は、例えば、エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、トリチルセルロース、アセチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、及び、ニトロセルロースのうちの少なくとも1つである。

[0016] アクリル系樹脂は、例えば、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸nブチル、及び、メタクリル酸2-エチルヘキシルからなる1種以上の単量体の単独重合体又は共重合体である。

[0017] 金属フィラーは、外部電極を構成する金属からなる。金属フィラーを構成する金属の種類は、外部電極を構成する金属の種類に応じて適宜選択される。

導電性に優れることや、所望の粒子径の金属フィラーを入手しやすい点等から、金属としては銅（Cu）、銀（Ag）、ニッケル（Ni）、又はこれらの金属を含む合金が好ましい。これらの金属を含む合金は、銅（Cu）、銀（Ag）、ニッケル（Ni）からなる群より選択される1種以上を含むのが好ましい。また、これらの金属を含む合金が錫（Sn）を含むのも好ましい。

[0018] 後述する溶剤に対する金属フィラーの濡れ性の改良の点で、金属フィラーは、その表面にコート層を備えるのが好ましい。コート層を形成する方法は

特に限定されない。例えば、金属フィラーを含む気流にむけてコート剤の溶液を噴霧ししつつ、金属フィラーに付着した溶液を乾燥させて金属フィラーをコート層によりコートしてもよい。また、金属表面に対して、付着又は結合しうるコート剤を、金属フィラー表面に付着又は結合させてコート層を形成してもよい。コート剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、脂肪族カルボン酸、脂肪族チオール、及びアミンカップリング剤等が挙げられる。これらのコート剤は、1種を単独で使用されても、2種以上を組み合わせ使用されてもよい。これらの中では、金属フィラー表面への結合性が良好であり、安価且つ入手が容易であることから、脂肪族カルボン酸、及びシランカップリング剤が好ましい。

[0019] シランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリエトキシシラン、*n*-オクチルトリエトキシシラン、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、及びトリフルオロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0020] 金属フィラーの粒子径は、80nm以上1000nm以下が好ましく、90nm以上800nm以下がより好ましく、100nm以上500nm以下が特に好ましい。ここで、金属フィラーの粒子径は、金属フィラーを走査型電子顕微鏡により観察して求められたメジアン系D50である。また、金属フィラーがコート層を含む場合、金属フィラーの粒子径は、コート層の厚さを含む。

[0021] 外部電極用ペーストは、前述の樹脂を溶解させるとともに、金属フィラーを分散させ、ペーストに流動性を付与する成分として溶剤を含む。

[0022] 溶剤は、1種以上の第1溶剤と、1種以上の第2溶剤とを含む。

溶剤の質量に対する、第1溶剤の質量の比率と、第2溶剤の質量の比率とが、それぞれ40質量%以上である。

1種以上の第2溶剤の大気圧下での沸点のうち最も低い沸点 T^{Hl} が、1種以上の第1溶剤の大気圧下での沸点のうち最も高い沸点 T^{Lh} よりも 10°C 以上高い。

1種以上の第2溶剤の大気圧下での沸点のうち最も高い沸点 T^{Hh} が、 $T^{Hl} + 10^{\circ}\text{C}$ 以下である。

1種以上の第1溶剤の大気圧下での沸点のうち最も低い沸点 T^{Ll} が、 $T^{Lh} - 10^{\circ}\text{C}$ 以上である。

溶剤は、第1溶剤及び第2溶剤以外に副溶剤を含んでいてもよい。

溶剤は、第1溶剤及び第2溶剤からなるか、第1溶剤、第2溶剤、及び副溶剤からなる。

副溶剤の大気圧下での沸点は、 $(T^{Ll} - 10)^{\circ}\text{C}$ 未満、 $(T^{Lh} + 10)^{\circ}\text{C}$ 超 $(T^{Hl} - 10)^{\circ}\text{C}$ 未満、又は $(T^{Hh} + 10)^{\circ}\text{C}$ 超である、外部電極用ペーストである。

[0023] 上記の通り、溶剤は、1種以上の第1溶剤と、1種以上の第2溶剤とを含む。外部電極用ペーストの調製の容易さの点で、第1溶剤は1種又は2種であるのが好ましく、1種であるのが好ましい。また、第2溶剤は1種又は2種であるのが好ましい。

[0024] 溶剤の質量に対する、第1溶剤の質量の比率と、第2溶剤の質量の比率とが、それぞれ40質量%以上である。外部電極用ペーストを塗工したときに、端部に比べて中央部が膨らむ形状となることを抑制しやすいことから、溶剤の質量に対する、第1溶剤の質量と第2溶剤の質量との合計の比率が90質量%以上であるのが好ましく、95質量%以上であるのがより好ましく、100質量%であるのがさらに好ましい。

[0025] 溶剤について、1種以上の第2溶剤の大気圧下での沸点のうち最も低い沸点 T^{Hl} が、1種以上の第1溶剤の大気圧下での沸点のうち最も高い沸点 T^{Lh} よりも 10°C 以上高い。外部電極用ペーストが、このような沸点の差を満たす第2溶剤と第1溶剤とを含むことにより、外部電極用ペーストを塗工したときに、端部に比べて中央部が膨らむことを抑制しやすい。 T^{Hl} は、 T^{Lh} よ

りも20℃以上高いのが好ましく、30℃以上高いのがより好ましい。

外部電極を形成する際に、溶剤を除去しやすい点から、 T_{HI} は、 $(T_{LH} + 100)$ ℃以下であるのが好ましく、 $(T_{LH} + 80)$ ℃以下であるのがより好ましく、 $(T_{LH} + 50)$ ℃以下であるのがさらに好ましい。

[0026] 第2溶剤を構成する1種以上の溶剤のそれぞれの大気圧下での沸点は、所望する効果が得られる限り特に限定されない。第2溶剤を構成する1種以上の溶剤のそれぞれの大気圧下での沸点は、200℃以上300℃以下が好ましく、210℃以上250℃以下がより好ましい。

第1溶剤を構成する1種以上の溶剤のそれぞれの大気圧下での沸点は、所望する効果が得られる限り特に限定されない。第1溶剤を構成する1種以上の溶剤のそれぞれの大気圧下での沸点は、150℃以上240℃以下が好ましく、200℃以上230℃以下がより好ましい。

[0027] 溶剤について、第2溶剤の表面張力の加重平均値と、第1溶剤の表面張力の加重平均値との差が3mN/m以上であるのが好ましく、8mN/m以上であるのがより好ましい。第1溶剤の表面張力と、第2溶剤の表面張力とは、どちらが高くてもよい。第2溶剤の表面張力の加重平均値と、第1溶剤の表面張力の加重平均値とが、上記の関係を満たす場合、外部電極用ペーストを塗工して膜を形成した際に、端部に比べて中央部が膨らむことを抑制しやすい。

[0028] 第2溶剤の表面張力の加重平均値は、23mN/m以上50mN/m以下が好ましい。

第1溶剤の表面張力の加重平均値は、20mN/m以上47mN/m以下が好ましい。

[0029] 外部電極用ペーストの質量に対する、溶剤の質量の比率は、35質量%以上50質量%以下が好ましく、37.5質量%以上45質量%以下がより好ましい。かかる範囲内の量の溶剤を用いることにより、外部電極用ペーストを用いて製膜する際に、外部電極用ペーストが良好に対流、流動し、外部電極用ペーストを塗工したときに、端部に比べて中央部が膨らむことを抑制し

やすい。

- [0030] 溶剤の好適な具体例としては、テキサノール、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ブチルカルビトール、テルペン系溶剤、ジエチレングリコール、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、ベンジルアルコール、メチルプロピレンジグリコール、ジフェニルエーテル、及びエチレングリコール等が挙げられる。
- [0031] 所望する効果が得られる限りにおいて、外部電極用ペーストは、前述の樹脂、及び金属フィラーとともに、ガラスフリット、分散剤、増粘剤等の任意成分を含んでいてもよい。これらの任意成分は、外部電極用ペーストにおける通常の使用量を勘案して適宜使用される。
- [0032] 以上説明した、樹脂、及び金属フィラーと、必要に応じて上記の任意成分とを、所望する比率で上記の所定の要件を満たす溶剤中に、溶解、分散させることにより外部電極用ペーストが得られる。
- [0033] 以下、図1は、本実施形態における外部電極用ペースト11を、セラミック素体12に塗工する工程を説明するための図である。
- [0034] 初めに、セラミック素体12の外部電極を形成する領域を外部電極用ペースト11に浸漬する（図1（a）参照）。次いで、セラミック素体12を、引き上げる（図1（b）参照）。外部電極を形成する領域とは、例えば、セラミック素体12の両端面である。ここでは、セラミック素体12に付着した外部電極用ペーストの符号を11aとして説明する。外部電極用ペースト11aとして上述の外部電極用ペーストを用いる場合、セラミック素体12を引き上げると、セラミック素体12に付着した外部電極用ペースト11aの中央部と、端部との間の温度差や溶質の濃度差によって、図1（b）の矢印で示すように、マランゴニ対流が生じる。なお、溶質は、外部電極用ペースト11aに含まれる樹脂である。
- [0035] 中央部と比べて端部における外部電極用ペーストの塗工量は少なく、端部における体積当たりの気液界面が大きい。このため、端部の方が乾燥が進みやすい。したがって、外部電極用ペースト中の固形分（樹脂及び金属フィラ

一)の割合は、中央部に比べて端部の方が多い。その結果、端部において、固液界面が中央部に対して相対的に増加することにより、端部がエネルギー的に不安定になる。また、溶剤の中でも、第1溶剤が優先的に揮発する。これらのため、外部電極用ペーストにおいて固形分の濃度勾配が緩和されるように中央部から端部に溶剤が移動する。また、溶剤の組成が均一化されるように、中央部から端部への溶剤の対流が生じる。その結果、中央部から端部へと外部電極用ペースト11aが流れる外向流が生じる(図1(c)参照)。この外向流は、端部の樹脂濃度が中央部の樹脂濃度よりも高い間に、生じる。なお、乾燥が進むと、溶質と溶剤との界面が増える。このときの界面張力が大きいほど、エネルギー的に不安定であり、外向流が強くなると考えられる。

[0036] ここで、前述の外部電極用ペーストを用いる場合、前述の通り、セラミック素体12上の外部電極用ペースト11aが乾燥される過程において溶剤の組成が均一化されるように、溶剤の移動が生じる。この溶剤の移動は、外向流を助長する役割を果たす。強い外向流が生じることにより、中央部から端部へと外部電極用ペースト11aが流動する。このため、中央部において、外部電極用ペースト11aが外側に膨らむことを抑制することができる(図1(d)参照)。

[0037] すなわち、本実施形態における外部電極用ペーストは、溶剤として、前述の第2溶剤と第1溶剤とを所定量含むので、従来の外部電極用ペーストよりも流動性に優れる。その結果、本実施形態における外部電極用ペーストを用いると、端部に比べて中央部が膨らむことを抑制することができる。したがって、本実施形態における外部電極用ペーストを用いて作製される電子部品は、小型化される。

[0038] 図2(a)は、セラミック素体21aに、本実施形態における外部電極用ペーストを用いて外部電極22aを形成した積層セラミックコンデンサ20aの断面を模式的に示す図である。また、図2(b)は、セラミック素体21bに、従来の外部電極用ペーストを用いて外部電極22bを形成した積層

セラミックコンデンサ 20 b の断面を模式的に示す図である。

[0039] 図 2 (b) に示すように、従来の外部電極用ペーストを用いて形成される外部電極 22 b の形状は、中央部が厚く、端部が薄い凸状の形状である。これに対して、本実施形態における外部電極用ペーストを用いて形成される外部電極 22 a の形状は、中央部のふくらみが抑制された平坦な形状である。したがって、本実施形態における外部電極用ペーストを用いて外部電極を形成することにより、積層セラミックコンデンサが、小型化すされ得る。また、同じサイズで比較した場合には、外部電極を薄くして内部素子を大きくすることができるので、大容量化することが可能となる。

[0040] なお、本実施形態における外部電極用ペーストをセラミック素体に塗工する方法が上述した外部電極用ペーストへの浸漬に限定されることはない。

[0041] 以上説明した外部電極用ペーストは、電子部品、例えば積層セラミックコンデンサの外部電極を形成する際に用いることができる。この外部電極用ペーストを用いて製造される電子部品は、電子部品素子を準備する工程と、電子部品素子の外表面に、本実施形態における外部電極用ペーストを付与する工程と、付与された外部電極用ペーストを焼き付けることによって外部電極を形成する工程と、を経て製造することができる。

[0042] 上述の外部電極用ペーストを付与する工程と、付与された外部電極用ペーストを焼き付ける工程との間に、外部電極用ペーストを乾燥させる工程が含まれていてもよい。

[0043] 外部電極用ペーストを電子部品素子の外表面に付与する方法としては、印刷、ディッピング等種々の方法を適用することが可能である。

[0044] 電子部品素子は、例えば、セラミック層と、内部電極とが交互に複数積層された構造を有する。

実施例

[0045] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0046] 実施例、及び比較例において、溶剤として以下の沸点、及び表面張力を有

する溶剤S 1～S 5を用いた。なお、以下に記載した沸点は、大気圧下での沸点である。

S 1：沸点244℃、表面張力26mN/m

S 2：沸点205℃、表面張力48mN/m

S 3：沸点244℃、表面張力28mN/m

S 4：沸点218℃、表面張力31mN/m

S 5：沸点220℃、表面張力29mN/m

[0047] 実施例1～8、実施例10～18、比較例1、及び比較例2において、表2に記載の平均径を有し、コート層を備える銅微粒子を金属フィラーとして用いた。実施例9において、表2に記載の平均径を有し、コート層を備えない同粒子を金属フィラーとして用いた。

[0048] 実施例1～7、実施例9～18、比較例1、及び比較例2において、樹脂として、セルロース系樹脂を含む樹脂R1を用いた。実施例8において、セルロース系樹脂を含まない樹脂R2を用いた。

[0049] 表2に記載の金属フィラー50質量部と、表2に記載の種類の樹脂7質量部とを、表2に記載の固形分濃度となるように溶剤に溶解・分散させて、各実施例、及び各比較例の外部電極用ペーストを得た。

実施例1～18、及び比較例2では、それぞれ表1に記載の第1溶剤、及び第2溶剤が質量比1：1で混合された混合溶剤を溶剤として用いた。比較例1では、表1に記載のS5単独を溶剤として用いた。

得られた外部電極用ペーストを用いて形成された膜の平坦性の評価と、得られた外部電極用ペーストを用いて形成された焼結後の膜の緻密性（ボイド抑制）の評価とを、下記の方法に従って行った。これらの評価結果を表2に記す。

[0050] <平坦性評価>

外部電極用ペーストを用いて形成される膜の平坦性を、以下の方法により確認した。まず、図4に示すような、長さ方向Lの寸法が1.0mm、幅方向Wの寸法が0.5mm、厚さ方向Tの寸法が0.5mmのセラミック素体

40を用意した。このセラミック素体40は、外部電極形成後に積層セラミックコンデンサを構成し、内部電極用ペーストが塗工されたセラミックグリーンシートが複数積層された積層体を焼成して形成された。セラミック素体40の端面41、及び端面41と長さ方向Lの反対側に位置する端面には、内部電極42が露出していた。

[0051] 用意したセラミック素体40の端面41を外部電極用ペーストに浸漬した後、セラミック素体40の端面41とその周辺に塗工された外部電極用ペーストを乾燥させた。そして、図4に示すA-A切断線、及びB-B切断線のそれぞれに沿ってセラミック素体40を切断したときの外部電極用ペーストの膜厚の差を調べた。より具体的には、セラミック素体40をA-A切断線に沿って切断した位置における外部電極用ペーストの膜厚のうち、最も厚い部分の膜厚と、セラミック素体40をB-B切断線に沿って切断した位置における外部電極用ペーストの膜厚のうち、最も薄い部分の膜厚との差を調べた。A-A切断線に沿って切断した位置における外部電極用ペーストを用いて形成された膜の厚さのうち、最も厚い部分の膜厚とは、厚さ方向Tの中央部の位置における膜厚である。また、B-B切断線に沿って切断した位置における外部電極用ペーストを用いて形成された膜の厚さのうち、最も薄い部分の膜厚とは、厚さ方向Tの端部における膜厚である。

[0052] ここで、A-A切断線は、セラミック素体40の幅方向Wの中央の位置で、長さ方向L、及び厚さ方向Tで規定される面に沿って切断する際の切断線である。また、B-B切断線は、A-A切断線と平行な線であって、セラミック素体40の幅方向Wにおける内部電極42の端部の位置における切断線である。このB-B切断線の位置は、例えば、セラミック素体40の幅方向の端部から幅方向Wに30 μ m内側の位置である。

[0053] 外部電極用ペーストを用いて形成された膜の厚さのうち、最も厚い部分の膜厚と、最も薄い部分の膜厚との差が30 μ m以下であった場合を◎と判定した。前述の膜厚の差が30 μ m超40 μ m以下であった場合を○と判定した。前述の膜厚の差が40 μ m超であった場合を×判定した。

[0054] <緻密性（ポイド）評価>

各実施例、比較例の外部電極用ペーストを平坦性評価と同様にして製膜した後、得られた膜を窒素雰囲気下で最高温度750℃で焼結させた。

焼結後の膜を、セラミック素体40の端面41に対して略垂直方向から、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。得られた観察画像から、焼結後の膜の面積に対するポイド部分の面積の比率を求めた。求められた、ポイド部分の面積の比率が1.6%未満であった場合を◎と判定した。ポイド部分の面積の比率が1.6%以上2.0%未満であった場合を○と判定した。ポイド部分の面積の比率が2.0%以上であった場合を×と判定した。

[0055] [表1]

| | 溶剤 | | | | | |
|-------|------|---------|--------------|------|---------|--------------|
| | 第1溶剤 | | | 第2溶剤 | | |
| | 種類 | 沸点 ℃ | 表面張力 mN/m | 種類 | 沸点 ℃ | 表面張力 mN/m |
| 実施例1 | S1 | 231 | 26 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例2 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例3 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例4 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例5 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例6 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例7 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例8 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例9 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例10 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例11 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例12 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例13 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例14 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例15 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例16 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例17 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 実施例18 | S2 | 205 | 48 | S3 | 244 | 28 |
| 比較例1 | S4 | 218 | 31 | — | — | — |
| 比較例2 | S4 | 218 | 31 | S5 | 220 | 29 |

[0056]

[表2]

| | 金属フィラー | | 樹脂 | 固形分濃度 | 膜評価 | |
|--------|--------|------------|-----|-------|-----|-----|
| | コート層 | 平均径 n m | 種類 | 質量% | 平坦性 | 緻密性 |
| 実施例 1 | 有 | 200 | R 1 | 35.0 | ○ | ◎ |
| 実施例 2 | 有 | 200 | R 1 | 35.0 | ◎ | ◎ |
| 実施例 3 | 有 | 80 | R 1 | 35.0 | ○ | ◎ |
| 実施例 4 | 有 | 300 | R 1 | 35.0 | ◎ | ◎ |
| 実施例 5 | 有 | 500 | R 1 | 35.0 | ◎ | ◎ |
| 実施例 6 | 有 | 700 | R 1 | 35.0 | ◎ | ◎ |
| 実施例 7 | 有 | 1000 | R 1 | 35.0 | ◎ | ○ |
| 実施例 8 | 有 | 200 | R 2 | 35.0 | ○ | ○ |
| 実施例 9 | 無 | 200 | R 1 | 35.0 | ○ | ○ |
| 実施例 10 | 有 | 200 | R 1 | 35.0 | ○ | ◎ |
| 実施例 11 | 有 | 200 | R 1 | 27.5 | ◎ | ○ |
| 実施例 12 | 有 | 200 | R 1 | 52.5 | ○ | ◎ |
| 実施例 13 | 有 | 200 | R 1 | 30.0 | ◎ | ◎ |
| 実施例 14 | 有 | 200 | R 1 | 32.5 | ◎ | ◎ |
| 実施例 15 | 有 | 200 | R 1 | 35.0 | ◎ | ◎ |
| 実施例 16 | 有 | 200 | R 1 | 37.5 | ◎ | ◎ |
| 実施例 17 | 有 | 200 | R 1 | 40.0 | ◎ | ◎ |
| 実施例 18 | 有 | 200 | R 1 | 45.0 | ◎ | ◎ |
| 比較例 1 | 有 | 50 | R 1 | 35.0 | × | ○ |
| 比較例 2 | 有 | 1500 | R 1 | 35.0 | ◎ | × |

[0057] 実施例 1～18によれば、前述の所定の要件を満たすように第 1 溶剤と、第 2 溶剤とを組み合わせることで含む外部電極用ペーストであれば、塗工したときに、端部に比べて中央部が膨らむ形状となることを抑制でき、塗工後の膜を焼結した際のボイドの発生を抑制できることが分かる。

他方、比較例 1 及び比較例 2 によれば、外部電極用ペーストが、前述の所定の要件を満たすように第 1 溶剤と、第 2 溶剤とを組み合わせることで含まない場合、塗工したときの、端部に比べて中央部が膨らむ形状となることの抑制と、塗工後の膜を焼結した際のボイドの発生を抑制とを両立できないことが分かる。

符号の説明

[0058] 11 外部電極用ペースト

11a セラミック素体に付着した外部電極用ペースト

- 1 2 セラミック素体
- 2 0 セラミック素体
- 2 1 端面
- 2 2 内部電極
- 3 0 a、3 0 b 積層セラミックコンデンサ
- 3 1 a、3 1 b セラミック素体
- 3 2 a、3 2 b 外部電極

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂と、
金属フィラーと、
溶剤と、
を含み、
前記溶剤が、1種以上の第1溶剤と、1種以上の第2溶剤とを含み、
、
前記溶剤の質量に対する、前記第1溶剤の質量の比率と、前記第2溶剤の質量の比率とが、それぞれ40質量%以上であり、
1種以上の前記第2溶剤の大気圧下での沸点のうち最も低い沸点 T_{Hl} が、1種以上の前記第1溶剤の大気圧下での沸点のうち最も高い沸点 T_{Lh} よりも10℃以上高く、
1種以上の前記第2溶剤の大気圧下での沸点のうち最も高い沸点 T_{Hh} が、 $T_{Hl} + 10℃$ 以下であり、
1種以上の前記第1溶剤の大気圧下での沸点のうち最も低い沸点 T_{Ll} が、 $T_{Lh} - 10℃$ 以上であり、
前記溶剤は、前記第1溶剤及び前記第2溶剤以外に副溶剤を含んでいてもよく、
前記副溶剤の大気圧下での沸点は、 $(T_{Ll} - 10)℃$ 未満、 $(T_{Lh} + 10)℃$ 超 $(T_{Hl} - 10)℃$ 未満、又は $(T_{Hh} + 10)℃$ 超である、外部電極用ペースト。
- [請求項2] 前記 T_{Hl} が、前記 T_{Lh} よりも20℃以上高い、請求項1に記載の外部電極用ペースト。
- [請求項3] 前記第1溶剤の表面張力の加重平均値と、前記第2溶剤の表面張力の加重平均値との差が、3 mN/m以上である、請求項1又は2に記載の外部電極用ペースト。
- [請求項4] 前記第1溶剤の表面張力の加重平均値と、前記第2溶剤の表面張力の加重平均値との差が、8 mN/m以上である、請求項3に記載の外

部電極用ペースト。

[請求項5] 前記樹脂が、セルロース系樹脂を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の外部電極用ペースト。

[請求項6] 前記金属フィラーが、その表面にコート層を備える、請求項1～5のいずれか1項に記載の外部電極用ペースト。

[請求項7] 前記コート層が、前記金属フィラーの表面に付着又は結合したコート剤からなり、

前記コート剤が、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、脂肪族カルボン酸、脂肪族チオール、及びアミンカップリング剤からなる群より選択される1種以上である、請求項6に記載の外部電極用ペースト。

[請求項8] 全外部電極用ペーストの質量に対する、前記溶剤の質量の比率が35質量%以上50質量%以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の外部電極用ペースト。

[請求項9] 電子部品素子を準備する工程と、

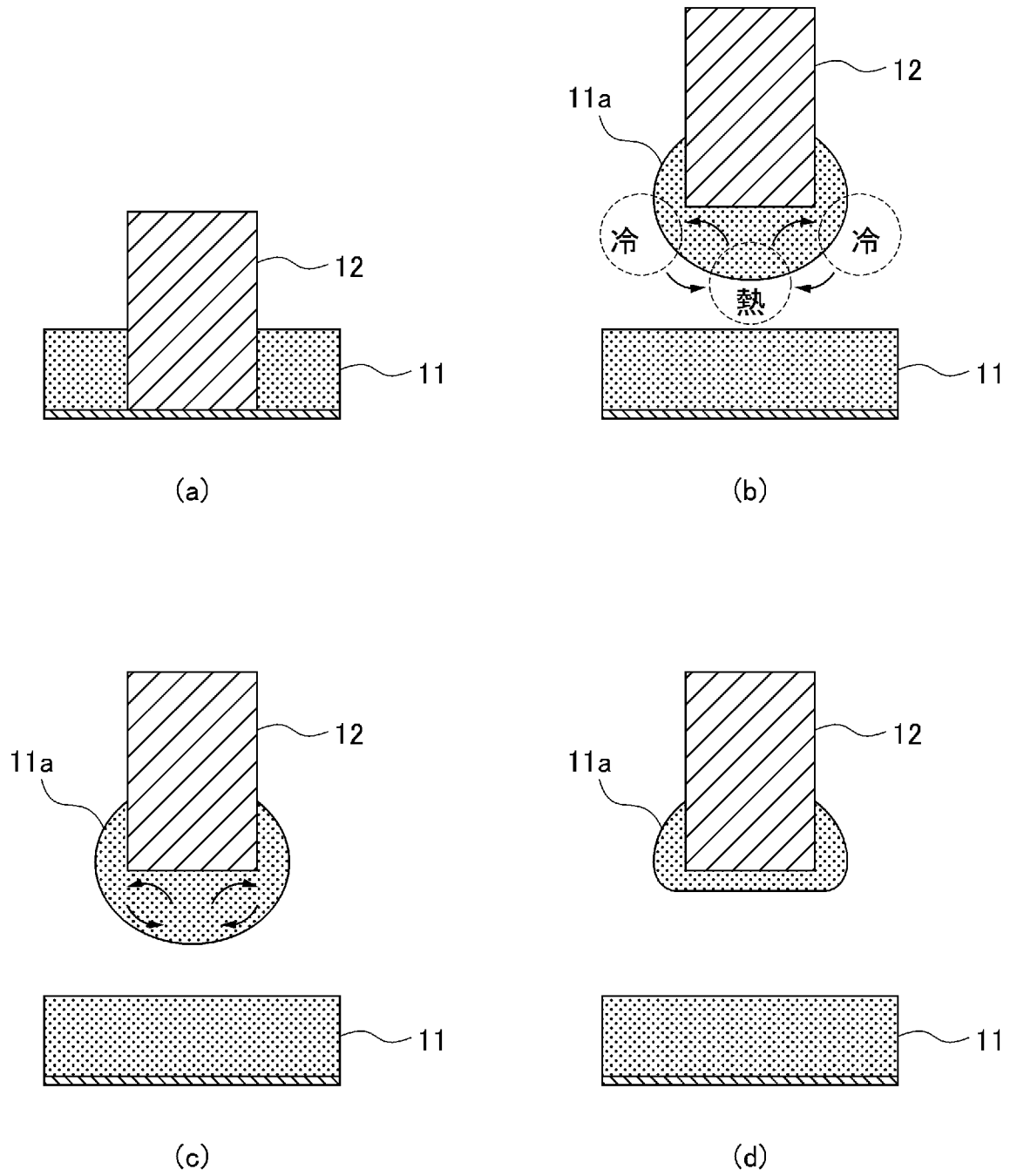
電子部品素子の外表面に、請求項1～8のいずれか1項に記載の前記外部電極用ペーストを付与する工程と、

前記電子部品素子の外表面に付与された前記外部電極用ペーストを焼き付ける工程とを含む、電子部品における外部電極の形成方法。

[請求項10] 請求項9に記載の外部電極の形成方法により外部電極を形成する工程を含む、電子部品の製造方法。

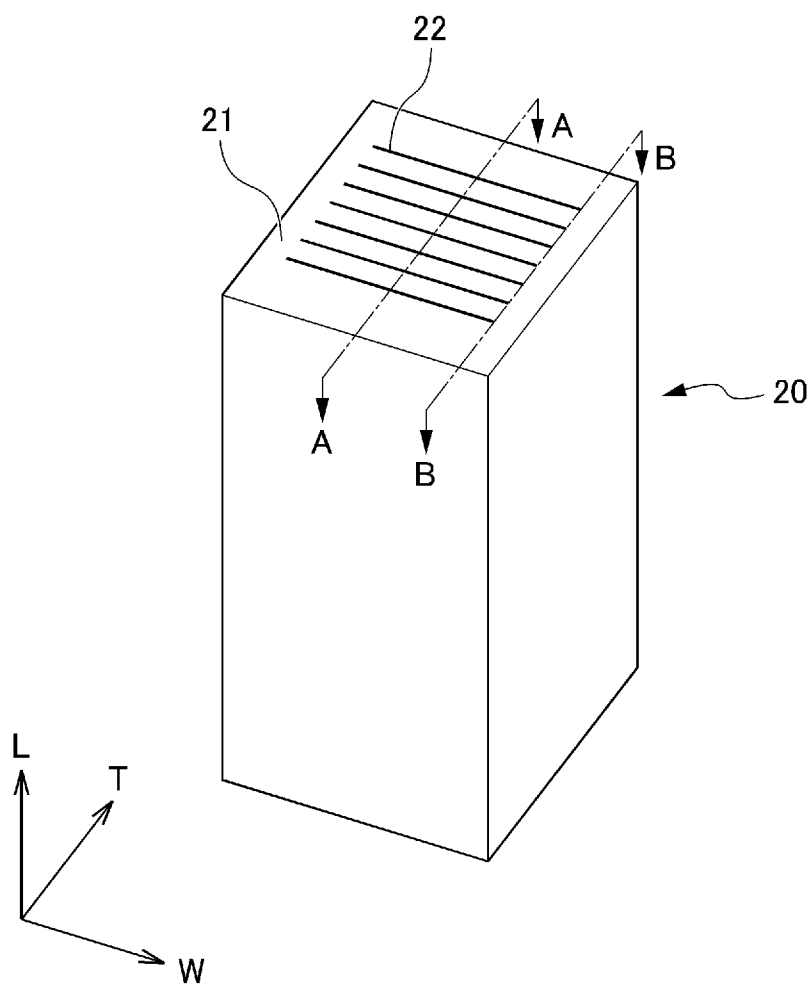
[図1]

図 1



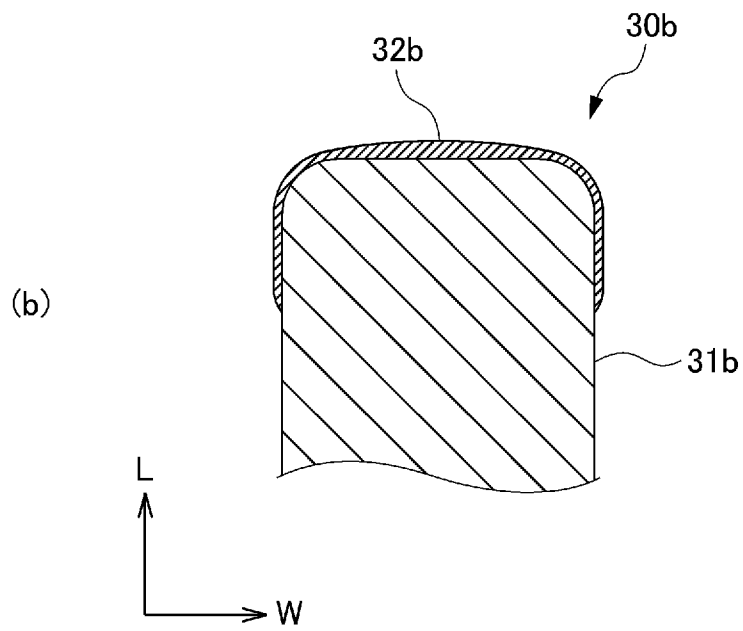
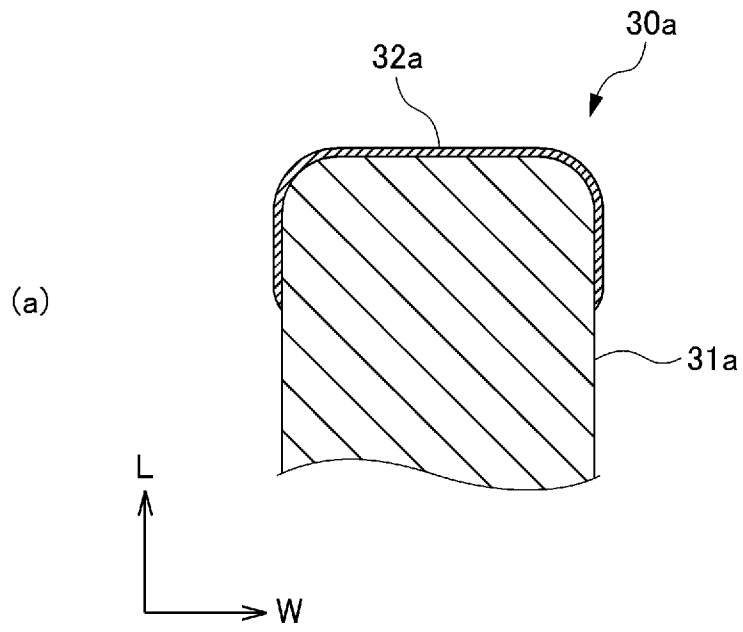
[図2]

図 2



[図3]

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/013440

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|---|
| <i>B23K 35/363</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/22</i> (2006.01)i; <i>H01G 4/30</i> (2006.01)i; <i>B22F 1/00</i> (2022.01)i FI: H01G4/30 311E; H01G4/30 517; H01G4/30 516; H01G4/30 201G; B22F1/00 L; B23K35/363 D; B23K35/363 E; H01B1/22 A | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B23K35/363; H01B1/22; H01G4/30; B22F1/00 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | JP 2002-140934 A (MURATA MFG. CO., LTD.) 17 May 2002 (2002-05-17) paragraphs [0007]-[0039], fig. 1 | 1-2, 5, 8-10 |
| Y | paragraphs [0007]-[0039], fig. 1 | 6-7 |
| Y | JP 2015-124252 A (NORITAKE CO., LTD.) 06 July 2015 (2015-07-06) paragraph [0020], fig. 1B | 6-7 |
| A | JP 2000-286142 A (KYOCERA CORP.) 13 October 2000 (2000-10-13) paragraphs [0001]-[0067], fig. 1 | 1-10 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 14 June 2022 | | Date of mailing of the international search report 21 June 2022 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/013440

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|---|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| JP | 2002-140934 | A | 17 May 2002 | US 2002/0096664 A1 paragraphs [0009]-[0048], fig. 1 | |
| JP | 2015-124252 | A | 06 July 2015 | US 2015/0175817 A1 paragraph [0043], fig. 1B CN 104751941 A | |
| JP | 2000-286142 | A | 13 October 2000 | (Family: none) | |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B23K 35/363(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i; H01G 4/30(2006.01)i; B22F 1/00(2022.01)i FI: H01G4/30 311E; H01G4/30 517; H01G4/30 516; H01G4/30 201G; B22F1/00 L; B23K35/363 D; B23K35/363 E; H01B1/22 A | | |
|--|---|----------------|
| 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）） B23K35/363; H01B1/22; H01G4/30; B22F1/00 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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| X | JP 2002-140934 A（株式会社村田製作所）17.05.2002（2002 - 05 - 17） 段落 [0007] - [0039], 図1 | 1-2, 5, 8-10 |
| Y | 段落 [0007] - [0039], 図1 | 6-7 |
| Y | JP 2015-124252 A（株式会社ノリタケカンパニーリミテド）06.07.2015（2015 - 07 - 06） 段落 [0020], 図1B | 6-7 |
| A | JP 2000-286142 A（京セラ株式会社）13.10.2000（2000 - 10 - 13） 段落 [0001] - [0067], 図1 | 1-10 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 | “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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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 | 国際調査報告の発送日 | |
| 14.06.2022 | 21.06.2022 | |
| 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） 上谷 奈那 5D 6298 電話番号 03-3581-1101 内線 3551 | |

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/JP2022/013440

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|------------------|------------|--|-----|
| JP 2002-140934 A | 17.05.2002 | US 2002/0096664 A1 段落 [0009] - [0048], 図1 | |
| JP 2015-124252 A | 06.07.2015 | US 2015/0175817 A1 段落 [0043], 図1B CN 104751941 A | |
| JP 2000-286142 A | 13.10.2000 | (ファミリーなし) | |