(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/009335 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 4/30 (2006.01)　*C08L 1/08* (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)　*C08L 33/04* (2006.01)
C08K 3/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2024/021031

(22) 国際出願日：　2024年6月10日(10.06.2024)

(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 2023-109695　2023年7月4日(04.07.2023)　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１０番１号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 宮川　晋輔 (**MIYAGAWA, Shinsuke**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 塚本　直徳 (**TSUKAMOTO, Naoto**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

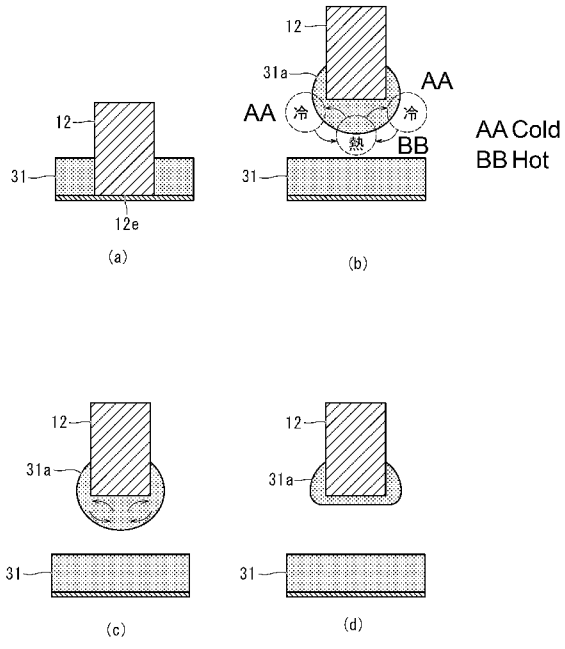
(74) 代理人: 弁理士法人岡田特許事務所 (**OKADA PATENT OFFICE, P.C.**); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町４丁目２番２１号 イヨビル３階 Osaka (JP).

(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, JP, 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.

(54) **Title:** PASTE FOR EXTERNAL ELECTRODES

(54) 発明の名称： 外部電極用ペースト

[図3]
図３



(57) **Abstract:** The present invention provides a paste for external electrodes, the paste being capable of improving the strength of a dried film. The paste for external electrodes is used for forming an external electrode of a multilayer ceramic electronic component, and comprises: an acrylic resin and an ethyl cellulose resin, which are at least partially copolymerized; a Cu powder; a glass powder; and a solvent. The ratio (SSA_Glass/SSA_Cu) of the BET specific surface area (SSA_Glass) of the glass powder to the BET specific surface area (SSA_Cu) of the Cu powder is 0.11 to 5.8 inclusive.

(57) 要約：乾燥膜の強度を向上させることのできる外部電極用ペーストを提供する。積層セラミック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は、少なくとも一部が共重合しているアクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂と、Ｃｕ粉末と、ガラス粉末と、溶剤と、を含み、Ｃｕ粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｃｕ）に対するガラス粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿ＧＩａｓｓ）の比（ＳＳＡ＿ＧＩａｓｓ／ＳＳＡ＿Ｃｕ）が０．１１以上５．８以下である。

WO 2025/009335 A1

［続葉有］

(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, 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))

明　細　書

発明の名称 ： 外部電極用ペースト

技術分野

[0001]　この発明は、外部電極用ペーストに関する。

背景技術

[0002]　自動車に車載される電子部品、携帯電話の電子部品等として積層セラミックコンデンサ（ＭＬＣＣ：MultiLayer Ceramic Capacitor）の大幅な需要が見込まれている。近年、電子部品の小型大容量化、高信頼性及び多端子品等が求められており、電子部品における外部電極の薄膜化及び平坦化等が求められている。しかし、外部電極の薄膜化に伴い、膜厚が特に薄い角部においては外部電極用ペーストの塗布乾燥後に外部電極の剥がれ及び欠け等が発生することが報告されている。そこで、電子部品に塗布された外部電極用ペーストの強度の向上が求められている。

[0003]　特許文献１には、少なくとも一部が共重合しているエチルセルロース系樹脂とアクリル系樹脂とを含む樹脂と、Ｃｕフィラーと、溶剤と、を含み、樹脂と溶剤との間に生じる界面張力が１５Ｎ／ｍ以上である外部電極用ペーストが開示されている。この外部電極用ペーストは乾燥膜として十分な強度を有している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０２１－７７７５０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では樹脂と溶剤との間の界面張力を調整することにより乾燥膜の強度を向上させているが、別途の方法により乾燥膜の強度を向上させることのできる外部電極用ペーストを開発することも要望されている。

[0006]　それゆえに、この発明の主たる目的は、乾燥膜の強度を向上させることの

できる積層セラミック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を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] この発明に係る積層セラミック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は、少なくとも一部が共重合しているアクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂と、Ｃｕ粉末と、ガラス粉末と、溶剤と、を含み、Ｃｕ粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｃｕ）に対するガラス粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ）の比（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ／ＳＳＡ＿Ｃｕ）が０．１１以上５．８以下である。

[0008] 上記外部電極用ペーストではアクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂の少なくとも一部が共重合している。そのため、この外部電極用ペーストを電子部品の素体に塗布して得られる乾燥膜は、アクリル系樹脂由来の柔軟性、言い換えれば靭性と、エチルセルロース系樹脂由来の剛直性とを有しており、乾燥膜の強度を向上させることができる。さらに、Ｃｕ粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｃｕ）に対するガラス粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ）の比（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ／ＳＳＡ＿Ｃｕ）が０．１１以上５．８以下である。よって、外部電極用ペーストを電子部品の素体に塗布して乾燥した後の乾燥膜において欠け及び剥がれ等を抑制することができ、乾燥膜の強度をさらに向上させることができる。

また、上記外部電極用ペーストを積層体に塗布した場合には、積層体の端面において外部電極用ペーストが膨らんだ形状となることを抑制することができる。よって、積層体の端面の概ね全体において乾燥膜を平坦状に形成することができる。

以上より、上記外部電極用ペーストを用いることにより乾燥膜の強度を向上しつつ乾燥膜を平坦化することができる。これにより、乾燥膜を平坦化及び薄膜化した場合でも強度の低下を抑制しつつ電子部品を小型化することができる。

発明の効果

[0009] この発明によれば、乾燥膜の強度を向上させることのできる積層セラミック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を提供することができる。

[0010] この発明の上述の目的、その他の目的、特徴及び利点は、図面を参照して行う以下の発明を実施するための形態の説明から一層明らかとなろう。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]この発明の実施の形態に係る電子部品としての積層セラミックコンデンサの一例を示す外観斜視図である。

[図2]図１の線ＩＩ－ＩＩにおける断面図である。

[図3]本実施の形態における外部電極用ペーストを積層体に塗布する工程を説明するための図である。

[図4]（ａ）は、積層体に、本実施の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した積層セラミックコンデンサのＬＷ断面を模式的に示す図であり、（ｂ）は、積層体に、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ＬＷ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] １．実施の形態

この発明の実施の形態に係る外部電極用ペーストは、積層セラミック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は、少なくとも一部が共重合しているアクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂と、Ｃｕ粉末と、ガラス粉末と、溶剤と、を含む。さらに、Ｃｕ粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｃｕ）に対するガラス粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ）の比（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ／ＳＳＡ＿Ｃｕ）が０．１１以上５．８以下である。

[0013] 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－エチルヘキシルのうちの少な

くとも１つである。

[0014] エチル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。

[0015] Ｃｕ粉末は、Ｃｕ及びＣｕ合金のうちの少なくとも一方からなる粒子である。

[0016] ガラス粉末は、特に限定されるものではないが、Ｃｕ粉末のガラス粉末への吸着を促進させる観点からは、ＢやＢｉを含有しているのが好ましく、例えばＢｉ－Ｂ－Ｓｉ－Ｏ系、Ｂｉ－Ｂ－Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系等が好ましい。また、ガラス粉末は、ホウケイ酸系ガラス組成物を含むこともできる。ホウケイ酸系ガラス組成物とは、Ｂ酸化物およびＳｉ酸化物を網目形成酸化物として含み、アルカリ金属元素酸化物およびアルカリ土類金属元素酸化物などを修飾酸化物として含むガラス組成物である。

[0017] 溶剤は、例えば、ターピネオール、ジヒドロターピネオール、ジヒドロターピニルアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテル、ベンジルアルコール、テキサノール、及び、ブチルカルビトールアセテートのうちの少なくとも１つを含む。溶剤種は、ガスクロマトグラフィー質量分析により、発生ガスを測定することにより、分析することができる。ガスクロマトグラフィー質量分析は、例えば、アジレント・テクノロジー株式会社製の質量分析計７８９０Ａ／５９７５Ｃ（５００℃加熱）を用いて行うことができる。

[0018] その他、外部電極用ペーストには、分散剤、可塑剤、沈降防止剤、チクソ剤など各種添加剤が含まれていてもよい。

[0019] そして、外部電極用ペーストは、少なくとも一部が共重合しているアクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂と、Ｃｕ粉末と、ガラス粉末と、溶剤と、を所定の混合比率となるように秤量して混合し、三本ロールミル等を使用して分散・混錬することにより製造される。

[0020] 上述したように、アクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂は、それら

の少なくとも一部が共重合している。一例として、エチルセルロース系樹脂のＯＨ基がビニル基に置換され、置換されたビニル基を介して、エチルセルロース系樹脂とアクリル系樹脂とが結合している。

[0021] なお、Ｃｕ粉末を含む外部電極用ペーストを用いて外部電極を形成する場合において、ブリスター不良の発生を抑制し、かつ、Ｃｕの酸化を抑制するためには、酸素分圧を低くして焼き付ける必要がある。すなわち、酸素が少なくても分解する樹脂をバインダとして用いることが好ましく、そのような樹脂として、アクリル系樹脂を多く含む樹脂を用いることが好ましい。

[0022] ここで、共重合しておらず、単にエチルセルロース系樹脂とアクリル系樹脂とを含む外部電極用ペーストを用いた場合、その乾燥膜は脆くなる。したがって、そのような外部電極用ペーストを塗工した電子部品は、その搬送工程において、乾燥膜の欠けや剥がれ等が生じる場合がある。これは、以下のような理由によるものと考えられる。

[0023] アクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂の少なくとも一部が共重合している樹脂を含む外部電極用ペーストを電子部品の素体に塗工して得られる乾燥膜は、アクリル系樹脂由来の柔軟性、言い換えれば靭性と、エチルセルロース系樹脂由来の剛直性とを有しており、乾燥膜として十分な強度を有している。

[0024] これに対して、共重合していないアクリル系樹脂とエチルセルロース系樹脂とを含む外部電極用ペーストは、その製造過程におけるＣｕ粉末との混練工程において、アクリル系樹脂とエチルセルロース系樹脂との相分離が促進されるため、外部電極用ペースト中でガラス粉末が偏析する。この外部電極用ペーストを電子部品の素体に塗工して得られる乾燥膜に外力が加わると、ガラス偏析部とＣｕとの界面等の脆い箇所からクラックが進展しやすくなり、これが欠けや剥がれを引き起こすものと考えられる。なお、電子部品の外部電極の欠けや剥がれは、外観を光学顕微鏡で観察することにより検出することができる。

[0025] さらに、本実施の形態に係る外部電極用ペーストは、Ｃｕ粉末のＢＥＴ比

表面積（ＳＳＡ＿Ｃｕ）に対するガラス粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ）の比（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ／ＳＳＡ＿Ｃｕ）が０．１１以上５．８以下である。これにより、外部電極用ペーストの乾燥時における対流によってＣｕ粉末及びガラス粉末が外部電極用ペースト内で密に充填される。よって、乾燥膜における空隙割合を減少させることができるため、乾燥膜の強度を向上させることができる。なお、乾燥膜における空隙割合が大きい場合には乾燥膜に対して衝撃が加わると空隙を起点としてクラックが進展し易くなる。しかし、上記構成の外部電極用ペーストによれば、空隙割合を減少させることができるためクラックの進展を抑制して乾燥膜の強度を向上させることができる。

[0026] なお、対象物質（Ｃｕ粉末又はガラス粉末）のＢＥＴ比表面積の測定は、対象物質の表面に吸着専有面積が周知のガス分子を吸着させ、ガス分子の吸着量から対象物質の比表面積を測定する方法に基づき行うことができる。ＢＥＴ比表面積評価装置としては、ＭＲ－６（マイクロトラック・ベル社製）を用いて、１５０℃、２０分にわたって脱気した後、ＢＥＴ１点法で行った。

[0027] 次に、本実施の形態における外部電極用ペーストを積層体に塗布する工程を説明する。図１は、この発明の実施の形態に係る電子部品としての積層セラミックコンデンサの一例を示す外観斜視図である。図２は、図１の線ＩＩ－ＩＩにおける断面図である。図３は、本実施の形態における外部電極用ペーストを積層体に塗布する工程を説明するための図である。

[0028] まず、外部電極用ペーストが塗布されて形成された積層セラミックコンデンサについて説明する。図１及び図２に示すように、積層セラミックコンデンサ１０は、内部電極層１６を内部に有する直方体状の積層体１２と、積層体１２の両端部に配置される外部電極３０を含む。

[0029] 積層体１２は、高さ方向ｘ（積層方向）に相対する第１の主面１２ａ及び第２の主面１２ｂと、高さ方向ｘに直交する幅方向ｙに相対する第１の側面１２ｃ及び第２の側面１２ｄと、高さ方向ｘ及び幅方向ｙに直交する長さ方

向ｚに相対する第１の端面１２ｅ及び第２の端面１２ｆとを有する。

[0030] 積層体１２は、複数のセラミック層１４を含む。複数のセラミック層１４は高さ方向ｘに積層される。セラミック層１４を形成する誘電体材料としては、たとえば、$BaTiO_3$、$CaTiO_3$、$SrTiO_3$、又は$CaZrO_3$などの成分を含む誘電体セラミックを用いることができる。

[0031] なお、セラミック層１４に、圧電体セラミック材料を用いた場合、電子部品は圧電部品として機能する。圧電体セラミック材料の具体例としては、たとえば、ＰＺＴ（チタン酸ジルコン酸鉛）系セラミック材料などが挙げられる。

また、セラミック層１４に、半導体セラミック材料を用いた場合、電子部品は、サーミスタ素子として機能する。半導体セラミック材料の具体例としては、たとえば、スピネル系セラミック材料などが挙げられる。

また、セラミック層１４に、磁性体セラミック材料を用いた場合、電子部品は、インダクタ素子として機能する。また、インダクタ素子として機能する場合は、内部電極層１６は、コイル状の導体となる。磁性体セラミック材料の具体例としては、たとえば、フェライトセラミック材料などが挙げられる。

[0032] 積層体１２は、複数の内部電極層１６として、第１の端面１２ｅに引き出される複数の第１の内部電極層１６ａ及び第２の端面１２ｆに引き出される複数の第２の内部電極層１６ｂを有する。複数の第１の内部電極層１６ａ及び複数の第２の内部電極層１６ｂは、積層体１２の高さ方向ｘに沿ってセラミック層１４を挟んで等間隔に交互に配置されるように埋設されている。

[0033] 積層体１２の第１の端面１２ｅ側及び第２の端面１２ｆ側には、図１、図２に示されるように、外部電極３０が配置される。

[0034] 外部電極３０は、第１の外部電極３０ａ及び第２の外部電極３０ｂを有する。

[0035] 第１の外部電極３０ａは、少なくとも第１の端面１２ｅの表面に配置されており、第１の内部電極層１６ａと接続されている。本実施の形態では、第

１の外部電極３０ａは、第１の端面１２ｅから延伸して第１の主面１２ａの一部及び第２の主面１２ｂの一部、ならびに第１の側面１２ｃの一部及び第２の側面１２ｄの一部にも配置される。

[0036] 第２の外部電極３０ｂは、少なくとも第２の端面１２ｆの表面に配置されており、第２の内部電極層１６ｂと接続されている。本実施の形態では、第２の外部電極３０ｂは、第２の端面１２ｆから延伸して第１の主面１２ａの一部及び第２の主面１２ｂの一部、ならびに第１の側面１２ｃの一部及び第２の側面１２ｄの一部にも配置される。

[0037] このような積層セラミックコンデンサ１０に外部電極３０を形成する場合、積層体１２の外部電極３０を形成する領域を外部電極用ペースト３１に浸漬した後（図３（ａ）参照）、引き上げる（図３（ｂ）参照）。外部電極３０を形成する領域とは、例えば、積層体１２の両端面（第１の端面１２ｅ、第２の端面１２ｆ）である。ここでは、積層体１２に付着した外部電極用ペーストの符号を３１ａとして説明する。積層体１２を引き上げると、積層体１２に付着した外部電極用ペースト３１ａ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３（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に含まれるＣｕ粉末、ガラス粉末及び樹脂である。

[0038] 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いため、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樹脂の割合は、中央部に比べて端部の方が多くなり、エネルギー的に不安定になるため、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（図３（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、生じる。なお、乾燥が進むと、溶質と溶剤との界面が増え、エネルギー的に不安定になって、外向流が強くなると考えられる。

[0039] ここで、エチルセルロース系樹脂は、剛直性があり、蓄熱性が高いので、乾燥工程において外部電極用ペーストが流動途中で固まることを抑制し、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が流動するので、中央部において、外部電極用ペーストが外側に膨らんだ形状となることを抑制することができる（図３（ｄ）参照）。

[0040] 図４（ａ）は、積層体に、本実施の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した積層セラミックコンデンサのＬＷ断面を模式的に示す図である。また、図４（ｂ）は、積層体に、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ＬＷ断面を模式的に示す図である。

[0041] 図４（ｂ）に示すように、従来の積層セラミックコンデンサ１は、積層体１２に従来の外部電極用ペーストを用いて第１の外部電極３ａが形成されており、第１の外部電極３ａは、端面の中央部が厚く、端面の端部が薄い凸状の形状となる。これに対して、図４（ａ）に示すように、本実施の形態における積層セラミックコンデンサ１０は、積層体１２に本実施の形態における外部電極用ペーストを用いて第１の外部電極３０ａが形成されており、第１の外部電極３０ａは、積層体１２の端面の概ね全体において平坦な形状となり、上述したような凸状の形状となることが抑制される。第２の外部電極３０ｂも同様に平坦な形状に形成される。したがって、本実施の形態における外部電極用ペーストを用いて外部電極３０を形成した積層セラミックコンデンサ１０は、小型化することができる。また、同じサイズで比較した場合には、外部電極３０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。

[0042] なお、本実施の形態における外部電極用ペーストを積層体１２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。

[0043] 上記の通り、本実施の形態における外部電極用ペーストを用いることにより、乾燥膜の強度を向上しつつ乾燥膜を平坦化することができる。これにより、乾燥膜を平坦化及び薄膜化した場合でも強度の低下を抑制しつつ電子部品を小型化することができる。

[0044] また、上記外部電極用ペーストにおいて、ガラス粉末のＢＥＴ比表面積（

ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ）が０．３８m^2／ｇ以上であることが好ましい。この場合、ガラス粉末を球形と仮定した場合の粒径を小さくすることができるため、外部電極用ペーストの乾燥時における対流によってガラス粉末が外部電極用ペースト内でさらに密に充填される。よって、乾燥膜における空隙割合をさらに減少させて乾燥膜の強度をさらに向上させることができる。

[0045] また、上記外部電極用ペーストにおいて、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により得られるＣｕ粉末のＤ５０＿Ｃｕが３．０μｍ以下であることが好ましい。この場合、Ｃｕ粉末のＤ５０＿Ｃｕを小さくすることができるため、外部電極用ペーストの乾燥時における対流によってＣｕ粉末が外部電極用ペースト内でさらに密に充填される。よって、乾燥膜における空隙割合をさらに減少させて乾燥膜の強度をさらに向上させることができる。

[0046] また、上記外部電極用ペーストにおいて、溶剤以外の不揮発成分に対するＣｕ粉末及びガラス粉末の割合（（Ｃｕ粉末の体積及びガラス粉末の体積）／（溶剤以外の不揮発成分の体積））が５０体積％以上７０体積％以下であることが好ましい。この場合、外部電極用ペーストを乾燥した後の乾燥膜においてしわの発生などの形状不良を抑制することができるため乾燥膜の強度をさらに向上させることができる。

[0047] なお、前記割合が７０体積％を超えると、外部電極用ペーストの乾燥時において乾燥膜にしわが発生して強度が低下する。また、前記割合が５０体積％未満であると、Ｃｕ粉末及びガラス粉末にアクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂が吸着して形成される網目鎖が減少する。よって、網目が大きくなり架橋密度が低くなることにより乾燥膜の強度が低下する。

[0048] また、上記外部電極用ペーストにおいて、アクリル系樹脂とエチルセルロース系樹脂との重量比率が３：７～７：３であることが好ましい。この場合、外部電極用ペーストにおけるＣｕ粉末及びガラス粉末の偏析を抑制することができるため、外部電極用ペーストを用いた乾燥膜において応力集中を抑制することができる。よって、乾燥膜の強度を向上させることができる。

[0049] ２．実験例

次に、実験例を具体的に説明する。実験例として、実験例１及び実験例２を行った。実験例１では、アクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂との重量比率を変化させつつ、溶剤以外の不揮発成分に対するＣｕ粉末及びガラス粉末の割合を変化させた。実験例２では、アクリル系樹脂とエチルセルロース系樹脂との重量比率を５：５とし、かつ、溶剤以外の不揮発成分に対するＣｕ粉末及びガラス粉末の割合を６０体積％とした状態で、Ｃｕ粉末のＤ５０＿Ｃｕ（ＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｃｕ））を変化させつつガラス粉末のＤ５０＿Ｇｌａｓｓ（ＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ））を変化させた。

[0050] また、実験例では、長さ方向ｚのＬ寸法が０．６ｍｍであり、幅方向ｙのＷ寸法が０．３ｍｍであり、高さ方向ｘのＴ寸法が０．３ｍｍである積層体を用いた。

[0051] （１）実験例１

実験例１について以下に説明する。

[0052] Ａ．試料の作製

アクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂と、Ｃｕ粉末と、ガラス粉末と、溶剤と、を準備した。Ｃｕ粉末のＤ５０＿Ｃｕは０．３μｍであった。ガラス粉末のＤ５０＿Ｇｌａｓｓは０．５７μｍであった。さらに、アクリル系樹脂（表１中ＡＣ）とエチルセルロース系樹脂（表１中ＥＣ）との重量比率（表１中、ＡＣ：ＥＣ）が１：９、２：８、３：７、４：６、５：５、６：４、７：３、８：２、９：１となるように変化させ、かつ、溶剤以外の不揮発成分に対するＣｕ粉末及びガラス粉末の割合（（Ｃｕ粉末の体積及びガラス粉末の体積）／（溶剤以外の不揮発成分の体積））が４５体積％、５０体積％、５５体積％、６０体積％、６５体積％、７０体積％、７５体積％となるように変化させたものをそれぞれ準備した。また、Ｃｕ粉末とガラス粉末との重量比率は５０：５とした。アクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂と、Ｃｕ粉末と、ガラス粉末と、溶剤と、を混合したもののうち溶剤は３５重量％とした。アクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂と、Ｃｕ

粉末と、ガラス粉末と、溶剤と、をプラネタリーミキサーで混合した後、三本ロールミルで分散させて混錬し、外部電極用ペーストの試料を作製した。準備した試料は後述の表１に示す６３種類であった。

[0053] Ｂ．試料の評価

（乾燥膜強度試験）

準備した各試料に積層体の一部を浸漬した後、試料が塗布された積層体を引き上げた。各試料が塗布された積層体を１５０℃の温度で１０分間乾燥させた。各試料について１００個の積層体を用いた。乾燥後の各積層体に対してＭＲＶ－ＭＩＮＩ－Ｍ（株式会社ウエステック社製）を用いて振動数５０Ｈｚで１分間、２５℃の温度で振動を与えた。金属顕微鏡により各積層体を観察し、乾燥膜における欠け及び剥がれ等の不良を観察した。欠け及び剥がれ等が存在しなかったものを良品「〇」、存在したものを不良品「×」として判定した。

[0054] 表１は、各試料における判定結果を示す。

[0055]

[表1]

		溶剤以外の不揮発成分に対するCu粉末及びガラス粉末の割合（体積%）										
		45	50	55	60	65	70	75				
AC:CE	1:9	×	×	×	×	×	×	×				
	2:8	×	×	×	×	×	×	×				
	3:7	×	○	○	○	○	○	×				
	4:6	×	○	○	○	○	○	×				
	5:5	×	○	○	○	○	○	×				
	6:4	×	○	○	○	○	○	×				
	7:3	×	○	○	○	○	○	×				
	8:2	×	×	×	×	×	×	×				
	9:1	×	×	×	×	×	×	×				

[0056] C．結果

溶剤以外の不揮発成分に対するＣｕ粉末及びガラス粉末の割合が４５体積％、７５％体積％の場合は判定結果が「×」であった。よって、溶剤以外の不揮発成分に対するＣｕ粉末及びガラス粉末の割合が４５体積％より大きく７５％体積％未満であることが好ましい。より好ましくは、前記割合が５０

体積％以上７０体積％以下である。

[0057] また、アクリル系樹脂とエチルセルロース系樹脂との重量比率が、１：９の場合、２：８の場合、８：２の場合、９：１の場合は判定結果が「×」であった。よって、アクリル系樹脂とエチルセルロース系樹脂との重量比率の和を１０とすると、アクリル系樹脂が２を超え８未満であり、エチルセルロース系樹脂が８未満であり２を超える範囲が好ましい。より好ましくは、前記重量比率が３：７～７：３である。

[0058] （２）実験例２

実験例２について以下に説明する。

[0059] Ａ．試料の作製

アクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂と、Ｃｕ粉末と、ガラス粉末と、溶剤と、を準備した。Ｃｕ粉末としては、Ｄ５０＿Ｃｕ及びＳＳＡ＿Ｃｕが、０．１μｍ及び８．０m^2／ｇ、０．１５μｍ及び５．４m^2／ｇ、０．３２μｍ及び２．７m^2／ｇ、０．７５μｍ及び１．１m^2／ｇ、１．５μｍ及び０．５３m^2／ｇ、３．０μｍ及び０．２７m^2／ｇ、３．１μｍ及び０．２５m^2／ｇのものをそれぞれ準備した。また、ガラス粉末としては、Ｄ５０＿Ｇｌａｓｓ及びＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓが、０．２１μｍ及び４７．０m^2／ｇ、０．３２μｍ及び３１．０m^2／ｇ、１．２μｍ及び８．２m^2／ｇ、４．６μｍ及び０．５８m^2／ｇ、０．５７μｍ及び１２．０m^2／ｇ、４．６μｍ及び０．５８m^2／ｇ、５．５μｍ及び０．３８m^2／ｇ、６．１μｍ及び０．３２m^2／ｇのものをそれぞれ準備した。本実験例におけるガラス粉末は球形状とは異なる粉末が多数のため、本明細書中のガラス粉末のＤ５０＿Ｇｌａｓｓとは球相当径であり、具体的にはレーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定された粉体の粒度分布において累積頻度が５０％のときの粒径をいう。

[0060] これらのＣｕ粉末とガラス粉末との組み合わせとして表２に示すＮｏ１～Ｎｏ１８までの試料を準備した。各試料において、アクリル系樹脂とエチルセルロース系樹脂との重量比率は５：５とし、溶剤以外の不揮発成分に対するＣｕ粉末及びガラス粉末の割合は６０体積％とした。各試料について、ア

クリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂と、Ｃｕ粉末と、ガラス粉末と、溶剤と、がそれぞれ５重量％、５０重量％、５重量％、４０重量％となるように配合し、プラネタリーミキサーで混合した後、三本ロールミルで分散させて混錬し、外部電極用ペーストの試料を作製した。

[0061] Ｂ．試料の評価

試料の評価方法は実験例１と同様である。

[0062] 表２は、各試料における判定結果を示す。

[0063]

[表2]

	Cu粉末		ガラス粉末		SSA_Glass／SSA_Cu	乾燥膜強度
	D50_Cu(μm)	SSA_Cu(m^2／g)	D50_Glass(μm)	SSA_Glass(m^2／g)		
No1	0.1	8.0	0.21	47.0	5.8	○
No2	0.15	5.4	0.32	31.0	5.7	○
No3	0.15	5.4	1.2	8.2	1.5	○
No4	0.15	5.4	4.6	0.58	0.11	○
No5	0.32	2.7	0.57	12.0	4.4	○
No6	0.32	2.7	4.6	0.58	0.21	○
No7	0.75	1.1	5.5	0.38	0.35	○
No8	1.5	0.53	4.6	0.58	1.1	○
No9	3.0	0.27	5.5	0.38	1.4	○
No10	0.1	8.0	4.6	0.58	0.07	×
No11	0.15	5.4	0.21	47.0	8.7	×
No12	0.15	5.4	5.5	0.38	0.07	×
No13	0.15	5.4	6.1	0.32	0.06	×
No14	0.32	2.7	0.32	31.0	11.0	×
No15	0.32	2.7	6.1	0.32	0.12	×
No16	0.75	1.1	1.2	8.2	7.7	×
No17	1.5	0.53	1.2	8.2	15.0	×
No18	3.1	0.25	4.6	0.58	2.3	×

[0064] C．結果

Ｎｏ１～Ｎｏ９ついては判定結果が「〇」であった。Ｎｏ１～Ｎｏ９において、Ｃｕ粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｃｕ）に対するガラス粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ）の比（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ／ＳＳＡ＿Ｃｕ）が０．１１以上５．８以下であった。よって、ＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ）の比（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ／ＳＳＡ＿Ｃｕ）が０．１１以上５．８以下であることが好ましい。

[0065] また、Ｎｏ１～Ｎｏ９において、Ｃｕ粉末のＤ５０＿Ｃｕが３．０μｍ以下であった。よって、Ｃｕ粉末のＤ５０＿Ｃｕが３．０μｍ以下であることが好ましい。

[0066] また、Ｎｏ１～Ｎｏ９において、ガラス粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ）が０．３８m^2／ｇ以上であった。よって、ガラス粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ）が０．３８m^2／ｇ以上であることが好ましい。

[0067] 一方、Ｃｕ粉末のＤ５０＿Ｃｕが３．１μｍであり、３．０μｍ以下の範囲に含まれないＮｏ１８は判定結果が「×」であった。また、ガラス粉末のＳＳＡが０．３２m^2／ｇであり、０．３８m^2／ｇ以上の範囲に含まれないＮｏ１３、Ｎｏ１５の場合は判定結果が「×」であった。また、ＢＥＴ比表面積の比（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ／ＳＳＡ＿Ｃｕ）が０．１１以上５．８以下の範囲に含まれないＮｏ１０～Ｎｏ１４、Ｎｏ１６、Ｎｏ１７の場合は判定結果が「×」であった。

[0068] なお、以上のように、本発明の実施の形態は、前記記載で開示されているが、本発明は、これに限定されるものではない。

すなわち、本発明の技術的思想及び目的の範囲から逸脱することなく、以上説明した実施の形態に対し、機序、形状、材質、数量、位置又は配置等に関して、様々の変更を加えることができるものであり、それらは、本発明に含まれるものである。

[0069] ＜１＞

積層セラミック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

用ペーストであって、

少なくとも一部が共重合しているアクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂と、

Ｃｕ粉末と、

ガラス粉末と、

溶剤と、を含み、

前記Ｃｕ粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｃｕ）に対する前記ガラス粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ）の比（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ／ＳＳＡ＿Ｃｕ）が０．１１以上５．８以下である、外部電極用ペースト。

[0070] ＜２＞

前記ガラス粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ）が０．３８m^2／ｇ以上である、＜１＞に記載の外部電極用ペースト。

[0071] ＜３＞

レーザー回折散乱式粒度分布測定法により得られる前記Ｃｕ粉末のＤ５０＿Ｃｕが３．０μｍ以下である、＜１＞又は＜２＞に記載の外部電極用ペースト。

[0072] ＜４＞

前記溶剤以外の不揮発成分に対する前記Ｃｕ粉末及び前記ガラス粉末の割合が５０体積％以上７０体積％以下である、＜１＞乃至＜３＞のいずれかに記載の外部電極用ペースト。

[0073] ＜５＞

前記アクリル系樹脂と前記エチルセルロース系樹脂との重量比率が３：７～７：３である、＜１＞乃至＜４＞のいずれかに記載の外部電極用ペースト。

符号の説明

[0074] １０ ：積層セラミックコンデンサ

１２ ：積層体

１２ａ ：第１の主面

１２ｂ　：第２の主面
１２ｃ　：第１の側面
１２ｄ　：第２の側面
１２ｅ　：第１の端面
１２ｆ　：第２の端面
１４　：セラミック層
１６　：内部電極層
１６ａ　：第１の内部電極層
１６ｂ　：第２の内部電極層
３０　：外部電極
３０ａ　：第１の外部電極
３０ｂ　：第２の外部電極
３１　：外部電極用ペースト
３１ａ　：外部電極用ペースト
ｘ　：高さ方向
ｙ　：幅方向
ｚ　：長さ方向

請求の範囲

[請求項1] 積層セラミック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であって、

少なくとも一部が共重合しているアクリル系樹脂及びエチルセルロース系樹脂と、

Ｃｕ粉末と、

ガラス粉末と、

溶剤と、を含み、

前記Ｃｕ粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｃｕ）に対する前記ガラス粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ）の比（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ／ＳＳＡ＿Ｃｕ）が０．１１以上５．８以下である、外部電極用ペースト。

[請求項2] 前記ガラス粉末のＢＥＴ比表面積（ＳＳＡ＿Ｇｌａｓｓ）が０．３８m^2／ｇ以上である、請求項１に記載の外部電極用ペースト。

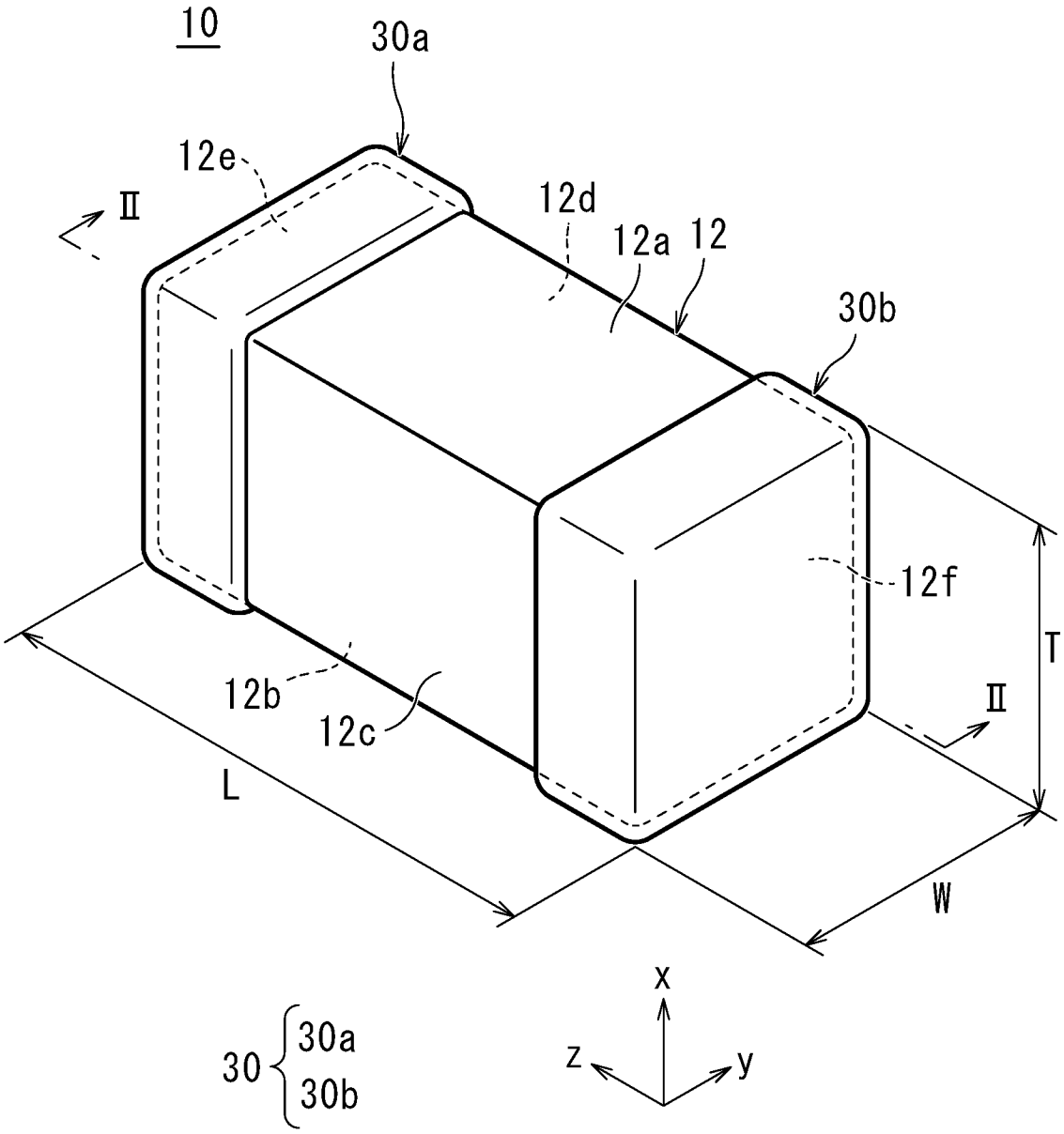
[請求項3] レーザー回折散乱式粒度分布測定法により得られる前記Ｃｕ粉末のＤ５０＿Ｃｕが３．０μｍ以下である、請求項１又は２に記載の外部電極用ペースト。

[請求項4] 前記溶剤以外の不揮発成分に対する前記Ｃｕ粉末及び前記ガラス粉末の割合が５０体積％以上７０体積％以下である、請求項１乃至３のいずれかに記載の外部電極用ペースト。

[請求項5] 前記アクリル系樹脂と前記エチルセルロース系樹脂との重量比率が３：７～７：３である、請求項１乃至４のいずれかに記載の外部電極用ペースト。

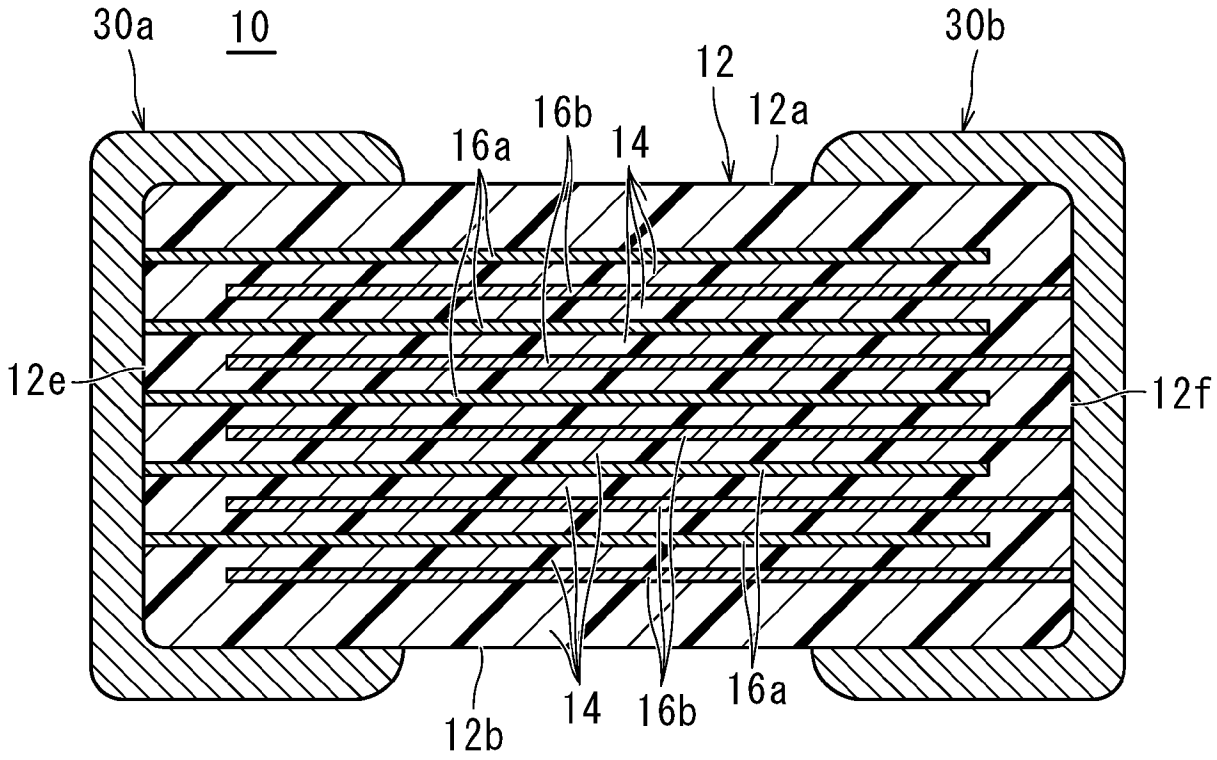
[図1]

図 1



[図2]

図２

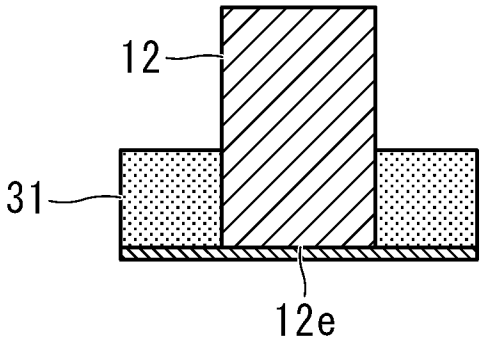


Ⅱ－Ⅱ断面図

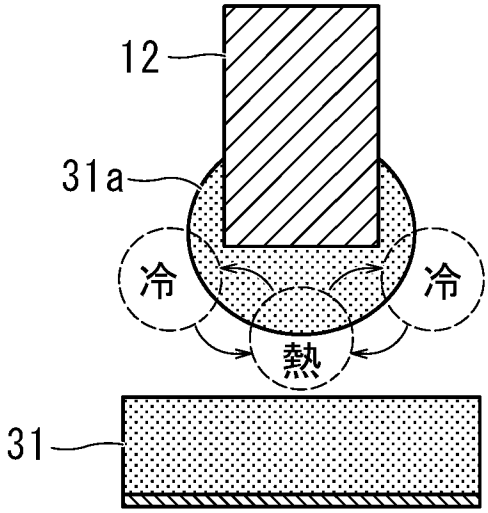
16{16a 16b 30{30a 30b

[図3]

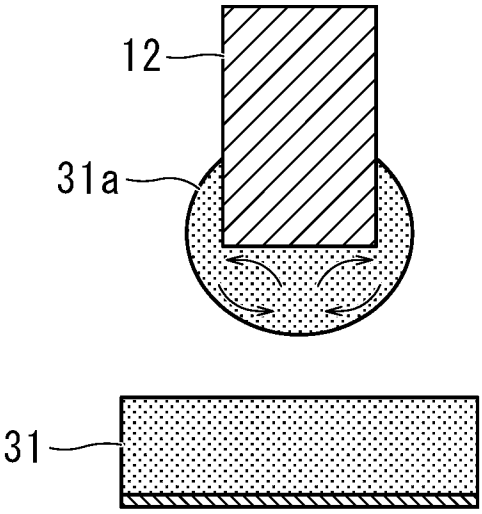
図３



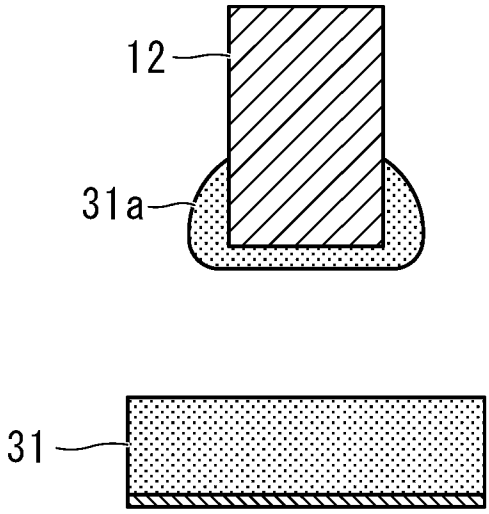
(a)



(b)



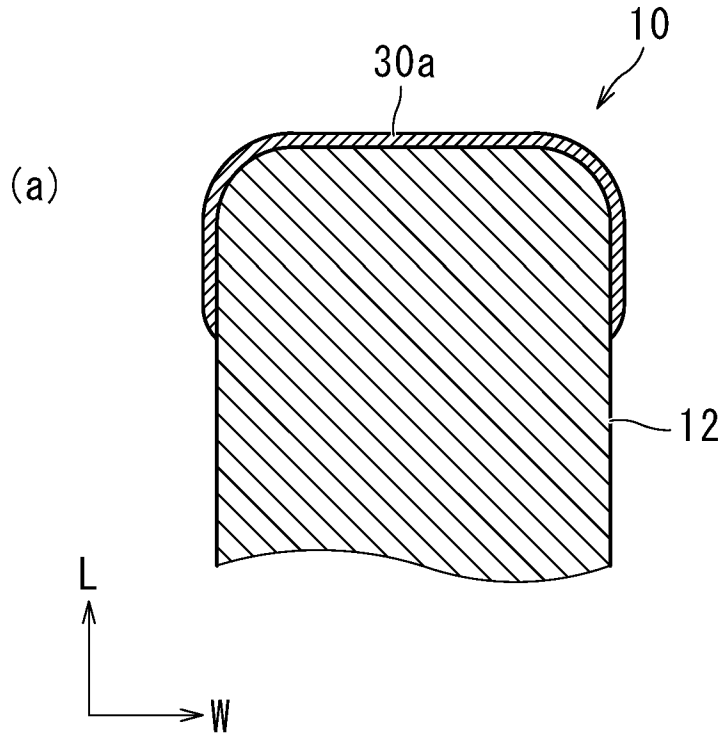
(c)

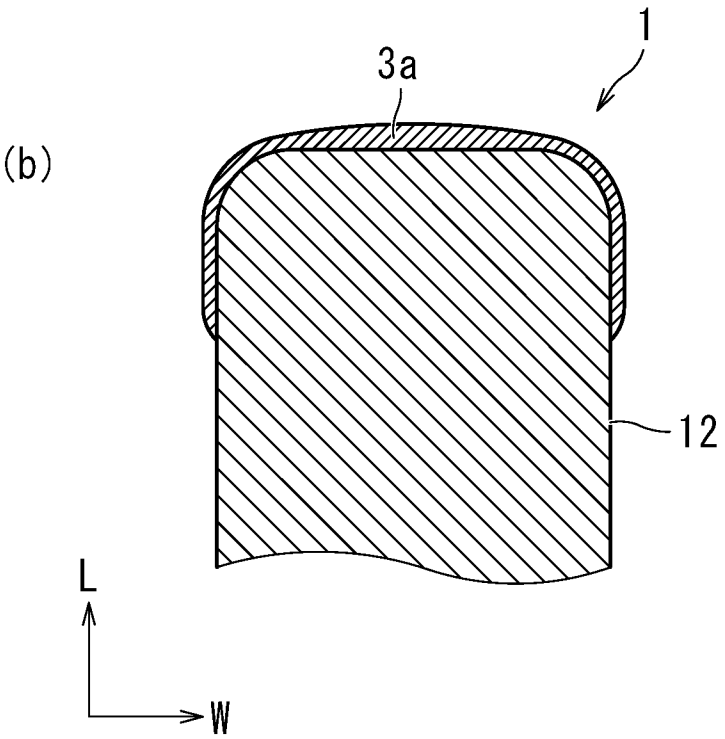


(d)

[図4]

図４





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/021031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G 4/30(2006.01)i; ***C08K 3/08***(2006.01)i; ***C08K 3/40***(2006.01)i; ***C08L 1/08***(2006.01)i; ***C08L 33/04***(2006.01)i
FI: H01G4/30 201G; H01G4/30 516; C08L33/04; C08L1/08; C08K3/08; C08K3/40

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)

H01G4/30; C08K3/08; C08K3/40; C08L1/08; C08L33/04

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
A	JP 2021-77750 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 20 May 2021 (2021-05-20) paragraphs [0007]-[0047], fig. 1-5	1-5
A	JP 2020-111682 A (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 27 July 2020 (2020-07-27) paragraph [0065]	1-5
A	WO 2020/040138 A1 (SHOEI CHEMICAL INC.) 27 February 2020 (2020-02-27) paragraph [0011]	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
09 August 2024	**20 August 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/021031

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-77750 A	20 May 2021	CN 112786309 A	
JP 2020-111682 A	27 July 2020	(Family: none)	
WO 2020/040138 A1	27 February 2020	CN 112602158 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/021031

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; C08K 3/08(2006.01)i; C08K 3/40(2006.01)i; C08L 1/08(2006.01)i; C08L 33/04(2006.01)i
FI: H01G4/30 201G; H01G4/30 516; C08L33/04; C08L1/08; C08K3/08; C08K3/40

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; C08K3/08; C08K3/40; C08L1/08; C08L33/04

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
A	JP 2021-77750 A (株式会社村田製作所) 20.05.2021 (2021-05-20) 段落 [0007] - [0047], 図1-5	1-5
A	JP 2020-111682 A (ＪＸ金属株式会社) 27.07.2020 (2020-07-27) 段落 [0065]	1-5
A	WO 2020/040138 A1 (昭栄化学工業株式会社) 27.02.2020 (2020-02-27) 段落 [0011]	1-5

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"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	国際調査報告の発送日
09.08.2024	20.08.2024

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）
上谷　奈那 5D 6298
電話番号 03-3581-1101 内線 3549

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/JP2024/021031

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-77750 A	20.05.2021	CN 112786309 A	
JP 2020-111682 A	27.07.2020	（ファミリーなし）	
WO 2020/040138 A1	27.02.2020	CN 112602158 A	