

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-171435

(P2010-171435A)

(43) 公開日 平成22年8月5日(2010.8.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 G 4/12 (2006.01)	HO 1 G 4/12 3 6 1	5 E 0 0 1
HO 1 G 4/30 (2006.01)	HO 1 G 4/30 3 0 1 C	5 E 0 8 2
HO 1 B 1/22 (2006.01)	HO 1 B 1/22 A	5 G 3 0 1

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2010-44413 (P2010-44413)	(71) 出願人	000003067
(22) 出願日	平成22年3月1日 (2010.3.1)		T D K株式会社
(62) 分割の表示	特願2005-270857 (P2005-270857)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
	の分割	(74) 代理人	100097180
原出願日	平成17年9月16日 (2005.9.16)		弁理士 前田 均
		(74) 代理人	100110917
			弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	三浦 秀一
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T
			D K - E P C株式会社内
		(72) 発明者	小田 和彦
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T
			D K - E P C株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ペースト、積層セラミック電子部品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】ショート不良率が低く、高い耐電圧を有し、デラミネーションが防止された積層セラミック電子部品を提供すること。

【解決手段】導電性ペーストを用いて形成される内部電極層と、誘電体層とを有する積層セラミック電子部品であって、導電性ペーストが、導電性粉末と有機ビヒクルとを含み、有機ビヒクル中の有機バインダが、エチルセルロースを主成分とし、有機ビヒクル中の溶剤が、イソボニルブチレートおよび/またはイソボニルイソブチレートと、ターピネオールとを含有し、ターピネオールの含有量が、溶剤全体100重量%に対して、0重量%超20重量%以下である積層セラミック電子部品。あるいは、溶剤がイソボニルプロピオネートとターピネオールとを含有する場合、ターピネオールの含有量が、溶剤全体100重量%に対して、0重量%超10重量%以下である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性ペーストを用いて形成される内部電極層と、誘電体層と、を有する積層セラミック電子部品であって、

前記導電性ペーストが、導電性粉末と、有機ビヒクルとを含み、

前記有機ビヒクル中の有機バインダが、エチルセルロースを主成分とし、

前記有機ビヒクル中の溶剤が、イソボニルブチレートおよびイソボニルイソブチレートから選択される 1 種以上と、ターピネオールと、を含有し、

前記溶剤中における、前記ターピネオールの含有量が、前記溶剤全体 100 重量%に対して、0 重量%より多く、20 重量%以下であることを特徴とする積層セラミック電子部品。

10

【請求項 2】

導電性ペーストを用いて形成される内部電極層と、誘電体層と、を有する積層セラミック電子部品であって、

前記導電性ペーストが、導電性粉末と、有機ビヒクルとを含み、

前記有機ビヒクル中の有機バインダが、エチルセルロースを主成分とし、

前記有機ビヒクル中の溶剤が、イソボニルプロピオネートと、ターピネオールと、を含有し、

前記溶剤中における、前記ターピネオールの含有量が、前記溶剤全体 100 重量%に対して、0 重量%より多く、10 重量%以下であることを特徴とする積層セラミック電子部品。

20

【請求項 3】

前記有機ビヒクル中の溶剤が、前記導電性粉末 100 重量部に対して 50 ~ 200 重量部含有されている請求項 1 または 2 に記載の積層セラミック電子部品。

【請求項 4】

前記有機ビヒクル中の有機バインダが、前記導電性粉末 100 重量部に対して 1 ~ 10 重量部含有されている請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の積層セラミック電子部品。

【請求項 5】

前記導電性粉末が、Ni または Ni 合金を主成分とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の積層セラミック電子部品。

30

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の積層セラミック電子部品を製造する方法であって、

ブチラール樹脂を含む厚さ 5 μm 以下のセラミックグリーンシートと、前記導電性ペーストを用いて所定パターンで形成される電極層とを、交互に複数重ねたグリーンセラミック積層体を形成する工程と、

前記グリーンセラミック積層体を焼成する工程と、を有する積層セラミック電子部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、積層セラミック電子部品の内部電極を形成するために用いる導電性ペーストと、該ペーストを用いて製造された積層セラミック電子部品と、該電子部品の製造方法とに、関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の軽薄短小化が進んできている。これに伴い、その電子機器に使用される積層セラミック電子部品においても、より一層の小型化・高容量化が進められている。

【0003】

積層セラミック電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサを小型化・高容量化するために最も効果的な方法は、内部電極と誘電体層を双方ともに可能な限り薄くし（薄

50

層化)、かつそれらを可能な限り多く積層する(多層化)ことである。

【0004】

積層セラミックコンデンサは、チタン酸バリウムなどに代表されるセラミック粉末とバインダを主成分とするセラミックグリーンシートに、内部電極形成用の導電性ペーストを所定パターンで印刷して積層した後、同時焼成して一体焼結させ、最後に外部電極を形成して製造される。

【0005】

内部電極形成用の導電性ペーストとしては、有機バインダを溶剤に溶解させた有機ビヒクル中に導電性粉末を分散させたものが用いられる。有機ビヒクル中の有機バインダとしては、たとえばエチルセルロースなどが使用され、有機ビヒクル中の溶剤としては、ターピネオールなどが使用されてきた。

10

【0006】

しかしながら、ターピネオールを溶剤に使用した導電性ペーストをセラミックグリーンシート上に印刷すると、にじみ等の問題を発生することがあり、きちんとした所定膜厚の薄層化された電極パターンを形成することができなかった。

【0007】

また、ターピネオールを溶剤に使用した導電性ペーストを、ブチラール樹脂を有機バインダとしたセラミックグリーンシートと組み合わせて使用した場合に、導電性ペースト中の溶剤がセラミックグリーンシート中の有機バインダを膨潤または溶解させる、いわゆる「シートアタック」現象が生じる。

20

【0008】

こうしたシートアタック現象は、セラミックグリーンシートの厚みが比較的厚いうちは実用上問題とならない。しかしながら、セラミックグリーンシートの厚みが、たとえば5 μ m以下と薄い場合にシートアタック現象が生じると、導電性ペーストを印刷後にセラミックグリーンシートをPETフィルムなどのキャリアシートから剥離する際に、セラミックグリーンシートが剥がれにくくなる。セラミックグリーンシートが剥がれにくくなると、この影響を受けてセラミックグリーンシートにしわや穴、亀裂などが発生し、積層工程で正常な積層体が得られない。正常な積層体が得られないと、最終物たる積層セラミック電子部品に、ショート不良、耐電圧不良(IR劣化)や、誘電体層と内部電極層との間に層間剥離現象(デラミネーション)が発生し、歩留まりの低下を招いていた。

30

【0009】

そこで近年、このシートアタック現象を改善するための方策がいくつか提案されている。たとえば、特許文献1, 2では、内部電極を形成するための導電性ペースト用の溶剤として、ブチラールとの相溶性が比較的低い溶剤を使用することが提案されている。具体的には、特許文献1ではジヒドロターピネオールを用いた導電性ペーストが、特許文献2ではジヒドロターピニルアセテートを用いた導電性ペーストがそれぞれ提案されている。

【0010】

しかしながら、これらジヒドロターピネオールやジヒドロターピニルアセテートを溶剤に用いても、少なからずシートアタック現象が起こってしまい、結果として、セラミックグリーンシートの厚みバラツキが発生していた。そして、この厚みバラツキに起因して、ショート不良、耐電圧不良(IR劣化)が悪化し、さらには、デラミネーションが発生してしまうという問題があった。そのため、こうした従来の導電性ペーストでは、積層セラミックコンデンサの更なる小型化・高容量化に限界があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平9-17687号公報

【特許文献2】特許2976268号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、積層セラミック電子部品の内部電極を形成するために用いられ、セラミックグリーンシートの厚みを薄層化した場合においても、シートアタックを有効に防止することができる導電性ペーストと、この導電性ペーストを用いて製造され、ショート不良率が低く、高い耐電圧を有し、しかも層間剥離現象（デラミネーション）が有効に防止された積層セラミック電子部品と、該電子部品の製造方法と、を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

本発明者等は、導電性ペースト中に含有させる溶剤として、特定の溶剤を使用することで、導電性ペースト中にバインダとして含有されるエチルセルロースを良好に溶解しつつ、しかも、セラミックグリーンシートの厚みを薄層化した場合においても、シートアタックを有効に防止することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。さらに、この特定の溶剤を用いることで、副次的効果として、所定量のターピネオールと混合した状態で使用した場合においても、シートアタックの防止効果が十分に発揮されることも見出した。

【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明によれば、積層セラミック電子部品の内部電極を形成するために用いる導電性ペーストであって、

導電性粉末と、有機ビヒクルとを含み、

前記有機ビヒクル中の有機バインダが、エチルセルロースを主成分とし、

前記有機ビヒクル中の溶剤が、イソボニルプロピオネート、イソボニルブチレートおよびイソボニルイソブチレートから選択される１種以上を主成分とすることを特徴とする導電性ペーストが提供される。

【 0 0 1 5 】

好ましくは、前記有機ビヒクル中の溶剤は、前記導電性粉末 100 重量部に対して 50 ~ 200 重量部含有されている。

【 0 0 1 6 】

好ましくは、前記有機ビヒクル中の有機バインダが、前記導電性粉末 100 重量部に対して 1 ~ 10 重量部含有される。

【 0 0 1 7 】

本発明に係る導電性ペーストにおいて、前記導電性粉末としては、セラミックグリーンシートと共に同時焼成する際の焼成温度や雰囲気能耐得るものであればよい。例えば積層セラミック電子部品が積層セラミックコンデンサである場合、Ag、Pd、Ni等の単体あるいはこれらの混合物、合金の粉末を用いることができ、特にNiまたはNi合金を主成分とすることが好ましい。積層セラミック電子部品が多層セラミック基板である場合、Ag、Pd、Cu等の単体あるいはこれらの混合物、合金の粉末を用いることができる。

【 0 0 1 8 】

好ましくは、前記有機ビヒクル中の溶剤が、イソボニルブチレートおよびイソボニルイソブチレートから選択される１種以上と、ターピネオールと、を含有し、前記溶剤中における、前記ターピネオールの含有量が、前記溶剤全体 100 重量%に対して、0 重量%より多く、20 重量%以下である。

【 0 0 1 9 】

あるいは、前記有機ビヒクル中の溶剤が、イソボニルプロピオネートと、ターピネオールと、を含有し、前記溶剤中における、前記ターピネオールの含有量が、前記溶剤全体 100 重量%に対して、0 重量%より多く、10 重量%以下であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明に係る導電性ペーストには、必要に応じて可塑剤や分散剤等の添加剤を含有していてもよい。

【 0 0 2 1 】

また、本発明によれば、ブチラール樹脂を含む厚さ5 μm 以下のセラミックグリーンシートと、上記いずれかの導電性ペーストを用いて所定パターンで形成される電極層とを、交互に複数重ねたグリーンセラミック積層体を用いて製造され、

内部電極層と、厚さ3 μm 以下の誘電体層と、を有する積層セラミック電子部品が提供される。

【0022】

さらに、本発明によれば、ブチラール樹脂を含む厚さ5 μm 以下のセラミックグリーンシートと、上記いずれかの導電性ペーストを用いて所定パターンで形成される電極層とを、交互に複数重ねたグリーンセラミック積層体を焼成する積層セラミック電子部品の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0023】

本発明において、導電性ペーストの溶剤に用いるイソボニルプロピオネート、イソボニルブチレートおよびイソボニルイソブチレートは、セラミックグリーンシートに有機バインダとして含まれるブチラール樹脂を溶解または膨潤させない（非相溶）。このため、これらの溶剤を用いた導電性ペーストを使用することにより、シートアタックを有効に防止することができる。このため、セラミックグリーンシートの厚みを、たとえば5 μm 以下と薄層化した場合でも、導電性ペーストを印刷後にセラミックグリーンシートをPETフィルムなどのキャリアシートから剥離するに際して、セラミックグリーンシートの剥離性が向上し、セラミックグリーンシートにしわや穴、亀裂などが発生することを効果的に抑制できる。すなわち、セラミックグリーンシートを今まで以上に薄層化しても、シートアタック現象が発生することはない。その結果、厚みが5 μm 以下と極めて薄いセラミックグリーンシートを適用しても正常な積層体を得られ、最終物たる積層セラミック電子部品に、ショート不良、耐電圧不良（IR劣化）や、誘電体層と内部電極層との間に層間剥離現象（デラミネーション）を発生させるおそれが少なくなる。

【0024】

さらに、イソボニルプロピオネート、イソボニルブチレートおよびイソボニルイソブチレートは、セラミックグリーンシートに有機バインダとして含まれるブチラール樹脂との相溶性が極めて低いという性質を有する。このため、ブチラール樹脂との相溶性が高い溶剤の一例としてのターピネオールと組み合わせ使用した場合においても、ターピネオールの含有量が所定量以下（たとえば、イソボニルプロピオネートを使用した場合には10重量%以下、イソボニルブチレートまたはイソボニルイソブチレートを使用した場合には20重量%以下）であれば、上述したようなシートアタックの防止効果を十分に発揮できる。このため、これらイソボニルプロピオネート、イソボニルブチレートおよびイソボニルイソブチレートを溶剤として使用する製品を、ターピネオールを溶剤として使用する製品と同じ製造設備を使用して製造した場合においても、ターピネオールの混入によるシートアタックの問題が発生しないため、製造設備を共有することができ、その結果、製造コストの低減が期待できる。

【0025】

さらに、ターピネオールは、導電性ペースト用のバインダとして使用されるエチルセルロースとの相溶性が高い。このため、導電性ペースト中に、所定量のターピネオールを添加することにより、導電性ペーストの安定性が向上する（たとえば、経時変化が低減する）という性質を有する。このため、本発明では、イソボニルプロピオネートを使用した場合には、ターピネオールを10重量%以下の範囲で、また、イソボニルブチレートまたはイソボニルイソブチレートをを使用した場合には、ターピネオールを20重量%以下の範囲で、含有させることにより、シートアタック防止効果に加えて、導電性ペーストの安定性の向上効果を得ることもできる。

【0026】

以上のことから、本発明の導電性ペーストは、最終物たる積層セラミック電子部品の小型化・高容量化に極めて有益である。

10

20

30

40

50

すなわち、本発明によれば、積層セラミック電子部品の内部電極を形成するために用いられ、シートアタックを生じない導電性ペーストと、この導電性ペーストを用いて製造され、ショート不良率が低く、高い耐電圧を有し、しかもデラミネーションが有効に防止された積層セラミック電子部品と、該積層セラミック電子部の製造方法と、を提供することができる。

【0027】

積層セラミック電子部品としては、特に限定されないが、積層セラミックコンデンサ、積層セラミックインダクタ、積層セラミックLC部品、多層セラミック基板等が例示される。

【図面の簡単な説明】

10

【0028】

【図1】図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図である。

【図2】図2(A)、図2(B)はイソポニルプロピオネートとセラミックグリーンシートとの相溶性を示す顕微鏡写真である。

【図3】図3(A)～図3(C)はイソポニルイソブチレートとセラミックグリーンシートとの相溶性を示す顕微鏡写真である。

【図4】図4(A)はターピネオールとセラミックグリーンシートとの相溶性を示す顕微鏡写真、図4(B)はジヒドロターピネオールとセラミックグリーンシートとの相溶性を示す顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

20

【0029】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

【0030】

本実施形態では、積層セラミック電子部品として、積層セラミックコンデンサを例示して説明する。

【0031】

積層セラミックコンデンサ

図1に示すように、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサ1は、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された構成のコンデンサ素体10を有する。このコンデンサ素体10の両側端部には、素体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する一対の外部電極4,4が形成してある。内部電極層3は、各側端面がコンデンサ素体10の対向する2端部の表面に交互に露出するように積層してある。一対の外部電極4,4は、コンデンサ素体10の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層3の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

30

【0032】

コンデンサ素体10の外形や寸法には特に制限はなく、用途に応じて適宜設定することができ、通常、外形はほぼ直方体形状とし、寸法は通常、縦(0.4～5.6mm)×横(0.2～5.0mm)×高さ(0.2～1.9mm)程度とすることができる。

【0033】

誘電体層2は、後述するセラミックグリーンシートを焼成して形成され、その材質は、特に限定されず、たとえばチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムおよび/またはチタン酸バリウムなどの誘電体材料で構成される。誘電体層2の厚みは、本実施形態では、好ましくは3μm以下、より好ましくは2μm以下に薄層化されている。

40

【0034】

内部電極層3は、後述する所定パターンの導電性ペーストを焼成して形成される。内部電極層3の厚さは、好ましくは2μm以下、より好ましくは1μm以下に薄層化されている。

【0035】

外部電極4の材質は、通常、銅や銅合金、ニッケルやニッケル合金などが用いられるが、銀や銀とパラジウムの合金なども使用することができる。外部電極4の厚みも特に限定

50

されないが、通常10～50 μm程度である。

【0036】

積層セラミックコンデンサの製造方法

次に、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ1の製造方法の一例を説明する。

【0037】

誘電体ペーストの準備

(1)まず、焼成後に図1に示す誘電体層2を構成することになるセラミックグリーンシートを製造するために、誘電体ペーストを準備する。

本実施形態では、誘電体ペーストは、セラミック粉体(誘電体原料)と有機ビヒクルとを混練して得られる有機溶剤系ペーストで構成される。

10

【0038】

セラミック粉体としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、混合して用いることができる。セラミック粉体は、通常、平均粒子径が0.4 μm以下、好ましくは0.1～3.0 μm程度の粉体として用いられる。なお、きわめて薄いセラミックグリーンシートを形成するためには、セラミックグリーンシート厚みよりも細かい粉体を使用することが望ましい。

【0039】

有機ビヒクルに用いられる有機バインダは、本実施形態ではポリビニルブチラールが用いられる。そのポリビニルブチラールの重合度は、好ましくは300～2400、より好ましくは500～2000である。また、樹脂のブチラール化度は、好ましくは50～81.6%、より好ましくは63～80%であり、その残留アセチル基量は、好ましくは6%未満、より好ましくは3%以下である。

20

【0040】

有機ビヒクルに用いられる有機溶剤も、特に限定されるものではなく、ターピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエンなどが用いられる。

【0041】

誘電体ペースト中の各成分の含有量は、特に限定されるものではなく、たとえば、約1～約50重量%の溶剤を含むように、誘電体ペーストを調製することができる。

【0042】

誘電体ペースト中には、必要に応じて、各種分散剤、可塑剤、誘電体、副成分化合物、ガラスフリット、絶縁体などから選択される添加物が含有されていてもよい。誘電体ペースト中に、これらの添加物を添加する場合には、総含有量を、約10重量%以下にすることが望ましい。

30

【0043】

本実施形態では、有機ビヒクル中の有機バインダにポリビニルブチラールを用いるので、この場合の可塑剤の含有量は、バインダ100重量部に対して、約25～約100重量部であることが好ましい。

【0044】

セラミックグリーンシートの形成

(2)次に、この誘電体ペーストを用いて、ドクターブレード法などにより、キャリアシート上に、好ましくは0.5～30 μm、より好ましくは0.5～10 μm、さらに好ましくは0.5～5 μm程度の厚みで、セラミックグリーンシートを形成する。セラミックグリーンシートは、焼成後に図1に示す誘電体層2となる。

40

【0045】

キャリアシートとしては、たとえばPETフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、シリコンなどがコーティングしてあるものが好ましい。キャリアシートの厚みは、特に限定されないが、好ましくは5～100 μmである。

【0046】

セラミックグリーンシートは、キャリアシートに形成された後に乾燥される。セラミックグリーンシートの乾燥温度は、好ましくは50～100 であり、乾燥時間は、好まし

50

くは 1 ~ 20 分である。

【0047】

乾燥後のセラミックグリーンシートの厚みは、乾燥前に比較して、5 ~ 25 %の厚みに収縮する。本実施形態では、乾燥後のセラミックグリーンシートの厚みが、5 μm 以下、好ましくは3 μm 以下、より好ましくは1.5 μm 以下となるように形成する。近年望まれている薄層化の要求に応えるためである。

【0048】

電極層の形成

(3)次に、キャリアシート上に形成されたセラミックグリーンシートの表面に、焼成後に図1に示す内部電極層3となる所定パターンの電極層(内部電極パターン)を形成する。

10

【0049】

電極層の厚さは、2 μm 以下、好ましくは0.5 ~ 1.5 μm である。電極層の厚さが厚すぎると、積層数を減少せざるをえなくなり取得容量が少なくなり、高容量化しにくくなる。一方、厚みが薄すぎると均一に形成することが困難であり、電極途切れが発生しやすくなる。

【0050】

電極層の厚さは、現状の技術では前記範囲の程度であるが、電極の途切れが生じない範囲で薄い方がより望ましい。

【0051】

電極層の形成方法は、層を均一に形成できる方法であれば特に限定されないが、本実施形態では、導電性ペーストを用いたスクリーン印刷法が用いられる。

20

【0052】

本実施形態で用いる導電性ペーストは、導電性粉末と有機ビヒクルとを含有する。

【0053】

導電性粉末としては、特に限定されないが、Cu、Niおよびこれらの合金から選ばれた少なくとも1種で構成してあることが好ましく、より好ましくはNiまたはNi合金、さらにはこれらの混合物で構成される。

【0054】

NiまたはNi合金としては、Mn、Cr、CoおよびAlから選択される少なくとも1種の元素とNiとの合金が好ましく、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。なお、NiまたはNi合金中には、P、Fe、Mgなどの各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。

30

【0055】

このような導電性粉末は、球状、リン片状等、その形状に特に制限はなく、また、これらの形状のものが混合したものであってもよい。また、導電性粉末の粒子径は、通常、球状の場合、平均粒子径が0.5 μm 以下、好ましくは0.01 ~ 0.4 μm 程度のものを用いる。より一層確実に薄層化を実現するためである。

【0056】

導電性粉末は、導電性ペースト中に、好ましくは30 ~ 60重量%、より好ましくは40 ~ 50重量%含まれる。

40

【0057】

有機ビヒクルは、有機バインダと溶剤とを主成分として含有するものである。

【0058】

有機バインダは、本実施形態ではエチルセルロースを主成分とする。有機バインダ中のエチルセルロースの含有量は、95重量%以上であることが好ましく、より好ましくは100重量%である。ごく微量ではあるが、エチルセルロースと組み合わせて用いることが可能な樹脂としては、アクリル樹脂などがある。

【0059】

有機バインダは、導電性ペースト中に、導電性粉末100重量部に対して、好ましくは

50

1 ~ 10 重量部で含まれる。バインダ量が少なすぎると、印刷後の皮膜強度が低下する傾向にあり、多すぎると、焼成前の電極パターンの金属充填密度が低下し、焼成後に形成される内部電極の平滑性を維持することができない。

【0060】

溶剤は、イソボニルプロピオネート (isobornyl propionate)、イソボニルブチレート (isobornyl butyrate) およびイソボニルイソブチレート (isobornyl isobutyrate) から選択される1種以上を主成分とする。溶剤中における、これらの含有量は、イソボニルプロピオネートを使用する場合には、溶剤全体100重量%に対して、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%、さらに好ましくは100重量%である。あるいは、イソボニルブチレートまたはイソボニルイソブチレートを使用する場合には、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%、さらに好ましくは100重量%である。これらイソボニルプロピオネート、イソボニルブチレートおよびイソボニルイソブチレートの含有量を多くすることにより、シートアタックの防止効果を向上させることができる。

10

【0061】

これらイソボニルプロピオネート、イソボニルブチレートおよびイソボニルイソブチレートに加えて、他の溶剤を組み合わせる用いてもよい。組み合わせる用いることが可能な溶剤としては、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などがある。これら組み合わせる用いられる溶剤のなかでは、バインダとしてのエチルセルロースとの相溶性が高く、そのため、導電性ペーストを安定化させることができる (たとえば、経時変化を低減することができる) という理由より、特にターピネオールが好ましい。

20

【0062】

イソボニルプロピオネートと、ターピネオールと、を組み合わせる用いる場合においては、ターピネオールの添加量は、溶剤全体100重量%に対して、好ましくは0重量%より多く、10重量%以下、より好ましくは2重量%以上、8重量%以下とする。あるいは、イソボニルブチレートまたはイソボニルイソブチレートと、ターピネオールと、を組み合わせる用いる場合においては、ターピネオールの添加量は、溶剤全体100重量%に対して、好ましくは0重量%より多く、20重量%以下、より好ましくは4重量%以上、16重量%以下とする。

30

【0063】

本実施形態で用いるイソボニルプロピオネート、イソボニルブチレートおよびイソボニルイソブチレートは、セラミックグリーンシートに有機バインダとして含まれるブチラル樹脂との相溶性が極めて低いという性質を有する。このため、これらイソボニルプロピオネート、イソボニルブチレートおよびイソボニルイソブチレートを単独で用いた場合の他、ブチラル樹脂を溶解または膨潤させ易いという性質を有するターピネオールと組み合わせる用いた場合においても、ブチラル樹脂の溶解または膨潤を有効に防止することができる。すなわち、シートアタックを有効に防止することができる。

【0064】

溶剤は、導電性ペースト中に、導電性粉末100重量部に対して、好ましくは50 ~ 200重量部、より好ましくは80 ~ 100重量部で含まれる。溶剤量が少なすぎるとペースト粘度が高くなりすぎ、多すぎるとペースト粘度が低くなりすぎる不都合がある。

40

【0065】

有機ビヒクル中の上記有機バインダ及び溶剤の合計含有量は、95重量%以上であることが好ましく、より好ましくは100重量%である。ごく微量ではあるが、有機バインダ及び溶剤とともに有機ビヒクル中に含有させることが可能なものとしては、可塑剤、レベリング剤などがある。

【0066】

導電性ペースト中には、上記誘電体ペーストに含まれるセラミック粉体と同じセラミック粉体が共材として含まれていても良い。共材は、焼成過程において導電性粉末の焼結を

50

抑制する作用を奏する。セラミック粉体（共材）は、導電性ペースト中に、導電性粉末 100 重量部に対して、好ましくは 5 ~ 30 重量部で含まれる。共材量が少なすぎると、導電性粉末の焼結抑制効果が低下し、内部電極のライン性（連続性）が悪化し、見かけの誘電率が低下する。一方で、共材量が多すぎると、内部電極のライン性が悪化しやすくなり、見かけの誘電率も低下する傾向にある。

【0067】

接着性の改善のために、導電性ペーストには、可塑剤が含まれてもよい。可塑剤としては、フタル酸ベンジルブチル（BBP）などのフタル酸エステル、アジピン酸、燐酸エステル、グリコール類などが例示される。本実施形態では、好ましくは、アジピン酸ジオクチル（DOA）、フタル酸ブチルブチレングリコール（BPBG）、フタル酸ジドデシル（DDP）、フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ベンジルブチル（BBP）、フタル酸ジオクチル（DOP）、セバシン酸ジブチルなどが用いられる。中でも、フタル酸ジオクチル（DOP）が特に好ましい。可塑剤は、有機ビヒクル中の有機バインダ 100 重量部に対して、好ましくは 25 ~ 150 重量部、より好ましくは 25 ~ 100 重量部で含有される。可塑剤の添加により、そのペーストを用いて形成される電極層の接着力は高まり、電極層とセラミックグリーンシートとの接着力が向上する。このような効果を得るためには、可塑剤の添加量は、25 重量部以上が好ましい。ただし添加量が 150 重量部を越えると、そのペーストを用いて形成される電極層から過剰な可塑剤がしみ出すため好ましくない。

10

【0068】

導電性ペーストは、上記各成分を、ボールミルなどで混練し、スラリー化することにより得ることができる。

20

【0069】

グリーンチップの作製、焼成など

（4）次に、以上のような、所定パターンの電極用ペースト層が表面に形成されたセラミックグリーンシートを複数積層して、グリーンチップを作製し、脱バインダ工程、焼成工程、必要に応じて行われるアニール工程を経て形成された、焼結体で構成されるコンデンサ素体 10 に、外部電極用ペーストを印刷または転写して焼成し、外部電極 4, 4 を形成して、積層セラミックコンデンサ 1 が製造される。

30

【0070】

その他の実施形態

以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明は、上述した実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々に改変することができる。

【0071】

たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る積層セラミック電子部品として積層セラミックコンデンサを例示したが、本発明に係る積層セラミック電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、多層セラミック基板などにも適用できることは勿論である。

40

【実施例】

【0072】

以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

【0073】

実施例 1

まず、セラミックグリーンシートを形成するための誘電体ペーストを作製した。

【0074】

誘電体ペーストの作製

BaTiO₃ 系セラミック粉末と、有機バインダとしてのポリビニルブチラール（PVB）と、溶媒としてのメタノールを準備した。次に、セラミック粉末 100 重量部に

50

対して、10重量部の有機バインダと、150重量部の溶媒とをそれぞれ秤量し、ボールミルで混練し、スラリー化して誘電体ペーストを得た。

【0075】

セラミックグリーンシートの作製

PETフィルム上に上記誘電体ペーストをドクターブレード法によって、所定厚みで塗布し、乾燥することで、乾燥後の厚みが1 μ mのセラミックグリーンシートを形成した。

【0076】

溶剤とセラミックグリーンシートとの相溶性試験

次いで、上記にて作製したセラミックグリーンシート上に、以下に示す各溶剤を、ピペットを用いて滴下して、滴下後のセラミックグリーンシート表面を顕微鏡により観察した。

10

溶剤としては、以下の表1に示す各溶剤を使用し、各溶剤を滴下した後のセラミックグリーンシートの表面の顕微鏡写真を、それぞれ、表1に記載された各図に示した。なお、表1中、各溶剤の比率は重量比で示した。

【0077】

【表1】

表 1

溶剤	顕微鏡写真
イソボルプロピオネート：ターピネオール=100：0	図2(A)
イソボルプロピオネート：ターピネオール=90：10	図2(B)
イソボルイソブチレート：ターピネオール=100：0	図3(A)
イソボルイソブチレート：ターピネオール=90：10	図3(B)
イソボルイソブチレート：ターピネオール=80：20	図3(C)
ターピネオール	図4(A)
ジヒドロターピネオール	図4(B)

20

【0078】

図4(A)、図4(B)より、セラミックグリーンシート上に、ターピネオール(図4(A))、ジヒドロターピネオール(図4(B))を滴下した場合には、セラミックグリーンシートが膨潤してしまい、セラミックグリーンシート表面が波打つ結果となった。なお、図4(A)、図4(B)においては、各写真の右下側が液滴の中心となる様に撮影した写真である。すなわち、各写真は、液滴の中心からみて左上側の部分を撮影したものであり、図4(A)、図4(B)中の左上側の曲線部は、液滴の外縁部(具体的には、液滴の外縁部により膨潤した部分)を示している。

30

【0079】

これに対して、図2(A)、図2(B)より、溶剤としてイソボルプロピオネートを使用した場合には、イソボルプロピオネートのみを滴下した場合(図2(A))だけでなく、ターピネオールを10重量%添加した場合(図2(B))においても、セラミックグリーンシートの膨潤が発生しないことが確認できる。同様に、図3(A)~図3(C)より、溶剤としてイソボルイソブチレートを使用した場合にも、イソボルイソブチレートのみを滴下した場合(図3(A))だけでなく、ターピネオールを、それぞれ10重量%、20重量%添加した場合(図3(B)、図3(C))においても、セラミックグリーンシートの膨潤が発生しないことが確認できる。

40

【0080】

以上の結果より、イソボルプロピオネート、イソボルイソブチレートは、セラミックグリーンシートに使用される有機バインダとしてのブチラール樹脂に対する相溶性が極めて低く、たとえ、ターピネオールを含有させた場合においても、シートアタックを有効に防止できることが確認できる。また、この傾向は、イソボルブチレートを使用した場

50

合でも同様であった。

【0081】

実施例 2

導電性ペーストの作製

導電性ペーストを作製するための有機ビヒクルを、次の方法により調製した。

【0082】

すなわち、まず、有機バインダとしてのエチルセルロースと、表 2 に示す各溶剤を準備した。次に、溶剤 100 重量部に対して 10 重量部のエチルセルロースを溶解させて、有機ビヒクルを調製した。

【0083】

次いで、導電性粉末としての平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ の Ni 粒子を準備し、この導電性粉末 100 重量部に対して、上記にて準備した有機ビヒクルを 30 ~ 70 重量部添加して、ボールミルで混練することにより、スラリー化して導電性ペーストを得た。

【0084】

試験用試料の作製

PET フィルム上に実施例 1 で作製した誘電体ペーストをドクターブレード法によって、所定厚みで塗布し、乾燥することで、厚みが $1 \mu\text{m}$ のセラミックグリーンシートを形成した。

【0085】

次に、得られたセラミックグリーンシートの上に、上記にて作製した導電性ペーストのうち、本発明の実施例である、イソボニルプロピオネート、イソボニルブチレート、およびイソボニルイソブチレートを使用した導電性ペースト（表 2 の試料番号 4, 5 および 6）を用いて、スクリーン印刷法によって所定パターンで形成し、厚さ約 $1.0 \mu\text{m}$ の電極パターンを持つセラミックグリーンシート（試験用試料）を得た。

【0086】

試験用試料の評価

得られた試験用試料を用い、「シートアタックの有無」と、「セラミックグリーンシートからの PET フィルムの剥離性」を評価した。

【0087】

「シートアタックの有無」は、セラミックグリーンシートの電極パターン側とは反対面（PET フィルムに接する面）より目視により観察し、変形度合いと色合いによりセラミックグリーンシートの溶解度合いを確認することにより行った。その結果、セラミックグリーンシートの溶解を観察できなかった。

【0088】

「セラミックグリーンシートからの PET フィルムの剥離性」については、試験用試料から PET フィルムを剥がす際の剥離強度を測定することにより行った。剥離強度の測定は、 $9 \text{cm} \times 20 \text{cm}$ の PET 付セラミックグリーンシートの端（剥離のきっかけを作るのりしろ部分）にロードセルを粘着テープでつけて、上に移動させながら荷重（負荷）を計るように行った。その結果、剥離強度が 5.0gf 以下と適正な値を示した。これにより、セラミックグリーンシートに対する必要な保持力を維持できるとともに、剥離作業の効率性が期待できる。

【0089】

積層セラミックチップコンデンサ試料の作製

次いで、実施例 1 で作製した誘電体ペーストと、上記にて作製した導電性ペーストを用い、以下のようにして、図 1 に示す積層セラミックチップコンデンサ 1 を製造した。

【0090】

まず、PET フィルム上に誘電体ペーストをドクターブレード法によって、所定厚みで塗布し、乾燥することで、乾燥後の厚みが $1 \mu\text{m}$ のセラミックグリーンシートを形成した。本実施例では、このセラミックグリーンシートを第 1 グリーンシートとし、これを複数枚、準備した。

10

20

30

40

50

【0091】

次に、得られた第1グリーンシートの上に、導電性ペーストをスクリーン印刷法によって所定パターンで形成し、厚さ約 $1\mu\text{m}$ の電極パターンを持つセラミックグリーンシートを得た。本実施例では、このセラミックグリーンシートを第2グリーンシートとし、これを複数枚、準備した。

【0092】

次に、第1グリーンシートを厚さが $150\mu\text{m}$ になるまで積層してセラミックグリーンシート群を形成した。このセラミックグリーンシート群の上に、第2グリーンシートを250枚積層した。そして、この上にさらに、前記同様の複数の第1グリーンシートからなるセラミックグリーンシート群を積層、形成し、温度 70 及び圧力 $1.5\text{トン}/\text{cm}^2$ の条件で加熱・加圧してグリーンセラミック積層体を得た。

10

【0093】

次に、得られた積層体を所定サイズに切断した後、脱バインダ処理、焼成及びアニールを行い、焼結体を得た。

【0094】

次に、得られた焼結体の端面をサンドブラストにて研磨した後、 In-Ga 合金を塗布して、試験用電極を形成し、積層セラミックチップコンデンサ試料を得た。

【0095】

コンデンサ試料のサイズは、縦 1.6mm ×横 0.8mm ×高さ 0.8mm であり、一対の内部電極層間に挟まれる誘電体層2の厚みは約 $1\mu\text{m}$ 、内部電極層3の厚みは $1\mu\text{m}$ であった。

20

【0096】

コンデンサ試料の評価

得られたコンデンサ試料のショート不良特性、耐電圧特性（IR特性）及びデラミネーションの有無を評価した。

【0097】

ショート不良特性については、テスターで 1.5V 印加、 1M 以下品を不良と判断し、不良率が5%未満を良好とした。

【0098】

耐電圧特性（IR特性）については、定格電圧（ 6.3V ）の1.2倍の直流電圧を3秒印加し、抵抗が 10^4 未満のコンデンサ試料を故障と判断し、平均故障率が1.9%未満を良好とした。

30

【0099】

デラミネーションの有無については、焼上げ素地を研磨して積層状態を目視にて不具合を観察した。

【0100】

結果を表2に示す。

【0101】

【表 2】

表 2

試料 番号	溶剤		ショート不良 %	平均故障率 %	デラミネーション
1	ターピネオール	比較例	42.6	18.1	あり
2	ジヒドロターピネオール	比較例	31.3	12.5	あり
3	ジヒドロターピニルアセテート	比較例	5.0	1.9	なし
4	イソボニルプロピオネート	実施例	4.4	1.7	なし
5	イソボニルブチレート	実施例	4.0	1.3	なし
6	イソボニルイソブチレート	実施例	3.8	1.1	なし

10

【0102】

表 2 に示すように、溶剤として、イソボニルプロピオネート、イソボニルブチレート、およびイソボニルイソブチレートを含有する導電性ペーストを用いて作製されたコンデンサ試料（試料番号 4, 5, 6）は、ターピネオールやジヒドロターピネオールを含む導電性ペーストを用いて作製されたコンデンサ試料と比較して、ショート不良、故障率、デラミネーションのいずれを見ても飛躍的に向上していることが確認できる。ジヒドロターピニルアセテートを含む導電性ペーストを用いて作製されたコンデンサ試料と比較した場合についても、上記性能の向上が認められる。すなわち、本発明の実施例試料については、比較例試料と比較して、信頼性の向上が確認できた。

20

【0103】

実施例 3

導電性ペーストを製造する際に使用する有機ビヒクル中の溶剤を、イソボニルプロピオネート：ターピネオール = 90 : 10（重量比）の混合溶剤とした以外は、実施例 2 と同様にして積層セラミックチップコンデンサ試料を作製し、同様に評価を行った。その結果、ショート不良率が 5% 未満、平均故障率が 1.9% 未満となり、また、デラミネーションの発生も確認されず、良好な結果となった。

30

【0104】

実施例 4

導電性ペーストを製造する際に使用する有機ビヒクル中の溶剤を、イソボニルイソブチレート：ターピネオール = 80 : 20（重量比）の混合溶剤とした以外は、実施例 2 と同様にして積層セラミックチップコンデンサ試料を作製し、同様に評価を行った。その結果、ショート不良率が 5% 未満、平均故障率が 1.9% 未満となり、また、デラミネーションの発生も確認されず、良好な結果となった。

【符号の説明】

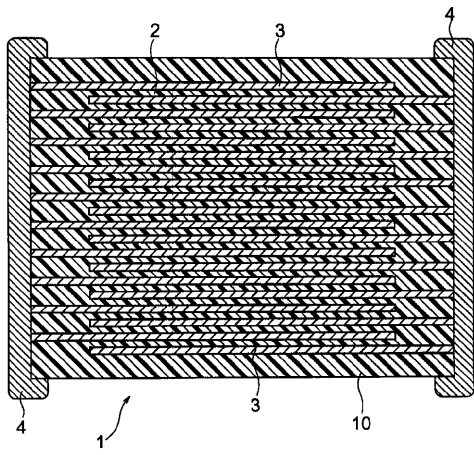
【0105】

- 1 ... 積層セラミックコンデンサ
- 10 ... コンデンサ素体
- 2 ... 誘電体層
- 3 ... 内部電極層
- 4 ... 外部電極

40

【 図 1 】

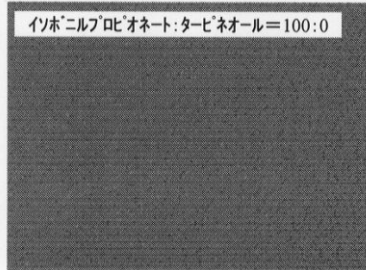
図 1



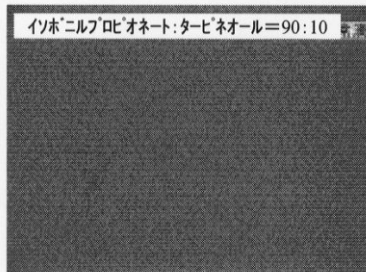
【 図 2 】

図 2

(A)



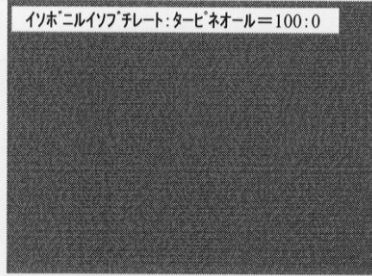
(B)



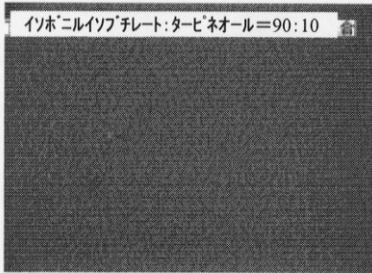
【 図 3 】

図 3

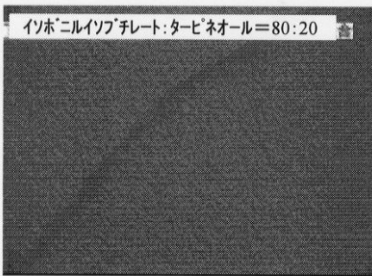
(A)



(B)



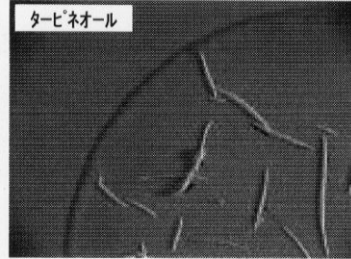
(C)



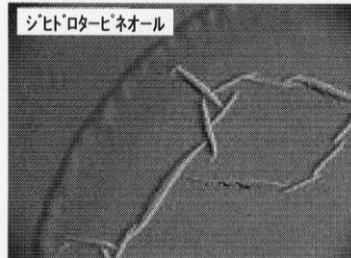
【 図 4 】

図 4

(A)



(B)



フロントページの続き

(72)発明者 丸野 哲司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK - EPC株式会社内

Fターム(参考) 5E001 AB03 AC09 AH01 AJ01

5E082 AA01 AB03 EE23 EE29 EE35 FF05 FG26 GG10

5G301 DA03 DA06 DA10 DA11 DA42 DD01