

(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
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



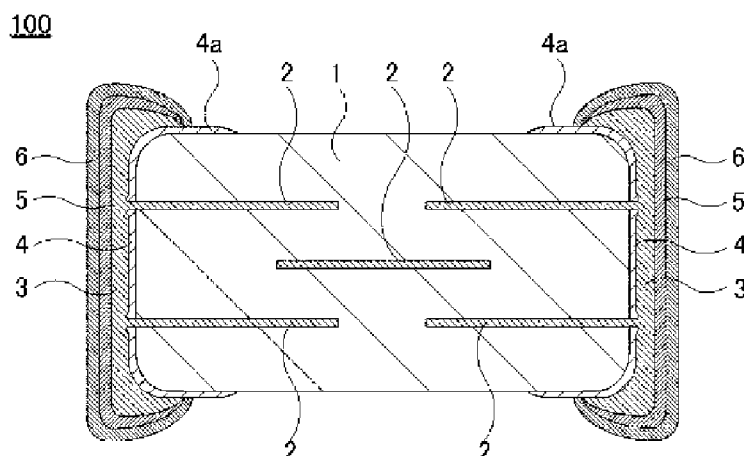
(10) 国際公開番号
WO 2014/199752 A1

- (51) 国際特許分類:
H01C 7/04 (2006.01) *H01C 7/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062409
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)
- (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 2013-124562 2013 年 6 月 13 日(13.06.2013) 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 〇 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 北田 恵理子(KITADA, Eriko); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 伊藤 弘将(ITO, Hiromasa); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 佐々木 努(SASAKI, Tsutomu); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人プロフィック特許事務所 (PROFIC PC); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町 4 丁目 2 番 2 1 号 イヨビルディング 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, 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, 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).

(54) Title: CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: セラミック電子部品およびその製造方法

【図 1】



(57) Abstract: A glass layer originating from a glass material contained in an electroconductive paste is formed on the surface of a ceramic element in the vicinity of the outer edge of a baked external electrode, and the ceramic element is protected from a plating solution. A ceramic electrode component (100), provided with the ceramic element (1), the baked external electrode (3), and plated external electrodes (5, 6). The glass layer (4) originating from a glass material contained in an electroconductive paste is formed at the interface between the baked external electrode (3) and the ceramic element (1). The glass layer (4) extends from the interface between the ceramic element (1) and the baked external electrode (3) to surfaces of the ceramic element (1) on which the baked external electrode (3) is not formed.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

焼付外部電極の外縁近傍のセラミック素体の表面に、導電性ペーストに含まれるガラス材料に起因するガラス層を形成し、めっき液からセラミック素体を保護する。セラミック電子部品 100 は、セラミック素体 1 と、焼付外部電極 3 と、めっき外部電極 5、6 とを備え、焼付外部電極 3 とセラミック素体 1 との界面には、導電性ペーストに含まれるガラス材料に起因するガラス層 4 が形成され、ガラス層 4 が、セラミック素体 1 と焼付外部電極 3 との界面から、焼付外部電極 3 が形成されていないセラミック素体 1 の表面に延出するようにした。

明 細 書

発明の名称：セラミック電子部品およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セラミック素体に導電性ペーストが焼付けられて焼付外部電極が形成され、さらに焼付外部電極の表面にめっき外部電極が形成されたセラミック電子部品に関し、さらに詳しくは、焼付外部電極の外縁近傍のセラミック素体の表面に、導電性ペーストに含まれるガラス材料に起因するガラス層が形成されたセラミック電子部品に関する。

[0002] また、本発明は、セラミック電子部品の製造方法に関する。

背景技術

[0003] セラミック電子部品において、セラミック素体に導電性ペーストが焼付けられて焼付外部電極が形成され、さらに焼付外部電極の表面にめっきによりめっき外部電極が形成される場合がある。めっき外部電極は、例えば、実装時のはんだ付け性の向上や、焼付外部電極の保護などを目的に形成される。例えば、焼付外部電極側から、第1層がNi層、第2層がSn層からなるめっき外部電極では、第1層のNiめっき層が焼付外部電極をいわゆるはんだ喰われから保護し、第2層のSnめっき層がはんだ付け性の向上に寄与する。

[0004] ところで、セラミック電子部品のめっき工程は、通常電解めっきによって行われ、使用されるめっき液は強酸性であることが多い。

[0005] そのようなめっき工程において、強酸性のめっき液がセラミック素体と焼付外部電極との間に浸入した場合、焼付外部電極の外縁の直下のセラミック素体を浸食する。さらに、浸食が発生したセラミック電子部品を電子機器に実装して使用している間に、何らかの理由でその浸食部分に水分が付着すると、外部電極の金属がイオン化し、電界方向に沿ってマイグレーションが発生する。

[0006] このマイグレーションが放電の経路となり、セラミック電子部品が短絡し

、延いては破壊に至る虞があった。

[0007] また、セラミック電子部品においては、例えばサーミスタのように、セラミック素体が導電性を有している場合がある。そして、そのような導電性を有するセラミック素体に対して、めっき外部電極を形成する場合に、めっき膜が、焼付外部電極の表面だけではなく、本来付着すべきではないセラミック素体の表面に付着してしまう場合があった。そして、外部電極間が、セラミック素体の表面に付着しためっき膜によって繋がってしまうと、外部電極間が短絡してしまい不良となってしまう虞があった。

[0008] そこで、従来のセラミック電子部品では、めっき工程において、セラミック素子の焼付外部電極の外縁の直下の部分にめっき液による浸食が発生しないように、またセラミック素子が導電性を有していてもセラミック素子の表面にめっき膜が付着しないように、種々の工夫が施されている。

[0009] 例えば、特許文献１（特開平５－２５１２１０号公報）に記載されたセラミック電子部品（導電性チップ型セラミック素子）３００は、次の方法により製造される。

[0010] まず、図７（Ａ）に示すように、未焼成のセラミック素体１０１を用意する。

[0011] 次に、図７（Ｂ）に示すように、未焼成のセラミック素体１０１を焼成して焼成済みのセラミック素体１０２を得る。

[0012] 次に、図７（Ｃ）に示すように、焼成済みのセラミック素体１０２の表面全面に、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法のような物理蒸着法（ＰＶＤ法）または化学蒸着法（ＣＶＤ法）により、厚さ０．１～２μｍの、 SiO_2 膜、 SiO_2 と Al_2O_3 などの酸化物の薄膜、 SiO_2 などの酸化物を主成分とするガラスの薄膜からなる絶縁性の無機物層１０３を形成する。この無機物層１０３は、後述する焼付電極を形成するときの焼成温度より高い融点または軟化点を有することが必要である。

[0013] 次に、図７（Ｄ）に示すように、表面全面に無機物層１０３が形成されたセラミック素体１０２の両端部表面に、ディッピング法などにより、Ａｇ、

Auなどの金属粉末と、無機結合材とを含む導電性ペースト104を塗布する。無機結合材の例としては、SiO₂などの酸化物を主成分とする、ほうけい酸系ガラス、ほう酸亜鉛系ガラス、ほう酸カドミウム系ガラス、けい酸鉛亜鉛系ガラスなどのガラス微粒子があげられる。塗布された導電性ペースト104中には無機結合材が均一に分散している。

[0014] 次に、図7(E)に示すように、セラミック素体102の両端部表面に塗布された導電性ペースト104を焼き付け、焼付外部電極（焼付電極層）105を形成する。この時、導電性ペースト104の中の無機結合材は、導電性ペースト104に接触する無機物層103と反応して、無機物層103を溶融させる。そして、溶融した無機物層103は、導電性ペースト104の中に取り込まれる。この結果、セラミック素体102と焼付外部電極105との間には、無機物層103は存在しなくなる。

[0015] 次に、図7(F)に示すように、焼付外部電極105の表面に、Niめっき外部電極（Niめっき層）106を形成する。

[0016] 最後に、図7(G)に示すように、Niめっき外部電極106の表面に、Snめっき外部電極（Snめっき層）107を形成し、従来のセラミック電子部品300を完成させる。

[0017] Niめっき外部電極106の形成時、およびSnめっき外部電極107の形成時においては、セラミック素体102の焼付外部電極105が形成されていない表面が無機物層103によって保護されているため、めっき液によってセラミック素体102の焼付外部電極105の外縁の直下の部分に浸食が発生してしまうことがなく、またセラミック素体102の表面にめっき膜が付着してしまうことがない。

[0018] また、特許文献2（特開平6-290989号公報）に記載されたセラミック電子部品（チップ状回路部品）400は、次の方法により製造される。

[0019] まず、図8(A)に示すように、チップ状のセラミック素体201を用意する。

[0020] 次に、図8(B)に示すように、このセラミック素体201の端面に、例

例えばディップ法などの手段でマスカントインクなどのレジスト 202 を塗布し、硬化させる。

[0021] 次に、この状態で、セラミック素体 201 を真空蒸着装置に入れ、図 8 (C) に示すように、その全面に保護膜材料を蒸着し、保護膜 203 を形成する。この保護膜 203 は、例えば非晶質の酸化アルミニウム、酸化珪素或は酸化ジルコニウムなどの無機物からなる非晶質薄膜である。なお、保護膜 203 は、物理蒸着法の他に噴霧熱分解法、化学的気相成長法 (CVD)、スパッタリング法によっても形成できる。

[0022] 次に、図 8 (D) に示すように、セラミック素体 201 の両端のレジスト 202 を除去する。これにより、セラミック素体 201 の端面の保護膜 203 もレジスト 202 と共に除去され、セラミック素体 201 の両側面と上下面にのみに保護膜 203 が残される。

[0023] 次に、図 8 (E) に示すように、保護膜 3 が形成されたセラミック素体 201 の保護膜 203 が設けられていない両端部に、ディップ法などの手段で Ag ペーストなどの導電ペーストを塗布し、これを焼き付けて焼付外部電極 (導体膜) 204 を形成する。

[0024] 次に、図 8 (F) に示すように、焼付外部電極 204 の表面に、Ni めっき外部電極 (導体膜) 205 を形成する。

[0025] 最後に、図 8 (G) に示すように、Ni めっき外部電極 205 の表面に、Sn めっき外部電極 (導体膜) 206 を形成し、従来のセラミック電子部品 400 を完成させる。なお、Sn めっき外部電極 206 に代えて、はんだめっき外部電極としても良い。

[0026] Ni めっき外部電極 205 の形成時、および Sn めっき外部電極 206 の形成時においては、セラミック素体 201 の焼付外部電極 205 が形成されていない表面が無機物層 203 によって保護されているため、めっき液によってセラミック素体 201 の焼付外部電極 204 の外縁の直下の部分に浸食が発生してしまうことがなく、またセラミック素体 201 の表面にめっき膜が付着してしまうことがない。

先行技術文献

特許文献

[0027] 特許文献1：特開平5－251210号公報

特許文献2：特開平6－290989号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0028] 上述した従来技術には、次のような課題があった。

[0029] まず、特許文献1（特開平5－251210号公報）に記載された方法は、図7（C）に示すように、焼成済みのセラミック素体102の表面全面に、絶縁性の無機物層103を形成する工程が余分に必要になる。この無機物層103の形成は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法のような物理蒸着法（PVD法）または化学蒸着法（CVD法）によりおこなわなければならない、製造が煩雑で、製造時間が長くなり、コストが高くなってしまいうという課題があった。

[0030] また、量産工程においては大量の製品を同時に製造するが、特許文献1に記載された方法では、セラミック素体102の表面全面に酸化物やガラスの無機物層103が形成されているため、ガラスペースト104をセラミック素体102に焼き付けて焼付外部電極105を形成する時などに、複数のセラミック素体102同士が張り付いてしまったり、セラミック素体102と焼成治具とが張り付いてしまったりする虞があった。すなわち、歩留まりが低下してしまう虞があった。

[0031] さらに、特許文献1に記載された方法は、図7（E）に示すように、ガラスペースト104をセラミック素体102に焼き付けて焼付外部電極105を形成する時に、熔融した無機物層103がガラスペースト104の無機結合材に吸収されるが、このとき無機結合材の組成が変質して、セラミック素体102と過剰反応してしまったり、形成された焼付外部電極105の表面にガラス層が形成されてしまったりする虞があった。すなわち、無機結合材

の組成の変質に起因して、新たな製品不良が発生する虞があった。

[0032] 一方、特許文献2（特開平6－290989号公報）に記載された方法は、図8（B）に示すように、ディップ法などの手段でマスカントインクなどのレジスト202を塗布する工程、塗布したレジスト202を硬化させる工程、図8（C）に示すように、物理蒸着法、噴霧熱分解法、化学的気相成長法（CVD）、スパッタリング法などにより、セラミック素体201の表面全面に保護膜203を形成する工程、図8（D）に示すように、セラミック素体201の両端のレジスト202を除去する工程などが必要であり、製造が煩雑で、製造時間が長くなり、コストが高くなってしまうという問題があった。

課題を解決するための手段

[0033] 本発明は、上述した従来の課題を解決するためになされたものであり、その手段として本発明のセラミック電子部品は、セラミック素体と、セラミック素体に、導電性材料とガラス材料とを含む導電性ペーストが焼付けられて形成された焼付外部電極と、焼付外部電極の表面に形成されためっき外部電極と、を備え、焼付外部電極とセラミック素体との界面には、導電性ペーストに含まれるガラス材料に起因するガラス層が形成され、ガラス層が、セラミック素体と焼付外部電極との界面から、焼付外部電極が形成されていないセラミック素体の表面に延出するようにした。

[0034] また、本発明のセラミック電子部品の製造方法は、セラミック素体を焼成する工程と、セラミック素体に、導電性材料とガラス材料とを含む導電性ペーストを塗布する工程と、塗布された導電性ペーストを焼付けて、セラミック素体に焼付外部電極を形成するとともに、焼付外部電極とセラミック素体との界面、およびその界面から焼付外部電極が形成されていないセラミック素体の表面に延出して、導電性ペーストに含まれるガラス材料に起因するガラス層を形成する工程と、焼付外部電極の表面にめっき外部電極を形成する工程と、を備えるようにした。

[0035] なお、本発明のセラミック部品、および本発明のセラミック電子部品の製

造方法においては、セラミック素体の表面に延出したガラス層は、焼付外部電極の外縁から $10\mu\text{m}$ 以上延出しており、焼付外部電極の外縁が、全周にわたってセラミック素体の表面と接触していないことが好ましい。この場合には、めっき液によるセラミック素子の焼付外部電極の外縁の直下の部分の浸食と、外部電極と外部電極との間のセラミック素子の表面に付着しためっき膜による短絡とを、より確実に防止することができる。

[0036] また、導電性ペーストのセラミック素体への焼付温度は、導電性ペーストに含まれるガラス材料の軟化点よりも 30°C 以上高いことが好ましい。この場合には、ガラス層を、セラミック素体と焼付外部電極との界面から、焼付外部電極が形成されていないセラミック素体の表面に容易に延出させることができる。

[0037] また、ガラス層の、めっき外部電極を形成する際に使用しためっき液に5時間浸漬した後のめっき液溶解性が3.3%以下であることが好ましい。この場合には、ガラス層により、セラミック素体をめっき液からより確実に保護することができる。

[0038] また、セラミック素体が第1塩基度を有し、導電性ペーストに含まれるガラス材料が第2塩基度を有し、第1塩基度と第2塩基度との差の絶対値が0.2以下（第1塩基度と第2塩基度との差が0である場合を含む）であることが好ましい。この場合には、ガラス材料とセラミック素体が過剰に反応して、セラミック素体が破損してしまうことなどを防止することができる。

[0039] なお、導電性材料は、例えば、Cu、Cuを含む合金、Ag、Agを含む合金、Pd、およびPdを含む合金の少なくとも1つを含むものとすることができる。

発明の効果

[0040] 本発明のセラミック電子部品は、めっき外部電極を形成する際に、焼付外部電極の外縁近傍のセラミック素体の表面がガラス層によって保護されているため、めっき液によってセラミック素子の焼付外部電極の外縁の直下の部分に浸食が発生してしまうことがない。また、外部電極と外部電極との間が

、セラミック素子の表面に付着しためっき膜によって短絡してしまうことがない。さらに、製造するにあたって、特別な工程を追加する必要がない。

[0041] また、本発明のセラミック電子部品の製造方法によれば、特別な工程を追加することなく、導電性ペーストに含まれるガラス材料に起因するガラス層を、焼付外部電極とセラミック素体の界面から焼付外部電極が形成されていないセラミック素体の表面に延出させた状態で、容易に形成することができる。そして、その延出して形成されたガラス層により、めっき外部電極を形成する工程において、焼付外部電極の外縁近傍のセラミック素体の表面を保護することができるため、めっき液によってセラミック素子の焼付外部電極の外縁の直下の部分に浸食が発生してしまうことがない。また、外部電極と外部電極との間が、セラミック素子の表面に付着しためっき膜によって短絡してしまうことがない。

図面の簡単な説明

[0042] [図1]第1実施形態に係るセラミック電子部品100を示す断面図である。

[図2]セラミック電子部品100の上面方向の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

[図3]図3（A）～（C）は、それぞれ、セラミック電子部品100の製造方法の一例において適用される工程を示す断面図である。

[図4]図4（D）、（E）は、図3の続きであり、それぞれ、セラミック電子部品100の製造方法の一例において適用される工程を示す断面図である。

[図5]図3（C）に示したセラミック電子部品100の焼付外部電極用の導電性ペースト焼付工程における、2種類の焼付プロファイルを示すグラフである。

[図6]第2実施形態に係るセラミック電子部品200を示す断面図である。

[図7]図7（A）～（G）は、それぞれ、従来の電子部品300の製造方法において適用される工程を示す斜視図である。

[図8]図8（A）～（G）は、それぞれ、従来の電子部品400の製造方法において適用される工程を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0043] 以下、図面とともに、本発明を実施するための形態について説明する。

(第1実施形態)

図1に、本発明の第1実施形態に係るセラミック電子部品100の断面図を示す。また、図2に、セラミック電子部品100の上面方向のSEM写真を示す。なお、図1においては、説明の便宜上、外部電極部分等の縮尺を調整している（誇張して示している）ため、図1と図2とに示されたセラミック電子部品100の外観形状は一致していない。

[0044] 本実施形態においては、セラミック電子部品100はNTCサーミスタ、すなわち負の抵抗温度係数を有するサーミスタである。ただし、セラミック電子部品100がNTCサーミスタに限定されることはない。

[0045] セラミック電子部品100は、例えば、幅0.5mm、高さ0.5mm、長さ1.0mmの大きさからなる。

[0046] セラミック電子部品100はセラミック素体1を備える。本実施形態のセラミック電子部品100においては、セラミック素体1の内部に内部電極2が積層されている。なお、セラミック電子部品100においては、セラミック素体1の内部に内部電極2が積層されているが、本発明のセラミック電子部品100において、内部電極2は必須のものではなく、内部電極2を備えないセラミック素体を用いても良い。また、セラミック素体1の内部に内部電極2が積層される場合においても、層数は任意である。

[0047] セラミック素体1の両端には、外部電極用導電性ペーストを塗布し、焼き付けて、1対の焼付外部電極3が形成されている。焼付外部電極3は、それぞれ、所定の内部電極2と接続されている。内部電極2と焼付外部電極3との接続部分は、内部電極2に含まれる導電性材料と焼付外部電極3に含まれる導電性材料とが相互に拡散している。

[0048] セラミック素体1と焼付外部電極3との界面には、焼付外部電極3を形成するのに使用した導電性ペーストに含まれるガラス材料（ガラスフリット）に起因するガラス層4が形成されている。

[0049] ガラス層 4 は、セラミック素体 1 と焼付外部電極 3 との界面から、焼付外部電極 3 が形成されていないセラミック素体 1 の表面に延出したガラス層延出部 4 a を有している。なお、ガラス層延出部 4 a は、焼付外部電極 4 の外縁から $10\ \mu\text{m}$ 以上延出し、焼付外部電極 3 の外縁が、全周にわたってセラミック素体 1 の表面と接触していないことが好ましい。この場合には、後述する Ni めっき外部電極 5、Sn めっき外部電極 6 を形成する際に、ガラス層延出部 4 a により、焼付外部電極 3 の外縁近傍のセラミック素体 1 の保護が確実になるからである。

[0050] ガラス層 4 は、焼付外部電極 3 を形成するのに使用した導電性ペーストに含まれるガラス材料に起因するものであるが、セラミック素体 1（セラミック素体 1 を形成するために用いたセラミック材料）などに含まれるガラス材料（成分）を含む場合もあり、その場合も本発明の範囲内に含まれる。

[0051] 焼付外部電極 3 の表面には、Ni めっき外部電極 5 が形成されている。

[0052] Ni めっき外部電極 5 の表面には、Sn めっき外部電極 6 が形成されている。

[0053] 以上の構造からなる、本実施形態に係るセラミック電子部品 100 は、例えば、図 3（A）～図 4（E）に示す方法により製造される。

[0054] まず、図 3（A）に示すように、内部に内部電極 2 が積層されたセラミック素体 1 を作製する。

[0055] 具体的には、まず、所定の出発原料を所定の割合で混合して原料を得る。作製されるセラミック素体 1 を構成するセラミックの組成は任意であるが、所望のセラミックの組成となるように出発原料を選定し、それらを所定の割合で混合して、原料を得る。

[0056] セラミック素体 1 を構成するセラミックの組成としては、例えば、表 1 に示す試料 C-1～C-4 の組成（組成系）とすることができる。

[0057]

[表1]

【表1】 セラミック素体を構成するセラミックの組成系と塩基度

試料 番号	組成系	第1塩基度 B_1
C-1	Mn-Ni-Fe	0.46
C-2	Mn-Ni-Al	0.44
C-3	Mn-Ni-Fe-Ti	0.48
C-4	Mn-Ni-Co-Al	0.38

[0058] 例えば、試料C-1は、Mn-Ni-Fe系のNTCサーミスタ用セラミックである。

[0059] 試料C-1のMn-Ni-Fe系NTCサーミスタ用セラミックを得るためには、出発原料に、例えば、 Mn_3O_4 、 NiO 、 Fe_2O_3 を用い、これらを所定の割合で混合して原料を得ることができる。

[0060] 同様に、試料C-2はMn-Ni-Al系NTCサーミスタ用セラミック、試料C-3はMn-Ni-Fe-Ti系NTCサーミスタ用セラミック、試料C-4はMn-Ni-Co-Ti系NTCサーミスタ用セラミックであり、それぞれ、出発原料を選択し、それらを所定の割合で混合して原料を得ることができる。

[0061] セラミック素体1を構成するセラミックは、それぞれ、塩基度を有する。本実施形態においては、焼成後のセラミック素体1を構成するセラミックの塩基度を第1塩基度と称し記号 B_1 で表わす。

[0062] 試料C-1～C-4に係るセラミックは、焼成後に、それぞれ、表1に記載した第1塩基度 B_1 を有する。例えば、試料C-1に係るセラミックは、 Mn_3O_4 、 NiO 、 Fe_2O_3 を所定の割合で混合したことにより、第1塩基度 B_1 が0.46になった。同様に、試料C-2に係るセラミックの第1塩基度 B_1 は0.44になった。試料C-3に係るセラミックの第1塩基度 B_1 は0.48になった。試料C-4に係るセラミックの第1塩基度 B_1 は0.38になった。

[0063] 次に、上記の原料を仮焼し、粉碎し、仮焼粉末を得る。

- [0064] 次に、仮焼粉末と有機ビヒクルとを所定の割合で混合して、セラミックスラリーを得る。このとき、必要に応じて、可塑剤、分散剤なども混合する。
- [0065] 次に、セラミックスラリーをドクターブレード法等によりシート形成し、セラミックグリーンシートを得る。
- [0066] 次に、セラミックグリーンシートを矩形板状に打ち抜く。
- [0067] 次に、打ち抜いた所定のセラミックグリーンシートに、必要に応じて、内部電極用の導電性ペーストを所定の形状に印刷して、電極パターンを形成する。
- [0068] 内部電極用の導電性ペーストは、例えば、Cu、Cuを含む合金、Ag、Agを含む合金、Pd、Pdを含む合金などからなる少なくとも1種類の導電性材料と、有機ビヒクルとを含む。
- [0069] 次に、電極パターンの形成されたセラミックグリーンシートと、電極パターンの形成されていないセラミックグリーンシートとを、所定の順番に所定の枚数積層し、加圧して、未焼成のマザー積層体を得る。
- [0070] 次に、未焼成のマザー積層体をチップ状に切断し、未焼成のセラミック素体を得る。
- [0071] 次に、未焼成のセラミック素体を、所定のプロファイルで焼成してセラミック素体1を得る。そして、必要に応じて、セラミック素体1をバレル研磨する。
- [0072] 一方、セラミック素体1とは別に、焼付外部電極用の導電性ペーストを作製する。
- [0073] 焼付外部電極用の導電性ペーストは、導電性材料と、ガラスフリットと、有機ビヒクルを含む。焼付外部電極用の導電性ペーストは、必要に応じてさらに別の微量の助剤を含む場合があり、また意図しない不純物を含む場合がある。
- [0074] 導電性材料は、例えば、Cu、Cuを含む合金、Ag、Agを含む合金、Pd、およびPdを含む合金の少なくとも1つを含むものとすることができる。

[0075] ガラスフリットとして、本実施形態においては、表2および表3に示す、試料G-1～G-5に係る5種類のガラスフリットを用意した。

[0076] 表2は、各ガラスフリットの組成を示している。表3は、各ガラスフリット中の、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の詳細を示している。なお、表2においては、BaOを別途記載しているため、アルカリ土類金属には、BaOの量を含めていない。

[0077] [表2]

【表2】 ガラスフリットの組成

試料 番号	Al ₂ O ₃ (重量%)	B ₂ O ₃ (重量%)	BaO (重量%)	CuO (重量%)	SiO ₂ (重量%)	TiO ₂ (重量%)	ZnO (重量%)	ZrO (重量%)	アルカリ金属 (重量%)	アルカリ土類 金属 [*] (重量%)
G-1	6.9	15.1	49.4		6.1		17.7			4.8
G-2	4.1	17		5.7	50.4	2.1	3	6.5	11.2	
G-3	5.7	16.3	24.2	4.8	26.6	0.8	13.3	2.1	4.4	1.8
G-4	1.3	42.4		4.8	8.8	2.8	31.6		8.3	
G-5	2.5	26.0			32.5		24.3		4.8	9.9

試料 番号	軟化点 S T (°C)	めっき液溶解性** (%)	第2塩基度B ₂
G-1	529	1.1	0.7
G-2	581	0.9	0.4
G-3	583	1.0	0.5
G-4	546	3.3	0.5
G-5	820	10.7	0.4

*)アルカリ土類金属には、別途記載したBaOは含まない。

* *)めっき液溶解性は、使用するNiめっき液に5時間浸漬させた場合の溶解性を示す。

[0078] [表3]

【表3】 ガラスフリットの組成詳細(アルカリ金属およびアルカリ土類金属について)

試料 番号	アルカリ金属				アルカリ土類金属		
	Na ₂ O (重量%)	K ₂ O (重量%)	Li ₂ O (重量%)	計 (重量%)	CaO (重量%)	SrO (重量%)	計 (重量%)
G-1				0.0	4.5	0.3	4.8
G-2		7.8	3.4	11.2			0.0
G-3	3.1		1.4	4.4	1.84		1.8
G-4	6.4		1.9	8.3			0.0
G-5			4.8	4.8	9.9		9.9

[0079] 例えば、試料G-1に係るガラスフリットは、表2に示すように、6.9重量%のAl₂O₃と、15.1重量%のB₂O₃と、49.4重量%のBaOと、6.1重量%のSiO₂と、17.7重量%のZnOと、4.8重量%のアルカリ土類金属とを含んでいる。試料G-1に係るガラスフリットは、アル

カリ金属を含んでいない。アルカリ土類金属は、表3に示すように、4.5重量%のCaと、0.3重量%のSrOからなる。

[0080] 同様に、試料G-2～G-5に係るガラスフリットは、それぞれ、表2および表3に示す組成からなる。

[0081] 試料G-1～G-5に係るガラスフリットは、例えば、破碎粉形状で、平均粒形が1.4～2.1 μ m程度の大きさからなる。

[0082] 各ガラスフリットG-1～G-5は、それぞれ、軟化点(°C)と、めっき液溶解性(%)と、塩基度とを有する。なお、本実施形態においては、焼付外部電極用の導電性ペーストに含まれるガラスフリットの塩基度を第2塩基度と称し、記号B₂で表わす。また、以下において、ガラスフリットの軟化点(°C)を記号STで表す場合がある。

[0083] 例えば、試料G-1に係るガラスフリットの軟化点STは529°Cであり、メッキ液溶解性は1.1%であり、第2塩基度B₂の値は0.65である。

[0084] めっき液溶解性は、各ガラスフリットを有機ビヒクルと混練し、アルミナ板上に印刷して焼き付けたものを、後述する、めっき外部電極を形成する際のめっき液(めっき外部電極が複数の層からなる場合は、第1層目のめっき外部電極を形成する際のめっき液；本実施形態においてはNiめっき液)に5時間浸漬した後に、焼き付けガラス重量が初期値に対してどれだけ減少したかで測定した。

[0085] 本実施形態の外部電極用の導電性ペーストにおいては、有機ビヒクルとして、例えば、表4に示す組成のものを使用することができる。

[0086] [表4]

【表4】 有機ビヒクルの組成

試料 番号	樹脂		溶媒
	アクリル樹脂 (12×10 ⁴)	アルキド樹脂 (8×10 ³)	テルピネオール
V-1	15重量%	5重量%	80重量%

[0087] この有機ビヒクルには、重量平均分子量が12×10⁴のアクリル樹脂15

重量%と、重量平均分子量が 8×10^3 のアルキド樹脂5重量%と、溶媒であるテルピネオール80重量%とが含まれている。

[0088] 上述した導電性材料と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを、必要に応じて助剤とともに、所定の組成になるように調合する。続いて、調合された材料を、三本ロールミルなどにより混練、分散させて、焼付外部電極用の導電性ペーストを作製する。

[0089] 次に、図3（B）に示すように、セラミック素体1の両端に、焼付外部電極用の導電性ペースト3'を塗布する。塗布は、例えば、ディップ工法により行なうことができる。

[0090] 次に、塗布した焼付外部電極用の導電性ペースト3'を、例えば $N_2-H_2-O_2$ 混合ガスを用いて雰囲気制御したトンネル炉にて、例えば、図5に示す、最高温度が $830^\circ C$ のプロファイル（実線）、または最高温度が $850^\circ C$ のプロファイル（破線）で、セラミック素体1に焼付ける。なお、以下において、焼付外部電極用の導電性ペーストの焼付プロファイルの最高温度を記号BTで表す場合がある。

[0091] この結果、図3（C）に示すように、セラミック素体1の両端に、1対の焼付外部電極3が形成される。焼付外部電極3は、それぞれ、所定の内部電極2と接続されている。内部電極2と焼付外部電極3との接続部分は、内部電極2に含まれる導電性材料と焼付外部電極3に含まれる導電性材料とが相互に拡散している。

[0092] また、セラミック素体1と焼付外部電極3との界面には、焼付外部電極3を形成するのに使用した導電性ペーストに含まれるガラス材料に起因するガラス層4が形成される。

[0093] そして、ガラス層4は、セラミック素体1と焼付外部電極3との界面から、焼付外部電極3が形成されていないセラミック素体1の表面に延出したガラス層延出部4aを有している。ガラス層延出部4aの延出する長さは、焼付外部電極3の外縁直下のセラミック素体1をめっき液から保護するためには、長いほど好ましい。なお、ガラス層延出部4aの延出する長さは、主に

、焼付外部電極用の導電性ペーストに含まれるガラスフリットの組成と、焼付外部電極用の導電性ペーストの焼き付けの時の最高温度と、ガラスフリットの軟化点以上の温度に保持された時間とに影響される。焼付プロファイルの最高温度 B_T が、導電性ペーストに含まれるガラスフリットの軟化点 S_T よりも 30°C 以上高いと、多くの種類のガラスフリットにおいて、ガラス層延出部 4 a の延出の長さを $10\ \mu\text{m}$ 以上にすることができる。

[0094] ガラス層 4 は、焼付外部電極用の導電性ペーストに含まれるガラス材料に起因するものであるが、セラミック素体 1 を形成するために用いたセラミック材料などに含まれるガラス材料（成分）を含む場合もあり、その場合も本願発明の範囲内に含まれる。

[0095] 次に、図 4（D）に示すように、焼付外部電極 3 の表面に、チップ状のセラミック電子部品の製造工程において一般的に行われている方法により、Niめっき外部電極 5 を形成する。続いて、図 4（E）に示すように、Niめっき外部電極 5 の表面に、同じくチップ状のセラミック電子部品の製造工程において一般的に行われている方法により、Snめっき外部電極 6 を形成し、本実施形態に係るセラミック電子部品 100 を完成させる。Niめっき外部電極 5 および Snめっき外部電極 6 の形成の時には、ガラス層延出部 4 a が存在することによって、セラミック素子 1 の焼付外部電極 3 の外縁の直下の部分に、めっき液によって浸食が発生してしまうことがない。また、ガラス層延出部 4 a が存在することによって、外部電極と外部電極との間が、セラミック素子 1 の表面に付着しためっき膜によって短絡してしまうことがない。

（第 2 実施形態）

図 6 に、本発明の第 2 実施形態に係るセラミック電子部品 200 の断面図を示す。

[0096] セラミック電子部品 200 は、図 1 に示す第 1 実施形態に係るセラミック電子部品 100 と比較して、セラミック素体 11 の内部に内部電極が形成されていないところが異なる。セラミック電子部品 200 の他の構成は、セラ

ミック電子部品１００と同じである。なお、セラミック電子部品２００においては、セラミック素体１１と焼付外部電極３とが、両者の界面に形成されたガラス層４の、例えば玉状に発生するガラス層非形成部分（図示せず）を通して接触（導通）している。

[0097] なお、セラミック電子部品２００のように、セラミック素体１１の内部に内部電極を形成しないためには、セラミックグリーンシートを積層し、加圧して、未焼成のマザー積層体を作製する際に、内部電極用の電極パターンの形成されていないセラミックグリーンシートのみを積層すればよい。

[0098] 以上、第１実施形態に係るセラミック電子部品１００の構造、その製造方法の一例、第２実施形態に係るセラミック電子部品２００の構造について説明した。しかしながら、本願発明がこれらの内容に限定されることはなく、発明の趣旨に沿って、種々の設計変更を加えることができる。

[0099] たとえば、第１実施形態に係るセラミック電子部品１００、第２実施形態に係るセラミック電子部品２００として、ＮＴＣサーミスタを示したが、セラミック電子部品の種類はこれには限定されず、例えばＰＴＣサーミスタや、他のセラミック電子部品であっても良い。

実施例

[0100] 表５に示す、試料１～１１に係る１１種類のセラミック電子部品（ＮＴＣサーミスタ）を製造した。試料１～１１に係るセラミック電子部品の構造は、図１に示した第１実施形態に係るセラミック電子部品１００と同じ構造とした。また、試料１～１１に係るセラミック電子部品の製造方法は、図３（Ａ）～図４（Ｅ）に示した第１実施形態に係るセラミック電子部品１００の製造方法と同じ製造方法によった。なお、試料１～１１に係るセラミック電子部品は、それぞれ、５０個製造した。

[0101]

[表5]

【表5】 焼付外部電極用の導電性ペーストの組成・セラミック素体の組成・評価等

試料 番号	セラミック 素体の組成 (第1塩基度 B_1)	焼付外部電極用の導電性ペーストの組成			焼付外部電極の 焼付最高温度 (BT)	焼付最高温度と ガラスフリット 軟化温度との差 (BT-ST)	$ \Delta B $ ($ B_1 - B_2 $)	評価		
		ガラスフリット (第2塩基度 B_2) (軟化点ST) (めっき液溶解性) 25.2体積%	導電性材料 4.5体積%	有機ビヒクル 70.3体積%				ガラス層 延出部の 形成有無	ガラス層の 耐めっき液性	ガラス材料と セラミック素体と の追剥反応
1	C-1 (0.46)	G-1 (0.65) (529℃) (1.1%)	Cu	V-1	830℃	301℃	0.19	○	○	○
2	C-1 (0.46)	G-2 (0.40) (581℃) (0.9%)	Cu	V-1	830℃	250℃	0.06	○	○	○
3	C-1 (0.46)	G-3 (0.45) (583℃) (1.0%)	Cu	V-1	830℃	247℃	0.01	○	○	○
4	C-1 (0.46)	G-4 (0.47) (546℃) (3.3%)	Cu	V-1	830℃	284℃	0.01	○	○	○
5	C-1 (0.46)	G-5 (0.35) (820℃) (10.7%)	Cu	V-1	830℃	10℃	0.11	×	評価不能	○
6	C-2 (0.44)	G-1 (0.65) (529℃) (1.1%)	Cu	V-1	830℃	301℃	0.21	○	○	○
7	C-3 (0.48)	G-1 (0.65) (529℃) (1.1%)	Cu	V-1	830℃	301℃	0.17	○	○	○
8	C-4 (0.38)	G-1 (0.65) (529℃) (1.1%)	Cu	V-1	830℃	301℃	0.27	○	○	△ (セラミックに割 れ不良等が発 生する場合あり)
9	C-1 (0.46)	G-5 (0.35) (820℃) (10.7%)	Cu	V-1	850℃	30℃	0.11	○	△ (焼付外部電極 の外縁直下の セラミック素体 に浸食が発生す る場合あり)	○
10	C-1 (0.46)	G-1 (0.65) (529℃) (1.1%)	Ag	V-1	830℃	301℃	0.19	○	○	○
11	C-1 (0.46)	G-1 (0.65) (529℃) (1.1%)	Ag/Pd=95/5	V-1	830℃	301℃	0.19	○	○	○

[0102] セラミック素体には、表1に示した試料C-1～C-4に係る4種類のセラミック素体を用意した。各試料C-1～C-4に係るセラミック素体は、それぞれ第1塩基度 B_1 を有する。具体的には、試料C-1に係るセラミックの第1塩基度 B_1 は0.46である。試料C-2に係るセラミックの第1塩基度 B_1 は0.44である。試料C-3に係るラミックの第1塩基度 B_1 は0.48である。試料C-4に係るセラミックの第1塩基度 B_1 は0.38である。

[0103] 焼付外部電極用の導電性ペーストは、ガラスフリットと、導電性材料と、有機ビヒクルとを含む。本実施例においては、ガラスフリットを25.2体積%、導電性材料を4.5体積%、有機ビヒクルを70.3体積%の割合で

調合した。

- [0104] ガラスフリットには、表2および表3に示した試料G-1～G-5に係る5種類のガラスフリットを用意した。各試料G-1～G-5に係るガラスフリットは、それぞれ第2塩基度 B_2 、軟化点ST、めっき液溶解性を有する。たとえば、試料G-1に係るガラスフリットの第2塩基度 B_2 は0.65、軟化点STは529℃、めっき液溶解性は1.1%である。試料G-2～G-5に係るガラスフリットの第2塩基度 B_2 、軟化点ST、めっき液溶解性は、表2に記載したとおりである。
- [0105] 導電性材料には、Cu、Ag、AgとPdの合金（Agが95重量%、Pdが5重量%）の3種類を用意した。
- [0106] 有機ビヒクルには、表4に示した資料番号V-1の有機ビヒクルを用意した。
- [0107] 焼付外部電極用の導電性ペーストのセラミック素体への焼付けは、図5に示した、最高温度BTが830℃のプロファイル（実線）か、最高温度BTが850℃のプロファイル（破線）のいずれかとした。
- [0108] 作製された各試料1～11に係るセラミック電子部品について、ガラス層延出部が形成されたかどうかの「ガラス層延出部の形成有無」、めっき外部電極形成後に焼付外部電極の外縁の直下のセラミック素体表面に浸食がなかったかどうかの「ガラス層の耐めっき液性」、セラミック素体への焼付外部電極用の導電性ペーストの焼付けにおいてセラミック素体に損傷がなかったかの「ガラス材料とセラミック素体との過剰反応」について評価した。
- [0109] 本件発明者は、「ガラス層延出部の形成有無」は、焼付外部電極用の導電性ペーストの焼付けの時の最高温度BTと、焼付外部電極用の導電性ペーストに含まれるガラス材料（ガラスフリット）の軟化点STとの関係に影響されることを見出した。
- [0110] また、本件発明者は、「ガラス層の耐めっき液性」は、焼付外部電極用の導電性ペーストに含まれるガラス材料（ガラスフリット）のめっき液溶解性に影響されることを見出した。

[0111] また、本願発明者は、「ガラス材料とセラミック素体との過剰反応」は、セラミック素体の塩基度（第1塩基度 B_1 ）と、焼付外部電極用の導電性ペーストに含まれるガラス材料（ガラスフリット）の塩基度（第2塩基度 B_2 ）との関係に影響されることを見出した。

[0112] 以下、順に説明する。

[0113] まず、「ガラス層延出部の形成有無」については、焼付外部電極の外縁から $10\mu\text{m}$ 以上の長さのガラス層延出部が形成された場合を「○」、ガラス層延出部が形成されなかった、または形成されても $10\mu\text{m}$ 未満であった場合を「×」とした。ガラス層延出部の長さを $10\mu\text{m}$ 以上と未満とで区別したのは、 $10\mu\text{m}$ 以上であれば、ガラス層延出部が焼付外部電極の外縁の直下のセラミック素体の表面をめっき液から保護するが、 $10\mu\text{m}$ 未満であれば保護が不十分であるという別途得られた知見によった。

[0114] 表5から分かるように、焼付外部電極用の導電性ペーストの焼付けの時の最高温度 B_T と、焼付外部電極用の導電性ペーストに含まれるガラス材料の軟化点 S_T との差（ $B_T - S_T$ ）が、 30°C 以上である試料1～4、6～11に係るセラミック電子部品は、「ガラス層延出部の形成有無」が「○」であった。一方、 30°C 未満（ 10°C ）である試料5に係るセラミック電子部品は、「ガラス層延出部の形成有無」が「×」であった。以上より、 $10\mu\text{m}$ 以上のガラス層延出部を形成するためには、焼付外部電極用の導電性ペーストの焼付けの時の最高温度 B_T と、焼付外部電極用の導電性ペーストに含まれるガラス材料の軟化点 S_T との差（ $B_T - S_T$ ）を、 30°C 以上にすることが好ましいことが分かった。

[0115] 「ガラス層の耐めっき液性」については、めっき外部電極形成後に、焼付外部電極の外縁の直下のセラミック素体表面に浸食がなかったかどうかを調べ、各試料の全数（50個）に浸食がなかった場合を「○」、一部に浸食があった場合を「△」、全数に浸食があった場合を「×」とした。

[0116] 表5から分かるように、焼付外部電極用の導電性ペーストに含まれるガラス材料のめっき液溶解性が3.3%以下である試料1～4、6～8、10、

11に係るセラミック電子部品は、「ガラス層の耐めっき液性」が「○」であった。めっき液溶解性が10.7%である試料5に係るセラミック電子部品は、そもそもガラス層延出部が形成されず、「ガラス層の耐めっき液性」の評価が不能であった。めっき液溶解性が10.7%である試料9に係るセラミック電子部品は、全数である50個中の17個に浸食があったため、「ガラス層の耐めっき液性」は「△」であった。なお、「ガラス層の耐めっき液性」が「×」となった試料はなかった。以上より、焼付外部電極の外縁の直下のセラミック素体をめっき液から保護するためには、焼付外部電極用の導電性ペーストに含まれるガラス材料（ガラスフリット）のめっき液溶解性を、3.3%以下にすることが好ましいことが分かった。

[0117] 「ガラス材料とセラミック素体との過剰反応」については、ガラス層が形成された部分のセラミック素体の表面に、ガラス材料とセラミック素体との過剰反応による割れや欠けが発生しているか否かを調べ、各試料の全数（50個）に割れや欠けがなかった場合を「○」、一部に割れや欠けがあった場合を「△」、全数に割れや欠けがあった場合を「×」とした。

[0118] 表5から分かるように、セラミック素体の塩基度（第1塩基度 B_1 ）と、焼付外部電極用の導電性ペーストに含まれるガラス材料（ガラスフリット）の塩基度（第2塩基度 B_2 ）との差（ $B_1 - B_2$ ）の絶対値（以下、 $|\Delta B|$ という）が0.21以下である試料1～7、9～11に係るセラミック電子部品は、セラミック素体に割れや欠けが発生せず、「ガラス材料とセラミック素体との過剰反応」は「○」であった。絶対値 $|\Delta B|$ が0.27である試料8に係るセラミック電子部品は、全数である50個中の8個のセラミック素体に割れか欠けが発生したため、「ガラス材料とセラミック素体との過剰反応」は「△」であった。なお、「ガラス材料とセラミック素体との過剰反応」が「×」となった試料はなかった。

[0119] ここで、B値（塩基度）について概説する。酸化物融体の塩基度は、対象とする系の組成から計算で求まる平均的な酸素イオン活量（概念的塩基度）で示すことができる。

[0120] 塩基度パラメータであるB値は、次式（1）で表される。

$$[0121] \quad B = \sum n_i \cdot B_i \quad \cdots (1)$$

式（1）において、 n_i はi成分陽イオン分率であり、 B_i はi成分酸素供与能力である。この B_i は、以下の式（2）～（4）から求められる。

[0122] 酸化物 M_iO の M_i-O 間の結合力は、陽イオンと酸素イオンとの間の引力 A_i で表すことができる。この A_i は、次式（2）で表される。

$$[0123] \quad A_i = Z_i \cdot Z_{O^{2-}} / (r_i + r_{O^{2-}})^2 = 2 Z_i / (r_i + 1.4)^2 \quad \cdots (2)$$

ここで、 Z_i は M_i 成分陽イオン価数である。また、 r_i は M_i 成分陽イオン半径であり、単位はオングストロームである。 $Z_{O^{2-}}$ は陰イオン価数、 $r_{O^{2-}}$ は陰イオン半径である。

[0124] 単成分酸化物 M_iO の酸素供与能力 B_i^0 は、 A_i の逆数で与えられる為、次式（3）で表される。

$$[0125] \quad B_i^0 \equiv 1 / A_i \quad \cdots (3)$$

ここで、酸素供与能力 B_i^0 を観念的にかつ定量的に取り扱う為に、得られた B_i^0 値を指標化する。具体的には、上式（3）で得られた B_i^0 を、次式（4）に代入して計算しなおす。これによって、全ての酸化物の塩基度を定量的に取り扱えるようになる。なお、指標化時には、 CaO の B_i を1.000（ $B_i^0 = 1.43$ ）、 SiO_2 の B_i を0.000（ $B_i^0 = 0.41$ ）と定義する。

$$[0126] \quad B_i = (B_i^0 - B_{SiO_2}^0) / (B_{CaO}^0 - B_{SiO_2}^0) \quad \cdots (4)$$

ところで、ガラスとセラミックとを合わせて焼成した場合、一般的には、セラミック塩基度（第1塩基度 B_1 ）とガラス材料の塩基度（第2塩基度 B_2 ）のB値差（ $B_1 - B_2$ ）の絶対値（ $|\Delta B|$ ）が大きいほど反応しやすく、反応層が形成されやすくなる。したがって、 $|\Delta B|$ の値により反応性を制御することが理論上は可能である。ただし、実際には、焼成条件等の影響で、ガラスとセラミックの反応が強くなると、セラミックの変質につながり、理論通りにはならないことがある。

[0127] 以上の通り、 $|\Delta B|$ が0.21以下であるセラミック電子部品は、ガラス材料とセラミック素体との過剰反応によるセラミック素体の割れや欠けは

発生せず、 $|\Delta B|$ が0.21を超えたセラミック電子部品（例えば $|\Delta B|$ が0.27である試料8に係るセラミック電子部品）ではガラス材料とセラミック素体との過剰反応によるセラミック素体の割れや欠けが発生した。したがって、ガラス材料とセラミック素体との過剰反応を防ぐためには、 $|\Delta B|$ を0.21以下にすることが好ましいことが分かった。

符号の説明

- [0128]
- 1 セラミック素体
 - 2 内部電極
 - 3 焼付外部電極
 - 3' 焼付外部電極用の導電性セラミックペースト
 - 4 ガラス層
 - 4 a ガラス層延出部
 - 5 Niめっき外部電極
 - 6 Snめっき外部電極

請求の範囲

- [請求項1] セラミック素体と、
前記セラミック素体に、導電性材料とガラス材料とを含む導電性ペーストが焼付けられて形成された焼付外部電極と、
前記焼付外部電極の表面にめっきにより形成されためっき外部電極と、を備えたセラミック電子部品であって、
前記焼付外部電極と前記セラミック素体との界面には、前記導電性ペーストに含まれるガラス材料に起因するガラス層が形成され、
前記ガラス層が、前記セラミック素体と前記焼付外部電極との界面から、前記焼付外部電極が形成されていない前記セラミック素体の表面に延出しているセラミック電子部品。
- [請求項2] 前記セラミック素体の表面に延出したガラス層は、前記焼付外部電極の外縁から $10\mu\text{m}$ 以上延出しており、前記焼付外部電極の外縁が、全周にわたって前記セラミック素体の表面と接触していない、請求項1に記載されたセラミック電子部品。
- [請求項3] 前記導電性ペーストの前記セラミック素体への焼付温度が、前記導電性ペーストに含まれるガラス材料の軟化点よりも 30°C 以上高い、請求項1または2に記載されたセラミック電子部品。
- [請求項4] 前記ガラス層の、前記めっき外部電極を形成する際に使用しためっき液に5時間浸漬した後のめっき液溶解性が3.3%以下である、請求項1ないし3のいずれか1項に記載されたセラミック電子部品。
- [請求項5] 前記セラミック素体が第1塩基度を有し、
前記導電性ペーストに含まれるガラス材料が第2塩基度を有し、
前記第1塩基度と前記第2塩基度との差の絶対値が0.21以下である、請求項1ないし4のいずれか1項に記載されたセラミック電子部品。
- [請求項6] 前記導電性材料が、Cu、Cuを含む合金、Ag、Agを含む合金、Pd、およびPdを含む合金の少なくとも1つを含む、請求項1な

いし5のいずれか1項に記載されたセラミック電子部品。

[請求項7]

セラミック素体を焼成する工程と、

前記セラミック素体に、導電性材料とガラス材料とを含む導電性ペーストを塗布する工程と、

前記塗布された導電性ペーストを焼付けて、前記セラミック素体に焼付外部電極を形成するとともに、前記焼付外部電極と前記セラミック素体との界面、および当該界面から前記焼付外部電極が形成されていない前記セラミック素体の表面に延出して、前記導電性ペーストに含まれるガラス材料に起因するガラス層を形成する工程と、

前記焼付外部電極の表面にめっき外部電極を形成する工程と、を備えたセラミック電子部品の製造方法。

[請求項8]

前記セラミック素体の表面に延出したガラス層は、前記焼付外部電極の外縁から $10\mu\text{m}$ 以上延出しており、前記焼付外部電極の外縁が、全周にわたって前記セラミック素体の表面と接触していない、請求項7に記載されたセラミック電子部品の製造方法。

[請求項9]

前記導電性ペーストの焼付温度が、当該導電性ペーストに含まれるガラス材料の軟化点よりも 30°C 以上高い、請求項7または8に記載されたセラミック電子部品の製造方法。

[請求項10]

前記セラミック素体が第1塩基度を有し、

前記導電性ペーストに含まれるガラス材料が第2塩基度を有し、

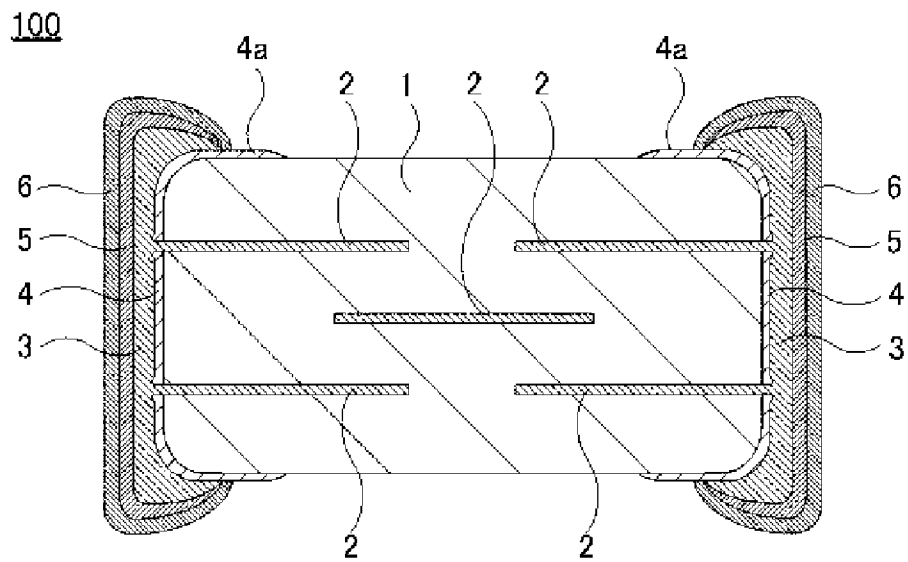
前記第1塩基度と前記第2塩基度との差の絶対値が 0.21 以下である、請求項7ないし9のいずれか1項に記載されたセラミック電子部品の製造方法。

[請求項11]

前記ガラス層の、前記めっき外部電極を形成する工程において使用しためっき液に5時間浸漬した後のめっき液溶解性が 3.3% 以下である、請求項7ないし10のいずれか1項に記載されたセラミック電子部品の製造方法。

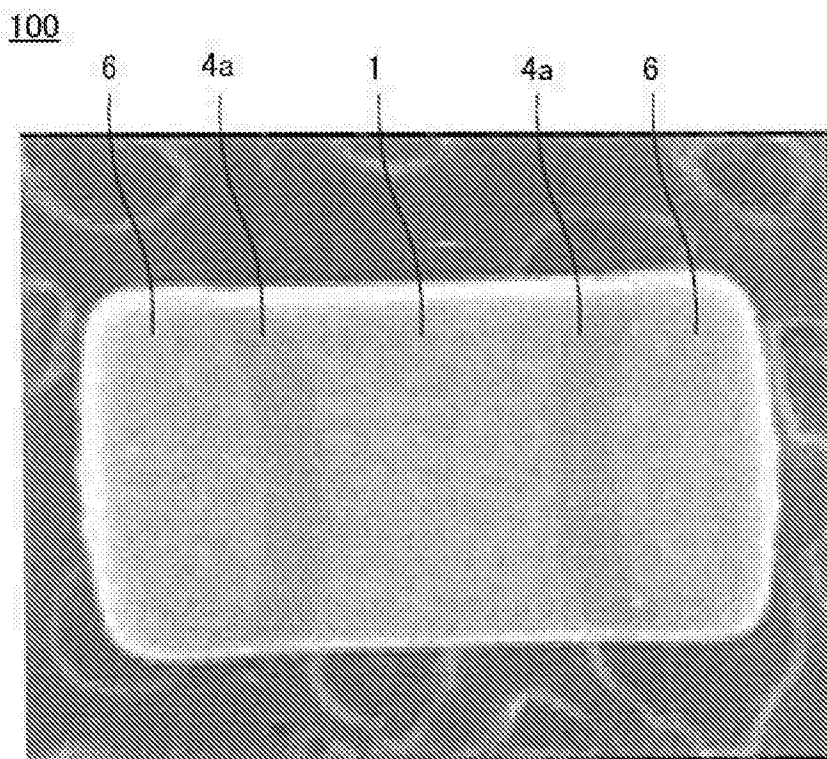
[図1]

【図1】



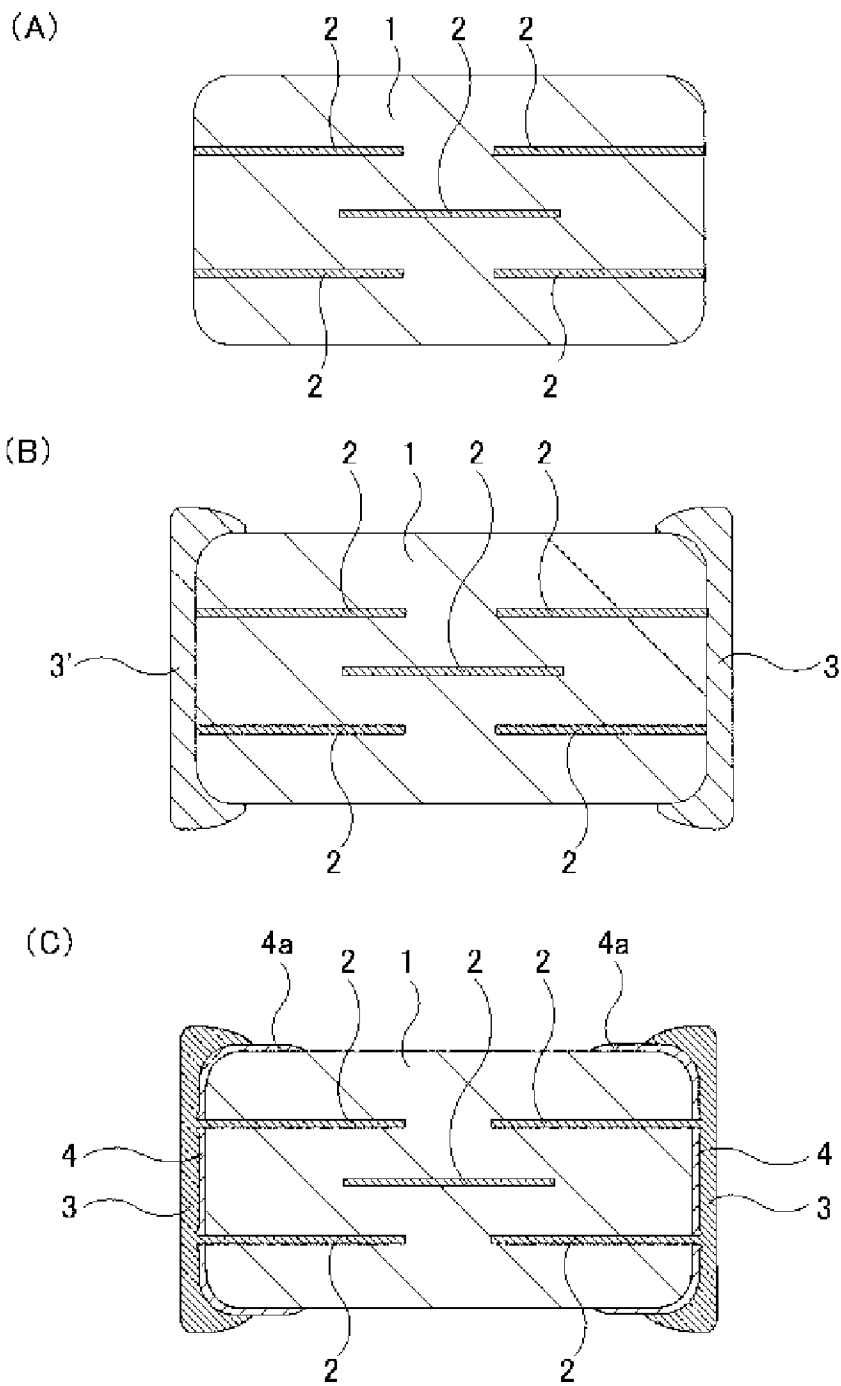
[図2]

【図2】



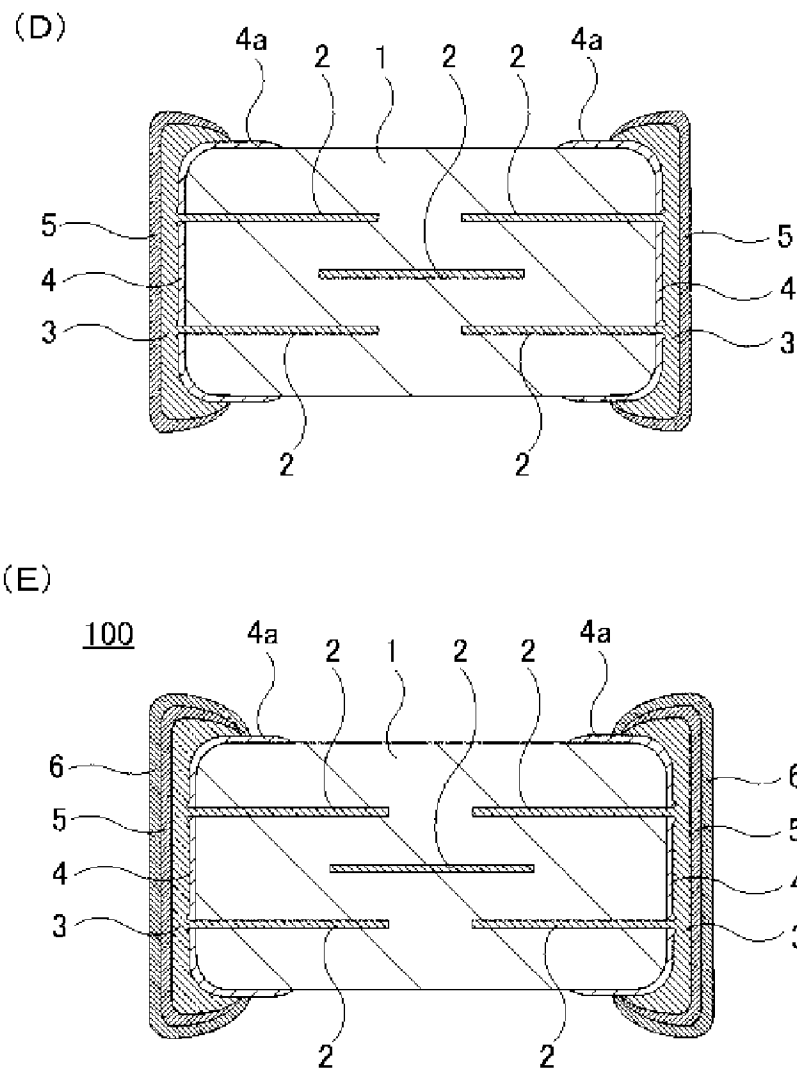
[図3]

【図3】



[図4]

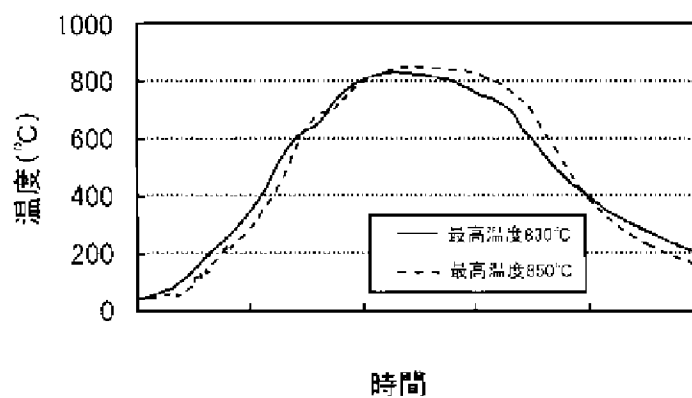
【図4】



[図5]

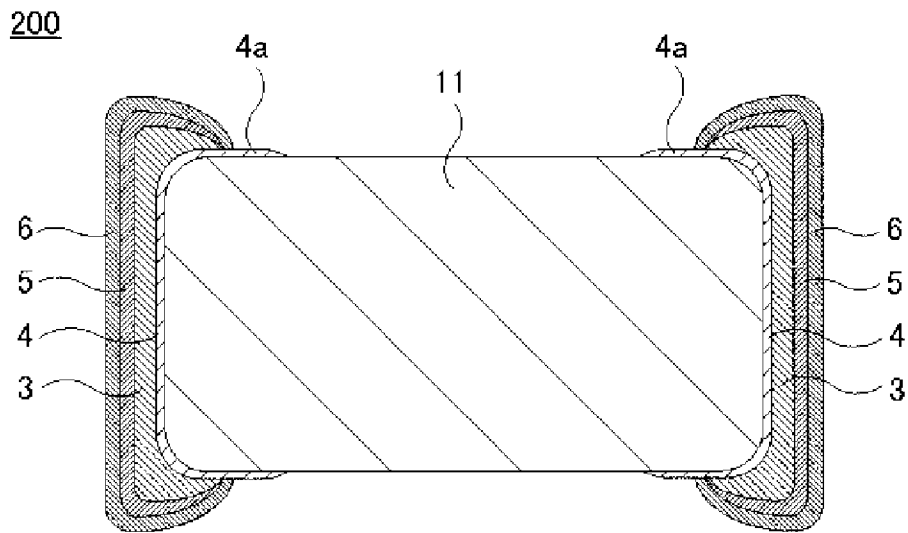
【図5】

焼付外部電極用の導電性ペーストの焼付プロファイル



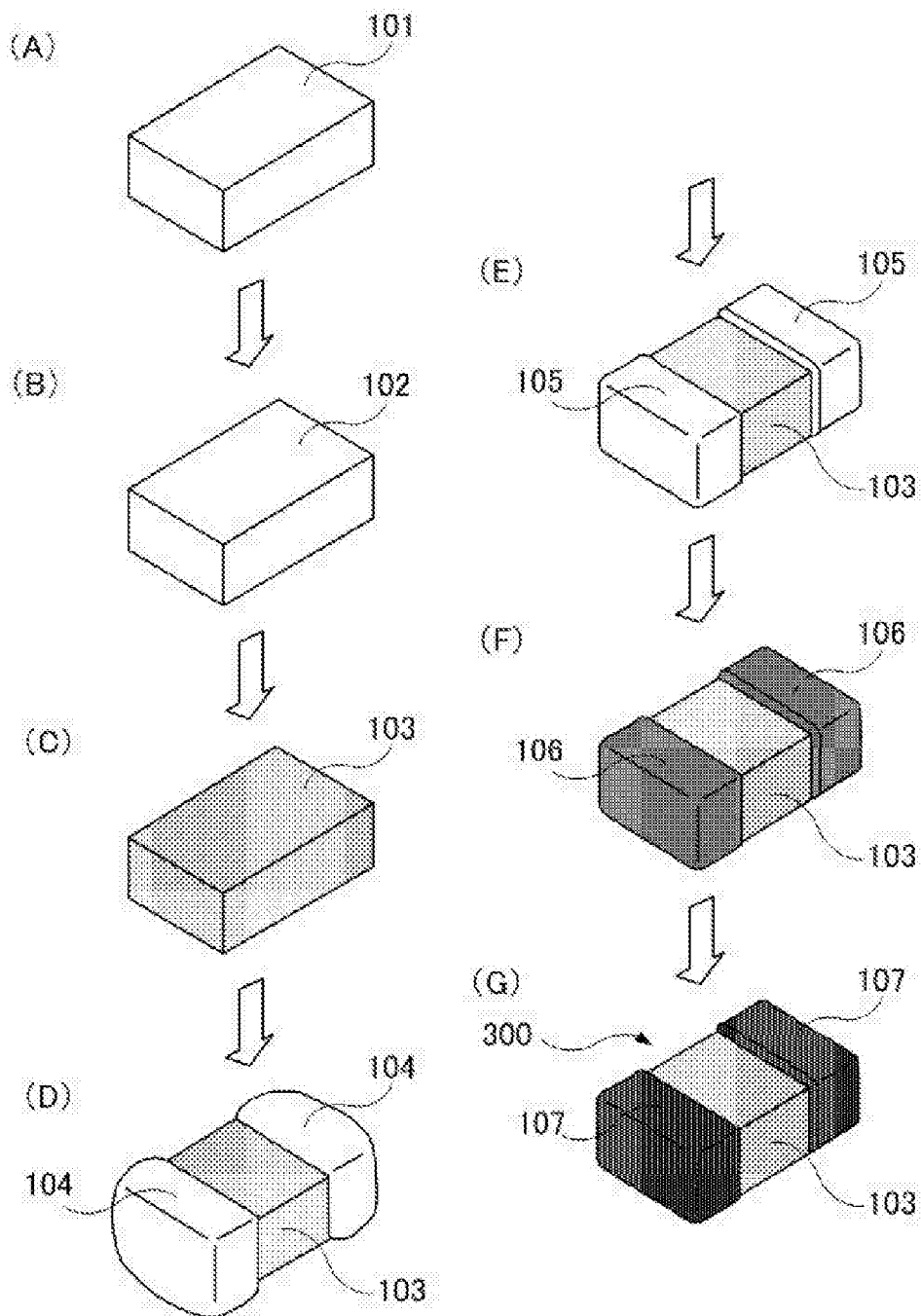
[図6]

【図6】



[図7]

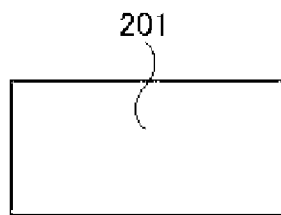
【図7】



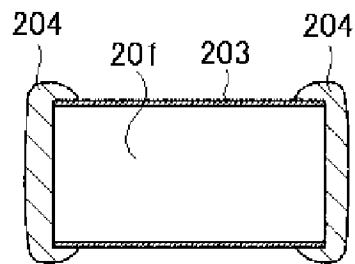
[図8]

【図8】

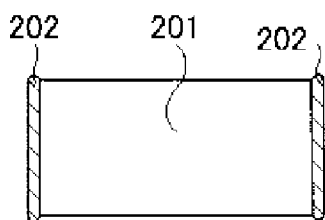
(A)



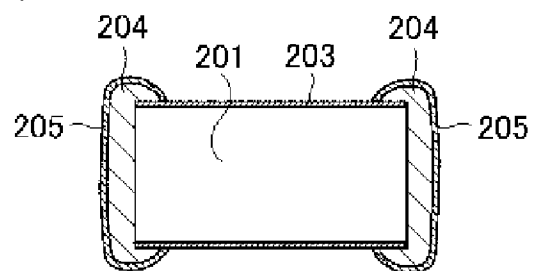
(E)



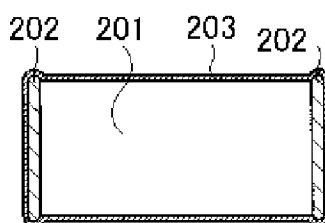
(B)



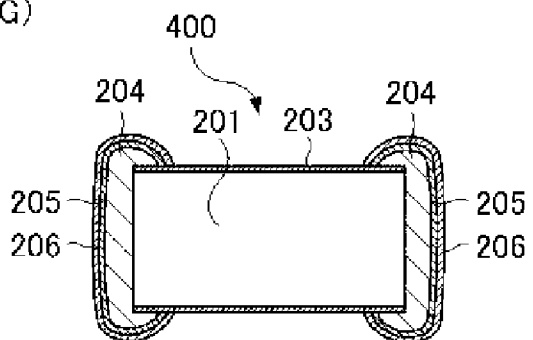
(F)



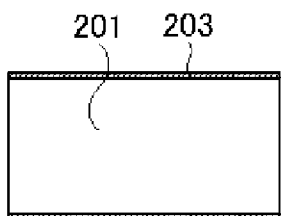
(C)



(G)



(D)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01C7/04(2006.01)i, H01C7/02(2006.01)i

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)

H01C7/04, H01C7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 A	JP 2008-251630 A (TDK Corp.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims; paragraphs [0017] to [0058]; fig. 2 (Family: none)	1-4, 6-9 5, 10, 11
X A	JP 2008-244119 A (TDK Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; paragraphs [0017] to [0051]; fig. 2 (Family: none)	1-4, 6-9 5, 10, 11
A	JP 2007-273256 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-11

☐ 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

"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
18 July, 2014 (18.07.14)

Date of mailing of the international search report
05 August, 2014 (05.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01C7/04(2006.01)i, H01C7/02(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01C7/04, H01C7/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 A	JP 2008-251630 A（T D K株式会社）2008.10.16, 【特許請求の範囲】，段落【0017】－【0058】，【図2】（ファミリーなし）	1-4, 6-9 5, 10, 11
X A	JP 2008-244119 A（T D K株式会社）2008.10.09, 【特許請求の範囲】，段落【0017】－【0051】，【図2】（ファミリーなし）	1-4, 6-9 5, 10, 11
A	JP 2007-273256 A（株式会社村田製作所）2007.10.18, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-11

☐ 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

「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矛盾するものではなく、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

1 8 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中野 和彦

5 D

3 5 6 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1