

(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
2024年2月8日(08.02.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/029328 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 18/00 (2006.01) C04B 35/465 (2006.01)
B32B 23/14 (2006.01) C04B 35/622 (2006.01)
B32B 23/20 (2006.01) C04B 35/634 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) H01G 4/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/026306

(22) 国際出願日: 2023年7月18日(18.07.2023)

(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 2022-123483 2022年8月2日(02.08.2022) 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).

(72) 発明者: 細川 真梨 (HOSOKAWA Mari);
〒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).
鶴 明大 (TSURU Akihiro); 〒6178555 京都府
長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株
会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(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).

(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.

(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,

(54) Title: MULTILAYER CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT PRECURSOR AND METHOD FOR PRO-
DUCING MULTILAYER CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 積層セラミック電子部品前駆体、及び積層セラミック電子部品の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides: a multilayer ceramic electronic component precursor which is formed of a multilayer body wherein green sheets and internal electrode precursor layers are alternately stacked repeatedly, and which is suppressed in the occurrence of interlayer separation or breakage of the internal electrode precursor layers if this multilayer ceramic electronic component precursor is cut by the application of an external force by means of press cutting or the like; and a method for producing a multilayer ceramic electronic component, the method using this multilayer ceramic electronic component precursor. With respect to this multilayer ceramic electronic component precursor, wherein the green sheets and the internal electrode precursor layers are alternately stacked repeatedly, an aliphatic polycarbonate resin is used as a binder resin that is contained in the green sheets; and a cellulose acylate resin having a specific structure is used as a matrix resin that is contained in the internal electrode precursor layers.

(57) 要約: グリーンシートと、内部電極前駆層とが繰り返し交互に積層された積層体からなり、
押切りのような方法で外力を加えて切断された場合の層間の剥離や、内部電極前駆層の破壊の発
生が抑制された積層セラミック電子部品前駆体と、当該積層セラミック電子部品前駆体を用い
る積層セラミック電子部品の製造方法とを提供すること。グリーンシートと、内部電極前駆層
とが繰り返し交互に積層された積層セラミック電子部品前駆体において、グリーンシートに含ま
れるバインダー樹脂として脂肪族ポリカーボネート樹脂を用い、内部電極前駆層に含まれるマト
リックス樹脂として特定の構造のセルロースアシレート系樹脂を用いる。

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：

積層セラミック電子部品前駆体、及び積層セラミック電子部品の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、グリーンシートと、内部電極前駆層とを含む構造体を含む積層セラミック電子部品前駆体と、前述の積層セラミック電子部品前駆体を用いる積層セラミック電子部品の製造方法とに関する。

背景技術

[0002] 従来より、セラミック粒子を含むグリーンシートと、導電性粒子を含む内部電極前駆層とが交互に積層された積層体を、積層セラミック電子部品前駆体として使用して、積層セラミック電子部品が製造されている。

[0003] 具体的には、まず、所謂マザーブロックと呼ばれる状態の積層セラミック電子部品前駆体を、その面方向に対して垂直、又は略垂直方向に切断して、製造される積層セラミック電子部品のサイズに応じて小片化する。次いで、積層セラミック電子部品前駆体の小片を焼成することにより積層セラミック電子部品が製造される。

[0004] 例えば、特許文献1には、焼結セラミック成形用組成物において、セラミック粒子を分散させるためのバインダーとして、熱分解性に優れる脂肪族ポリカーボネートを用いることが提案されている。

また、特許文献2には、積層セラミックコンデンサ中の焼結セラミックである誘電体層上に形成される内部電極層形成用の導電性ペーストにおいて、金属粒子のような導電性粉末を分散させる成分としてエチルセルロースの使用が提案されている。エチルセルロースは、特許文献2に記載の導電性ペーストに、良好な印刷特性と、導電性粉末の優れた分散安定性を与える。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-020916号公報

特許文献2：特開 2018-168238 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 例えば、特許文献 1 に記載されるような焼結セラミック成形用組成物からなるシート状の層と、特許文献 2 に記載されるような導電性ペーストからなるシート状の層とを積層して複合化すると、焼成することにより積層セラミック電子部品を与える積層体が得られる。特許文献 1 に記載されるような焼結セラミック成形用組成物からなるシート状の層は、グリーンシートに相当する。特許文献 2 に記載されるような導電性ペーストからなるシート状の層は、内部電極前駆層に相当する。

かかる積層体は、積層セラミック電子部品前駆体として使用され得る。前述の通り、この積層セラミック電子部品前駆体は、製造される積層セラミック電子部品のサイズに合わせて、押切りのような方法により切断して、小さく分割された状態で焼成に供される。

[0007] しかしながら、特許文献 1 に記載されるような焼結セラミック成形用組成物からなるグリーンシートと、特許文献 2 に記載されるような導電性ペーストからなる内部電極前駆層とが積層された積層体に押切りのような方法で外力を加えて切断すると、層間の密着性の不足により層間の剥離が生じたり、内部電極前駆層に破壊が生じたりする問題がある。

[0008] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであって、グリーンシートと、内部電極前駆層とが繰り返し交互に積層された積層体からなり、押切りのような方法で外力を加えて切断された場合の層間の剥離や、内部電極前駆層の破壊の発生が抑制された積層セラミック電子部品前駆体と、当該積層セラミック電子部品前駆体を用いる積層セラミック電子部品の製造方法とを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、グリーンシートと、内部電極前駆層とが繰り返し交互に積層された積層セラミック電子部品前駆体において、グリーンシートに含まれ

るバインダー樹脂として脂肪族ポリカーボネート樹脂を用い、内部電極前駆層に含まれるマトリックス樹脂として特定の構造のセルロースアシレート系樹脂を用いることによって、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、グリーンシートと、内部電極前駆層とが繰り返し交互に積層された積層体からなり、押切りのような方法で外力を加えて切断された場合の層間の剥離や、内部電極前駆層の破壊の発生が抑制された積層セラミック電子部品前駆体と、当該積層セラミック電子部品前駆体を用いる積層セラミック電子部品の製造方法とを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 《積層セラミック電子部品前駆体》

積層セラミック電子部品前駆体は、グリーンシートと、内部電極前駆層とが繰り返し交互に積層された積層体である。

グリーンシートは、セラミック粒子と、バインダーとを含む。

内部電極前駆層は、導電性無機粒子と、マトリックス樹脂とを含む。

バインダーは、脂肪族ポリカーボネート樹脂を含む。

マトリックス樹脂は、セルロースアシレート構造を含むセルロースアシレート系樹脂を含む。

セルロースアシレート系樹脂は、セルロースアシレート構造中に、プロピオニル基、及びブタノイル基から選択されるアシル基を有する。

[0012] 積層セラミック電子部品前駆体は焼成されることにより、積層セラミック電子部品を与える。積層セラミック電子部品前駆体におけるグリーンシートは、焼成されることにより誘電体層を与える。内部電極前駆層は、焼成されることにより内部電極層を与える。

つまり、積層セラミックコンデンサ等の積層セラミック電子部品において、誘電体層と内部電極層とが繰り返し交互に積層されている。

積層セラミック電子部品の好適な例としては、積層セラミックコンデンサ

、インダクタ、圧電素子、サーミスタ等が挙げられる。

[0013] 積層セラミック電子部品前駆体において、積層される誘電体層の厚さは、 $4.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。積層される誘電体層の厚さは、 $0.15\ \mu\text{m}$ 以上が好ましい。

より具体的には、誘電体層の厚さは、 $0.15\ \mu\text{m}$ 以上 $4.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.15\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.15\ \mu\text{m}$ 以上 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

積層セラミック電子部品において、誘電体層の合計層数は、15層以上700層以下が好ましい。このため、積層セラミック電子部品前駆体においても、グリーンシートの層数は、15層以上700層以下が好ましい。

[0014] 積層セラミック電子部品前駆体において、積層される内部電極層の厚さは、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.20\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.20\ \mu\text{m}$ 以上 $0.80\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

積層セラミック電子部品において、内部電極層の合計層数は、15層以上700層以下が好ましい。このため、積層セラミック電子部品前駆体においても、内部電極前駆層の層数は、15層以上700層以下が好ましい。

[0015] 例えば、グリーンシート上に、内部電極前駆層が積層された2層構造の積層体を、多数、積層及び圧着させることにより、積層セラミック電子部品前駆体として好適に使用され得る積層体を得られる。圧着は、静水圧プレスのような方法で行われてもよい。

[0016] 積層セラミック電子部品は、積層体である積層セラミック電子部品前駆体を焼成した後に、焼成された積層体に、積層セラミック電子部品の種類に応じた構成を付加するか、積層体である上記の積層セラミック電子部品前駆体に対して積層セラミック電子部品の種類に応じた構成を付加された積層体を焼成することによって製造され得る。

以上の通り、上記の積層セラミック電子部品前駆体は、積層セラミック電子部品の製造に好適に使用され得る。

[0017] 積層セラミック電子部品における内部電極層の形状は特に限定されない。
内部電極層の形状は、内部電極層の面方向に対して垂直な方向から内部電極層を観察した場合の形状として、矩形が好ましく、コイル形状等での形状であってもよい。内部電極前駆層の形状として、形成される内部電極層の形状に対応する形状が採用される。

[0018] 通常、積層セラミック電子部品は、上記の積層セラミック電子部品前駆体を、押切りのような方法により、積層セラミック電子部品前駆体の面方向に対して垂直又は略垂直方向に切断して、製造される積層セラミック電子部品のサイズに応じて小片を得た後、得られた小片に対して、焼成等を含む周知の加工を施すことにより製造される。かかる小片や、当該小片に周知の加工を施された積層体も、積層セラミック電子部品前駆体に相当する。

[0019] 積層セラミック電子部品前駆体を切断する際、切断面にかかるせん断力等によって、層間剥離や内部電極前駆層の破壊が生じやすい。しかし、上記の積層セラミック電子部品前駆体においては、押切りのような方法で外力を加えて切断された場合の層間の剥離や、内部電極前駆層の破壊の発生が抑制されている。

[0020] 以下、積層セラミック電子部品前駆体を構成するグリーンシートと、内部電極前駆層とについて説明する。

[0021] <グリーンシート>

前述の通り、グリーンシートは、セラミック粒子と後述するバインダーとを含む。グリーンシートは、金属粒子や、その他の添加剤を含んでいてもよい。金属粒子としては、内部電極前駆層について後述する、導電性無機粒子としての金属粒子を用いることができる。

なお、グリーンシートが、セラミック粒子と、金属粒子とを含む場合、グリーンシートにおける体積基準の含有量として、セラミック粒子の含有量のほうが、金属粒子の含有量よりも多い。

[0022] 以下、グリーンシートに含まれる、必須、又は任意の成分について説明する。

[0023] [バインダー]

グリーンシートは、バインダーを含む。バインダーは、脂肪族ポリカーボネートを含む。所望する効果が損なわれない範囲において、バインダーは、脂肪族ポリカーボネートとともに、脂肪族ポリカーボネート以外の他の樹脂を含んでいてもよい。他の樹脂としては、従来より、グリーンシートの形成に用いられている種々の樹脂を用いることができる。

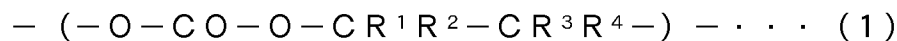
[0024] バインダーの質量に対する、脂肪族ポリカーボネートの質量の比率は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上が特に好ましく、100質量%が最も好ましい。

[0025] 以下、脂肪族ポリカーボネートについて説明する。

[0026] (脂肪族ポリカーボネート)

脂肪族ポリカーボネートとしては、グリーンシートを形成可能であれば特に限定されない。従来公知の脂肪族ポリカーボネートが、グリーンシートの成分として採用され得る。

脂肪族ポリカーボネートとしては、例えば、下記式(1)：



で表される構成単位からなる樹脂が挙げられる。

[0027] 式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素原子数1以上10以下のアルキル基である。 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも2つが結合して環構成原子数が3以上10以下である脂肪族環を形成してもよい。

[0028] R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 としての置換基を有してもよいアルキル基の構造は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 としての置換基を有してもよいアルキル基の炭素原子数は、1以上4以下が好ましく、1又は2がより好ましい。なお、置換基の炭素原子数は、アルキル基の炭素原子数に含まれない。

[0029] R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 としてのアルキル基の具体例としては、メチル基

、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、及び*n*-デシル基が挙げられる。

[0030] R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 としてのアルキル基が置換基を有する場合、アルキル基に結合する置換基の数は、所望する効果が損なわれない範囲で特に限定されない。アルキル基に結合する置換基の数は、1又は2が好ましい。

[0031] R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 としての置換基を有してもよいアルキル基が有していてもよい置換基の具体例としては、水酸基、アルコキシ基、エステル基、シリル基、スルファニル基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、ホルミル基、カルボキシ基、及びハロゲン原子等が挙げられる。

[0032] 置換基としてのアルコキシ基の炭素原子数は特に限定されないが、例えば、1以上4以下が好ましく、1又は2がより好ましい。置換基としてのアルコキシ基の好適な具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、及び*tert*-ブチルオキシ基が挙げられる。

[0033] 置換基としてのハロゲン原子としての好適な具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0034] R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、1種又は2種以上の基を含んでもよい。例えば、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 が同一の基であってよい。 R^1 、 R^2 、及び R^3 が同一の基であり、 R^4 が、 R^1 、 R^2 、及び R^3 と異なる基であってよい。 R^1 、 R^3 、及び R^4 が同一の基であり、 R^2 が、 R^1 、 R^3 、及び R^4 と異なる基であってよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 が、互いに異なる4種の基であってよい。

[0035] R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも2つが結合して環構成原子数が3以上10以下である脂肪族環を形成してもよい。脂肪族環は、飽和脂肪族環であっても、不飽和脂肪族環であってもよい。脂肪族環は置換基を有していて

もよい。脂肪族環が有していてもよい置換基の数は、所望する効果が損なわれない範囲で特に限定されない。脂肪族環が置換基を有する場合、置換基の数は1又は2が好ましい。

[0036] 脂肪族環の具体例としては、シクロペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプタン環等が挙げられる。

[0037] 脂肪族環は、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シリル基、スルファニル基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、ホルミル基、及びハロゲン原子等の置換基を有してもよい。

置換基としてのアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、及び*tert*-ブチル基が挙げられる。

置換基としてのアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、及び*tert*-ブチルオキシ基が挙げられる。

置換基としてのアシルオキシ基の具体例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、イソブタノイルオキシ基、及びピバロイルオキシ基が挙げられる。

置換基としてのアルコキシカルボニル基の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、及び*tert*-ブトキシカルボニル基が挙げられる。

置換基としてのハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0038] 上記式(1)で表される構成単位からなるポリカーボネートとしては、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート（ポリ（プロパン-1,2-ジイル）カーボネート）、及びポリ（1,2-シクロヘキシレン）カーボネートが好ましい。

また、上記式(1)で表される構成単位からなる脂肪族ポリカーボネート

以外に、ポリトリメチレンカーボネート、ポリテトラメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリ-2, 2-ジメチルトリメチレンカーボネート、及びポリ1, 4-シクロヘキサンジメチレンカーボネート等を脂肪族ポリカーボネートとして好適に用いることができる。

[0039] 以上説明した脂肪族ポリカーボネートの中では、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリ(1, 2-シクロヘキシレン)カーボネート、ポリトリメチレンカーボネート、ポリテトラメチレンカーボネート、及びポリ1, 4-シクロヘキサンジメチレンカーボネートが好ましく、ポリプロピレンカーボネート、及びポリテトラメチレンカーボネートがより好ましく、ポリプロピレンカーボネートがさらに好ましい。

[0040] また、式(1)で表される構成単位からなる脂肪族ポリカーボネートに該当するか、又は該当しない、脂環式骨格を有する脂肪族ポリカーボネートも好ましく使用される。脂肪族ポリカーボネートにおける脂環式骨格を有する基としては、種々の脂環式基が挙げられる。脂環式基の具体例としては、1, 2-シクロペンチレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、リモネン-1, 2-ジイル基、(3R, 3aR, 6S, 6aS)-ヘキサヒドロフロ[3, 2-b]フラン-3, 6-ジイル基(イソソルビドの構造から2つの水酸基を除いた基)、及び(1R, 4R, 5R, 8R)-2, 6-ジオキサビシクロ[3. 3. 0]オクタン-4, 8-ジイル基(イソマンニドの構造から2つの水酸基を除いた基)が挙げられる。

[0041] グリーンシートと、内部電極前駆層との密着性の点では、上記の脂環式基の中では、(3R, 3aR, 6S, 6aS)-ヘキサヒドロフロ[3, 2-b]フラン-3, 6-ジイル基、及び(1R, 4R, 5R, 8R)-2, 6-ジオキサビシクロ[3. 3. 0]オクタン-4, 8-ジイル基が好ましく、(3R, 3aR, 6S, 6aS)-ヘキサヒドロフロ[3, 2-b]フラン-3, 6-ジイル基がより好ましい。

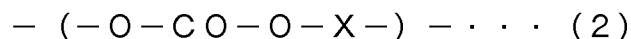
[0042] 後述するように、内部電極前駆層は、特定の構造のセルロースアシレート

系樹脂を含む。セルロースアシレート系樹脂は、ヘキソース環が連続して連結された構造を有する。

ここで、(3 R, 3 a R, 6 S, 6 a S)－ヘキサヒドロフロ[3, 2－b]フラン－3, 6－ジイル基、及び(1 R, 4 R, 5 R, 8 R)－2, 6－ジオキサビシクロ[3. 3. 0]オクタン－4, 8－ジイル基の構造は、ヘキソース環の構造に類似する。

このため、(3 R, 3 a R, 6 S, 6 a S)－ヘキサヒドロフロ[3, 2－b]フラン－3, 6－ジイル基、又は(1 R, 4 R, 5 R, 8 R)－2, 6－ジオキサビシクロ[3. 3. 0]オクタン－4, 8－ジイル基を含む脂肪族ポリカーボネートは、内部電極前駆層に含まれるセルロースアシレート系樹脂に対して、良好な密着性を示すと考えられる。

[0043] 脂環式骨格を有する脂肪族ポリカーボネートの例としては、下記式(2)で表される構成単位のみからなる樹脂や、前述の式(1)で表される構成単位と、下記式(2)で表される構成単位とからなる樹脂や、前述の式(1)に該当しないカーボネート単位と、下記式(2)で表される構成単位とからなる樹脂が挙げられる。式(2)中、Xは2価の脂環式基である。



[0044] Xとしての脂環式基の好適な具体例は、前述の脂環式基の具体例と同様である。

[0045] 脂環式骨格を有する脂肪族ポリカーボネートの具体例としては、ポリ(1, 2－シクロペンチレン)カーボネート、ポリ(1, 3－シクロペンチレン)カーボネート、ポリ(1, 2－シクロヘキシレン)カーボネート、ポリ(1, 3－シクロヘキシレン)ポリカーボネート、イソソルビド由来のポリカーボネート、及びイソマンニド由来のポリカーボネートが挙げられる。

これらの中では、イソソルビド由来のポリカーボネート、及びイソマンニド由来のポリカーボネートが好ましく、イソソルビド由来のポリカーボネートがより好ましい。

イソソルビド由来のポリカーボネートとして、市販品を用いることもでき

る。イソソルビド由来のポリカーボネートの市販品としては、デュラビオ（三菱ケミカル社製）、PLANEXT（帝人社製）等が挙げられる。

イソソルビド由来のポリカーボネート、及びイソマンニド由来のポリカーボネートにおける、イソソルビド由来のカーボネート単位の含有量、及びイソマンニド由来のカーボネート単位の含有量は特に限定されない。イソソルビド由来のカーボネート単位の含有量、及びイソマンニド由来のカーボネート単位の含有量は、脂肪族ポリカーボネートを構成する全カーボネート単位中、10モル%以上70モル%以下が好ましく、15モル%以上50モル%以下がより好ましい。

[0046] 脂肪族ポリカーボネートは、1種単独で使用されてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0047] 脂肪族ポリカーボネートは、所望する効果が損なわれない範囲で、末端基が修飾されていてもよい。末端基の修飾としては、酸無水物、環状酸無水物、酸ハロゲン化物、及びイソシアネート化合物等による修飾が挙げられる。

[0048] また、脂肪族ポリカーボネートは、所望する効果が損なわれない範囲で、部分的に、ポリエーテル構成単位、ポリエステル構成単位、ポリアミド構成単位、及びポリアクリレート構成単位等のポリカーボネート構成単位以外の他の構成単位を含んでいてもよい。脂肪族ポリカーボネートにおける、他の構成単位の含有量は、脂肪族ポリカーボネートの全構成単位のモル数に対して、10モル%以下が好ましく、5モル%以下がより好ましく、3モル%以下がさらに好ましく、1モル%以下が特に好ましい。

[0049] [セラミック粒子]

セラミック粒子について、その構成材料が、Ba、Ti、Sr、Ca、及びZrからなる群より選択される少なくとも1種を含むのが好ましい。

セラミック粒子の好ましい具体例としては、チタン酸バリウム粒子、チタン酸カルシウム粒子、チタン酸ストロンチウム粒子、及びジルコン酸チタン酸鉛粒子等が挙げられる。

セラミック粒子としては、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ

て用いてもよい。

[0050] グリーンシートにおけるセラミック粒子の含有量は、グリーンシートにおけるバインダーの体積と、セラミック粒子の体積と、添加剤の体積との合計に対して、45体積%以上70体積%以下が好ましく、55体積%以上65体積%以下がより好ましい。

なお、体積は構造体の中央部の断面を観察し、各粒子の面積から換算してもよい。

[0051] [添加剤]

グリーンシートは、上記の成分に加えて、種々の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、可塑剤、分散剤、及び帯電防止剤からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。

[0052] 可塑剤の好適な具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、*n*-ジブチルフタレート、ジブチルベンジルフタレート、及びアルキルブチルベンジルフタレート等のフタル酸系可塑剤；ジエチレングリコールジベンゾエート、ジプロピレングリコールジベンゾエート、及びポリエチレングリコール等のグリコール系可塑剤；トリクレジルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、及びイソデシルジフェニルホスフェート等のリン酸系可塑剤；トリエチルオーアセチルシトレート、及びトリブチルオーアセチルシトレート等のクエン酸系可塑剤；ジブチルアジペート、及びジヘキシルアジペート等のアジピン酸系可塑剤；エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネート等のカーボネート系可塑剤；エポキシ化大豆油、及びエポキシ化亜麻仁油等のエポキシ系可塑剤等の可塑剤が挙げられる。

[0053] 添加剤の使用量は、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。その他の添加剤の使用量は、添加剤の種類に応じた通常使用され得る量を考慮して適宜決定される。

[0054] [グリーンシートの形成方法]

脂肪族ポリカーボネートは、種々の溶剤に可溶である。このため、脂肪族

ポリカーボネートと、有機溶媒と、セラミック粒子と、必要に応じてその他の添加剤とを混合してグリーンシート形成用のペーストを調製できる。得られたペーストを、ダイコータシート法やドクターブレード法のような塗布法等の方法でシート形状に成形し、次いで、シート形状のペーストを乾燥させることにより、グリーンシートが得られる。

セラミック粒子の粒子径や、ペーストの粘度によっては、ペーストをシート状に成形する方法として、グラビア印刷法やスクリーン印刷法を適用することもできる。

[0055] ペーストに加える有機溶媒の好適な例としては、イソプロパノール等のアルカノール類；トルエン、キシレン、及びイソホロン等の炭化水素系溶媒；ターピネオール、及びジヒドロターピネオール等のターピネオール系溶媒；酢酸エチル、酢酸 *n*-プロピル、酢酸 *n*-ブチル、ターピネオールアセテート、及びジヒドロターピネオールアセテート等のエステル系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、及びジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエステル系溶媒；ジメチルカーボネート、及びプロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、及びシクロヘキサノン等のケトン系溶媒；*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、及び*N*-メチル-2-ピロリドン等の含窒素極性有機溶媒等が挙げられる。

[0056] 有機溶媒を用いてペーストを調製する際の、有機溶媒の使用量は特に限定されない。有機溶媒の使用量は、ペーストの粘度が、ペーストを用いて実施される印刷法やコート法に適した粘度であるように適宜調整される。

[0057] <内部電極前駆層>

内部電極前駆層は、導電性無機粒子と、マトリックス樹脂とを含む。マトリックス樹脂については後述する。

内部電極前駆層が後述するマトリックス樹脂を含むことにより、積層セラミック電子部品前駆体において、押切りのような方法で外力を加えて切断された場合の層間の剥離や、内部電極前駆層の破壊の発生が抑制される。

[0058] 以下、内部電極前駆層に含まれる、必須、又は任意の成分について説明する。

[0059] [マトリックス樹脂]

内部電極前駆層は、マトリックス樹脂を含む。マトリックス樹脂は、セルロースアシレート構造を含むセルロースアシレート系樹脂を含む。

セルロースアシレート系樹脂は、セルロースアシレート構造中に、プロピオニル基、及びブタノイル基から選択されるアシル基を有する。

内部電極前駆層が、マトリックス樹脂として、上記のセルロースアシレート系樹脂を含むことにより、積層セラミック電子部品前駆体において、押切りのような方法で外力を加えて切断された場合の層間の剥離や、内部電極前駆層の破壊の発生が抑制される。

[0060] 所望する効果が損なわれない範囲において、マトリックス樹脂は、セルロースアシレート系樹脂とともに、セルロースアシレート系樹脂以外の他の樹脂を含んでいてもよい。他の樹脂としては、従来より、内部電極前駆層の形成に用いられている種々の樹脂を用いることができる。

[0061] マトリックス樹脂の質量に対する、セルロースアシレート系樹脂の質量の比率は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上が特に好ましく、100質量%が最も好ましい。

[0062] 以下、脂肪族セルロースアシレート系樹脂について説明する。

[0063] (セルロースアシレート系樹脂)

セルロースアシレート系樹脂は、セルロースアシレート構造を有する樹脂である。セルロースアシレート構造は、セルロースがアシル化された構造で

ある。

セルロースアシレート系樹脂は、セルロースアシレート構造を有するブロックと、その他のブロックとを有するブロックコポリマーであってもよく、セルロースアシレート構造のみからなるセルロースアシレートであってもよい。

セルロースアシレート系樹脂がブロックコポリマーである場合、当該ブロックコポリマーは、直鎖型ポリマーであってもよく、分岐型ポリマーであってもよい。

セルロースアシレート系樹脂が分岐型ポリマーである場合、セルロースアシレートブロックは、主鎖であっても、枝鎖であってもよく、主鎖であるのが好ましい。

[0064] 前述の通り、セルロースアシレート系樹脂は、セルロースアシレート構造中に、プロピオニル基、及びブタノイル基から選択されるアシル基を有する。セルロースアシレート構造において、セルロースを構成するグルコース環に含まれる水酸基中の水素原子が、プロピオニル基、及びブタノイル基から選択されるアシル基で置換されている。

セルロースアシレート系樹脂は、所望する効果が損なわれない範囲でセルロースアシレート構造中に、炭素原子数5以上のアシル基を有してもよい。セルロースアシレート系樹脂は、セルロースアシレート構造中に、炭素原子数5以上のアシル基を有さないのが好ましい。

[0065] セルロースアシレート構造において、セルロースを構成するグルコース環に含まれる水酸基の一部が、無置換であるか、アセチル基、又は炭素原子数5以上のアシル基で置換されていてもよい。

つまり、セルロースアシレート系樹脂が、セルロースアシレート構造中に、水酸基、アセチル基、及び炭素原子数5以上のアシル基から選択される1種以上の基を有していてもよい。

[0066] セルロースアシレート構造における、プロピオニル基の置換度と、ブタノイル基の置換度との合計は、0.7以上3.0以下が好ましく1.0以上2

、 5 以下がより好ましく、 1. 5 以上 2. 2 以下がさらに好ましい。

セルロースアシレート構造における、未置換度は、0. 1 以上 2. 0 以下が好ましく、0. 2 以上 1. 5 以下がより好ましく、0. 2 5 以上 1. 0 以下がさらに好ましい。

セルロースアシレート構造における置換度は、1 つのアシル化されたグルコース環に含まれるアシル化された水酸基の平均数である。

セルロースアシレート構造における未置換度は、1 つのアシル化されたグルコース環に含まれる未置換の水酸基の平均数である。

セルロースアシレート構造における炭素原子数 5 以上のアシル基の置換度は、プロピオニル基の置換度と、ブタノイル基の置換度との合計よりも低いのが好ましい。セルロースアシレート構造における炭素原子数 5 以上のアシル基の置換度は、0. 5 以下が好ましく、0. 3 以下がより好ましく、0. 1 以下がさらに好ましく、0 が最も好ましい。

[0067] セルロースアシレート系樹脂が、セルロースアシレート構造のみからなる直鎖状の樹脂である場合、セルロースアシレート系樹脂の好適な例としては、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブタノエート、セルロースプロピオネート、及びセルロースブタノエートが挙げられる。

[0068] 前述の通り、セルロースアシレート系樹脂はブロックコポリマーであってよい。当該ブロックコポリマーは、直鎖型ポリマーであってもよく、分岐型ポリマーであってもよい。

合成や入手が容易である点で、ブロックコポリマーであるセルロースアシレート系樹脂としては、セルロースアシレートからなる主鎖と、他のポリマーからなる枝鎖とからなる分岐型ポリマーが好ましい。分岐型ポリマーにおける、枝鎖としての他のポリマーとしては、脂肪族ポリカーボネート、又は脂肪族ポリエステルが好ましい。

[0069] 以下、セルロースアシレートからなる主鎖と、脂肪族ポリカーボネート、又は脂肪族ポリエステルとからなる枝鎖とを有する分岐型ポリマーについて

説明する。

[0070] ・分岐型ポリマー

分岐型ポリマーは、その分子鎖において、セルロースアシレートからなる主鎖と、脂肪族ポリカーボネート、又は脂肪族ポリエステルからなる枝鎖とを有する。

分岐型ポリマーの調製に用いられるセルロースアシレートは、セルロースアシレート構造中に、プロピオニル基、及びブタノイル基から選択されるアシル基と、水酸基とを有する。

[0071] 枝鎖は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。また、枝鎖は、2以上の主鎖に結合して2以上の主鎖を架橋してもよい。

[0072] 分岐型ポリマーにおいて、主鎖の質量に対する、枝鎖の質量の比率であるグラフト率は、所望する効果が損なわれない範囲で特に限定されない。グラフト率は、10質量%以上400質量%以下が好ましく、50質量%以上250質量%以下がより好ましい。

グラフト率は、核磁気共鳴分光分析（NMR分析）により求めることができる。

[0073] 分岐型ポリマーの質量平均分子量は特に限定されない。分岐型ポリマーの質量平均分子量は、例えば、50,000以上1,000,000以下が好ましく、100,000以上600,000以下がより好ましい。分岐型ポリマーの質量平均分子量がかかる範囲内であると、分岐型ポリマーの、強度、伸び、及び靱性等の機械的特性や成形性が良好である。

[0074] 以下、主鎖、枝鎖、及び分岐型ポリマーの製造方法について説明する。

[0075] 分岐型ポリマーは、前述の直鎖型のセルロースアシレートからなる主鎖を有する。分岐型ポリマーは、異なる種類のセルロースアシレートを主鎖として有する2種以上の分岐型ポリマー分子を含んでいてもよい。

分岐型ポリマーの調製に用いられるセルロースアシレートの質量平均分子量は特に限定されない。セルロースアシレートの質量平均分子量は、例えば、5,000以上が好ましく、10,000以上がより好ましく、100,

000以上が特に好ましい。セルロースアシレートの質量平均分子量は、1,000,000以下が好ましく、750,000以下がより好ましく、500,000以下がさらに好ましい。

より具体的には、セルロースアシレートの質量平均分子量は、5,000以上1,000,000以下が好ましく、10,000以上750,000以下がより好ましく、100,000以上500,000以下が特に好ましい。

[0076] 分岐型ポリマーは、セルロースアシレートからなる主鎖に結合する枝鎖を有する。枝鎖は、脂肪族ポリカーボネート、又は脂肪族ポリエステルからなる。枝鎖は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

典型的には、枝鎖は、1つの主鎖のみに結合する。枝鎖は、2以上の主鎖に結合して、2以上の主鎖を架橋してもよい。

[0077] 枝鎖を構成する脂肪族ポリカーボネート、又は脂肪族ポリエステルは、主鎖に結合した状態で形成され得るか、主鎖に結合し得る限り、それぞれ特に限定されない。

枝鎖を構成する脂肪族ポリカーボネート、又は脂肪族ポリエステルの典型例については、以下の分岐型ポリマーの製造方法の説明において示す。

[0078] 分岐型ポリマーの製造方法は特に制限されない。典型的には、グラフト重合法が採用される。グラフト重合法は、枝鎖の種類に応じて、公知の種々の方法から適宜選択され得る。

[0079] グラフト重合法としては、例えば、開環重合法を採用できる。環状カーボネート化合物や、ラクトンのような環状エステル化合物を、セルロースアシレートの存在下に開環重合させることにより、脂肪族ポリカーボネート、又は脂肪族ポリエステルが、セルロースアシレートの分子鎖上に、グラフト鎖として生成する。

[0080] 例えば、環状化合物としてのプロピレンカーボネートは、ポリプロピレンカーボネートからなる枝鎖を与える。環状化合物としてのブチレンカーボネートは、ポリブチレンカーボネートからなる枝鎖を与える。環状化合物とし

てのシクロヘキセンカーボネートは、ポリシクロヘキセンカーボネートかなる枝鎖を与える。環状化合物としてのトリメチレンカーボネートは、ポリトリメチレンカーボネートからなる枝鎖を与える。環状化合物としての2, 2-ジメチルトリメチレンカーボネートは、ポリ(2, 2-ジメチルトリメチレンカーボネート)からなる枝鎖を与える。

[0081] また、環状化合物としての ϵ -カプロラク톤は、脂肪族ポリエステルであるポリカプロラク톤からなる枝鎖を与える。環状化合物としてのL-ラクチドは、脂肪族ポリエステルであるL体のポリ乳酸を枝鎖として与える。環状化合物としてのD-ラクチドは、脂肪族ポリエステルであるD体のポリ乳酸を枝鎖として与える。環状化合物としてのメソ-ラクチドは、脂肪族ポリエステルであるシンジオタクチック体のポリ乳酸を枝鎖として与える。環状化合物としての β -プロピオラク톤は、脂肪族ポリエステルであるD体のポリ(3-ヒドロキシプロピオン酸)を枝鎖として与える。環状化合物としての β -ブチロラク톤は、脂肪族ポリエステルであるポリ(3-ヒドロキシ酪酸)を枝鎖として与える。環状化合物としての γ -ブチロラク톤は、脂肪族ポリエステルであるポリ(4-ヒドロキシ酪酸)を枝鎖として与える。環状化合物としての δ -バレロラク톤は、脂肪族ポリエステルであるポリ(3-ヒドロキシ吉草酸)を枝鎖として与える。環状化合物としてのp-ジオキサノン、脂肪族ポリエステルであるポリ(p-ジオキサノン)を枝鎖として与える。

[0082] 典型的には開環重合は触媒の存在下に行われる。開環重合に用いることができる触媒の具体例としては、ナトリウム、及びカリウム等のアルカリ金属；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアルミニウム、アルミニウムトリイソプロポキシド、n-ブチルリチウム、チタンテトライソプロポキシド、四塩化チタン、ジルコニウムテトライソプロポキシド、四塩化スズ、スズ酸ナトリウム、オクタン酸スズ、及びジブチルスズジラウレートジエチル亜鉛等の含金属触媒；ピリジン、4-N, N-ジメチルアミノピリジン、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン(TBD)

、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン(DBT)等の塩基性有機化合物；塩酸、酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ジフェニルリン酸、及びフェノール等の酸触媒；1, 3-ビス(2-プロピル)-4, 5-ジメチルイミダゾール-2-イリデン、及び1, 3-ジイソプロピルイミダゾール-2-イリデン等のN-ヘテロ環状カルベンが挙げられる。

触媒は、1種単独で使用されても2種以上を組み合わせで使用されてもよい。

[0083] 環状カーボネートを用いて開環重合を行う場合、触媒とともに助触媒を用いるのも好ましい。助触媒の具体例としては、N-シクロヘキシル-N'-フェニルチオ尿素、N, N'-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]チオ尿素、N-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]-N'-シクロヘキシルチオ尿素、及び(一)-スパルテイン等が挙げられる。

[0084] 開環重合に用いることができる触媒の使用量は、従来知られる開環重合反応における触媒の使用量を勘案して適宜定められる。典型的には、触媒の使用量は、環状化合物1モルに対して0. 001モル以上が好ましく、0. 005モル以上がより好ましい。また、触媒の使用量は、環状化合物1モルに対して0. 2モル以下が好ましく、0. 1モル以下がより好ましい。

より具体的には、触媒の使用量は、環状化合物1モルに対して、0. 001モル以上0. 2モル以下が好ましく、0. 005モル以上0. 1モル以下がより好ましい。

助触媒の使用量は、触媒の使用量と同様である。

[0085] 開環重合は、溶媒の存在下に行われるのが好ましい。溶媒の種類としては、開環重合反応を阻害しない限り特に限定されない。

溶媒の好適な具体例としては、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、及びシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の芳香族炭化水素溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、1, 1-ジ

クロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、及びブロモベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒；エチレングリコールジメチルエーテル（モノグライム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグライム）、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、及びアニソール等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸n-ブロピル、及び酢酸イソブロピル等のエステル系溶媒；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、及びN-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒が挙げられる。

[0086] 溶媒の使用量は、開環重合反応が良好に進行する限り特に限定されない。溶媒の使用量は、例えば、環状化合物100質量部に対して100質量部以上1000質量部以下が好ましい。

[0087] 典型的には、セルロースアシレート、環状化合物、及び触媒と、必要に応じて助触媒、及び／又は溶媒等とを反応容器に仕込んだ後、反応容器内の混合物を攪拌することにより開環重合が行われる。

[0088] 開環重合を行う際の好ましい反応温度は、環状化合物、触媒の種類、触媒の使用量等によって異なる。典型的には、開環重合の反応温度は、-80℃以上が好ましく、-40℃以上がより好ましく、0℃以上がさらに好ましい。良好な収率と副反応の抑制との両立の点で、開環重合の反応温度は、250℃以下が好ましく、200℃以下がより好ましく、150℃以下がさらに好ましい。

より具体的には、開環重合の反応温度は、-80℃以上250℃以下が好ましく、-40℃以上200℃以下がより好ましく、0℃以上150℃以下がさらに好ましい。

[0089] 開環重合の反応時間は、環状化合物の種類、触媒の種類、触媒の使用量等によって異なる。典型的には、開環重合の反応時間は1時間以上40時間以下が好ましい。

[0090] 開環重合における環状化合物の使用量は、前述のグラフト率を勘案したう

えで適宜定められる。

[0091] 分岐型ポリマーの製造方法の他の好ましい例としては、セルロースアシレートが存在下に、環状エーテルと二酸化炭素との共重合を行う方法が挙げられる。かかる共重合反応によれば、脂肪族ポリカーボネートからなる枝鎖が生成する。セルロースアシレートについては前述の通りである。

[0092] 環状エーテルとしては、枝鎖としての脂肪族ポリカーボネートの対応する環状エーテルが適宜選択される。

環状エーテルの好ましい例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、トリメチレンオキシド（オキセタン）、3, 3-ジメチルトリメチレンオキシド（3, 3-ジメチルオキセタン）、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ペンテンオキシド、2-ペンテンオキシド、1-ヘキセンオキシド、1-オクテンオキシド、1-ドデセンオキシド、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、ビニルシクロヘキサンオキシド、3-フェニルプロピレンオキシド、3, 3-トリフルオロプロピレンオキシド、2-フェノキシプロピレンオキシド、3-ナフトキシプロピレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、3-ビニルオキシプロピレンオキシド、及び3-トリメチルシリルオキシプロピレンオキシドが挙げられる。

[0093] 上記の環状エーテルの中では、重合反応性や、分岐型ポリマーの脂肪族ポリカーボネートとの親和性が優れることから、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、トリメチレンオキシド、及び1, 2-ブチレンオキシドが好ましく、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及びトリメチレンオキシドがより好ましい。

[0094] 環状エーテルと二酸化炭素との共重合により生成する脂肪族ポリカーボネートの一例を以下に示す。エチレンオキシドは、ポリエチレンカーボネートを与える。プロピレンオキシドはポリプロピレンカーボネートを与える。トリメチレンオキシドは、ポリトリメチレンカーボネートを与える。

[0095] 環状エーテルと二酸化炭素との共重合体は、金属触媒の存在下に行われる

。金属触媒の好ましい例としては、亜鉛系触媒、アルミニウム系触媒、クロム系触媒、及びコバルト系触媒等が挙げられる。これらの中では、重合活性の高さから亜鉛系触媒、及びコバルト系触媒が好ましい。

[0096] 亜鉛系触媒の好適な具体例としては、例えば、ジエチル亜鉛－水系触媒、ジエチル亜鉛－ピロガロール系触媒、ビス（（2，6－ジフェニル）フェノキシ）亜鉛、N－（2，6－ジイソプロピルフェニル）－3，5－ジ－tert－ブチルサリチルアルドイミナト亜鉛、2－（（2，6－ジイソプロピルフェニル）アミド）－4－（（2，6－ジイソプロピルフェニル）イミノ）－2－ペンテン酸アセテート、アジピン酸亜鉛、及びグルタル酸亜鉛等が挙げられる。

[0097] コバルト系触媒の好適な具体例としては、酢酸コバルト－酢酸系触媒、N，N’－ビス（3，5－ジ－tert－ブチルサリチリデン）－1，2－シクロヘキサンジアミノコバルトアセテート、N，N’－ビス－（3，5－ジ－tert－ブチルサリチリデン）－1，2－シクロヘキサンジアミノコバルトペンタフルオロベンゾエート、N，N’－ビス－（3，5－ジ－tert－ブチルサリチリデン）－1，2－シクロヘキサンジアミノコバルトクロリド、N，N’－ビス－（3，5－ジ－tert－ブチルサリチリデン）－1，2－シクロヘキサンジアミノコバルトナイトレート、N，N’－ビス－（3，5－ジ－tert－ブチルサリチリデン）－1，2－シクロヘキサンジアミノコバルト2，4－ジニトロフェノキシド、テトラフェニルポルフィリンコバルトクロリド、テトラフェニルポルフィリンコバルトアセテート、N，N’－ビス〔2－（エトキシカルボニル）－3－オキソブチリデン〕－1，2－シクロヘキサンジアミナトコバルトクロリド、及びN，N’－ビス〔2－（エトキシカルボニル）－3－オキソブチリデン〕－1，2－シクロヘキサンジアミナトコバルトペンタフルオロベンゾエートが挙げられる。

[0098] コバルト系触媒は、助触媒とともに使用されるのが好ましい。助触媒の具体例としては、ピリジン、4－N，N－ジメチルアミノピリジン、N－メチルイミダゾール、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモ

ニウムアセテート、トリフェニルホスフィン、ビス（トリフェニルホスホラニリデン）アンモニウムクロリド、及びビス（トリフェニルホスホラニリデン）アンモニウムアセテート等が挙げられる。

[0099] 環状エーテルと二酸化炭素との共重合に用いることができる触媒の使用量は、かかる共重合反応について従来知られている触媒の使用量を勘案して適宜定められる。典型的には、触媒の使用量は、環状エーテル 1 モルに対して 0.001 モル以上が好ましく、0.005 モル以上がより好ましい。また、触媒の使用量は、環状エーテル 1 モルに対して 0.2 モル以下が好ましく、0.1 モル以下がより好ましい。

より具体的には、触媒の使用量は、環状化合物 1 モルに対して、0.001 モル以上 0.2 モル以下が好ましく、0.005 モル以上 0.1 モル以下がより好ましい。

助触媒の使用量は、触媒の使用量と同様である。

[0100] 環状エーテルと二酸化炭素との共重合は、溶媒の存在下に行われるのが好ましい。溶媒の種類としては、共重合反応を阻害しない限り特に限定されない。

溶媒の好適な具体例としては、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、及びシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の芳香族炭化水素溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、及びブロモベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒；エチレングリコールジメチルエーテル（モノグリム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグリム）、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサラン、及びアニソール等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸 n-プロピル、及び酢酸イソプロピル等のエステル系溶媒；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、及びN-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒が挙げられる。

[0101] 溶媒の使用量は、共重合反応が良好に進行する限り特に限定されない。溶媒の使用量は、例えば、環状エーテル 100 質量部に対して 100 質量部以上 1000 質量部以下が好ましい。

[0102] 典型的には、セルロースアシレート、環状エーテル、及び触媒と、必要に応じて助触媒、及び／又は溶媒等とを反応容器に仕込んだ後、反応容器内に二酸化炭素を圧入した後、反応容器内の混合物を攪拌することにより共重合が行われる。

[0103] 共重合を行う際の、環状エーテル、及び二酸化炭素の使用量は、前述のグラフト率を勘案したうえで適宜定められる。

共重合を行う際の、反応容器内の二酸化炭素の圧力は、良好な反応の進行の点から、反応温度におけるゲージ圧として 0.1 MPa 以上が好ましく、0.2 MPa 以上がより好ましく、0.5 MPa 以上がさらに好ましい。耐圧性能が高い高価な耐圧容器を用いる必要性が無い点や、作業の安全性の点から、反応容器の内の二酸化炭素の圧力は、20 MPa 以下が好ましく、10 MPa 以下がより好ましく、5 MPa 以下であってもよい。

より具体的には、反応容器内の二酸化炭素の圧力は、反応温度におけるゲージ圧として 0.1 MPa 以上 20 MPa 以下が好ましく、0.2 MPa 以上 10 MPa 以下がより好ましく、0.5 MPa 以上 5 MPa 以下であってもよい。

共重合反応は、二酸化炭素の超臨界条件で行われてもよい。

[0104] 共重合を行う際の好ましい反応温度は、環状エーテルの種類、触媒の種類、触媒の使用量等によって異なる。典型的には、共重合の反応温度は、0℃以上が好ましく、20℃以上がより好ましく、30℃以上がさらに好ましい。良好な収率と副反応の抑制との両立の点で、共重合の反応温度は、100℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましく、60℃以下がさらに好ましい。

より具体的には、共重合を行う際の好ましい反応温度は、反応温度におけるゲージ圧として 0℃以上 100℃以下が好ましく、20℃以上 80℃以下

がより好ましく、30℃以上60℃以下がさらに好ましい。

[0105] 共重合の反応時間は、環状エーテルの種類、触媒の種類、触媒の使用量等によって異なる。典型的には、開環重合の反応時間は1時間以上40時間以下が好ましい。

[0106] 開環重合における環状化合物の使用量は、前述のグラフト率を勘案したうえで適宜定められる。

[0107] 枝鎖が、ポリエチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート等の、脂肪族ジカルボン酸とグリコール類とが重縮合した脂肪族ポリエステルからなる場合、セルロース系樹脂の存在下に、脂肪族ポリエステルの構造に応じた脂肪族ジカルボン酸とグリコール類とを、常法に従って共重縮合することによっても、分岐型ポリマーを製造することができる。

[0108] [導電性無機粒子]

内部電極前駆層は、導電性無機粒子を含む。導電性無機粒子としては、典型的には金属粒子が用いられる。

金属粒子を構成する金属としては、Ni、Cu、Ag、Pt、及びAuからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

金属粒子は、2種以上の金属粒子を含んでもよい。また、金属粒子は、2種以上の金属を含む合金の粒子であってもよい。

[0109] 内部電極前駆層における導電性無機粒子の含有量は、内部電極前駆層に含まれるマトリックス樹脂の体積と、導電性無機粒子の体積と、セラミック粒子の体積と、添加剤の体積との合計に対して、50体積%以上70体積%以下が好ましい。

なお、体積は構造体の中央部の断面を観察し、各粒子の面積から換算してもよい。

[0110] [セラミック粒子]

内部電極前駆層は、導電性無機粒子とともに、セラミック粒子を含んでもよい。セラミック粒子としては、グリーンシートについて前述したセラ

ミック粒子を用いることができる。

内部電極前駆層におけるセラミック粒子の含有量は、内部電極前駆層に含まれるマトリックス樹脂の体積と、導電性無機粒子の体積と、セラミック粒子の体積と、添加剤の体積との合計に対して、3体積%以上15体積%以下が好ましい。

[0111] 〔添加剤〕

内部電極前駆層は、上記の成分に加えて、種々の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、可塑剤、分散剤、及び帯電防止剤からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。可塑剤の具体例は、グリーンシートについて説明した通りである。

その他の添加剤の使用量は、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。その他の添加剤の使用量は、添加剤の種類に応じた通常使用され得る量を考慮して適宜決定される。

[0112] 〔内部電極前駆層の形成方法〕

内部電極前駆層を形成する方法は特に限定されない。内部電極前駆層は、グリーンシートと同様の方法により形成され得る。

セルロースアシレート系樹脂は、種々の溶剤に可溶である。このため、セルロースアシレート系樹脂と、有機溶媒と、導電性無機粒子と、必要に応じてその他の添加剤とを混合して内部電極前駆層形成用のペーストを調製できる。得られたペーストを、ダイコータシート法やドクターブレード法のような塗布法等の方法でシート形状に成形し、次いで、シート形状のペーストを乾燥させることにより、内部電極前駆層を形成することができる。

導電性無機粒子の粒子径や、ペーストの粘度によっては、ペーストをシート状に成形する方法として、グラビア印刷法やスクリーン印刷法を適用することもできる。

[0113] ペーストに加える有機溶媒の好適な例としては、グリーンシートについて説明したペーストを調製する場合に使用され得る有機溶媒の好適な例と同様である。

[0114] 有機溶媒を用いてペーストを調製する際の、有機溶媒の使用量は特に限定されない。有機溶媒の使用量は、ペーストの粘度が、ペーストを用いて実施される印刷法やコート法に適した粘度であるように適宜調整される。

[0115] 《積層セラミック電子部品の製造方法》

以上説明したセラミック電子部品前駆体を、セラミック電子部品前駆体の面方向に対して垂直、又は略垂直方向に切断して、製造される積層セラミック電子部品のサイズに応じて小片を得ることと、

得られた小片を焼成することと、を含む方法により、積層セラミック電子部品が製造される。

セラミック電子部品前駆体の切断は、ダイシングソーを用いる方法等の周知の方法により行うことができる。小片の焼成条件は、グリーンシートの組成や、内部電極前駆層の組成に応じて、周知の条件から適宜決定し得る。

[0116] 上記の通り、本発明者らによれば以下の＜1＞～＜8＞が提供される。

＜1＞

グリーンシートと、内部電極前駆層とが繰り返し交互に積層されており、前記グリーンシートが、セラミック粒子と、バインダーとを含み、前記内部電極前駆層が、導電性無機粒子と、マトリックス樹脂とを含み、前記バインダーが、脂肪族ポリカーボネート樹脂を含み、前記マトリックス樹脂が、セルロースアシレート構造を含むセルロースアシレート系樹脂を含み、

前記セルロースアシレート系樹脂が、前記セルロースアシレート構造中に、プロピオニル基、及びブタノイル基から選択されるアシル基を有する、積層セラミック電子部品前駆体。

＜2＞前記セルロースアシレート系樹脂が、前記セルロースアシレート構造中に、水酸基、及びアセチル基の少なくとも一方を有する、＜1＞に記載の積層セラミック電子部品前駆体。

＜3＞前記セルロースアシレート構造における、前記プロピオニル基の置換度と、前記ブタノイル基の置換度との合計が0.7以上3.0以下である、

<1>又は<2>に記載のセラミック電子部品前駆体。

<4>前記セルロースアシレート構造における、未置換度が、0.25以上1.0以下である、<3>に記載の積層セラミック電子部品前駆体。

<5>前記セルロースアシレート系樹脂が、前記セルロースアシレート構造中に、炭素原子数5以上のアシル基を有さない、<1>又は<2>に記載の積層セラミック電子部品前駆体。

<6>前記導電性無機粒子が、Ni、Cu、Ag、Pt、及びAuからなる群より選択される少なくとも1種の金属からなる金属粒子を含む、<1>~<5>のいずれか1つに記載の積層セラミック電子部品前駆体。

<7>前記セラミック粒子を構成する材料が、Ba、Ti、Sr、Ca、及びZrからなる群より選択される少なくとも1種を含む、<1>~<6>のいずれか1つに記載の積層セラミック電子部品前駆体。

<8>

前記脂肪族ポリカーボネート樹脂が、イソソルビドに由来する構成単位を含む、<1>~<7>のいずれか1つに記載の積層セラミック電子部品前駆体。

<9><1>~<8>のいずれか1つに記載の前記セラミック電子部品前駆体を、前記セラミック電子部品前駆体の面方向に対して垂直、又は略垂直方向に切断して、製造される積層セラミック電子部品のサイズに応じて小片を得ることと、

前記小片を焼成することと、を含む、積層セラミック電子部品の製造方法。

[0117] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0118] [実施例1]

(誘電体ペーストの調製)

脂肪族ポリカーボネートであるポリプロピレンカーボネート（繰り返し構造中にカルボン酸変性部位を有し、その割合は全体構造中の0.8モル%で

あるポリプロピレンカーボネート) 7. 2 質量部を、26 質量部の酢酸 n - ブチルと、26 質量部のジメチルカーボネートとに溶解させた。得られた溶液に、40 質量部のセラミック粒子としてのチタン酸バリウム粒子 (BET 換算径 $0.2\ \mu\text{m}$) と、可塑剤として0. 7 質量部のポリエチレングリコールと、帯電防止剤0. 1 質量部を加えた。次いで、得られた懸濁液を、ボールミル中で所定の時間分散させて、誘電体ペーストを得た。

[0119] (グリーンシートの調製)

得られた誘電体ペーストを用いて、ドクターブレード法を用いて、焼成後厚みが $1.4\ \mu\text{m}$ になるようなシート状に成形し、成形されたシートを乾燥させてグリーンシートを得た。

[0120] (導電性ペーストの調製)

Ni 粒子49. 4 質量部と、チタン酸バリウム粒子7. 9 質量部と、セルロースアセテートプロピオネート2. 5 質量部と、分散剤1. 0 質量部と、有機溶媒39. 2 質量部とを均一に混合した。得られた混合物をロールで分散させて、導電性ペーストを得た。

セルロースアセテートプロピオネートのプロピオニル基の置換度は、1. 75であった。セルロースアセテートプロピオネートの未置換度(水酸基量)は、0. 25であった。セルロースアセテートプロピオネートのアセチル基の置換度(水酸基量)は、1. 00であった。

[0121] (導電性シート(内部電極前駆層)の調整)

グリーンシート上に、導電性ペーストをスクリーン印刷した。印刷された導電性ペーストを乾燥させて導電性シートを得た。導電性ペーストは、切断、及び焼成されたチップ状の積層体における、内部電極の平面寸法が $3.2\ \text{mm} \times 1.6\ \text{mm}$ となるようなパターンとしてグリーンシート上に印刷された。

蛍光X線分析(XRF分析)により測定された、金属成分だけの厚さとしての導電性シートの厚さは $0.4\ \mu\text{m}$ であった。乾燥直後の導電性シートの厚さは $0.8\ \mu\text{m}$ であった。

[0122] (積層)

上記の方法で形成された導電性シートを備えるグリーンシートを218枚を積層するとともに、最上層と最下層とに塗布膜を備えないグリーンシートを20枚重ねて、全体を圧着し、計258枚のグリーンシートを含む積層体を得た。

[0123] (切断)

得られた積層体を、積層体の面方向に対して垂直な方向にダイシングソーにより押し切って分割した。分割された積層体のサイズは、分割された積層体を焼成した際に、厚さ方向に対して垂直な面のサイズが1.0mm×0.5mmとなるように調整された。

[0124] 以上の工程において、積層体を押切カットした際の層間剥離と、導電性シート（内部電極前駆層）の破壊とを以下の方法に従い評価した。

[0125] <押切りカット時の層間剥離評価>

無作為に選択された、ダイシングソーにより押切られた後の積層体100個について、それぞれ切断面を光学顕微鏡で観察し、切断面における、グリーンシートと、導電性シート（内部電極前駆層）との層間剥離の有無を確認した。層間剥離が認められた積層体の個数を、表1に記す。

[0126] <押切りカット時の導電性シート（内部電極前駆層）の破壊の評価>

無作為に選択された、ダイシングソーにより押切られた後の積層体100個について、それぞれ切断面を光学顕微鏡で観察し、切断面における、導電性シート（内部電極前駆層）の破壊の有無を確認した。層間剥離が認められた積層体の個数を、表1に記す。

[0127] [実施例2]

セルロースアセテートプロピオネートとして、プロピオニル基の置換度が、0.70であり、未置換度（水酸基量）が、0.25であり、アセチル基の置換度が、2.05であるセルロースアセテートプロピオネートを用いることの他は、実施例1と同様にして、積層体を作成し、実施例1と同様の評価を行った。

[0128] 〔実施例3〕

セルロースアセテートプロピオネートを、ブタノイル基の置換度が、1.75であり、未置換度（水酸基量）が、0.25であり、アセチル基の置換度が、1.00であるセルロースアセテートブタノエートに変えることの他は、実施例1と同様にして、積層体を作成し、実施例1と同様の評価を行った。

[0129] 〔実施例4〕

セルロースアセテートブタノエートとして、ブタノイル基の置換度が、0.70であり、未置換度（水酸基量）が、0.25であり、アセチル基の置換度が、2.05であるセルロースアセテートブタノエートを用いることの他は、実施例3と同様にして、積層体を作成し、実施例1と同様の評価を行った。

[0130] 〔実施例5〕

セルロースアセテートプロピオネートを、ブタノイル基の置換度が、2.00であり、未置換度（水酸基量）が、1.00であるセルロースブタノエートに変えることの他は、実施例1と同様にして、積層体を作成し、実施例1と同様の評価を行った。

[0131] 〔実施例6〕

ポリプロピレンカーボネートを、イソソルビド由来のポリカーボネートに変えることの他は、実施例1と同様にして、積層体を作成し、実施例1と同様の評価を行った。

イソソルビド由来のポリカーボネートにおける、イソソルビド由来のカーボネート単位の含量は25モル%であり、プロピレンカーボネート単位の含量が75モル%であった。

[0132] 〔比較例1〕

セルロースアセテートプロピオネートを、エチルセルロースに変えることの他は、実施例1と同様にして、積層体を作成し、実施例1と同様の評価を行った。

[0133] 〔比較例 2〕

セルロースアセテートプロピオネートを、エチルセルロースとポリプロピレンカーボネートとの共重合体に変えることの他は、実施例 1 と同様にして、積層体を作成し、実施例 1 と同様の評価を行った。

[0134] 〔比較例 3〕

セルロースアセテートプロピオネートを、セルロースジアセテートに変えて、実施例 1 と同様に積層体の作成を試みた。その結果、導電性ペーストを調製する際に、セルロースジアセテートが、有機溶媒に良好に溶解しなかった。このため、比較例 3 では積層体の製造と、積層体の評価とを行わなかった。

[0135] 〔比較例 4〕

セルロースアセテートプロピオネートを、セルロースアセテートペンタノエートに変えることの他は、実施例 1 と同様にして、積層体を作成し、実施例 1 と同様の評価を行った。

セルロースアセテートペンタノエートのプロピオニル基の置換度は、1.75 であった。セルロースアセテートペンタノエートの未置換度（水酸基量）は、0.25 であった。セルロースアセテートペンタノエートのアセチル基の置換度（水酸基量）は、1.00 であった。

[0136]

[表1]

	グリーンシート	導電性シート			層間剥離	導電性シート破壊	備考
		マトリックス樹脂					
	バインダー	種類	プロピオニル基、 ブタノイル基、 又は ペンタノイル基置換度	未置換度 (OH量)			
実施例 1	ポリプロピレン カーボネート	セルロース アセテート プロピオネート	1.75	0.25	0/ 100	0/ 100	—
実施例 2	ポリプロピレン カーボネート	セルロース アセテート プロピオネート	0.70	0.25	0/ 100	0/ 100	—
実施例 3	ポリプロピレン カーボネート	セルロース アセテート ブタノエート	1.75	0.25	0/ 100	0/ 100	—
実施例 4	ポリプロピレン カーボネート	セルロース アセテート ブタノエート	0.70	0.25	0/ 100	0/ 100	—
実施例 5	ポリプロピレン カーボネート	セルロース ブタノエート	2.00	1.00	0/ 100	0/ 100	—
実施例 6	イソソルビド 由来 ポリカーボネート	セルロース アセテート ブタノエート	1.75	0.25	0/ 100	0/ 100	—
比較例 1	ポリプロピレン カーボネート	エチル セルロース	—	—	98/ 100	0/ 100	—
比較例 2	ポリプロピレン カーボネート	エチル セルロース／ ポリプロピレン カーボネート 共重合体	—	—	0/ 100	95/ 100	—
比較例 3	ポリプロピレン カーボネート	セルロース ジアセテート	0	1.00	—	—	導電性 ペースト 調製 不可
比較例 4	ポリプロピレン カーボネート	セルロース アセテート ペンタノエート	1.75	0.25	82/ 100	0/ 100	—

[0137] 表 1 によれば、脂肪族ポリカーボネートと、セラミック粒子とを含むグリーンシートと、セルロースアシレート系樹脂と、導電性無機粒子とを含む内部電極前駆層とが、繰り返し交互に積層されており、セルロースアシレート系樹脂として、プロピオニル基、及びブタノイル基から選択されるアシル基を有し、且つ、炭素原子数 5 以上のアシル基を有さないセルロースアシレート系樹脂を用いた、実施例の積層体では、押切りのような方法で外力を加えて切断された場合の層間の剥離や、内部電極前駆層の破壊の発生が抑制されていることが分かる。

他方、プロピオニル基、及びブタノイル基から選択されるアシル基を有さないセルロースアシレート系樹脂や、セルロースアシレート系樹脂以外のセルロース系樹脂を、内部電極前駆層に含む、比較例の積層体では、押切りのような方法で外力を加えて切断された場合に、層間の剥離や内部電極前駆層の破壊が発生しやすかった。

請求の範囲

- [請求項1] グリーンシートと、内部電極前駆層とが繰り返し交互に積層されており、
- 前記グリーンシートが、セラミック粒子と、バインダーとを含み、
- 前記内部電極前駆層が、導電性無機粒子と、マトリックス樹脂とを含み、
- 前記バインダーが、脂肪族ポリカーボネート樹脂を含み、
- 前記マトリックス樹脂が、セルロースアシレート構造を含むセルロースアシレート系樹脂を含み、
- 前記セルロースアシレート系樹脂が、前記セルロースアシレート構造中に、プロピオニル基、及びブタノイル基から選択されるアシル基を有する、積層セラミック電子部品前駆体。
- [請求項2] 前記セルロースアシレート系樹脂が、前記セルロースアシレート構造中に、水酸基、及びアセチル基の少なくとも一方を有する、請求項1に記載の積層セラミック電子部品前駆体。
- [請求項3] 前記セルロースアシレート構造における、前記プロピオニル基の置換度と、前記ブタノイル基の置換度との合計が0.7以上3.0以下である、請求項1又は2に記載のセラミック電子部品前駆体。
- [請求項4] 前記セルロースアシレート構造における、未置換度が、0.25以上1.0以下である、請求項3に記載の積層セラミック電子部品前駆体。
- [請求項5] 前記セルロースアシレート系樹脂が、前記セルロースアシレート構造中に、炭素原子数5以上のアシル基を有さない、請求項1又は2に記載の積層セラミック電子部品前駆体。
- [請求項6] 前記導電性無機粒子が、Ni、Cu、Ag、Pt、及びAuからなる群より選択される少なくとも1種の金属からなる金属粒子を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品前駆体。

- [請求項7] 前記セラミック粒子を構成する材料が、Ba、Ti、Sr、Ca、及びZrからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品前駆体。
- [請求項8] 前記脂肪族ポリカーボネート樹脂が、イソソルビドに由来する構成単位を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品前駆体。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の前記セラミック電子部品前駆体を、前記セラミック電子部品前駆体の面方向に対して垂直、又は略垂直法に切断して、製造される積層セラミック電子部品のサイズに応じたサイズの小片を得ることと、
前記小片を焼成することと、を含む、積層セラミック電子部品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/026306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 18/00(2006.01)i; **B32B 23/14**(2006.01)i; **B32B 23/20**(2006.01)i; **B32B 27/36**(2006.01)i; **C04B 35/465**(2006.01)i;
C04B 35/622(2006.01)i; **C04B 35/634**(2006.01)i; **H01G 4/30**(2006.01)i

FI: H01G4/30 516; B32B18/00 B; B32B23/14; B32B23/20; B32B27/36 102; C04B35/465; C04B35/622; C04B35/634 640;
H01G4/30 201D; H01G4/30 515

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; B32B18/00; B32B23/14; B32B23/20; B32B27/36; C04B35/465; C04B35/622; C04B35/634

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
Y	JP 2015-60652 A (MURATA MANUFACTURING CO) 30 March 2015 (2015-03-30) paragraphs [0032]-[0038], [0058]-[0064], [0083], fig. 2	1-9
Y	JP 2006-93484 A (KYOCERA CORP) 06 April 2006 (2006-04-06) paragraphs [0026], [0028], [0032]-[0036]	1-9
Y	JP 5-24934 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) 02 February 1993 (1993-02-02) paragraphs [0002]-[0009]	1-9
Y	JP 6-334282 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 02 December 1994 (1994-12-02) paragraphs [0005]-[0009]	1-9
Y	JP 2017-157754 A (TAIYO YUDEN KK) 07 September 2017 (2017-09-07) paragraphs [0041]-[0044], fig. 8	9



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

02 October 2023

Date of mailing of the international search report

10 October 2023

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/JP2023/026306

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-60652	A	30 March 2015	(Family: none)	
JP	2006-93484	A	06 April 2006	(Family: none)	
JP	5-24934	A	02 February 1993	(Family: none)	
JP	6-334282	A	02 December 1994	(Family: none)	
JP	2017-157754	A	07 September 2017	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B32B 18/00(2006.01)i; B32B 23/14(2006.01)i; B32B 23/20(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i;
C04B 35/465(2006.01)i; C04B 35/622(2006.01)i; C04B 35/634(2006.01)i; H01G 4/30(2006.01)i
FI: H01G4/30 516; B32B18/00 B; B32B23/14; B32B23/20; B32B27/36 102; C04B35/465; C04B35/622;
C04B35/634 640; H01G4/30 201D; H01G4/30 515

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; B32B18/00; B32B23/14; B32B23/20; B32B27/36; C04B35/465; C04B35/622; C04B35/634

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	1971-2023年
日本国実用新案登録公報	1996-2023年
日本国登録実用新案公報	1994-2023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
Y	JP 2015-60652 A (株式会社村田製作所) 30.03.2015 (2015-03-30) 段落0032-0038, 0058-0064, 0083, 図2	1-9
Y	JP 2006-93484 A (京セラ株式会社) 06.04.2006 (2006-04-06) 段落0026, 0028, 0032-0036	1-9
Y	JP 5-24934 A (三井東圧化学株式会社) 02.02.1993 (1993-02-02) 段落0002-0009	1-9
Y	JP 6-334282 A (松下電器産業株式会社) 02.12.1994 (1994-12-02) 段落0005-0009	1-9
Y	JP 2017-157754 A (太陽誘電株式会社) 07.09.2017 (2017-09-07) 段落0041-0044, 図8	9

☐ 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

“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

02.10.2023

国際調査報告の発送日

10.10.2023

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）

木下 直哉 5D 3858

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/JP2023/026306

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-60652	A	30.03.2015	(ファミリーなし)	
JP	2006-93484	A	06.04.2006	(ファミリーなし)	
JP	5-24934	A	02.02.1993	(ファミリーなし)	
JP	6-334282	A	02.12.1994	(ファミリーなし)	
JP	2017-157754	A	07.09.2017	(ファミリーなし)	