

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/072894

発行日 平成21年6月4日 (2009.6.4)

(43) 国際公開日 **平成19年6月28日 (2007.6.28)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1B 1/22 (2006.01)	HO1B 1/22 A	4K018
HO1G 4/12 (2006.01)	HO1G 4/12 361	5E001
HO1G 4/30 (2006.01)	HO1G 4/30 301B	5E082
HO1G 4/228 (2006.01)	HO1G 1/14 F	5G301
HO1B 1/00 (2006.01)	HO1B 1/00 L	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2007-551136 (P2007-551136)	(71) 出願人 591252862 ナミックス株式会社 新潟県新潟市北区濁川3993番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2006/325462	
(22) 国際出願日 平成18年12月21日 (2006.12.21)	
(31) 優先権主張番号 特願2005-370460 (P2005-370460)	(74) 代理人 100078662 弁理士 津国 肇
(32) 優先日 平成17年12月22日 (2005.12.22)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100113653 弁理士 東田 幸四郎
(31) 優先権主張番号 特願2005-370965 (P2005-370965)	(74) 代理人 100116919 弁理士 齋藤 房幸
(32) 優先日 平成17年12月22日 (2005.12.22)	(72) 発明者 五十嵐 仙一 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 横山 公憲 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性導電ペースト及びそれを用いて形成した外部電極を有する積層セラミック部品

(57) 【要約】

積層セラミック電子部品の外部電極としたときに、内外電極との接合性に優れ、基板への実装やメッキ処理に適し、良好な電気特性（静電容量、 $\tan \delta$ ）をもたらす熱硬化性導電ペーストを提供する。（A）融点700以上の金属粉末、（B）融点300超、700未満の金属粉末、及び（C）熱硬化性樹脂を含む熱硬化性導電ペースト。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 融点 700 以上の金属粉末、(B) 融点 300 超、700 未満の金属粉末、及び(C) 熱硬化性樹脂を含む熱硬化性導電ペースト。

【請求項 2】

成分(B)が、融点 300 超、400 未満の金属粉末である、請求項 1 記載の熱硬化性導電ペースト。

【請求項 3】

成分(B)が、融点 400 以上、700 未満の金属粉末である、請求項 1 記載の熱硬化性導電ペースト。

【請求項 4】

成分(A)が、Ag、Cu、Ni、Pd、Au及びPt、並びにこれらの合金からなる群から選択される金属粉末である、請求項 1～3のいずれか 1 項記載の熱硬化性導電ペースト。

【請求項 5】

成分(A)が、
 (a) 1次粒子の平均粒子径が 50～80nmであり、
 (b) 結晶子径が 20～50nmであり、かつ
 (c) 結晶子径に対する平均粒子径の比が 1～4 である、
 Ag 微粉末である、請求項 1～4のいずれか 1 項記載の熱硬化性導電ペースト。

【請求項 6】

成分(B)が、Sn、In及びBiから選択される 1 種以上の元素と、Ag、Cu、Ni、Zn、Al、Pd、Au及びPtから選択される 1 種以上の元素とで構成される合金の金属粉末である、請求項 1～5のいずれか 1 項記載の熱硬化性導電ペースト。

【請求項 7】

積層セラミック電子部品の外部電極形成用の請求項 1～6のいずれか 1 項記載の熱硬化性導電ペースト。

【請求項 8】

請求項 1～7のいずれか 1 項記載の熱硬化性導電ペーストを用いて形成した外部電極を有する積層セラミック部品。

【請求項 9】

請求項 1～7のいずれか 1 項記載の熱硬化性導電ペーストと、外部電極を設けようとするセラミック複合体とを準備し；

(2) セラミック複合体の内部電極取り出し面に、熱硬化性導電ペーストを印刷又は塗布し、場合により乾燥させ；そして

(3) (2) で得られたセラミック複合体を、80～400 で、1分～60分間保持し、外部電極を形成することにより得られる、積層セラミック電子部品。

【請求項 10】

外部電極の表面に、更にNi層を形成し、次いでSn層を形成した、請求項 8又は9記載の積層セラミック電子部品。

【請求項 11】

積層セラミック電子部品が、コンデンサ、コンデンサアレイ、サーミスタ、バリスター並びにLC、CR、LR及びLCR複合部品のいずれかである、請求項 8～10のいずれかに 1 項記載の積層セラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化性導電ペースト及びそれを用いて形成した外部電極を有する積層セラミック電子部品に関する。特に、基板への実装やメッキ処理に適した外部電極を形成する

10

20

30

40

50

ことが可能な熱硬化性導電ペースト、及びそれを用いて形成した外部電極を有する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関する。

【背景技術】

【0002】

積層セラミック電子部品の一例である、積層セラミックコンデンサ1を図1に示す。積層セラミックコンデンサ1の外部電極4は、一般に焼成型導電ペースト又は熱硬化性導電ペーストを用い、以下のような方法により形成される。

【0003】

第一の方法は、例えば、ビヒクルにAg粉末、Cu粉末等の導電粒子とガラスフリットとを混合した焼成型導電ペーストを、積層セラミック複合体の内部電極3の取り出し面に塗布し、乾燥させた後、500～900の高温で焼成することにより、外部電極4を形成する方法である。

【0004】

第二の方法は、熱硬化性樹脂にAg粉末等の導電粒子を混合した熱硬化性導電ペーストを、積層セラミック複合体の内部電極3の取り出し面に塗布後、150～250の低温で熱硬化させることにより、外部電極4を形成する方法である（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

第三の方法は、熱硬化性樹脂に酢酸銀等の熱分解性有機金属体、Ag粉末等の導電粒子を混合した熱硬化性導電ペーストを、積層セラミック複合体の内部電極3の取り出し面に塗布後、350で熱硬化させることにより、外部電極4を形成する方法である（例えば、特許文献2参照。）。

【0006】

第四の方法は、熱硬化樹脂に高融点の導電粒子及び融点が300以下の金属粉末を含む熱硬化性導電ペーストを積層セラミック複合体の内部電極3の取り出し面に塗布後、80～400の低温で熱硬化させることにより、外部電極4を形成する方法である（例えば、特許文献3参照。）。

【0007】

いずれの方法においても、得られたコンデンサ素子を基板等へはんだ付け実装する際の接着強度を高めるため、必要に応じて電極層表面にメッキ5が施される。例えば外部電極の表面に、ワット浴等で電気メッキによりNiメッキが施され、その後さらに、電気メッキによりはんだメッキやSnメッキが施される。

【0008】

しかしながら、上記第一の方法で得られた外部電極を有するコンデンサは、高温焼成時に導電ペースト中のガラスフリット成分がコンデンサ素子内部に拡散することにより、基板へのはんだ付け実装時のクラック発生等の不具合がある。さらにメッキ処理時に焼結体にメッキ液が浸透することにより、静電容量が設計値を下回ったり、絶縁抵抗の劣化が起こる等、コンデンサ性能の信頼性に問題がある。

【0009】

一方、第二の方法で得られた外部電極を有するコンデンサは、上述の基板への実装時やメッキ処理時の課題は解決し得るが、硬化温度が低いため、導電ペースト中のAg粉末等の導電粒子と内部電極との金属同士の固相拡散が進行せず、内外電極の接合不良により設計された静電容量等の電気特性が得られず信頼性に劣る。

【0010】

また、第三の方法で得られた外部電極を有するコンデンサは、添加された酢酸銀とアミンにより、ペーストのポットライフが短くなる、耐湿寿命における絶縁劣化が起こる等の不具合がある。

【0011】

また、第四の方法で得られた外部電極を有するコンデンサは、近年の鉛問題による鉛フリー化の動きの中で、電子部品の基板実装時のはんだリフロー温度が高くなり、それに伴

10

20

30

40

50

い、低融点の金属粉末の再溶融によるはんだ爆ぜが発生する可能性がある。

【特許文献1】特開平6 - 267784号公報

【特許文献2】特開2000 - 182883号公報

【特許文献3】国際公開第2004 / 053901号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、外部電極の形成及び続くメッキ処理における、従来技術が抱える上述の課題を解決することを目的とする。すなわち、上記熱硬化性導電ペーストの有する内外電極の接合性の課題を解決し、良好な電気特性（静電容量、 \tan ）をもたらすことができ、基板への実装やメッキ処理に適した外部電極を形成することができる熱硬化性導電ペースト及びそれを用いて形成した外部電極を有する積層セラミック電子部品を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、(A)融点700以上の金属粉末、(B)融点300超、700未満の金属粉末、及び(C)熱硬化性樹脂を含む熱硬化性導電ペーストで形成された外部電極を有する積層セラミック電子部品に関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の熱硬化性導電ペーストによれば、内部電極との接合性に優れ、基板への実装やメッキ処理に適し、良好な電気特性（静電容量、 \tan ）を有する積層セラミック電子部品の外部電極が提供される。本発明においては、熱硬化性導電ペーストに、従来の導電粒子に相当する融点700以上の金属粉末に加えて、融点300超、700未満の金属粉末が使用されているため、導電ペースト中の金属粉末と内部電極との固相拡散が進行していると推測され、その結果、良好な内外電極の接合性及び電気特性が得られると考えられる。

20

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】積層セラミック電子部品の一例である、積層セラミックコンデンサの模式図である。

30

【0016】

符号の説明

1...積層セラミックコンデンサ

2...セラミック誘電体

3...内部電極層

4...外部電極層

5...メッキ処理層

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の熱硬化性導電ペーストは、(A)融点700以上の金属粉末、(B)融点300超、700未満の金属粉末、及び(C)熱硬化樹脂を含むことを特徴とする。

40

【0018】

成分(A)は、融点が700以上の金属粉末である。金属粉末は、単独で、又は2種以上を併用することができる。融点は、好ましくは、800以上である。

【0019】

具体的には、700以上の融点を有する金属であるAg、Cu、Ni、Pd、Au及びPtの金属粉末が挙げられる。また、Ag、Cu、Ni、Pd、Au及びPtの合金であって、融点が700以上の金属粉末が挙げられ、具体的にはAg、Cu、Ni、Pd、Au及びPtからなる群より選ばれる2種以上の元素で構成される合金の金属粉末を使

50

用することができる。例えば、2元系の合金としては、AgCu合金、AgAu合金、AgPd合金、AgNi合金等が挙げられ、3元系の合金としては、AgPdCu合金、AgCuNi合金等が挙げられる。ただし、Ag、Cu、Ni、Pd、Au及びPtから選ばれる1種以上の元素と他の1種以上の元素で構成される合金の金属粉末であっても、合金としての融点が700以上であれば、使用することができる。他の元素としては、例えばZn、Alが挙げられる。

【0020】

優れた導電性が比較的容易に得られることから、Cu、Ni、Ag及びAg合金の金属粉末が好ましく、Ag及びAg合金の金属粉末が特に好ましい。Ag合金としては、AgCu合金、AgAu合金、AgPd合金、AgNi合金が挙げられる。

10

【0021】

金属粉末の形状は、球状、りん片状、針状等、どのような形状のものであってもよい。これらの平均粒子径は、印刷又は塗布の後に優れた表面状態を与え、また、形成した電極に優れた導電性を与えることから、0.04~30µmが好ましく、0.05~20µmがより好ましい。また、印刷又は塗布の点から、球状とりん片状の銀粒子を併用することが好ましい。なお、本明細書において、平均粒子径とは、球状の場合は粒子径、りん片状の場合は粒子薄片の長径、針状の場合は長さのそれぞれ平均をいう。

【0022】

特に、電気特性の安定化の点から、金属粉末として、(a)1次粒子の平均粒子径が40~100nm、好ましくは50~80nmであり、(b)結晶子径が20~70nm、好ましくは20~50nmであり、かつ(c)結晶子径に対する平均粒子径の比が1~5、好ましくは1~4である、Ag微粉末を使用することが好ましい。ここで、結晶子径は、CuのK線を線源とした粉末X線回折法による測定から、面指数(1, 1, 1)面ピークの半値幅を求め、Scherrerの式より計算した結果をいう。

20

【0023】

上記のAg微粉末は、有機溶媒の存在又は非存在下に、カルボン酸の銀塩と脂肪族第一級アミンを混合し、次いで還元剤を添加して、反応温度20~80で反応させて、Ag微粉末を析出させることにより得られる。

【0024】

なお、カルボン酸の銀塩は、特に制限されないが、好ましくは脂肪族モノカルボン酸の銀塩であり、より好ましくは酢酸銀、プロピオン酸銀又は酪酸銀である。これらは、単独で、又は2種以上を併用することができる。

30

【0025】

脂肪族第一級アミンは、特に制限されないが、鎖状脂肪族第一級アミンであっても、環状脂肪族第一級アミンであってもよい。好ましくは3-メトキシプロピルアミン、3-アミノプロパノール又は1,2-ジアミノシクロヘキサンである。これらは、単独で、又は2種以上を併用することができる。

【0026】

脂肪族第一級アミンの使用量は、カルボン酸の銀塩1当量に対して、1当量以上であることが好ましく、過剰な脂肪族第一級アミンの環境等への影響を考慮すると、1.0~3.0当量であることが好ましく、より好ましくは1.0~1.5当量、特に好ましくは1.0~1.1当量である。

40

【0027】

カルボン酸の銀塩と脂肪族第一級アミンとの混合は、有機溶媒の非存在下又は存在下に行うことができ、有機溶媒としては、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、プロピレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トルエン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらは、単独で、又は2種以上を併用することができる。有機溶媒の使用量は、混合の利便性、後続の工程でのAg微粉末の生産性の点から、任意の量とすることができる。

【0028】

50

カルボン酸塩の銀塩と脂肪族第一級アミンとの混合は、温度を、20～80 に維持して行うことが好ましく、より好ましくは、20～60 である。

【0029】

還元剤としては、反応の制御の点から、ギ酸、ホルムアルデヒド、アスコルビン酸又はヒドラジンが好ましく、より好ましくは、ギ酸である。これらは単独で、又は2種以上を併用することができる。

【0030】

還元剤の使用量は、通常、カルボン酸の銀塩に対して酸化還元当量以上であり、酸化還元当量が、0.5～5倍であることが好ましく、より好ましくは1～3倍である。カルボン酸の銀塩がモノカルボン酸の銀塩であり、還元剤としてギ酸を使用する場合、ギ酸のモル換算での使用量は、カルボン酸の銀塩1モルに対して、0.5～1.5モルであることが好ましく、より好ましくは0.5～1.0モル、さらに好ましくは0.5～0.75モルである。

10

【0031】

還元剤の添加及びその後の反応においては、温度を20～80 に維持することとし、好ましくは20～70、より好ましくは20～60 に維持する。

【0032】

反応により析出したAg微粉末は沈降させて、デカンテーション等により上澄みを除去するか、又はメタノール、エタノール、テレピネオール等のアルコール等の溶媒を添加して分取することができる。また、Ag微粉末を含む層をそのまま、熱硬化性導電ペーストに使用してもよい。

20

【0033】

成分(B)は、融点300 超、700 未満の金属粉末である。成分(B)は、熱硬化性導電ペーストを用いて積層セラミックの外部電極を形成した場合に、内部電極との接合性に寄与する。金属粉末は、単独で、又は2種以上を併用することができる。

【0034】

成分(B)としては、融点300 超、400 未満の金属粉末を使用することができ、例えば融点が300 超、390 未満の金属粉末である。具体的には、Sn、In及びBiの合金であって、融点300 超、400 未満の金属粉末が挙げられる。Sn、In又はBiは、いずれも融点が300 未満の金属であることから、合金を構成する他の元素は、高融点の金属、例えばAg、Cu、Ni、Zn、Al、Pd、Au及びPt等の1種又は2種以上であり、Sn、In及びBiから選ばれる1種以上の元素と、Ag、Cu、Ni、Zn、Al、Pd、Au及びPtから選ばれる1種以上の元素とで構成される合金が挙げられる。具体的には、SnZn合金、SnAg合金、SnCu合金、SnAl合金、InAg合金、InZn合金、BiAg合金、BiNi合金、BiZn合金又はBiPb合金等の2元系合金で、融点300 超、400 未満の金属粉末が挙げられ、3元系の合金としては、AgCuSn合金、AgCuIn合金又はAgBiCu合金等の3元系の合金で、融点300 超、400 未満の金属粉末が挙げられる。

30

【0035】

また、成分(B)としては、融点400 超、700 未満の金属粉末を使用することができ、例えば融点が400 超、660 未満の金属粉末である。具体的には、Sn、In及びBiの合金であって、融点400 超、700 未満の金属粉末が挙げられる。Sn、In又はBiは、いずれも融点が300 未満の金属であることから、合金を構成する他の元素は、高融点の金属、例えばAg、Cu、Ni、Zn、Al、Pd、Au及びPt等の1種又は2種以上であり、例えば、Sn、In及びBiから選ばれる1種以上の元素とAg、Cu、Ni、Zn、Al、Pd、Au及びPtから選ばれる1種以上の元素とで構成される合金が挙げられる。具体的には、SnZn合金、SnAg合金、SnCu合金、SnAl合金、InAg合金、InZn合金、BiAg合金、BiNi合金、BiZn合金又はBiPb合金等の2元系合金で、融点400 超、700 未満の金属粉末が挙げられ、3元系の合金としては、AgCuSn合金、AgCuIn合金又はAgBiC

40

50

u 合金等の三元系の合金で、融点400 超、700 未満の金属粉末が挙げられる。

【0036】

内部電極との接合性からは、Snを含む合金が好ましく、例えば、SnとAgの重量割合が89：11～25.5：74.5のSnAg合金が挙げられる。このような粉末を使用した場合、硬化の過程でのSnの挙動が内部電極との一層良好な接合をもたらすと考えられる。

【0037】

融点300 超、400 未満の金属粉末としては、SnとAgの重量割合が89：11以下、72：28超の金属粉末が挙げられ、89：11～82：28の金属粉末が含まれる。

【0038】

また、融点400 超、700 未満の金属粉末としては、SnとAgの重量割合が72：28～25.5：74.5のSnAg合金が挙げられる。外部電極を形成した際の内部電極との接合性の点から70：30～30：70のSnAg合金が好ましい。融点300 超、700 未満の金属粉末における、合金の構成金属の重量割合については、構成金属が定まれば一定範囲が定まるものといえる。

【0039】

金属粉末の形状は、球状、りん片状、針状等、どのような形状のものであってもよい。これらの平均粒子径は、印刷又は塗布の後に優れた表面状態を与え、また、形成した電極に優れた導電性を与えることから、0.05～30 μmが好ましく、0.1～20 μmがより好ましい。

【0040】

成分(C)の熱硬化性樹脂は、バインダとして機能するものであり、尿素樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂のようなアミノ樹脂；ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、フェノールノボラック型、脂環式等のエポキシ樹脂；オキセタン樹脂；レゾール型、アルキルレゾール型、ノボラック型、アルキルノボラック型、アラルキルノボラック型のようなフェノール樹脂；シリコンエポキシ、シリコンポリエステルのようなシリコン変性有機樹脂、ビスマレイミド、ポリイミド樹脂等が好ましい。また、例えば、BTレジンも使用することができる。これらの樹脂は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0041】

樹脂として、常温で液状である樹脂を用いると、希釈剤としての有機溶剤の使用量を低減することができるため好ましい。このような液状樹脂としては、液状エポキシ樹脂、液状フェノール樹脂等が例示される。また、これらの液状樹脂に相溶性があり、かつ常温で固体ないし超高粘性を呈する樹脂を、混合系が流動性を示す範囲内でさらに添加混合してもよい。そのような樹脂として、高分子量のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジグリシジルピフェニル、ノボラック型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂のようなエポキシ樹脂；レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂等が例示される。

【0042】

エポキシ樹脂を用いる場合、硬化機構としては、自己硬化性樹脂を用いても、アミン類、イミダゾール類、酸水物又はオニウム塩のような硬化剤や硬化触媒を用いてもよく、アミノ樹脂やフェノール樹脂を、エポキシ樹脂の硬化剤として機能させてもよい。

【0043】

熱硬化性導電ペーストに使用されるエポキシ樹脂は、フェノール樹脂によって硬化するものが好ましい。フェノール樹脂としては、エポキシ樹脂の硬化剤として通常用いられるフェノール樹脂初期縮合物であればよく、レゾール型でもノボラック型でもよいが、硬化の際の応力が緩和され、優れた耐ヒートサイクル性を得るためには、その50重量%以上がアルキルレゾール型又はアルキルノボラック型のフェノール樹脂であることが好ましい。また、アルキルレゾール型フェノール樹脂の場合、優れた印刷適性を得るためには、平

10

20

30

40

50

均分子量が2,000以上であることが好ましい。これらのアルキルレゾール型又はアルキルノボラック型フェノール樹脂において、アルキル基としては、炭素数1~18のものを用いることができ、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシルのような炭素数2~10のものが好ましい。

【0044】

これらのうち、優れた接着性が得られ、また耐熱性も優れていることから、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びレゾール型フェノール樹脂が好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びレゾール型フェノール樹脂の組み合わせが特に好ましい。ビスフェノール型エポキシ樹脂及びレゾール型フェノール樹脂の組み合わせを用いる場合、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の重量比が、4:1~1:4の範囲が好ましく、4:1~1:2がさらに好ましい。また、ベンゼン環を多数有した多官能エポキシ樹脂（例えば4官能エポキシ樹脂）、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂なども耐熱性の観点から有効である。

10

【0045】

なお、本発明の効果を損なわない範囲で、熱硬化性樹脂と併せて熱可塑性樹脂を使用してもよい。熱可塑性樹脂としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、マレイミド樹脂等が好ましい。

【0046】

熱硬化性導電ペーストの印刷適性、得られた外部電極層の導電性の点から、成分(A)、成分(B)及び成分(C)の合計重量に対して、成分(A)及び(B)が、60~98重量%であることが好ましく、より好ましくは70~95重量%であり、成分(C)が、40~2重量%が好ましく、30~5重量%がより好ましい。

20

【0047】

また成分(A)と成分(B)の重量割合(成分(A):成分(B))は、99:0.1~30:70が好ましい。

【0048】

特に、成分(B)が融点300超、400未満の金属粉末の場合、成分(A)と成分(B)の重量割合(成分(A):成分(B))は、99.9:0.1~60:40が好ましく、より好ましくは99:1~67:43であり、特に好ましくは95:5~65:35である。

【0049】

特に、成分(B)が融点400超、700未満の金属粉末の場合、成分(A)と成分(B)の重量割合(成分(A):成分(B))は、90:10~30:70が好ましく、より好ましくは80:20~40:60であり、特に好ましくは75:25~45:55である。

30

【0050】

また、成分(B)がSnAg合金粉末である場合、成分(A)及び成分(B)の合計100重量%のうち、成分(B)に含まれるSnが5~70重量%であることが好ましく、より好ましくは10~50重量%である。成分(B)がSnAg合金粉末の場合、組み合わせる成分(A)としてはAg粉末が好ましい。

【0051】

熱硬化性導電ペーストは、成分(A)、(B)及び(C)の種類と量を選択し、また必要に応じて希釈剤を用いることにより、所望の電子部品のセラミック複合体に印刷又は塗布する方法に応じて、適切な粘度に調製することが出来る。例えば、スクリーン印刷に用いられる場合、常温における導電ペーストの見掛粘度は、10~500Pa・sが好ましく、15~300Pa・sがより好ましい。希釈剤としては、有機溶剤が用いられるが、有機溶剤は樹脂の種類に応じて選択され、その使用量は用いられる成分(A)、(B)及び(C)の種類とその構成比、並びに導電ペーストを印刷又は塗布する方法等により任意に選択される。

40

【0052】

有機溶剤としては、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリンのような芳香族炭化

50

水素類；テトラヒドロフランのようなエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンのようなケトン類；2 - ピロリドン、1 - メチル - 2 - ピロリドンのようなラクトン類；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、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、更にこれらに対応するプロピレングリコール誘導体のようなエーテルアルコール類；それらに対応する酢酸エステルのようなエステル類；並びにマロン酸、コハク酸等のジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステルのようなジエステル類が例示される。有機溶剤の使用量は、用いられる成分（A）、（B）及び（C）の種類と量比、並びに導電ペーストを印刷又は塗布する方法等により、任意に選択される。

10

【0053】

熱硬化性導電ペーストには、このほか、必要に応じて、分散助剤として、ジイソプロポキシ（エチルアセトアセタト）アルミニウムのようなアルミニウムキレート化合物；イソプロピルトリイソステアロイルチタナートのようなチタン酸エステル；脂肪族多価カルボン酸エステル；不飽和脂肪酸アミン塩；ソルビタンモノオレエートのような界面活性剤；又はポリエステルアミン塩、ポリアミドのような高分子化合物等を用いてもよい。また、無機及び有機顔料、シランカップリング剤、レベリング剤、チキソトロピック剤、消泡剤等を配合してもよい。

20

【0054】

熱硬化性導電ペーストは、配合成分を、ライカイ機、プロペラ攪拌機、ニーダー、ローラー、ポットミル等のような混合手段により、均一に混合して調製することが出来る。調製温度は、特に限定されないが、例えば常温、20～30 で調製することが出来る。

【0055】

このようにして得られた熱硬化性導電ペーストを用いて、外部電極を有する積層セラミック電子部品を公知の方法に従って形成することができる。例えば熱硬化性導電ペーストを、積層セラミックコンデンサのセラミック複合体の内部電極取り出し面に、スクリーン印刷、転写、浸漬塗布等、任意の方法で印刷又は塗布する。通常、硬化後の外部電極の厚さは、好ましくは1～300 μm、より好ましくは20～100 μmになるような厚さに印刷又は塗布する。有機溶剤を用いる場合は、印刷又は塗布の後、常温で、又は加熱によって、乾燥させる。次いで、外部電極を得るために、例えば80～450 で、具体的には80～400 で硬化をさせることができる。また、80～160 で乾燥させた後、200～450 で硬化させることもできる。なお、成分（B）がSnAg合金粉末の場合、配合の効果を十分に発揮させるためには、硬化温度は250～350 であることが好ましい。本発明の熱硬化性導電ペーストは、硬化の際に、特に不活性ガス雰囲気下に置く必要がないため、簡便である。

30

【0056】

硬化時間は、硬化温度等により変化させることができるが、作業性の点から1～60分が好ましい。ただし、250 以下で硬化させる場合は、20～60分とすることが、内部電極との接合性の点から好ましい。例えばペースト中の樹脂がフェノール樹脂を硬化剤として用いるエポキシ樹脂の場合、200～450 で、5～60分の硬化を行い、外部電極を得ることができる。ペースト中の揮発成分が一気に気化し、塗膜にふくれやクラックが発生することを防止するためには、急激な加熱（例えば300 以上に急激に加熱する）を避けることが好ましい。

40

【0057】

本発明で用いられる積層セラミック電子部品のセラミック複合体は、いずれか公知の方法で作製されるものであってよい。なお本発明においてセラミック複合体とは、セラミック層と内部電極層を交互に積層した積層体を焼成したものや、樹脂・セラミックハイブリッド材料と内部電極を交互に積層した積層体をいう。セラミック層又は樹脂・セラミックハイブリッド材料は、その所望の電子部品に適した性質、例えばコンデンサであれば誘電

50

性、を有するもので、いずれか公知の方法で得られるものであってよい。また内部電極層も特に限定されるものではないが、安価で入手の容易な卑金属、例えばNi、Cu等を内部電極として使用しているものが好ましい。本発明の積層セラミック電子部品は、例えばコンデンサ、コンデンサアレイ、サーミスタ、バリスター、インダクタ並びにLC、CR、LR及びLCR複合部品等であってよい。

【0058】

得られた積層セラミック電子部品は、基板等へはんだ付け実装する際の接着強度をさらに高めるため、必要に応じて電極層表面にメッキが施される。メッキ処理は公知の方法に従って行なわれるが、環境への配慮からPbフリーメッキが施されるのが好ましい。例えば外部電極の表面に、ワット浴等で電気メッキによりNiメッキが施され、その後さらに、電気メッキによりはんだメッキやSnメッキが施される。

10

【0059】

このようにして得られた本発明の熱硬化性導電ペーストで形成された外部電極の表面にメッキを施した積層セラミック電子部品は、内外電極の接合性等、電気特性に優れ、回路基板等への実装に適した有用なものである。

【実施例】

【0060】

以下、実施例及び比較例によって、本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0061】

20

〔導電ペーストの調製〕

実施例及び比較例で使用した導電ペーストの組成（表中の数字は、断りのない限り重量部である）は、以下の表1のとおりである。

【0062】

【表 1】

表 1

材料名	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
成分 (A) :								
球状Ag粉末	63		63	45		63	90	
フレークAg粉末	7		7	5		7	10	
Ag微粉末含有ペースト (銀含有率89%重量)		78.7			78.7			112.4
球状Cu85Ag合金粉末						30		
成分 (B) :								
球状Sn80Ag合金粉末	30	30			30			
球状Sn35Ag合金粉末			30	50				
成分 (C) :								
エポキシ樹脂A	6.1	6.1	6.1	6.1		6.1	6.1	
フェノール樹脂A	9.1	9.1	9.1	9.1		9.1	9.1	
BTレジン (数平均分子量 600)					15			15
硬化触媒 :								
2-エチル-4-メチルミタゾール	0.4		0.4	0.4		0.4	0.4	
2-メチルミタゾール・イソシアヌ酸付加物		0.5			0.5			0.5
溶剤 :								
ブチルカルビトール	適量							
成分 (A) の重量 :								
成分 (B) の重量	70 : 30	70 : 30	70 : 30	50 : 50	70 : 30	100 : 0	100 : 0	100 : 0
成分 (A) 、 (B) 及び (C) の合計に対する成分 (A) 及び (B) の割合 (重量%)	87	87	87	87	87	87	87	87

10

20

【0063】

表 1 における成分 (A) は、以下のとおりである。

- 球状 Ag 粉末 A : 平均粒子径 0.3 μm、純度 99.5% 以上
- フレーク状 Ag 粉末 : 平均粒子径 12 μm、純度 99% 以上
- Ag 微粉末含有ペースト :

30

製造方法は次のとおり。10 L のガラス製反応容器に 3-メトキシプロピルアミン 3.0 kg (30.9 mol) を入れた。攪拌しながら、反応温度を 45 以下に保持しつつ、酢酸銀 5.0 kg (30.0 mol) を添加した。添加直後は、透明な溶液となり溶解していくが、添加が進むにつれ溶液が次第に濁り、全量を添加すると灰茶濁色の粘調溶液となった。そこへ 95 重量%のギ酸 1.0 kg (21.0 mol) をゆっくり滴下した。滴下直後から激しい発熱が認められたが、その間、反応温度を 30 ~ 45 に保持した。当初、灰濁色の粘調溶液が、茶色から黒色へ変化した。全量を滴下した後反応を終了させた。反応混合物を 40 で静置すると二層に分かれた。上層は黄色の透明な液であり、下層には黒色の銀微粒子が沈降した。上層の液には、銀成分が含まれていなかった。上層の液をデカンテーションで除去し、メタノールを使用して層分離させて銀含有率 89 重量%の Ag 微粉末含有ペーストを得た。

40

ペースト中の Ag 微粉末は次のとおり。平均粒子径 61 nm、結晶子径 40 nm、平均粒子径 / 結晶子径 = 1.5。平均粒子径は、Ag 微粉末含有ペースト約 0.5 g を、分散水 (AEROSOL 0.5% 含有水) 50 cc に添加し、超音波分散機で 5 分間分散し、試料を、ベックマン・コールター社製レーザ回折散乱式粒度分布測定装置 (LS230) により測定した値であり、結晶子径は、マックスサイエンス社製 X 線回折測定装置 (M18XH F22) による測定によって、Cu の K 線を線源とした面指数 (1, 1, 1) 面ピークの半値幅を求め、Scherrer の式より計算した値である。

50

- 球状Cu85Ag合金粉末：CuとAgの重量割合（Cu：Ag）が85：15。融点1010、平均粒子径2.5μm、純度99%以上

【0064】

表1における成分（B）は、以下のとおりである。

- 球状Sn80Ag合金粉末：SnとAgの重量割合（Sn：Ag）が80：20。融点330、平均粒子径2.5μm、純度99%以上

- 球状Sn35Ag合金粉末：SnとAgの重量割合（Sn：Ag）が35：65。融点590、平均粒子径2.5μm、純度99%以上

【0065】

表1における成分（C）は、以下のとおりである。

- エポキシ樹脂A：ビスフェノールA型、数平均分子量1800

【0066】

- フェノール樹脂A：レゾール型、数平均分子量3000

【0067】

表1に示す組成に基づいて、成分（A）～（C）、溶剤等を配合し、ロールミルにより均一になるまで混練した後、さらに溶剤を加えペースト粘度が40Pa・s/25になるように調整した。

【0068】

〔積層セラミックコンデンサ試料の作成〕

表1に示した組成を有する導電ペーストを、チップ積層コンデンサのセラミック複合体（1608タイプ、B特性、Ni内部電極、理論容量1μF）の内部電極取り出し面に、硬化後の厚さが50μm程度になるように均一に浸漬塗布し、150℃で10分間乾燥した後、大気中で300℃、30分間硬化を行い外部電極を形成した。続いてワット浴でNiメッキを行い、次いで電気メッキによりSnメッキを行い、チップ積層コンデンサを得た。

【0069】

〔測定〕

上記で得られたチップ積層コンデンサ素子の初期電気特性（静電容量、tanδ）をAgilent製4278Aで測定し、外部電極の基板との接合強度（せん断強度）をアイコーエンジニアリング製卓上強度試験機で測定した後、耐ヒートサイクル性試験（55℃/125℃（30分/30分）；250サイクル）後の電気特性及び接合強度を同様に測定した。結果を表2に示す。

【0070】

10

20

30

【表 2】

表 2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
容量 (μF)	初期	1.02	0.99	1.00	1.00	0.94	1.00	1.00	0.97
	ヒートサイクル後	0.93	0.96	0.95	0.96	0.94	0.94	0.53	0.94
$\tan \delta$ (%)	初期	2.9	2.8	2.9	2.9	2.9	3.4	2.9	2.8
	ヒートサイクル後	2.9	2.9	3.0	2.9	3.0	6.6	77.5	17.0
接合強度 (kN/cm^2)	初期	1.9	1.6	1.8	2.1	1.2	1.8	1.9	1.1
	ヒートサイクル後	1.8	1.5	1.5	1.9	1.1	1.5	1.6	0.9

10

【0071】

実施例 1~5 はヒートサイクル後も安定した電気特性及び良好な接合強度を示し、コンデンサとして優れていることがわかる。一方、比較例 1~3 は、特にヒートサイクル後の特性が劣る結果となった。

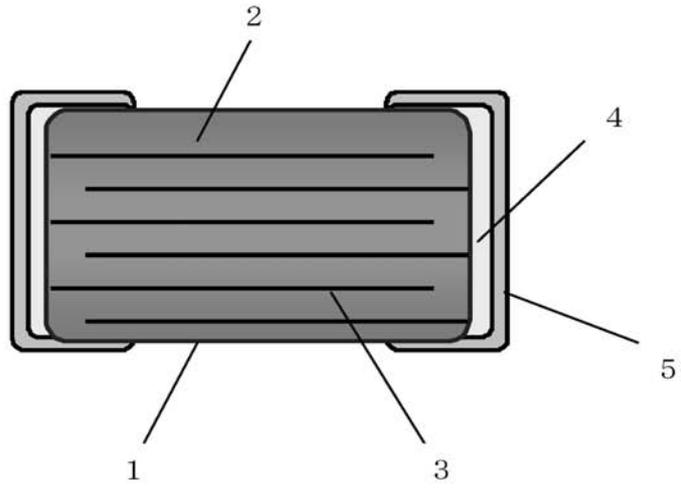
20

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明の熱硬化性導電ペーストは、高温での焼成を必要としないので、積層セラミック電子部品における外部電極形成時の高温焼成に伴う不具合を回避することができ、良好な電気特性を容易に確保できる。また、基板への実装やメッキ処理に適した外部電極を有する積層セラミック電子部品を得ることを可能とし、有用性が高い。

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/325462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01G4/12(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(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) H01G4/12, H01B1/00, H01B1/22		
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 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007		
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 Y A	JP 11-307930 A (Namics Corp.), 05 November, 1999 (05.11.99), Claims; Par. Nos. [0022] to [0025], [0032] (Family: none)	1-2, 4-6 7-11 3
Y	JP 9-129479 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 16 May, 1997 (16.05.97), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	7-11
Y	JP 2001-122639 A (TDK Corp.), 08 May, 2001 (08.05.01), Claims; Par. No. [0035] (Family: none)	7-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 March, 2007 (12.03.07)		Date of mailing of the international search report 20 March, 2007 (20.03.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/325462

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-208535 A (TDK Corp.), 26 July, 2002 (26.07.02), Claims; Par. No. [0082] (Family: none)	7-11
A	JP 8-23170 A (Fujitsu Ltd.), 23 January, 1996 (23.01.96), Claims; Par. No. [0004] (Family: none)	1-11
A	JP 2004-47419 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 12 February, 2004 (12.02.04), Claims; Par. No. [0043] (Family: none)	1-11
A	JP 10-154417 A (Toyobo Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claims; Par. No. [0009] (Family: none)	1-11
A	WO 2004/053901 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 June, 2004 (24.06.04), Claims & US 2006/0044098 A1 Claims	1-11

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/325462									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01G4/12(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(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 (IPC)) Int.Cl. H01G4/12, H01B1/00, H01B1/22											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007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 請求の範囲の番号									
X	JP 11-307930 A (ナミックス株式会社) 1999.11.05 【特許請求の範囲】、【0022】 - 【0025】、【0032】 (ファミリーなし)	1-2、4-6									
Y		7-11									
A		3									
Y	JP 9-129479 A (株式会社村田製作所) 1997.05.16【特許請求の範囲】、【0010】 (ファミリーなし)	7-11									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 12.03.2007		国際調査報告の発送日 20.03.2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 前田 寛之	4X 2930								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3477								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 2 5 4 6 2
C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 1 - 1 2 2 6 3 9 A (ティーディーケイ株式会社) 2 0 0 1 . 0 5 . 0 8 【特許請求の範囲】、【0 0 3 5】(ファミリーなし)	7 - 1 1
Y	J P 2 0 0 2 - 2 0 8 5 3 5 A (ティーディーケイ株式会社) 2 0 0 2 . 0 7 . 2 6 【特許請求の範囲】、【0 0 8 2】(ファミリーなし)	7 - 1 1
A	J P 8 - 2 3 1 7 0 A (富士通株式会社) 1 9 9 6 . 0 1 . 2 3 【特許請 求の範囲】、【0 0 0 4】(ファミリーなし)	1 - 1 1
A	J P 2 0 0 4 - 4 7 4 1 9 A (日立化成工業株式会社) 2 0 0 4 . 0 2 . 1 2 【特許請求の範囲】、【0 0 4 3】(ファミリーなし)	1 - 1 1
A	J P 1 0 - 1 5 4 4 1 7 A (東洋紡績株式会社) 1 9 9 8 . 0 6 . 0 9 【特 許請求の範囲】、【0 0 0 9】(ファミリーなし)	1 - 1 1
A	W O 2 0 0 4 / 0 5 3 9 0 1 A 1 (松下電器産業株式会社) 2 0 0 4 . 0 6 . 2 4 請求の範囲 & U S 2 0 0 6 / 0 0 4 4 0 9 8 A 1 claims	1 - 1 1

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F	1/00		K
C 2 2 C 5/06 (2006.01)	B 2 2 F	1/00		L
C 2 2 C 13/00 (2006.01)	B 2 2 F	1/00		M
	B 2 2 F	1/00		R
	B 2 2 F	1/00		N
	C 2 2 C	5/06		C
	C 2 2 C	13/00		

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4K018 BA01 BA02 BA04 BA08 BA10 BA20 BB05 BC12 BD04 KA33
 KA37
 5E001 AB03 AC09
 5E082 AB03 GG10 GG11
 5G301 DA02 DA03 DA04 DA05 DA06 DA10 DA11 DA12 DA13 DA42
 DA51 DA55 DA57 DD01

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。