

明 細 書

発明の名称：導電ペースト

技術分野

[0001] 本発明は、有機溶剤に溶解した場合に微細な未溶解物が少なく濾過が容易であり、印刷性に優れ、印刷後に優れた表面平滑性を発揮することができる導電ペーストに関する。

背景技術

[0002] 近年、種々の電子機器に搭載される電子部品の小型化、積層化が進んでおり、多層回路基板、積層コイル、積層セラミックコンデンサ等の積層型電子部品が広く使用されている。

なかでも、積層セラミックコンデンサは、一般に次のような工程を経て製造されている。

まず、ポリビニルブチラル樹脂やポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂等のバインダー樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に可塑剤、分散剤等を添加した後、セラミック原料粉末を加え、ビーズミル、ボールミル等の混合装置により均一に混合し、脱泡後に一定粘度を有するセラミックスラリー組成物を得る。このスラリー組成物をドクターブレード、リバースロールコーター等を用いて、離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、またはＳＵＳプレート等の支持体面に流延して、これを加熱等により、溶剤等の揮発分を溜去させた後、支持体から剥離してセラミックグリーンシートを得る。

次に、得られたセラミックグリーンシート上に、内部電極となる導電ペーストをスクリーン印刷により塗布したものを交互に複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を作製する。その後、積層体中に含まれるバインダー樹脂成分等を熱分解して除去する処理、いわゆる脱脂処理を行い、焼成して得られるセラミック焼結体の端面に外部電極を焼結する工程を経て積層セラミックコンデンサが得られる。

[0003] 導電ペーストの作製に用いられるポリビニルアセタール樹脂は、一般にアル

コール、エステル、エーテル、炭化水素及びこれらの混合物等の有機溶剤に溶解された溶液として用いられる。しかしながら、従来のポリビニルアセタール樹脂は、有機溶剤に溶解した場合に微量の未溶解物が生じていた。このような未溶解物が存在すると、導電ペーストに用いた場合に、脱脂工程及び焼成工程においてボイドが残りやすくなったり、導電性粉末等の分散性が低下したりすることにより、得られる製品の電気特性が低下していた。

このため、ポリビニルアセタール樹脂を積層セラミックコンデンサの用途に使用する際には、有機・無機化合物等を配合し、有機溶剤で溶解した後、濾過工程を行うことにより、未溶解物を除去する必要があった。

[0004] これに対して、特許文献1では、メチルエチルケトン及び／又はトルエンとエタノールとの1：1混合溶剤に溶解して5重量％溶液としたポリビニルアセタール樹脂溶液を、目開き5 μ mのフィルターを用い、濾過温度25℃、濾過圧10mmHgの条件で濾過したときの濾過流量の低下率が10％未満であるポリビニルアセタール樹脂が提案されている。また、このようなポリビニルアセタール樹脂を用いることで、有機溶剤に溶解した場合に未溶解物が少なく、濾過時間を短縮できることにより、生産性を向上させることができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-325342号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一方、近年では、電子機器の多機能化、小型化に伴い、積層セラミックコンデンサは、大容量化、小型化が求められている。このような要求に対応するためには、より微細な未溶解物を十分に除去する必要があるが、特許文献1に記載のポリビニルアセタール樹脂であっても、より微細な未溶解物を十分に除去することができず、未溶解物を濾過等により除去する必要があり、生

産性が低下するという問題がある。

[0007] 本発明は、有機溶剤に溶解した場合に微細な未溶解物が少なく濾過が容易であり、印刷性に優れ、印刷後に優れた表面平滑性を発揮することができる導電ペースト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

[0008] 本発明は、積層セラミックコンデンサの電極を形成するために用いられる導電ペーストであって、ポリビニルアセタール樹脂と、有機溶剤と、導電性粉末とを含有し、前記ポリビニルアセタール樹脂は、赤外分光光度計により測定したIR吸収スペクトルにおいて、波数 $3100\sim3700\text{ cm}^{-1}$ の範囲内におけるピークの波数 $A\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 、及び、水酸基量（モル％）が下記式（1）及び（2）の関係を満たす、導電ペーストである。

$$[(3470 - A) / \text{水酸基量}] \leq 5.0 \quad (1)$$

$$(3470 - A) \leq 150 \quad (2)$$

A ：波数 $3100\sim3700\text{ cm}^{-1}$ の範囲内におけるピークの最小透過率を $X\text{ (％)}$ としたとき、 $[100 - (100 - X) / 2]$ を満たす透過率 $a\text{ (％)}$ を示す波数のうち、 3470 cm^{-1} よりも低波数側の波数以下に本発明を詳述する。

[0009] 本発明者らは、鋭意検討の結果、最小透過率と所定の関係を満たす透過率を示すピークの波数 A 及び水酸基量が特定の関係を満たすポリビニルアセタール樹脂は、有機溶剤に溶解した場合の未溶解物が少なく、積層セラミックコンデンサの電極を形成するための導電ペーストのバインダーとして用いることで生産性を向上させることができることを見出した。また、このようなポリビニルアセタール樹脂を導電ペーストのバインダー樹脂として用いることにより、高い印刷性と塗膜強度を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] 本発明の導電ペーストは、ポリビニルアセタール樹脂を含有する。

本発明に係るポリビニルアセタール樹脂について、 20°C の条件で赤外分光光度計により測定したIR吸収スペクトルの一例を図1に示す。図1は、縦

軸を透過率、横軸を波数としたものである。

図1に示すIR吸収スペクトルにおいて、最小透過率Xは64.5%である。また、 $[100 - (100 - X) / 2]$ を満たす透過率aは82.25%であり、 3470 cm^{-1} よりも低波数側であって、透過率aを示すピークの波数Aは 3325 cm^{-1} である。更に、 3470 cm^{-1} よりも高波数側であって、透過率aを示すピークの波数Bは 3555 cm^{-1} である。

上記の場合、 $(3470 - A)$ は145 (cm^{-1})となり、例えば、水酸基量が30モル%であれば、 $[(3470 - A) / \text{水酸基量}]$ は4.83 ($\text{cm}^{-1} / \text{モル\%}$)となる。また、 $(B - 3470)$ は85 (cm^{-1})となり、 $(3470 - A) / (B - 3470)$ は1.70となる。

[0011] また、本発明に係るポリビニルアセタール樹脂について、20℃の条件で赤外分光光度計により測定したIR吸収スペクトルの別の態様の例を図2に示す。

図2に示すIR吸収スペクトルにおいて、最小透過率Xは74%である。また、 $[100 - (100 - X) / 2]$ を満たす透過率aは87%であり、 3470 cm^{-1} よりも低波数側であって、透過率aを示すピークの波数Aは 3390 cm^{-1} である。更に、 3470 cm^{-1} よりも高波数側であって、透過率aを示すピークの波数Bは 3570 cm^{-1} である。

上記の場合、 $(3470 - A)$ は80 (cm^{-1})となり、例えば、水酸基量が22モル%であれば、 $[(3470 - A) / \text{水酸基量}]$ は3.64 ($\text{cm}^{-1} / \text{モル\%}$)となる。また、 $(B - 3470)$ は100 (cm^{-1})となり、 $(3470 - A) / (B - 3470)$ は0.80となる。

上記IR吸収スペクトルの測定は、例えば、20℃の条件でフーリエ変換赤外分光光度計（HORIBA社製「FT-720」、日本分光社製「FT/IR-4000」等）を用いて透過法により測定することができる。

[0012] 上記赤外分光光度計によるポリビニルアセタール樹脂の分析では、ポリビニルアセタール樹脂が有するC-H結合の伸縮振動に由来したスペクトルが 2980 cm^{-1} 付近に出現する。上記ピーク分析は、まず、このC-H結合の

伸縮振動に由来するピークの最小透過率が 2500 cm^{-1} と 3050 cm^{-1} とを結んでベースラインとしたときに $20\sim30\%$ になるよう測定サンプルの膜厚を調整して測定する。更に、その測定結果で上記波数 $3100\sim3700\text{ cm}^{-1}$ の範囲内において出現したピークに対してベースラインを引き、ピークの両端の透過率が 100% となるよう補正したデータに対して実施する。

[0013] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、波数 $3100\sim3700\text{ cm}^{-1}$ の範囲内におけるピークの波数 $A\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 、及び、水酸基量（モル％）が下記式（１）の関係を満たす。

$$[(3470 - A) / \text{水酸基量}] \leq 5.0 \quad (1)$$

上記関係を満たすことで、微細な未溶解物を少なくすることができる。

上記 $[(3470 - A) / \text{水酸基量}]$ は、 $4.5\text{ cm}^{-1} / \text{モル}\%$ 以下であることが好ましい。また、下限は特に限定されないが、 $2.5\text{ cm}^{-1} / \text{モル}\%$ 以上であることが好ましい。

[0014] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、波数 $3100\sim3700\text{ cm}^{-1}$ の範囲内におけるピークの波数 $A\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ は下記式（２）の関係を満たす。

$$(3470 - A) \leq 150 \quad (2)$$

上記波数 3470 cm^{-1} と上記ピークの波数 $A\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ との差 $(3470 - A)$ は、大きくなるほど会合 OH 基が多いことが推定され、会合 OH 基が多いとその部分の極性が高くなり、有機溶剤に溶けにくくなる。

上記 $(3470 - A)$ は、好ましい上限が 120 cm^{-1} である。上記差の下限は特に限定されず、少なければ少ないほど好ましく、好ましい下限は 0 cm^{-1} である。

[0015] 上記最小透過率 $X\text{ (}\%\text{)}$ は、ポリビニルアセタール樹脂が有する水酸基量に由来し、後述の理由により水酸基量は $16\sim25\text{ モル}\%$ であることが好ましいため、好ましい下限が 53% 、より好ましい下限が 58% 、好ましい上限が 85% 、より好ましい上限が 83% である。

[0016] 上記ピークの波数 B は、小さくなるほど会合 OH 基が多いことが推定され、

会合OH基が多いとその部分の極性が高くなり、有機溶剤に溶けにくくなるため、好ましい下限が 3520 cm^{-1} 、より好ましい下限が 3540 cm^{-1} である。また、上限は特に限定されるものではなく、大きいほど好ましいが、IRスペクトルの原理上、上限は 3800 cm^{-1} となると推定される。

[0017] 上記ピークの波数A、及び、ピークの波数Bは、会合OH基が多くなり過ぎないように、下記式(3)の関係を満たすことが好ましい。

$$(3470 - A) / (B - 3470) \leq 1.4 \quad (3)$$

B：波数 $3100 \sim 3700\text{ cm}^{-1}$ の範囲内におけるピークの最小透過率をX(%)としたとき、 $[100 - (100 - X) / 2]$ を満たす透過率a(%)を示す波数のうち、 3470 cm^{-1} よりも高波数側の波数

上記 $(3470 - A) / (B - 3470)$ は、好ましい下限が0.5、より好ましい上限が1.1である。

[0018] 上記ピークの波数A及びピークの波数Bは、原料ポリビニルアルコール樹脂の結晶化度、ケン化度、重合度、反応時間や反応温度等のアセタール化反応の条件、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量、水酸基量、結晶化度、 M_w / M_n 等を適宜設定することで調整することができる。

[0019] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、ジヒドロターピニルアセテートに対して濃度が0.2重量%となるように溶解したポリビニルアセタール樹脂溶液の粒度径分布をパーティクルカウンターを用いて測定したとき、直径 $0.5 \sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ の粒子の割合が樹脂溶液100体積%に対して 2.5×10^{-8} 体積%以下であることが好ましい。粒子の体積は、パーティクルカウンターを用いて直径 $0.5 \sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ の粒子の個数を測定し、直径 $0.5 \sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ の粒子を直径 $0.75\text{ }\mu\text{m}$ の真球と仮定してその体積を算出し、粒子の個数と体積とに基づいて直径 $0.5 \sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ の粒子の割合(体積%)を算出する。

上記割合が 2.5×10^{-8} 体積%以下であると、ろ過時間を短縮できることに加え、導電ペーストの均一性が良好となり、より平滑な導電ペーストの塗膜を作製することができ、クラック等のシート欠陥が生じにくくなるため、

絶縁破壊が起こりにくくなる。すなわち得られる積層セラミックコンデンサの信頼性が向上するという利点がある。

上記割合は、 2.1×10^{-8} 体積%以下であることがより好ましい。上記割合の下限は特に限定されず、少なければ少ないほど好ましく、0体積%が好ましい。

上記パーティクルカウンターとしては、例えば、リオン社製「KS-42C」を用いることができる。

[0020] 上記直径0.5～1.0 μm の粒子（パーティクル）は微細であるため、光学特性（例えばヘイズ）の善し悪しとは必ずしも一致しない。

[0021] 上記直径0.5～1.0 μm の粒子の体積割合は、例えば、原料ポリビニルアルコール樹脂の結晶化度、ケン化度、重合度、アセタール化反応の条件、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量、水酸基量、結晶化度、 M_w/M_n 等を適宜設定することで調整することができる。

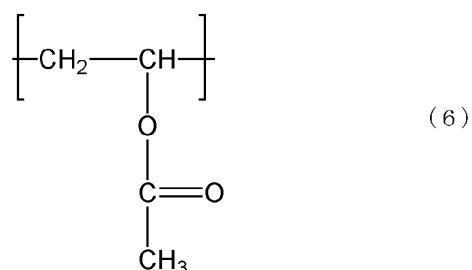
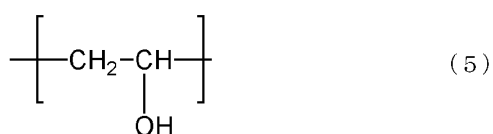
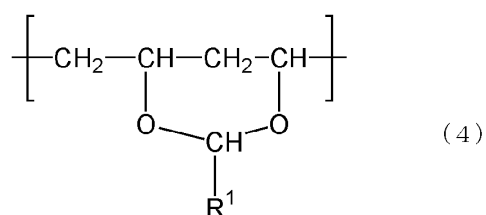
[0022] 上記ポリビニルアセタール樹脂の平均重合度は、良好な印刷性と印刷に好適な粘度の双方を確保するという観点から、200以上であることが好ましく、250以上であることがより好ましく、1900以下であることが好ましく、1750以下であることがより好ましい。

なお、上記平均重合度は、JIS K 6726に準拠して測定することができる。

[0023] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、下記式（4）で表されるアセタール基を有する構成単位、下記式（5）で表される水酸基を有する構成単位、下記式（6）で表されるアセチル基を有する構成単位を有することが好ましい。

[0024]

[化1]



[0025] 上記式(4)中、R¹は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。

[0026] 上記式(4)中、R¹が炭素数1～20のアルキル基である場合、該アルキル基としては、例えば、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、i s o-ブチル基、s e c-ブチル基、t e r t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。なかでも、メチル基、n-プロピル基が好ましい。

[0027] 上記ポリビニルアセタール樹脂が、アセトアセタール基を含有する場合、アセトアセタール基量は27モル%以下であることが好ましい。

アセトアセタール基量が27モル%以下であると、上記ポリビニルアセタール樹脂の立体障害の効果を十分に発揮させることができ、清掃性に優れたものとすることができる。上記ポリビニルアセタール樹脂のアセトアセタール基量は、22モル%以下であることがより好ましく、20モル%であること

が更に好ましい。

なお、アセトアセタール基とは、上記式（４）で表されるアセタール基を有する構成単位に含まれるアセタール基のうちの、 R^1 がメチル基である場合のアセタール基である。また、本明細書中、ポリビニルアセタール樹脂のアセトアセタール基量とは、ポリビニルアセタール樹脂全体の見かけのアセトアセタール基量を意味する。

[0028] 上記ポリビニルアセタール樹脂が、ブチラール基を含有する場合、ブチラール基量は４０モル％以上であることが好ましく、８０モル％以下であることが好ましい。

ブチラール基量が４０モル％以上であると、残存水酸基量を好適な範囲として、ポリビニルアセタール樹脂の低極性溶剤への溶解性を充分なものとすることができる。８０モル％以下であると、残存水酸基を充分に有するものとすることができ、得られる導電ペーストの粘度を好適なものとして、貯蔵安定性を向上させることができる。

上記ポリビニルアセタール樹脂のブチラール基量は、５０モル％以上であることがより好ましく、７５モル％以下であることがより好ましい。

なお、ブチラール基とは、上記式（４）で表されるアセタール基を有する構成単位に含まれるアセタール基のうちの、 R^1 がプロピル基である場合のアセタール基である。

また、本明細書中、ポリビニルアセタール樹脂のブチラール基量とは、ポリビニルアセタール樹脂全体の見かけのブチラール基量を意味する。

[0029] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、ブチラール基量に対するアセトアセタール基量の比（アセトアセタール基量／ブチラール基量）は、０以上であることが好ましく、０．０５以上であることがより好ましく、０．９以下であることが好ましく、０．７５以下であることがより好ましい。

ブチラール基量に対するアセトアセタール基量の比が上記範囲であることで、上記ポリビニルアセタール樹脂は立体障害を効果的に発揮することができ、清掃性に優れたペーストとなる。

[0030] 上記ポリビニルアセタール樹脂の全アセタール基量は、60モル%以上であることが好ましく、64モル%以上であることがより好ましく、80モル%以下であることが好ましく、76モル%以下であることがより好ましい。
また、上記ポリビニルアセタール樹脂において、全アセタール基中のアセトアセタール基の割合は、好ましい下限が0モル%、好ましい上限が35モル%である。

上記アセタール基量は、例えば、NMRにより測定することができる。

なお、アセタール基量の計算方法については、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基がポリビニルアルコールの2個の水酸基をアセタール化して得られたものであることから、アセタール化された2個の水酸基を数える方法を採用する。

[0031] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、上記一般式(5)で表される水酸基を有する構成単位の含有量(以下、「水酸基量」ともいう)の好ましい下限は16モル%、好ましい上限は25モル%である。

上記水酸基量が16モル%以上であると、導電性粉末の凝集を抑制することができ、得られた導電ペーストの分散性を向上させて、平滑な印刷塗膜とすることができ、上記水酸基量が25モル%以下であると、本発明で用いられる低極性の有機溶剤への溶解性に優れたものとすることができる。

上記水酸基量は、より好ましい下限が17モル%、より好ましい上限が23モル%である。

上記水酸基量は、例えば、NMRにより測定することができる。

[0032] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、全水酸基量に対する連鎖長が1である水酸基を有する構成単位の含有量の割合は、好ましい下限が45%、より好ましい下限が50%、好ましい上限が75%、より好ましい上限が70%である。上記範囲とすることにより、未溶解物を減少させることができる。

なお、上記水酸基を有する構成単位の連鎖長とは、上記式(5)で表される水酸基を有する構成単位が連続している数を意味する。すなわち、連鎖長が

1 とは、水酸基を有する構成単位が連続しておらず、水酸基を有する構成単位が他の水酸基を有する構成単位と隣接していないものを意味する。

上記連鎖長が 1 である水酸基を有する構成単位の含有量の割合は、例えば、 ^1H NMR により測定することができる。

[0033] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、上記一般式 (6) で表されるアセチル基を有する構成単位の含有量（以下、「アセチル基量」ともいう）の好ましい下限は 0.1 モル%、好ましい上限は 12 モル%である。

アセチル基量が 0.1 モル%以上であることで、得られるポリビニルアセタール樹脂は、樹脂中で適度な立体障害を得ることができ、作業中の装置、たとえば混練に使用する 3 本ロールや印刷用の版からの拭き取りや清掃、またペースト換え等を容易に行うことができ、塗膜の生産性を上げることができる。アセチル基量が 12 モル%以下であると、低極性溶剤への溶解性に優れたものとすることができ、また、乾燥後の塗膜には適度な柔軟性も付与することができるため、乾燥後の塗膜強度は優れたものとすることができる。

上記ポリビニルアセタール樹脂のアセチル基量のより好ましい下限は 1 モル%、より好ましい上限は 10 モル%である。

上記アセチル基量は、例えば、NMR により測定することができる。

[0034] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、ブチラール基量に対するアセチル基量の比（アセチル基量／ブチラール基量）の好ましい下限は 0.01、より好ましい下限は 0.02、好ましい上限は 0.35、より好ましい上限は 0.30 である。

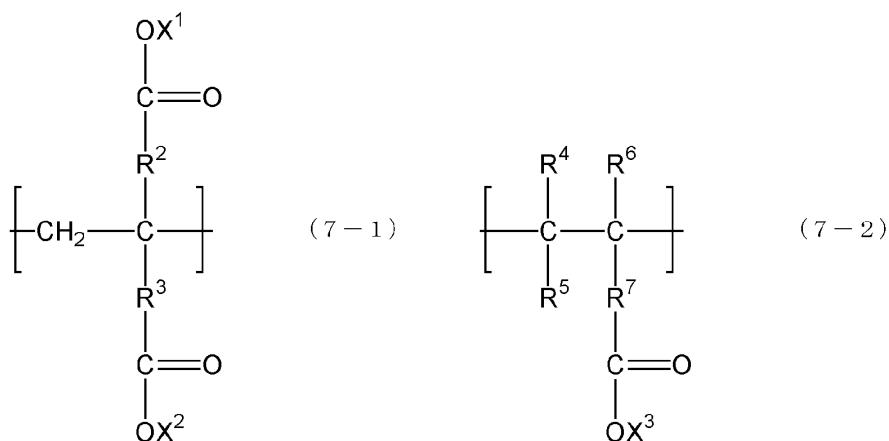
[0035] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、更に、カルボキシル基を有する構成単位を含有することが好ましい。

上記カルボキシル基を有する構成単位を有することで、低極性の有機溶剤に溶解し、なおかつ導電ペーストの構成材料の一つである導電性粉末とのなじみを改善することができるので、印刷性を向上させることができる。

[0036] 上記カルボキシル基を含有する構成単位としては、例えば、下記式 (7-1) で表される構成単位、下記式 (7-2) で表される構成単位等が挙げられ

る。

[0037] [化2]



[0038] 上記式(7-1)中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立し、炭素数0～10のアルキレン基、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立し、水素原子、金属原子又はメチル基を表す。上記式(7-2)中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立し、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、 R^7 は炭素数0～10のアルキレン基、 X^3 は水素原子、金属原子又はメチル基を表す。なお、 R^2 、 R^3 又は R^7 が炭素数0のアルキレン基であるとは、 R^2 、 R^3 又は R^7 が単結合であることを意味する。

[0039] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、上記式(7-1)で表される構成単位を有することが好ましい。

上記ポリビニルアセタール樹脂が、上記式(7-1)で表される構成単位を有する場合、構成単位中の2つのカルボキシル基が主鎖の炭素を挟む位置に存在するため、得られる導電ペーストは導電性粉末との間で適度な相互作用を持ち、貯蔵安定性を改善することができる。

[0040] 上記式(7-1)中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立し、炭素数0～10のアルキレン基を表し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立し、水素原子、金属原子又はメチル基を表す。

[0041] 上記式(7-1)中、 R^2 及び R^3 で表されるアルキレン基の炭素数が0～10であると、カルボキシル基の凝集を抑制して、低極性溶剤への溶解性に優

れたものとすることができる。 R^2 及び R^3 で表されるアルキレン基の炭素数の好ましい下限は0、好ましい上限は5、より好ましい下限は1、より好ましい上限は3である。

[0042] 上記 R^2 及び R^3 は、同一のものであってもよく、異なったものであってもよいが、異なっているものが好ましい。また少なくとも何れかが単結合であることが好ましい。

[0043] 上記炭素数0～10のアルキレン基としては、例えば、単結合、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基等の直鎖状アルキレン基、メチルメチレン基、メチルエチレン基、1-メチルペンチレン基、1,4-ジメチルブチレン基等の分岐状アルキレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基等の環状アルキレン基等が挙げられる。なかでも、単結合、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基等の直鎖状アルキレン基が好ましく、単結合、メチレン基、エチレン基がより好ましい。

[0044] 上記 X^1 及び X^2 のうち少なくとも何れかが金属原子である場合、該金属原子としては、例えば、ナトリウム原子、リチウム原子、カリウム原子等が挙げられる。なかでも、ナトリウム原子が好ましい。

[0045] 上記式(7-1)で表される構成単位は、 α -ジカルボキシモノマーに由来するものであることが好ましい。 α -ジカルボキシモノマーとしては、例えば、メチレンマロン酸、イタコン酸、2-メチレングルタル酸、2-メチレンアジピン酸、2-メチレンセバシン酸等のラジカル重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸やその金属塩又はそのメチルエステルが挙げられる。なかでも、イタコン酸やその金属塩又はそのメチルエステルが好ましく用いられる。

なお、本明細書中、 α -ジカルボキシモノマーとは、 α 位炭素に2つのカルボキシル基を有するモノマーを表す。

[0046] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、上記式(7-2)で表される構成単位を

有することが好ましい。

上記ポリビニルアセタール樹脂が上記式（7-2）で表される構成単位を有する場合、溶剤溶解性をより優れたものとすることができる。

上記式（7-2）中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立し、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表し、 R^6 は、炭素数0～10のアルキレン基を表し、 X^3 は、水素原子、金属原子又はメチル基を表す。

[0047] 上記式（7-2）中、 R^4 、 R^5 及び R^6 で表されるアルキル基の炭素数が1～10であると、立体障害が生じにくく、原料合成時の重合反応を十分に進行させることができる。 R^4 、 R^5 及び R^6 で表されるアルキル基の炭素数の好ましい下限は1、好ましい上限は5、より好ましい上限は3である。

[0048] R^4 及び R^5 は、同一のものであってもよく、異なったものであってもよいが、同一のものがより好ましい。また、 R^4 、 R^5 及び R^6 は水素原子であることが好ましい。

[0049] 上記炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等の直鎖状アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、イソペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、2-エチルヘキシル基等の分岐状アルキル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等が挙げられる。なかでも、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基等の直鎖状アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0050] 上記式（7-2）中、 R^6 で表されるアルキレン基の炭素数が0～10であると、カルボキシル基の凝集が生じにくく、得られる樹脂の低極性溶剤への溶解性を十分なものとすることができる。 R^6 で表されるアルキレン基の炭素数の好ましい下限は0、好ましい上限は5、より好ましい下限は1、より好ましい上限は3である。

- [0051] 上記式（7-2）中の R^7 としては、上記式（7-1）中の R^2 及び R^3 で例示したものと同様のものが挙げられ、なかでも、単結合、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の直鎖状アルキレン基が好ましく、単結合、メチレン基、エチレン基がより好ましく、単結合が更に好ましい。
- [0052] 上記 X^3 が金属原子である場合、該金属原子としては、例えば、ナトリウム原子、リチウム原子、カリウム原子等が挙げられる。なかでも、ナトリウム原子が好ましい。
- [0053] 上記式（7-2）で表される構成単位はモノカルボキシモノマーに由来するものが好ましい。モノカルボキシモノマーとしては、例えば、アクリル酸、クロトン酸、メタクリル酸、オレイン酸等のラジカル重合性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸やその金属塩又はそのメチルエステル等が挙げられる。なかでも、クロトン酸やその金属塩又はそのメチルエステルが好ましく用いられる。
- [0054] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、カルボキシル基を有する構成単位の含有量（以下「カルボキシル基量」ともいう。）の好ましい下限が0.01モル%、好ましい上限が1.0モル%である。
- 上記カルボキシル基量が0.01モル%以上であると、上記ポリビニルアセタール樹脂がカルボキシル基を有することによる効果を充分に発揮させることができ、導電ペーストの印刷性を向上させて表面平滑性に優れたものとすることができ、貯蔵安定性にも優れたものとすることができる。カルボキシル基量が1モル%以下であると、上記ポリビニルアセタール樹脂の有機溶剤に対する溶解性を向上させることができる。上記ポリビニルアセタール樹脂のカルボキシル基量の好ましい下限は0.07モル%、好ましい上限は0.8モル%であり、より好ましい下限は0.1モル%、より好ましい上限は0.6モル%である。
- 上記カルボキシル基量は、例えば、NMRにより測定することができる。
- [0055] 本明細書中、ポリビニルアセタール樹脂のカルボキシル基量とは、ポリビニ

ルアセタール樹脂の構成単位全体に占めるカルボキシル基を有する構成単位の割合を意味する。例えば、上記式（7-1）で表される構成単位にはカルボキシル基が2つ存在しているが、1つの構成単位に存在するカルボキシル基の数にかかわらず、ポリビニルアセタール樹脂の構成単位全体に占めるカルボキシル基を有する構成単位の割合を、カルボキシル基量とする。

[0056] また、本明細書中、ポリビニルアセタール樹脂のカルボキシル基量とは、ポリビニルアセタール樹脂全体の見かけのカルボキシル基量を意味する。即ち、例えば、ポリビニルアセタール樹脂が異なるカルボキシル基量を有する複数の樹脂を含有する場合、ポリビニルアセタール樹脂のカルボキシル基量は、各樹脂のカルボキシル基量にその樹脂の含有比率を掛け合わせるにより得られる各値を、合計することにより求められる。

特に、例えば、ポリビニルアセタール樹脂が、カルボン酸変性ポリビニルアセタール樹脂と未変性ポリビニルアセタール樹脂とを含有する場合、ポリビニルアセタール樹脂のカルボキシル基量は、下記式（8）により算出される。

$$E = F \times (G / H) \quad (8)$$

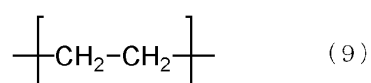
上記式（8）中、Eはポリビニルアセタール樹脂のカルボキシル基を有する構成単位の含有量（モル%）を表す。また、Fはカルボキシル基を有する構成単位を有するポリビニルアセタール樹脂のカルボキシル基を有する構成単位の含有量（モル%）を表し、Gはカルボキシル基を有する構成単位を有するポリビニルアセタール樹脂の重量を表し、Hはポリビニルアセタール樹脂全体の重量を表す。

[0057] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、アセチル基量に対するカルボキシル基量の比（カルボキシル基量／アセチル基量）の好ましい下限は0.01、好ましい上限は0.2である。アセチル基量に対するカルボキシル基量の比が上記範囲であることで、上記ポリビニルアセタール樹脂は立体障害が効果的に発生するため、清掃時の洗浄が容易となる。アセチル基量に対するカルボキシル基量の比が0.01以上であると、立体障害の効果を十分に発揮

させることができ、0.2以下であると、カルボキシル基の効果を充分に発揮させることができ、印刷性を向上させることができる。上記ポリビニルアセタール樹脂のカルボキシル基量に対するアセチル基量の比のより好ましい下限は0.015、より好ましい上限は0.1である。

[0058] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、下記式(9)で表されるエチレン単位を有することが好ましい。

[0059] [化3]



[0060] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、上記エチレン単位の含有量（以下、「エチレン含有量」ともいう）の好ましい下限は1モル%、より好ましい下限は3モル%、好ましい上限は20モル%、より好ましい上限は10モル%である。

上記エチレン含有量は、例えば、NMRにより測定することができる。

[0061] また、本明細書中、ポリビニルアセタール樹脂のエチレン含有量とは、ポリビニルアセタール樹脂全体の見かけのエチレン含有量を意味する。即ち、例えば、ポリビニルアセタール樹脂が異なるエチレン含有量を有する複数の樹脂を含有する場合、ポリビニルアセタール樹脂のエチレン含有量は、各樹脂のエチレン含有量にその樹脂の含有比率を掛け合わせるにより得られる各値を、合計することにより求められる。

[0062] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、水酸基量に対するエチレン含有量の比（エチレン含有量／水酸基量）の好ましい下限は0.01、好ましい上限は1.0である。

水酸基量に対するエチレン含有量の比が上記範囲であることで、上記ポリビニルアセタール樹脂は、溶剤溶解性を改善することができ、印刷性に優れた導電ペーストを作製することができる。

上記ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量に対するエチレン含有量の比のより好ましい下限は0.015、より好ましい上限は0.5である。

[0063] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、重量平均分子量 (M_w) の好ましい下限が 30,000、より好ましい下限が 35,000、好ましい上限が 400,000、より好ましい上限が 350,000 である。

上記ポリビニルアセタール樹脂は、数平均分子量 (M_n) の好ましい下限が 15,000、より好ましい下限が 20,000、好ましい上限が 150,000、より好ましい上限が 120,000 である。

上記ポリビニルアセタール樹脂は、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) の好ましい下限が 2.0、より好ましい下限が 2.2、好ましい上限が 4.0、より好ましい上限が 3.7 である。

上記 M_w 、 M_n は例えば、適切な標準 (例えば、ポリスチレン標準) を用いたゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって測定することができる。

上記 M_w 、 M_n を測定する際に用いるカラムとしては、例えば、TSK gel SuperHZM-H 等が挙げられる。

[0064] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、通常、ポリビニルアルコールをアセタール化することにより製造することができる。

[0065] 上記ポリビニルアルコール樹脂としては、例えば、ポリ酢酸ビニル系樹脂をアルカリ、酸、アンモニア水等によりけん化することにより製造された樹脂等の従来公知のポリビニルアルコール樹脂を用いることができる。

上記ポリビニルアルコール樹脂は、完全けん化されていてもよいが、少なくとも主鎖の 1 カ所にメソ、ラセモ位に対して 2 連の水酸基を有するユニットが最低 1 ユニットあれば完全けん化されている必要はなく、部分けん化ポリビニルアルコール樹脂であってもよい。また、上記ポリビニルアルコール樹脂としては、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂、部分けん化エチレンービニルアルコール共重合体樹脂等、ビニルアルコールと共重合可能なモノマーとビニルアルコールとの共重合体も用いることができる。

上記ポリ酢酸ビニル系樹脂は、例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。

[0066] 上記ポリビニルアルコール樹脂は、結晶化度が 45% 以下であることが好ま

しく、38%以下であることがより好ましく、37%以下であることが更に好ましく、36%以下であることが更により好ましく、33%以下であることが特に好ましい。また、下限は特に限定されないが、3%以上であることが好ましい。

上記ポリビニルアルコール樹脂を用いることにより、上記方法により測定した未溶解物の個数を所定の範囲とすることができる。

なお、上記結晶化度は、後述する実施例のとおり、示差走査熱量分析（DSC）により測定することができる。

[0067] また、本明細書中、ポリビニルアルコール樹脂の結晶化度とは、ポリビニルアルコール樹脂全体の見かけの結晶化度を意味する。即ち、例えば、ポリビニルアルコール樹脂が異なる結晶化度を有する複数の樹脂を含有する場合、ポリビニルアルコール樹脂の結晶化度は、各樹脂の結晶化度にその樹脂の含有比率を掛け合わせるにより得られる各値を、合計することにより求められる。

[0068] 上記ポリビニルアルコール樹脂は、ケン化度が70モル%以上99.4モル%以下であることが好ましく、78モル%以上98モル%以下であることがより好ましい。

上記ポリビニルアルコール樹脂を用いることにより、上記方法により測定した未溶解物の個数を所定の範囲とすることができる。

[0069] 上記アセタール化は、公知の方法を用いることができ、水溶剤中、水と水との相溶性のある有機溶剤との混合溶剤中、あるいは有機溶剤中に行うことが好ましい。

上記水との相溶性のある有機溶剤としては、例えば、アルコール系有機溶剤を用いることができる。

上記有機溶剤としては、例えば、アルコール系有機溶剤、芳香族有機溶剤、脂肪族エステル系溶剤、ケトン系溶剤、低級パラフィン系溶剤、エーテル系溶剤、アミド系溶剤、アミン系溶剤等が挙げられる。

上記アルコール系有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n

ープロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等が挙げられる。

上記芳香族有機溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、安息香酸メチル等が挙げられる。

上記脂肪族エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等が挙げられる。

上記ケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、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、メチルシクロヘキサノン、ベンゾフェノン、アセトフェノン等が挙げられる。

上記低級パラフィン系溶剤としては、ヘキサン、ペンタン、オクタン、シクロヘキサン、デカン等が挙げられる。

上記エーテル系溶剤としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。

上記アミド系溶剤としては、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルテセトアミド、*N*-メチルピロリドン、アセトアニリド等が挙げられる。

上記アミン系溶剤としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、ジ*n*-ブチルアミン、トリ*n*-ブチルアミン、アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*，*N*-ジメチルアニリン、ピリジン等が挙げられる。

これらは、単体で用いることもできるし、2種以上の溶剤を混合で用いることもできる。これらのなかでも、樹脂に対する溶解性及び精製時の簡易性の観点から、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフランが特に好ましい。

[0070] 上記アセタール化は、酸触媒の存在下において行うことが好ましい。

上記酸触媒は特に限定されず、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等の鉱酸や、ギ酸

、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸や、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等のスルホン酸が挙げられる。これらの酸触媒は、単独で用いられてもよく、2種以上の化合物を併用してもよい。なかでも、塩酸、硝酸、硫酸が好ましく、塩酸が特に好ましい。

[0071] 本発明のポリビニルアセタール樹脂の製造方法では、ポリビニルアルコール樹脂を90℃以上の温度で2時間以上攪拌した後、アセタール化を開始することが好ましい。

攪拌時間が2時間以上とすることで、ポリビニルアルコール樹脂が十分に溶解し、アセタール化度を十分に高くして、未溶解物の発生を抑制することができる。

[0072] 上記アセタール化に用いられるアルデヒドとしては、炭素数1～10の鎖状脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族基を有するアルデヒドが挙げられる。これらのアルデヒドとしては、従来公知のアルデヒドを使用できる。上記アセタール化反応に用いられるアルデヒドは、特に限定されるものではなく、例えば、脂肪族アルデヒド、芳香族アルデヒド等が挙げられる。

上記脂肪族アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*n*-バレルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、*n*-ヘプチルアルデヒド、*n*-オクチルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、*n*-デシルアルデヒド、アミルアルデヒド等が挙げられる。

上記芳香族アルデヒドとしては、ベンズアルデヒド、シナムアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 β -フェニルプロピオンアルデヒド等が挙げられる。

これらのアルデヒドは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用して

もよい。アルデヒドとしては、なかでも、アセタール化反応性に優れ、生成する樹脂に十分な内部可塑効果をもたらし、結果として良好な柔軟性を付与することができるホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、n-ノニルアルデヒドが好ましい。また、耐衝撃性及び金属との接着性に特に優れる接着剤組成物を得られることから、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒドがより好ましい。

[0073] 上記アルデヒドの添加量としては、目的とするポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量にあわせて適宜設定することができる。特に、ポリビニルアルコール100モル%に対して、60～95モル%、好ましくは65～90モル%とすると、アセタール化反応が効率よく行われ、未反応のアルデヒドも除去しやすいため好ましい。

[0074] また、上記カルボキシル基を有する構成単位を有するポリビニルアセタール樹脂を合成する方法は特に限定されない。例えば、上記式(7-1)で表される構成単位となる α -ジカルボキシモノマー又は上記式(7-2)で表される構成単位となるモノカルボキシモノマーと、酢酸ビニルとを共重合させることによって得られたポリ酢酸ビニルをケン化し得られたポリビニルアルコール樹脂を、従来公知の方法によりアセタール化する方法が挙げられる。また、未変性のポリビニルアルコール樹脂をメルカプトプロピオン酸等のカルボキシル基を有する化合物と反応させて後変性して得られたカルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂を、従来公知の方法によりアセタール化する方法が挙げられる。更に、未変性のポリビニルアセタール樹脂をメルカプトプロピオン酸等のカルボキシル基を有する化合物と反応させて後変性する方法が挙げられる。

なかでも、カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂を、従来公知の方法によりアセタール化する方法が好ましい。すなわち、上記カルボン酸変性ポリビニルアセタール樹脂は、カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂のアセタール化物であることが好ましい。

上記カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂のアセタール化物である場合、アセチル基とカルボキシル基が比較的近い位置に存在するカルボン酸変性ポリビニルアセタール樹脂とすることができる。このようなカルボン酸変性ポリビニルアセタール樹脂は、立体障害を生じるアセチル基が、導電性粉末とのなじみを改善する効果を有するカルボキシル基の周囲に適度な空間を生じさせるため、ペースト除去性に優れたものとすることができる。

一方、未変性のポリビニルアセタール樹脂に後変性によってカルボキシル基を導入したカルボン酸変性ポリビニルアセタール樹脂は、カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂のアセタール化物と比べて、アセチル基とカルボキシル基が離れて存在することになる。このため、アセチル基の立体障害の効果が弱まり、十分なペースト除去性が得られないことがある。

また、上記ポリ酢酸ビニルを共重合により作製する際に用いる α -ジカルボキシモノマー又はモノカルボキシモノマーがメチルエステルであると、ケン化前に酢酸ビニル由来のアセチル基を加水分解することがないので、後のケン化工程でポリビニルアルコール樹脂を作製する際により高ケン化とすることができ、好ましい。更に、ケン化工程において、添加する水酸化ナトリウム量を削減することができることから、ポリビニルアルコール樹脂、ひいてはカルボン酸変性ポリビニルアセタール樹脂のナトリウムイオン含有量を減少させることが可能となる。

上記 α -ジカルボキシモノマー又はモノカルボキシモノマーがメチルエステルであった場合でも、後のケン化工程によって、加水分解が行われるため、得られるポリビニルアルコール樹脂はエステルを含まないカルボン酸単位をもつものとなる。

なお、上記式(7-1)で表される構成単位となる α -ジカルボキシモノマーのうち、 X^1 、 X^2 が水素原子又は金属原子であるモノマーを用いた場合、ケン化時に酢酸ビニル由来のアセチル基の加水分解に消費される水酸化ナトリウムの量が多くなる。このため、得られるカルボン酸変性ポリビニルアセタール樹脂は、ナトリウムイオン含有量が比較的多いものとなることがある。

。

[0075] 本発明の導電ペーストは、本発明の効果を阻害しない範囲で、上記ポリビニルアセタール樹脂に加えて、アクリル樹脂、エチルセルロース等の他の樹脂を含有してもよい。

[0076] 本発明の導電ペーストは、有機溶剤を含有する。

上記有機溶剤は一般的に導電ペーストに用いられる有機溶剤を使用することができ、特にシートアタック現象を防止するためには、セラミックグリーンシートに含まれるポリビニルブチラル樹脂を膨潤又は溶解させない、非相溶の低極性の有機溶剤であり、その溶解度パラメータは $8.5 \sim 14.0$ (cal/cm³)^{0.5}であることが好ましい。なお、溶解度パラメータは、Fedors法によって計算したものを用いる。

上記有機溶剤としては、例えば、ジヒドロテルピネオール、ターピニルアセテート、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル等のテルピネオール誘導体、ミネラルスピリット等の炭化水素溶剤、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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エーテルおよびエステルが挙げられる。なかでも、ジヒドロテルピネオール及びジヒドロターピニルアセテートが好ましい。これらの有機溶剤は単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0077] 上記有機溶剤の配合量は特に限定されないが、上記ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対する好ましい下限は100重量部、好ましい上限は10000重量部である。上記有機溶剤の配合量が100重量部以上であると、導電ペーストの粘度を好適な範囲として、印刷性を向上させることができる。上記有機溶剤の配合量が10000重量部以下であると、導電ペーストにおいて上記ポリビニルアセタール樹脂の性能を充分に発揮させることができる。上記有機溶剤の配合量は、上記ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対するより好ましい下限が200重量部、より好ましい上限が5000重量部である。

[0078] 本発明の導電ペーストは、導電性粉末を含有する。

上記導電性粉末は特に限定されず、例えばニッケル、アルミニウム、銀、銅およびこれらの合金等からなる粉末が挙げられる。これらの導電性粉末は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。これらの中では、導電性に優れていることから、ニッケルが好ましい。

[0079] 上記導電性粉末の平均粒子径は、50～300nmであり、かつ、形状が略球状であることが好ましい。平均粒子径が50nm以上であると、導電性粉末の比表面積を好適なものとして、導電性粉末の分散性を向上させることができる。平均粒子径が300nm以下であると、印刷後の表面平滑性を向上させることができる。なお、略球状とは、真球形状のほか、球形に近い形状の粒子も含む。

[0080] 上記導電性粉末の配合量は特に限定されないが、上記ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対する好ましい下限は100重量部、好ましい上限は10000重量部である。

上記導電性粉末の配合量が100重量部以上であると、導電ペーストにおける上記導電性粉末の密度を十分な範囲として、導電性に優れたものとしてすることができる。上記導電性粉末の配合量が10000重量部以下であると、導電ペーストにおける上記導電性粉末の分散性を向上させることができ、印刷性に優れたものとしてすることができる。

上記導電性粉末の配合量は、上記ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対するより好ましい下限が200重量部、より好ましい上限が5000重量部である。

[0081] 本発明の導電ペーストは、上記導電性粉末に加えて、更に、セラミック粉末を含有することが好ましい。セラミック粉末を含有することで、焼成する際の導電性粉末の収縮挙動を、セラミックグリーンシートと合わせやすくなる。

上記セラミック粉末としては特に限定されないが、グリーンシートに用いられるチタン酸バリウムが好ましい。セラミック粉末の平均粒子径としては特

に限定されないが、上記導電性粉末の平均粒子径よりも小さいものであることが好ましく、具体的には30nm～200nmであることが好ましい。

[0082] 本発明の導電ペーストは、本発明の効果を損なわない範囲で、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤、分散剤、界面活性剤等を適宜含有してもよい。

[0083] 上記可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）等のフタル酸ジエステル、ジオクチルアジペート等のアジピン酸ジエステル、トリエチレングリコールジエーテル、2-エチルヘキサノエート、テトラエチレングリコールジエーテル、2-エチルヘキサノエート、トリエチレングリコールジエーテル、2-エチルブチレート、テトラエチレングリコールジエーテル、2-エチルブチレート、テトラエチレングリコールジエーテル、ヘプタノエート、トリエチレングリコールジエーテル、ヘプタノエート等のアルキレングリコールジエステル等が挙げられる。

[0084] 上記分散剤としては特に限定されないが、例えば、脂肪酸、脂肪族アミン、アルカノールアミド、リン酸エステルが好適である。また、シランカップリング剤等を配合してもよい。

上記脂肪酸としては特に限定されず、例えば、ベヘニン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、カプリン酸、カプリル酸、ヤシ脂肪酸等の飽和脂肪酸；オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ソルビン酸、牛脂脂肪酸、ヒマシ硬化脂肪酸等の不飽和脂肪酸等が挙げられる。なかでも、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸等が好適である。

上記脂肪族アミンとしては特に限定されず、例えば、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、アルキル（ヤシ）アミン、アルキル（硬化牛脂）アミン、アルキル（牛脂）アミン、アルキル（大豆）アミン等が挙げられる。

上記アルカノールアミドとしては特に限定されず、例えば、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド、牛脂脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等が挙げられる。

上記リン酸エステルとしては特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレン

アルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテルリン酸エステルが挙げられる。

- [0085] 上記界面活性剤としては、特に限定されないが、陰イオン系界面活性剤としては、カルボン酸系として脂肪酸のナトリウム塩等、スルホン酸系として直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムやラウリル硫酸ナトリウム、アルキルポリオキシ硫酸塩等、リン酸系としてはモノアルキルリン酸塩等が挙げられる。陽イオン系界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩やジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩等があげられ、両性界面活性剤としてはアルキルジメチルアミノオキシドやアルキルカルボキシベタイン等が挙げられる。また、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテルや脂肪酸ソルビタンエステル、アルキルポリグルコシド、脂肪酸ジエタノールアミド、アルキルモノグリセリルエーテル等が挙げられる。

上記分散剤や界面活性剤は、ペーストまたは樹脂溶液の経時粘度上昇抑制にも効果がある。

- [0086] 上記導電ペーストを製造する方法は特に限定されず、例えば、上記ポリビニルアセタール樹脂、上記導電性粉末、上記有機溶剤及び必要に応じて添加する各種添加剤をボールミル、ブレンダーミル、3本ロール等の各種混合機を用いて混合する方法等が挙げられる。
- [0087] 本発明の導電ペーストをセラミックグリーンシート上に印刷プロセスにより塗布し、これを複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を作製した後、脱脂処理を行い、焼成してセラミック焼結体とし、更にセラミック焼結体の端面に外部電極を形成することにより、積層セラミックコンデンサを得ることができる。上記印刷プロセスとしては、スクリーン印刷やダイコート、グラビアオフセット等を用いることができる。このような積層セラミックコンデンサもまた本発明の1つである。
- [0088] 本発明の導電ペーストは未溶解物が少ないため、印刷プロセスにより塗布した膜を平滑なものとすることができる。そのため、脱脂処理後においても、

ボイド等の少ない平滑な膜を得ることができるため、電気特性に優れたセラミックコンデンサを得ることができる。

- [0089] 本発明の導電ペーストを印刷する方法としては特に限定されないが、上述したようなスクリーン印刷やダイコート、グラビア印刷等の印刷プロセスにて行うことができる。その際の最適な粘度は、各印刷プロセスによって異なるため、適宜調整すればよいが、例えばスクリーン印刷であれば、シェアレート 10000 s^{-1} の時の粘度が $0.5 \sim 1.0\text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、例えばグラビア印刷であればシェアレート 10000 s^{-1} の時の粘度が $0.05 \sim 0.5\text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

発明の効果

- [0090] 本発明によれば、有機溶剤に溶解した場合に微細な未溶解物が少なく濾過が容易であり、印刷性に優れ、印刷後に優れた表面平滑性を発揮することができる導電ペーストを提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0091] [図1]本発明に係るポリビニルアセタール樹脂について、IR吸収スペクトル測定を行った場合のIR吸収スペクトルの一例である。
- [図2]本発明に係るポリビニルアセタール樹脂について、IR吸収スペクトル測定を行った場合のIR吸収スペクトルの一例である。
- [図3]DSC曲線の模式図である。

発明を実施するための形態

- [0092] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

- [0093] (実施例1)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

ポリビニルアルコール樹脂A（平均重合度1750、ケン化度88モル%、結晶化度16%）100gを、純水1000gに加えて90℃の温度で2時間攪拌し、溶解させた。この溶液を40℃に冷却し、塩酸（濃度35重量%）90gとアセトアルデヒド30gとn-ブチルアルデヒド40gとを溶液

に添加した。液温を10℃に下げ、この温度を保持してアセタール化反応を行った。反応を完了させたのち、中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

なお、ポリビニルアルコール樹脂の結晶化度は、以下の方法で測定した。

具体的には、ポリビニルアルコール樹脂について、熱分析装置（日立ハイテクサイエンス社製「DSC6200R」）を用い、以下の測定条件により示差走査熱量分析を行い、2度目の昇温時の融解熱を測定して結晶化度を測定した。

＜測定条件＞

0℃（5分保持）→（昇温速度10℃／分で1度目の昇温）→270℃→（冷却速度10℃／分で冷却）→0℃（5分保持）→（昇温速度10℃／分で2度目の昇温）→270℃

なお、融解熱は、2度目の昇温において、100℃から270℃の間に現れるピークの面積から算出した。ピーク面積は、図3のようにA点及びB点を結んだ直線と、DSC曲線とに囲まれた領域の面積とした。ここで、A点は、170℃から高温側へのDSC曲線の直線近似部に沿って引いた直線と、DSC曲線とが離れた点とした。B点は、DSC曲線上で融解終了温度を示す点とした。結晶化度は、結晶化度100%のポリビニルアルコール樹脂の融解熱を156 J／gとして算出した。

[0094]（導電ペーストの作製）

得られたポリビニルアセタール樹脂10重量部をジヒドロテルピネオール90重量部で溶解することにより、樹脂溶液を得た。導電性粉末としてニッケル粉180重量部、チタン酸バリウム20重量部と、ジヒドロテルピネオール50重量部とを混合させた後、得られた樹脂溶液を混合し、三本ロールにて分散させることにより、導電ペーストを得た。

[0095]（実施例2）

ポリビニルアルコール樹脂A100gの代わりに、カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂B100gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリ

ビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

なお、カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂Bは、式(7-1)で表されるカルボキシル基を有する構成単位(式(7-1)中、 R^2 が単結合、 R^3 が CH_2 、 X^1 及び X^2 が水素原子)を有し、平均重合度が1750、ケン化度が89.2モル%、カルボキシル基量が0.8モル%、結晶化度が19%である。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例1と同様にして導電ペーストを得た。

[0096] (実施例3)

ポリビニルアルコール樹脂A100gの代わりに、ポリビニルアルコール樹脂C(平均重合度1750、ケン化度99モル%、結晶化度29%)を用い、反応に用いるアルデヒドをアセトアルデヒド25gとn-ブチルアルデヒド57gとに変更した以外は、実施例1と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例1と同様にして導電ペーストを得た。

[0097] (実施例4)

ポリビニルアルコール樹脂A100gの代わりに、ポリビニルアルコール樹脂D(平均重合度1750、ケン化度96モル%、結晶化度22%)100gを用い、反応に用いるアルデヒドをn-ブチルアルデヒド90gに変更した以外は、実施例1と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例1と同様にして導電ペーストを得た。

[0098] (実施例5)

ポリビニルアルコール樹脂A100gの代わりに、カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂E100gを用い、反応に用いるアルデヒドをn-ブチルアルデヒド90gに変更した以外は、実施例1と同様にして、ポリビニルア

セタール樹脂の白色粉末を得た。

なお、カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂Eは、式(7-1)で表されるカルボキシル基を有する構成単位(式(7-1)中、 R^2 が単結合、 R^3 が CH_2 、 X^1 及び X^2 が水素原子)を有し、平均重合度が1750、ケン化度が97.9モル%、カルボキシル基量が0.1モル%、結晶化度が22%である。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例1と同様にして導電ペー스트を得た。

[0099] (実施例6)

ポリビニルアルコール樹脂A100gの代わりに、ポリビニルアルコール樹脂F(平均重合度1750、ケン化度98モル%、結晶化度26%)100gを用い、反応に用いるアルデヒドをn-ブチルアルデヒド95gに変更した以外は、実施例1と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例1と同様にして導電ペーストを得た。

[0100] (実施例7)

ポリビニルアルコール樹脂A100gの代わりに、ポリビニルアルコール樹脂G(平均重合度900、ケン化度96モル%、結晶化度32%)100gを用い、反応に用いるアルデヒドをn-ブチルアルデヒド85gに変更した以外は、実施例1と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例1と同様にして導電ペーストを得た。

[0101] (実施例8)

ポリビニルアルコール樹脂A100gの代わりに、ポリビニルアルコール樹脂H(平均重合度900、ケン化度90モル%、結晶化度29%)100gを用い、反応に用いるアルデヒドをアセトアルデヒド15gとn-ブチルア

ルデヒド 70 g とに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーストを得た。

[0102] (実施例 9)

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、ポリビニルアルコール樹脂 J (平均重合度 600、ケン化度 98 モル%、結晶化度 38%) 100 g を用い、反応に用いるアルデヒドをアセトアルデヒド 30 g と n-ブチルアルデヒド 70 g とに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーストを得た。

[0103] (実施例 10)

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、ポリビニルアルコール樹脂 K (平均重合度 600、ケン化度 99 モル%、結晶化度 38%) 100 g を用い、反応に用いるアルデヒドを n-ブチルアルデヒド 90 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーストを得た。

[0104] (実施例 11)

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、ポリビニルアルコール樹脂 L (平均重合度 600、ケン化度 96 モル%、結晶化度 35%) 100 g を用い、反応に用いるアルデヒドをアセトアルデヒド 20 g と n-ブチルアルデヒド 70 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーストを得た。

[0105] (実施例 1 2)

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、ポリビニルアルコール樹脂 M (平均重合度 400、ケン化度 98 モル%、結晶化度 42%) 100 g を用い、反応に用いるアルデヒドをアセトアルデヒド 25 g と n-ブチルアルデヒド 70 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーストを得た。

[0106] (実施例 1 3)

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、ポリビニルアルコール樹脂 N (平均重合度 400、ケン化度 96 モル%、結晶化度 38%) 100 g を用い、反応に用いるアルデヒドをアセトアルデヒド 30 g と n-ブチルアルデヒド 55 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーストを得た。

[0107] (実施例 1 4)

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、ポリビニルアルコール樹脂 P (平均重合度 250、ケン化度 88 モル%、結晶化度 32%) 100 g を用い、反応に用いるアルデヒドをアセトアルデヒド 30 g と n-ブチルアルデヒド 45 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーストを得た。

[0108] (実施例 1 5)

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂 Q 100 g を用い、反応に用いるアルデヒドをアセトアルデヒド 15 g と n-ブチルアルデヒド 70 g に変更した以外は、実施例 1 と

同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

なお、カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂Qは、式(7-2)で表されるカルボキシル基を有する構成単位(式(7-2)中、 R^4 が CH_3 、 R^5 及び R^6 が水素原子、 R^7 が単結合、 X^3 が水素原子)を有し、平均重合度が250、ケン化度が87モル%、カルボキシル基量が1モル%、結晶化度が29%である。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例1と同様にして導電ペー스트を得た。

[0109] (実施例16)

ポリビニルアルコール樹脂A100gの代わりに、ポリビニルアルコール樹脂R(平均重合度250、ケン化度90モル%、結晶化度32%)100gを用い、反応に用いるアルデヒドをアセトアルデヒド30gとn-ブチルアルデヒド60gに変更した以外は、実施例1と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例1と同様にして導電ペー스트を得た。

[0110] (実施例17)

ポリビニルアルコール樹脂A100gの代わりに、カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂S100gを用い、反応に用いるアルデヒドをn-ブチルアルデヒド95gに変更した以外は、実施例1と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

なお、カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂Sは、式(7-1)で表されるカルボキシル基を有する構成単位(式(7-1)中、 R^2 が単結合、 R^3 が CH_2 、 X^1 及び X^2 が水素原子)を有し、平均重合度が250、ケン化度が98.99モル%、カルボキシル基量が0.01モル%、結晶化度が45%である。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例1と同様にして導電ペー스트を得た。

[0111] (実施例 18)

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、ポリビニルアルコール樹脂 T (平均重合度 250、ケン化度 99 モル%、結晶化度 45%) 100 g を用い、反応に用いるアルデヒドを n-ブチルアルデヒド 95 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーシートを得た。

[0112] (実施例 19)

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂 Z 100 g を用い、反応に用いるアルデヒドをアセトアルデヒド 15 g と n-ブチルアルデヒド 80 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

なお、カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂 Z は、式 (7-1) で表されるカルボキシル基を有する構成単位 (式 (7-1) 中、 R^2 が単結合、 R^3 が CH_2 、 X^1 及び X^2 が水素原子) を有し、平均重合度が 600、ケン化度が 96 モル%、カルボキシル基量が 0.1 モル%、結晶化度が 20% である。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーシートを得た。

[0113] (実施例 20)

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、ポリビニルアルコール樹脂 α (平均重合度 1750、ケン化度 98 モル%、エチレン含有量 5 モル%、結晶化度 25%) 100 g を用い、反応に用いるアルデヒドを n-ブチルアルデヒド 95 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーシートを得た。

[0114] (実施例 21)

ポリビニルアルコール樹脂A 100 gの代わりに、ポリビニルアルコール樹脂 β （平均重合度400、ケン化度96モル%、エチレン含有量10モル%、結晶化度25%）100 gを用いた。また、反応に用いるアルデヒドをアセトアルデヒド30 gとn-ブチルアルデヒド55 gとに変更した。上記以外は、実施例1と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例1と同様にして導電ペーストを得た。

[0115]（実施例22）

ポリビニルアルコール樹脂A 100 gの代わりに、カルボン酸変性ポリビニルアルコール樹脂Z 50 gと、ポリビニルアルコール樹脂 β 50 gとを用い、反応に用いるアルデヒドをアセトアルデヒド10 gとn-ブチルアルデヒド85 gに変更した以外は、実施例1と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例1と同様にして導電ペーストを得た。

[0116]（比較例1）

ポリビニルアルコール樹脂A 100 gの代わりに、ポリビニルアルコール樹脂U（平均重合度2000、ケン化度88モル%、結晶化度35%）100 gを用い、反応時に用いたアルデヒドを、アセトアルデヒド15 gとn-ブチルアルデヒド75 gとに変更した以外は、実施例1と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例1と同様にして導電ペーストを得た。

[0117]（比較例2）

ポリビニルアルコール樹脂A 100 gの代わりに、ポリビニルアルコール樹脂V（平均重合度2000、ケン化度99モル%、結晶化度38%）100 gを用い、反応時に用いたアルデヒドを、アセトアルデヒド40 gとn-ブ

チルアルデヒド 45 g とに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーストの作製を試みたが、樹脂がジヒドロテルピネオールに溶解せず、導電ペーストを得ることはできなかった。

なお、「樹脂が溶解する」とは、添加した樹脂の重量に対して 10 重量%以上の沈殿物が生じないことを意味し、「樹脂が溶解しない」とは、添加した樹脂の重量に対して 10 重量%以上の沈殿物が生じることを意味する。

[0118] (比較例 3)

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、ポリビニルアルコール樹脂 W (平均重合度 1750、ケン化度 85 モル%、結晶化度 13%) 100 g を用い、反応時に用いたアルデヒドを、アセトアルデヒド 40 g と n-ブチルアルデヒド 25 g とに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーストの作製を試みたが、樹脂がジヒドロテルピネオールに溶解せず、導電ペーストを得ることはできなかった。

[0119] (比較例 4)

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、ポリビニルアルコール樹脂 X (平均重合度 500、ケン化度 85 モル%、結晶化度 26%) 100 g を用い、反応時に用いたアルデヒドを、アセトアルデヒド 40 g と n-ブチルアルデヒド 25 g とに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーストの作製を試みたが、樹脂がジヒドロテルピネオールに溶解せず、導電ペーストを得ることはできなかった。

[0120] (比較例 5)

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、ポリビニルアルコール樹脂

脂 Y（平均重合度 1750、ケン化度 99.9 モル%、結晶化度 38%）100 g を用い、反応時に用いたアルデヒドを、n-ブチルアルデヒド 95 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーストを得た。

[0121]（比較例 6）

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、ポリビニルアルコール樹脂 Y（平均重合度 500、ケン化度 99.9 モル%、結晶化度 71%）100 g を用い、反応時に用いたアルデヒドを、n-ブチルアルデヒド 95 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーストを得た。

[0122]（比較例 7）

ポリビニルアルコール樹脂 A 100 g の代わりに、ポリビニルアルコール樹脂 γ（平均重合度 1750、ケン化度 99.2 モル%、結晶化度 35%）100 g を用い、反応時に用いたアルデヒドを、n-ブチルアルデヒド 70 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして導電ペーストの作製を試みたが、樹脂がジヒドロテルピネオールに溶解せず、導電ペーストを得ることはできなかった。

[0123]（評価）

実施例 1～22 及び比較例 1～7 で得られたポリビニルアセタール樹脂、又は、導電ペーストについて、以下の評価を行った。結果を表 1、表 2 に示した。

[0124]（1）ポリビニルアセタール樹脂の評価

(1-1) アセタール基量、水酸基量、アセチル基量

得られたポリビニルアセタール樹脂をDMSO-D₆に10重量%の濃度で溶解し、¹³C-NMRを用いて、アセタール基量、水酸基量、アセチル基量を測定した。

[0125] (1-2) 数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)、M_w/M_n

得られたポリビニルアセタール樹脂をテトラヒドロフランに0.05重量%の濃度で溶解させ、GPC装置HLC-8220(東ソー社製)にて測定を行い、得られた測定結果から、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用して、数平均分子量M_n、重量平均分子量M_w、M_w/M_nを算出した。なお、カラムとして、カラムShodex LF-804(昭和電工社製)を用いた。

[0126] (1-3) IR吸収スペクトル

得られたポリビニルアセタール樹脂を重量比1:1のエタノール・トルエン混合溶液に溶解し、次いで、PETフィルム上に塗工し、C-H結合の伸縮振動に由来する2980cm⁻¹付近に出現するピークの最小透過率が22%になるよう、測定サンプルの膜厚を調整し、ポリビニルアセタール樹脂シートを得た。得られたポリビニルアセタール樹脂シートについて、20℃の条件で赤外分光光度計(HORIBA社製、FT-720)によりIR吸収スペクトルを測定した。測定結果について、波数3100~3700cm⁻¹の範囲内において出現したピークに対してベースラインを引き、ピークの両端の透過率が100%となるよう補正したデータに対してピーク分析を実施して、最小透過率X、透過率a、ピークの波数A及びBを測定した。

[0127] (1-4) 直径0.5~1.0μmの粒子の個数、及び、割合(体積%)

得られたポリビニルアセタール樹脂をジヒドロターピニルアセテートに対して0.2重量%となるように溶解した。得られた溶液10mlの粒子径分布をパーティクルカウンター(リオン社製、KS-42C)を用いて測定し、10ml当たりの直径0.5~1.0μmの粒子の個数を測定した。0.5~1.0μmの粒子について、直径0.75μmの真球と仮定して粒子の体

積を算出し、得られた測定結果に基づいて直径 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の粒子の割合（体積％）を算出した。

[0128] (2) 導電ペーストの評価

(2-1) ペースト濾過性

得られた導電ペーストを 2.5 ml のシリンジに 2 ml 取り、シリンジの先端に外径 0.81 mm 内径 0.51 mm 長さ 38 mm の注射針を付け、 5 kgf の力をかけたときに、ペーストが注射針の先からすべて出るまでの時間を測定した。

[0129] (2-2) 印刷性

スクリーン印刷機とスクリーン版、印刷ガラス基板を用いて、温度 23°C 、湿度 50% の環境下にて導電ペーストの印刷を行い、 100°C 30 分の条件下で送風オーブンにて溶剤乾燥を行った。なお、スクリーン印刷機、スクリーン版、印刷ガラス基板として以下のものを用いた。

スクリーン印刷機（MT-320TV、マイクロテック社製）

スクリーン版（東京プロセスサービス社製、ST500、乳剤 $2 \mu\text{m}$ 、 2012 パターン、スクリーン枠 $320 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$ ）

印刷ガラス基板（ソーダーガラス、 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 、厚み 1.5 mm ）

印刷パターンを目視又は拡大顕微鏡で観察し、印刷面の端の形状を確認し、下記の基準により評価した。

○：印刷パターン通り印刷されており、印刷端部が糸状に乱れた部分が確認されなかった。

△：印刷パターン通り印刷されており、印刷端部が糸状に乱れた部分が1か所確認された。

×：印刷カスレが生じる等、印刷パターン通り印刷されていない、または印刷端部が糸状に乱れた部分が2か所以上確認された。

[0130] (2-3) 表面粗さ

「(2-2) 印刷性」で得られた導電ペーストの印刷パターンを用いて、表

面粗さ計（サーフコム、東京精密社製）にて10か所測定し、下記の基準により評価した。

○：10か所の平均の表面粗さ R_a が $0.100\ \mu\text{m}$ 未満

△：10か所の平均の表面粗さ R_a が $0.100\ \mu\text{m}$ 以上 $0.150\ \mu\text{m}$ 未満

×：10か所の平均の表面粗さ R_a が $0.150\ \mu\text{m}$ 以上

[0131]

[表1]

新規二重結合樹脂																
平均 重合度	アセチル 基量 (wt%)	アセチル 基量 (wt%)	アセチル 基量 (wt%)	水酸基量 (wt%)	エチン 含有量 (wt%)	加減二重結合 を有する 構成単位		アセチル 基量 /アセチル 基量	アセチル 基量 /アセチル 基量	エチン 含有量/ 水酸基量	Mn	Mw	Mw/Mn			
						構造	含有量 (wt%)									
実施例	1	1750	27.0	39.0	12.0	22.0	0	-	0	0.69	0.308	0	109000	295000	2.7	
	2	1750	27.0	38.2	10.0	24.0	0	(7-1)	0.8	0.71	0.262	0.08	110000	331000	3.0	
	3	1750	20.0	54.0	1.0	25.0	0	-	0	0.37	0.019	0	109000	341000	3.1	
	4	1750	0	74.0	4.0	22.0	0	-	0	0	0.054	0	115000	299000	2.6	
	5	1750	0	75.9	2.0	22.0	0	(7-1)	0.1	0	0.026	0.05	115000	321000	2.8	
	6	1750	0	80.0	2.0	18.0	0	-	0	0	0.025	0	116000	326000	2.8	
	7	900	0	73.0	4.0	23.0	0	-	0	0	0.055	0	58900	159000	2.7	
	8	900	10.0	58.0	10.0	22.0	0	-	0	0.17	0.172	0	58700	170000	2.9	
	9	600	25.0	53.0	2.0	20.0	0	-	0	0.47	0.038	0	37500	97000	2.6	
	10	600	0	78.0	1.0	21.0	0	-	0	0	0.013	0	39300	98400	2.5	
	11	600	15.0	56.0	4.0	25.0	0	-	0	0.27	0.071	0	37700	101800	2.7	
	12	400	20.0	56.0	2.0	22.0	0	-	0	0.36	0.036	0	25000	65100	2.6	
	13	400	27.0	47.0	4.0	22.0	0	-	0	0.57	0.085	0	24800	62000	2.5	
	14	250	27.0	36.0	12.0	25.0	0	-	0	0.75	0.333	0	15600	39000	2.5	
	15	250	10.0	55.0	12.0	22.0	0	(7-2)	1.0	0.18	0.218	0.083	0	38000	28000	2.3
	16	250	27.0	45.0	10.0	18.0	0	-	0	0.6	0.222	0	16000	38000	2.4	
	17	250	0	73.99	1.0	25.0	0	(7-1)	0.01	0	0.014	0.01	0	16100	35000	2.2
	18	250	0	74.0	1.0	25.0	0	-	0	0	0.014	0	16100	37000	2.3	
	19	600	10.0	63.9	4.0	22.0	0	(7-1)	0.1	0.16	0.063	0.025	0	38700	98000	2.5
	20	1750	0	70.0	2.0	23.0	5.0	-	0	0.00	0.029	0.000	0.2	115000	400000	3.5
	21	400	25.0	38.0	4.0	23.0	10.0	-	0	0.66	0.105	0.000	0.4	25100	56700	2.3
	22	500	5.0	64.95	4.0	21.0	5.0	(7-1)	0.05	0.08	0.062	0.013	0.2	31600	74800	2.4
比較例	1	2000	10.0	60.0	12.0	18.0	0	-	0	0.17	0.200	0	133000	426000	3.2	
	2	2000	37.0	37.0	1.0	25.0	0	-	0	1	0.027	0	119000	391000	3.3	
	3	1750	37.0	18.0	15.0	30.0	0	-	0	2.06	0.833	0	105000	284000	2.7	
	4	500	37.0	18.0	15.0	30.0	0	-	0	2.06	0.833	0	30000	72000	2.4	
	5	1750	0	79.9	0.1	20.0	0	-	0	0	0.001	0	115000	322000	2.8	
	6	500	0	79.9	0.1	20.0	0	-	0	0	0.001	0	32900	72200	2.2	
	7	1750	0	66.7	0.8	32.5	0	-	0	0	0.012	0	116000	310000	2.7	

[0132]

[表2]

ポリアリルメタセカン樹脂										導電ペースト評価		
	最小透過率X (%)	透過率a (%)	波数A (cm ⁻¹)	波数B (cm ⁻¹)	3470-A (cm ⁻¹)	[3470-A] / [B-3470]	(3470-A) / 水酸基量 (cm ⁻¹ /g%)	粒子径 0.5~1.0μmの 粒子の数	粒子径 0.5~1.0μmの 粒子の割合 (体積%)	ペースト 透過性 (分)	印刷性	表面粗さ (μm)
実施例	1	74	87	3390	3570	80	0.80	3.64	1.99×10 ⁸	4	0ヶ所	0.092
	2	71.5	85.75	3370	3570	100	1.00	4.17	2.10×10 ⁸	4	0ヶ所	0.096
	3	70.5	85.25	3350	3570	120	1.20	4.80	2.43×10 ⁸	4	0ヶ所	0.095
	4	75	87.5	3400	3570	70	0.70	3.18	1.99×10 ⁸	3.5	0ヶ所	0.087
	5	74.5	87.25	3380	3560	90	1.00	4.09	2.10×10 ⁸	3.5	0ヶ所	0.089
	6	82	91	3400	3560	70	0.78	3.89	2.10×10 ⁸	3.5	0ヶ所	0.091
	7	73	86.5	3380	3570	90	0.90	3.91	1.77×10 ⁸	2	0ヶ所	0.084
	8	75	87.5	3400	3560	70	0.78	3.18	1.88×10 ⁸	2.5	0ヶ所	0.088
	9	78	89	3390	3570	80	0.80	4.00	1.88×10 ⁸	2	0ヶ所	0.082
	10	78	89	3380	3560	90	1.00	4.29	1.77×10 ⁸	1.5	0ヶ所	0.079
	11	71	85.5	3360	3580	110	1.00	4.40	1.77×10 ⁸	2	0ヶ所	0.078
	12	74	87	3380	3570	90	0.90	4.09	1.66×10 ⁸	1.5	0ヶ所	0.075
	13	73	86.5	3390	3570	80	0.80	3.64	1.55×10 ⁸	1.5	0ヶ所	0.071
	14	70	85	3360	3580	110	1.00	4.40	1.33×10 ⁸	1.5	0ヶ所	0.069
	15	74	87	3380	3570	90	0.90	4.09	1.33×10 ⁸	1.5	0ヶ所	0.072
	16	81	90.5	3390	3560	80	0.89	4.44	1.33×10 ⁸	1	0ヶ所	0.065
	17	70	85	3360	3570	110	1.10	4.40	1.44×10 ⁸	1	0ヶ所	0.062
	18	71	85.5	3360	3570	110	1.10	4.40	1.44×10 ⁸	1	0ヶ所	0.063
	19	78	89	3390	3570	80	0.80	3.64	1.55×10 ⁸	1.5	0ヶ所	0.070
	20	76	88	3360	3570	110	1.10	4.78	2.21×10 ⁸	3.5	0ヶ所	0.090
	21	73	86.5	3380	3570	90	0.90	3.91	1.99×10 ⁸	1.5	0ヶ所	0.074
	22	76	88	3370	3570	100	1.00	4.76	1.77×10 ⁸	1.5	0ヶ所	0.068
比較例	1	80	90	3360	3560	110	1.22	6.11	4.42×10 ⁸	6	3ヶ所	0.325
	2	69	84.5	3320	3570	150	1.50	6.00	溶剤に溶解せず	-	-	-
	3	66	83	3310	3560	160	1.78	5.33	溶剤に溶解せず	-	-	-
	4	65	82.5	3310	3560	160	1.78	5.33	溶剤に溶解せず	-	-	-
	5	78	89	3360	3560	110	1.22	5.50	5.53×10 ⁸	8	2ヶ所	0.257
	6	79	89.5	3360	3560	110	1.22	5.50	5.08×10 ⁸	5.5	1ヶ所	0.11
	7	62	81	3310	3560	160	1.78	4.92	溶剤に溶解せず	-	-	-

産業上の利用可能性

[0133] 本発明によれば、有機溶剤に溶解した場合に微細な未溶解物が少なく濾過が容易であり、印刷性に優れ、印刷後に優れた表面平滑性を発揮することがで

きる導電ペーストを提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 積層セラミックコンデンサの電極を形成するために用いられる導電ペーストであって、
- ポリビニルアセタール樹脂と、有機溶剤と、導電性粉末とを含有し、前記ポリビニルアセタール樹脂は、赤外分光光度計により測定したIR吸収スペクトルにおいて、波数 $3100\sim3700\text{ cm}^{-1}$ の範囲内におけるピークの波数 $A\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 、及び、水酸基量（モル％）が下記式（1）及び（2）の関係を満たす、導電ペースト。
- $$[(3470 - A) / \text{水酸基量}] \leq 5.0 \quad (1)$$
- $$(3470 - A) \leq 150 \quad (2)$$
- A ：波数 $3100\sim3700\text{ cm}^{-1}$ の範囲内におけるピークの最小透過率を $X\text{ (％)}$ としたとき、 $[100 - (100 - X) / 2]$ を満たす透過率 $a\text{ (％)}$ を示す波数のうち、 3470 cm^{-1} よりも低波数側の波数
- [請求項2] ポリビニルアセタール樹脂は、赤外分光光度計により測定したIR吸収スペクトルにおいて、波数 $3100\sim3700\text{ cm}^{-1}$ の間のピークの波数 $A\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 、及び、ピークの波数 $B\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ が下記式（3）の関係を満たす、請求項1に記載の導電ペースト。
- $$(3470 - A) / (B - 3470) \leq 1.4 \quad (3)$$
- B ：波数 $3100\sim3700\text{ cm}^{-1}$ の範囲内におけるピークの最小透過率を $X\text{ (％)}$ としたとき、 $[100 - (100 - X) / 2]$ を満たす透過率 $a\text{ (％)}$ を示す波数のうち、 3470 cm^{-1} よりも高波数側の波数
- [請求項3] ポリビニルアセタール樹脂は、水酸基量が $16\sim25$ モル％、アセチル基量が $0.1\sim12$ モル％、アセトアセタール基量が 27 モル％以下である、請求項1～2のいずれかに記載の導電ペースト。
- [請求項4] ポリビニルアセタール樹脂は、カルボキシル基を有する構成単位の含有量が $0.01\sim1.0$ モル％である、請求項1～3のいずれかに記

載の導電ペースト。