

明 細 書

発明の名称：

セラミックグリーンシート用樹脂組成物、セラミックグリーンシート及び積層セラミックコンデンサ

技術分野

[0001] 本発明は、薄層とした場合でも高い機械的強度を有し、切断後の外観不良や乾燥後の寸法変化が生じにくいセラミックグリーンシートを作製可能なセラミックグリーンシート用樹脂組成物、及び、該セラミックグリーンシート用樹脂組成物を用いたセラミックグリーンシート及び積層セラミックコンデンサに関する。

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] また、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。これに対応して、セラミックグリーンシートは、より微細な粒径（例えば、 $0.5\mu\text{m}$ 以下）のセラミック粉末が用いられ、より薄膜状（例えば、 $5\mu\text{m}$ 以下）に剥離性の支持体上に塗工する試みがなされている。

[0004] しかしながら、セラミックグリーンシート作製時の諸工程において、薄膜状のセラミックグリーンシートに引張りや曲げ等の応力が負荷される。従って、これらの応力に耐え得る強度を有するセラミックグリーンシートが要求されている。

[0005] これに対して、特許文献1及び2には、重合度、アセチル基量、アセタール基量を所定の範囲とすることで、過剰の有機溶剤を添加することなく、塗工性に優れたスラリー組成物が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第5462700号公報

特許文献2：特許第5702311号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1及び2に記載のようなスラリー組成物であっても、得られるセラミックグリーンシートの強度が不十分となり、支持体から剥離する際に破損するという問題がある。

また、セラミックグリーンシート作製時の切断工程において、切断面が均一とならず、外観不良が生じるという問題がある。

更に、乾燥工程において、寸法が変化することで、切断後の寸法不良が生じ

るという問題も起こっている。

- [0008] 本発明は、上記現状に鑑み、薄層とした場合でも高い機械的強度を有し、切断後の外観不良や乾燥後の寸法変化が生じにくいセラミックグリーンシートを作製可能なセラミックグリーンシート用樹脂組成物、及び、該セラミックグリーンシート用樹脂組成物を用いたセラミックグリーンシート及び積層セラミックコンデンサ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] 本発明は、ポリビニルアセタール樹脂を含有するセラミックグリーンシート用樹脂組成物であって、 $\tan \delta$ のピークトップが1.25以上、損失弾性率 E'' が $2.30 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上であるセラミックグリーンシート用樹脂組成物である。

以下に本発明を詳述する。

- [0010] 本発明者らは、鋭意検討の結果、 $\tan \delta$ のピークトップ、損失弾性率 E'' が所定の範囲内であるセラミックグリーンシート用樹脂組成物は、薄層とした場合でも高い機械的強度を有し、切断後の外観不良や乾燥後の寸法変化が生じにくいセラミックグリーンシートを作製できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

- [0011] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物は、 $\tan \delta$ のピークトップが1.25以上である。これにより、適度な柔軟性を付与することができる。上記 $\tan \delta$ のピークトップの好ましい下限は1.55、好ましい上限は3.00である。

なお、上記 $\tan \delta$ のピークトップは、例えば、DMA（アイティー計測社製）を用いて、温度範囲30℃～150℃、昇温速度6℃/分、周波数1 Hzの条件で測定した場合におけるピーク温度での $\tan \delta$ の測定値である。

また、上記DMA測定は、セラミックグリーンシート用樹脂組成物をシート状に成形した後に測定することが好ましい。

- [0012] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物は、損失弾性率 E'' が $2.30 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上である。上記範囲内とすることで、適度な柔軟性を付

与することができる。上記損失弾性率 E'' の好ましい下限は $2.30 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、好ましい上限は $2.80 \times 10^8 \text{ Pa}$ である。

なお、上記損失弾性率は、例えば、DMA（アイティー計測社製）を用いて、温度範囲 $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $6^\circ\text{C}/\text{分}$ 、周波数 1 Hz の条件で測定した場合におけるピーク温度での損失弾性率の測定値である。また、上記DMA測定は、セラミックグリーンシート用樹脂組成物をシート状に成形した後、測定することが好ましい。

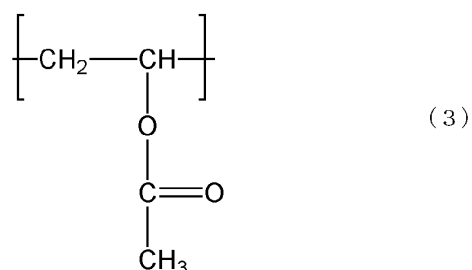
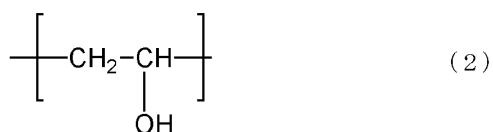
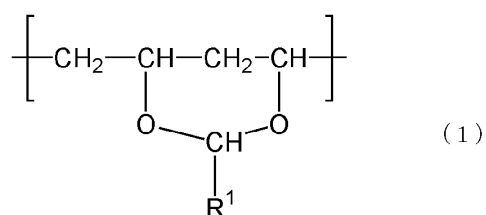
[0013] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物は、 $\tan \delta$ のピークトップ温度と、損失弾性率 E'' のピークトップ温度との差（ピークトップ温度差： $[\tan \delta \text{のピークトップ温度}] - [\text{損失弾性率} E'' \text{のピークトップ温度}]$ ）が $8.0 \sim 15.0^\circ\text{C}$ であることが好ましい。上記範囲内とすることで、強靱なフィルム強度を得ることができる。上記ピークトップ温度差のより好ましい下限は 9.0°C 、より好ましい上限は 14.0°C である。

[0014] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物は、ポリビニルアセタール樹脂を含有する。

上記ポリビニルアセタール樹脂は、下記一般式（1）で表されるアセタール基を有する構成単位、下記一般式（2）で表される水酸基を有する構成単位、及び、下記一般式（3）で表されるアセチル基を有する構成単位を有する。

[0015]

[化1]



[0016] 上記式（１）中、 R^1 は水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を表す。

[0017] 上記式（１）中、 R^1 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*so-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。また、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。

[0018] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、上記一般式（１）で表されるアセタール基を有する構成単位の含有量（以下、「アセタール基量」ともいう）の好ましい下限は４５モル％、好ましい上限は８３モル％である。
上記アセタール基量が４５モル％以上であると、有機溶剤への溶解性を向上させることができる。上記アセタール基量が８３モル％以下であると、強靱性に優れたポリビニルアセタール樹脂とすることができる。

上記アセタール基量は、より好ましい下限が60モル%、更に好ましい下限が62モル%、特に好ましい下限が65モル%、より好ましい上限が80モル%、更に好ましい上限が78モル%である。

なお、本明細書において、アセタール基量の計算方法としては、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樹脂の2個の水酸基を有する構成単位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個の水酸基を有する構成単位を数える方法を採用してアセタール基量を計算する。

[0019] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、上記一般式(2)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18モル%、好ましい上限は45モル%である。

上記水酸基量が18モル%以上であると、強靱性に優れたポリビニルアセタール樹脂とすることができる。上記水酸基量が45モル%以下であると、有機溶剤への溶解性を充分に向上させることができる。

上記水酸基量は、より好ましい下限が20モル%、更に好ましい下限が22モル%、より好ましい上限が40モル%、更に好ましい上限が37モル%である。

[0020] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、上記一般式(3)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0.5モル%、好ましい上限は20モル%である。

上記アセチル基量が0.5モル%以上であると、ポリビニルアセタール樹脂中の水酸基の分子内及び分子間の水素結合による高粘度化を抑制することができる。上記アセチル基量が20モル%以下であると、ポリビニルアセタール樹脂の柔軟性が上がりすぎることなく、ハンドリング性を向上させることができる。

上記アセチル基量は、より好ましい下限が1.0モル%、より好ましい上限が18モル%である。

[0021] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、平均重合度が1000~10000であ

ることが好ましい。

上記平均重合度が1000以上であることで、厚さ20 μ m以下のような薄膜樹脂シートを作製する場合にも、十分な機械的強度を付与することができる。上記平均重合度が1000以下であると有機溶剤への溶解を充分に向上させて、塗工性、分散性に優れたものとすることができる。また、上記範囲内とすることで、高い機械的強度を有し、切断後の外観不良や乾燥後の寸法変化が生じにくいセラミックグリーンシートを得ることができる。

上記平均重合度のより好ましい下限は1050、更に好ましい下限は1100、より好ましい上限は5000、更に好ましい上限は4900、最も好ましい上限は4800である。

[0022] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、NMR測定及びIR測定により定量した水酸基のモル%換算半値幅が0.01～0.15モル%/cm⁻¹であることが好ましい。上記範囲内とすることで、高い機械的強度を有し、切断後の外観不良や乾燥後の寸法変化が生じにくいセラミックグリーンシートを得ることができる。また、水酸基のモル%換算半値幅は0.01～0.145モル%/cm⁻¹であることがより好ましい。

なお、上記IR測定とは赤外吸収分光法による吸収スペクトルの測定であり、例えば、IR測定計により測定することができる。

また、上記水酸基のモル%換算半値幅は、IR測定により3500cm⁻¹付近に現れるピーク高さの1/2でのピーク幅から水酸基の半値幅を測定した後、NMR測定により水酸基量を測定し、水酸基量を水酸基の半値幅で割ることにより算出することができる。

[0023] 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樹脂をアセタール化することにより製造することができる。

上記アセタール化の方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、酸触媒の存在下でポリビニルアルコール樹脂の水溶液、アルコール溶液、水/アルコール混合溶液、ジメチルスルホキシド(DMSO)溶液中に各種アルデヒドを添加する方法等が挙げられる。

[0024] 上記アルデヒドとしては、例えば、炭素数 1 ～ 19 の直鎖状、分枝状、環状飽和、環状不飽和、又は、芳香族のアルデヒド等が挙げられる。具体的には例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオニアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*tert*-ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド等が挙げられる。上記アルデヒドは単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。また、上記アルデヒド化合物はホルムアルデヒドを除き、1 以上の水素原子がハロゲン等により置換されたものであってもよい。

[0025] 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系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。

[0026] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物を構成するポリビニルアセタール樹脂は、ケン化度が 75 モル%以上の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。特に、本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物を構成するポリビニルアセタール樹脂は、IR 測定により定量した水酸基の半値幅が $300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ である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。特に、IR 測定により定量した水酸基の半値幅が $340 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ であるポリビニルアルコール樹脂のアセタール化物を用いることが好ましい。これにより、本発明のセラミ

ックグリーンシート用樹脂組成物の $\tan \delta$ のピークトップ、及び損失弾性率 E'' を所定の範囲内とすることができる。

[0027] 上記ポリビニルアルコール樹脂は、通常、けん化の際に発生した塩基性成分であるカルボン酸塩を含有しているため、これを洗浄除去又は中和してから使用することが好ましい。カルボン酸塩を洗浄除去又は中和することによって、塩基性条件で触媒作用を受けるアルデヒドの縮合反応を効果的に抑制することができるために樹脂の着色をより抑えることができる。

上記洗浄工程における洗浄方法としては、例えば、溶剤によって塩基性成分を抽出する方法や、樹脂を良溶媒に溶解させた後に貧溶媒を投入して樹脂のみを再沈させる方法や、ポリビニルアルコール系樹脂を含有する溶液中に吸着剤を添加して塩基性成分を吸着除去する方法等が挙げられる。

上記中和工程に用いる中和剤としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸や、炭酸等の無機酸や、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ヘキサン酸等のカルボン酸や、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸や、ベンゼンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、フェノール等のフェノール類等が挙げられる。

[0028] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物は、可塑剤を含有していてもよい。可塑剤を添加することで、得られるセラミックグリーンシートの機械的強度、及び、柔軟性を大幅に向上させることができる。

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等、トリエチレングリコール—ジ—2-エチルヘキサノエート、テトラエチレングリコール—ジ—2-エチルヘキサ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。また、トリエチレングリコール—ジ—2-エチルブチレート、テトラエチレングリコール—ジ—2-エチルブチレート、テトラエチレングリコール—ジ—ヘプタノエート、トリエチレングリコール—ジ—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。

[0029] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物において、上記可塑剤の含有量は、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が7重量部、より好ましい下限が8.5重量部、好ましい上限が25重量部、より好ましい上限が15重量部、更に好ましい上限が11.5重量部である。

[0030] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物は、有機溶剤を含有してもよい。

上記有機溶剤としては特に限定されず、例えば、上記ポリビニルアセタール樹脂を溶解できるものであれば特に限定されず、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類が挙げられる。また、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。更に、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、ブタン酸メチル、ブタン酸エチル、ブタン酸ブチル、ペンタン酸メチル、ペンタン酸エチル、ペンタン酸ブチル、ヘキサン酸メチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸ブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酪酸2-エチルヘキシル等のエステル類等が挙げられる。また、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、ブチルセルソルブアセテート、ブチルカルピトールアセテート、テルピネオールアセテート、ジヒドロテルピネオールアセテート等が挙げられる。特に、アルコール類、ケトン類、芳香族炭化水素類及びこれらの混合溶剤が塗工性、乾燥性の面から見て好ましい。なかでも、エタノールとトルエンの混合溶剤やメチルエチルケトンとトルエンの混合溶剤が好ましい。

[0031] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記ポリビニルアセタール樹脂以外のポリビニルアセタール樹脂や、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いてもよい。このような場合、全バインダー樹脂に対する上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量が50重量%以上であることが好ましい。

[0032] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物には、必要に応じて、無機

粉末、分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、充填剤等を適宜添加してもよく、場合によってはアクリル樹脂やウレタン樹脂等の他樹脂を少量添加してもよい。

[0033] 上記無機粉末としては、金属または非金属の酸化物もしくは非酸化物の粉末、セラミック粉末が挙げられる。また、これらの粉末の組成は単一組成、化合物の状態のものを単独または混合して使用しても差し支えない。なお、金属の酸化物または非酸化物の構成元素はカチオンまたはアニオンともに単元素でも複数の元素から成り立っていてもよく、さらに酸化物または非酸化物の特性を改良するために加えられる添加物を含んでいてもよい。具体的には、Li、K、Mg、B、Al、Si、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Ga、In、Y、ランタノイド、アクチノイド、Ti、Zr、Hf、Bi、V、Nb、Ta、W、Mn、Fe、Co、Ni等の酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、硫化物等が挙げられる。

また、通常複酸化物と称される複数の金属元素を含む酸化物粉末の具体的なものを結晶構造から分類すると、ペロブスカイト型構造をとるものとして NaNbO_3 、 SrZrO_3 、 PbZrO_3 、 SrTiO_3 、 BaZrO_3 、 PbTiO_3 、 BaTiO_3 等が挙げられる。スピネル型構造をとるものとして MgAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 、 CoAl_2O_4 、 NiAl_2O_4 、 MgFe_2O_4 等が挙げられる。イルメナイト型構造をとるものとしては MgTiO_3 、 MnTiO_3 、 FeTiO_3 等が挙げられる。ガーネット型構造をとるものとしては $\text{GdGa}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_6\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。この中でも、本願の変性ポリビニルアセタール樹脂は、 BaTiO_3 の粉末と混合したセラミックグリーンシートに対し、高い特性を示す。

[0034] 上記無機粉末の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、例えば、薄層セラミックグリーンシート（厚さ $5\mu\text{m}$ 以下）の作製用としては、 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0035] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物が、無機粉末を含有する場合、上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量の好ましい下限は無機粉末10

0重量部に対して0.1重量部、好ましい上限は20重量部である。上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量を0.1重量部以上とすることで、無機粉末の分散性が充分なものとなり、20重量部以下とすることで、粘度が適度な範囲となり、取扱性を向上させることが可能となる。上記含有量のより好ましい下限は0.6重量部であり、更に好ましい上限は15重量部である。特に、上記含有量を0.6重量部以上とすることで、ポリビニルアセタール樹脂を充分に無機粉末の表面に吸着させることができるため、無機粉末をより微細に分散させることが可能となる。

[0036] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物が、無機粉末を含有する場合、上記有機溶剤の含有量の好ましい下限は無機粉末100重量部に対して20重量部、好ましい上限は60重量部である。上記有機溶剤の含有量を20重量部以上とすることで、粘度を適度な範囲として、無機粉末の動きを制限せず十分な分散性を得ることができ、60重量部以下とすることで、無機粉末濃度が過剰に低くなることなく、無機粉末同士の衝突回数を減らして十分な分散性を得ることが可能となる。

[0037] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、例えば、上記ポリビニルアセタール樹脂、有機溶剤及び必要に応じて添加する各種添加剤無機粉末をボールミル、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。なお、上記無機粉末は、別途無機分散液を調製した後に添加してもよい。

[0038] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物を塗工した後、加熱し乾燥させることで樹脂シートが得られる。

[0039] 本発明のセラミックグリーンシート用樹脂組成物を塗工する場合の方法としては、特に限定されず、例えば、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター等の方法が挙げられる。なお、その他の具体的な方法については、従来公知の方法を用いることができる。

[0040] セラミック粉末を含む樹脂シートはセラミックグリーンシートとして用いることができる。このようなセラミックグリーンシートもまた本発明の1つで

ある。

上記セラミックグリーンシートを用いて、セラミック電子部品を製造することができる。例えば、セラミックグリーンシートの表面に電極層用ペーストを塗工する工程、電極層が形成されたセラミックグリーンシートを積層し加熱圧着して得られた積層体を脱脂、焼成する工程を行うことで、セラミック電子部品を製造することができる。

[0041] 上記セラミック電子部品としては特に限定されず、例えば、積層セラミックコンデンサ、積層セラミックインダクタ、キャパシタ、圧電アクチュエーター、積層バリスタ、積層サーミスタ、EMIフィルタ、窒化アルミニウム多層基板、アルミナ多層基板等が挙げられる。このようなセラミック電子部品もまた本発明の1つである。

[0042] 上記セラミック電子部品の製造方法では、上記セラミックグリーンシートの表面に電極層用ペーストを塗工する工程を行う。

電極層用ペーストとしては、例えば、ポリビニルアセタール樹脂やエチルセルロース、アクリル樹脂等をバインダー樹脂として有機溶剤に溶解し、導電粉末等を分散させることで得ることができる。これらの樹脂は単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。ポリビニルアセタール樹脂を含有する電極層用ペーストは、加熱圧着工程において、セラミックグリーンシートに優れた接着性を示すので好ましい。

[0043] 上記セラミック電子部品の製造方法では、上述した、電極層が形成されたセラミックグリーンシートを作製した後、同様にして作製した電極層が形成されたセラミックグリーンシートを積層し加熱圧着して得られた積層体を脱脂、焼成することで、シートアタックやクラック等の問題が解決された積層セラミック電子部品が得られる。

なお、上記加熱圧着工程、積層体を脱脂、焼成する工程については特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。

発明の効果

[0044] 本発明によれば、薄層とした場合でも高い機械的強度を有し、切断後の外観

不良や乾燥後の寸法変化が生じにくいセラミックグリーンシートを作製可能なセラミックグリーンシート用樹脂組成物、及び、該セラミックグリーンシート用樹脂組成物を用いたセラミックグリーンシート及び積層セラミックコンデンサを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0045] 以下に実施例を挙げて本発明をさら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。

[0046] (実施例1)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

平均重合度1000、ケン化度98.5モル%、水酸基半値幅 350 cm^{-1} のポリビニルアルコール樹脂250gに純水2700gを加え、90℃で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を40℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸100gとn-ブチルアルデヒド115gとを添加してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、40℃で、アセタール化反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を行い、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。なお、ポリビニルアルコール樹脂の水酸基の半値幅は、HORIBA FT-720（堀場製作所社製）を用いて測定した。

[0047] (セラミックグリーンシート用樹脂組成物の作製)

得られたポリビニルアセタール樹脂10.0重量部、及び、可塑剤としてDOP1.0重量部を、エタノール／トルエン混合溶剤（重量比1：1）45.0重量部加え、攪拌溶解しセラミックグリーンシート用樹脂組成物を得た。

[0048] (樹脂シートの作製)

得られたセラミックグリーンシート用樹脂組成物を、コーターを用いて乾燥後の厚みが15μmとなるように離型処理したPETフィルム上に塗工した

後、70℃で120分加熱乾燥させることにより、樹脂シートを作製した。

[0049] (実施例2)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

重合度1700、ケン化度98.5モル%、水酸基半値幅350 cm⁻¹のポリビニルアルコール樹脂250g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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0050] (実施例3)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

重合度3300、ケン化度98.5モル%、水酸基半値幅350 cm⁻¹のポリビニルアルコール樹脂250g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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0051] (実施例4)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

重合度4900、ケン化度98.5モル%、水酸基半値幅350 cm⁻¹のポリビニルアルコール樹脂250g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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0052] (実施例5)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

重合度1700、ケン化度98.5モル%、水酸基半値幅350 cm⁻¹のポリビニルアルコール樹脂250g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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0053] (実施例6)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

重合度1700、ケン化度98.5モル%、水酸基半値幅350 cm⁻¹のポ

リビニルアルコール樹脂 250 g 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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0054] (実施例 7)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

重合度 1700、ケン化度 98.5 モル%、水酸基半値幅 350 cm^{-1} のポリビニルアルコール樹脂 250 g 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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0055] (実施例 8)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

重合度 5000、ケン化度 98.5 モル%、水酸基半値幅 350 cm^{-1} のポリビニルアルコール樹脂 250 g 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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0056] (実施例 9)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

重合度 9200、ケン化度 98.5 モル%、水酸基半値幅 350 cm^{-1} のポリビニルアルコール樹脂 250 g 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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0057] (実施例 10)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

重合度 8000、ケン化度 98.5 モル%、水酸基半値幅 350 cm^{-1} のポリビニルアルコール樹脂 250 g 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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0058] (実施例 11)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

重合度 1700、ケン化度 98.5 モル%、水酸基半値幅 350 cm^{-1} のポリビニルアルコール樹脂 250 g 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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0059] (比較例 1)

重合度 600、ケン化度 98.5 モル%、水酸基半値幅 335 cm^{-1} のポリビニルアルコール樹脂 250 g 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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0060] (比較例 2)

重合度 4900、ケン化度 98.5 モル%、水酸基半値幅 335 cm^{-1} のポリビニルアルコール樹脂 250 g 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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0061] (比較例 3)

重合度 1700、ケン化度 98.5 モル%、水酸基半値幅 335 cm^{-1} のポリビニルアルコール樹脂 250 g 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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0062] (比較例 4)

重合度 3300、ケン化度 98.5 モル%、水酸基半値幅 335 cm^{-1} のポリビニルアルコール樹脂 250 g 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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0063] (比較例 5)

重合度 4900、ケン化度 98.5 モル%、水酸基半値幅 335 cm^{-1} のポリビニルアルコール樹脂 250 g 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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0064] (比較例 6)

重合度 9000、ケン化度 98.5 モル%、水酸基半値幅 335 cm^{-1} のポリビニルアルコール樹脂 250 g 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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0065] (比較例 7)

重合度 9000、ケン化度 98.5 モル%、水酸基半値幅 335 cm^{-1} のポリビニルアルコール樹脂 250 g 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、セラミックグリーンシート用樹脂組成物、樹脂シートを作製した。

[0066] (評価)

実施例及び比較例で得られたポリビニルアセタール樹脂、セラミックグリーンシート用樹脂組成物及び樹脂シートについて、以下の評価を行った。結果を表 1 に示した。

[0067] (1) モル%換算半値幅の確認

実施例及び比較例で得られたポリビニルアセタール樹脂について、HORIBA FT-720 (堀場製作所社製) を用いて IR 測定により水酸基の半値幅を測定した。IR 測定により測定した水酸基の半値幅、及び、 $^{13}\text{C-NMR}$ により測定した水酸基量から、ポリビニルアセタール樹脂について、水酸基のモル%換算半値幅を求めた。

[0068] (2) $\tan \delta$ 及び損失弾性率 E''

得られた樹脂シートを $0.5\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ にカットして試験片を作製した後、DMA (アイティー計測社製) を用い、下記条件で動的粘弾性を測定した。

なお、 $\tan \delta$ (損失正接) は、ピークトップ温度における数値を用いた。

また、貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' についても同様にピークトップ

温度における数値を測定した。また、 $\tan \delta$ のピークトップ温度と、損失弾性率 E'' のピークトップ温度との差（ピークトップ温度差： $[\tan \delta$ のピークトップ温度] - $[E''$ のピークトップ温度]）を算出した。

（測定条件）

測定モード：引っ張りモード

強制振動周波数：1 Hz

温度範囲：30℃～150℃

昇温速度：6℃/分

[0069] （3）引張弾性率、破断点伸度及び破断点応力

（セラミックグリーンシートの作製）

ポリビニルアセタール樹脂（積水化学工業社製、BL-1）1重量部を、トルエン20重量部とエタノール20重量部との混合溶剤に加え、攪拌溶解した。次いで、100重量部のチタン酸バリウムの粉末（堺化学工業社製、BT01、平均粒子径0.1 μm ）を得られた溶液に添加し、ビーズミル（アイメックス社製 レディーミル）にて180分間攪拌することにより、無機分散液を作製した。

得られた無機分散液に、セラミックグリーンシート用樹脂組成物を添加しビーズミルにて90分間攪拌した後、コーターを用いて乾燥後の厚みが20 μm となるように離型処理したPETフィルム上に塗工した。その後、40℃で30分間加熱乾燥させ、PETフィルムを剥離することでセラミックグリーンシートを作製した。

得られたセラミックグリーンシートについて、JIS K 7113に準拠して、引張試験機（島津製作所社製、AUTOGRAPH AGS-J）を用い、引張速度20 mm/分の条件にて引張弾性率（MPa）、破断点伸度（%）及び破断点応力（MPa）の測定を行った。

[0070] （4）切断断面状態

「（3）引張弾性率、破断点伸度及び破断点応力」測定後の破断面をSEM

にて観察し、下記評価基準に従って判定した。

◎：破断面に欠け、ヒビ、傷がないこと

○：破断面に欠け、ヒビはないが、傷があること

△：破断面に欠けはないが、ヒビがあること

×：破断面に欠けがあること

[0071] (5) 寸法変化率

「(3) 引張弾性率、破断点伸度及び破断点応力」と同様の方法でセラミックグリーンシートを作製した。得られたセラミックグリーンシートを70℃で3時間乾燥させ、70℃乾燥前後の寸法変化率を算出し以下の基準で評価した。

◎：2%以下

○：2%を超え3%以下

△：3%を超え4%以下

×：4%を超える

[0072]

[表1]

	ポリビニルエタール樹脂					評価									
	平均重合度	70ナール基量 (wt%)	70ナール基量 (wt%)	水酸基量 (wt%)	水酸基換算半価幅 (wt%/cm ⁻¹)	ポリビニルエタール樹脂フィルム評価					GS評価				
						tanδ	E'' [Pa]	tanδ-E''ヒック温度差	破断点応力 [MPa]	弾性率 [MPa]	破断点伸び [%]	破断点応力 [MPa]	弾性率 [MPa]	破断点伸び [%]	寸法変化率
実施例 1	1000	65.0	1.5	33.5	0.142	1.55	2.30×10 ⁸	14.8	60	950	280	27	910	15	◎
実施例 2	1700	65.0	1.5	33.5	0.137	1.97	2.33×10 ⁸	13.1	75	900	410	32	1050	23	◎
実施例 3	3300	65.0	1.5	33.5	0.140	2.33	2.36×10 ⁸	13.0	85	900	370	34	1080	23	○
実施例 4	4900	65.0	1.5	33.5	0.138	2.39	2.38×10 ⁸	12.6	85	955	280	38	1100	25	○
実施例 5	1700	65.0	1.0	34.0	0.100	2.01	2.35×10 ⁸	12.8	77	940	400	33	1080	24	◎
実施例 6	1700	65.0	2.2	32.8	0.148	1.88	2.30×10 ⁸	13.5	74	890	420	31	1050	22	○
実施例 7	1700	78.0	1.5	21.5	0.140	1.80	2.30×10 ⁸	14.0	70	880	435	33	1000	25	○
実施例 8	5000	65.0	1.5	33.5	0.145	2.40	2.32×10 ⁸	12.2	88	910	410	38	1190	28	○
実施例 9	9200	65.0	1.5	33.5	0.140	2.36	2.31×10 ⁸	10.0	92	890	440	41	1190	30	△
実施例 10	8000	65.0	1.5	33.5	0.144	2.39	2.38×10 ⁸	11.0	90	900	425	40	1200	30	○
実施例 11	1700	50.5	1.5	48.0	0.148	1.30	2.36×10 ⁸	14.7	77	1010	190	30	1000	17	△
比較例 1	600	65.0	1.5	33.5	0.152	1.00	2.29×10 ⁸	16.2	35	410	250	19	880	13	×
比較例 2	4900	65.0	1.5	33.5	0.137	2.40	2.28×10 ⁸	14.5	56	800	245	29	995	26	△
比較例 3	1700	65.0	1.5	33.5	0.153	2.28	2.19×10 ⁸	15.2	70	720	300	25	900	15	△
比較例 4	3300	65.0	1.5	33.5	0.165	1.23	2.22×10 ⁸	15.0	75	750	330	26	1000	23	△
比較例 5	4900	65.0	1.5	33.5	0.159	1.22	2.21×10 ⁸	14.9	78	780	350	28	900	25	×
比較例 6	9000	76.5	1.5	22.0	0.165	1.20	2.28×10 ⁸	14.3	80	820	375	30	900	23	×
比較例 7	9000	58.0	1.5	40.5	0.170	1.21	2.22×10 ⁸	14.1	77	800	310	31	1000	20	×

産業上の利用可能性

[0073] 本発明によれば、薄層とした場合でも高い機械的強度を有し、切断後の外観不良や乾燥後の寸法変化が生じにくいセラミックグリーンシートを作製可能なセラミックグリーンシート用樹脂組成物、及び、該セラミックグリーンシート用樹脂組成物を用いたセラミックグリーンシート及び積層セラミックコンデンサを提供することができる。