



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월12일
(11) 등록번호 10-2488162
(24) 등록일자 2023년01월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/16 (2006.01) C03C 4/14 (2006.01)
C03C 8/22 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
H01G 4/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 1/16 (2013.01)
C03C 4/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7031730
(22) 출원일자(국제) 2018년04월20일
심사청구일자 2021년04월13일
(85) 번역문제출일자 2019년10월25일
(65) 공개번호 10-2019-0139234
(43) 공개일자 2019년12월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/016336
(87) 국제공개번호 WO 2018/198985
국제공개일자 2018년11월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-089293 2017년04월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2015144126 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤
일본 도쿄도 미나토구 신바시 5초메 11-3
(72) 발명자
아와가쿠보 신고
일본 도쿄도 오메시 스에히로쵸 1-6-1 스미토모
긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤 오메지교쇼 나이
가와쿠보 가츠히로
일본 도쿄도 오메시 스에히로쵸 1-6-1 스미토모
긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤 오메지교쇼 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

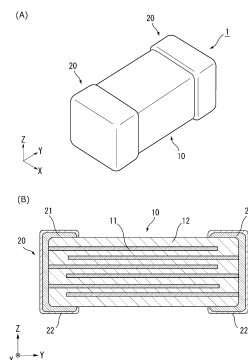
심사관 : 조현주

(54) 발명의 명칭 도전성 조성물 및 단자 전극의 제조 방법

(57) 요약

밀착성 및 도전성이 우수한 도전성 조성물을 제공한다. 구리 분말과, 산화 제 1 구리와, 무연 유리 프릿과, 산계 첨가제를 함유하는 도전성 조성물로서, 무연 유리 프릿을, 구리 분말 100 질량부에 대해, 9 질량부 이상 50 질량부 이하 함유하고, 상기 무연 유리 프릿이, 붕규산아연계 유리 프릿과, 바나듐아연계 유리 프릿을 함유하고, 붕규산아연계 유리 프릿은, 산화붕소, 산화규소, 산화아연, 및 임의로 다른 성분을 함유하고, 또한, 함유량이 많은 산화물 성분의 상위 3 종류가 산화붕소, 산화규소 및 산화아연이고, 바나듐아연계 유리 프릿은, 산화바나듐, 산화아연, 및 임의로 다른 성분을 함유하고, 또한, 함유량이 많은 산화물 성분의 상위 2 종류가 산화바나듐 및 산화아연이고, 상기 산계 첨가제를, 구리 분말 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 이상 5.0 질량부 이하 함유하는 도전성 조성물 등.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C03C 8/22 (2013.01)
H01B 1/026 (2013.01)
H01B 1/22 (2013.01)
H01B 13/00 (2013.01)
H01G 4/30 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2015168587 A
US20130344342 A1
KR1020080069922 A
JP2016213284 A

명세서

청구범위

청구항 1

구리 분말과, 산화 제 1 구리와, 무연 유리 프리트과, 카르복실산계 첨가제를 함유하는 도전성 조성물로서,
 상기 무연 유리 프리트를, 상기 구리 분말 100 질량부에 대해, 9 질량부 이상 50 질량부 이하 함유하고,
 상기 무연 유리 프리트가, 붕규산아연계 유리 프리트과, 바나듐아연계 유리 프리트를 함유하고,
 상기 붕규산아연계 유리 프리트는, 산화붕소, 산화규소, 산화아연, 및 임의로 다른 성분을 함유하고, 또한, 함유량이 많은 산화물 성분의 상위 3 종류가 산화붕소, 산화규소 및 산화아연이고,
 상기 바나듐아연계 유리 프리트는, 산화바나듐, 산화아연, 및 임의로 다른 성분을 함유하고, 또한, 함유량이 많은 산화물 성분의 상위 2 종류가 산화바나듐 및 산화아연이고,
 상기 카르복실산계 첨가제를, 상기 구리 분말 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 이상 5.0 질량부 이하 함유하는, 도전성 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 바나듐아연계 유리 프리트를, 상기 무연 유리 프리트 100 질량% 에 대해, 10 질량% 이상 90 질량% 이하 함유하는, 도전성 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 바나듐아연계 유리 프리트가, 산화바나듐을 30 질량% 이상 50 질량% 이하 함유하고, 산화아연을 30 질량% 이상 50 질량% 이하 함유하는, 도전성 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 붕규산아연계 유리 프리트를, 상기 무연 유리 프리트 100 질량% 에 대해, 10 질량% 이상 90 질량% 이하 함유하는, 도전성 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 붕규산아연계 유리 프리트가, 산화규소를 35 질량% 이상 55 질량% 이하 함유하고, 산화붕소를 5 질량% 이상 20 질량% 이하 함유하는, 도전성 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 산화 제 1 구리를, 상기 구리 분말 100 질량부에 대해, 5.5 질량부 이상 50 질량부 이하 함유하는, 도전성 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 카르복실산계 첨가제가, 올레산, 및 리놀레산에서 선택되는 적어도 1 종인, 도전성 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 구리 분말이, 구상 분말 및 플레이크상 분말의 적어도 일방을 함유하는, 도전성 조성물.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 구리 분말의 평균 입경이 0.2 μm 이상 5 μm 이하인, 도전성 조성물.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

유기 비히클을, 도전성 조성물 100 질량%에 대해, 10 질량% 이상 50 질량% 이하 함유하는, 도전성 조성물.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 도전성 조성물을 750 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 열처리에 의해 소성하는 공정을 구비하는, 단자 전극의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 도전성 조성물을 소성하여 얻은 도체의 표면에 니켈 도금 또는 주석 도금을 형성하는 공정을 구비하는, 단자 전극의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 도전성 조성물 및 단자 전극의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 도전성 성분을 포함하는 도전성 조성물을 소성함으로써, 전자 부품의 단자 전극 등을 형성하는 방법이 있다. 그 때, 도전성 성분으로는, 금, 은, 팔라듐 또는 이들의 혼합물 등이 많이 사용되고 있다. 그러나, 금이나 팔라듐은, 귀금속이기 때문에 가격이 비싸고, 수급 상황 등에 따라 가격 변동을 받기 쉽다. 따라서, 이들 금속을 사용한 경우, 제품의 비용 상승으로 이어지거나, 가격이 변동되거나 하는 등의 문제가 있다. 은은, 금이나 팔라듐보다 저렴하지만, 마이그레이션이 일어나기 쉽다는 문제가 있다. 또, 도전성 성분으로서, 귀금속 이외에서는 니켈이 사용되는 경우도 있지만, 도전성이 비교적 낮다는 문제가 있다.

[0003] 그래서, 최근, 도전성 성분으로서, 도전성이 우수하고, 내마이그레이션성이 우수하고, 또한, 저렴한 구리가 사용되기 시작하고 있다. 단자 전극은, 예를 들어, 유기 비히클을 배합하여 점도를 조정한 페이스트상의 도전성 조성물(도전성 페이스트)을, 스크린 인쇄 등의 인쇄법에 의해 전자 부품 소체(素體)의 양 단면(端面)에 도포하여 건조시킨 후, 소성하여 형성된다. 구리는, 산화되기 쉽기 때문에, 구리를 포함하는 도전성 페이스트의 소성은, 일반적으로, 환원성 분위기나 불활성 가스 분위기에서 실시되고, 예를 들어, 질소 가스 중에서 실시된다. 대기 중에서 소성하면, 구리가 산화되어, 그 때 형성되는 산화물에 의해 도전성이 저하되는 경우가 있다.

[0004] 구리를 포함하는 도전성 조성물은, 주성분으로서, 구리 분말과 유리 프릿을 포함하는 경우가 많다. 유리 프릿은, 도전성 성분끼리를 밀착시키거나, 기판과 도전성 성분을 밀착시키거나 하는 효과가 있다. 종래, 유리 프릿은, 납을 함유하는 유리 프릿이 많이 사용되어 왔다. 납을 함유하는 유리 프릿은, 연화 온도가 낮고, 도전성 성분이나 기판의 젖음성이 우수하기 때문에, 납 유리 프릿을 사용한 도전성 조성물은, 충분한 도전성 및 기판과의 밀착성을 갖는다.

[0005] 그러나, 최근, 환경에 유해한 화학 물질에 대한 규제가 엄격해지고 있어, 납은 RoHS 지령 등에서 규제 대상 물

질이 되어 있다. 그래서, 납을 포함하지 않는 유리 프리트(무연 유리 프리트)를 사용한 도전성 조성물이 요구되고 있다.

[0006] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 동분, 산화 제 1 동분, 산화 제 2 동분 및 유리 분말을 주성분으로 하는 무기 성분과 유기 비히클 성분으로 이루어지는 구리 페이스트 조성물이 기재되어 있고, 이 구리 페이스트 조성물은, 특히 550 ~ 750 °C 에서의 저온 소성에 적합한 것이 기재되어 있다. 그러나, 그 실시예에 있어서, 이 구리 페이스트 조성물에 사용되는 유리 분말로는, 납을 포함하는 유리 분말만이 개시되어 있다.

[0007] 납을 실질적으로 포함하지 않는 무연 유리 프리트는, 납 유리 프리트에 비해 기관과의 젖음성이 떨어지는 것이 알려져 있다. 이로써, 무연 유리 프리트를 사용한 도전성 조성물은, 도체와 기관의 밀착성이 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 특히, 소성시의 열처리 온도가 낮아질수록 그 경향은 현저하게 나타난다. 그 때문에, 충분한 도전성 및 밀착성을 갖는 도체를 형성할 수 있는, 무연 유리 프리트를 사용한 도전성 조성물이 요구되고 있다.

[0008] 예를 들어, 특허문헌 2 에는, 적어도 구리 분말, 무연 유리 프리트, 산화 제 1 구리를 함유하고, 무연 유리 프리트는, 적어도 비스무트, 붕소 및 실리콘의 각 산화물을 포함함과 함께, 연화 개시 온도가 400 °C 이하인 구리 페이스트가 개시되어 있다. 이 구리 페이스트는, 세라믹 기관에 대해 밀착성이 우수한 것이 기재되어 있다.

[0009] 또, 특허문헌 3 에는, 외부 전극용 구리 페이스트에 사용되는 유리 프리트로서, 붕규산계 유리 프리트($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 계), 붕규산바륨계 유리 프리트($\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 계) 등의 무연 유리 프리트과, 산화아연을 특정 비율로 함유하는 붕규산아연계 유리 프리트를 첨가함으로써, 전기 특성 및 접착 강도가 우수한 구리 페이스트가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평03-141502호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2012-54113호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2002-280248호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 그러나, 특허문헌 2 및 3 에 기재되는 구리 페이스트는, 900 °C 의 소성으로 도체를 형성하고 있고, 예를 들어, 750 °C 이하의 저온에서 소성했을 때에도, 충분한 도전성 및 밀착성을 갖는 도체가 얻어지는지에 대해서는 검토되어 있지 않다.

[0012] 본 발명은, 이와 같은 현 상황을 감안하여 검토된 것으로, 750 °C 정도의 온도에서도 소성이 가능하고, 충분한 밀착성을 갖고, 특히 도전성이 우수한 도전성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 제 1 양태에서는, 구리 분말과, 산화 제 1 구리와, 무연 유리 프리트과, 카르복실산계 첨가제를 함유하는 도전성 조성물로서, 무연 유리 프리트를, 상기 구리 분말 100 질량부에 대해, 9 질량부 이상 50 질량부 이하 함유하고, 무연 유리 프리트가, 붕규산아연계 유리 프리트과, 바나듐아연계 유리 프리트를 함유하고, 붕규산아연계 유리 프리트는, 산화붕소, 산화규소, 산화아연, 및 임의로 다른 성분을 함유하고, 또한, 함유량이 많은 산화물 성분의 상위 3 종류가 산화붕소, 산화규소 및 산화아연이고, 바나듐아연계 유리 프리트는, 산화바나듐, 산화아연, 및 임의로 다른 성분을 함유하고, 또한, 함유량이 많은 산화물 성분의 상위 2 종류가 산화바나듐 및 산화아연이고, 또한, 카르복실산계 첨가제를, 구리 분말 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 이상 5.0 질량부 이하 함유하는 도전성 조성물이 제공된다.

[0014] 또, 바나듐아연계 유리 프리트를, 상기 무연 유리 프리트 100 질량% 에 대해, 10 질량% 이상 90 질량% 이하 함유하는 것이 바람직하다. 또, 바나듐아연계 유리 프리트가, 산화바나듐을 30 질량% 이상 50 질량% 이하 함유

하고, 산화아연을 30 질량% 이상 50 질량% 이하 함유하는 것이 바람직하다. 또, 붕규산아연계 유리 프릿을, 상기 무연 유리 프릿 100 질량%에 대해, 10 질량% 이상 90 질량% 이하 함유하는 것이 바람직하다. 또, 붕규산아연계 유리 프릿이, 산화규소를 35 질량% 이상 55 질량% 이하 함유하고, 산화붕소를 5 질량% 이상 20 질량% 이하 함유하는 것이 바람직하다. 또, 카르복실산계 첨가제가, 올레산, 및 리놀레산에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다. 또, 산화 제 1 구리를, 상기 구리 분말 100 질량부에 대해, 5.5 질량부 이상 50 질량부 이하 함유하는 것이 바람직하다. 또, 구리 분말이, 구상 분말 및 플레이크상 분말의 적어도 일방을 함유하는 것이 바람직하다. 또, 구리 분말의 평균 입경이 0.2 μm 이상 5 μm 이하인 것이 바람직하다. 또, 유기 비히클을, 도전성 조성물 100 질량%에 대해, 10 질량% 이상 50 질량% 이하 함유하는 것이 바람직하다.

[0015] 본 발명의 제 2 양태에서는, 상기 도전성 조성물을 소성하여 얻은 도체의 표면에 니켈 도금 또는 주석 도금을 형성하는 공정을 구비하는 단자 전극의 제조 방법이 제공된다.

[0016] 또, 상기 단자 전극의 제조 방법은, 도전성 조성물을 소성하여 얻은 도체의 표면에 니켈 도금 또는 주석 도금을 형성하는 공정을 구비하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0017] 본 발명은, 750 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서도 소성이 가능하고, 밀착성이 우수하고, 특히 도전성이 우수한 도체를 형성할 수 있는, 도전성 조성물을 제공할 수 있다. 그 때문에, 본 발명의 도전성 조성물을 사용함으로써, 전자 부품의 저항체나 내부 소자 등에 데미지를 주지 않고, 밀착성 및 도전성이 우수한 단자 전극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1 은, 적층 세라믹 콘덴서를 나타내는 도면이다.

도 2 는, 실시예 1, 2 및 비교예 5, 6 의 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 1. 도전성 조성물

[0020] 본 실시형태의 도전성 조성물은, 구리 분말과, 무연 유리 프릿과, 산화 제 1 구리와, 카르복실산계 첨가제를 포함한다. 도전성 조성물은, 납 유리 프릿을 사용하지 않음으로써, 실질적으로 납을 포함하지 않아, 환경 특성이 우수하다. 또한, 무연 유리 프릿이란, 납을 포함하지 않거나, 또는 납을 포함하는 경우에도, 그 함유량이 매우 적은 유리 프릿 (예를 들어, 유리 프릿 전체에 대해, 납의 함유율이 0.1 질량% 이하) 을 말한다. 또, 도전성 조성물이 실질적으로 납을 포함하지 않는다는 것은, 예를 들어, 도전성 조성물 전체에 대해, 납의 함유량이 0.01 질량% 이하인 상태를 말한다.

[0021] 이하, 도전성 조성물을 구성하는 각 성분에 대하여 설명한다.

[0022] (1) 구리 분말

[0023] 본 실시형태의 도전성 조성물은, 도전성 성분으로서 구리 분말을 포함한다. 구리 분말은, 도전성이나 내마 이그레이션성이 우수하고, 또한, 저렴하다. 구리 분말은, 산화되기 쉽기 때문에, 도전성 조성물을 열처리할 때에는, 통상적으로 질소 분위기 중에서 가열 처리된다.

[0024] 구리 분말의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 방법, 예를 들어, 아토마이즈법, 습식 환원법, 전기 분해법 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 아토마이즈법을 사용한 경우, 얻어지는 구리 분말 중의 불순 물의 잔류 농도를 작게 할 수 있음과 함께, 얻어지는 구리 분말의 입자의 표면에서 내부에 이르는 세공 (細孔) 을 줄일 수 있어, 구리 분말의 산화를 억제할 수 있다.

[0025] 구리 분말의 형상 및 입경은, 특별히 한정되지 않고, 대상 전자 부품에 따라 적절히 선택할 수 있다. 구리 분말의 형상은, 예를 들어, 구상, 플레이크상의 구리 분말 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구리 분 말은, 예를 들어, 플레이크상의 구리 분말을 포함함으로써, 구리 분말끼리의 접촉 면적이 커져, 도전성이 우수 한 경우가 있다.

[0026] 구리 분말은, 구상의 구리 분말 및 플레이크상의 혼합물을 사용하는 경우, 구상의 구리 분말 및 플레이크상의 혼합 비율은, 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다. 혼합 비율은, 예를 들어, 구리 분말 전체 100 질량부에

대해, 구상의 구리 분말을 10 질량부 이상 90 질량부 이하, 플레이크상의 구리 분말을 90 질량부 이하 10 질량부 이상 함유시킬 수 있다.

[0027] 구리 분말의 입경은, 예를 들어, 구상의 구리 분말의 경우, 평균 입경을 $0.2\ \mu\text{m}$ 이상 $5\ \mu\text{m}$ 이하로 할 수 있다. 예를 들어, 플레이크상의 구리 분말의 경우, 플레이크상으로 편평한 입경은 $3\ \mu\text{m}$ 이상 $30\ \mu\text{m}$ 이하 정도로 할 수 있다. 입경이 상기 범위인 경우, 소형화된 전자 부품에 대한 적용성이 우수하다. 또한, 구상의 구리 분말의 경우, 이 평균 입경은 퇴적 누계 분포의 메디안 직경 (D50) 이고, 레이저 회절·산란법에 기초하는 입도 분포 측정 장치에 의해 측정할 수 있다. 또한, 구리 분말은, 동일한 입경을 갖는 분말을 사용해도 되고, 상이한 입경을 갖는 2 종 이상의 분말을 혼합하여 사용해도 된다. 플레이크상의 구리 분말의 경우, 입경은, 전자 현미경 관찰로 측정할 수 있다.

[0028] 또한, 통상적으로 도전성 분말의 입경을 작게 함으로써, 소성을 진행하기 쉽게 할 수 있지만, 예를 들어, 구상의 구리 분말의 평균 입경을 $0.2\ \mu\text{m}$ 미만으로 한 경우, 구리 분말이 산화되기 쉬워지고, 반대로 소결 불량이 발생할 뿐만 아니라, 용량 부족이나, 페이스트 점도의 시간 경과적 변화 등의 문제가 일어나기 쉬워지는 경우가 있다. 본 실시형태의 도전성 조성물은, 예를 들어, 구리 분말의 입경이 $1\ \mu\text{m}$ 이상이어도, 후술하는 특정 성분을 포함함으로써, 예를 들어 $750\ ^\circ\text{C}$ 이하의 저온의 열처리라도, 충분히 구리 분말을 소성시킬 수 있다.

[0029] (2) 무연 유리 프리트

[0030] 본 실시형태의 도전성 조성물은, 무연 유리 프리트로서, 붕규산아연계 유리 프리트과, 바나듐아연계 유리 프리트를 함유한다. 도전성 조성물은, 상기 2 종류를 조합한 유리 프리트를 포함함으로써, 무연 유리 프리트를 사용한 경우에 있어서도, 구리 분말 및 기판에 대한 젖음성이 밸런스 양호하게 우수하므로, 이 도전성 조성물은, $750\ ^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서 소성한 경우에도, 도전성 및 밀착성이 매우 우수한 도체를 얻을 수 있다.

[0031] 도전성 조성물은, 무연 유리 프리트를, 구리 분말 100 질량부에 대해, 9 질량부 이상 50 질량부 이하 함유하는 것이 바람직하고, 16 질량부 이상 45 질량부 이하 함유하는 것이 보다 바람직하고, 20 질량부 이상 41 질량부 이하 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 무연 유리 프리트의 함유량을 상기 범위로 한 경우, 바람직한 단자 전극을 형성할 수 있다. 무연 유리 프리트의 함유량을 상기 범위로 한 도전성 조성물을 단자 전극의 형성에 사용한 경우, 밀착성이 보다 향상되고, 또한, 단자 전극의 표면에 니켈 도금 또는 주석 도금을 실시했을 때에 발생하는 침식, 변형 등에 대해 우수한 내성을 갖게 할 수 있다. 또, 무연 유리 프리트의 함유량이 상기 범위 내인 경우, 도전성 조성물 중의 무연 유리 프리트의 함유량의 증가에 따라, 도전성도 향상되는 경향이 있다.

[0032] 또, 무연 유리 프리트는, 예를 들어, 도전성 페이스트 100 질량% 에 대해, 5 질량% 이상 40 질량% 이하 함유되고, 바람직하게는 10 질량% 이상 30 질량% 이하 함유된다.

[0033] 붕규산아연계 유리 프리트이란, 산화붕소 (B_2O_3), 산화규소 (SiO_2), 산화아연 (ZnO), 및 임의로 다른 성분을 포함하고, 함유량이 많은 산화물 성분의 상위 3 종류가 B_2O_3 , SiO_2 및 ZnO 인 유리 프리트이다. 붕규산아연계 유리 프리트는, SiO_2 를 35 질량% 이상 55 질량% 이하, ZnO 를 10 질량% 이상 30 질량% 이하, B_2O_3 을 5 질량% 이상 20 질량% 이하 함유하는 것이 바람직하다. 각 산화물 성분을 상기 범위로 함유하는 경우, 형성되는 도체가 내산성, 방식성이 매우 우수하여, 니켈 도금 또는 주석 도금의 도금 처리에 견딜 수 있기 때문에, 단자용 전극을 형성하는 도전성 페이스트로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0034] 또한, 붕규산아연계 유리 프리트의 조성은, 상기 이외의 임의로 다른 성분을 포함할 수 있고, 예를 들어, Li_2O , K_2O 등의 알칼리 금속의 산화물이나 Al_2O_3 , CaO , ZrO_2 , CuO 등을 포함할 수 있다. 이들 다른 성분의 첨가량은, 예를 들어, 각각 0.5 질량% 이상 10 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0035] 붕규산아연계 유리 프리트는, 연화점이 $600\ ^\circ\text{C}$ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $400\ ^\circ\text{C}$ 이상 $600\ ^\circ\text{C}$ 이하이고, 더욱 바람직하게는 $500\ ^\circ\text{C}$ 이상 $600\ ^\circ\text{C}$ 이하이다. 연화점이 상기 범위인 경우, 저온 소성했을 때에도, 도전성 및 밀착성이 우수한 도체를 얻을 수 있다. 연화점은, 예를 들어, 유리 프리트의 조성을 적절히 조정함으로써 제어할 수 있다. 또, 연화점은, 대기 분위기하에서 승온 속도 $10\ ^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 조건에 의한 열중량·시차열 분석 (TG-DTA) 으로 측정할 수 있다.

[0036] 붕규산아연계 유리 프리트의 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 평균 입경 $1\ \mu\text{m}$ 이상 $10\ \mu\text{m}$ 이하이고, 바람직하게는 $1\ \mu\text{m}$ 이상 $5\ \mu\text{m}$ 이하이다. 붕규산아연계 유리 프리트의 연화점이 상기 범위이고 또한 입경이 상기 범위임으로써, $750\ ^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서의 소성시에도, 용융된 붕규산아연계 유리의 유동성이 우수하기 때문

에, 밀착성이 매우 우수한 도체를 얻을 수 있다. 또한, 평균 입경은, 퇴적 누계 분포의 메디안 직경 (D50) 이고, 레이저 회절·산란법에 기초하는 입도 분포 측정 장치에 의해 측정할 수 있다. 레이저 회절·산란식의 입자경·입도 분포 측정 장치에는, 마이크로트랙 (등록 상표) 으로 불리는 측정 장치가 알려져 있다.

[0037] 붕규산아연계 유리 프린트는, 예를 들어, 무연 유리 프린트 100 질량% 에 대해, 10 질량% 이상 90 질량% 이하 함유되고, 바람직하게는 20 질량% 이상 80 질량% 이하 함유되고, 보다 바람직하게는 50 질량% 이상 70 질량% 이하 함유된다. 본 실시형태에 있어서, 붕규산아연계 유리 프린트의 함유량이 상기 범위인 경우, 형성되는 도체가 도전성 및 기관과의 밀착성이 밸런스 양호하게 우수하다.

[0038] 바나듐아연계 유리 프린트는, 적어도 산화아연 (ZnO) 및 산화바나듐 (V_2O_5) 을 포함하고, 함유량이 많은 산화물 성분의 상위 2 종류가 산화바나듐 및 산화아연이다. 바나듐아연계 유리 프린트는, 바람직하게는, ZnO 를 30 질량% 이상 50 질량% 이하, V_2O_5 를 30 질량% 이상 50 질량% 이하 함유한다. 바나듐아연계 유리 프린트는, 바나듐 산화물을 포함함으로써, 저온에서 열처리한 경우에도 유동성이 우수한 도전성 조성물을 얻을 수 있다.

[0039] 또한, 바나듐아연계 유리 프린트의 조성은, 상기 이외의 임의 성분을 함유시킨 것이어도 되고, 예를 들어, CaO 등의 알칼리 금속의 산화물이나, B_2O_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 등을 포함해도 된다. 이들 임의 성분의 첨가량은, 예를 들어, 각각 0.5 질량% 이상 10 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0040] 바나듐아연계 유리 프린트는, 그 연화점이, 바람직하게는 600 °C 이하이고, 보다 바람직하게는 300 °C 이상 500 °C 이하이고, 보다 바람직하게는 350 °C 이상 450 °C 이하이다. 연화점이 상기 범위인 경우, 유동성이 우수한 도전성 조성물로 할 수 있다. 연화점은, 예를 들어, 유리 프린트의 조성을 적절히 조정함으로써 제어할 수 있다. 또, 연화점은, 대기 분위기하에서 승온 속도 10 °C/분의 조건에 의한 열중량·시차열 분석 (TG-DTA) 으로 측정할 수 있다.

[0041] 바나듐아연계 유리 프린트의 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 평균 입경 1 μm 이상 10 μm 이하이고, 바람직하게는 1 μm 이상 5 μm 이하이다. 바나듐아연계 유리 프린트의 연화점이 상기 범위이고 또한, 입경이 상기 범위인 경우, 750 °C 이하의 온도에서의 소성시에도, 용융된 바나듐아연계 유리의 유동성이 우수하기 때문에, 밀착성이 매우 우수한 도체를 얻을 수 있다. 또한, 이 평균 입경은, 퇴적 누계 분포의 메디안 직경 (D50) 이고, 레이저 회절·산란법에 기초하는 입도 분포 측정 장치에 의해 측정할 수 있다.

[0042] 바나듐아연계 유리 프린트는, 무연 유리 프린트 100 질량% 에 대해, 예를 들어 10 질량% 이상 90 질량% 이하 함유되고, 바람직하게는 20 질량% 이상 80 질량% 이하 함유되고, 보다 바람직하게는 30 질량% 이상 50 질량% 이하 함유된다. 본 실시형태에 있어서, 바나듐아연계 유리 프린트의 함유량이 상기 범위인 경우, 형성되는 도체가 도전성 및 기관과의 밀착성이 밸런스 양호하게 우수하다.

[0043] 또, 붕규산아연계 유리 프린트의 연화점은, 상기 바나듐아연계 유리 프린트의 연화점보다 높은 것을 사용할 수 있다. 도전성 조성물은, 상이한 연화점을 갖는 유리 프린트를 포함함으로써, 도전성 조성물을 소성할 때의 승온 과정에서부터 용융된 유리의 유동성이 우수하고, 도전성 성분 및 기관에 대한 젖음성이 밸런스 양호하게 우수하기 때문에, 밀착성이 매우 우수한 도체를 얻을 수 있다. 또, 이들 유리 프린트에 포함되는 ZnO 는, 건조나 소성 공정시, 유기 비히클 유래의 잔류 차 (그을음, 카본) 에 의해 환원되어 아연이 되고, 이 아연에 의해, 구리 분말의 산화를 억제할 수 있다. 또한, 유리 프린트 중의 ZnO 의 기능은 상기에 한정되지 않는다.

[0044] 또, 도전성 조성물 중, ZnO 는, 구리 분말 100 질량부에 대해, 예를 들어 1 질량부 이상 15 질량부 포함되고, 바람직하게는 3 질량부 이상 12 질량부 이하 포함된다. 또, SiO_2 는, 구리 분말 100 질량부에 대해, 예를 들어 1 질량부 이상 15 질량부 포함되고, 바람직하게는 4 질량부 이상 12 질량부 이하 포함된다. 또, B_2O_3 은, 구리 분말 100 질량부에 대해, 예를 들어 1 질량부 이상 10 질량부 포함되고, 바람직하게는 2 질량부 이상 6 질량부 이하 포함된다.

[0045] 또, 도전성 조성물 중, V_2O_5 는, 구리 분말 100 질량부에 대해, 예를 들어 1 질량부 이상 10 질량부 포함되고, 바람직하게는 2 질량부 이상 7 질량부 이하 포함된다. V_2O_5 의 함유량이 상기 범위인 경우, 유동성 및 밀착성이 보다 우수하다. 또, 도전성 조성물 중, CuO 는, 구리 분말 100 질량부에 대해, 예를 들어, 1 질량부 이상 3 질량부 이하 포함되어도 된다.

[0046] (3) 산화 제 1 구리

- [0047] 본 실시형태의 도전성 조성물은 산화 제 1 구리 (산화구리 (I) : Cu_2O) 를 포함한다. 이로써, 저온 소성용 구리 도전 페이스트의 구리 분말끼리의 소결을 촉진시킬 수 있다.
- [0048] 산화 제 1 구리의 함유량은, 예를 들어, 구리 분말 100 질량부에 대해, 바람직하게는 5.5 질량부 이상 50 질량부 이하로 할 수 있고, 보다 바람직하게는 7 질량부 이상 40 질량부 이하, 보다 바람직하게는 7 질량부 이상 15 질량부 이하이다. 산화구리의 함유량이 상기 범위인 경우, 구리 분말끼리의 소결을 촉진시켜, 보다 우수한 도전성 및 밀착성을 갖는다. 또한, 산화 제 1 구리의 함유량이 구리 분말 100 질량부에 대해 50 질량부를 초과한 경우, 후술하는 카르복실산계 첨가제를 함유시켜도, 구리의 소결에 기여하지 않는 여분의 산화구리가 저항이 되어, 도전성이 불충분해지는 경우가 있다.
- [0049] 무연 유리 프린트는, 비산화성 분위기 중 (예를 들어, 질소 가스 분위기 중 등) 에서 소성하면 기판에 대한 밀착성이 불충분해지는 경향이 있다. 그러나, 무연 유리 프린트와 산화 제 1 구리를 포함하는 도전성 조성물을, 예를 들어, 페이스트상으로 조제한 후, 비산화성 분위기 중에서 열처리하면, 열처리시에 미량의 산소가 산화 제 1 구리로부터 소성 분위기 중으로 도입됨으로써, 기판에 대한 밀착성을 향상시킬 수 있다. 또, 산화 제 1 구리는, 산소를 비산화성 분위기에 방출하면 구리가 되고, 구리 분말과 함께 도전성 조성물을 소성하여 얻어지는 도체를 형성한다. 본 실시형태의 도전성 조성물에 의하면, 붕규산아연계 유리 프린트와, 바나듐아연계 유리 프린트와, 산화 제 1 구리를 조합함으로써, 도전성 및 기판에 대한 밀착성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 또한, 본 실시형태의 도전성 조성물은, 상기한 효과를 저해하지 않는 범위에서, 소량의 산화제2구리 (산화구리 (II) : CuO) 를 포함해도 된다. 산화제2구리는, 예를 들어, 구리 분말 100 질량부에 대해, 0 질량부 이상 5 질량부 이하 포함할 수 있다.
- [0050] 산화 제 1 구리는, 분말상이고, 그 평균 입경은, $5\ \mu\text{m}$ 이하가 바람직하다. 평균 입경 $5\ \mu\text{m}$ 이하의 산화 제 1 동분을 사용함으로써, 도전성 조성물 중에 산화 제 1 구리를 분산하여 배합할 수 있다. 산화 제 1 구리의 평균 입경의 하한은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, $0.1\ \mu\text{m}$ 이상으로 할 수 있다. 또한, 산화 제 1 구리의 평균 입경은, 전자 현미경 관찰이나 레이저 회절·산란법에 기초하는 입도 분포 측정 장치로 측정할 수 있다.
- [0051] (4) 카르복실산계 첨가제
- [0052] 본 실시형태의 도전성 조성물은, 카르복실산계 첨가제를 함유함으로써, 상기 산화 제 1 구리가 구리 분말끼리의 소결을 촉진시키는 효과를 향상시켜, 밀착성, 도전성 등이 보다 우수한 도체를 형성할 수 있다.
- [0053] 산화 제 1 구리는, 상기 서술한 바와 같이 구리 분말끼리의 소결을 촉진시키는 효과가 있어, 구리 분말의 소결에 의해 도전성은 향상되지만, 모든 산화 제 1 구리가 소결을 촉진시킬 수 있는 것은 아니고, 일부는 미반응인 채 존재하고 있는 경우가 있다.
- [0054] 본 실시형태의 도전성 조성물은, 카르복실산계 첨가제를 함유함으로써, 이 미반응의 산화 제 1 구리를 보다 반응시킬 수 있다고 생각된다. 그리고, 산화 제 1 구리의 반응에 의해, 구리 분말끼리의 소결성이 향상되고, 또한, 도체 중에 잔류하여 전기 저항 성분이 되는 산화 제 1 구리가 감소함으로써, 도전성을 더욱 향상시킬 수 있다고 생각된다.
- [0055] 카르복실산계 첨가제의 함유량은, 예를 들어, 구리 분말 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.1 질량부 이상 5.0 질량부 이하로 할 수 있고, 보다 바람직하게는 1.0 질량부 이상 4.0 질량부 이하, 보다 바람직하게는 2.0 질량부 이상 3.0 질량부 이하이다. 카르복실산계 첨가제의 함유량이 상기 범위인 경우, 산화 제 1 구리가 구리 분말끼리의 소결을 촉진시키는 효과를 향상시키거나, 산화 제 1 구리의 분해를 촉진시키거나 하는 효과가 있다. 카르복실산계 첨가제의 함유량이 구리 분말 100 질량부에 대해 5.0 질량부를 초과하는 경우, 도전성 조성물에 유기 비히클을 첨가하여 페이스트상의 조성물의 조성물로 했을 때, 그 페이스트상의 조성물로부터 얻어지는 도체의 밀착성이 저하되는 것이나, 장기 보존에 의해 구리 분말이 용해되어 페이스트상의 조성물의 변색 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.
- [0056] 카르복실산계 첨가제는, 카르복실기를 갖는 첨가제를 말하고, 상온에서 액상인 불포화 지방산이 바람직하다. 카르복실산계 첨가제로는, 예를 들어, 미리스톨레산, 팔미톨레산, 올레산, 리놀레산 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 올레산 및 리놀레산에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 보다 바람직하다.
- [0057] 또, 카르복실산계 첨가제는, 본 실시형태에 관련된 도전성 조성물에 유기 비히클을 첨가하여 페이스트상의 조성물로 한 경우의, 구리 분말이나 무연 유리 프린트를 유기 비히클에 분산시키는 분산제로서의 기능도 구비한다.

유기 비히클에 대한 분산성의 향상이라는 관점에서, 카르복실산계 첨가제는, 탄소수 14 이상 18 이하의 불포화 카르복실산이 바람직하다.

[0058] (5) 유기 비히클

[0059] 본 실시형태의 도전성 조성물은, 유기 비히클을 함유시켜도 된다. 유기 비히클은, 도전성 조성물의 점도를 조정하여, 적절한 인쇄성을 갖는 페이스트상의 조성물로 할 수 있다.

[0060] 유기 비히클은, 그 조성은 특별히 한정되지 않고, 도전성 페이스트에 사용되는 공지된 것을 사용할 수 있다. 유기 비히클은, 예를 들어, 수지 성분과 용제를 함유한다. 수지 성분으로는, 예를 들어, 셀룰로오스 수지나 아크릴 수지 등을 사용할 수 있다. 용제로는, 예를 들어, 테르피네올이나 디하이드로테르피네올 등의 테르펜계 용제, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨 등의 에테르계 용제를, 단독 또는 복수, 혼합하여 사용할 수 있다.

[0061] 유기 비히클은, 도전성 조성물을 건조 또는 소성할 때에 휘발 또는 연소되는 성분이기 때문에, 도전성 조성물에 있어서의 유기 비히클의 함유량은, 특별히 한정되지 않는다. 유기 비히클은, 도전성 조성물이 적당한 점성 및 도포성을 갖도록 첨가하면 되고, 용도 등에 따라 적절히 그 함유량을 조절할 수 있다. 예를 들어, 유기 비히클은, 페이스트상의 도전성 조성물 (도전성 페이스트) 100 질량%에 대해, 10 질량% 이상 50 질량% 이하 함유될 수 있다.

[0062] 또한, 본 실시형태의 도전성 조성물은, 본 발명의 효과를 발휘하는 범위에서, 다른 성분을 함유해도 된다. 예를 들어, 이와 같은 다른 성분으로서, 소포제, 분산제, 커플링제 등을, 도전성 조성물에 적절히 첨가해도 된다.

[0063] (6) 도전성 조성물

[0064] 본 실시형태의 도전성 조성물은, 소성 후의 도체의 도전성 및 기판과의 접착성이 매우 우수하고, 또한, 내산성 및 방식성이 우수하기 때문에, 단자용 전극의 형성에 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 본 실시형태의 도전성 조성물은, 750 °C 이하의 열처리로 소성하는 것이 가능하고, 또한, 600 °C 이하의 열처리로도 소성하는 것이 가능하고, 형성된 도체는 우수한 도전성 및 기판과의 접착성을 나타내기 때문에, 저온 소성용의 도전성 페이스트로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0065] 본 실시형태의 도전성 조성물은, 600 °C 에서 소성한 도체의 막두께 10 μm 로 환산한 면적 저항값이, 바람직하게는 30 mΩ 이하이고, 보다 바람직하게는 20 mΩ 이하이다. 또한, 이 면적 저항값은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정되는 값이다.

[0066] 또, 본 실시형태의 도전성 조성물은, 600 °C 에서 소성한 도체의 박리 강도 (필 강도) 가, 바람직하게는 10 N 이상이고, 보다 바람직하게는 20 N 이상이다. 또한, 이 필 강도는, 예를 들어, 상기 도전성 조성물을 600 °C 에서 소성하여 제작한 구리 도체에 직경 0.6 mm 의 Sn 도금 Cu 와이어를 3Ag-0.5Cu-Sn 땀납으로 장착한 후, 상기 Sn 도금 Cu 와이어를 인장하여 파괴시켰을 때에 측정되는 값으로, 전자 부품의 기판과 도체의 밀착성을 평가하는 값이다.

[0067] 또한, 본 실시형태의 도전성 조성물은, 전자 부품의 단자 전극 이외에도 사용할 수 있고, 예를 들어, 전자 부품의 내부 전극이나 배선, 땀납 대체품으로서 전자 소자 등의 칩 부품을 리드 프레임이나 각종 기판에 접착하여, 전기적 또는 열 적으로 도통시키는 재료로서 사용해도 된다.

[0068] 2. 단자 전극의 제조 방법

[0069] 본 실시형태의 단자 전극의 제조 방법은, 상기 도전성 조성물을 소성하는 공정을 구비한다. 또, 단자 전극의 제조 방법은, 상기 도전성 조성물을 소성하여 얻은 도체의 표면에 니켈 도금 또는 주석 도금을 형성하는 공정을 구비할 수 있다. 이하, 단자 전극의 제조 방법의 일례로서, 적층 세라믹 콘덴서의 외부 전극의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0070] 도 1(A) 및 (B) 는, 실시형태에 관련된 전자 부품의 일례인, 적층 세라믹 콘덴서 (1) 를 나타내는 도면이다. 적층 세라믹 콘덴서 (1) 는, 티탄산바륨 등의 세라믹 유전체층 (12) 및 내부 전극층 (11) 을 교대로 적층한 세라믹 적층체 (10) 와 외부 전극 (20) 을 구비한다.

[0071] 외부 전극 (20) 은, 상기 페이스트상의 도전성 조성물 (도전성 페이스트) 을 사용하여 형성되는 외부 전극층 (21) 및 도금층 (22) 을 구비한다. 외부 전극층 (21) 은, 내부 전극층 (11) 과 전기적으로 접속한다. 또한, 외부 전극 (20) 은, 외부 전극층 (21) 및 도금층 (22) 이외의 층을 구비해도 된다. 또, 외부 전극

(20) 은, 도금층 (22) 을 구비하지 않아도 된다.

- [0072] 도전성 페이스트는, 구리 분말과, 산화 제 1 구리와, 무연 유리 프리트과, 카르복실산계 첨가제와, 유기 비히클을 혼합하여 제조된다. 무연 유리 프리트는, 붕규산아연계 유리 프리트과, 바나듐아연계 유리 프리트를 함유한다. 도전성 페이스트 중의 각 성분의 조성, 배합 비율 등은, 상기 서술한 바와 같다.
- [0073] 외부 전극의 제조 방법은, 예를 들어, 내부 전극이 형성되고 소성되어 얻어진 세라믹 적층체 (10) 의 단면에, 상기 도전성 페이스트를 스크린 인쇄, 전사, 침지 도포 등등의 임의의 방법으로 인쇄 또는 도포한다. 이어서, 건조, 소성을 실시함으로써, 도전성 페이스트 중의 Cu 를 소결시켜, 외부 전극층 (21) 을 얻는다. 또한, 외부 전극층 (21) 의 표면에, 니켈 도금 및/또는 주석 도금을 실시하여, 도금층 (22) 을 형성해도 된다. 외부 전극 (20) 은, 도금층 (22) 을 갖는 경우, 납땀성이 향상된다. 또, 적층 세라믹 콘덴서의 외부 전극의 제조시에는, 상기 서술한 도전성 조성물에 대한 기판은, 세라믹 적층체이다.
- [0074] 소성은, 일반적으로, 800 ℃ 이상 1000 ℃ 의 열처리에 의해 실시된다. 본 실시형태의 도전성 페이스트는, 800 ℃ 미만의 열처리로도 충분히 소성할 수 있어, 예를 들어 750 ℃ 이하의 열처리로도 소성이 가능하고, 650 ℃ 이하의 열처리로도 소성이 가능하다. 또, 본 실시형태의 도전성 페이스트에 의하면, 후술하는 실시예에 나타내는 바와 같이, 600 ℃ 의 열처리로 소성한 경우에도, 도전성 및 밀착성이 매우 우수한 외부 전극을 얻을 수 있다. 소성의 열처리 온도의 하한은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 400 ℃ 이상이다. 또, 소성의 처리 시간은, 피크 온도에 있어서, 예를 들어, 5 분 이상 20 분 이하이다.
- [0075] 또, 소성 전에 건조를 실시해도 된다. 건조의 조건은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 50 ℃ ~ 150 ℃, 5 분 ~ 15 시간 정도로 실시할 수 있다. 또, 소성로 내의 번아웃존의 산소 농도는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 100 ppm 으로 할 수 있다.
- [0076] 본 실시형태의 전자 부품은, 상기 도전성 페이스트를 전자 부품 상에 도포하는 것, 및 도포 후의 전자 부품을 소성함으로써 전자 부품을 제조할 수 있다. 이 전자 부품의 제조 방법에 있어서 본 실시형태의 도전성 조성물을 사용하면, 750 ℃ 이하의 열처리로 소성시킬 수 있기 때문에, 저항체나 내부 소자 등에 대한 데미지를 저감시킬 수 있다. 또, 열처리는, 650 ℃ 이하에서 실시할 수도 있고, 또한 600 ℃ 이하에서 실시할 수도 있다. 이 제조 방법에 의해 형성된 도체는, 도전성 및 밀착성이 매우 우수하다.
- [0077] 실시예
- [0078] 다음으로, 본 발명에 대해 실시예와 비교예를 사용하여 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 아무런 한정도 받지 않는다.
- [0079] 1. 원료
- [0080] (1) 구리 분말 (구상) : 아토마이즈법에 의해 제조한 평균 입경 0.3 μm , 1.0 μm 의 구상의 구리 분말을 사용하였다.
- [0081] (2) 무연 유리 프리트
- [0082] · 붕규산아연계 유리 프리트 (A) : ZnO-SiO₂-B₂O₃ 계 유리 프리트 (ZnO : 21 질량%, SiO₂ : 47.6 질량%, B₂O₃ : 10.6 질량%, 연화점 : 595 ℃, 평균 입경 1.5 μm) 을 사용하였다.
- [0083] · 붕규산아연계 유리 프리트 (B) : ZnO-SiO₂-B₂O₃ 계 유리 프리트 (ZnO : 15.5 질량%, SiO₂ : 44.4 질량%, B₂O₃ : 13.8 질량%, 연화점 : 590 ℃, 평균 입경 1.5 μm) 을 사용하였다.
- [0084] · 바나듐아연계 유리 프리트 : ZnO-V₂O₅ 계 유리 프리트 (ZnO : 40.9 질량%, V₂O₅ : 39.5 질량%, 연화점 : 405 ℃, 평균 입경 3.5 μm) 을 사용하였다.
- [0085] · 붕규산비스무트계 유리 프리트 : Bi₂O₃-SiO₂-B₂O₃ 계 유리 프리트 (B₂O₃ : 24.4 질량%, Bi₂O₃ : 34.1 질량%, SiO₂ : 17 질량%, 연화점 : 580 ℃, 평균 입경 1.5 μm) 을 사용하였다.
- [0086] 사용한 무연 유리 프리트의 조성을 표 1 에 나타낸다.
- [0087] 구리 분말과 무연 유리 프리트의 평균 입경은 마이크로트랙으로 측정하였다. 또, 무연 유리 프리트의 연화점은, 대기 분위기하에서 승온 속도 10 ℃/분의 조건에 의한 열중량·시차열 분석 (TG-DTA) 으로 측정하였다.

표 1

평규산아연계 유리 프리트 A	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	Li ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	ZrO ₂	—	합계
	질량%	47.6	21	2.2	2.8	4.2	5.2	6.4	—	질량%
										100
평규산아연계 유리 프리트 B	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	Li ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	ZrO ₂	CuO	합계
	질량%	44.4	15.5	1.9	2.6	3.8	4.8	6.1	질량%	질량%
										100
바나듐아연계 유리 프리트	V ₂ O ₅	ZnO	B ₂ O ₃	CaO	Bi ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	—	—	—	합계
	질량%	39.5	7	5.5	4.2	2.9	—	—	—	질량%
										100
평규산 비스무트 유리 프리트	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	CuO	—	합계
	질량%	17	6.8	10	34.1	2.8	3	1.9	—	질량%
										100

[0088]

[0089] (3) 산화 제 1 구리에는 평균 입경 3 μm 를 사용하였다.

[0090] (4) 또, 카르복실산계 첨가제에는, 올레산과 리놀레산을 사용하였다.

[0091] 2. 도전성 페이스트의 제조

[0092] (유기 비히클의 제조)

[0093] 테르피네올 80 질량% 에 대해, 에틸셀룰로오스 18 질량%, 아크릴 수지 2 질량% 의 배합으로 혼합하여 교반하면서 60 ℃ 까지 가열하여, 투명하고 점조인 유기 비히클을 제작하였다.

[0094] (도전성 페이스트의 제조)

[0095] 구리 분말, 유리 프리트, 산화 제 1 구리, 올레산 또는 리놀레산 및 상기 서술한 바와 같이 조제한 유기 비히클을

믹서로 혼합하여, 혼합물을 얻었다. 각 성분의 배합 비율을 표 2 에 나타낸다. 이 혼합물을, 3 분 롤밀에 의해 혼련하여, 도전성 페이스트를 제조하였다.

[0096] 3. 평가용 도체의 형성

[0097] (1) 면적 저항값 평가용 시료

[0098] 금 페이스트를 알루미늄 기판에 인쇄, 소성하여, 전극 간 거리 50 mm 의 금 (Au) 전극이 형성된 알루미늄 기판을 준비하였다. 상기 기판의 표면 상에, 폭 0.5 mm, 전극 간 거리 50 mm 가 되는 패턴을 사용하여, 소성 후의 두께가 10 μm ~ 13 μm 가 되도록, 얻어진 도전성 페이스트를 Au 전극 간에 인쇄하였다. 이 인쇄 후의 알루미늄 기판을, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하고, 도전성 페이스트를 건조시켰다. 건조 처리 후의 알루미늄 기판을, 질소 분위기 벨트로에서, 피크 온도 600 $^{\circ}\text{C}$, 피크 온도 지속 시간 10 분, 노 입구에서 출구까지 60 분의 프로파일로 열처리하고, 도전성 페이스트를 소성하였다. 노 내의 소성존의 산소 농도는 5 ppm 으로 하고, 600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시키는 과정에서 (노 입구에서 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 준까지) 에 형성된 번아웃존에는 건조 공기를 도입하고, 산소 농도를 200 ppm, 400 ppm 및 600 ppm 의 각 농도로 설정하였다. 또한, 산소 농도는, 지르코니아 산소 농도계 (도레이 제조 : 형식 LC-750) 를 사용하여 측정하고, 각 농도로 조정하였다.

[0099] (2) 밀착성 평가용의 시료

[0100] 알루미늄 기판 상에 전술한 도전성 페이스트를 2 mm \times 2 mm 의 패턴으로 인쇄하고, 상기 서술한 면적 저항값 평가용 시료 제작 조건과 동 조건에서 소성하여, 밀착성 평가용의 시료 (소성 후의 두께 10 μm) 를 제작하였다.

[0101] (3) 형성한 도체의 특성 평가

[0102] (3-1) 면적 저항값 (도전성)

[0103] 상기에서 얻어진 면적 저항값 평가용 시료의 Au 전극 간에 디지털 멀티미터 (주식회사 아도반테스트 제조) 의 저항값 측정용 프로브를 접촉시켜, 도체의 저항값 $R[t]$ 를 측정하였다. 계속해서, 이 저항값 $R[t]$ 를 면적 저항값 $R_s[t]$ ($= R[t] \times W/L$) 로 환산하였다. 이 값을 사용하여, 도체의 두께가 10 μm 인 경우의 면적 저항값 R_{s0} ($= R_s[t] \times t/10$) ($\text{m}\Omega/\square$) 을 산출하였다. 또한, t 는 도체의 두께, W 는 도체의 폭, L 은 도체의 길이를 나타낸다. 이들의 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0104] (3-2) 기판과의 밀착성

[0105] 얻어진 밀착성 평가용 시료의 구리 도체에 직경 0.6 mm 의 Sn 도금 Cu 와이어를, 96.5 질량% Sn-3 질량% Ag-0.5 질량% Cu 조성의 땀납을 사용하여 납땀하고, 하중 측정기 (아이코 엔지니어링 (주) 제조, MODEL 2152HTP) 를 사용하여 수직 방향으로 80 mm/분의 속도로 인장하여, 도체를 기판으로부터 박리시켰을 때의 박리 강도 (필강도) 를 20 점 측정하고, 그 평균값으로 평가하였다.

표 2

	도전성 조성물										소성 조건		도체	
	구리 분말					무연 유리 프릿					분위기	피크 온도	도전성	밀착성
	구상 분말 0.3 μm	구상 분말 1.0 μm	합계	불규산 아연 A	불규산 아연 B	바나듐 아연	붕규산 비스무트	Cu_2O	카르복실산계 첨가제	유기 비하일				
	질량부	질량부	질량부	질량%	질량%	질량%	질량%	질량부	올레산	리놀레산	질량%	°C	m Ω	N
실시예1	100	0	100	9.5	0	40.0	0	7.6	2.5	—	26.0	600	3.7	11.8
실시예2	100	0	100	22.2	0	40.0	0	7.6	2.5	—	18.0	600	4.5	21.3
실시예3	100	0	100	38.1	0	40.0	0	7.5	2.5	—	16.0	600	7.2	23.9
실시예4	100	0	100	22.2	0	40.0	0	7.6	2.5	—	18.0	600	4.6	17.7
실시예5	100	0	100	28.2	0	40.0	0	37.1	2.5	—	18.0	600	8.3	28.3
실시예6	50	50	100	28.2	0	40.0	0	37.1	2.5	—	18.0	600	12	25.4
실시예7	0	100	100	28.2	0	40.0	0	37.1	2.5	—	18.0	600	14.4	18.8
실시예8	100	0	100	28.2	80	0	20.0	37.1	2.5	—	18.0	600	9.4	22
실시예9	100	0	100	28.2	40	0	60.0	37.1	2.5	—	18.0	600	9.4	14.4
실시예10	100	0	100	28.2	0	60.0	40.0	37.1	2.5	—	18.0	600	9.5	29.3
실시예11	100	0	100	28.2	0	67.1	32.9	37.1	2.5	—	18.0	600	9.3	26.6
실시예12	100	0	100	28.2	0	52.9	47.1	37.1	2.5	—	18.0	600	9.8	25.4
실시예13	100	0	100	28.2	60	0	40.0	37.1	0.1	—	18.0	600	10.1	26.1
실시예14	100	0	100	28.2	60	0	40.0	37.1	1.0	—	18.0	600	9.3	28
실시예15	100	0	100	28.2	60	0	40.0	37.1	4.0	—	18.0	600	9.2	27.9
실시예16	100	0	100	28.2	60	0	40.0	37.1	5.0	—	18.0	600	10.3	26.3
실시예17	100	0	100	9.5	60	0	40.0	7.6	—	2.5	26.0	600	3.8	10.8
비교예1	100	0	100	28.2	100	0	0	37.1	2.5	—	18	600	11.8	전극 박리
비교예2	100	0	100	28.2	0	0	100	37.1	2.5	—	18	600	13.1	전극 박리
비교예3	100	0	100	28.2	60	0	0	37.1	2.5	—	18	600	15.8	전극 박리
비교예4	100	0	100	28.2	60	0	40.0	37.1	5.5	—	18.0	600	16.1	9.3
비교예5	100	0	100	9.5	60	0	40.0	7.6	—	—	26.0	600	4.9	10.1
비교예6	100	0	100	22.2	60	0	40.0	7.6	—	—	18.0	600	6.1	19.3

[0106]

[0107] [평가 결과]

[0108] 표 2 에 나타내는 바와 같이, 실시예의 도전성 조성물에 의하면, 기관에 대한 충분한 밀착성을 갖고, 충분한 도전성을 갖는 도체를 얻을 수 있다.

[0109] 이에 반해, 유리 프릿으로서, 붕규산아연계 유리 프릿만을 사용한 비교예 1 은, 밀착성이 매우 나빠, 안정적인 도체를 형성할 수 없었다. 또, 유리 프릿으로서, 바나듐아연계 유리 프릿만을 사용한 비교예 2 에서는, 유리 성분이 기관에 지나치게 침투하여, 도체의 형상을 유지할 수 없어, 밀착성의 평가를 할 수 없었다. 또, 유리 프릿으로서, 붕규산아연계 유리 프릿과 붕규산비스무트계 유리 프릿을 사용한 비교예 3 에서는, 유리가 충분히 용융되지 않아 밀착성이 떨어지는 것이 확인되었다.

[0110] 카르복실산계 첨가제의 올레산을 과잉으로 함유시킨 비교예 4 에서는, 도전성이나 밀착성이 떨어지는 것이 확인되었다. 이것은, 과잉으로 존재하는 올레산이 산화 제 1 구리의 소결성 향상뿐만 아니라, 구리 분말의 용해

등을 일으켜, 오히려, 도전성이나 밀착성을 저하시켰기 때문이라고 생각된다. 또, 비교예 4의 시료는, 과잉인 올레산이 구리 분말을 용해시키기 때문에, 시간 경과적 변화에 의해 제조한 도전성 페이스트가 변색되는 것이 확인되었다.

[0111] 또, 카르복실산계 첨가제를 포함하지 않는 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조건에서 얻어진 비교예 5의 도체는, 실시예 1의 도체와 비교한 경우, 도전성 및 밀착성이 저하되는 것이 나타났다(도 2 참조). 또, 카르복실산계 첨가제를 포함하지 않는 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 조건에서 얻어진 비교예 6의 도체도, 동일한 경향을 나타내었다(도 2 참조). 이 결과로부터, 카르복실산계 첨가제를 함유함으로써, 보다 도전성 및 밀착성이 향상되는 것이 나타났다.

[0112] 이상의 결과로부터, 본 실시형태의 도전성 조성물을 사용함으로써, 750 °C 이하, 예를 들어 600 °C 정도의 저온에서 소성시킨 경우에 있어서, 도전성 및 밀착성이 매우 우수한 도체를 형성할 수 있는 것이 분명하다.

산업상 이용가능성

[0114] 본 실시형태의 도전성 조성물은, 구리 분말과 특정 무연 유리 프린트와 산화 제 1 구리를 포함함으로써, 도전성 및 접착 강도가 매우 우수하여, 외부 전극 등의 도체의 형성에 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 본 실시형태의 도전성 조성물은, 전자 부품의 내부 전극, 땀납 대체품 등으로서도 사용할 수 있다. 그 중에서도, 본 실시형태의 도전성 조성물은, 소체와의 접착성, 특히 Ni 도금 혹은 Sn 도금 등의 도금 처리를 실시한 후에 있어서도 높은 접착 강도가 얻어지는 단자 전극에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0115] 또한, 본 발명의 기술 범위는, 상기의 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기의 실시형태에서 설명한 요건의 하나 이상은, 생략되는 경우가 있다. 또, 상기 실시형태에서 설명한 요건은, 적절히 조합할 수 있다. 또, 법령에서 허용되는 한, 일본 특허출원인 일본 특허출원 2017-089293, 및 상기 서술한 실시형태 등에서 인용한 모든 문헌의 내용을 원용하여 본문의 기재의 일부로 한다.

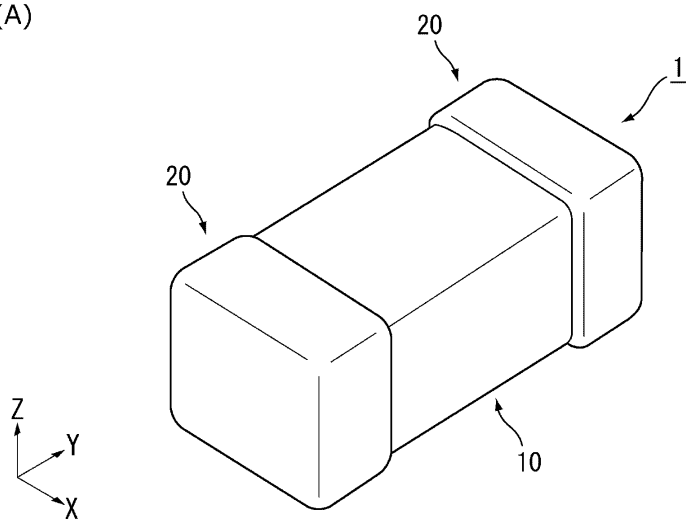
부호의 설명

- [0116]
- 1 : 적층 세라믹 콘덴서
 - 10 : 세라믹 적층체
 - 11 : 내부 전극층
 - 12 : 유전체층
 - 20 : 외부 전극
 - 21 : 외부 전극층
 - 22 : 도금층

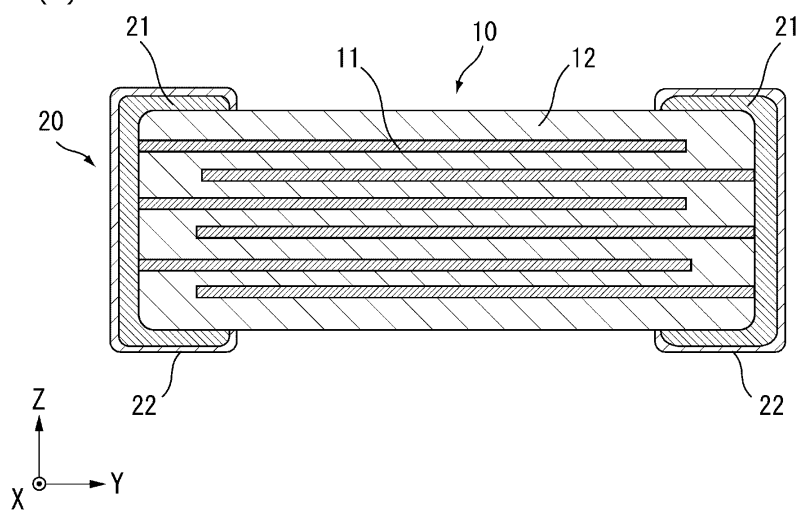
도면

도면1

(A)



(B)



도면2

