



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I746515 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：106105279

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 17 日

(51)Int. Cl. : **H01B1/22 (2006.01)****C08K3/08 (2006.01)****C22B11/00 (2006.01)**

(30)優先權：2016/02/17 日本

2016-027753

(71)申請人：日商納美仕有限公司 (日本) NAMICS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：吉井喜昭 YOSHII, YOSHIAKI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201120913A

TW 201527244A

EP 1185143A1

JP 2000-48645A

審查人員：葉獻全

申請專利範圍項數：項 圖式數： 共頁

(54)名稱

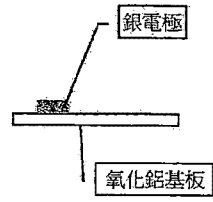
導電性焊膏

(57)摘要

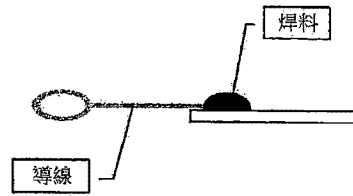
本發明之導電性焊膏之焊料耐熱性及對基板之密著性優異。本發明之導電性焊膏係含有(A)銀粉、(B)玻料、(C)有機黏合劑、以及(E)含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物之粉末。

The present invention provides a conductive paste having excellent solder heat resistance and adhesion to a substrate. The conductive paste of the present invention contains (A) silver powders, (B) a glass material, (C) an organic binder, and (E) powders of an oxide containing a platinum group element and/or a compound which may be an oxide of a platinum group element.

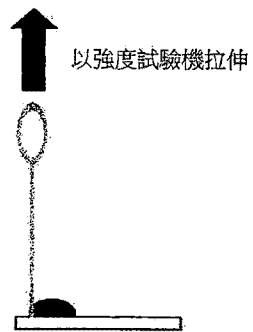
指定代表圖：



(a)



(b)



(c)

第1圖

I746515

發明摘要

※申請案號：106105279

※申請日：106/02/17

※IPC分類：*H01B 1/22* (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)
G22B 11/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

導電性焊膏

CONDUCTIVE PASTE

【中文】

本發明之導電性焊膏之焊料耐熱性及對基板之密著性優異。本發明之導電性焊膏係含有(A)銀粉、(B)玻料、(C)有機黏合劑、以及(E)含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物之粉末。

【英文】

The present invention provides a conductive paste having excellent solder heat resistance and adhesion to a substrate. The conductive paste of the present invention contains (A) silver powders, (B) a glass material, (C) an organic binder, and (E) powders of an oxide containing a platinum group element and/or a compound which may be an oxide of a platinum group element.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

導電性焊膏

CONDUCTIVE PASTE

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種燒結型導電性焊膏，可用於例如形成印刷配線板之導體圖案。

【先前技術】

【0002】已知有在包含有機黏合劑及溶媒之媒液中分散金屬粒子之導電性焊膏。導電性焊膏係用於形成印刷配線板之導體圖案、或形成電子零件之電極等。此種導電性焊膏可大致分為樹脂硬化型及燒製型。樹脂硬化型導電性焊膏係藉由樹脂的硬化而使金屬粒子彼此接觸，並確保導電性之導電性焊膏。燒製型導電性焊膏係藉由燒製而使金屬粒子彼此燒結，並確保導電性之導電性焊膏。

【0003】導電性焊膏所含之金屬粒子可使用例如銅粉或銀粉。銅粉係具有導電性優異且較銀粉便宜之優點。但銅粉在大氣環境中容易氧化，故例如有下述缺點：在基板上形成導體圖案後，必須在導體圖案表面披覆保護材。另一方面，銀粉在大氣中安定，且有可藉由在大氣環境下燒製而形成導體圖案之優點，但有容易產生電遷移之缺點。

【0004】作為防止電遷移之技術，專利文獻 1 揭示一種以銀粉作為主導電材料之導電性塗料，係相對於銀粉

100 質量份而含有錳及/或錳合金之粉末 1 至 100 質量份。
專利文獻 2 揭示一種導電性焊膏，係含有黏合劑樹脂、Ag 粉末、及由 Ti、Ni、In、Sn、Sb 之群組所選出之至少 1 種之金屬或金屬化合物。

【0005】但專利文獻 1、2 所揭示之導電性焊膏之對於基板之密著性、及焊料耐熱性不充分，故用於在基板上形成導體圖案時，有實用性的問題。

【0006】因此，作為用以提高導電性焊膏之焊料耐熱性之技術，專利文獻 3 中揭示一種導電性焊膏，係藉由含有抑制銀燒結之第 1 金屬成分、及促進銀燒結之第 2 金屬成分的材料而披覆銀粉。

【0007】但專利文獻 3 所揭示之導電性焊膏雖然提高一定程度之焊料耐熱性，但因銀之燒結性受抑制，而有將導電性焊膏燒製所得之導體圖案之導電性降低的問題。又，因需有在銀粉表面披覆金屬材料之步驟，故有製造步驟變得複雜的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

專利文獻 1：日本特開昭 55-149356 號公報。

專利文獻 2：日本特開 2003-115216 號公報。

專利文獻 3：日本特開 2006-196421 號公報。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】本發明之目的為提供一種焊料耐熱性及對基板之密著性優異之燒結型導電性焊膏。

[用以解決課題之手段]

【0010】本發明人等努力研究焊料耐熱性及對基板之密著性優異之燒結型導電性焊膏。其結果發現除了銀粉、玻料及有機黏合劑以外，更將含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物之粉末添加於導電性焊膏係有效的，從而完成本發明。

【0011】本發明係如下所述。

(1) 一種導電性焊膏，係含有下述(A)、(B)、(C)、及(E)成分。

(A)銀粉、

(B)玻料、

(C)有機黏合劑、

(E)含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物之粉末

【0012】

(2) 如上述(1)所記載之導電性焊膏，其中，前述鉑族元素為由鈦、鉑、鈮、及銱所成群組中選出之至少1種。

【0013】

(3) 如上述(1)所記載之導電性焊膏，其中，前述鉑族元素為鈦。

【0014】

(4) 如上述(1)至(3)中任一項所記載之導電性焊膏，其

中，相對於前述(A)銀粉 100 質量份而含有前述(E)粉末 0.5 至 3.0 質量份。

【0015】

(5) 如上述(1)至(4)中任一項所記載之導電性焊膏，其中，前述(B)玻料係含有氧化鉍(III)之玻料。

【0016】

(6) 如上述(1)至(5)中任一項所記載之導電性焊膏，其係進一步含有(D)含有銅及/或錳之粉末。

【0017】

(7) 如上述(6)所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末為含有銅及/或錳之金屬之混合粉。

【0018】

(8) 如上述(6)所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末為含有銅及/或錳之合金粉。

【0019】

(9) 如上述(6)所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末為含有銅及/或錳之化合物粉。

【0020】

(10) 如上述(6)至(9)中任一項所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末係含有銅及/或錳之氧化物或氫氧化物。

【0021】

(11) 如上述(6)所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末為含有銅、錫、及錳之金屬之混合粉。

【0022】

(12) 如上述(6)所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末為含有銅、錫、及錳之合金粉。

【0023】

(13) 如上述(6)所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末為含有銅、錫、及錳之化合物粉。

【0024】

(14) 如上述(11)至(13)中任一項所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末係含有銅、錫、及錳中任1者以上之氧化物或氫氧化物。

【0025】

(15) 如上述(1)至(14)中任一項所記載之導電性焊膏，其係進一步含有(F)氧化鉍(III)之粉末。

【0026】

(16) 一種印刷配線板，係將上述(1)至(15)中任一項所記載之導電性焊膏塗布於基板上後，將該基板以 500 至 900 °C 燒製所得者。

【0027】

(17) 一種電子裝置，係在上述(16)所記載之印刷配線板上焊接電子零件所得者。

【0028】

(18) 一種陶瓷電子零件，係將上述(1)至(15)中任一項所記載之導電性焊膏塗布於陶瓷體後，將該陶瓷體以 500 至 900°C 燒製所得者。

【0029】

(19) 一種附有金屬層之陶瓷體，係具有陶瓷體、及接合於前述陶瓷體表面至少一部分之金屬層；

前述金屬層之主成分為銀且含有玻璃；

前述金屬層係含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物。

【0030】

(20) 如上述(19)所記載之附有金屬層之陶瓷體，其中，前述金屬層係進一步含有銻。

【0031】

(21) 如上述(19)所記載之附有金屬層之陶瓷體，其中，前述鉑族元素係由鈳、鉑、鈮、及銱所成群組中選出之至少1種。

【0032】

(22) 如上述(19)所記載之附有金屬層之陶瓷體，其中，前述鉑族元素為鈳。

[發明之效果]

【0033】 根據本發明，可提供焊料耐熱性及對基板之密著性優異之燒結型導電性焊膏。

【圖式簡單說明】

【0034】

第1圖係表示密著強度試驗之順序之圖。

【實施方式】

【0035】 以下詳細說明本發明之實施形態。

本發明之實施形態之導電性焊膏係含有：

(A)銀粉、

(B)玻料、

(C)有機黏合劑、以及

(E)含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物之粉末。

【0036】

(A) 銀粉

本發明之導電性焊膏係含有(A)銀粉作為導電性粒子。本發明中之銀粉可使用由銀或含有銀之合金所構成之粉末。銀粉粒子之形狀並無特別限定，可使用例如球狀、粒狀、薄片(flake)狀、或鱗片狀之銀粉粒子。

【0037】本發明中所使用之銀粉之平均粒徑較佳為 0.1 μm 至 100 μm ，更佳為 0.1 μm 至 20 μm ，最佳為 0.1 μm 至 10 μm 。在此所述平均粒徑是意指以雷射繞射散射式粒度分布測定法所得之體積基準中位徑(d50)。

【0038】為了使導電性焊膏表現高導電性，較佳為使導電性焊膏所含之銀粉之粒徑較大。但銀粉粒徑過大時會損及導電性焊膏對基板之塗布性、作業性。因此，較佳為在不損及導電性焊膏對基板之塗布性、作業性下使用粒徑大之銀粉。考慮到前述理由，本發明中所使用之銀粉之平均粒徑較佳為上述範圍。

【0039】銀粉之製造方法並無特別限定，但例如可藉由還原法、粉碎法、電解法、霧化(atomization)法、熱處理法或該等之組合而製造。薄片狀銀粉例如可藉由以球磨機

等壓碎球狀或粒狀之銀粒子而製造。

【0040】

(B) 玻料

本發明之導電性焊膏係含有(B)玻料。藉由使導電性焊膏含有玻料，而將導電性焊膏燒製所得之導體圖案之對基板之密著性提高。本發明所使用之玻料並無特別限定，可使用較佳為軟化點 300℃ 以上，更佳為軟化點 400 至 1000℃，又更佳為軟化點 400 至 700℃ 之玻料。玻料之軟化點可使用熱重量測定裝置(例如 BRUKER AXS 公司製 TG-DTA2000SA)而測定。

【0041】玻料的例子，具體而言可舉例如硼矽酸鈹系、硼矽酸鹼金屬系、硼矽酸鹼土金屬系、硼矽酸鋅系、硼矽酸鉛系、硼酸鉛系、矽酸鉛系、硼酸鈹系、硼酸鋅系等玻料。從環保觀點來看，玻料較佳為無鉛，可舉例如硼矽酸鈹系、硼矽酸鹼金屬系等玻料。

【0042】玻料較佳為含有氧化鈹(III)(Bi_2O_3)。藉由使玻料含有氧化鈹(III)，而玻料之軟化點降低，並且玻料熔融時之流動性提高。其結果，導電性焊膏之燒結性提高，並在燒結導電性焊膏時獲得緻密之燒結體。玻料之氧化鈹(III)(Bi_2O_3)之含量以氧化物換算，較佳為 70 至 95 質量%。又，玻料較佳為硼矽酸鈹系。玻料較佳為以氧化物換算含有氧化鈹(III)(Bi_2O_3)70 至 95 質量%、氧化硼(B_2O_3)3 至 15 質量%、氧化矽(SiO_2)2 至 15 質量%。若含量在該範圍，則可獲得具有適宜的軟化點之玻料。

【0043】又，藉由使玻料含有氧化鉍(III)(Bi_2O_3)，而燒結導電性焊膏所得之燒結體與氧化鋁基板之密著性提高。密著性提高之理由推測是由於玻料所含之氧化鉍(III)與基板所含之氧化鋁反應。

【0044】玻料之平均粒徑較佳為 0.1 至 $20\ \mu\text{m}$ ，更佳為 0.2 至 $10\ \mu\text{m}$ ，最佳為 0.5 至 $5\ \mu\text{m}$ 。在此所述平均粒徑是意指以雷射繞射散射式粒度分布測定法所得之體積基準中位徑(d50)。

【0045】本發明之導電性焊膏中，相對於(A)銀粉 100 質量份，(B)玻料之含量較佳為 0.01 至 20 質量份，更佳為 0.1 至 10 質量份。玻料之含量低於該範圍時，將導電性焊膏燒製所得之導體圖案之對基板之密著性會降低。相反地，玻料之含量高於該範圍時，將導電性焊膏燒製所得之導體圖案之導電性會降低。

【0046】

(C) 有機黏合劑

本發明之導電性焊膏係含有(C)有機黏合劑。本發明中，有機黏合劑係將導電性焊膏中的銀粉彼此結合且會在導電性焊膏燒製時燒除。有機黏合劑並無特別限定，但可使用例如熱硬化性樹脂或熱塑性樹脂。

【0047】熱硬化性樹脂可使用例如環氧樹脂、胺甲酸乙酯(urethane)樹脂、乙烯基酯樹脂、聚矽氧樹脂、酚樹脂、尿素樹脂、三聚氰胺樹脂、不飽和聚酯樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、聚醯亞胺樹脂等。

熱塑性樹脂可使用例如乙基纖維素、硝基纖維素等纖維素系樹脂；丙烯酸樹脂、醇酸樹脂、飽和聚酯樹脂、丁醛樹脂、聚乙烯醇、羥基丙基纖維素等。

該等樹脂可單獨使用，也可混合 2 種以上使用。

【0048】本發明之導電性焊膏中，相對於(A)銀粉 100 質量份，(C)有機黏合劑之含量較佳為 0.5 至 30 質量份，更佳為 1.0 至 10 質量份。

導電性焊膏中之(C)有機黏合劑之含量在上述範圍內時，導電性焊膏對基板之塗布性提高，並可高精度地形成微細圖案。另一方面，若(C)有機黏合劑之含量超過上述範圍，則導電性焊膏中所含之有機黏合劑量過多，故有時燒製後所得之導體圖案之緻密性會降低。

【0049】

(D) 含有銅及/或錳之粉末

本發明之導電性焊膏可含有(D)含有銅及/或錳之粉末。該(D)粉末可為含有銅及/或錳之金屬之混合粉。或者，(D)粉末可為含有銅及/或錳之合金粉。或者，(D)粉末可為含有銅及/或錳之化合物粉。

【0050】含有銅及/或錳之金屬之混合粉是指含有銅、銅合金、錳、及錳合金中至少 1 種之混合粉。

含有銅及/或錳之合金粉是指含有銅及錳中至少 1 種之合金之粉末。

含有銅及/或錳之化合物粉是指含有銅化合物及錳化合物中至少 1 種之粉末。

【0051】

(D)粉末可含有銅及/或錳之氧化物或氫氧化物。亦即，(D)粉末可含有銅之氧化物、銅之氫氧化物、錳之氧化物、及錳之氫氧化物中至少 1 種。

【0052】

(D)粉末可為含有銅、錫、及錳之粉末。此時，(D)粉末可為含有銅、錫、及錳之金屬之混合粉。或者，(D)粉末可為含有銅、錫、及錳之合金粉。或者，(D)粉末可為含有銅、錫、及錳之化合物粉。

【0053】含有銅、錫、及錳之金屬之混合粉是指含有銅或銅合金、錫或錫合金、及錳或錳合金之混合粉。

含有銅、錫、及錳之合金粉是指含有銅、錫、及錳之合金之粉末。

含有銅、錫、及錳之化合物粉是指含有銅化合物、錫化合物、及錳化合物之粉末。

【0054】

(D)粉末所含之銅、錫、及錳可分別為單質金屬，也可為氧化物。例如銅可為單質金屬(Cu)，也可為氧化物(例如CuO)。錫可為單質金屬(Sn)，也可為氧化物(例如SnO)。錳可為單質金屬(Mn)，也可為氧化物(例如MnO₂)。

【0055】

(D)粉末所含之銅、錫、及錳可為在導電性焊膏燒製時轉換為氧化物之化合物(例如氫氧化物)。例如(D)粉末可含有Cu(OH)₂。(D)粉末可含有Sn(OH)₂。(D)粉末可含有

Mn(OH)₂。

【0056】錳之單質金屬的硬度非常高，故難以獲得均一粒徑之金屬粉。因此，錳較佳為氧化物(例如 MnO₂)或合金形態。

【0057】相對於(A)銀粉 100 質量份，本發明之導電性焊膏所含之(D)粉末之含量較佳為 0.1 至 5.0 質量份，更佳為 0.2 至 3.0 質量份，又更佳為 1.0 至 3.0 質量份。

【0058】導電性焊膏中之(D)含有銅及/或錳之粉末之含量在上述範圍內時，導電性焊膏之耐電遷移性、焊料耐熱性、及對基板之密著性提高。

【0059】相對於(A)銀粉 100 質量份，本發明之導電性焊膏所含之銅(Cu)之元素換算含量較佳為 0.005 至 2.85 質量份，更佳為 0.015 至 2 質量份。

【0060】相對於(A)銀粉 100 質量份，本發明之導電性焊膏所含之錫(Sn)之元素換算含量較佳為 0.0025 至 2.85 質量份，更佳為 0.015 至 1 質量份，又更佳為 0.02 至 0.075 質量份。

【0061】相對於(A)銀粉 100 質量份，本發明之導電性焊膏所含之錳(Mn)之元素換算含量較佳為 0.005 至 2.85 質量份，更佳為 0.015 至 2 質量份。

【0062】以本發明之導電性焊膏所含之銅之含量為 1 時，錫之元素換算含量以質量比而言，較佳為 0.01 至 0.3。

【0063】以本發明之導電性焊膏所含之銅之含量為 1 時，錳之元素換算含量以質量比而言，較佳為 0.01 至 2.5。

【0064】藉由將銅、錫、及錳之含量調整至上述範圍，而導電性焊膏之耐電遷移性、焊料耐熱性、及對基板之密著性係進一步提高。又，導電性焊膏含有銅、錫、及錳時，相較於僅含有該等中之 2 種成分之情形，導電性焊膏之焊料濕潤性提高。

【0065】

(E) 含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物之粉末

本發明之導電性焊膏係含有(E)含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物之粉末。

鉑族元素例如為由鈦、銻、鈮、鐵、銱、及鉑所成群組中選出之至少 1 種元素。

鉑族元素較佳為由鈦、鉑、鈮、及銱所成群組中選出之至少 1 種元素。

鉑族元素更佳為鈦。

【0066】

(E)粉末可含有鉑族元素之氧化物。

鉑族元素之氧化物例如為由鈦、鉑、鈮、及銱所成群組中選出之至少 1 種元素之氧化物。如此之氧化物可舉例如氧化鈦(IV)(RuO_2)。

【0067】

(E)粉末可含有可成為鉑族元素之氧化物之化合物。可成為鉑族元素之氧化物之化合物，是指藉由導電性焊膏燒製時的熱而可成為鉑族元素之氧化物者。但是，在此所述

化合物不僅是鉑族元素與其他元素之化合物，亦包括鉑族元素之單質。

【0068】

(E)粉末含有例如氧化鈦(IV)(RuO_2)及/或藉由導電性焊膏燒製時的熱而可成為氧化鈦(IV)(RuO_2)之化合物。

【0069】導電性焊膏係藉由含有(D)粉末及(E)粉末兩者，而導電性焊膏之焊料耐熱性、及對基板之密著性明顯提高。

【0070】相對於(A)銀粉 100 質量份，本發明之導電性焊膏所含之(E)含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物之粉末的含量較佳為 0.5 至 3.0 質量份，更佳為 0.5 至 2.0 質量份，又更佳為 1.0 至 1.5 質量份。

【0071】

(E)含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物之粉末的 SEM 徑較佳為 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ 。在此所述 SEM 徑是指使用 SEM(掃描型電子顯微鏡)，以倍率： $\times 50,000$ 、觀察視野數：5、被計測粒子數：每 1 視野為 100 個之條件，合計測定 500 個粒子之平均值。1 個粒子之 SEM 徑係由以 SEM 所得之粒子影像之等效圓直徑而求得。

【0072】導電性焊膏中之(E)粉末之含量在上述範圍內時，導電性焊膏之焊料耐熱性、及對基板之密著性明顯提高。

【0073】

(F) 氧化鉍(III)之粉末

本發明之導電性焊膏可進一步含有(F)氧化鉍(III)(Bi_2O_3)之粉末。導電性焊膏係藉由含有(F)氧化鉍(III)之粉末而促進導電性焊膏所含之銀粉之燒結。其結果，燒結導電性焊膏所得之導體圖案之焊料濕潤性提高。

【0074】本發明之導電性焊膏中，相對於(A)銀粉 100 質量份，(F)氧化鉍(III)之粉末之含量較佳為 0.01 至 5.0 質量份，更佳為 0.1 至 3.0 質量份，又更佳為 0.1 至 1.0 質量份。

【0075】為了調整黏度等，本發明之導電性焊膏可含有溶媒。

溶媒可舉例如甲醇、乙醇、異丙醇(IPA)等醇類；乙酸伸乙酯等有機酸類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)等 N-烷基吡咯啉酮類；N,N-二甲基甲醯胺(DMF)等醯胺類；甲基-乙基酮(MEK)等酮類；萘品醇(TEL)、丁基卡必醇(BC)等環狀碳酸酯類；及水等。

溶媒之含量並無特別限定，但相對於(A)銀粉 100 質量份，較佳為 1 至 100 質量份，更佳為 5 至 60 質量份。

【0076】本發明之導電性焊膏之黏度較佳為 50 至 700Pa·s，更佳為 100 至 300Pa·s。藉由將導電性焊膏之黏度調整至該範圍，而導電性焊膏之對基板之塗布性、操作性變良好，可將導電性焊膏以均一厚度塗布於基板。

【0077】本發明之導電性焊膏可含有其他添加劑，例如分散劑、流變調整劑、顏料等。

【0078】本發明之導電性焊膏可進一步含有無機填充劑(例如氣相二氧化矽(fumed silica)、碳酸鈣、滑石等)、耦合劑(例如 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等矽烷耦合劑、四辛基雙(亞磷酸二(十三烷基)酯)鈦酸酯等鈦酸酯耦合劑等)、矽烷單體(例如三(3-(三甲氧基矽基)丙基)三聚異氰酸酯)、塑化劑(例如羧基末端聚丁二烯/丙烯腈等共聚物、聚矽氧橡膠、聚矽氧橡膠粉末、聚矽氧樹脂粉末、丙烯酸樹脂粉末等樹脂粉末)、阻燃劑、抗氧化劑、消泡劑等。

【0079】本發明之導電性焊膏可藉由將上述各成分使用例如搗潰機、球磨機、三輥磨機、旋轉式混合機、雙軸混合器等混合而製造。

【0080】接著說明使用本發明之導電性焊膏而在基板上形成導體圖案之方法。

首先，將本發明之導電性焊膏塗布於基板上。塗布方法為任意，可使用例如分配器、噴射分配器、孔版印刷、網版印刷、針轉印、沖壓(stamping)等公知方法而塗布。

【0081】在基板上塗布導電性焊膏後，將基板投入電爐等。然後，將已塗布於基板上之導電性焊膏以 500 至 900 $^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 600 至 900 $^{\circ}\text{C}$ ，又更佳為 700 至 900 $^{\circ}\text{C}$ 燒製。藉此使導電性焊膏所含之銀粉彼此燒結，並燒除導電性焊膏所含之有機黏合劑等成分。

【0082】如此所得之導體圖案之導電性非常地高。又，如此所得之導體圖案之焊料耐熱性、及對基板之密著性優異。

【0083】本發明之導電性焊膏可使用於電子零件之電

路的形成或電極的形成、或者電子零件對基板之接合等。例如，本發明之導電性焊膏可使用於印刷配線板之導體電路的形成、積層陶瓷電容器之外部電極的形成。在該等用途中，係在使用導電性焊膏所形成之導體圖案焊接零件、導線等，故可有效發揮本發明之導電性焊膏之良好焊料耐熱性。藉由使用本發明之導電性焊膏，可製造電氣特性優異之印刷配線板及電子裝置。

【0084】藉由使用本發明之導電性焊膏，可在基板上形成導體圖案。該導體圖案之焊料耐熱性高且對基板之密著性優異。又，藉由在形成有導體圖案之印刷配線板上焊接電子零件，可製造電子裝置。如此所製造之電子裝置係信賴性高且電氣特性優異。

【0085】將本發明之導電性焊膏塗布於陶瓷體後，將該導電性焊膏燒製，藉此可製造陶瓷電子零件。例如將本發明之導電性焊膏塗布於積層陶瓷體(陶瓷介電質與內部電極之積層體)後，將該導電性焊膏燒製，藉此可形成積層陶瓷電容器之外部電極。塗布於陶瓷體之導電性焊膏可在500至900℃，更佳為600至900℃，又更佳為700至900℃燒製。藉此將導電性焊膏所含之銀粉彼此燒結，並燒除導電性焊膏所含之有機黏合劑等成分。

【0086】藉由使用本發明之導電性焊膏，可形成積層陶瓷電容器之外部電極。該外部電極之焊料耐熱性高且對陶瓷體之密著性優異。如此所製造之積層陶瓷電容器係信賴性高且電氣特性優異。

【0087】藉由使用本發明之導電性焊膏，可製造附有金屬層之陶瓷體。附有金屬層之陶瓷體係具有陶瓷體、及接合於陶瓷體表面之至少一部分之金屬層。金屬層之主成分為銀且含有玻璃。金屬層係含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物。金屬層較佳為進一步含有鈹。金屬層所含之鉑族元素較佳為以氧化物狀態被含有。鉑族元素較佳為由鈦、鉑、鈮、及鉍所成群組中選出之至少 1 種元素。鉑族元素更佳為鈦。陶瓷體例如為積層陶瓷體(陶瓷介電質及內部電極之積層體)。金屬層例如為積層陶瓷電容器之外部電極。

[實施例]

【0088】以下說明本發明之實施例及比較例。

[導電性焊膏之原料]

以記載於以下表 1 及表 2 之實施例 1 至 12、及比較例 1 所示之比例混合下述(A)至(F)成分，並調製導電性焊膏。又，表 1 及表 2 所示之各成分之比例皆以質量份表示。

【0089】

(A) 銀粉

以濕式還原法製作之平均粒徑 $2.5 \mu\text{m}$ 之球狀銀粉。

【0090】

(B) 玻料

平均粒徑(D50) $5.2 \mu\text{m}$ 、軟化點 440°C 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系玻料。

【0091】

(C) 有機黏合劑

使用將乙基纖維素樹脂溶解於丁基卡必醇中而成之有機黏合劑。乙基纖維素樹脂及丁基卡必醇之混合比為 20 : 80(質量比)。乙基纖維素樹脂係使用 48%以上乙氧基化度之乙基纖維素占 80%以上且其餘部分為 45 至 47%乙氧基化度者。

【0092】

(D) 含有銅及/或錳之粉末

(D-1)含有銅、錳、及錫之合金粉

組成為 Cu : Mn : Sn=90.5 : 7.0 : 2.5(質量比)，以氣體霧化法製造之平均粒徑 $3 \mu\text{m}$ 之球狀合金粉。

(D-2)含有銅及錳之合金粉

組成為 Cu : Mn=90 : 10(質量比)，以氣體霧化法製造之平均粒徑 $3 \mu\text{m}$ 之球狀合金粉。

(D-3)氧化銅(II)(CuO)之粉末

平均粒徑 $1 \mu\text{m}$ 之粉末。

(D-4)氧化錳(IV)(MnO₂)之粉末

平均粒徑 $1 \mu\text{m}$ 之粉末。

【0093】

(E) 含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物之粉末

(E-1)氧化鈦(IV)(RuO₂)之粉末、SEM 徑 $0.5 \mu\text{m}$ 。

(E-2)氧化銱(IV)(IrO₂)之粉末、SEM 徑 $0.5 \mu\text{m}$ 。

(E-3)氧化鈀(II)(PdO)之粉末、SEM 徑 $5 \mu\text{m}$ 。

(E-4)氧化鉑(IV)(PtO₂)之粉末、SEM 徑 5 μ m。

【0094】

(F) 氧化鉍之粉末

平均粒徑 3 μ m 之 Bi₂O₃ 之粉末。

【0095】

[試驗片之製作]

用下述順序製作試驗片。

首先，在 20mm×20mm×1mm(t)之氧化鋁基板上藉由網版印刷而塗布導電性焊膏。藉此在氧化鋁基板上形成 25 個單邊長為 1.5mm 之四角墊形狀所形成之圖案。圖案之形成係使用不鏽鋼製 250 網目之遮罩。繼而，使用熱風式乾燥機以 150℃ 乾燥導電性焊膏 10 分鐘。乾燥導電性焊膏後，使用燒製爐將導電性焊膏燒製。燒製溫度為 850℃ (最高溫度)，燒製時間為 30 分鐘。

【0096】

[焊料耐熱性試驗]

將上述製作之試驗片於無鉛焊料槽分別浸漬 30 秒、40 秒、50 秒後，拉起試驗片。又，以相機拍攝殘存於氧化鋁基板上之四角墊圖案後，對所拍攝之影像實施數位處理。藉此求得殘存的四角墊圖案之面積比率(%)。殘存的四角墊圖案之面積比率為 95%以上時，判定焊料耐熱性為非常好(○)。殘存的四角墊圖案之面積比率為 80%以上時，判定焊料耐熱性為良好(△)。殘存的四角墊圖案之面積比率未達 80%時，判定焊料耐熱性為不良(x)。無鉛焊料槽之溫

度設定為 250℃。無鉛焊料槽所使用之焊料之組成為 Sn-3.0Ag-0.5Cu(千住金屬工業股份有限公司，M705)。

焊料耐熱性試驗之結果示於以下表 3 及表 4。

【0097】

[密著強度試驗]

(1) 在 20mm×20mm×1mm(t)之氧化鋁基板上以網版印刷塗布導電性焊膏。藉此形成單邊長為 1.5mm 之四角墊形狀所構成之圖案(第 1 圖(a))。圖案之形成係使用不鏽鋼製 250 網目之遮罩。

【0098】

(2) 繼而，使用熱風式乾燥機以 150℃ 乾燥導電性焊膏 10 分鐘。乾燥導電性焊膏後，使用燒製爐將導電性焊膏燒製。燒製溫度為 850℃ (最高溫度)，燒製時間為 30 分鐘。

【0099】

(3) 於上述(2)燒製之圖案使用鉚鐵而接合導線(鍍錫軟銅線 0.8mm φ)(第 1 圖(b))。接合係使用無鉛焊料。所使用之焊料之組成為 Sn-3.0Ag-0.5Cu(千住金屬工業股份有限公司，M705)。

【0100】

(4) 將上述(3)中接合於圖案之導線於與基板垂直之方向以強度試驗器拉伸，並測定導線從接合部剝離時之拉伸強度(N)(第 1 圖(c))。測定進行 10 次，並計算 10 次測定值之平均。

【0101】

(5) 將氧化鋁基板放置於保持 150°C 之乾燥機內 100 小時後，進行與上述(4)相同之試驗。又，將放置時間變更為 250 小時、500 小時、及 1000 小時並進行相同之試驗。

【0102】

(6) 將氧化鋁基板放置於熱循環試驗機並進行 250 循環後，進行與上述(4)相同之試驗。1 循環之溫度範圍為 -40 至 125°C。1 循環中，於 -40°C 及 125°C 之保持時間分別為 30 分鐘。又，將循環數變更為 500 循環及 1000 循環並進行相同之試驗。

【0103】密著強度試驗(高溫放置試驗及熱循環試驗)之結果示於以下表 5 及表 6。

【0104】

[表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
(A) 銀粉	100	100	100	100	100	100	100
(B) 玻料	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(C) 有機黏合劑	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
(D-1) CuMnSn 合金粉	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
(D-2) CuMn 合金粉							
(D-3) CuO 粉末							
(D-4) MnO ₂ 粉末							
(E-1) RuO ₂ 粉末	0.5	1.0	1.5	2.0			
(E-2) IrO ₂ 粉末					1.5		
(E-3) PdO 粉末						1.5	
(E-4) PtO ₂ 粉末							1.5
(F) 氧化鈹粉末	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

【0105】

[表 2]

	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	比較例 1
(A) 銀粉	100	100	100	100	100	100
(B) 玻料	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(C) 有機黏合劑	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
(D-1) CuMnSn 合金粉					2.5	2.5
(D-2) CuMn 合金粉		2.5				
(D-3) CuO 粉末			2.5			
(D-4) MnO ₂ 粉末				2.5		
(E-1) RuO ₂ 粉末	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.0
(E-2) IrO ₂ 粉末						
(E-3) PdO 粉末						
(E-4) PtO ₂ 粉末						
(F) 氧化鈹粉末	0.3	0.3	0.3	0.3	0.0	0.3

【0106】

[表 3]

焊料耐熱性試驗(250°C)

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
30 秒	○	○	○	○	○	○	○
40 秒	○	○	○	○	○	△	△
50 秒	○	○	○	○	○	△	△

【0107】

[表 4]

焊料耐熱性試驗(250℃)

	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	比較例 1
30 秒	○	○	○	○	○	×
40 秒	○	○	○	○	○	×
50 秒	○	○	○	○	○	×

【0108】

[表 5]

密著強度試驗

		實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例
		1	2	3	4	5	6	7
高溫 放置	初期	26.4	27.8	29.0	29.5	28.5	28.4	28.2
	100 小時後	25.1	26.4	27.4	28.2	27.6	27.1	27.0
	250 小時後	24.2	25.1	25.8	27.4	25.5	25.3	25.2
	500 小時後	23.6	24.5	25.1	26.3	25.0	24.8	24.6
	1000 小時後	22.8	23.0	23.6	24.2	23.4	23.3	23.0
熱 循 環	初期	26.4	27.8	29.0	29.5	28.5	28.4	28.2
	100 循環	21.0	22.5	22.9	23.4	22.8	22.6	22.4
	250 循環	20.4	21.7	22.1	23.1	21.9	21.8	21.6
	500 循環	16.7	17.0	17.4	18.4	17.3	17.2	17.1
	1000 循環	14.4	14.6	15.5	16.7	15.4	15.2	15.1

【0109】

[表 6]

密著強度試驗

		實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	比較例 1
高溫 放置	初期	22.2	27.0	23.8	24.4	23.3	23.2
	100 小時後	20.4	25.4	22.4	23.2	22.1	22.9
	250 小時後	18.9	24.3	22.3	22.7	21.5	21.5
	500 小時後	18.2	22.6	20.7	21.3	20.0	21.0
	1000 小時後	16.9	22.1	19.9	20.2	19.3	20.1
熱循環	初期	22.2	27.0	23.8	24.4	23.3	23.2
	100 循環	17.8	22.9	20.4	21.0	20.0	20.5
	250 循環	16.7	21.1	19.6	20.0	19.3	18.5
	500 循環	14.5	17.4	16.4	16.3	15.7	16.5
	1000 循環	12.7	14.5	14.1	13.8	13.4	14.0

【0110】由表 3 至表 6 所示之結果可知，將實施例 1 至 12 之導電性焊膏燒製所得之導體圖案係焊料耐熱性、及對基板之密著性優異。相對於此，將比較例 1 之導電性焊膏燒製所得之導體圖案係焊料耐熱性、及對基板之密著性差。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種導電性焊膏，係含有下述(A)、(B)、(C)、及(E)成分：

(A)銀粉；

(B)玻料；

(C)有機黏合劑；以及

(E)含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物之粉末；其中，

相對於前述(A)銀粉 100 質量份而含有前述(E)粉末 0.5 至 3.0 質量份，

前述(B)玻料係含有氧化鉍(III)之玻料，

相對於前述(A)銀粉 100 質量份，前述(B)玻料之含量為 0.01 至 20 質量份。

2. 一種導電性焊膏，係含有下述(A)、(B)、(C)、及(E)成分：

(A)銀粉；

(B)玻料；

(C)有機黏合劑；以及

(E)含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物之粉末；其中，

相對於前述(A)銀粉 100 質量份而含有前述(E)粉末 0.5 至 3.0 質量份，

該導電性焊膏進一步含有(D)含有銅及/或錳之粉末，

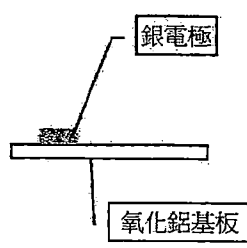
相對於前述(A)銀粉 100 質量份，前述(B)玻料之含量為 0.01 至 20 質量份。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之導電性焊膏，其中，前述鉑族元素為由鈦、鉑、鈮、及銱所成群組中選出之至少 1 種。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之導電性焊膏，其中，前述鉑族元素為鈦。
5. 如申請專利範圍第 2 項所記載之導電性焊膏，其中，前述(B)玻料係含有氧化銻(III)之玻料。
6. 如申請專利範圍第 1 項所記載之導電性焊膏，其係進一步含有(D)含有銅及/或錳之粉末。
7. 如申請專利範圍第 2 或 6 項所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末係含有銅及/或錳之金屬之混合粉。
8. 如申請專利範圍第 2 或 6 項所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末係含有銅及/或錳之合金粉。
9. 如申請專利範圍第 2 或 6 項所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末係含有銅及/或錳之化合物粉。
10. 如申請專利範圍第 2 或 6 項所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末係含有銅及/或錳之氧化物或氫氧化物。
11. 如申請專利範圍第 2 或 6 項所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末係含有銅、錫、及錳之金屬之混合粉。
12. 如申請專利範圍第 2 或 6 項所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末係含有銅、錫、及錳之合金粉。

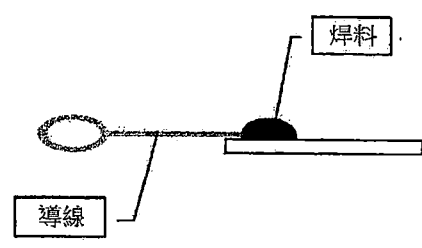
13. 如申請專利範圍第 2 或 6 項所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末係含有銅、錫、及錳之化合物粉。
14. 如申請專利範圍第 2 或 6 項所記載之導電性焊膏，其中，前述(D)粉末係含有銅、錫、及錳中任 1 者以上之氧化物或氫氧化物。
15. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之導電性焊膏，其係進一步含有(F)氧化鉍(III)之粉末。
16. 一種印刷配線板，係將申請專利範圍第 1 至 15 項中任一項所記載之導電性焊膏塗布於基板上後，將該基板以 500 至 900°C 燒製所得者。
17. 一種電子裝置，係在申請專利範圍第 16 項所記載之印刷配線板上焊接電子零件所得者。
18. 一種陶瓷電子零件，係將申請專利範圍第 1 至 15 項中任一項所記載之導電性焊膏塗布於陶瓷體後，將該陶瓷體以 500 至 900°C 燒製所得者。
19. 一種附有金屬層之陶瓷體，係具有陶瓷體、及接合於前述陶瓷體表面之至少一部分之金屬層；
 前述金屬層之主成分為銀且含有玻璃，相對於前述銀 100 質量份，前述玻璃之含量為 0.01 至 20 質量份；
 前述金屬層係含有鉑族元素之氧化物及/或可成為鉑族元素之氧化物之化合物；
 前述玻璃係含有氧化鉍(III)之玻璃。
20. 如申請專利範圍第 19 項所記載之附有金屬層之陶瓷體，其中，前述金屬層係進一步含有鉍。

21. 如申請專利範圍第 19 項所記載之附有金屬層之陶瓷體，其中，前述鉑族元素為由鈦、鉑、鈮、及銱所成群組中選出之至少 1 種。
22. 如申請專利範圍第 19 項所記載之附有金屬層之陶瓷體，其中，前述鉑族元素為鈦。

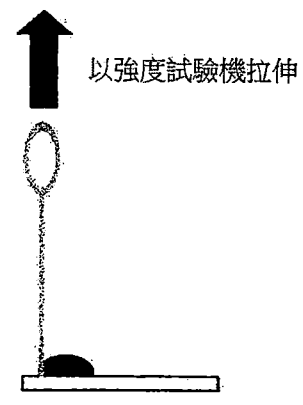
圖式



(a)



(b)



(c)

第1圖