



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월18일

(11) 등록번호 10-1521376

(24) 등록일자 2015년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C03C 8/02 (2006.01) C03C 8/08 (2006.01)

C03C 8/18 (2006.01) C03C 8/20 (2006.01)

H01J 9/02 (2006.01) H01J 9/24 (2006.01)

H01L 23/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7033990

(22) 출원일자(국제) 2012년06월25일

심사청구일자 2013년12월20일

(85) 번역문제출일자 2013년12월20일

(65) 공개번호 10-2014-0024020

(43) 공개일자 2014년02월27일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/066161

(87) 국제공개번호 WO 2013/005600

국제공개일자 2013년01월10일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-147950 2011년07월04일 일본(JP)

JP-P-2011-213739 2011년09월29일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP08502468 A

KR1019920010092 B1

KR1020080025020 A

(73) 특허권자

가부시키가이샤 히타치세이사쿠쇼

일본국 도쿄도 지요다구 마루노우치 1초메 6반 6
고

(72) 발명자

사와이, 유이찌

일본 100-8280 도쿄도 지요다구 마루노우치 1초메
6-6 가부시키가이샤 히타치세이사쿠쇼 내

나이또, 다카시

일본 100-8280 도쿄도 지요다구 마루노우치 1초메
6-6 가부시키가이샤 히타치세이사쿠쇼 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 이중희

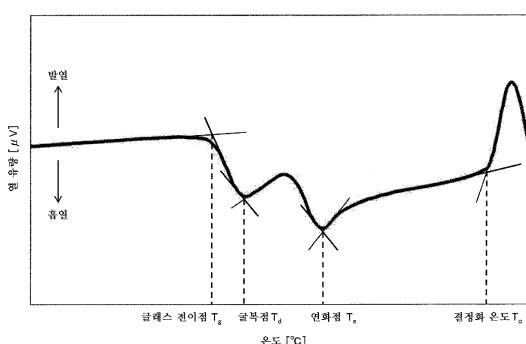
전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 한정선

(54) 발명의 명칭 글래스 조성물, 그것을 포함하는 글래스 프랫, 그것을 포함하는 글래스 페이스트 및 그것을 이용한 전기 전자 부품

(57) 요약

본 발명은, 종래의 저융점납 글래스와 동등 이하의 소성 온도에서 연화 유동 가능한 무납 글래스 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 그 특성 외에, 양호한 열적 안정성이나 양호한 화학적 안정성을 갖는 무납 글래스 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명에 따른 무납 글래스 조성물은, 성분을 산화물로 나타내었을 때에 Ag_2O 과 V_2O_5 과 TeO_2 을 적어도 함유하고, Ag_2O 과 V_2O_5 과 TeO_2 의 합계 함유율이 75질량% 이상인 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 10~60질량%의 Ag_2O 과, 5~65질량%의 V_2O_5 과, 15~50질량%의 TeO_2 을 함유한다.

대 표 도

(72) 발명자

아오야기, 다꾸야

일본 100-8280 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 1조메
6-6 가부시키가이샤 히타치세이사쿠쇼 내

후지에다, 다다시

일본 100-8280 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 1조메
6-6 가부시키가이샤 히타치세이사쿠쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

무납의 글래스 조성물로서,

성분을 산화물로 나타내었을 때에 10~60질량%의 Ag_2O 과, 5~65질량%의 V_2O_5 과, 15~50질량%의 TeO_2 을 함유하고,

Ag_2O 과 V_2O_5 과 TeO_2 의 합계 함유율이 75질량% 이상 100질량% 미만이고,

잔량부로서 P_2O_5 , BaO , K_2O , WO_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Sb_2O_3 및 ZnO 중 1종 이상을 0질량% 초과 25질량% 이하로 함유하는 것을 특징으로 하는 글래스 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

Ag_2O 함유율이 V_2O_5 함유율의 2.6배 이하인 것을 특징으로 하는 글래스 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

Ag_2O 함유율과 V_2O_5 함유율의 합이 40~80질량%인 것을 특징으로 하는 글래스 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 글래스 조성물을 50~100체적% 포함하고,

상기 글래스 조성물을 구성하는 산화물 이외의 산화물 충전재를 0~50체적% 포함하는 것을 특징으로 하는 봉착용 글래스 프릿.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 산화물 충전재가, SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrSiO_4 , $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$, 코디어라이트, 멜라이트 및 유크립타이트 중 1종 이상인 것을 특징으로 하는 봉착용 글래스 프릿.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 글래스 조성물과, 상기 글래스 조성물을 구성하는 산화물 이외의 산화물 충전재와, 용제를 포함하는 봉착용 글래스 페이스트.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 산화물 충전재가, SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrSiO_4 , $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$, 코디어라이트, 멜라이트 및 유크립타이트 중 1종 이상이고,

상기 용제가, 부틸카르비톨아세테이트 또는 α -테르피네올이고,

수지 바인더로서 니트로셀룰로오스를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 봉착용 글래스 페이스트.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 글래스 조성물과, 금속 입자와, 상기 글래스 조성물을 구성하는 산화물 이외의 산화물 충전재와, 용제를 포함하는 도전성 글래스 페이스트.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 금속 입자가, 은, 은 합금, 알루미늄, 알루미늄 합금, 구리 또는 구리 합금이고,

상기 산화물 충전재가, SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrSiO_4 , $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$, 코디어라이트, 멜라이트 및 유크립타이트 중 1종 이상이고,

상기 용제가, 부틸카르비톨아세테이트 또는 α -테르피네올이고,

수지 바인더로서 니트로셀룰로오스를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 글래스 페이스트.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 금속 입자는, 평균 입경이 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 이며, 구 형상 및/또는 플레이크 형상의 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 도전성 글래스 페이스트.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 금속 입자는, 평균 입경이 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 인 입자군과, 평균 입경이 $5\text{ }\mu\text{m}$ 인 입자군의 혼합물인 것을 특징으로 하는 도전성 글래스 페이스트.

청구항 12

무납의 글래스상을 포함하는 봉착부를 갖는 전기 전자 부품으로서,

상기 봉착부는 50~100체적%의 상기 글래스상을 포함하고,

상기 글래스상은, 그 성분을 산화물로 나타내었을 때에 10~60질량%의 Ag_2O 과, 5~65질량%의 V_2O_5 과, 15~50질량%의 TeO_2 을 함유하고,

Ag_2O 과 V_2O_5 과 TeO_2 의 합계 함유율이 75질량% 이상 100질량% 미만이고,

잔량부로서 P_2O_5 , BaO , K_2O , WO_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Sb_2O_3 및 ZnO 중 1종 이상을 0질량% 초과 25질량% 이하로 함유하는 것을 특징으로 하는 전기 전자 부품.

청구항 13

무납의 글래스상과 금속 입자를 포함하는 전극/배선을 갖는 전기 전자 부품으로서,

상기 전극/배선은 5~30체적%의 상기 글래스상과 70~95체적%의 상기 금속 입자를 포함하고,

상기 금속 입자는, 은, 은 합금, 알루미늄, 알루미늄 합금, 구리 또는 구리 합금이고,

상기 글래스상은, 그 성분을 산화물로 나타내었을 때에 10~60질량%의 Ag_2O 과, 5~65질량%의 V_2O_5 과, 15~50질량%의 TeO_2 을 함유하고,

Ag_2O 과 V_2O_5 과 TeO_2 의 합계 함유율이 75질량% 이상 100질량% 미만이고,

잔량부로서 P_2O_5 , BaO , K_2O , WO_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Sb_2O_3 및 ZnO 중 1종 이상을 0질량% 초과 25질량% 이하로 함유하는 것을 특징으로 하는 전기 전자 부품.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 전극/배선의 전기 저항률이, $10^{-5} \Omega \text{cm}$ 미만인 것을 특징으로 하는 전기 전자 부품.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 클래스상 중에서 Ag_2O 함유율이 V_2O_5 함유율의 2.6배 이하인 것을 특징으로 하는 전기 전자 부품.

청구항 16

제15항에 있어서,

Ag_2O 함유율과 V_2O_5 함유율의 합이 40~80질량%인 것을 특징으로 하는 전기 전자 부품.

청구항 17

제1항에 있어서,

잔량부로서 P_2O_5 , BaO , K_2O , W_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Sb_2O_3 및 ZnO 중 1종 이상을 5질량% 초과 25질량% 이하로 함유하는 것을 특징으로 하는 클래스 조성물.

청구항 18

제12항 또는 제13항에 있어서,

잔량부로서 P_2O_5 , BaO , K_2O , W_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Sb_2O_3 및 ZnO 중 1종 이상을 5질량% 초과 25질량% 이하로 함유하는 것을 특징으로 하는 전기 전자 부품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 클래스 조성물에 관한 것으로, 특히 종래보다도 낮은 소성 온도에서 연화 유동하는 클래스 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 클래스 조성물을 포함하는 클래스 프릿, 상기 클래스 조성물을 포함하는 클래스 페이스트 및 상기 클래스 조성물을 이용한 전기 전자 부품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수정 진동자, IC 패키지 및 화상 표시 디바이스(예를 들어, 플라즈마 디스플레이 패널이나 액정 디스플레이 패널)와 같은 전기 전자 부품은, 봉착(封着)용 클래스 프릿이나 봉착용 클래스 페이스트를 도포하여 소성함으로써 밀봉이나 봉착(이하, 총칭하여 봉착이라 함)이 이루어져 있다. 또한, 태양 전지 패널, 화상 표시 디바이스, 적층 콘덴서, 수정 진동자, LED(발광 다이오드) 및 다층 회로 기판 등의 다양한 전기 전자 부품에는, 클래스 분말과 금속 입자가 혼합된 도전성 클래스 페이스트를 기재 상에 인쇄하여 소성함으로써, 패터닝된 전극 및/또는 배선(이하, 전극/배선이라고 칭함)이 형성되어 있다.

봉착용 클래스 프릿은, 소위 저용점 클래스 조성물(예를 들어, 낮은 굴복점이나 낮은 연화점을 갖는 클래스 조성물)과 산화물 충전재의 혼합물이며, 도전성 클래스 페이스트는, 저용점 클래스 조성물과 금속 입자(예를 들어, 은 입자, 구리 입자, 알루미늄 입자 등)와 산화물 충전재와 수지 바인더와 용제의 혼합물이다. 봉착용 클래스 프릿이나 도전성 클래스 페이스트에 사용되는 클래스 조성물은, 소성 시에 연화 유동함으로써, 봉착하는 부재끼리를 밀착시키거나, 전극/배선을 기재에 밀착시키는 역할을 담당하고 있다. 클래스 조성물로서는, 이전에는, 저온에서 연화 유동하여 열적·화학적으로 안정된 납 클래스(주요 성분으로서 산화납을 함유하는 클래스)가 사용되고 있었다.

[0003] 그러나, 전기 전자 기기 업계에서는, 최근 들어, 세계적으로 그런 조달·그린 설계의 흐름이 강하여, 보다 안전한 재료가 요망되고 있다. 예를 들어, 유럽에 있어서는, 전자·전기 기기에 있어서의 특정 유해 물질의 사용 제한에 관한 유럽연합(EU)에 의한 명령(RoHS 명령)이 2006년 7월 1일에 시행되어 있다. 납(Pb)은 RoHS 명령의 금지 물질로 지정되어 있어, 주요 성분으로서 PbO를 포함하는 클래스는 RoHS 명령에 대응할 수 없다고 하는 문

제가 있었다. 따라서, 납 성분을 포함하지 않는 글래스 조성물(무납 글래스), 그것을 이용한 봉착용 글래스 프릿이나 도전성 글래스 페이스트가 다양하게 검토되고 있다.

[0005] 예를 들어, 특허문현 1(일본 특허 공개 제2010-184852호 공보)에는, 글래스 조성물에 있어서의 성분의 산화물 환산으로, V_2O_5 을 45~65중량%, P_2O_5 을 10~20중량%, TeO_2 을 10~25중량%, Fe_2O_3 을 5~15중량%, MnO_2 과 ZnO 과 WO_3 과 MoO_3 과 BaO 을 합계로 0~10중량%를 함유하고, 납과 비스무트와 안티몬을 실질적으로 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 저용접 글래스 조성물이 개시되어 있다. 특허문현 1에 의하면, 380°C 이하의 연화점을 갖는 저용접 글래스 조성물을 제공할 수 있고, 그것을 이용한 봉착용 글래스 프릿이나 도전성 글래스 페이스트의 소성 온도를 400°C 이하로 할 수 있다고 되어 있다.

[0006] 특허문현 2(일본 특허 공개 제2009-209032호 공보)에는, 글래스 조성물에 있어서의 성분의 산화물 환산으로, V_2O_5 을 33~45중량%, P_2O_5 을 22~30중량%, MnO 를 5~15중량%, BaO 를 10~20중량%, R_2O 를 0~8중량%(R은 알칼리 금속 원소), Sb_2O_3 과 TeO_2 과 ZnO 과 SiO_2 와 Al_2O_3 과 Nb_2O_5 와 La_2O_3 을 합계로 0~10중량% 함유하고, 납과 비스무트를 실질적으로 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 글래스 조성물이 개시되어 있다. 특허문현 2에 의하면, 납과 비스무트를 사용하지 않아도, 실용성이 높은 저온(500°C 이하)에서 연화시키는 것이 가능한 글래스 조성물을 제공할 수 있다고 되어 있다.

[0007] 특허문현 3(일본 특허 공개 제2006-342044호 공보)에는, 산화물 환산의 몰% 표시로, 글래스 조성으로서, 10~60%의 V_2O_5 , 5~40%의 P_2O_5 , 1~30%의 Bi_2O_3 , 0~40%의 ZnO , 0~40%의 TeO_2 , 0~20%의 R_2O (R은 Li, Na, K, Cs), 0~30%의 $R'0$ (R'는 Mg, Ca, Sr, Ba)을 함유하는 것을 특징으로 하는 바나듐인산계 글래스가 개시되어 있다. 특허문현 3에 의하면, 상기 바나듐인산계 글래스는, 500°C 이하에서 양호한 유동성을 나타냄과 함께, 인산염 글래스 특유의 내후성에 관한 문제도 없다고 되어 있다.

[0008] 특허문현 4(일본 특허 공개 제2004-250276호 공보)에는, 16~80중량%의 V_2O_5 , 0~40중량%의 ZnO , 4~50중량%의 BaO , 0~60중량%의 TeO_2 의 4성분의 금속 산화물을 포함하는 봉착 가공용 무납 저용접 글래스가 개시되어 있다. 특허문현 4에 의하면, 상기 무납 저용접 글래스는, 납을 함유하는 저용접 글래스에 필적하는 열적 특성이나 우수한 봉착 성능을 나타낸다고 되어 있다.

[0009] 특허문현 5(일본 특허 공개 제2003-192378호 공보)에는, 그물코 형성 산화물로서의 B_2O_3 가 20~80중량%, 그물코 수식 산화물로서의 BaO 이 0~60중량%, 중간 산화물로서의 ZnO 이 0~60중량%인 봉착 가공용 무납 저용접 글래스 및 그물코 형성 산화물로서의 V_2O_5 이 30~70중량%, 그물코 수식 산화물로서의 BaO 이 50~80중량%, 중간 산화물로서의 ZnO 이 0~50중량%인 봉착 가공용 무납 저용접 글래스가 개시되어 있다. 특허문현 5에 의하면, 상기 무납 저용접 글래스는, $PbO-B_2O_3$ 계 저용접 글래스에 필적하는 우수한 특성을 나타낸다고 되어 있다.

[0010] 특허문현 6(일본 특허 공개 제2008-251324호 공보)에는, 분산제를 함유하는 유기 매체와, 상기 유기 매체 중에 첨가된 바나듐, 인, 안티몬 및 바륨을 함유하는 프릿 글래스와 은 입자를 기본 구성으로 하는 도전성 페이스트로서, 상기 프릿 글래스의 조성이 산화물 환산으로 $V_2O_5:50\sim65$ 질량%, $P_2O_5:15\sim27$ 질량%, $Sb_2O_3:5\sim25$ 질량%, $BaO:1\sim15$ 질량%를 포함하고, 상기 은 입자가, 플레이크 형상 입자와 입상 입자를 포함하고, 상기 플레이크 형상 입자의 평균 입자 직경이 2~5 μm , 상기 입상 입자의 평균 입자 직경이 0.1~3 μm 이며, 상기 플레이크 형상 입자와 상기 입상 입자의 배합 비율이 질량비로, 50:50~90:10이며, 상기 프릿 글래스를 상기 은 입자에 대해 5~30질량% 포함하는 도전성 페이스트가 개시되어 있다. 특허문현 6에 의하면, 납이나 비스무트 및 알칼리 금속을 프릿 글래스로서 포함하지 않고, 도전성이 우수한 은계 도전성 페이스트를 제공할 수 있다고 되어 있다.

[0011] 특허문현 7(일본 특허 공개 제2006-332032호 공보)에서는, 도전성 은 분말과 아연 함유 첨가제와 납 프리인 글래스 프릿이 유기 매체 중에 분산되어 있는 후막 도전성 조성물이 개시되어 있다. 특허문현 7에 의하면, 바람직한 글래스 프릿은, 글래스 조성물 중의 산화물 성분으로서, 0.1~8중량%의 SiO_2 와, 0~4중량%의 Al_2O_3 과, 8~25중량%의 B_2O_3 과, 0~1중량%의 CaO 과, 0~42중량%의 ZnO 과, 0~4중량%의 Na_2O 과, 0~3.5중량%의 Li_2O 과, 28~85중량%의 Bi_2O_3 과, 0~3중량%의 Ag_2O 과, 0~4.5중량%의 CeO_2 과, 0~3.5중량%의 SnO_2 과, 0~15중량%의 BiF_3 를 포함한다고 되어 있다.

선행기술문헌

특허문현

[0012] (특허문현 0001) 일본 특허 공개 제2010-184852호 공보

(특허문현 0002) 일본 특허 공개 제2009-209032호 공보

(특허문현 0003) 일본 특허 공개 제2006-342044호 공보

(특허문현 0004) 일본 특허 공개 제2004-250276호 공보

(특허문현 0005) 일본 특허 공개 제2003-192378호 공보

(특허문현 0006) 일본 특허 공개 제2008-251324호 공보

(특허문현 0007) 일본 특허 공개 제2006-332032호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 상술한 바와 같이, 무납 글래스 조성물 및 그것을 이용한 글래스 프릿이나 글래스 페이스트가 다양하게 제안되어 있지만, 연화 유동시키는 데에 적합한 소성 온도의 관점에 있어서, 저용접납 글래스에 비해 여전히 높다고 하는 문제가 있었다. 구체적인 소성 온도로서는, 적어도 350°C 이하에서 소성 가능한 글래스 조성물이 강하게 요망되고 있었다. 보다 바람직하게는 320°C 이하, 더욱 바람직하게는 300°C 이하에서 소성 가능한 글래스 조성물이 요망되고 있었다.

[0014] 한편, 소성 온도를 저하시키기 위해 글래스의 굴복점이나 연화점을 저용접납 글래스의 그것들과 동등 이하로 저하시킨 종래의 무납 글래스 조성물에서는, 글래스의 열적 안정성이 저하되거나, 글래스의 내습성이 저하되는 문제가 있었다. 또한, 도전성 글래스 페이스트에 있어서, 종래의 무납 글래스 조성물의 일부는, 소성 중에 금속 입자와 화학 반응하여 상기 금속 입자 표면에 산화물 피막을 생성해 버리는 경우가 있고, 결과적으로 형성되는 전극/배선의 전기 저항률이 기대보다도 높아져 버리는 문제가 있었다.

[0015] 따라서, 본 발명의 목적은, 상기 과제를 해결하고, 제일의적으로는 저용접납 글래스의 경우와 동등 이하의 소성 온도에서 연화 유동 가능한 무납 글래스 조성물을 제공하는 것에 있다. 이어서, 그 특성 외에, 양호한 열적 안정성을 갖는 무납 글래스 조성물을 제공하는 것에 있다. 또한, 그들 특성 외에, 양호한 화학적 안정성을 갖는 무납 글래스 조성물을 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 다른 목적은, 상기 무납 글래스 조성물을 포함하는 글래스 프릿, 상기 글래스 조성물을 포함하는 글래스 페이스트 및 상기 글래스 조성물을 이용한 전기 전자 부품을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0016] (I) 본 발명의 하나의 형태는, 무납의 글래스 조성물로서, 성분을 산화물로 나타내었을 때에 Ag_2O 과 V_2O_5 과 TeO_2 을 적어도 함유하고, Ag_2O 과 V_2O_5 과 TeO_2 의 합계 함유율이 75질량% 이상인 글래스 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명에 있어서의 「무납, 납 성분을 포함하지 않는다」고 함은, 전술한 RoHS 명령(2006년 7월 1일 시행)에 있어서의 금지 물질을 지정값 이하의 범위에서 함유하는 것을 용인하는 것으로 한다.

[0017] (II) 본 발명의 다른 형태는, 무납의 글래스 조성물로서, 성분을 산화물로 나타내었을 때에 10질량% 이상 60질량% 이하의 Ag_2O 과, 5질량% 이상 65질량% 이하의 V_2O_5 과, 15질량% 이상 50질량% 이하의 TeO_2 을 함유하고, Ag_2O 과 V_2O_5 과 TeO_2 의 합계 함유율이 75질량% 이상인 글래스 조성물을 제공한다.

[0018] 본 발명은 상기한 본 발명에 따른 글래스 조성물 (I), (II)에 있어서, 이하와 같은 개량이나 변경을 가할 수 있다.

[0019] (i) Ag_2O 함유율이 V_2O_5 함유율의 2.6배 이하이다. 바꾸어 말하면, Ag_2O 함유율의 V_2O_5 함유율에 대한 비 「 $(Ag_2O \text{ 함유율})/(V_2O_5 \text{ 함유율})$ 」 이 2.6 이하이다.

- [0020] (ii) Ag_2O 함유율과 V_2O_5 함유율의 합이 40질량% 이상 80질량% 이하이다.
- [0021] (iii) 상기 글래스 조성물은, P_2O_5 , BaO , K_2O , WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Sb_2O_3 및 ZnO 중 1종 이상을 25질량% 이하로 글래스 조성물의 성분으로서 더 함유한다.
- [0022] (iv) 본 발명에 따른 봉착용 글래스 프릿은, 상기한 글래스 조성물을 50체적% 이상 100체적% 이하로 포함하고, 상기 글래스 조성물을 구성하는 산화물 이외로 열팽창 계수 조정용의 산화물 충전재를 0체적% 이상 50체적% 이하로 포함한다.
- [0023] (v) 본 발명에 따른 봉착용 글래스 페이스트는, 상기한 글래스 조성물과, 상기 글래스 조성물을 구성하는 산화물 이외로 열팽창 계수 조정용의 산화물 충전재와, 용제를 포함한다.
- [0024] (vi) 본 발명에 따른 도전성 글래스 페이스트는, 상기한 글래스 조성물과, 금속 입자와, 상기 글래스 조성물을 구성하는 산화물 이외로 금속 입자의 입성장 억제용의 산화물 충전재와, 용제를 포함한다.
- [0025] (vii) 상기 산화물 충전재는, SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrSiO_4 , $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$, 코디어라이트, 멀라이트 및 유크립타이트 중 1종 이상이다.
- [0026] (viii) 상기 용제는, 부틸카르비톨아세테이트 또는 α -테르피네올이며, 수지 바인더로서 니트로셀룰로오스를 더 포함한다.
- [0027] (ix) 상기 금속 입자는, 은, 은 합금, 알루미늄, 알루미늄 합금, 구리 또는 구리 합금이다.
- [0028] (x) 상기 금속 입자는, 평균 입경이 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 이상 $10\text{ }\mu\text{m}$ 이하이며, 구 형상 및/또는 플레이크 형상의 형상을 갖는다.
- [0029] (xi) 상기 금속 입자는, 평균 입경이 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 이상 $3\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 입자군과, 평균 입경이 $5\text{ }\mu\text{m}$ 이상 $10\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 입자군의 혼합물이다.
- [0030] (III) 본 발명의 또 다른 형태는, 무납의 글래스상을 포함하는 봉착부를 갖는 전기 전자 부품으로서, 상기 봉착부는 50체적% 이상 100체적% 이하의 상기 글래스상을 포함하고, 상기 글래스상은, 그 성분을 산화물로 나타내었을 때에 10질량% 이상 60질량% 이하의 Ag_2O 과, 5질량% 이상 65질량% 이하의 V_2O_5 과, 15질량% 이상 50질량% 이하의 TeO_2 을 함유하고, Ag_2O 과 V_2O_5 과 TeO_2 의 합계 함유율이 75질량% 이상인 전기 전자 부품을 제공한다.
- [0031] (IV) 본 발명의 또 다른 형태는, 무납의 글래스상과 금속 입자를 포함하는 전극/배선을 갖는 전기 전자 부품으로서, 상기 전극/배선은 5체적% 이상 30체적% 이하의 상기 글래스상과 70체적% 이상 95체적% 이하의 상기 금속 입자를 포함하고, 상기 금속 입자는, 은, 은 합금, 알루미늄, 알루미늄 합금, 구리 또는 구리 합금이고, 상기 글래스상은, 그 성분을 산화물로 나타내었을 때에 10질량% 이상 60질량% 이하의 Ag_2O 과, 5질량% 이상 65질량% 이하의 V_2O_5 과, 15질량% 이상 50질량% 이하의 TeO_2 을 함유하고, Ag_2O 과 V_2O_5 과 TeO_2 의 합계 함유율이 75질량% 이상인 전기 전자 부품을 제공한다.
- [0032] 본 발명은 상기한 본 발명에 따른 전기 전자 부품 (III), (IV)에 있어서, 이하와 같은 개량이나 변경을 가할 수 있다.
- [0033] (xiii) 상기 전극/배선의 전기 저항률이, $10^{-5}\text{ }\Omega\text{cm}^2$ 미만이다.
- [0034] (xiv) 상기 글래스상 중에서 Ag_2O 함유율이 V_2O_5 함유율의 2.6배 이하이다. 바꾸어 말하면, 상기 글래스상 중에서 Ag_2O 함유율의 V_2O_5 함유율에 대한 비 「 $(\text{Ag}_2\text{O} \text{ 함유율}) / (\text{V}_2\text{O}_5 \text{ 함유율})$ 」 이 2.6 이하이다.
- [0035] (xv) 상기 글래스상 중에서 Ag_2O 함유율과 V_2O_5 함유율의 합이 40질량% 이상 80질량% 이하이다.
- [0036] (xvi) 상기 글래스상은, P_2O_5 , BaO , K_2O , WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Sb_2O_3 및 ZnO 중 1종 이상을 25질량% 이하로 글래스 조성물의 성분으로서 더 함유한다.
- [0037] (xvii) 상기 전기 전자 부품은, 태양 전지 패널, 화상 표시 디바이스, 휴대 정보 단말기, 적층 콘텐서, 수정 진동자, LED, IC 패키지 또는 다층 회로 기판이다.

발명의 효과

[0038]

본 발명에 따르면, 저용접납 클래스의 경우와 동등 이하의 소성 온도에서 연화 유동하고, 또한 양호한 열적 안정성과 화학적 안정성을 겸비하는 무납 클래스 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 상기 무납 클래스 조성물에 대해 산화물 충전재나 금속 입자 등을 첨가 혼합함으로써, 상기 무납 클래스 조성물의 효과를 향수할 수 있는 봉착용 클래스 프릿이나, 봉착용 클래스 페이스트나, 도전성 클래스 페이스트를 제공할 수 있다. 또한, 상기 무납 클래스 조성물을 이용함으로써, 저용접납 클래스의 경우와 동등 이하의 소성 온도에 있어서 봉착이나 전극/배선의 형성이 이루어진 전기 전자 부품(즉, 그린 설계를 배려하면서 제조 비용이 저감된 전기 전자 부품)을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039]

도 1은 본 발명에 있어서의 대표적인 클래스 조성물에 대한 시차 열분석(DTA)의 승온 과정에서 얻어지는 차트의 일례이다.

도 2는 형성한 전극/배선의 전기 저항률과 소성 유지 시간의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 3은 도전성 클래스 페이스트의 소성 과정에 있어서의 구조 변화를 도시한 모식도이다.

도 4는 형성한 전극/배선의 전기 저항률과 클래스 조성물 분말의 배합 비율의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 5는 수정 진동자의 폐기지를 제작하는 공정예를 도시하는 단면 모식도이다.

도 6은 태양 전지 패널의 일례를 도시하는 모식도로, (a)는 수광면의 평면 모식도, (b)는 이면의 평면 모식도, (c)는 (a) 중의 A-A선에 있어서의 단면 모식도이다.

도 7은 이면 전극형 태양 전지 패널의 단면의 일례를 도시하는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040]

이하, 본 발명의 실시 형태에 대해, 도면을 참조하면서 보다 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 여기서 예로 든 실시 형태로 한정되는 일은 없고, 발명의 기술적 사상을 일탈하지 않는 범위에서 적절히 조합이나 개량이 가능하다.

[0041]

(클래스 조성물)

[0042]

무납 클래스 조성물에 있어서, 일반적으로, 특성 온도(클래스 전이점, 굽복점, 연화점 등)를 저온화시키면, 열적·화학적 안정성이 열화되는 문제가 발생한다(예를 들어, 클래스가 결정화되기 쉬워지는, 내습성이 열화된다). 본 발명자들은, 납을 실질적으로 포함하지 않는 클래스 조성물이면서, 저용접납 클래스의 경우와 동등 이하의 소성 온도에서 연화 유동시킬 수 있고(클래스 연화점의 저온화), 양호한 열적 안정성과 양호한 화학적 안정성을 겸비하는 클래스의 조성에 대해 예의 검토하였다. 그 결과, 본 발명자들은, 새로운 클래스 조성물에 있어서, 상기한 요구를 만족시킬 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

[0043]

전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 무납 클래스 조성물은, 주요 성분으로서 Ag_2O [산화은(I)]과 V_2O_5 [오산화이바나듐]과 TeO_2 (이산화텔루륨)을 적어도 함유하는 게이며, Ag_2O 과 V_2O_5 과 TeO_2 의 합계 함유율이 75질량% 이상인 것을 특징으로 한다. 이에 의해, 상기 클래스의 연화점을 320°C 이하로 저온화시킬 수 있다.

[0044]

Ag_2O 성분은, 무납 클래스 조성물의 연화점의 저온화에 기여한다. TeO_2 성분도, 연화점의 저온화에 기여한다. 본 발명에 따른 무납 클래스 조성물의 연화점은, Ag_2O 과 TeO_2 의 함유율에 대략 대응한다. V_2O_5 성분은, 클래스 중의 Ag_2O 성분으로부터의 금속 Ag의 석출을 억제하여, 클래스의 열적 안정성의 향상에 기여한다. 또한, V_2O_5 성분의 첨가에 의해 Ag_2O 성분으로부터의 금속 Ag의 석출이 억제되는 점에서, Ag_2O 성분의 배합량을 증대시키는 것이 가능하게 되어 연화점의 저온화가 조장됨과 함께, 클래스의 화학적 안정성(예를 들어, 내습성)이 향상된다.

[0045]

여기서, 본 발명에 있어서의 클래스 전이점, 굽복점, 연화점, 결정화 온도의 정의에 대해 설명한다. 도 1은 본 발명에 있어서의 대표적인 클래스 조성물에 대한 시차 열분석(DTA)의 승온 과정에서 얻어지는 차트의 일례이다. DTA 측정은, 참조 시료로서 α -알루미나를 사용하고, 대기 중 5°C/min의 승온 속도로 행하였다. 참조 시료 및

측정 시료의 질량은, 각각 650mg으로 하였다. 본 발명에 있어서는, 도 1에 나타낸 바와 같이, 제1 흡열 피크의 개시 온도를 글래스 전이점 T_g (점도=10^{13.3} poise에 상당), 상기 제1 흡열 피크의 피크 온도를 굴복점 T_d (점도=10^{11.0} poise에 상당), 제2 흡열 피크의 피크 온도를 연화점 T_s (점도=10^{7.65} poise에 상당), 제1 발열 피크의 개시 온도를 결정화 온도 T_c 로 정의한다. 또한, 각각의 온도는, 접선법에 의해 구해지는 온도로 한다. 본 명세서에 기재된 각 특성 온도(예를 들어, 연화점 T_s)는 상기한 정의에 기초하는 것이다.

[0046] 보다 구체적인 글래스 조성으로서는, 성분을 산화물로 나타내었을 때에 10~60질량%의 Ag_2O 과, 5~65질량%의 V_2O_5 과, 15~50질량%의 TeO_2 을 함유하고, Ag_2O 과 TeO_2 과 V_2O_5 의 합계 함유율이 75질량% 이상인 것이 바람직하다. 이에 의해, 상기 무납 글래스 조성물의 연화점(DTA에 있어서의 승온 과정의 제2 흡열 피크의 피크 온도)을 320°C 이하로 저온화시킬 수 있음과 함께, 충분한 열적 안정성을 확보할 수 있다.

[0047] 글래스 조성물을 이용한 글래스 프릿이나 글래스 페이스트를 이용하여, 무가압에서의 봉착이나 전극/배선의 형성을 행할 때의 소성 온도는, 통상, 상기 글래스 조성물의 연화점 T_s 보다도 30~50°C 정도 높게 설정된다. 이 때의 소성에 있어서, 글래스 조성물이 결정화되지 않는 것이 바람직하다. 바꾸어 말하면, 봉착이나 전극/배선의 형성을 건전하게 행하기 위해, 글래스 조성물의 열적 안정성의 지표로서는, 연화점 T_s 와 결정화 온도 T_c 의 온도차가 50°C 정도 이상인 것이 바람직하다고 할 수 있다. 또한, 가압 환경하에서 봉착을 행하는 경우의 소성 온도는, 연화점 T_s 정도이어도 된다.

[0048] Ag_2O 의 함유율은, V_2O_5 의 함유율의 2.6배 이하인 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 종래의 저융점 무납 글래스 보다도 양호한 내습성(실용상 충분한 내습성)을 확보할 수 있다. Ag_2O 함유율이 V_2O_5 함유율의 2.6배보다도 커지면, Ag_2O 성분에 의한 글래스의 연화점 T_s 의 저온화 효과가 작아짐과 함께, 글래스가 결정화되기 쉬워진다.

[0049] 또한, Ag_2O 함유율과 V_2O_5 함유율의 합이 40질량% 이상 80질량% 이하인 것은 더욱 바람직하다. 이와 같이 함으로써, 더 높은 내습성을 얻을 수 있다. 상세한 것은 후술한다.

[0050] 또한, 본 발명에 따른 글래스 조성물은, 상기한 조성 외에, P_2O_5 (오산화이인), BaO (산화바륨), K_2O (산화칼륨), WO_3 (삼산화텅스텐), MoO_3 (삼산화몰리브덴), Fe_2O_3 [산화철(III)], MnO_2 (이산화망간), Sb_2O_3 (삼산화안티몬) 및 ZnO (산화아연) 중 1종 이상을 25질량% 이하로 더 함유하고 있어도 된다. 이들 추가적인 산화물은, 본 발명의 글래스의 내습성 향상이나 결정화의 억제에 기여한다.

[0051] (봉착용 글래스 프릿 및 봉착용 글래스 페이스트)

[0052] 본 발명에 따른 봉착용 글래스 프릿은, 상기한 본 발명에 따른 글래스 조성물과, 상기 글래스 조성물을 구성하는 산화물 이외의 산화물 충전재를 포함하는 것이다. 본 발명에 따른 봉착용 글래스 페이스트는, 상기한 본 발명에 따른 글래스 조성물과, 상기 글래스 조성물을 구성하는 산화물 이외의 산화물 충전재와, 용제를 포함하는 것이다. 봉착용 글래스 페이스트는, 수지 바인더를 더 포함하고 있어도 된다. 또한, 봉착용 글래스 프릿 중 및 봉착용 글래스 페이스트 중에서의 글래스 조성물과 산화물 충전재의 배합 비율은, 글래스 조성물이 50~100체적%, 산화물 충전재가 0~50체적%인 것이 바람직하다.

[0053] 산화물 충전재로서는, SiO_2 (실리카), ZrO_2 (지르코니아), Al_2O_3 (α -알루미나), Nb_2O_5 (오산화니오브), $ZrSiO_4$ (지르콘), $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ (인산텅스텐산지르코늄, ZWP), 코디어라이트($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), 멜라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 및 유크립타이트($LiAlSiO_4$) 중 1종 이상이 바람직하게 사용된다. 용제로서는, 부틸카르비톨아세테이트 또는 α -테르피네올이 바람직하게 사용된다. 수지 바인더로서는, 니트로셀룰로오스가 바람직하게 사용된다. 한편, 용제로서 α -테르피네올을 사용하고, 셀룰로오스계의 수지 바인더를 사용하지 않는 봉착용 글래스 페이스트도 바람직하다.

[0054] 본 발명의 봉착용 글래스 프릿이나 봉착용 글래스 페이스트를 사용하여 봉착을 행하는 경우, 피봉착물인 전기 전자 부품의 봉착하는 개소에 대해 상기 글래스 프릿이나 상기 글래스 페이스트를 패딩이나 도포하고, 함유되는 글래스 조성물의 연화점 T_s 보다도 30~50°C 정도 높은 온도에서 소성한다(무가압의 경우). 본 발명의 봉착용 글래스 프릿 및 봉착용 글래스 페이스트는, 함유되는 글래스 조성물의 연화점의 저온화에 의해 소성 온도를 저

온화시키는 것이 가능하게 되고, 그것에 수반하여, 피봉착물과의 바람직하지 않는 화학 반응을 방지할 수 있다. 또한, 피봉착물인 전기 전자 부품에의 여분의 열부하도 저감되므로, 상기 전기 전자 부품의 품질 유지에 공헌할 수 있다.

[0055] (도전성 글래스 페이스트)

본 발명에 따른 도전성 글래스 페이스트는, 전술한 본 발명에 따른 글래스 조성물과, 금속 입자와, 상기 글래스 조성물을 구성하는 산화물 이외의 산화물 충전재와, 용제를 포함하는 것이다. 도전성 글래스 페이스트는, 수지 바인더를 더 포함하고 있어도 된다. 또한, 도전성 글래스 페이스트 중의 고형분(글래스 조성물, 금속 입자, 산화물 충전재)의 배합 비율은, 글래스 조성물이 5~30체적%, 금속 입자가 70~95체적%, 산화물 충전재가 0~20체적%인 것이 바람직하다.

[0057] 산화물 충전재로서는, SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrSiO_4 , $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$, 코디어라이트, 멜라이트 및 유크립타이트 중 1종 이상이 바람직하게 사용된다. 용제로서는, 부틸카르비톨아세테이트 또는 α -테르페네올이 바람직하게 사용된다. 수지 바인더로서는, 니트로셀룰로오스가 바람직하게 사용된다. 한편, 용제로서 α -테르페네올을 사용하고, 셀룰로오스계의 수지 바인더를 사용하지 않는 도전성 글래스 페이스트도 바람직하다.

[0058] 금속 입자로서는, 은, 은 합금(예를 들어, $\text{Ag}-\text{Cu}$ 합금), 알루미늄, 알루미늄 합금(예를 들어, $\text{Al}-\text{Cu}$ 합금, $\text{Al}-\text{Si}$ 합금), 구리 또는 구리 합금(예를 들어, $\text{Cu}-\text{Ag}$ 합금, $\text{Cu}-\text{Al}$ 합금)이 바람직하게 사용된다. 금속 입자는, 평균 입경이 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 이며, 구형상 및/또는 플레이크 형상의 형상을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 금속 입자는, 평균 입경이 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 의 입자군과, 평균 입경이 $5\text{ }\mu\text{m}$ 의 입자군의 혼합물인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 구형상이라 함은, 완전 구체로 한정되는 것은 아니고, 타원 구체나 빗방울체 등의 부분적으로 구형 곡면을 갖는 것을 포함한다. 본 발명에 있어서의 평균 입경은, 레이저 회절/산란식 입도 분포계에서의 측정에 의한 평균 입경(D_50)으로 한다.

[0059] 본 발명의 도전성 글래스 페이스트를 사용하여 전기 전자 부품의 전극/배선을 형성하는 경우, 전기 전자 부품의 기재에 대해 상기 글래스 페이스트를 소정의 패턴에 인쇄하고, 함유되는 글래스 조성물의 연화점 T_s 보다도 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 정도 높은 온도에서 소성한다(무가압의 경우). 또한, 사용하는 금속 입자가 산화되기 쉬운 금속인 경우에, 금속 입자의 산화를 방지하기 위해, 소성 분위기를 불활성 가스로 하는 것이 바람직하다.

[0060] 본 발명의 도전성 글래스 페이스트는, 함유되는 글래스 조성물의 연화점의 저온화에 의해 소성 온도를 저온화시키는 것이 가능하게 되고, 그것에 수반하여, 함유되는 금속 입자와의 바람직하지 않는 화학 반응(금속 입자의 산화도 포함함)이나 기재와의 바람직하지 않는 화학 반응을 방지할 수 있다. 그 결과, 본 발명의 도전성 글래스 페이스트를 사용하여 형성한 전극/배선은, $10^{-5}\text{ }\Omega\text{cm}$ 미만($10^{-6}\text{ }\Omega\text{cm}$ 오더)이라고 하는 매우 낮은 전기 저항률을 달성할 수 있다. 또한, 전기 전자 부품에의 여분의 열부하도 저감되므로, 상기 전기 전자 부품의 품질 유지에 공헌할 수 있다.

[0061] (전기 전자 부품)

[0062] 본 발명에 따른 전기 전자 부품은, 전술한 본 발명에 따른 글래스 페이스트로 봉착된 봉착부 및/또는 형성된 전극/배선을 갖는 한 특별한 한정은 없다. 적합한 사례로서는, 태양 전지 패널, 화상 표시 디바이스(예를 들어, 플라즈마 디스플레이 패널, 액정 디스플레이 패널, 유기 EL 디스플레이 패널), 휴대 정보 단말기(예를 들어, 휴대 전화, 스마트폰, 태블릿 PC), 적층 콘덴서, 수정 진동자, LED, IC 패키지 및 다층 회로 기판을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서의 전극/배선은, 다이본드($\text{Au}-\text{Sn}$ 합금 땜납 등의 대체)로서의 이용을 포함하는 것으로 한다.

[0063] 실시예

[0064] 이하, 본 발명을 구체적인 실시예에 기초하여 보다 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 여기서 예로 든 실시예로 한정되지 않고, 그 베리에이션을 포함한다.

[0065] [실시예 1]

[0066] 본 실시예에 있어서는, 다양한 조성을 갖는 글래스 조성물을 제작하고, 상기 글래스 조성물의 연화점과 내습성을 조사하였다.

[0067] (글래스 조성물의 제작)

[0068] 후술하는 표 1~표 4에 나타내는 조성을 갖는 글래스 조성물(AVT-01~83, PBS-01~04, BBZ-01, VBZ-01)을 제작하였다. 표 중의 조성은, 각 성분의 산화물 환산에 있어서의 질량 비율로 표시되어 있다. 출발 원료로서는, (주)고순도 화학 연구소제의 산화물 분말(순도 99.9%)을 사용하였다. 일부 시료에 있어서는, Ba원 및 P원으로서 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ [인산바륨, 라사공업(주)제]을 사용하였다.

[0069] 표에 나타낸 질량비로 각 출발 원료 분말을 혼합하고, 백금 도가니에 넣었다. 원료 중의 Ag_2O 의 비율이 40질량% 이상인 경우에는 알루미나 도가니를 사용하였다. 혼합 시에는, 원료 분말에의 여분의 흡습을 피하는 것을 고려하여, 금속제 스푼을 사용하여, 도가니 내에서 혼합하였다.

[0070] 원료 혼합 분말이 들어간 도가니를 글래스 용융로 내에 설치하고, 가열·융해하였다. $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 승온하고, 설정 온도($700\sim900^\circ\text{C}$)에서 융해되어 있는 글래스를 교반하면서 1시간 유지하였다. 그 후, 도가니를 글래스 용융로로부터 취출하고, 미리 150°C 로 가열해 둔 흑연 주형에 글래스를 주입하였다. 이어서, 주입된 글래스를, 미리 변형 교정 온도로 가열해 둔 변형 교정 노로 이동시키고, 1시간 유지에 의해 변형을 제거한 후, $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 실온까지 냉각하였다. 실온까지 냉각한 글래스를 분쇄하고, 표에 나타낸 조성을 갖는 글래스 조성물의 분말을 제작하였다.

표 1

글래스 조성물의 명목 성분(제1)

글래스 조성물	글래스 조성물의 명목 성분(질량%)							$\text{Ag}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$
	Ag_2O	V_2O_5	TeO_2	P_2O_5	그 외 (산화물명)	$\text{Ag}_2\text{O}+\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Ag}_2\text{O}+\text{TeO}_2$	
AVT-01	20	40	25	15	-	85	60	0.50
AVT-02	20	40	15	25	-	75	60	0.50
AVT-03	20	30	40	10	-	90	50	0.67
AVT-04	20	30	25	25	-	75	50	0.67
AVT-05	25	30	20	25	-	75	55	0.83
AVT-06	25	35	40	0	-	100	60	0.71
AVT-07	25	30	40	5	-	95	55	0.83
AVT-08	25	25	25	25	-	75	50	1.0
AVT-09	30	25	20	25	-	75	55	1.2
AVT-10	30	25	45	0	-	100	55	1.2
AVT-11	30	20	40	10	-	90	50	1.5
AVT-12	35	20	20	25	-	75	55	1.8
AVT-13	35	15	25	25	-	75	50	2.3
AVT-14	35	25	40	0	-	100	60	1.4
AVT-15	35	20	40	5	-	95	55	1.8
AVT-16	35	25	15	25	-	75	60	1.4
AVT-17	40	20	15	25	-	75	60	2.0
AVT-18	40	20	20	20	-	80	60	2.0
AVT-19	20	35	35	5	5 (K_2O)	90	55	0.57
AVT-20	25	20	40	10	5 (K_2O)	85	45	1.3
AVT-21	25	25	35	5	10 (K_2O)	85	50	1.0
AVT-22	30	25	25	0	20 (K_2O)	80	55	1.2
AVT-23	20	25	40	10	5 (WO_3)	85	45	0.80
AVT-24	25	30	35	5	5 (MoO_3)	90	55	0.83
AVT-25	30	20	35	5	10 (WO_3)	85	50	1.5
AVT-26	20	25	35	10	10 (Fe_2O_3)	80	45	0.80
AVT-27	25	25	35	5	10 (MnO)	85	50	1.0
AVT-28	30	15	35	10	10 (ZnO)	80	45	2.0
AVT-29	30	15	30	5	20 (Fe_2O_3)	75	45	2.0
AVT-30	25	15	40	10	10 (MoO_3)	80	40	1.7
AVT-31	20	60	20	-	-	100	80	0.33
AVT-32	20	20	45	-	15 (Fe_2O_3)	85	40	1.0
AVT-33	15	45	40	0	-	100	60	0.33
AVT-34	15	40	25	10	10 (BaO)	80	55	0.38
AVT-35	10	45	40	5	-	95	50	0.22

표 2

글래스 조성물의 명목 성분(제2)

글래스 조성물	글래스 조성물의 명목 성분(질량%)							Ag ₂ O/ V ₂ O ₅
	Ag ₂ O	V ₂ O ₅	TeO ₂	P ₂ O ₅	그 외 (산화물명)	Ag ₂ O+ V ₂ O ₅ + TeO ₂	Ag ₂ O+ V ₂ O ₅	
AVT-36	10	35	30	25	-	75	45	0.29
AVT-37	10	35	40	15	-	85	45	0.29
AVT-38	10	45	35	10	-	90	55	0.22
AVT-39	15	30	40	10	5 (K ₂ O)	85	45	0.50
AVT-40	10	60	30	-	-	100	70	0.17
AVT-41	15	55	30	-	-	100	70	0.27
AVT-42	10	65	25	-	-	100	75	0.15
AVT-43	10	20	45	10	15 (Fe ₂ O ₃)	75	30	0.50
AVT-44	15	10	50	-	15 (WO ₃) 10 (Fe ₂ O ₃)	75	25	1.5
AVT-45	40	5	30	5	20 (ZnO)	75	45	8.0
AVT-46	55	5	30	5	5 (Fe ₂ O ₃)	90	60	11
AVT-47	40	15	20	25	-	75	55	2.7
AVT-48	40	15	40	5	-	95	55	2.7
AVT-49	40	10	40	10	-	90	50	4.0
AVT-50	45	10	40	5	-	95	55	4.5
AVT-51	45	10	30	15	-	85	50	4.5
AVT-52	45	15	15	25	-	75	60	3.0
AVT-53	45	5	25	25	-	75	50	9.0
AVT-54	50	5	45	0	-	100	55	10
AVT-55	50	5	30	15	-	85	50	10
AVT-56	50	5	20	25	-	75	55	10
AVT-57	50	10	20	20	-	80	60	5.0
AVT-58	55	5	35	5	-	95	60	11
AVT-59	55	5	30	10	-	90	60	11
AVT-60	55	5	15	25	-	75	60	11
AVT-61	53	5	20	22	-	78	58	11
AVT-62	60	5	30	5	-	95	65	12
AVT-63	60	5	20	15	-	85	65	12
AVT-64	60	5	15	20	-	80	55	12
AVT-65	58	5	15	22	-	78	63	12
AVT-66	35	5	35	5	20 (K ₂ O)	75	40	7.0
AVT-67	50	5	30	5	10 (MoO ₃)	85	55	10
AVT-68	7	48	20	15	10 (BaO)	75	55	0.15
AVT-69	9	46	25	15	5 (BaO)	80	55	0.20
AVT-70	65	5	30	0	-	100	70	13

[0072]

표 3

글래스 조성물의 명목 성분(제3)

글래스 조성물	글래스 조성물의 명목 성분(질량%)							Ag ₂ O/ V ₂ O ₅
	Ag ₂ O	V ₂ O ₅	TeO ₂	P ₂ O ₅	그 외 (산화물명)	Ag ₂ O+ V ₂ O ₅ + TeO ₂	Ag ₂ O+ V ₂ O ₅	
AVT-71	70	5	10	15	-	85	75	14.0
AVT-72	70	0	20	10	-	90	70	-
AVT-73	5	50	45	0	-	100	55	0.10
AVT-74	0	55	35	10	-	90	55	0.0
AVT-75	10	70	20	-	-	100	80	0.14
AVT-76	35	5	20	20	20 (WO ₃)	60	40	7.0
AVT-77	40	0	30	5	25 (WO ₃)	70	40	-
AVT-78	30	15	20	15	20 (MnO)	65	45	2.0
AVT-79	65	0	0	35	-	65	65	-
AVT-80	10	45	10	35	-	65	55	0.22
AVT-81	0	55	10	35	-	65	55	0.0
AVT-82	30	15	20	25	-	65	45	2.0
AVT-83	5	50	0	45	-	55	55	0.10

[0073]

표 4

글래스 조성물의 명목 성분(제4)

글래스 조성물	글래스 조성물의 명목 성분(질량%)							
	PbO	Bi ₂ O ₃	V ₂ O ₅	B ₂ O ₃	BaO	ZnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
PBS-01	78	5	-	11	-	5	1	-
PBS-02	81	3	-	13	-	1	2	-
PBS-03	80	3	-	12	-	3	2	-
PBS-04	85	-	-	13	-	-	1	1
BBZ-01	-	67	-	7	15	8	-	3
VBZ-01	-	-	50	-	35	15	-	-

[0074]

[0075] (글래스 페이스트의 제작)

상술한 바와 같이 하여 제작한 글래스 조성물 분말(평균 입경 $3.0\mu\text{m}$ 이하)과 수지 바인더와 용제를 혼합하여 글래스 페이스트를 제작하였다. 수지 바인더로서는 니트로셀룰로오스를 사용하고, 용제로서는 부틸카르비톨아세테이트를 사용하였다. 또한, 본 실시예에서의 글래스 페이스트는, 내습성의 평가를 목적으로 하는 점에서, 글래스 조성물을 구성하는 산화물 이외의 산화물 충전재를 혼합시키지 않았다.

[0077] (연화점의 평가)

상기에서 얻어진 각 글래스 조성물 분말에 대해, 시차 열분석(DTA)에 의해 연화점 T_s 를 측정하였다. DTA 측정은, 참조 시료(α -알루미나) 및 측정 시료의 질량을 각각 650mg으로 하고, 대기 중 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 행하고, 제2 흡열 피크의 피크 온도를 연화점 T_s 로서 구하였다(도 1 참조). 결과를 표 5~표 8에 병기한다.

[0079] (내습성의 평가)

상기에서 제작한 글래스 페이스트를 사용하여, 실리콘(Si) 기판 상에 인쇄법에 의해 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 형상으로 도포하였다. 150°C 에서 건조시킨 후의 도포 두께는, 약 $20\mu\text{m}$ 이었다. 건조시킨 도포 시료를 전기로 내에 설치하고, 포함되는 글래스 조성물의 연화점보다도 약 50°C 높은 온도에서 5분간 유지하는 대기 중 열처리를 행하였다.

이어서, 각 시료에 대해, 이하의 2종류의 내습성 시험을 행하였다. (A) 온도 85°C , 상대 습도 85%의 환경에서 1000시간 유지하는 시험(고온 고습 보존 시험)을 실시하였다. (B) 온도 120°C , 상대 습도 100%, 압력 202kPa의 환경에서 50시간 유지하는 시험(포화형 프레셔 쿠커 시험:PCT)을 실시하였다. 각 내습성 시험 후의 시료 외관을 육안으로 관찰하여, 내습성을 평가하였다. 연화 유동한 글래스 시료의 외관에 변화가 보이지 않았던 것을 「합격」이라고 하고, 실투·부식·기판으로부터의 박리 등의 변화가 인지된 것을 「불합격」이라고 평가하였다. 결과를 표 5~표 8에 병기한다.

표 5

글래스 조성물의 연화점, 내습성(제1)

글래스 조성물	연화점 (°C)	내습성	
		고온 고습 보존 시험	PCT
AVT-01	320	합격	합격
AVT-02	313	합격	합격
AVT-03	287	합격	합격
AVT-04	320	합격	합격
AVT-05	319	합격	합격
AVT-06	286	합격	합격
AVT-07	275	합격	합격
AVT-08	320	합격	합격
AVT-09	316	합격	합격
AVT-10	277	합격	합격
AVT-11	281	합격	합격
AVT-12	318	합격	합격
AVT-13	307	합격	합격
AVT-14	270	합격	합격
AVT-15	275	합격	합격
AVT-16	319	합격	합격
AVT-17	315	합격	합격
AVT-18	286	합격	합격
AVT-19	295	합격	합격
AVT-20	284	합격	합격
AVT-21	275	합격	합격
AVT-22	268	합격	합격
AVT-23	305	합격	합격
AVT-24	300	합격	합격
AVT-25	295	합격	합격
AVT-26	296	합격	합격
AVT-27	301	합격	합격
AVT-28	320	합격	합격
AVT-29	285	합격	합격
AVT-30	312	합격	합격
AVT-31	320	합격	합격
AVT-32	275	합격	합격
AVT-33	302	합격	불합격
AVT-34	320	합격	불합격
AVT-35	299	합격	불합격

[0082]

표 6

글래스 조성물의 연화점, 내습성(제2)

글래스 조성물	연화점 (°C)	내습성	
		고온 고습 보존 시험	PCT
AVT-36	320	합격	불합격
AVT-37	307	합격	불합격
AVT-38	314	합격	불합격
AVT-39	292	합격	불합격
AVT-40	319	합격	불합격
AVT-41	319	합격	불합격
AVT-42	320	합격	불합격
AVT-43	295	합격	불합격
AVT-44	315	합격	불합격
AVT-45	286	불합격	불합격
AVT-46	268	불합격	불합격
AVT-47	310	불합격	불합격
AVT-48	275	불합격	불합격
AVT-49	277	불합격	불합격
AVT-50	268	불합격	불합격
AVT-51	272	불합격	불합격
AVT-52	313	불합격	불합격
AVT-53	291	불합격	불합격
AVT-54	265	불합격	불합격
AVT-55	274	불합격	불합격
AVT-56	294	불합격	불합격
AVT-57	283	불합격	불합격
AVT-58	275	불합격	불합격
AVT-59	280	불합격	불합격
AVT-60	297	불합격	불합격
AVT-61	286	불합격	불합격
AVT-62	271	불합격	불합격
AVT-63	270	불합격	불합격
AVT-64	285	불합격	불합격
AVT-65	289	불합격	불합격
AVT-66	270	불합격	불합격
AVT-67	268	불합격	불합격
AVT-68	320	합격	불합격
AVT-69	317	합격	불합격
AVT-70	256	불합격	불합격

[0083]

표 7

글래스 조성물의 연화점, 내습성(제3)

글래스 조성물	연화점 (°C)	내습성	
		고온 고습 보존 시험	PCT
AVT-71	294	불합격	불합격
AVT-72	274	불합격	불합격
AVT-73	307	불합격	불합격
AVT-74	319	불합격	불합격
AVT-75	300	불합격	불합격
AVT-76	335	합격	불합격
AVT-77	373	합격	불합격
AVT-78	325	합격	합격
AVT-79	350	불합격	불합격
AVT-80	388	불합격	불합격
AVT-81	404	불합격	불합격
AVT-82	337	합격	합격
AVT-83	425	불합격	불합격

[0084]

표 8

글래스 조성물의 연화점, 내습성(제4)

글래스 조성물	연화점 (°C)	내습성	
		고온 고습 보존 시험	PCT
PBS-01	370	불합격	-
PBS-02	388	불합격	-
PBS-03	382	불합격	-
PBS-04	374	불합격	-
BBZ-01	392	불합격	-
VBZ-01	391	불합격	-

[0085]

표 1~표 8에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 AVT-01~75(성분을 산화물로 나타내었을 때에 Ag_2O 과 V_2O_5 과 TeO_2 을 적어도 함유하고, Ag_2O 과 V_2O_5 과 TeO_2 의 합계 함유율이 75질량% 이상인 무납 글래스 조성물)는 DTA 평가의 결과, 연화점이 320°C 이하인 것이 확인되었다. 또한, AVT-68~75는 DTA 측정에 있어서 제2 흡열 피크가 종료된 직후에 결정화에 수반되는 발열 피크가 관찰되었지만, 가압 환경하에서의 봉착에 이용하는 것이라면 충분히 가능하다고 생각되었다.

[0087]

AVT-01~67(성분을 산화물로 나타내었을 때에 10~60질량%의 Ag_2O 과 5~65질량%의 V_2O_5 과 15~50질량%의 TeO_2 을 함유하고, Ag_2O 과 V_2O_5 과 TeO_2 의 합계 함유율이 75질량% 이상인 무납 글래스 조성물)은 320°C 이하의 연화점을 가짐과 함께, 충분한 열적 안정성을 갖는 것이 확인되었다.

[0088]

상기 조성 범위 중에서, AVT-01~44(Ag_2O 함유율이 V_2O_5 함유율의 2.6배 이하인 무납 글래스 조성물)는 상기한 특성 외에 양호한 내습성을 나타내며, 고온 고습 보존 시험(온도 85°C, 상대 습도 85%, 1000시간 유지)을 실시해도, 표면 상태에 변화는 없었다.

[0089]

또한, 상기 조성 범위 중에서도 특히, AVT-01~29(Ag_2O 함유율과 V_2O_5 함유율의 합이 40질량% 이상 80질량% 이하인 무납 글래스 조성물)는 상기한 특성 외에 내습성이 더욱 양호하여, 포화형 프레셔 쿠커 시험(온도 120°C, 상대 습도 100%, 압력 202kPa, 50시간 유지)을 실시해도, 표면 상태에 변화는 없었다.

[0090]

한편, 본 발명의 규정을 벗어나는 글래스 조성물인 AVT76~83은, 「연화점이 320°C 초과」 이었다. 종래의 저용점 납 글래스 조성물인 PBS-01~PBS-04는, 본 발명의 정의에 의한 연화점이 370°C 초과로 높고, 내습성도 불합격이었다. 또한, 종래의 무납 글래스 조성물인 BBZ-01 및 VBZ-01은, 본 발명의 정의에 의한 연화점이 390°C 초과이며, 내습성도 불합격이었다.

[0091]

[실시예 2]

[0092]

본 실시예에 있어서는, 실시예 1에서 준비한 글래스 조성물을 사용하여 도전성 글래스 페이스트를 제작하고, 상기 도전성 글래스 페이스트를 사용하여 형성한 전극/배선의 전기 저항률 및 각종 기판과의 밀착성을 조사하였다.

[0093]

(도전성 글래스 페이스트의 제작)

[0094]

실시예 1에서 준비한 글래스 조성물 분말(시료명 AVT-01~83, PBS-01~04, BBZ-01, VBZ-01, 평균 입경 $3.0\mu\text{m}$ 이하)과, 은 입자와, 수지 바인더와, 용제를 혼합하여 도전성 글래스 페이스트를 제작하였다. 은 입자로서는 후쿠다 금속박분 공업(주)제의 AGC-103(구 형상 입자, 평균 입경 $1.4\mu\text{m}$)을 사용하고, 수지 바인더로서는 니트로셀룰로오스를 사용하고, 용제로서는 부틸카르비톨아세테이트를 사용하였다. 도전성 글래스 페이스트 중의 글래스 조성물 분말의 함유율은, 은 입자에 대해 10체적%로 하였다. 또한, 페이스트 중의 고형분(은 입자, 글래스 조성물 분말)의 함유율은 80~85질량%로 하였다. 또한, 본 실시예에서의 도전성 글래스 페이스트는, 기판과의 밀착성(글래스 조성물의 연화 유동성)을 관찰하기 위해, 글래스 조성물을 구성하는 산화물을 이외의 산화물 충전재를 혼합시키지 않았다.

[0095]

(전극/배선의 형성)

[0096]

상술에서 준비한 도전성 글래스 페이스트를 사용하여, 실리콘 기판(Si 기판) 상에 인쇄법에 의해 $1\text{mm} \times 20\text{mm}$ 의 패턴 10개를 도포하였다. 150°C에서 건조시킨 후의 도포 두께는 약 $20\mu\text{m}$ 이었다. 건조시킨 샘플을 전기로에 설치하고, 대기 중 300°C, 320°C 및 350°C에서 각각 5분간 유지하는 열처리를 실시하고, 전극/배선을 형성하였다. 또한, 상기와 동일한 방법에 의해, 알루미늄 기판(Al 기판, A1050), 스테인리스 기판(SUS 기판, SUS304), 알루미나 기판(Al₂O₃ 기판) 및 폴리아미드 기판(PI 기판, 80mm \times 300mm \times 0.085mm, 연속 사용 가능 온도 420°C) 상에 각각 전극/배선을 형성하였다.

[0097]

(전기 저항률의 평가)

[0098]

Si 기판 상에 형성한 전극/배선에 대해, 4단자법에 의해 전기 저항률을 측정하였다. 측정된 전기 저항률(평균)이 $1\sim5 \times 10^{-6}\Omega\text{cm}$ 이었던 것을 「우수」라고 하고, $5\sim10 \times 10^{-6}\Omega\text{cm}$ 이었던 것을 「합격」이라고 하고, $10^{-5}\Omega\text{cm}$ 오더(정도)이었던 것을 「통상」(종래 기술과 동등한 의미)이라고 하고, $10^{-4}\Omega\text{cm}$ 오더 이상이었던 것을 「불합격」이라고 평가하였다. 결과를 표 9~표 12에 나타내었다.

[0099]

(밀착성의 평가)

[0100]

밀착성의 평가는, 필링 테스트에 의해 행하였다. 각 기판 상에 형성한 전극/배선에 필링 테이프를 부착하고, 상기 테이프를 박리하였을 때에 전극/배선이 기판으로부터 박리되지 않고 단선되지 않았던 것을 「합격」이라고 하고, 전극/배선에 박리 및/또는 단선이 발생한 것을 「불합격」이라고 평가하였다. 결과를 표 9~표 12에 병기한다. 또한, 표 중에 있어서, 합격한 시료에 대해서는, 3종류의 소성 온도(300°C, 320°C, 350°C) 중, 합격한 가장 낮은 온도를 표기하고, 350°C 소성에 있어서도 불합격인 시료에 대해서는 「불합격」이라고 표기하였다.

표 9

형성한 전극/배선의 전기 저항률 및 기판과의 밀착성(제1)

클래스 조성물	전기 저항률(Ωcm)			기판과의 밀착성 (Si 기판, Al 기판, SUS 기판, Al ₂ O ₃ 기판, PI 기판)
	300°C	320°C	350°C	
AVT-01	불합격	통상	합격	350°C
AVT-02	불합격	통상	우수	350°C
AVT-03	우수	우수	우수	300°C
AVT-04	불합격	통상	우수	350°C
AVT-05	불합격	통상	우수	350°C
AVT-06	우수	우수	우수	300°C
AVT-07	우수	우수	합격	300°C
AVT-08	불합격	불합격	우수	350°C
AVT-09	불합격	통상	합격	350°C
AVT-10	우수	우수	합격	300°C
AVT-11	우수	우수	우수	300°C
AVT-12	불합격	통상	우수	350°C
AVT-13	불합격	합격	우수	320°C
AVT-14	우수	우수	우수	300°C
AVT-15	우수	우수	합격	300°C
AVT-16	불합격	불합격	합격	350°C
AVT-17	불합격	통상	우수	350°C
AVT-18	우수	우수	우수	300°C
AVT-19	불합격	우수	우수	320°C
AVT-20	우수	우수	우수	300°C
AVT-21	우수	우수	통상	300°C
AVT-22	우수	우수	통상	300°C
AVT-23	불합격	합격	우수	320°C
AVT-24	불합격	합격	우수	320°C
AVT-25	통상	우수	우수	320°C
AVT-26	통상	합격	우수	320°C
AVT-27	불합격	합격	우수	320°C
AVT-28	불합격	불합격	합격	350°C
AVT-29	우수	우수	우수	300°C
AVT-30	불합격	합격	합격	320°C
AVT-31	불합격	불합격	합격	350°C
AVT-32	우수	우수	통상	300°C
AVT-33	불합격	우수	우수	320°C
AVT-34	불합격	통상	우수	350°C
AVT-35	불합격	우수	우수	320°C

[0101]

표 10

형성한 전극/배선의 전기 저항률 및 기판파의 밀착성(제2)

클래스 조성물	전기 저항률(Ωcm)			기판파의 밀착성 (Si 기판, Al 기판, SUS 기판, Al ₂ O ₃ 기판, PI 기판)
	300°C	320°C	350°C	
AVT-36	불합격	통상	합격	350°C
AVT-37	불합격	합격	합격	320°C
AVT-38	불합격	통상	우수	350°C
AVT-39	통상	합격	우수	320°C
AVT-40	불합격	불합격	합격	350°C
AVT-41	불합격	불합격	합격	350°C
AVT-42	불합격	불합격	통상	350°C
AVT-43	불합격	합격	통상	320°C
AVT-44	불합격	통상	통상	350°C
AVT-45	우수	우수	우수	300°C
AVT-46	우수	우수	통상	300°C
AVT-47	불합격	합격	우수	320°C
AVT-48	우수	우수	합격	300°C
AVT-49	우수	우수	합격	300°C
AVT-50	우수	우수	통상	300°C
AVT-51	우수	우수	우수	300°C
AVT-52	불합격	통상	우수	350°C
AVT-53	통상	우수	우수	320°C
AVT-54	우수	우수	통상	300°C
AVT-55	우수	우수	우수	320°C
AVT-56	통상	우수	우수	300°C
AVT-57	우수	우수	우수	300°C
AVT-58	우수	우수	통상	300°C
AVT-59	우수	우수	우수	300°C
AVT-60	통상	우수	우수	320°C
AVT-61	우수	우수	우수	300°C
AVT-62	우수	우수	통상	300°C
AVT-63	우수	우수	합격	300°C
AVT-64	우수	우수	우수	300°C
AVT-65	우수	우수	우수	300°C
AVT-66	우수	우수	통상	300°C
AVT-67	우수	우수	통상	300°C
AVT-68	불합격	불합격	통상	불합격
AVT-69	불합격	불합격	통상	불합격
AVT-70	불합격	불합격	불합격	불합격

[0102]

표 11

형성한 전극/배선의 전기 저항률 및 기판파의 밀착성(제3)

클래스 조성물	전기 저항률(Ωcm)			기판파의 밀착성 (Si 기판, Al 기판, SUS 기판, Al ₂ O ₃ 기판, PI 기판)
	300°C	320°C	350°C	
AVT-71	불합격	불합격	불합격	불합격
AVT-72	불합격	불합격	불합격	불합격
AVT-73	불합격	불합격	불합격	불합격
AVT-74	불합격	불합격	통상	불합격
AVT-75	불합격	불합격	불합격	불합격
AVT-76	불합격	불합격	통상	불합격
AVT-77	불합격	불합격	불합격	불합격
AVT-78	불합격	통상	우수	350°C
AVT-79	불합격	불합격	불합격	불합격
AVT-80	불합격	불합격	불합격	불합격
AVT-81	불합격	불합격	불합격	불합격
AVT-82	불합격	합격	우수	320°C
AVT-83	불합격	불합격	불합격	불합격

[0103]

표 12

형성한 전극/배선의 전기 저항률 및 기판과의 밀착성(제4)

글래스 조성물	전기 저항률 (Ωcm)			기판과의 밀착성 (Si 기판, Al 기판, SUS 기판, Al_2O_3 기판, PI 기판)
	300°C	320°C	350°C	
PBS-01	불합격	불합격	불합격	불합격
PBS-02	불합격	불합격	불합격	불합격
PBS-03	불합격	불합격	불합격	불합격
PBS-04	불합격	불합격	불합격	불합격
BBZ-01	불합격	불합격	불합격	불합격
VBZ-01	불합격	불합격	불합격	불합격

[0104]

표 9~표 12에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 글래스 조성물을 사용한 도전성 글래스 페이스트는, 글래스 조성물의 연화점이 종래보다도 낮은(종래보다도 저온에서 연화 유동하는) 점에서 종래보다도 저온 소성으로 전극/배선의 형성이 가능하였다. 또한, 저온 소성이 가능한 점에서, 글래스 조성물과 금속 입자의 바람직하지 않은 화학 반응을 한층 더 억제할 수 있으므로, 액상을 개재한 금속 입자끼리의 소결이 촉진되어 $10^{-5}\Omega\text{cm}$ 미만 ($10^{-6}\Omega\text{cm}$ 오더)이라고 하는 매우 낮은 전기 저항률을 갖는 전극/배선이 실현되었다. 바꾸어 말하면, 본 발명에 따른 글래스 조성물 및 그것을 이용한 글래스 페이스트는, 사용에 있어서의 화학적 안정성이 높다고 할 수 있다.

[0105]

본 발명에 따른 도전성 글래스 페이스트는, 전극/배선을 형성하는 기재로서 실리콘 외에, 금속(예를 들어, 알루미늄이나 스테인리스강), 산화물(예를 들어, 알루미나), 내열성 수지(예를 들어, 폴리이미드)에 대해 양호한 밀착성을 나타내며, 폭넓은 종류의 기재가 적응 가능한 것을 실증하였다. 상세하게 보면, 함유되는 글래스 조성물의 연화점보다도 십수°C 높은 소성 온도에서 충분한 밀착성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0106]

연화점이 낮은(280°C 미만) 글래스 조성물을 사용한 도전성 글래스 페이스트의 일부에서는, 상기 글래스 조성물의 결정화 온도가 350°C 이하인 경우, 350°C의 소성에서 전극/배선 중의 글래스상이 결정화되기 시작하므로, 밀착성과 전기 저항률이 열화되는 경향이 보였다. 단, 그 경우에 있어서도, 300~320°C의 소성에 있어서는 양호한 밀착성과 낮은 전기 저항률이 얻어졌다.

[0107]

한편, 본 발명의 규정을 벗어나는 글래스 조성물(AVT-76~83), 종래의 저용점남 글래스 조성물(PBS-01~PBS-04) 및 종래의 무납 글래스 조성물(BBZ-01, VBZ-01)을 사용한 도전성 글래스 페이스트는, 350°C까지의 소성 온도의 조건하에서는, 전극/배선의 전기 저항률 및/또는 각종 기판과의 밀착성이 있어서 불합격이었다. 이것은, 글래스 조성물의 연화점이 높거나 유동성이 뒤떨어졌기 때문이라고 생각된다.

[0108]

또한, 상기에서는, 금속 입자로서 순은 입자를 사용하여 실험을 행하였지만, 그 이외에도 은 합금 입자, 알루미늄 입자, 알루미늄 합금 입자, 구리 입자 및 구리 합금 입자를 사용한 경우에도(일부는 아르곤 가스 분위기 중에서 소성), 동일한 결과가 얻어지는 것을 별도 확인하였다.

[0109]

[실시예 3]

본 실시예에 있어서는, 본 발명에 따른 글래스 페이스트에 사용하는 데에 적합한 수지 바인더에 대해 검토하였다. 구체적으로는, 글래스 조성물 및 수지 바인더가 상이한 도전성 글래스 페이스트를 제작하고, 소성 후의 전극/배선의 전기 저항률에 미치는 영향을 조사하였다.

[0110]

(도전성 글래스 페이스트의 제작)

[0111]

실시예 2와 동일한 수순에 의해 도전성 글래스 페이스트를 제작하였다. 글래스 조성물 분말(평균 입경 $3.0\mu\text{m}$ 이하)로서는 AVT-17($T_s=315^\circ\text{C}$)과 AVT-18($T_s=286^\circ\text{C}$)을 사용하고, 은 입자로서는 후쿠다 금속박분 공업(주)제의 AGC-103(구 형상 입자, 평균 입경 $1.4\mu\text{m}$)을 사용하고, 용제로서는 부틸카르비톨아세테이트를 사용하였다. 수지 바인더로서는 에틸셀룰로오스(EC)와 니트로셀룰로오스(NC)를 사용하였다. 도전성 글래스 페이스트 중의 글래스 조성물 분말의 함유율은, 은 입자에 대해 10체적%로 하였다. 또한, 페이스트 중의 고형분(은 입자, 글래스 조성물 분말)의 함유율은 80~85질량%로 하였다. 또한, 본 실시예에서 사용하는 도전성 글래스 페이스트도, 글래스 조성물을 구성하는 산화물 이외의 산화물 충전재를 혼합시키지 않았다.

[0114] (전극/배선의 형성)

[0115] 상술에서 준비한 도전성 글래스 페이스트를 사용하여, 실시예 2와 마찬가지로, Si 기판상에 인쇄법에 의해 $1\text{mm} \times 20\text{mm}$ 의 패턴 10개를 도포하였다. 150°C 에서 건조시킨 후의 도포 두께는 약 $20\mu\text{m}$ 이었다. 건조시킨 샘플을 전기로에 설치하고, 대기 중 300°C 또는 350°C 의 열처리를 실시하고, 전극/배선을 형성하였다. 이때, 소성 유지 시간을 다양하게 변경하였다.

[0116] (전기 저항률의 평가)

[0117] Si 기판 상에 형성한 전극/배선에 대해 4단자법에 의해 평균 전기 저항률을 측정하였다. 도 2는 형성한 전극/배선의 전기 저항률과 소성 유지 시간의 관계를 나타내는 그래프이다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 수지 바인더로서 에틸셀룰로오스(EC)를 사용한 도전성 글래스 페이스트(AVT-17)로 형성한 전극/배선은, 소성 유지 시간의 증대에 수반하여 전기 저항률이 저하되어 갔다. 바꾸어 말하면, 소성 시간이 짧으면 전기 저항률이 높다. 이것은, 본 실시예의 소성 온도(350°C)에서는, 에틸셀룰로오스를 빠르게 연소 분해시킬 수 없어, 일부가 잔류되었기 때문이라고 생각되었다.

[0118] 한편, 수지 바인더로서 니트로셀룰로오스(NC)를 사용한 도전성 글래스 페이스트(AVT-17, AVT-18)로 형성한 전극/배선은, 어느 소성 온도(350°C , 300°C)에 있어서도 소성 유지 시간에 대해 전기 저항률의 변동이 거의 없었다. 이것은, 니트로셀룰로오스(NC)의 수지 바인더가 본 실시예의 소성 온도에서 빠르게 연소 분해되었기 때문이라고 생각되었다.

[0119] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 글래스 조성물 및 그것을 이용한 글래스 페이스트는, 종래보다도 낮은 온도에서의 소성이 가능하다. 그로 인해, 글래스 페이스트에 사용하는 수지 바인더나 용매에 있어서도, 종래보다도 낮은 온도에서 연소 분해되는 것을 선택하는 것이 중요하다. 본 발명에 있어서, 글래스 페이스트에 사용하는 수지 바인더나 용매는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 300°C 정도 이하의 온도에서 소실되는 셀룰로오스계 바인더(예를 들어, 니트로셀룰로오스)나 태르펜계의 고점도 용매(예를 들어, α -테르페네올) 등을 적절하게 사용할 수 있다.

[0120] [실시예 4]

[0121] 본 실시예에 있어서는, 도전성 글래스 페이스트에 있어서의 금속 입자의 사이즈(평균 입경)나 형상 및 금속 입자와 글래스 조성물 분말과의 배합 비율에 대해 검토하였다.

[0122] 도 3은 도전성 글래스 페이스트의 소성 과정에 있어서의 구조 변화를 도시한 모식도이다. 도 3의 (a)는 도전성 글래스 페이스트를 도포한 후, 건조시킨 상태를 도시하고 있다. 도 3의 (a)에 도시한 바와 같이, 글래스 조성물 분말(31)과 금속 입자(32)가 수지 바인더(33)를 개재하여 균등하게 분산되어 있다.

[0123] 도 3의 (b)는 승온 과정에 있어서 글래스 조성물 분말이 연화 유동(융해)한 직후의 상태를 도시하고 있다. 도 3의 (b)에 도시한 바와 같이, 수지 바인더가 연소 분해된 공극(34)에 융해된 글래스(액상)(35)가 침입하여 금속 입자(32)를 젖게 한다.

[0124] 도 3의 (c)는 융해된 글래스(액상)의 모관력(capillary force)에 의해 금속 입자끼리의 치밀화(입자의 재배열)가 일어난 상태를 도시하고 있다. 이때, 금속 입자(32) 사이에 존재한 공극(34)이 소멸되어 가는데, 이것은 계의 표면 에너지를 최소로 하는 방향으로 현상이 진행되기 때문이다. 재배열에 의해 달성되는 치밀화의 정도는, 액상(35)의 양[즉, 글래스 조성물 분말(31)의 양]이나 금속 입자(32)의 입경·형상 등에 의해 변화된다.

[0125] 도 3의 (d)는 금속 입자끼리의 소결이 진행된 상태를 나타내고 있다. 이때의 온도는, 금속 입자(32)끼리가 고상 소결되는 온도보다도 통상 낮지만, 액상(35)이 개재됨으로써 금속 입자(32)의 금속 이온의 확산이 용이하게 되어 넥(36)을 형성하면서 소결이 진행된다(액상 소결).

[0126] (금속 입자의 사이즈 및 형상)

[0127] 글래스 조성물 분말로서 AVT-02($T_s=313^\circ\text{C}$)와 AVT-18($T_s=286^\circ\text{C}$)을 사용하고, 실시예 2와 동일한 수순에 의해 도전성 글래스 페이스트를 제작하였다. 이때, 은 입자에 대한 글래스 조성물 분말의 배합 비율을 10체적%로 고정시킨 조건으로, 은 입자의 사이즈 및 형상을 다양하게 변화시켰다. 준비한 도전성 글래스 페이스트를 사용하여, 실시예 2와 마찬가지로 전극/배선을 형성하고 상기 전극/배선의 전기 저항률을 측정하였다.

[0128] 그 결과, 은 입자의 평균 입자 직경이 $0.5\sim10\mu\text{m}$ 이며 구 형상을 갖는 경우에, 전기 저항률이 낮은($10^{-6}\Omega\text{cm}$ 오더

의) 전극/배선이 얻어졌다. 또한, 은 입자의 평균 입자 직경이 $0.5\sim10\mu\text{m}$ 이며 플레이크 형상을 갖는 경우에도, 전기 저항률이 낮은($10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$ 오더의) 전극/배선이 얻어졌다. 또한, 은 입자가 평균 입자 직경 $0.5\sim3\mu\text{m}$ 의 입자와 평균 입자 직경 $5\sim10\mu\text{m}$ 의 입자의 혼합물인 경우에도, 마찬가지로 전기 저항률이 낮은($10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$ 오더의) 전극/배선이 얻어졌다.

[0129] (금속 입자와 글래스 조성물 분말과의 배합 비율)

[0130] 글래스 조성물 분말로서 AVT-02($T_s=313^\circ\text{C}$)와 AVT-18($T_s=286^\circ\text{C}$)을 사용하고, 실시예 2와 동일한 수순에 의해 도전성 글래스 페이스트를 제작하였다. 이때, 은 입자에 대한 글래스 조성물 분말의 배합 비율을 5~40체적%로 변화시켰다. 페이스트 중의 고형분(은 입자, 글래스 조성물 분말)의 배합 비율은 80~85질량%로 하였다.

[0131] 준비한 도전성 글래스 페이스트를 사용하여, 실시예 2와 마찬가지로 전극/배선을 형성하고 상기 전극/배선의 전기 저항률을 측정하였다. 전극/배선을 형성하기 위한 소성은, 대기 중 350°C 에서 5분간 유지하는 조건에 의해 행하였다.

[0132] 도 4는 형성한 전극/배선의 전기 저항률과 글래스 조성물 분말의 배합 비율과의 관계를 나타내는 그래프이다. 도 4에 나타낸 바와 같이, 글래스 조성물 분말의 배합 비율이 5~30체적%의 범위에서는, 전극/배선의 전기 저항률이 $10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$ 오더의 것이 얻어졌다. 한편, 글래스 조성물 분말의 배합 비율을 30체적% 초과로 하면, 전극/배선의 전기 저항률이 $10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ 오더로 되었다. 이 결과로부터, 본 발명에 따른 도전성 글래스 페이스트에 있어서의 글래스 조성물 분말의 배합 비율은, 금속 입자에 대해 5~30체적%의 범위가 바람직하다고 할 수 있다.

[0133] 도전성 글래스 페이스트를 사용하여 형성한 전극/배선에서는, 금속 입자의 소결 보조제로서 기능하는 글래스 조성물의 배합 비율을 증가시키면 액상의 양이 증가하여 금속 입자를 균일하게 젖게 하므로(습윤), 금속 이온의 확산을 쉽게 하여 금속 입자의 소결을 조장하는 효과가 있다. 한편, 액상량의 증대는, 금속 입자끼리의 접촉점의 수를 감소시키므로, 도전 패스의 실효 단면적이 감소하여 전기 저항률을 증대시키는 결점이 있다. 도 4의 결과에 있어서, 글래스 조성물의 배합 비율이 10체적%를 하회하면 전극/배선의 전기 저항률이 증대하는 경향이 보였지만, 이것은, 액상량이 지나치게 적어 금속 입자의 소결이 일부에서 충분히 진행되지 않았기 때문이라고 생각되었다.

[0134] [실시예 5]

[0135] 본 실시예에서는, 본 발명에 따른 전자 부품으로서 수정 진동자의 패키지에 적용하는 경우에 대해 검토하였다.

[0136] 도 5는 수정 진동자의 패키지를 제작하는 공정예를 도시하는 단면 모식도이다. 우선, 도 5의 (a)에 도시한 바와 같이, 기판(51)에 형성된 배선(52) 상에 도전성 글래스 페이스트(53)를 도포(인쇄)하고, 건조시킨다(예를 들어, 150°C 정도). 이어서, 도 5의 (b)에 도시한 바와 같이, 도전성 글래스 페이스트(53)를 인쇄한 위치에 맞추어 수정 진동자(54)를 배치하고, 전기로 등에서 소성하여 접속한다(예를 들어, 연화점 +30~50°C 정도). 이어서, 도 5의 (c)에 도시한 바와 같이, 기판(51) 주위에 봉착용 글래스 페이스트(55)를 인쇄하고, 건조시킨다(예를 들어, 150°C 정도). 이어서, 도 5의 (d)에 도시한 바와 같이, 봉착용 글래스 페이스트(55)를 인쇄한 위치에 맞추어 캡(56)을 배치하고, 전기로 등에서 소성하여 봉착한다(예를 들어, 연화점 +30~50°C 정도). 이때, 캡(56)과 기판(51)이 위치 어긋남이 없도록 클립(도시하지 않음) 사이에 끼워도 된다. 또한, 필요에 따라, 소성 중에 진공 펌프(도시하지 않음)를 사용하여, 캡(56) 내부의 공기를 배기해도 된다.

[0137] 도 5에 도시한 제조 방법에 있어서는, 글래스를 연화 유동시키는 소성 공정이 2회 행해지는 점에서, 앞선 소성 공정에서 형성한 전극/배선이, 이후의 소성 공정 시에 다시 연화 유동하지 않도록, 봉착용 글래스 페이스트(53)에 사용하는 글래스 조성물은, 도전성 글래스 페이스트(53)에 사용하는 글래스 조성물보다도 낮은 연화점을 갖고 있는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 도전성 글래스 페이스트(53)에 사용하는 글래스 조성물의 연화점 이하의 온도에서 소성 가능(봉착 가능)한 글래스 조성물을 봉착용 글래스 페이스트(55)에 사용하는 것이 바람직하다.

[0138] (글래스 조성물의 특성 온도의 평가)

[0139] 본 실시예에서는, 전술한 실시예 1 외에, 보다 바람직한 특성(낮은 특성 온도, 높은 열적 안정성, 높은 화학적 안정성)을 갖는 글래스 조성물을 모색하기 위해, 글래스 조성물(AVT-84~107)을 더 제작하여 조사하였다. 제작

한 각 클래스 조성물 분말에 대해 실시예 1과 동일한 방법(DTA)에 의해 클래스 전이점 T_g , 굴복점 T_d 및 연화점 T_s 를 측정하였다. 클래스 조성물(AVT-84~107)의 조성을 표 13에 나타내고, 클래스 조성물(AVT-84~107)의 특성 온도(T_g , T_d , T_s)를 표 14에 나타낸다.

표 13

클래스 조성물의 명목 성분

클래스 조성물	클래스 조성물의 명목 성분(질량%)							
	Ag ₂ O	V ₂ O ₅	TeO ₂	P ₂ O ₅	BaO	WO ₃	Fe ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
AVT-84	30	30	30	4.8	5.2	-	-	-
AVT-85	30	30	30	5	-	5	-	-
AVT-86	30	25	30	4.8	5.2	5	-	-
AVT-87	30	25	30	7.2	7.8	-	-	-
AVT-88	25	30	30	4.8	5.2	5	-	-
AVT-89	30	25	30	4.8	5.2	-	-	5
AVT-90	30	30	30	5	-	-	5	-
AVT-91	30	25	30	10	-	-	5	-
AVT-92	30	25	30	5	-	5	5	-
AVT-93	30	25	30	5	-	10	-	-
AVT-94	25	30	30	4.8	5.2	5	-	-
AVT-95	35	20	30	4.8	5.2	5	-	-
AVT-96	38	17	30	4.8	5.2	5	-	-
AVT-97	43	18	30	-	5	5	-	-
AVT-98	45	20	35	-	-	-	-	-
AVT-99	43	17	40	-	-	-	-	-
AVT-100	20	40	30	-	-	-	-	-
AVT-101	45	20	30	-	-	5	-	-
AVT-102	20	45	30	-	-	5	-	-
AVT-103	25	40	35	-	-	-	-	-
AVT-104	43	18	34	-	-	-	-	-
AVT-105	35	40	25	-	-	-	-	-
AVT-106	45	30	25	-	-	-	-	-
AVT-107	50	25	25	-	-	-	-	-

[0140]

표 14

클래스 조성물의 특성 온도와 봉착 실험 결과

클래스 조성물	특성 온도 (°C)			봉착 실험			건전성
	T_g	T_d	T_s	봉착 온도 (°C, 전공 중)	봉착 온도 (°C, 대기 중)		
AVT-84	222	246	277	300	320		합격
AVT-85	230	246	284	310	330		합격
AVT-86	223	245	285	310	330		합격
AVT-87	228	251	295	320	340		합격
AVT-88	236	262	295	320	340		합격
AVT-89	244	278	319	340	360		합격
AVT-90	235	262	300	320	340		합격
AVT-91	266	291	320	340	360		합격
AVT-92	249	272	315	340	360		합격
AVT-93	236	253	294	320	340		합격
AVT-94	237	257	296	320	340		합격
AVT-95	204	225	269	290	310		합격
AVT-96	197	214	260	280	300		합격
AVT-97	177	192	233	260	280		합격
AVT-98	163	172	208	210	220		합격
AVT-99	169	180	213	220	240		합격
AVT-100	218	233	266	300	310		합격
AVT-101	169	182	216	240	260		합격
AVT-102	224	232	262	290	300		합격
AVT-103	212	224	259	280	300		합격
AVT-104	167	183	221	240	260		합격
AVT-105	235	255	300	320	340		합격
AVT-106	216	236	281	300	320		합격
AVT-107	204	228	273	300	320		합격

[0141]

[0142] 표 14에 나타낸 바와 같이, 본 실시예에서는, 실시예 1의 글래스 조성물보다도 더욱 낮은 특성 온도를 갖는 글래스 조성물의 제작에 성공하였다. 특히, AVT-96~99, 101, 103, 104에서는 260°C 이하의 연화점 T_s 가 얻어지고, 그중에서도 AVT-98은 $T_s=208^\circ\text{C}$ 라고 하는 경이적인 결과를 얻었다. 또한, 표 14에 병기한 봉착 실험 결과에 대해서는 후술한다.

[0143] (도전성 글래스 페이스트의 제작)

[0144] 상기한 글래스 특성 온도의 측정 결과를 바탕으로, 수정 진동자(54)를 배선(52)에 접속하기 위한 도전성 글래스 페이스트(53)를 제작하였다. 도전성 글래스 페이스트에 사용하는 글래스 조성물로서는, 본 발명의 규정으로부터는 벗어나지만 종래의 저융점납 글래스 조성물과 동등한 연화점을 갖는 AVT-76($T_s=335^\circ\text{C}$)을 선정하였다.

[0145] AVT-76의 글래스 조성물 분말(평균 입경 3.0 μm 이하)에, 실시예 2와 동일한 수순으로, 은 입자[후쿠다 금속박분 공업(주), AGC-103]와, 수지 바인더(니트로셀룰로오스)와, 용제(부틸카르비톨아세테이트)를 혼합하여 페이스트화하였다. 도전성 글래스 페이스트 중의 글래스 조성물 분말의 배합 비율은 은 입자에 대해 10체적%로 하고, 고형분(은 입자, 글래스 조성물 분말)의 배합 비율은 80질량%로 하였다.

[0146] (봉착용 글래스 페이스트의 제작)

[0147] 이어서, 캡(56)과 기판(51)을 봉착하기 위한 봉착용 글래스 페이스트(55)를 제작하였다. 봉착용 글래스 페이스트에 사용하는 글래스 조성물로서는, AVT-84~107을 사용하였다. 각각의 글래스 조성물 분말(평균 입경 3.0 μm 이하)에, 수지 바인더(니트로셀룰로오스)와, 용제(부틸카르비톨아세테이트)와, 열팽창 계수 조정용의 산화물 충전재를 혼합하여 페이스트화하였다. 산화물 충전재로서는, 오산화니오븀(Nb₂O₅) 및 인산지르코늄텅스텐(ZWP)을 30~50체적% 혼합하였다.

[0148] (수정 진동자 패키지의 제작)

[0149] 도 5에 도시한 공정을 따라 수정 진동자 패키지를 제작하였다. 우선, 도전성 글래스 페이스트(53)를 사용하여, 기판(51)에 형성된 배선(52)과 수정 진동자(54)를 접속하였다. 건조 조건은 대기 중 150°C에서 하고, 소성 조건은 대기 중 360°C에서 5분간 유지로 하였다.

[0150] 이어서, 봉착용 글래스 페이스트(55)를 사용하여, 수정 진동자(54)가 접속된 기판(51)과 캡(56)을 봉착하였다. 대기 중 150°C에서 건조시킨 후, 진공 중 또는 대기 중에서 15분간의 소성을 행하였다. 소성 온도는, 각 글래스 조성물의 연화점 T_s 를 참조하여, 진공 중에서 소성하는 경우에는 「 $T_s+약 30^\circ\text{C}$ 」를 기준으로 하고, 대기 중에서 소성하는 경우에는 「 $T_s+약 50^\circ\text{C}$ 」를 기준으로 한다.

[0151] (봉착부의 건전성 평가)

[0152] 상술에서 제작한 수정 진동자 패키지의 봉착부의 건전성을 육안에 의해 평가하였다. 표 14에 나타낸 바와 같이, 본 실시예의 글래스 조성물을 사용한 봉착용 글래스 페이스트는, 낮은 연화점에 기인하여 종래보다도 저온 소성에서의 봉착이 가능하였다. 또한, 어느 소성 조건에 있어서도, 소성 후의 봉착부에 실투나 결정화가 발생하는 일 없이 양호하게 기밀 밀봉할 수 있는 것이 확인되었다. 이것은, 양호한 열적 안정성을 갖고 있는 것을 의미한다. 또한, 본 실시예의 글래스 조성물은, 양호한 내습성(즉, 화학적 안정성)을 갖고 있는 것도 별도 확인하였다.

[0153] 또한, 상기한 실시예에서는, 전기로를 사용하여 봉착하기 위한 소성을 행하였지만, 본 발명은 그것으로 한정되는 것은 아니고, YAG 레이저나 사파이어 레이저 등의 전자파를 조사하여 봉착부를 국소적으로 가열하는 방법도 바람직하다. 이것은, 본 발명에 따른 글래스 조성물에 포함되는 V 이온이 광장 1200nm 이하의 전자파를 잘 흡수하는 성질을 이용한 것이다. 봉착 개소를 국소적으로 가열함으로써, 열에 약한 소자에 대해서도 글래스 봉착이 가능하게 된다. 예를 들어, 유기 EL 디스플레이(OLED Display)나 유기 태양 전지와 같이, 전기로에 의한 전체 가열이 바람직하지 않은 전기 전자 부품에 대해서는, 봉착하는 개소에 도포한 봉착용 글래스 브릿이나 봉착용 글래스 페이스트에 대해 사파이어 레이저(광장 800nm 정도)를 조사하여 봉착할 수 있다. 또한, 전자파 조사에 의한 국소 가열은, 소성에 필요로 하는 소비 에너지량을 낮게 억제할 수 있는 이점도 있다.

[0154] 또한, 실시예 1에 기재된 AVT-26, 29, 32, 43, 46 및 상기 실시예 5의 AVT-90~92는, 그 성분에 Fe₂O₃을 포함하

고 있고, 상기 성분의 Fe 이온도 마이크로파의 에너지를 적절하게 흡수한다. 그로 인해, 그들 본 발명에 따른 글래스 조성물은, 마이크로파에 의해서도 가열할 수 있다. 마이크로파 가열에 의해, 글래스 조성을 전체를 단 시간에 용융시켜 봉착하는 것이 가능하고, 온도에 대해 멜리케이트한 전기 전자 부품(예를 들어, OLED나 유기 태양 전지)의 봉착에 적절하게 적용할 수 있다. 또한, 마이크로파의 출력을 조정함으로써, 글래스상 중에 도전성의 결정상을 석출시키는 것도 가능하다.

[0155] [실시예 6]

[0156] 본 실시예에 있어서는, 본 발명에 따른 전자 부품으로서 태양 전지 패널에 적용하는 경우에 대해 검토하였다.

[0157] 도 6은 태양 전지 패널의 일례를 도시하는 모식도로, (a)는 수광면의 평면 모식도, (b)는 이면의 평면 모식도, (c)는 (a) 중의 A-A선에 있어서의 단면 모식도이다. 이하, 도 6을 참조하면서 설명한다.

[0158] 태양 전지 패널(60)의 반도체 기판(61)으로서는, 현재, 단결정 실리콘 기판 또는 다결정 실리콘 기판이 가장 많이 사용되고 있다. 실리콘의 반도체 기판(61)은 통상, 봉소 등을 함유한 p형 반도체이다. 수광면측은, 태양광의 반사를 억제하기 위해 애칭 등에 의해 요철이 형성된다. 또한, 수광면에는, 인 등의 도핑에 의해 서브 마이크로미터 오더의 두께로 n형 반도체의 확산층(62)이 생성됨과 함께, 확산층(62)과 p형 벌크 부분의 경계에 pn 접합부가 형성된다. 또한, 수광면 상에는, 질화 실리콘 등의 반사 방지층(63)이 증착법 등에 의해 두께 100nm 정도로 형성된다.

[0159] 통상, 수광면에 형성되는 수광면 전극/배선(64) 및 이면에 형성되는 출력 전극/배선(66)의 형성에는, 글래스 조성을 분말과 은 입자를 포함하는 도전성 글래스 페이스트가 사용되고, 이면에 형성되는 접전 전극/배선(65)의 형성에는, 글래스 조성을 분말과 알루미늄 입자를 포함하는 도전성 글래스 페이스트가 사용되고 있다. 각각의 도전성 글래스 페이스트는, 스크린 인쇄법 등의 도포법(예를 들어, 스크린 인쇄, 롤 코터 방식, 디스펜서 방식 등)에 의해 반도체 기판(61)의 표면 상에 도포된다.

[0160] 도전성 글래스 페이스트를 건조시킨 후, 대기 중에서 소성되고(종래는 500~800°C 정도), 각각의 전극/배선이 형성된다. 이때, 종래의 태양 전지 패널(60)에서는, 소성 온도가 높은 점에서, 이면에 형성되는 접전 전극/배선(65)과 출력 전극/배선(66)의 겹침 부분에서 합금상이 형성되고, 그에 기인한 응력 집중에 의해 반도체 기판(61)에 균열이 발생한다고 하는 문제가 발생하는 경우가 있었다.

[0161] (태양 전지 패널의 제작)

[0162] 전극/배선의 형성에 사용하는 은 함유 글래스 페이스트는, 글래스 조성을 분말로서 AVT-01(평균 입경 3.0μm 이하)을 사용하여, 실시예 2와 마찬가지로 제작하였다. 한편, 알루미늄 함유 글래스 페이스트는, 글래스 조성을 분말로서 AVT-01(평균 입경 3.0μm 이하)을 사용하고, 알루미늄 입자로서 (주)고순도 화학 연구소제(구 형상 입자, 평균 입경 3μm)를 사용하고, 수지 바인더로서 폴리에틸렌글리콜을 사용하고, 용제로서 α-테르페네올을 사용하였다. 알루미늄 함유 글래스 페이스트 중의 글래스 조성을 분말의 배합 비율은, 알루미늄 입자에 대해 10 체적%로 하였다. 또한, 페이스트 중의 고형분(알루미늄 입자, 글래스 조성을 분말)의 배합 비율은 70질량%로 하였다.

[0163] 수광면에 확산층(62)과 반사 방지층(63)을 형성한 반도체 기판(61)을 준비하였다. 이어서, 상기에서 제작한 알루미늄 함유 글래스 페이스트를 사용하고, 도 6의 (b) 및 도 6의 (c)에 도시한 바와 같이 반도체 기판(61)의 이면에 스크린 인쇄로 도포하고, 대기 중 150°C에서 건조시켰다. 이어서, 상기에서 제작한 은 함유 글래스 페이스트를 사용하고, 도 6의 (a)~도 6의 (c)에 도시한 바와 같이 반도체 기판(61)의 수광면과 상기에서 접전 전극/배선(65)을 형성한 이면에 대해 스크린 인쇄로 도포하고, 대기 중 150°C에서 건조시켰다. 그 후, 인쇄한 반도체 기판(61)에 대해 대기 중 350°C에서 10분간 유지하는 소성을 행하였다. 이에 의해, 수광면 전극/배선(64)과 접전 전극/배선(65)과 출력 전극/배선(66)을 형성하고, 본 발명에 따른 태양 전지 패널(60)을 제작하였다.

[0164] 또한, 상기 수광면 전극/배선(64)을 이면에 배치한 이면 전극형(백 콘택트 타입) 태양 전지 패널도 별도 제작하였다. 도 7은 이면 전극형 태양 전지 패널의 단면의 일례를 도시하는 모식도이다. 이면 전극형 태양 전지 패널(70)의 제작은, 우선, 반도체 기판의 이면에 확산층(62)과 패시베이션막(71)을 형성하고, 수광면에 반사 방지막(63)을 형성한 반도체 기판(61)을 준비하였다. 그 후, 상기와 동일한 방법으로 이면에 도전성 글래스 페이스트를 도포·소성함으로써 전극/배선(72)[수광면 전극/배선(64)에 상당하는 전극/배선]과 출력 전극/배선(66)을 형성하고, 이면 전극형 태양 전지 패널(70)을 제작하였다.

[0165] 상기에서 제작한 태양 전지 패널(60)에 대해 각종 시험 평가를 행하였다. 수광면에서는, 수광면 전극/배선(64)

4)과 반도체 기판(61)이 전기적으로 접속되어 있는 것을 확인하였다. 이면에서는, 반도체 기판(61)과 접전 전극/배선(65) 및 출력 전극/배선(66)과의 사이에 오믹 콘택트가 얹어지고 있는 것을 확인하였다. 이면 전극형 태양 전지 패널(70)에 있어서도, 마찬가지로 확인하였다. 또한, 제작한 태양 전지 패널(60, 70)에 있어서의 발전 효율을 시험 평가한 바, 종래의 도전성 글래스 페이스트를 사용한 종래의 태양 전지 패널과 동등 이상의 발전 효율(18.0%)이 얻어졌다.

[0166] 또한, 이면에 형성되는 접전 전극/배선(65)과 출력 전극/배선(66)의 겹침 부분에 대해 조사한 바, 합금상은 형성되어 있지 않았다. 이것은, 본 발명에 따른 태양 전지 패널의 소성 온도(350°C)가 종래의 온도(500~800°C)에 대해 대폭 낮은 점에서, 합금상의 형성에 이르지 않았다고 생각되었다. 그 결과, 합금상의 형성에 의해 반도체 기판(61)에 크랙이 발생한다고 하는 문제가 해결된다.

[0167] 상술한 실시예에서는, 본 발명에 따른 전기 전자 부품으로서 수정 진동자와 태양 전지 패널을 대표로 하여 설명하였지만, 본 발명은 그것들로 한정되는 것은 아니고, 화상 표시 디바이스, 휴대 정보 단말기, IC 패키지, 적층 콘덴서, LED, 다층 회로 기판 등의 다양한 전기 전자 부품에 적용 가능한 것은 자명하다.

부호의 설명

[0168] 31 : 글래스 조성물 분말

32 : 금속 입자

33 : 수지 바인더

34 : 공극

35 : 용해된 글래스(액상)

36 : 넥

51 : 기판

52 : 배선

53 : 도전성 글래스 페이스트

54 : 수정 진동자

55 : 봉착용 글래스 페이스트

56 : 캡

60 : 태양 전지 패널

61 : 반도체 기판

62 : 확산층

63 : 반사 방지층

64 : 수광면 전극/배선

65 : 접전 전극/배선

66 : 출력 전극/배선

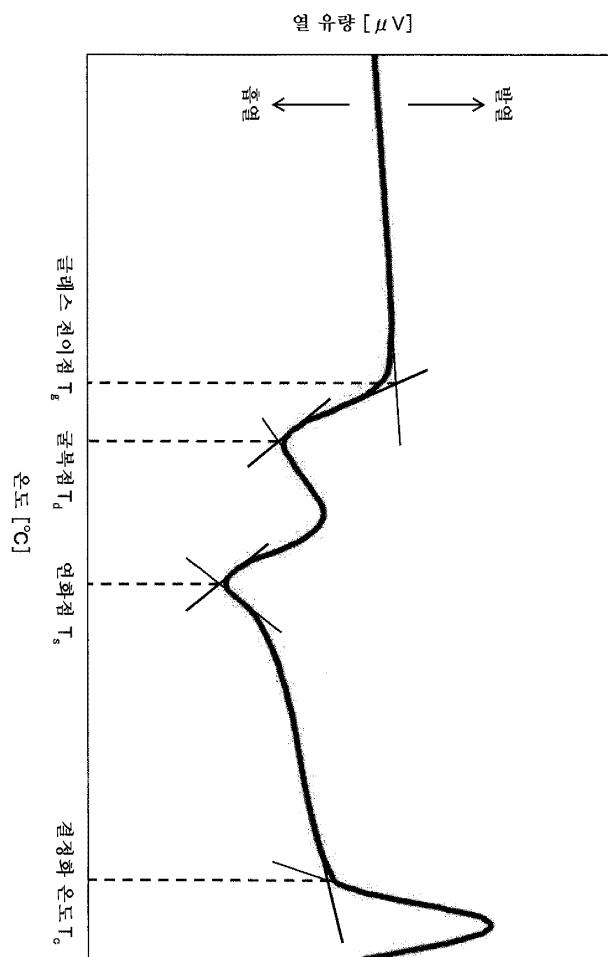
70 : 이면 전극형 태양 전지 패널

71 : 패시베이션막

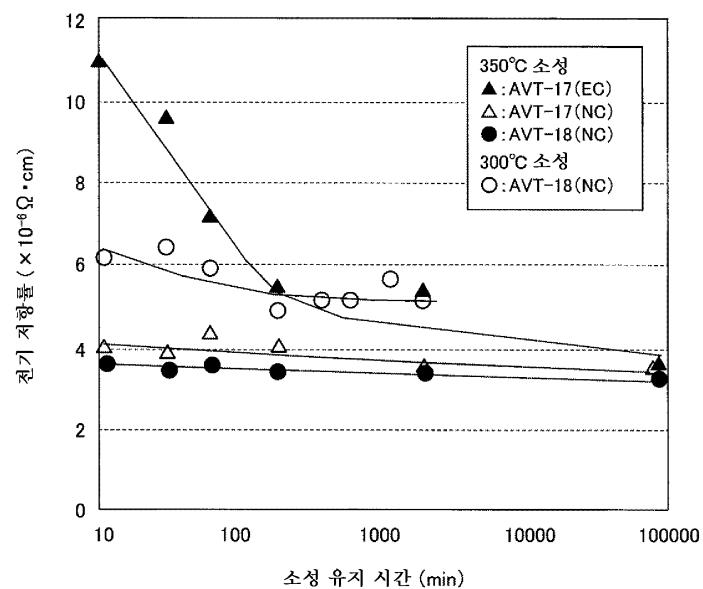
72 : 전극/배선

도면

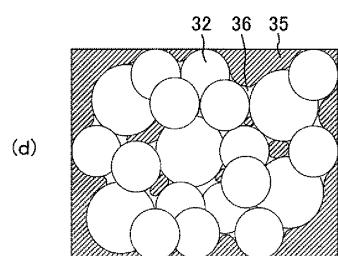
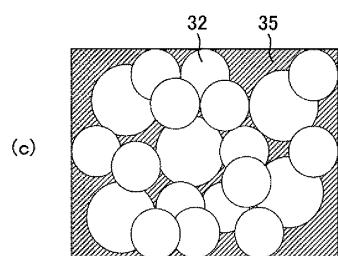
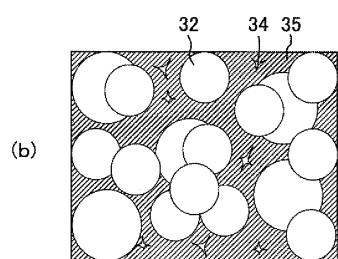
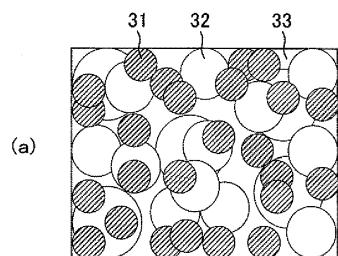
도면1



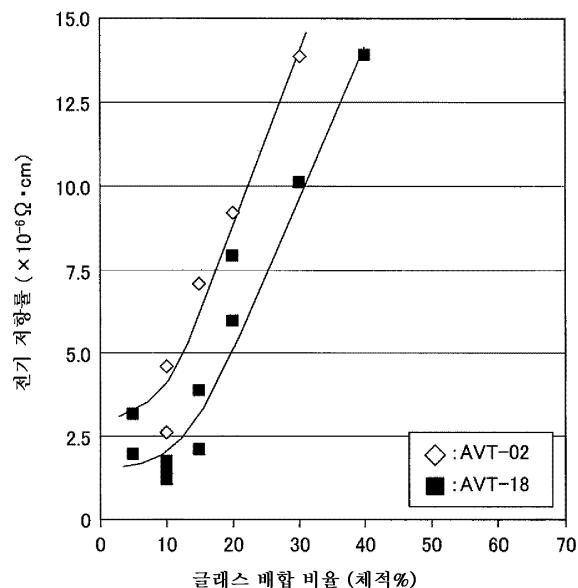
도면2



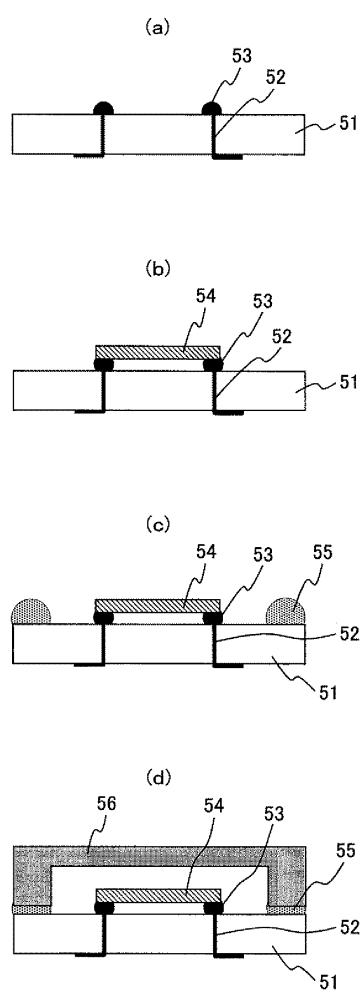
도면3



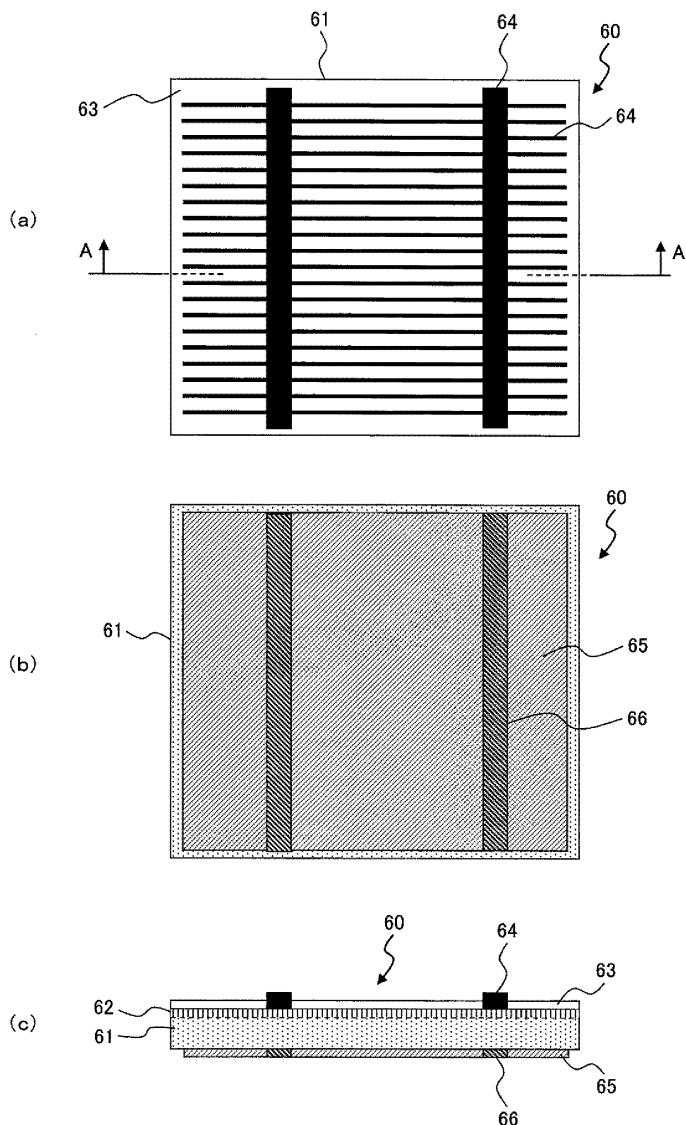
도면4



도면5



도면6



도면7

