



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116194236 A

(43) 申请公布日 2023.05.30

(21) 申请号 202180063284.7

(22) 申请日 2021.09.15

(30) 优先权数据

2020-156698 2020.09.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/033929 2021.09.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/059704 JA 2022.03.24

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

(72) 发明人 日置泰典 佐佐木一存 坂井田俊

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 韩聪

(51) Int.Cl.

B22F 5/00 (2006.01)

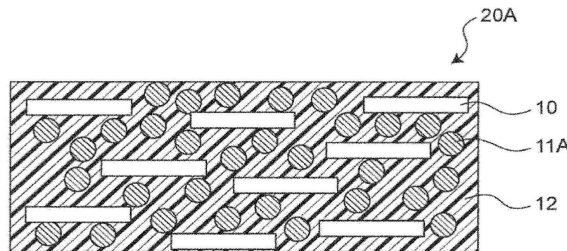
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

电极或布线、电极对、以及电极或布线的制造方法

(57) 摘要

提供一种电极或布线、电极对、和电极或布线的制造方法。所述电极或布线，是包含具有1个或多个层的层状材料的粒子、和金属粒子或烧结金属的电极或布线，其中，所述层包括：由下式： $M_m X_n$ 表示的层主体（式中，M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属，X是碳原子、氮原子或其组合，n为1以上且4以下，m大于n且在5以下）；存在于该层主体表面的修饰或末端T（是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种）。



1. 一种电极或布线,是包含具有1个或多个层的层状材料的粒子、和金属粒子或烧结金属的电极或布线,其中,

所述层包括:

由下式: $M_m X_n$ 表示的层主体,

式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,

X是碳原子、氮原子或碳原子和氮原子的组合,

n为1以上且4以下,

m大于n且在5以下;

存在于该层主体表面的修饰或末端T,

T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的电极或布线,其中,由含有包括所述1个或多个层的层状材料的粒子、所述金属粒子和树脂的复合材料形成。

3. 根据权利要求1所述的电极或布线,其中,由含有包括所述1个或多个层的层状材料的粒子、和所述烧结金属的烧结体形成。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的电极或布线,其中,所述M是从Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和Mn所构成的群中选择的至少1个。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的电极或布线,其中,所述层主体含有从 $Ti_3C_2$ 、 $Ti_3CN$ 、和 $Ti_2C$ 所构成的群中选择的至少1个。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的电极或布线,其中,具有所述1个或多个层的层状材料的粒子的含有率,相对于金属粒子或烧结金属为0.1质量%以上且20质量%以下。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的电极或布线,其中,所述金属粒子或烧结金属,含有从Ag、Sn、Pt、Ni、Cu、Au和Zn所构成的群中选择的一种以上的元素。

8. 一种电极对,是具有阳极和阴极的电极对,其中,

所述阳极和所述阴极的至少一方,包含具有1个或多个层的层状材料的粒子、和金属粒子或烧结金属,

所述层包括:

由下式: $M_m X_n$ 表示的层主体,

式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,

X是碳原子、氮原子或碳原子和氮原子的组合,

n为1以上且4以下,

m大于n且在5以下;

存在于该层主体表面的修饰或末端T,

T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种。

9. 根据权利要求8所述的电极对,其中,所述阳极和所述阴极的至少一方,含有从Ag、Sn、Pt、Ni、Cu、Au和Zn所构成的群中选择的一种以上的元素。

10. 一种电极或布线的制造方法,其中,包括:

(a1) 混炼含有1个或多个层的层状材料的粒子、金属粒子和树脂而制备混合物,

所述层包括:

由下式: $M_m X_n$ 表示的层主体,

式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,  
X是碳原子、氮原子或碳原子和氮原子的组合,  
n为1以上且4以下,  
m大于n且在5以下;  
存在于该层主体表面的修饰或末端T,  
T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种,  
所述混合物中的所述层状材料的粒子的配合比率,相对于所述金属粒子为0.1质量%以上且20质量%以下;和

(b1)使所述混合物干燥而得到电极或布线。

11.一种电极或布线的制造方法,其中,包括:

(a2)混炼含有1个或多个层的层状材料的粒子、和金属粒子的配合物,制备混合物,所述层包括:

由下式: $M_m X_n$ 表示的层主体,

式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,

X是碳原子、氮原子或碳原子和氮原子的组合,

n为1以上且4以下,

m大于n且在5以下;

存在于该层主体表面的修饰或末端T,

T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种,

所述混合物中的所述层状材料的粒子的配合比率,相对于所述金属粒子为0.1质量%以上且20质量%以下;

(b2)成形所述混合物,进行干燥而得到成形物;和

(c)使所述成形物以能够烧结的温度烧成。

## 电极或布线、电极对、以及电极或布线的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电极或布线、电极对、以及电极或布线的制造方法。

### 背景技术

[0002] 在电感器等的电子元件中,由于构成该电子元件的材料的离子化、在高湿度下的来自外部的水分等,会发生离子迁移这样的问题。若发生离子迁移,则发生短路等故障。以抑制来自外部的水分引起的故障为目的,例如在专利文献1中公开有一种无机阴离子交换剂和使用它的电子元件密封用环氧树脂组合物。特别是公开有通过以金属氧化物处理被覆规定的水滑石化合物,能够得到吸湿性少的阴离子交换性能优异的无机阴离子交换剂。另外在专利文献2中公开有通过使作为有机类化合物的三嗪化合物溶解或均匀分散在规定的聚合物中,以实现电子元件等的迁移防止。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2005-1902号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2014-210732号公报

### 发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 可是,对于上述构成电子元件的电极或布线,在要求抑制上述离子迁移的同时,还要求高导电性。但是,专利文献1所示的无机类化合物和专利文献2所示的有机类化合物均显示绝缘性,因此配合在电极中时电导率降低。本发明鉴于上述情况而提出,其目的在于,提供一种在高湿度下可抑制离子迁移,并且导电性优异的电极或布线、电极对、以及电极或布线的制造方法。

[0009] 解决问题的手段

[0010] 根据本发明的1个要旨,提供一种电极或布线,其包含具有1个或多个层的层状材料的粒子、和金属粒子或烧结金属,其中,

[0011] 所述层包括:由下式: $M_m X_n$ 表示的层主体(式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,X是碳原子、氮原子或其组合,n为1以上且4以下,m大于n且在5以下);存在于该层主体表面的修饰或末端T(T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种)。

[0012] 根据本发明的另一个要旨,提供一种具有阳极与阴极的电极对,其中,所述阳极和所述阴极的至少一方,包含具有1个或多个层的层状材料的粒子、和金属粒子或烧结金属,

[0013] 所述层包括:由下式: $M_m X_n$ 表示的层主体(式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,X是碳原子、氮原子或其组合,n为1以上且4以下,m大于n且在5以下);存在于该层主体表面的修饰或末端T(T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种)。

[0014] 根据本发明的另一个要旨,提供一种电极或布线的制造方法,其中,包括:

[0015] (a1) 将含有1个或多个层的层状材料的粒子、和金属粒子以及树脂混炼而制备混合物,

[0016] 所述层包括:由下式: $M_m X_n$ 表示的层主体(式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,X是碳原子、氮原子或其组合,n为1以上且4以下,m大于n且在5以下);存在于该层主体表面的修饰或末端T(T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种),

[0017] 所述混合物中的所述层状材料的粒子的配合比率,相对于所述金属粒为0.1质量%以上且20质量%以下;和

[0018] (b1) 使所述混合物干燥而得到电极或布线。

[0019] 根据本发明的另一个要旨,提供一种电极或布线的制造方法,其中,包括:

[0020] (a2) 将含有1个或多个层的层状材料的粒子、和含有金属粒子的配合物混炼而制备混合物,

[0021] 所述层包括,由下式: $M_m X_n$ 表示的层主体(式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,X是碳原子、氮原子或其组合,n为1以上且4以下,m大于n且在5以下);存在于该层主体表面的修饰或末端T(T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种),

[0022] 所述混合物中的所述层状材料的粒子的配合比率,相对于所述金属粒子为0.1质量%以上且20质量%以下;

[0023] (b2) 成形所述混合物,进行干燥而得到成形物;和

[0024] (c) 以能够烧结的温度烧成所述成形物。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,电极或布线含有规定的层状材料(在本说明书中也称为“MXene”)的粒子、和金属粒子或烧结金属,由此,提供包含MXene,即使在高湿度下也可抑制离子迁移,并且,导电性优异的电极或布线。另外根据本发明,将规定的层状材料的粒子(MXene的粒子)、金属粒子、树脂混炼而制备混合物,使所述混合物中的所述层状材料的粒子的配合比率,相对于所述金属粒子为0.1质量%以上且20质量%以下,并使所述混合物干燥,由此能够制造上述电极或布线。

## 附图说明

[0027] 图1是表示本发明的一个实施方式的电极或布线的概略示意剖视图。

[0028] 图2是表示本发明的另一实施方式的电极或布线的概略示意剖视图。

[0029] 图3是表示本发明的一个实施方式的导电性复合材料可利用的层状材料即MXene的概略示意剖视图。

[0030] 图4是说明Ag离子迁移的发生机制的示意图。

[0031] 图5是表示比较例的离子迁移评价结果的照片。

[0032] 图6是表示实施例的离子迁移评价结果的照片。

[0033] 图7是表示另一比较例的离子迁移评价结果的照片。

[0034] 图8是表示另一实施例的离子迁移评价结果的照片。

## 具体实施方式

[0035] (实施方式1:电极或布线)

[0036] 本发明的实施方式的电极或布线,含有规定的层状材料的粒子、和金属粒子或烧结金属,由此,能够实现即使在高湿度下,也可抑制离子迁移,且导电性优异的电极或布线。

[0037] 以下,对于本发明的实施方式的电极或布线进行详述,但本发明的电极或布线不受这样的实施方式限定。

[0038] 参照图1,作为本实施方式的1个电极或布线,可列举由含有规定的层状材料的粒子10、金属粒子11A、树脂12的复合材料形成的电极或布线20A。另外,参照图2,作为本实施方式的他的电极或布线,可列举由含有规定的层状材料的粒子10、烧结金属11B的烧结体形成的电极或布线20B。上述复合材料或烧结体,是易于形成电极或布线的材料。

[0039] 首先,对于电极或布线20A与电极或布线20B的任意一个均包含的规定的层状材料的粒子进行说明。

[0040] 本实施方式的所谓规定的层状材料的粒子,是MXene(粒子),规定如下。

[0041] 一种含有1个或多个层的层状材料的粒子,该层包括:

[0042] 由下式: $M_mX_n$ (式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,所谓前期过渡金属,例如可包括从Sc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和Mn所构成的群中选择的至少一种,X是碳原子、氮原子或其组合,n为1以上且4以下,m大于n且在5以下)表示的层主体(该层主体可具有各X位于M的八面体阵列内的晶格);存在于该层主体的表面(更详细地说,该层主体相互对置的2个表面的至少一方)的修饰或末端T(T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种)的层状材料(其可理解为层状化合物,也表示为“ $M_mX_nT_x$ ”,x是任意的数,以前,有时也使用z或s代替x)。代表性的是,n可以为1、2、3或4。

[0043] MXene的上述式中,优选M是从Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和Mn所构成的群中选择的至少1个,更优选为从Ti、V、Cr和Mo所构成的群中选择的至少1个。

[0044] MXene的上述式中,进一步优选M是Ti,X是碳原子、或碳原子和氮原子。作为上述层主体,更进一步优选为从 $Ti_3C_2$ 、 $Ti_3CN$ 和 $Ti_2C$ 所构成的群中选择的至少1个,特别优选为上述 $Ti_3C_2$ 。如果使用具有该层主体的MXene,则能够确保高导电性。

[0045] 这样的MXene,能够通过从MAX相选择性地蚀刻(除去和根据情况进行层分离)A原子(以及根据情况M原子的一部分)而合成。MAX相,由下式: $M_mAX_n$ 表示(式中,M、X、n和m,如上述,A是至少一种的第12、13、14、15、16族元素,通常是A族元素,代表性的是IIIA族和IVA族,更详细地说,可包括从Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、S和Cd所构成的群中选择的至少一种,优选为Al),并且,具有由A原子构成的层位于以 $M_mX_n$ 表示的2个层(可以具有各X位于M的八面体阵列内的晶格)之间的晶体结构。MAX相典型的是,在 $m=n+1$ 的情况下,具有如下重复单元:在n+1层的M原子各层间,各配置1层X原子的层(其合在一起也称为“ $M_mX_n$ 层”),作为第n+1个M原子的层的下一层而配置A原子的层(“A原子的层”),但不限于此。通过从MAX相选择性地蚀刻(除去和根据情况进行层分离)A原子(以及根据情况M原子的一部分),A原子的层(以及根据情况M原子的一部分)被除去,存在于蚀刻液(通常,可使用含氟酸的水溶液,但不限于此)中的羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子等,对于露出的 $M_mX_n$ 层的表面修饰,使这样的表面作为末端。蚀刻可使用含 $F^-$ 的蚀刻液实施,例如,可以是使用氟化锂和盐酸的混合液的方法、或使用氢氟酸的方法等。其后,也可以适宜通过任意恰当的后处理(例如超声波

处理,和手摇抖动等),促进MXene的层分离(分层,将多层MXene分离成单层MXene)。

[0046] MXene,已知可由上式: $M_mX_n$ 如以下这样表达。

[0047]  $Sc_2C$ 、 $Ti_2C$ 、 $Ti_2N$ 、 $Zr_2C$ 、 $Zr_2N$ 、 $Hf_2C$ 、 $Hf_2N$ 、 $V_2C$ 、 $V_2N$ 、 $Nb_2C$ 、 $Ta_2C$ 、 $Cr_2C$ 、 $Cr_2N$ 、 $Mo_2C$ 、 $Mo_{1.3}C$ 、 $Cr_{1.3}C$ 、 $(Ti,V)_2C$ 、 $(Ti,Nb)_2C$ 、 $W_2C$ 、 $W_{1.3}C$ 、 $Mo_2N$ 、 $Nb_{1.3}C$ 、 $Mo_{1.3}Y_{0.6}C$ (上式中,“1.3”和“0.6”分别意味着大约1.3(=4/3)和大约0.6(=2/3)。

[0048]  $Ti_3C_2$ 、 $Ti_3N_2$ 、 $Ti_3(CN)$ 、 $Zr_3C_2$ 、 $(Ti,V)_3C_2$ 、 $(Ti_2Nb)_2C_2$ 、 $(Ti_2Ta)_2C_2$ 、 $(Ti_2Mn)_2C_2$ 、 $Hf_3C_2$ 、 $(Hf_2V)_2C_2$ 、 $(Hf_2Mn)_2C_2$ 、 $(V_2Ti)_2C_2$ 、 $(Cr_2Ti)_2C_2$ 、 $(Cr_2V)_2C_2$ 、 $(Cr_2Nb)_2C_2$ 、 $(Cr_2Ta)_2C_2$ 、 $(Mo_2Sc)_2C_2$ 、 $(Mo_2Ti)_2C_2$ 、 $(Mo_2Zr)_2C_2$ 、 $(Mo_2Hf)_2C_2$ 、 $(Mo_2V)_2C_2$ 、 $(Mo_2Nb)_2C_2$ 、 $(Mo_2Ta)_2C_2$ 、 $(W_2Ti)_2C_2$ 、 $(W_2Zr)_2C_2$ 、 $(W_2Hf)_2C_2$ 、

[0049]  $Ti_4N_3$ 、 $V_4C_3$ 、 $Nb_4C_3$ 、 $Ta_4C_3$ 、 $(Ti,Nb)_4C_3$ 、 $(Nb,Zr)_4C_3$ 、 $(Ti_2Nb)_2C_3$ 、 $(Ti_2Ta)_2C_3$ 、 $(V_2Ti)_2C_3$ 、 $(V_2Nb)_2C_3$ 、 $(V_2Ta)_2C_3$ 、 $(Nb_2Ta)_2C_3$ 、 $(Cr_2Ti)_2C_3$ 、 $(Cr_2V)_2C_3$ 、 $(Cr_2Nb)_2C_3$ 、 $(Cr_2Ta)_2C_3$ 、 $(Mo_2Ti)_2C_3$ 、 $(Mo_2Zr)_2C_3$ 、 $(Mo_2Hf)_2C_3$ 、 $(Mo_2V)_2C_3$ 、 $(Mo_2Nb)_2C_3$ 、 $(Mo_2Ta)_2C_3$ 、 $(W_2Ti)_2C_3$ 、 $(W_2Zr)_2C_3$ 、 $(W_2Hf)_2C_3$ 、 $(Mo_{2.7}V_{1.3})_2C_3$ (上式中,“2.7”和“1.3”分别意味着大约2.7(=8/3)和大约1.3(=4/3)。

[0050] 代表性的是,在上式中,M可以是钛或钒,X可以是碳原子或氮原子。例如,MAX相是 $Ti_3AlC_2$ ,MXene是 $Ti_3C_2T_x$ (换言之,M是Ti,X是C,n是2,m是3)。

[0051] 还有,在本发明中,MXene可以比较少量地含有残留的A原子,例如相对于本来的A原子为10质量%以下。A原子的残留量,优选为8质量%以下,更优选为6质量%以下。但是,即使A原子的残留量高于10质量%,根据膏体(和由此得到的导电性薄膜)的用途和使用条件,也没有问题的情况。

[0052] 这样合成的MXene(粒子)10,如图3示意性地所示,可以是含有1个或多个MXene层7a、7b的层状材料(作为MXene(粒子)10的例子,在图3(a)中显示1个层的MXene10a,在图3(b)中显示2个层的MXene10b,但不限于这些示例)。更详细地说,MXene层7a、7b具有:由 $M_mX_n$ 表示的层主体( $M_mX_n$ 层)1a、1b;存在于层主体1a、1b的表面(更详细地说,是各层相互对置的2个表面的至少一方)的修饰或末端T3a、5a、3b、5b。因此,MXene层7a、7b也表示为“ $M_mX_nT_x$ ”,x是任意的数。MXene10可以是这样的MXene层各自分离而以1个层存在的结构体(图3(a)所示的单层结构体,所谓的单层MXene10a),也可以是多个MXene层彼此分离而层叠的层叠体(图3(b)所示的多层结构体,所谓的多层MXene10b),也可以是其混合物。MXene10可以由单层MXene10a和/或多层MXene10b构成的作为集合体的粒子(也可称为粉末或薄片)。在本实施方式中,优选MXene10其大部分是由单层MXene10a构成的粒子(也称为纳米片)。多层MXene的情况下,相邻的2个MXene层(例如7a与7b)也不一定完全分离,可以是部分地接触。

[0053] 虽然并非限定本实施方式,但MXene的各层(相当于上述的MXene层7a、7b)的厚度,例如为0.8nm以上且5nm以下,特别是0.8nm以上且3nm以下(主要根据各层所含的M原子的层的数量而不同),与层平行的平面(二维展开面)内的最大尺寸,例如为0.1 $\mu$ m以上且200 $\mu$ m以下,特别是1 $\mu$ m以上且40 $\mu$ m以下。MXene是层叠体(多层MXene)时,关于各个层叠体,层间距离(或空隙尺寸,图3(b)中由 $\Delta d$ 表示),例如为0.8nm以上且10nm以下,特别为0.8nm以上且5nm以下,更特别为大约1nm,层的总数为2以上即可,例如为50以上且100,000以下,特别是1,000以上且20,000以下,层叠方向的厚度,例如为0.1 $\mu$ m以上且200 $\mu$ m以下,特别为1 $\mu$ m以上且40 $\mu$ m以下,与层叠方向垂直的平面(二维展开面)内的最大尺寸,例如为0.1 $\mu$ m以上且100 $\mu$ m以下,特别为1 $\mu$ m以上且20 $\mu$ m以下。还有,这些尺寸,可作为基于扫描型电子显微镜(SEM)、透

射型电子显微镜(TEM)照片或原子力显微镜(AFM)照片的数字平均尺寸(例如至少40个数字的平均),或根据由X射线衍射(XRD)法测量的(002)面的倒易点阵空间上的位置所计算的实空间中的距离而求得。

[0054] 构成所述金属粒子11A或烧结金属11B的金属种类无关紧要。本实施方式的电极或布线中,作为金属粒子11A或烧结金属11B,可包含从Ag、Sn、Pt、Ni、Cu、Au和Zn所构成的群中选择的一种以上的元素。这些元素是会发生离子迁移的元素。包含这些元素时,特别是包含Ag时,离子迁移抑制效果得到充分发挥。金属粒子11A或烧结金属11B由从Ag、Sn、Pt、Ni、Cu、Au和Zn所构成的群中选择的一种以上的元素形成时,特别是由Ag形成时,能够充分发挥离子迁移抑制效果。

[0055] 所述金属粒子11A的尺寸没有特别限定,例如由激光衍射·散射法测量的平均粒径(D50)优选为0.1 $\mu\text{m}$ 以上且100 $\mu\text{m}$ 以下的范围。

[0056] 含有所述1个或多个层的层状材料的粒子的含有率,优选相对于金属粒子或烧结金属为0.1质量%以上且20质量%以下。通过使所述层状材料的粒子的含有率,相对于金属粒子或烧结金属为0.1质量%以上,可进一步发挥上述离子迁移抑制效果,因此优选。上述含有率更优选为1质量%以上,进一步优选为3质量%以上。另一方面,从易于加工成电极或布线,确保导电性的观点出发,上述含有率优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为10质量%以下。

[0057] 所述电极或布线20A中的树脂12没有限定,可以是热固性树脂,也可以是热塑性树脂。例如,可列举丙烯酸树脂、聚四氟乙烯等的氟树脂、聚氯乙烯等的乙烯树脂、环氧树脂、聚氨酯、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯等的聚酯、聚酰胺、聚醚等。

[0058] 树脂在构成电极或布线20A的复合材料中所占的比例,例如为了发挥作为粘合剂的功能,最好高于0质量%,优选为2质量%以上,另一方面,从确保导电性的观点出发,优选为25质量%以下,更优选为12质量%以下。

[0059] 作为所述“电极”,可列举有可能发生上述离子迁移故障的电子元件或电路板中的内部电极、外部电极、贴片电极、接线状电极、接地(标准电位)电极、屏蔽图案等。作为所述“布线”,可列举形成电路图案的信号线、线圈图案、层间连接导体(通孔导体)等。

[0060] 作为上述离子迁移可以发生的方式,也取决于湿度等的气氛,但电极间的距离高于0mm,例如可列举6mm以下的情况,布线间的距离高于0mm,例如可列举1mm以下的情况。这些电极间、布线间可存在液体。即,上述电极、布线除了存在于液体中以外,也可以存在于液体少量存在的大气中。所谓液少量存在的大气中,例如,可列举大气中的湿度高的情况,和人体皮肤表面存在作为液体的汗水的情况。本实施方式的电极或布线,在少量存在液体的大气中,能够更有效地抑制离子迁移。

[0061] (实施方式2:电极对)

[0062] 本发明的实施方式的电极对,将本发明的实施方式的电极用作阳极和阴极的至少一方,由此,即使在高湿度下,也能够有效地抑制离子迁移,并且能够实现导电性优异的电极对。

[0063] 本发明的实施方式的电极对,详细地说,是具有阳极和阴极的电极对,其中,

[0064] 所述阳极和所述阴极的至少一方,包含具有1个或多个层的层状材料的粒子、和金属粒子或烧结金属,

[0065] 所述层包括:由下式: $M_m X_n$ 表示的层主体(式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,X是碳原子、氮原子或其组合,n为1以上且4以下,m大于n且在5以下);存在于该层主体表面的修饰或末端T(T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种)。

[0066] 在所述阳极和所述阴极的至少一方,可包含从Ag、Sn、Pt、Ni、Cu、Au和Zn所构成的群中选择的一种以上的元素。这些元素是会发生离子迁移元素。包含这些元素时,特别是包含Ag时,可充分发挥离子迁移抑制效果。阳极和阴极的至少一方,由从Ag、Sn、Pt、Ni、Cu、Au和Zn所构成的群中选择的一种以上的元素形成时,特别是以Ag形成时,离子迁移抑制效果得到充分发挥。在所述阳极和所述阴极的至少一方包含MXene粒子时,一并被包含的金属粒子或烧结金属没有特别限定。因此,阳极和阴极包含的金属粒子或烧结金属,可以相同,也可以不同。

[0067] 例如,Ag离子迁移,考虑如图4示意性所示这样发生。即,如图4中A,作为金属离子的 $Ag^+$ 从阳极31溶出,如图4中B, $Ag^+$ 在电极间从阳极(正极)31向阴极(负极)33移动。箭头35表示电场的方向。然后,如图4中C,金属离子 $Ag^+$ 到达阴极33,作为金属Ag37析出。析出时,如图4中D,在遮蔽效应下容易在枝的前端析出。另外一边从阴极供给电子,一边如图4中E那样,晶体呈枝状生长,若枝生长,则如图4中F那样,可认为也会从枝的途中析出。

[0068] 在本实施方式的电极对中,如图4中A那样,因为通过MXene,抑制在阳极(正极)金属被抽走电子而变成上述金属离子,所以作为离子迁移的原因的金属离子不会发生,离子迁移得到抑制。这被认为是由于,MXene的电子代替金属被抽走,即MXene作为还原剂发挥功能。

[0069] 另外在本实施方式的电极对中,如上述图4中C,因为通过MXene抑制移动到阴极(负极)33的金属离子接收电子,所以在阴极33不会析出金属(图4中为金属Ag37),离子迁移得到抑制。这被认为是由于,MXene代替金属离子接收电子,即作为氧化剂发挥功能。

[0070] 用本实施方式的电极对可抑制离子迁移的理由,不限于此,也可考虑是没有使金属离子从阳极移动到阴极等其他机制。

[0071] 作为二维层状化合物的MXene,具有电导率高这一特长,并且,一并具有氧化还原作用(电子的传递)。该氧化还原作用,可认为对于抑制离子迁移有效。

[0072] 因此,可以使具有阳极和阴极的电极对的、构成阳极和阴极的电极的至少一方,含有上述MXene。

[0073] 上述阳极与阴极之间的距离,例如作为可发生上述离子迁移的方式,虽然也取决于湿度等的气氛,但高于 $0\mu m$ ,例如可列举6mm以下的情况。此阳极和阴极,除了存在于液体中以外,也可以存在于液体少量存在的大气中。所谓液体少量存在的大气中,例如,可列举大气中的湿度高的情况、和人体皮肤表面存在作为液体的汗水的情况。本实施方式的电极或布线,在少量存在液体的大气中,能够更有效地抑制离子迁移。

[0074] (实施方式3:电极或布线的制造方法)

[0075] 以下,对于本发明的实施方式的电极或布线的制造方法详述,但本发明不受这样的实施方式限定。

[0076] 本实施方式的一个电极或布线的制造方法(第1制造方法),包括:

[0077] (a1)将规定的层状材料的粒子、金属粒子、树脂混炼而制备混合物,所述混合物中

的所述层状材料的粒子的配合比率,相对于所述金属粒子为0.1质量%以上且20质量%以下;和

[0078] (b1)使所述混合物干燥而得到电极或布线。

[0079] 本实施方式的另一个电极或布线的制造方法(第2制造方法),包括:

[0080] (a2)混炼含有规定的层状材料的粒子和金属粒子的配合物,制备混合物,所述混合物中的所述层状材料的粒子的配合比率,相对于所述金属粒子为0.1质量%以上且20质量%以下;

[0081] (b2)成形所述混合物,进行干燥而得到成形物;和

[0082] (c)以能够烧结的温度使所述成形物烧成。以下,对于第1制造方法与第2制造方法的各工序详述。

[0083] • 第1制造方法的工序(a1)

[0084] 作为规定的层状材料的粒子即含有1个或多个层的层状材料的粒子,使用所述实施方式1中描述的粒子。另外,金属粒子和树脂也能够使用所述实施方式1中描述的材料。作为所述金属粒子和树脂,能够使用它们经预先混合的金属膏体。

[0085] 混合物中的层状材料的粒子的配合比率,相对于所述金属粒子为0.1质量%以上且20质量%以下。上下限值设定的理由、和优选的上下限值,如所述实施方式1中所述。

[0086] 所述混炼的方法没有特别限定,例如,可列举用离心搅拌机搅拌、使用3辊轧机的混炼和分散处理。在所述混炼中,流动性降低时,也可以添加在后道工序的干燥工序中能够除去的有机溶剂,例如实施例中使用的二乙二醇单丁基醚醋酸酯。

[0087] • 第1制造方法的工序(b1)

[0088] 使所述混合物干燥而得到电极或布线。混合物能够在干燥前,成形为电极或布线的形状的成形物,但成形方法无关紧要。例如,也可以在基板这样的涂布对象物上涂布混合物。涂布方法没有限定,例如,可列举使用单流体喷嘴、二流体喷嘴、喷枪等的喷嘴进行喷涂的方法,使用台式涂布机、逗号涂布机、线棒涂布机的狭缝涂布,丝网印刷、金属掩模印刷等的方法,旋涂、浸涂、滴落的涂布方法。上述涂布对象物根据用途,适宜采用印刷电路板、金属基板、树脂基板、层叠型电子元件、金属销、金属丝等即可。

[0089] 接着进行干燥。干燥的条件虽然也取决于所成形的混合物的形状·尺寸,但例如可列举在60℃以上且200℃以下的范围内,进行10分钟以上且120分钟以下。

[0090] 上述涂布和干燥可以根据需要反复多次进行,直至得到希望厚度的膜。

[0091] • 第2制造方法的工序(a2)

[0092] 作为规定的层状材料的粒子即含有1个或多个层的层状材料的粒子,使用所述实施方式1中描述的粒子。另外,金属粒子也能够使用所述实施方式1中所述的材料。作为所述金属粒子,例如能够使用以激光衍射·散射法测量的平均粒径(D50)为1nm以上且200μm以下的金属粒子。混合物中,也可以包含在后道工序的烧成中能够除去的粘合剂,以便能够容易混炼。

[0093] 混合物的层状材料的粒子的配合比率,相对于所述金属粒子为0.1质量%以上且20质量%以下。所述配合比率的上下限值设定的理由、和优选的上下限值,如所述实施方式1中所述。

[0094] 所述混炼的方法没有特别限定,例如,可列举使用3辊轧机进行混合和分散的方

法。

[0095] • 第2制造方法的工序(b2)

[0096] 成形所述混合物,进行干燥而得到成形物。成形方法没有特别限定,成形例如可以在基板这样的涂布对象物上涂布混合物进行。涂布方法没有限定,例如,可列举使用单流体喷嘴、二流体喷嘴、喷枪等的喷嘴,进行喷涂的方法,使用台式涂布机、逗号涂布机、线棒涂布机的狭缝涂布,丝网印刷、金属掩模印刷等的方法,旋涂、浸涂、滴落的涂布方法。上述涂布对象物,根据用途,适宜采用印刷电路板、金属基板、树脂基板、层叠型电子元件、金属销、金属丝等。

[0097] 干燥的条件虽然也取决于成形物的形状·尺寸,但例如可列举在60℃以上且200℃以下的范围内,进行10分钟以上且120分钟以下。

[0098] • 第2制造方法的工序(c)

[0099] 使所述成形物在能够烧结的温度下烧成。能够烧结的温度,例如,大体在150℃以上且800℃以下的范围内,根据金属种类决定即可。另外,烧成时间根据成形物的形状·尺寸决定即可。烧成时的气氛没有特别限定。以上述粘合剂的除去等为目的,能够将烧成时的气氛适宜调整为惰性气氛、氧化性气氛、还原性气氛。

[0100] 以上,对于本发明的实施方式的电极或布线,电极对,以及电极或布线的制造方法进行了详述,但可以进行各种改变。还有应该留意的是,本发明的电极或布线,也可以通过与上述的实施方式的制造方法不同的方法制造。

[0101] 实施例

[0102] [实施例1]

[0103] • MAX粒子的制备

[0104] 将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末(均为株式会社高纯度化学研究所制),按2:1:1的摩尔比,投入到加入有氧化铝球的球磨机中混合24小时。将得到的混合粉末在Ar气氛下以1350℃烧成2小时。将由此得到的烧结体(块状的MAX相)用端铣刀粉碎至最大尺寸40μm以下。由此,得到 $Ti_3AlC_2$ 粒子作为MAX粒子。

[0105] • MXene粘土和MXene粉体的制备

[0106] 称量由上述方法制备的 $Ti_3AlC_2$ 粒子(粉末)1g,与1g的LiF一起添加到9摩尔/L的盐酸10mL中,以35℃用搅拌器搅拌24小时,得到含有来自 $Ti_3AlC_2$ 粉末的固体成分的固液混合物(悬浮液)。对其用纯水清洗,以及使用离心分离机的倾析进行上清液的分离除去(对于除去了上清液的剩余沉降物再次实施清洗),以上操作重复实施10次左右,作为沉降物得到粘土状物质(粘土)。由此,作为MXene粘土,得到 $Ti_3C_2T_x$ -水分散体粘土。使该水分散体粘土冷冻干燥,使用IKA社制研磨机进行粉碎而得到MXene粉体。

[0107] 在Ag膏(太阳油墨制,商品名:ELEPASTE TR70901,作为树脂含有共聚树脂10%以上且20%以下)中,调合上述MXene粉体,相对于金属粒子为7质量%(干燥时),用离心搅拌机,以9000rpm的条件搅拌90秒。粘度变高,没有流动性时,适宜添加溶剂(二乙二醇单丁基醚醋酸酯)。

[0108] 其后,使用3辊轧机,进行MXene配合Ag膏的分散处理。辊的转速为230rpm,分散条件是在间隙50μm的辊间通过2次,接着在间隙20μm的辊间通过2次,最后,在间隙10μm的辊间通过2次,得到混合物的膏体。

[0109] 使用金属掩模和橡胶刮刀,将所述混合物的膏体分别手工涂布印刷在2个基板上,得到一对阳极与阴极相距1mm间隔的对置电极的成形物。使该成形物以140℃干燥30分钟,得到一对阳极与阴极的对置电极作为离子迁移评价用试样。准备以相同制造方法制作的离子迁移评价用试样合计2个。还有,本实施例中对于阳极与阴极两方印刷含MXene的混合物的膏体,但即使对阳极与阴极的一方印刷含MXene的混合物的膏体时,也能够得到同样的效果。

[0110] 作为比较例,除了不添加MXene以外,得到与上述同样制作的一对阳极与阴极的对置电极,作为离子迁移评价用试样。准备以相同制造方法制作的一对对置电极合计2个。

[0111] [导电性的评价]

[0112] 以检测器测量上述对置电极的电阻值。具体来说,将测试端子保持一定间隔,使之与各对置电极接触而测量2点间的电阻。因为电阻值根据间隔距离发生变化,所以测量中均使间隔固定。实施例的2个对置电极和比较例的2个对置电极的电极电阻值的结果显示在表1中。

[0113] 【表1】

| [0114] | 比较例(有Ag) | 实施例(MXene+Ag) |
|--------|----------|---------------|
| N1     | 0.000 Ω  | 0.000 Ω       |
| N2     | 0.000 Ω  | 0.000 Ω       |

[0115] 根据上述表1,使用含有Ag膏和MXene的混合物所形成的实施例的电极的电阻值,与只由Ag膏形成的比较例的电极的电阻值相同,维持着只有Ag时相同的电导率。

[0116] [离子迁移抑制效果的评价]

[0117] 将DC电源的正极与负极分别用鳄鱼夹夹在上述对置电极上,形成评价电路。在对置电极的1mm间隔的部分,滴落用于加速试验的离子交换水后,对评价电路外加3V,将7分钟后的外观拍摄成照片。其结果显示在图5和图6中。图5是只有Ag膏(无MXene,比较例)时的照片,图6是Ag膏+MXene情况下的照片。如该图5所示,只有Ag膏(无MXene)的情况下,阴极(负极)发生银色的枝晶,离子迁移发生。另一方面,如图6所示,Ag膏+MXene的情况下,未见枝晶,没有发生离子迁移。还有,图6的阳极(正极)的前端发黑,另行确认时,该黑色物质是氧化银。由此可知,阳极(正极)包含的银作为银离子溶出。虽然该银离子移动到负极侧,但由于在阴极存在MXene,由此认为能够防止离子迁移故障。

[0118] [实施例2]

[0119] 与上述实施例1同样,将冷冻干燥 $Ti_3C_2T_x$ -水分散体粘土,使用IKA社制磨机粉碎而得到的MXene粉体、Ag粉末(尺寸:1μm)、和丙烯酸树脂漆,分别按1.9质量%、55.7质量%、42.4质量%的比例调合,用研钵混合。其后,用3辊压机混炼。3辊压机混炼的条件是,使辊间的间隙为10μm,辊的周向速度为230rpm。将得到的膏体,经由匹配电极形状的金属掩模印刷于基材,在80℃下用烘箱加热30分钟,进行干燥。其后,在Ar气氛的炉中,以10℃/min的升温速度加热至750℃。以750℃进行1小时的保温后,进行冷却,得到本发明的电极。还有,上述炉内的气氛,为了充分除去树脂成分,在加热中,从Ar气氛变更为氧化性气氛或还原性气氛。

[0120] 本实施例所得到的电极,与上述实施例1的实施例的电极同样,包含规定的MXene,因此可认为导电性高,且能够防止离子迁移故障。

[0121] [实施例3]

[0122] • MAX粒子的制备和MXene粉体的制备

[0123] 与实施例1同样,进行MAX粒子的制备和MXene粉体的制备。

[0124] 在Cu膏(日油制,商品名:CP-100D,作为树脂含有热固性树脂10%以上且20%以下)中,配合上述MXene粉体,相对于金属粒子为0.75质量%(干燥时),手动搅拌而得到混合物的膏体。

[0125] 使用金属掩模和橡胶刮刀,将所述混合物的膏体分别手工涂布印刷在预先以150℃进行了30分钟退火处理的2个PET薄膜上,得到相距1mm间隔的一对阳极与阴极的对置电极的成形物。使该成形物在150℃下干燥30分钟,得到一对阳极与阴极的对置电极作为离子迁移评价用试样。

[0126] 作为实施例3的比较例,得到除了不添加MXene以外,均与上述同样制作的一对阳极与阴极的对置电极,作为离子迁移评价用试样。

[0127] [导电性的评价]

[0128] 用测试仪测量上述对置电极的电阻值。具体来说,使测试端子保持一定间隔,使之接触各对置电极而测量2点间的电阻。因为电阻值根据间隔距离而有所变化,所以测量中均使间隔固定。实施例与比较例的电极电阻值的结果均为0.000Ω。

[0129] 根据上述导电性的评价的结果,使用含有Cu膏和MXene的混合物所形成的实施例的电极的电阻值,与只由Cu膏所形成的比较例的电极的电阻值相同,维持着与只有Cu的情况相同的电导率。

[0130] [离子迁移抑制效果的评价]

[0131] 将DC电源的正极与负极分别用鳄鱼夹夹在上述对置电极上,形成评价电路。在对置电极的1mm间隔的部分,滴落用于加速试验的离子交换水后,在评价电路上外加3V,将8分后的外观拍摄成照片。其结果显示在图7和图8中。图7是只有Cu膏(无MXene,比较例)时的照片,图8是Cu膏+MXene的情况的照片。如图7所示,仅有Cu膏(无MXene)时,在阴极(负极)发生黑色的枝晶,8分后到达阳极(正极)而短路。另一方面,如图8所示,Cu膏+MXene的情况下,虽然枝晶发生,但生长速度受到抑制,显示出抑制离子迁移进行的效果。还有,到达阳极的时间为24分45秒。

[0132] 产业上的可利用性

[0133] 本发明的电极或布线,可利用于任意合适的用途,特别优选用于例如电子元件的电极对中的阳极与阴极之中的1以上。

[0134] 本申请伴随以日本专利申请特愿2020-156698号为基础申请的优先权主张。特愿2020-156698号作为参照编入本说明书。

[0135] 符号说明

[0136] 1a、1b 层主体( $M_mX_n$ 层)

[0137] 3a、5a、3b、5b 修饰或末端T

[0138] 7a、7b MXene层

[0139] 10、10a、10b MXene粒子(层状材料的粒子)

[0140] 11A 金属粒子

[0141] 11B 烧结金属

- [0142] 12 树脂
- [0143] 20A、20B 电极或布线
- [0144] 31 阳极
- [0145] 33 阴极
- [0146] 35 电场的方向
- [0147] 37 金属Ag

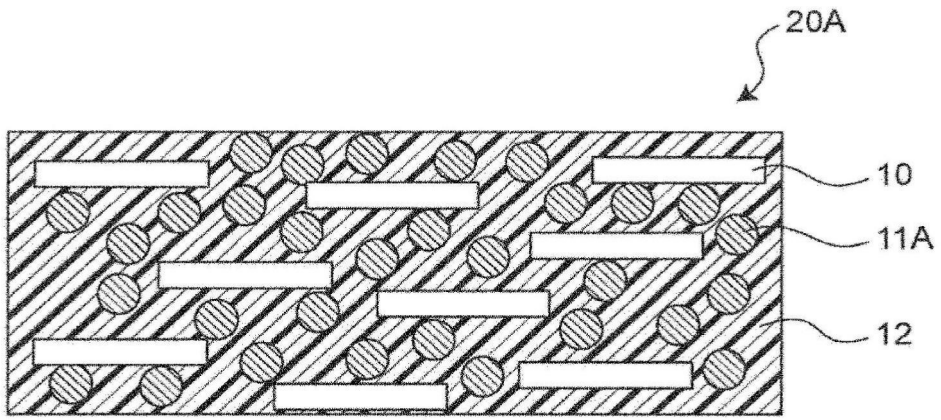


图1

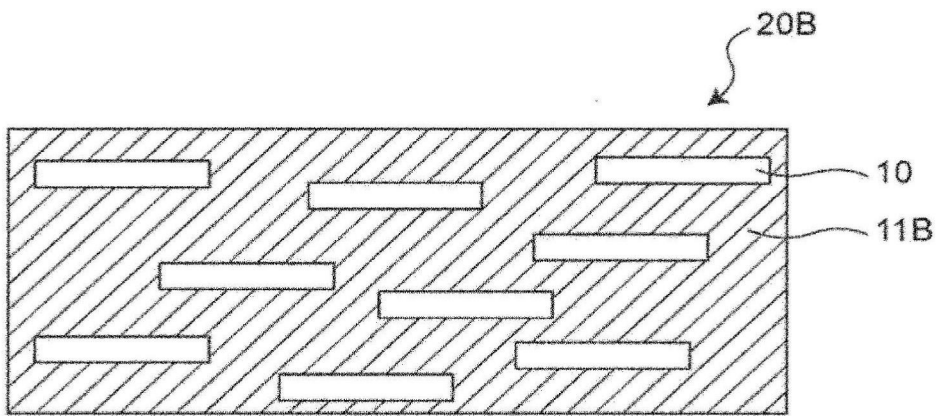


图2

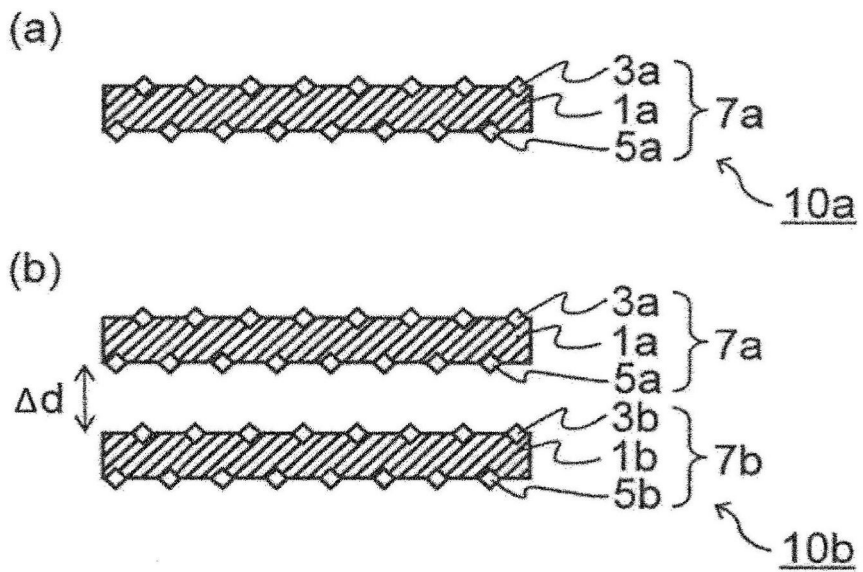


图3

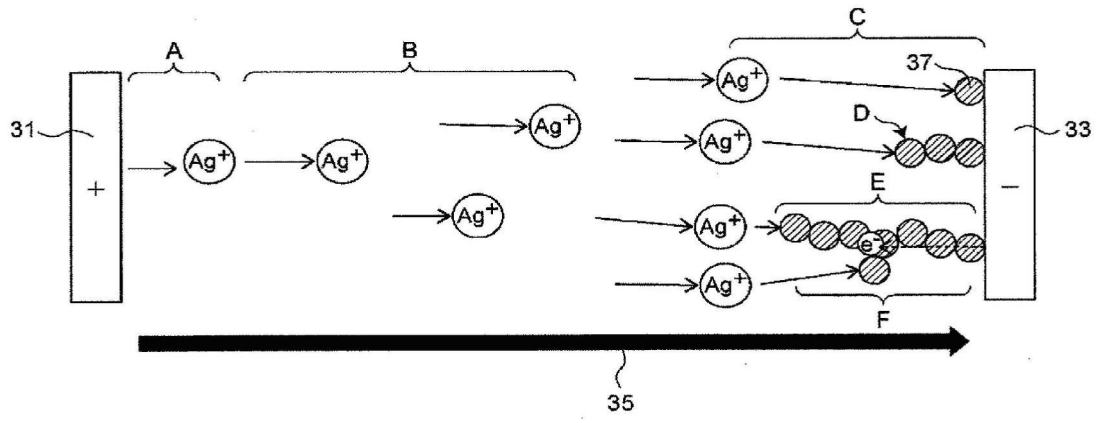


图4

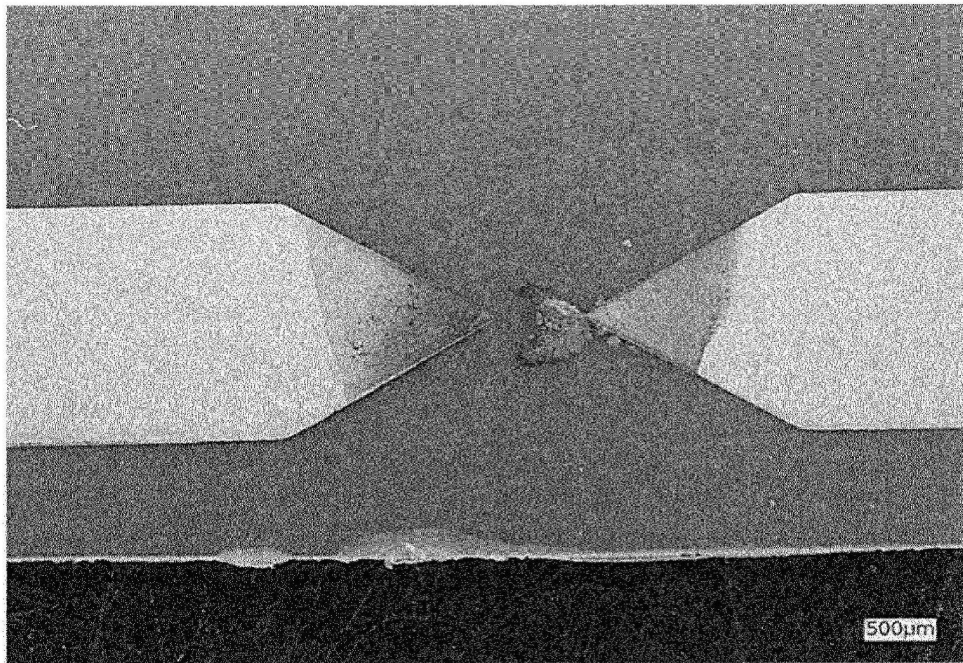


图5

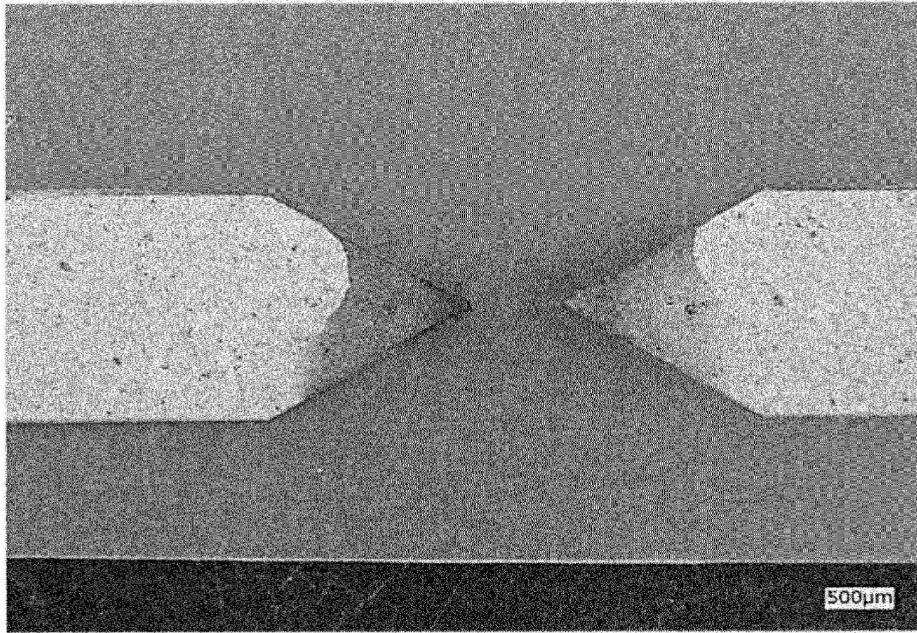


图6

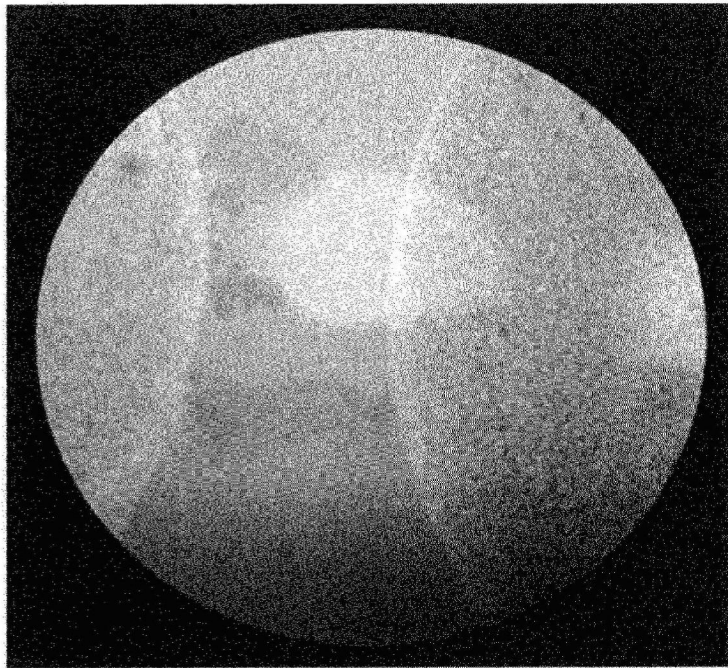


图7

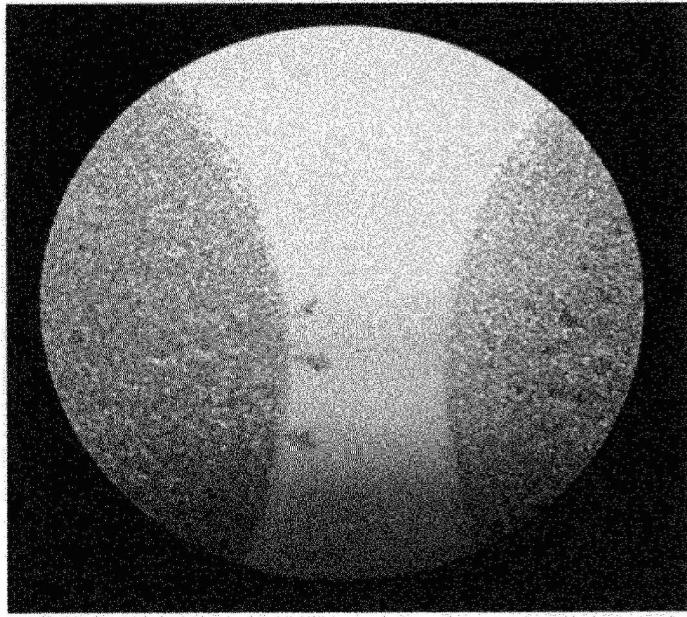


图8