

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7687687号
(P7687687)

(45)発行日 令和7年6月3日(2025.6.3)

(24)登録日 令和7年5月26日(2025.5.26)

(51)国際特許分類	F I			
H 0 1 B	1/22 (2006.01)	H 0 1 B	1/22	A
H 0 1 C	1/14 (2006.01)	H 0 1 C	1/14	Z
H 0 1 C	7/00 (2006.01)	H 0 1 C	7/00	1 1 0
		H 0 1 C	7/00	3 2 2

請求項の数 7 (全13頁)

(21)出願番号	特願2021-571163(P2021-571163)	(73)特許権者	591252862 ナミックス株式会社 新潟県新潟市北区濁川3993番地
(86)(22)出願日	令和3年1月7日(2021.1.7)	(74)代理人	110001508 弁理士法人 津国
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/000345	(72)発明者	吉井 喜昭 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナ ミックス株式会社内
(87)国際公開番号	WO2021/145269	審査官	小林 秀和
(87)国際公開日	令和3年7月22日(2021.7.22)		
審査請求日	令和5年12月6日(2023.12.6)		
(31)優先権主張番号	特願2020-5224(P2020-5224)		
(32)優先日	令和2年1月16日(2020.1.16)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性ペースト、電極及びチップ抵抗器

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (A) Ag及びSnを含む合金粒子と、
- (B) ガラスフリットと、
- (C) 熱可塑性樹脂と、を含有し、
- (A) 合金粒子におけるSnの重量割合が、1重量%以上9重量%以下であり、
- (A) 合金粒子におけるAgの重量割合が50重量%以上である、導電性ペースト。

【請求項2】

(A) 合金粒子におけるAgの重量割合が、50重量%以上である、請求項1に記載の導電性ペースト。

【請求項3】

前記(B) ガラスフリットの含有量は、前記(A) 合金粒子100重量部に対して1~20重量部である、請求項1又は2に記載の導電性ペースト。

【請求項4】

(D) シリカフィラーを更に含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の導電性ペースト。

【請求項5】

前記(B) ガラスフリットは、SiO₂とTiO₂を含み、
前記(B) ガラスフリットに含まれるSiO₂の重量Bと、前記(D) シリカフィラーに含まれるSiO₂の重量Dとの比率が、重量B：重量D = 1：0.25~1：9.8で

ある、請求項 4 に記載の導電性ペースト。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の導電性ペーストを焼成して得られる電極。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の電極を有するチップ抵抗器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば電子部品の電極の形成に用いられる導電性ペーストに関する。また、本発明は、その導電性ペーストを用いて形成された電極、及びその電極を有するチップ抵抗器に関する。

10

【背景技術】

【0002】

電子部品の 1 つであるチップ抵抗器の電極の形成には、銀粉を含む導電性ペーストが用いられる。図 1 に、チップ抵抗器 100 の断面構造の一例を示す。チップ抵抗器 100 は、矩形のアルミナ基板 102 を有しており、アルミナ基板 102 の上面には、抵抗体 104 と、抵抗体 104 から電気を取り出すための取り出し電極 106 が形成されている。また、アルミナ基板 102 の下面には、チップ抵抗器 100 を基板へ実装するための下面電極 108 が形成されている。更に、アルミナ基板 102 の端面には、取り出し電極 106 と下面電極 108 とを接続するための接続電極 110 が形成されている。取り出し電極 106 及び下面電極 108 は、アルミナ基板 102 の上面及び下面に導電性ペーストを印刷によって塗布した後に焼成することでそれぞれ形成される。取り出し電極 106、下面電極 108、及び接続電極 110 の上には、ニッケルめっき膜 112 及びスズめっき膜 114 が形成されることが一般的である。

20

【0003】

取り出し電極 106 及び下面電極 108 は、それぞれ要求される特性が異なるため、異なる導電性ペーストを用いて形成されることが一般的である。例えば、取り出し電極 106 の形成には、抵抗体 104 とのマッチング性の良い導電性ペーストが用いられる。また、抵抗体 104 の抵抗値が低い場合、取り出し電極 106 の抵抗値も低いことが要求される。そのため、取り出し電極 106 の形成には、低抵抗の電極を形成することのできる導電性ペーストが用いられる。

30

【0004】

従来、電極の形成に用いられる導電性ペーストとして、特許文献 1 及び 2 に開示された銀粉及びガラスフリットを含有する導電性ペーストが知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開平 7 - 105723 号公報

【文献】特表 2016 - 538708 号公報

【発明の開示】

40

【0006】

自動車及び火力発電所などにおいて、化石燃料が燃焼されおり、大気中に硫黄酸化物が大量に排出されている。また、また、下水処理場、及びごみ処理場などにおいても、硫黄が嫌気性細菌によって還元されて硫化水素が発生している。そのため、大気中には、硫黄酸化物及び硫化水素など、硫黄を含む成分が存在している。

【0007】

大気中の硫黄を含む成分が銀の表面に達すると、銀の表面に硫黄成分が付着し、銀と反応して硫化銀になる。例えば、チップ抵抗器の電極などの銀を主材料とした電極においても、同様の反応が起こるため、電極内部の銀が硫化銀になることがある。電極内部に硫化銀が発生すると、電極に断線が生じる場合がある。そのため、銀を材料とした電極を有す

50

るチップ抵抗器などのデバイスでは、動作不良が生じることがある。このような現象を、硫化による断線という。

【0008】

硫化による断線を抑制するために、チップ抵抗器などのデバイスに用いられる銀を主材料とする電極には、耐硫化性の高い電極が必要である。

【0009】

硫化による断線を抑制するために、電極を形成するための導電性ペーストの導電性粒子としてパラジウム単体、あるいはパラジウムを所定量（例えば20重量%程度）添加することが提案されている。しかしながら、パラジウムの価格は高いため、パラジウム単体あるいはパラジウムの添加により、導電性ペーストのコストが上昇する、という問題がある。

10

【0010】

そこで、本発明は、高い耐硫化性を有し、かつ低抵抗で、比較的 low コストの電極を形成することのできる導電性ペーストを提供することを目的とする。

【0011】

上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

【0012】

(構成1)

本発明の構成1は、(A) Ag 及び Sn を含む合金粒子と、
(B) ガラスフリットと、
(C) 熱可塑性樹脂と、を含有し、
(A) 合金粒子における Sn の重量割合が、10重量%未満である、導電性ペーストである。

20

【0013】

(構成2)

本発明の構成2は、(A) 合金粒子における Ag の重量割合が、50重量%以上である、構成1の導電性ペーストである。

【0014】

(構成3)

本発明の構成3は、前記(B) ガラスフリットの含有量は、前記(A) 合金粒子100重量部に対して2~20重量部である、構成1又は2の導電性ペーストである。

30

【0015】

(構成4)

本発明の構成4は、(D) シリカフィラーを更に含む、構成1~3のいずれかの導電性ペーストである。

【0016】

(構成5)

本発明の構成5は、前記(B) ガラスフリットは、SiO₂とTiO₂を含み、
前記(B) ガラスフリットに含まれるSiO₂の重量Bと、前記(D) シリカフィラーに含まれるSiO₂の重量Dとの比率が、重量B:重量D=1:0.25~1:9.8である、構成4に記載の導電性ペーストである。

40

【0017】

(構成6)

本発明の構成6は、構成1~5のいずれかの導電性ペーストを焼成して得られる電極である。

【0018】

(構成7)

本発明の構成7は、構成6に記載の電極を有するチップ抵抗器である。

【0019】

本発明によれば、高い耐硫化性を有し、かつ低抵抗で、比較的 low コストの電極を形成することのできる導電性ペーストを提供することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】チップ抵抗器の断面構造の一例を示す模式図である。

【図2】実施例4と同様の条件で作製した試験片（導電性ペーストの焼成体）を、硫黄を含む気体雰囲気中で保管した後の、焼成体の表面付近の断面のSEM写真（倍率1500倍）である。

【図3】比較例3と同様の条件で作製した試験片（導電性ペーストの焼成体）を、硫黄を含む気体雰囲気中で保管した後の、焼成体の表面付近の断面のSEM写真（倍率1500倍）である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の実施形態について、具体的に説明する。なお、以下の実施形態は、本発明を具体化する際の形態であって、本発明をその範囲内に限定するものではない。

【0022】

本実施形態の導電性ペーストは、(A)合金粒子と、(B)ガラスフリットと、(C)熱可塑性樹脂とを含む。本実施形態の導電性ペーストは、銀を材料とした電極を有するチップ抵抗器などのデバイスの電極を形成するために好ましく用いることができる。

【0023】

以下、本実施形態の導電性ペーストに含まれる成分について、説明する。

【0024】

(A)合金粒子

本実施形態の導電性ペーストは、(A)合金粒子を含む。(A)合金粒子は、銀(Ag)及びスズ(Sn)を含む。(A)合金粒子がSnを含むことにより、Agの硫化を抑制することができる。そのため、本実施形態の導電性ペーストを用いることにより、高い耐硫化性を有する電極を形成することができる。

【0025】

なお、(A)合金粒子は、Ag及びSn以外の金属を含むことができる。但し、低い電気抵抗であり、かつ高い耐硫化性を有する電極を確実に得るためには、(A)合金粒子は、Ag及びSnのみからなることが好ましい。なお、本明細書において、「(A)合金粒子は、Ag及びSnのみからなる」とは、(A)金属粒子として、意図的にAg及びSn以外の金属を配合しないことを意味し、不可避免的に混入するAg及びSn以外の金属が含まれることまでも排除するものではない。

【0026】

(A)合金粒子は、本実施形態の効果を損ねない範囲で、Ag及びSn以外の金属として、Zn、In、Al及びSiなどの金属を含むことができる。

【0027】

本実施形態の導電性ペーストにおいて、(A)合金粒子におけるSnの重量割合は、10重量%未満であることが好ましい。より具体的には、(A)合金粒子におけるSnの重量割合は、1重量%以上10重量%未満であることが好ましく、1.5重量%以上9重量%以下であることがより好ましく、2重量%以上8重量%以下であることが更に好ましく、4重量%以上8重量%以下であることが特に好ましい。Snの重量割合が多すぎる場合には、電極としての電気抵抗が高くなりすぎることがある。また、Snの重量割合が少ない場合には、耐硫化性の向上が少なくなる場合がある。特に、Snの重量割合が2重量%未満の場合には、耐硫化性が悪化しやすくなる場合がある。

【0028】

本実施形態の導電性ペーストは、(A)合金粒子におけるAgの重量割合が、50重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがより好ましく、90重量%超であることが更に好ましい。Agの電気抵抗は、他の金属と比較して低い。そのため、Agの重量割合が、所定の範囲であることにより、比較的低い電気抵抗の電極を得ることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

(A) 合金粒子の形状は、特に限定されず、例えば、球状、粒状、フレーク状及びノ又は鱗片状の合金粒子を用いることが可能である。

【 0 0 3 0 】

(A) 合金粒子の平均粒径は、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 7\ \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ である。ここでいう平均粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により得られる体積基準メジアン径 (D 5 0) を意味する。

【 0 0 3 1 】

(A) 合金粒子の製造方法は、特に限定されず、例えば、還元法、粉碎法、電解法、アトマイズ法、熱処理法、又はそれらの組合せによって製造することができる。フレーク状の合金粒子は、例えば、球状又は粒状の合金粒子をボールミル等によって押し潰すことによつて製造することができる。

10

【 0 0 3 2 】

(B) ガラスフリット

本実施形態の導電性ペーストは、(B) ガラスフリットを含む。

【 0 0 3 3 】

(B) ガラスフリットは、 SiO_2 及び TiO_2 を含むことが好ましい。導電性ペーストが(B) ガラスフリットを含有することによつて、導電性ペーストを焼成して得られる電極の基板への密着強度が向上する。ガラスフリットは、特に限定されるものではないが、好ましくは軟化点 300 以上、より好ましくは軟化点 $400 \sim 900$ 、更に好ましくは軟化点 $500 \sim 800$ のガラスフリットを用いることができる。ガラスフリットの軟化点は、熱重量測定装置(例えば、BRUKER AXS社製、TG-DTA2000SA)を用いて測定することができる。

20

【 0 0 3 4 】

(B) ガラスフリットの例として、ホウケイ酸チタン系(TiO_2 系)、及びホウケイ酸バリウム系等のガラスフリットを挙げることができる。また、ガラスフリットの例として、ホウケイ酸ビスマス系、ホウケイ酸アルカリ金属系、ホウケイ酸アルカリ土類金属系、ホウケイ酸亜鉛系、ホウケイ酸鉛系、ホウ酸鉛系、ケイ酸鉛系、ホウ酸ビスマス系、及びホウ酸亜鉛系等のガラスフリットを挙げることができる。これらのガラスフリットは、2種以上を混合して用いることもできる。ガラスフリットは、環境への配慮の点から鉛フリーであることが好ましい。

30

【 0 0 3 5 】

ガラスフリットは、 ZnO 、 BaO 、 Na_2O 、 CaO 及び Al_2O_3 からなる群から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。ガラスフリットは、 ZnO 、 BaO 、 Na_2O 及び Al_2O_3 を含むことがより好ましい。

【 0 0 3 6 】

ガラスフリットの平均粒径は、好ましくは $0.1 \sim 20\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 10\ \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.5 \sim 5\ \mu\text{m}$ である。ここでいう平均粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により得られる体積基準メジアン径 (D 5 0) のことを意味する。

40

【 0 0 3 7 】

本実施形態の導電性ペーストにおいて、(B) ガラスフリットの含有量は、(A) 合金粒子 100 重量部に対して $1 \sim 20$ 重量部であることが好ましく、 $1.5 \sim 15$ 重量部であることがより好ましく、 $2 \sim 10$ 重量部であることが更に好ましい。ガラスフリットの含有量がこの範囲よりも少ない場合、導電性ペーストを焼成して得られる電極の基板への密着性が低下する。ガラスフリットの含有量がこの範囲よりも多い場合、導電性ペーストを焼成して得られる電極の抵抗値は高くなる。なお、ガラスフリットの含有量が比較的少ない場合には、低抵抗の電極を得ることができる。また、ガラスフリットの含有量が比較的多い場合には、耐薬品性に優れる電極を得ることができる。耐薬品性は、電極の表面にめっき膜を形成する場合に、めっき前処理が必要であるために求められる特性である。め

50

つき前処理は、電極の表面から汚染物質を除去し、電極の表面を活性化し、めっきに適した清浄な状態にすることを目的として行われる。除去すべき汚染物質には有機系と無機系に大別できる。前処理工程は、単独の工程で全ての汚染物質を除去する工程ではない。例えば有機系物質は、アルカリ系洗浄剤を用いた工程で除去する。無機系物質は、酸系洗浄剤を用いた工程で除去する。その為、電極に高い耐薬品性が求められる。

【0038】

導電性ペーストは、温度の上昇とともにガラスフリットが軟化し、銀の焼結が進む。ガラスフリット含有量が多い場合には、ガラス成分が焼結体の表面に押し出されてくることがある。その場合、焼結体の表面はガラス成分で覆われることがある。焼結体の表面にニッケルめっき膜を形成することで、スズめっき膜から電極へのスズの拡散を抑制できるだけでなく、焼結体の表面がガラス成分で覆われた場合にも焼結体の導電性を向上させることが可能となる。本実施形態の(A)合金粒子は、Ag及びSnを含む合金粒子なので、Ag粒子と比べて、焼結性が低い。そのため、焼結体の表面がガラス成分で覆われるという現象の発生を抑制することができる。そのため、ガラスフリットの含有量を増加させることができるので、Ag粒子と比べて、耐薬品性に優れる電極を得ることができる。なお、ガラスフリットと同様の性質及び機能を有する(D)シリカフィラーについても、その含有量を増加させることができるので、耐薬品性に優れる電極を得ることができる。

10

【0039】

(C)熱可塑性樹脂

本実施形態の導電性ペーストは、(C)熱可塑性樹脂を含む。

20

【0040】

熱可塑性樹脂は、導電性ペースト中において銀粉同士をつなぎあわせるものである。熱可塑性樹脂としては、導電性ペーストの焼成時に焼失するものを用いることができる。

【0041】

熱可塑性樹脂としては、例えば、エチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース系樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアルコール、及びヒドロキシプロピルセルロース等を用いることができる。これらの樹脂は、単独で使用することができ、2種類以上を混合して使用することができる。

【0042】

(C)熱可塑性樹脂の含有量は、(A)合金粒子100重量部に対して、好ましくは0.5~40重量部であり、より好ましくは、1~35重量部である。導電性ペースト中の熱可塑性樹脂の含有量が上記の範囲内の場合、導電性ペーストの基板への塗布性、ペーストレベリング性が向上し、印刷形状に優れる。一方、熱可塑性樹脂の含有量が上記の範囲を超えると、導電性ペースト中に含まれる熱可塑性樹脂の量が多すぎる。そのため、電極を高精度に形成することができなくなるおそれがある。

30

【0043】

(D)シリカフィラー

本実施形態の導電性ペーストは、(D)シリカフィラーを更に含むことが好ましい。

【0044】

(D)シリカフィラーは、例えば、半導体封止材料として市販されている球状シリカ(SiO_2)粒子を用いることができる。シリカフィラーの形状は、球状以外の形状であってもよい。シリカフィラーの製造方法は特に制限されるものではなく、溶射法などの公知の方法によって製造されたシリカフィラーを用いることができる。シリカフィラーの平均粒径は、20nm以上5 μm 以下であることが好ましく、1 μm 以上3 μm 以下であることがさらに好ましい。ここでいう平均粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により得られる体積基準メジアン径(D50)を意味する。

40

【0045】

本実施形態の導電性ペーストにおいて、(B)ガラスフリットは、 SiO_2 と TiO_2 を含み、(B)ガラスフリットに含まれる SiO_2 の重量Bと、(D)シリカフィラーに含まれる SiO_2 の重量Dとの比率が、重量B:重量D=1:0.25~1:9.8であ

50

ることが好ましく、重量 B : 重量 D = 1 : 0.25 ~ 1 : 3.5 であることが好ましい。

【0046】

本実施形態の導電性ペーストは、(D) シリカフィラーを含有することにより、得られる電極の耐薬品性が向上する。一方、シリカフィラーが多すぎる場合には、得られる電極の抵抗値が高くなり、低抵抗の電極を得ることが困難になる。また、(D) シリカフィラーは、(B) ガラスフリットと同様の機能を有する。そのため、(B) ガラスフリットに含まれる SiO_2 の重量 B と、(D) シリカフィラーに含まれる SiO_2 の重量 D との比率が、上述のような比率の範囲であることにより、適切な耐薬品性を得ることができ、かつ低抵抗の電極を得ることができる。

【0047】

(E) 溶剤

本実施形態の導電性ペーストは、(E) 溶剤を含んでもよい。溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール (IPA) 等のアルコール類、酢酸エチレン等の有機酸類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等の N-アルキルピロリドン類、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 等のアミド類、メチルエチルケトン (MEK) 等のケトン類、テルピネオール (TEL)、ブチルカルビトール (BC) 等の環状カーボネート類、及び水等が挙げられる。溶剤の含有量は、特に限定されない。溶剤の含有量は、(A) 合金粒子 100 重量部に対して、好ましくは 1 ~ 100 重量部、より好ましくは 5 ~ 60 重量部である。

【0048】

本実施形態の導電性ペーストの粘度は、好ましくは $50 \sim 700 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (せん断速度 : 4.0 sec^{-1})、より好ましくは $100 \sim 300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (せん断速度 : 4.0 sec^{-1}) である。導電性ペーストの粘度がこの範囲に調整されることによって、導電性ペーストの基板への塗布性や取り扱い性が良好になり、導電性ペーストを均一の厚みで基板へ塗布することが可能になる。なお、導電性ペーストの粘度は、HB 型粘度計 SC4-14 スピンドルを使用 (ブルックフィールド社製) により測定することができる。

【0049】

本実施形態の導電性ペーストは、その他の添加剤、例えば、分散剤、レオロジー調整剤、顔料などを含有してもよい。

【0050】

本実施形態の導電性ペーストは、上記の各成分を、例えば、ライカイ機、ポットミル、三本ロールミル、回転式混合機、及びノ又は二軸ミキサー等を用いて混合することで製造することができる。

【0051】

本実施形態は、上述の本実施形態の導電性ペーストを焼成して得られる電極である。

【0052】

本実施形態は、上述の本実施形態の導電性ペーストを材料として形成された電極である。本実施形態の電極は、導電性ペーストを基板に塗布し、焼成することにより得ることができる。したがって、本実施形態の電極は、(A') Ag 及び Sn を含む合金粒子と、ガラスフリットを材料とする (B') ガラス成分と、を含有することができる。(A') 合金粒子は、焼結された状態になる。本実施形態の電極の (A') 合金粒子における Sn の重量割合が、10 重量% 未満である。なお、導電性ペーストに含まれる (C) 熱可塑性樹脂及び (E) 溶剤は、焼成の際に気化又は燃焼するので、電極は実質的に (C) 熱可塑性樹脂及び (E) 溶剤を含まない。

【0053】

本実施形態の電極は、(A') 合金粒子及び (B') ガラス成分の他に、(D') シリカフィラーを更に含むことができる。また、本実施形態の電極は、(A') 合金粒子における Ag の重量割合、(B') ガラス成分の含有量及び (B') ガラス成分の組成は、材料となる導電性ペーストに含まれる (A) 合金粒子及び (B) ガラスフリットの重量割合及び組成に対応することになる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

本実施形態の電極となる薄膜のシート抵抗は、膜厚により異なるが、概ね $10 \text{ m} / (10 \text{ m} / \text{square})$ 程度又は $10 \text{ m} /$ 以下とすることができる。このため、低抵抗であることが要求される電極の形成に好ましく用いることができる。

【 0 0 5 5 】

次に、本実施形態の導電性ペーストを用いて基板上に電極を形成する方法について説明する。まず、導電性ペーストを基板上に塗布する。塗布方法は任意であり、例えば、ディスペンス、ジェットディスペンス、孔版印刷、スクリーン印刷、ピン転写、又はスタンピングなどの公知の方法を用いて塗布することができる。

【 0 0 5 6 】

基板上に導電性ペーストを塗布した後、基板を焼成炉等に投入する。そして、基板上に塗布された導電性ペーストを、 $500 \sim 900$ 、より好ましくは $600 \sim 900$ 、更に好ましくは $700 \sim 900$ で焼成する。これにより、導電性ペーストに含まれる溶剤成分は 300 以下で蒸発し、樹脂成分は $400 \sim 600$ で焼失し、導電性ペーストの焼成体を形成する。このようにして得られた電極は、耐薬品性が高く、基板への密着性が優れている。

【 0 0 5 7 】

本実施形態は、上述の電極を有するチップ抵抗器である。

【 0 0 5 8 】

本実施形態の導電性ペーストは、電子部品などのデバイスの回路の形成、電極の形成、及び電子部品などのデバイスの基板への接合等に用いることが可能である。また、本実施形態の導電性ペーストは、チップ抵抗器の電極の形成に好ましく用いることができる。

【 0 0 5 9 】

図 1 に、本実施形態のチップ抵抗器 100 の断面構造の一例を示す。チップ抵抗器 100 は、矩形のアルミナ基板 102 と、アルミナ基板 102 の表面に配置された抵抗体 104 及び取り出し電極 106 とを有することができる。取り出し電極 106 は、抵抗体 104 から電気を取り出すための電極である。また、アルミナ基板 102 の下面には、チップ抵抗器 100 を基板へ実装するための下面電極 108 を配置することができる。更に、取り出し電極 106 と下面電極 108 とを接続するための接続電極 110 を、アルミナ基板 102 の端面に配置することができる。本実施形態の導電性ペーストを用いて、取り出し電極 106、下面電極 108、及び接続電極 110 の少なくとも 1 つを形成することができる。特に、取り出し電極 106 は、本実施形態の導電性ペーストを用いて形成されることが好ましい。なお、取り出し電極 106、下面電極 108、及び接続電極 110 の上面（アルミナ基板 102 とは反対側の表面）に、ニッケルめっき膜 112 及びスズめっき膜 114 を配置することができる。

【 0 0 6 0 】

本実施形態の導電性ペーストを用いることにより、高い耐硫化性を有し、かつ低抵抗で、比較的 low コストの電極を形成することのできるため、信頼性の高い電極が形成されたチップ抵抗器等の電子装置を得ることができる。

【実施例】

【 0 0 6 1 】

以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 2 】

[導電性ペーストの調製]

以下の (A) ~ (E) 成分を、表 1 及び表 2 に示す割合で混合して導電性ペーストを調製した。なお、表 1 及び表 2 に示す各成分の割合は、全て重量部で示している。また、平均粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により得られる体積基準メジアン径 (D50) のことを意味する。

【 0 0 6 3 】

10

20

30

40

50

(A) 金属粒子

(A) 金属粒子として、以下の金属粒子 A 1 ~ A 7 を用いた。下記の Ag / Sn の数値は、重量割合である。

金属粒子 A 1 (合金粒子) : 重量割合 Ag / Sn = 98 / 2、平均粒径 (D50) 2.5 μm。

金属粒子 A 2 (合金粒子) : 重量割合 Ag / Sn = 95 / 5、平均粒径 (D50) 2.5 μm

金属粒子 A 3 (合金粒子) : 重量割合 Ag / Sn = 93 / 7、平均粒径 (D50) 2.5 μm

金属粒子 A 4 : Ag 粒子、平均粒径 (D50) 2.5 μm

金属粒子 A 5 : Ag 粒子 (平均粒径 (D50) 2.5 μm) 及び Sn 粒子 (平均粒径 (D50) 2.5 μm) の混合、重量割合 Ag 粒子 / Sn 粒子 = 93 / 7

金属粒子 A 6 (合金粒子) : 重量割合 Ag / Sn = 90 / 10、平均粒径 (D50) 2.5 μm

金属粒子 A 7 (合金粒子) : 重量割合 Ag / Sn = 70 / 30、平均粒径 (D50) 2.5 μm

【0064】

(B) ガラスフリット

(B) ガラスフリットとして、以下のガラスフリット B 1 及び B 2 を用いた。

ガラスフリット B 1 : ホウケイ酸チタン系ガラスフリット (成分組成 : SiO₂ - B₂O₃ - Na₂O - TiO₂系)、軟化点 (Ts) = 570、平均粒径 (D50) 1.4 μm

ガラスフリット B 2 : ホウケイ酸バリウム系ガラスフリット (成分組成 : SiO₂ - B₂O₃ - BaO系)、軟化点 (Ts) = 750、平均粒径 (D50) 1.2 μm

【0065】

(C) 熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂 C 1 : エチルセルロース樹脂 (STD-200、ダウ・ケミカル社製)

熱可塑性樹脂 C 2 : エチルセルロース樹脂 (STD-4、ダウ・ケミカル社製)

【0066】

(D) シリカファイラー

(D) シリカファイラーとして、下記のシリカファイラーを用いた。

球状シリカ (SiO₂) 粉末、平均粒径 (D50) 2 μm

【0067】

(E) 溶剤

溶剤として、テキサノール (イーストマンケミカル株式会社製) を用いた。

【0068】

[試験片の作製]

調製した導電性ペーストを用いて、以下の手順により、試験片を作製した。まず、20 mm × 20 mm × 1 mm (t) のアルミナ基板の上に、スクリーン印刷によって導電性ペーストを塗布した。これにより、一辺が 1.5 mm の角パッド形状からなるパターンを、アルミナ基板の上に 20 個形成した。パターンの形成には、ステンレス製の 250 メッシュのマスクを用いた。つぎに、熱風式乾燥機を用いて、150 で 10 分間、導電性ペーストを乾燥させた。導電性ペーストを乾燥させた後、焼成炉を用いて、導電性ペーストを焼成した。焼成温度は 850 で 10 分間キープ、トータル焼成時間 60 分である。

【0069】

[シート抵抗の測定]

まず、試験片であるアルミナ基板の上に形成された角パッドパターンのシート抵抗 R₀ を測定した。シート抵抗 R₀ は、テスターを用いて 4 端子法にて測定した。次に、高硫黄環境での耐硫化試験を、ASTM B809-95 (60、1000 時間) に準じて行った。すなわち、デシケーターの底に 0.5 wt % の硝酸カリウム水溶液 200 g を入れ、目皿の上に、硫黄粉 50 g 及び試験片を載置し、デシケーターの蓋をして、60 で 1000 時間

10

20

30

40

50

、保管することにより、電極の硫化の加速試験を行った。この保管後、シート抵抗 R_1 を測定した。硫化による電極の劣化を評価するために、保管の前後のシート抵抗の変化率を下記の式により算出した。表 1 及び 2 に、実施例及び比較例のシート抵抗の変化率を示す。

$$\text{シート抵抗の変化率} = (R_1 - R_0) / R_0$$

【 0 0 7 0 】

[S E Mによる撮影]

図 2 に、シート抵抗の変化率が比較的小さかった実施例 4 と同様の条件で作製した試験片の断面を、1500 倍の倍率で走査型電子顕微鏡 (S E M) によって撮影した S E M 写真を示す。図 3 に、シート抵抗の変化率が大きかった (絶縁体だった) 比較例 3 と同様の条件で作製した試験片の断面を、1500 倍の倍率で S E M によって撮影した S E M 写真を示す。なお、試験片は、硫黄雰囲気 (60) で 1000 時間、保管した後に、S E M 観察を行った。

10

【 0 0 7 1 】

表 1 及び表 2 に示す結果から分かる通り、実施例 1 ~ 10 の導電性ペーストを焼成して得られた電極パターンは、シート抵抗の変化率が 11 % 以下であり、比較的低かった。これに対し、比較例 1 ~ 4 の導電性ペーストを焼成して得られた電極パターンは、シート抵抗の変化率が 95 % 以上であるか、又は硫化の加速試験の保管後のシート抵抗が高すぎて測定不能だった。

【 0 0 7 2 】

図 2 に示す実施例の S E M 写真では、硫化により硫化銀 20 が形成された部分は、導電性ペーストの焼成体 10 (銀粒子) の表面の膜厚 $d = 50 \text{ nm}$ 程度の部分であった。図 2 に示す実施例では、電極表面に硫化銀の膜は析出しているが、硫黄は、電極内部までは侵入していない。そのため、電極内部には、クラックなどの発生は観察されなかった。すなわち、図 2 に示す実施例では、硫化銀 20 の形成により、焼成体 10 に対する影響はほとんどないことが明らかである。

20

【 0 0 7 3 】

一方、図 3 に示す比較例の S E M 写真では、硫化により硫化銀 20 が形成された部分は、導電性ペーストの焼成体 10 (銀粒子) には膜厚 $d = 250 \text{ nm}$ 程度まで硫化銀 20 が形成された。すなわち、図 2 に示す実施例と比較して、図 3 に示す比較例の場合には硫化銀の薄膜が厚く、電極の内部まで硫化されたことが理解できる。そのため、図 3 の S E M 写真において明らかのように、図 3 の試験片の場合には、焼成体 10 (電極) の内部にクラック 30 が発生した。すなわち、比較例においてシート抵抗が大きく上昇した理由は、硫化による影響のために発生したクラックによるものと考えられる。

30

【 0 0 7 4 】

40

50

【表 1】

(組成は重量部)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
(A)	金属粒子A1	100									100
	金属粒子A2		100								
	金属粒子A3			100	100	100	100	100	100	100	
	金属粒子A4										
	金属粒子A5										
	金属粒子A6										
	金属粒子A7										
(B)	ガラスフリット B1	1	1	1	0.5	5	2	0.5	1	1	1
	ガラスフリット B2	5	5	5	1.5	15	6	1.5	5	5	5
(C)	熱可塑性樹脂 C1	20	20	20	17	17	17	17	34		20
	熱可塑性樹脂 C2	4.5	4.5	4.5	17	17	17	17	0	34	4.5
(D)	シリカフィラー	9	9	9	1	3	1	9	9	9	-
(E)	溶剤	14.4	14.4	14.4	15	15	15	15	15	15	13.2
(B)成分と(D)成分の SiO ₂ 重量比(B:D)		1:3.27	1:3.27	1:3.27	1:1.08	1:0.65	1:0.27	1:9.73	1:3.27	1:3.3	-
シート抵抗の変化率 [(R ₁ -R ₀)/R ₀]		10%	8%	6%	7%	9%	6%	7%	7%	7%	11%

10

20

【 0 0 7 5 】

【表 2】

(組成は重量部)		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A)	金属粒子A1				
	金属粒子A2				
	金属粒子A3				
	金属粒子A4	100			
	金属粒子A5		100		
	金属粒子A6			100	
	金属粒子A7				100
(B)	ガラスフリット B1	1	1	1	1
	ガラスフリット B2	5	5	5	5
(C)	熱可塑性樹脂 C1	20	20	20	20
	熱可塑性樹脂 C2	4.5	4.5	4.5	4.5
(D)	シリカフィラー	9	9	9	9
(E)	溶剤	14.4	14.4	14.4	14.4
(B)成分と(D)成分の SiO ₂ 重量比(B:D)		1:3.27	1:3.27	1:3.27	1:3.27
シート抵抗の変化率 [(R ₁ -R ₀)/R ₀]		110%	95%	測定 不能	測定 不能

30

40

【符号の説明】

【 0 0 7 6 】

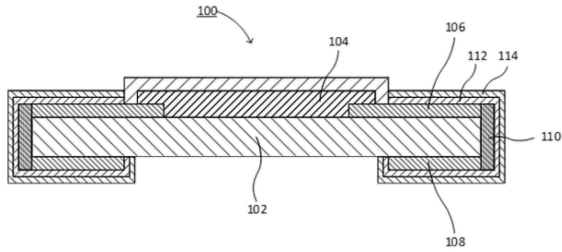
- 1 0 導電性ペーストの焼成体
- 2 0 硫化銀
- 3 0 クラック
- 1 0 0 チップ抵抗器
- 1 0 2 アルミナ基板
- 1 0 4 抵抗体

50

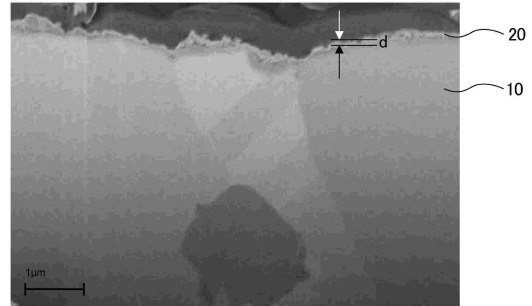
- 106 取り出し電極
- 108 下面電極
- 110 接続電極
- 112 ニッケルめっき膜
- 114 スズめっき膜
- d 硫化銀の膜厚

【図面】

【図1】

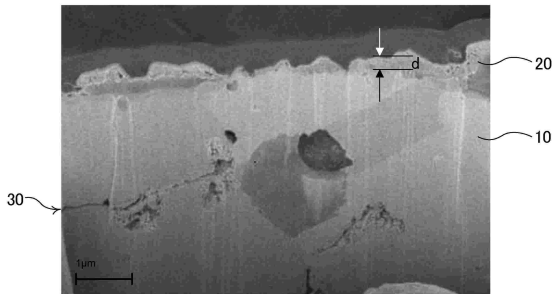


【図2】



10

【図3】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2019-175664(JP,A)
国際公開第2008/078374(WO,A1)
特開2003-115216(JP,A)
特開2013-127949(JP,A)
特開平04-028108(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|------|
| H01B | 1/22 |
| H01C | 1/14 |
| H01C | 7/00 |