

(19)日本国特許庁(JP)

**(12)特許公報(B2)**

(11)特許番号  
**特許第7187832号**  
**(P7187832)**

(45)発行日 令和4年12月13日(2022.12.13)

(24)登録日 令和4年12月5日(2022.12.5)

(51)国際特許分類

H 0 1 B	1/16 (2006.01)	F I	H 0 1 B	1/16	A
H 0 1 B	1/22 (2006.01)		H 0 1 B	1/22	A
C 0 3 C	8/18 (2006.01)		C 0 3 C	8/18	

請求項の数 7 (全15頁)

(21)出願番号 特願2018-113784(P2018-113784)  
 (22)出願日 平成30年6月14日(2018.6.14)  
 (65)公開番号 特開2019-110105(P2019-110105)  
 A)  
 (43)公開日 令和1年7月4日(2019.7.4)  
 審査請求日 令和3年5月12日(2021.5.12)  
 (31)優先権主張番号 特願2017-240609(P2017-240609)  
 (32)優先日 平成29年12月15日(2017.12.15)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 日本国(JP)

(73)特許権者 000183303  
 住友金属鉱山株式会社  
 東京都港区新橋5丁目11番3号  
 (74)代理人 100134832  
 弁理士 瀧野 文雄  
 (74)代理人 100165308  
 弁理士 津田 俊明  
 (74)代理人 100115048  
 弁理士 福田 康弘  
 (74)代理人 100161001  
 弁理士 渡辺 篤司  
 (72)発明者 粟ヶ窪 慎吾  
 東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属鉱山株式会社 材料研究所内  
 審査官 北嶋 賢二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 厚膜導体形成用粉末組成物および厚膜導体形成用ペースト

**(57)【特許請求の範囲】****【請求項1】**

アルミナ基板に厚膜導体を形成するための粉末組成物であって、  
 導電粉末と、  
 鉛フリーガラス粉末と、  
 酸化マンガン粉末を含み、  
 前記ガラス粉末の含有量が、前記導電粉末100質量部に対し、1.5質量部以上2.7質量部以下であり、

前記酸化マンガン粉末の含有量が、前記導電粉末100質量部に対し、0.5質量部以上3.5質量部以下であり、

C<sub>r</sub>₂O<sub>3</sub>は含まない、厚膜導体形成用粉末組成物。

**【請求項2】**

前記酸化マンガン粉末がMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粉末である、請求項1に記載の厚膜導体形成用粉末組成物。

**【請求項3】**

前記導電粉末が、銀粉末、パラジウム粉末および白金粉末から選ばれる少なくとも1種である、請求項1または2に記載の厚膜導体形成用粉末組成物。

**【請求項4】**

前記ガラス粉末は、ガラス転移温度が400以上600以下であり、軟化点が500以上700以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の厚膜導体形成用粉末

組成物。

**【請求項 5】**

前記ガラス粉末がビスマスを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の厚膜導体形成用粉末組成物。

**【請求項 6】**

アルミナ基板に厚膜導体を形成するためのペーストであって、  
請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の厚膜導体形成用粉末組成物と、  
溶媒と、  
樹脂との混合物を含む、厚膜導体形成用ペースト。

**【請求項 7】**

アルミナ基板に厚膜導体を形成するためのペーストであって、  
導電粒子と、  
鉛フリーガラス粒子と、  
酸化マンガン粒子と、  
溶媒と、  
樹脂を含み、

前記ガラス粒子の含有量が、前記導電粒子 100 質量部に対し、1.5 質量部以上 2.7 質量部以下であり、

前記酸化マンガン粒子の含有量が、前記導電粒子 100 質量部に対し、0.5 質量部以上 3.5 質量部以下であり、

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  は含まない、厚膜導体形成用ペースト。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、厚膜導体形成用粉末組成物および厚膜導体形成用ペーストに関し、より詳しくは、チップ抵抗器、抵抗ネットワークおよびハイブリッド ICなどを製造する際、セラミックス基板上などに、厚膜導体を形成するために使用する厚膜導体形成用粉末組成物および厚膜導体形成用ペースト、特に、鉛フリー厚膜導体形成用粉末組成物および厚膜導体形成用ペーストに関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

厚膜技術を用いて厚膜導体を形成する場合、一般的に、導電率の高い導電粉末を、ガラス粉末などの酸化物粉末とともに、有機ビヒクル中に分散させて、厚膜導体形成用ペーストを得る。そして、このペーストを、アルミナ基板などのセラミックス基板上に、スクリーン印刷法などを用いて、所定の形状に塗布し、500 以上 900 以下で焼成して、厚膜導体を形成することが行われている。

**【0003】**

導電粉末としては、空気雰囲気中で焼成可能な導電率の高い Au、Ag、Pd および Pt などの数平均粒子径 10  $\mu\text{m}$  以下の粉末が用いられており、これらのうち、安価な Ag 粉末および Pd 粉末が、主に使用されている。

**【0004】**

ガラス粉末としては、軟化点の制御が容易で、化学的耐久性の高いホウケイ酸鉛系ガラス粉末、またはアルミニノホウケイ酸鉛系ガラス粉末が用いられている。しかしながら、近年、環境汚染を防止する観点から、鉛を含有しない導体ペーストへの要求が高まっていることから、ガラス粉末として、これらに代替する材料が求められている。そして特許文献 1 には、鉛フリーの厚膜導体形成用組成物が開示されている。

**【0005】**

ところで、このような厚膜導体形成用組成物を用いて形成される厚膜導体は、電子工業で用いられるチップ抵抗器、抵抗ネットワーク、ハイブリッド IC などの電子部品の電極などとして適用されている。例えば、図 1 の断面模式図に示すように、チップ抵抗器 10

10

20

30

40

50

0は、アルミナ基板10と、厚膜導体により形成された上面電極21と側面電極22と裏面電極23からなる内部電極20と、酸化ルテニウム系厚膜等からなる抵抗膜30と、抵抗を覆う絶縁ガラスの保護膜40とを備えている。また、内部電極20の露出した電極面には、半田付け性を向上させるために、Niめっき等からなる中間電極50と、Sn-Pb半田めっきやこれに代替するSn系合金の鉛フリー半田めっき等からなる外部電極60とが、それぞれ電解めっきによってさらに形成されている。

**【先行技術文献】**

**【特許文献】**

**【0006】**

**【文献】特開2012-043622号公報**

10

**【発明の概要】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0007】**

厚膜導体形成用組成物は、厚膜導体とアルミナ基板などのセラミックス基板との密着性を確保するために、ガラス粉末を含有する。しかしながら、ガラス粉末の含有量が多いと厚膜導体にめっきが付きにくくなる問題があった。

**【0008】**

本発明は、このような事情に鑑み、めっきが付きやすい厚膜導体を形成することができる、厚膜導体形成用粉末組成物および厚膜導体形成用ペーストを提供することを目的とする。

20

**【課題を解決するための手段】**

**【0009】**

上記課題を解決するために、本発明の厚膜導体形成用粉末組成物は、導電粉末と、鉛フリーガラス粉末と、酸化マンガン粉末を含み、前記ガラス粉末の含有量が、前記導電粉末100質量部に対し、1.5質量部以上5質量部以下であり、前記酸化マンガン粉末の含有量が、前記導電粉末100質量部に対し、0.5質量部以上3.5質量部以下である、厚膜導体形成用粉末組成物である。

**【0010】**

前記酸化マンガン粉末が、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粉末であってもよい。

**【0011】**

前記導電粉末が、銀粉末、パラジウム粉末および白金粉末から選ばれる少なくとも1種であってもよい。

30

**【0012】**

前記ガラス粉末は、ガラス転移温度が400以上600以下であり、軟化点が500以上700以下であってもよい。

**【0013】**

前記ガラス粉末が、ビスマスを含んでもよい。

**【0014】**

また、上記課題を解決するために、本発明の厚膜導体形成用ペーストは、前記厚膜導体形成用粉末組成物と、溶媒と、樹脂との混合物を含む、厚膜導体形成用ペーストである。

40

**【0015】**

また、上記課題を解決するために、本発明の厚膜導体形成用ペーストは、導電粒子と、鉛フリーガラス粒子と、酸化マンガン粒子と、溶媒と、樹脂を含み、前記ガラス粒子の含有量が、前記導電粒子100質量部に対し、1.5質量部以上5質量部以下であり、前記酸化マンガン粒子の含有量が、前記導電粒子100質量部に対し、0.5質量部以上3.5質量部以下である、厚膜導体形成用ペーストである。

**【発明の効果】**

**【0016】**

本発明の厚膜導体形成用粉末組成物および厚膜導体形成用ペーストであれば、めっきが付きやすい厚膜導体を得ることができる。

50

**【図面の簡単な説明】**

**【0017】**

【図1】チップ抵抗器の断面模式図である。

【図2】実施例1による厚膜導体のSEM画像を示す図である。

【図3】比較例1による厚膜導体のSEM画像を示す図である。

**【発明を実施するための形態】**

**【0018】**

以下、本発明の具体的な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲で適宜変更することができる。

10

**【0019】**

本発明の厚膜導体形成用組成物は、導電粉末と、鉛フリーガラス粉末と、酸化マンガン粉末を含む。かかる組成物において、前記鉛フリーガラス粉末の含有量が、前記導電粉末100質量部に対し、1.5質量部以上5質量部以下であり、前記酸化マンガン粉末の含有量が、前記導電粉末100質量部に対し、0.5質量部以上3.5質量部以下である。このような厚膜導体形成用組成物であれば、以下に説明するように、めっきの付きにくいガラスが焼成により溶融することにより、厚膜導体の表面に浮き出す現象を抑制することができることで、めっき付に優れた厚膜導体を得ることができる。

**【0020】**

本発明者らは、厚膜導体のめっき付を改善する為に、厚膜導体の表面に浮き出すガラスの鋭意研究を重ねた結果、厚膜導体形成用組成物に酸化マンガン粉末を添加することで、焼成して得られる厚膜導体の表面に浮き出すガラスを抑制することができることを見出した。さらに、驚くべきことは、酸化マンガンを添加することにより、厚膜導体の表面に微細な段差の縞模様が形成されることである。そして、厚膜導体の表面に微細な段差状の模様が析出しているので、厚膜導体の表面とNiめっき膜等の密着性がアンカー効果により向上することが期待できる。すなわち、ガラスの浮きの抑制とアンカー効果により、厚膜導体とめっき膜との密着性がより良好となる。

20

**【0021】**

本発明は、このような知見に基づいて、完成したものである。以下、本発明について、(1)厚膜導体形成用粉末組成物および(2)厚膜導体形成用ペーストの順に、詳細に説明する。また、(3)本発明の厚膜形成用ペーストを用いた厚膜導体の製造方法および(4)厚膜導体についても、それぞれ詳細に説明する。

30

**【0022】**

**[ (1) 厚膜導体形成用粉末組成物 ]**

本発明では、鉛フリーの厚膜導体形成用粉末組成物とすることが可能であり、かかる組成物は、少なくとも導電粉末および酸化物粉末から構成され得る。ここで、鉛フリーとは、鉛を含まない場合と、例えば鉛を含む導電粉末や酸化物粉末等の原料粉末や製造過程において鉛が混入してしまうことに起因して、不可避的不純物として鉛が100質量ppm以下含まれる場合とを含むことを許容する意味である。

**【0023】**

**(導電粉末)**

本発明に用いる導電粉末は、通常の厚膜導体の形成に用いられるものでよく、たとえば、Au、Ag、Pd、Ptなどの貴金属があげられる。これらの貴金属の粉末を、1種または2種以上の組み合わせて用いることができる。この中で、融点の低さやコストの観点からAg粉末、Pd粉末、あるいは、これらの混合粉末を使用することが好ましい。

40

**【0024】**

導電粉末の数平均粒径は、10μm以下とすることが好ましく、本発明に係る厚膜導体形成用ペーストの塗布性の悪化の観点から、0.1μm以上5.0μm以下とすることがより好ましい。数平均粒径が10μmを超えると、昇温過程での焼成が遅れる場合があり、好ましくない。例えば、Ag粉末とPd粉末の混合粉末を用いる場合には、本発明に係

50

る厚膜導体形成用ペーストの塗布性の悪化の観点や Ag 粉末と Pd 粉末の均質な分散の観点から、Ag 粉末の数平均粒径を 0.1 μm 以上 3.0 μm 以下とし、Pd 粉末の数平均粒径を 0.01 μm 以上 0.3 μm 以下とすることが好ましい。ここで、数平均粒径は、粉末の走査顕微鏡写真 (SEM 像) から求めた数平均の粒径である。なお、導電粉末の形状には、粒状、フレーク状などがあるが、どのような形状のものを用いるかについては、その用途に応じて適宜選択される。

#### 【0025】

##### (鉛フリーガラス粉末)

本発明では、鉛フリーガラス粉末として、SiO<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - アルカリ土類酸化物系ガラス粉末や、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス粉末やZnO - SiO<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス粉末等のガラス粉末を用いることができる。厚膜導体するために焼成する温度を考慮して、これらのガラス粉末のガラス転移点は 400 以上 600 以下、軟化点は 500 以上 700 以下であることが望ましい。用いる鉛フリーガラスとしては、結晶化ガラスでも結晶化しないガラスでも良い。なお、鉛フリーガラス粉末は、鉛を含まないガラス粉末、または、不可避的不純物として鉛が 100 質量 ppm 以下含まれるガラス粉末である。ここで、ガラス転移点は、ガラス粉末を再溶融などして得られるロッド状の試料を熱機械分析法 (TMA) にて大気中で測定し、熱膨張曲線の屈曲点を示す温度として測定される。また、軟化点は、ガラス粉末を示差熱分析法 (TGD TA) にて大気中で測定し、最も低温側の示差熱曲線の減少が発現する温度よりも高温側の次の示差熱曲線が減少するピークの温度である。

#### 【0026】

鉛フリーガラス粉末としては、ビスマスを含むことにより、厚膜導体により形成された内部電極とアルミナ基板等のセラミックス基板との接着強度を向上させる効果が得られる。例えば、鉛フリーガラス粉末中のビスマスの含有量は、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として 30 質量 % 以上 70 質量 % 以下とすることにより、接着強度の向上効果を得ることができる。

#### 【0027】

厚膜導体形成用粉末組成物における鉛フリーガラス粉末の含有量は、導電粉末の 100 質量部に対して、1.5 質量部以上 5 質量部以下とし、基板との接着強度やめっき性、半田の濡れ性等を考慮すると、1.5 質量部以上 3 質量部以下とすることがより好ましく、1.5 質量部以上 2.7 質量部以下とすることがさらに好ましい。鉛フリーガラス粉末の含有量が 1.5 質量部より少なくなると、セラミックス基板との接着強度が低下してしまうおそれがある。また、かかる含有量が 5 質量部より多くなると、厚膜導体の表面にガラスが浮く現象が発生する場合があり、これにより、厚膜導体に対するめっき性、半田の濡れ性などが低下するおそれがある。

#### 【0028】

鉛フリーガラス粉末におけるガラスの組成は、上述のガラス転移点や軟化点を実現できる組成のものを用いることができる。ガラス粉末中において、SiO<sub>2</sub>の含有量は、15 質量 % 以上 60 質量 % 以下とすることが好ましい。SiO<sub>2</sub>の含有量が 15 質量 % より少なくなると、ガラスの耐薬品性が低下するおそれや、厚膜導体中のガラスの耐候性、耐水性および耐薬品性が低下する場合があり、その結果として厚膜導体に Ni めっき等を行う際にめっき不良等の問題が発生するおそれがある。一方、SiO<sub>2</sub>の含有量が、60 質量 % より多くなると、ガラスの軟化温度が高くなりすぎて、厚膜導体とセラミックス基板との密着性を害する場合がある。

#### 【0029】

鉛フリーガラス粉末の形状については、球状や針状等の種々のものが挙げられ、特に限定されることは無いが、鉛フリーガラス粉末のレーザー回折を利用した粒度分布計により測定した体積累計粒度分布の D<sub>50</sub> 径 (メジアン径) は、10 μm 以下が好ましく、本発明に係る厚膜導体形成用ペーストの塗布性等や導電粉末と鉛フリーガラス粉末の均質な分散の観点から、0.5 μm 以上 3 μm 以下であることがより好ましい。D<sub>50</sub> 径が 10 μm 以上では、導電粉末と鉛フリーガラス粉末の均質な分散を阻害し、鉛フリーガラス粉末の偏

10

20

30

40

50

りを生じて厚膜導体と基板との接着強度が低下する傾向となり好ましくない。

#### 【0030】

##### (酸化マンガン粉末)

酸化マンガン粉末の含有量は、導電粉末の100質量部に対して、0.5質量部以上3.5質量部以下とする。かかる含有量が0.5質量部より少なくなると、厚膜導体の表面へのガラスの浮き出しの抑制効果が期待できないおそれがあり、めっき性が改善されない場合がある。一方、かかる含有量が3.5質量部であれば、めっき性の改善の効果が十分に得られ、含有量をこれより多くしても、めっき性の改善の効果は向上しない。

#### 【0031】

厚膜導体のめっき性について考察する。厚膜導体の表面にガラスが浮き出すと厚膜導体表面へのNiめっき等のめっき付性が悪くなる。厚膜導体の表面にNiめっきやSn合金系めっきの付きが悪く、これらのめっき面にピンホールなどの穴があると、厚膜導体のAgが大気中の硫黄成分により硫化されることで、電子部品の接続不良につながるおそれがある。

10

#### 【0032】

ところで、鉛フリーガラスと、鉛を不可避的にではなく、構成成分として含むガラスとで、温度を上昇させる過程での溶融性を検討すると、両者が同じ軟化点でも、鉛フリーガラスの方が、溶融する温度が高温側にある。厚膜導体を得るために焼成過程では、昇温中と一定時間のピーク温度の保持中におけるガラスの溶融状態が得られる限られた時間で、アルミナ基板などのセラミックス基板とガラスの結着を行い、厚膜導体の密着性を確保している。鉛フリーガラスは溶融しにくいことから、鉛フリーガラスを用いた厚膜導体形成用粉末組成物では、基板との密着性の為、ガラス粉末の含有量を多くする必要がある。しかし、導電粉末100質量部に対してガラス粉末の含有量が1.5質量部を越えると、厚膜導体の表面にガラスの浮き出しが生じることがある。導電粉末100質量部に対するガラスの含有量が1.5質量部を超えても、ガラスの含有量が1.5質量部に近い値の場合は、ガラスの浮き出しあは局所的であるが、ガラスの含有量が増えるにつれて、厚膜導体の表面にガラスが浮き出す面積は増加する。そこで、導電粉末100質量部に対する酸化マンガン粉末の含有量を0.5質量部以上3.5質量部以下とすることで、厚膜導体のめっき性を改善し、めっきが施された厚膜導体のAgの硫化を防止すること等により、結果的に電子部品の接続不良を改善することができる。

20

#### 【0033】

なお、鉛フリーガラスを用いた厚膜導体形成用粉末組成物を用いて厚膜導体を形成した場合において、導電粉末100質量部に対する酸化マンガンの含有量が0.5質量部未満では、セラミックス基板との密着性は改善されるが、めっき性は改善されないおそれがある。一方で、導電粉末100質量部に対する酸化マンガンの含有量が3.5質量部を超えると、セラミックス基板との密着性が低下する場合がある。これらの点から、導電粉末100質量部に対する酸化マンガンの含有量は、0.5質量部以上3質量部以下であることが望ましく、0.5質量部以上2.5質量部以下であることがより望ましい。

30

#### 【0034】

また、酸化マンガン粉末の数平均粒径は、0.8μm以下であることが好ましく、厚膜導体の表面にガラスが浮く現象を抑制する観点から、0.2μm以上0.8μm以下とすることがより好ましい。数平均粒径が0.8μmより大きい場合、導電粉末や鉛フリーガラス粉末との均質な分散ができず、酸化マンガン粉末の偏在となるおそれがある。また、数平均粒径が0.2μm未満のものを使用することもできるが、一般的には0.2μm以上の粉末を容易に入手することができる。ここで、数平均粒径は、粉末の走査顕微鏡写真(SEM像)から求めた数平均の粒径である。

40

#### 【0035】

また、酸化マンガンとしては、MnO<sub>2</sub>(二酸化マンガン)やMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(四酸化三マンガン)等を用いることができ、例えばMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(四酸化三マンガン)を用いることにより、厚膜導体の表面に微細な段差状の縞模様が形成され、アンカー効果を発揮するこ

50

きる。

#### 【0036】

##### (酸化物粉末)

厚膜導体形成用粉末組成物は、上記した鉛フリーガラス粉末や酸化マンガン粉末の他、これら以外の酸化物粉末を、本発明の効果を阻害しない範囲で含有することは可能である。例えば、厚膜導体の接着強度、耐酸性、はんだ濡れ性などを向上させる目的で、 $B_{i_2O_3}$ 、 $SiO_2$ 、 $CuO$ 、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MnO_2$ などの酸化物粉末を少なくとも1種以上添加することができる。ただし、抵抗値の上昇を抑える観点から、鉛フリーガラス粉末および酸化マンガン粉末以外の酸化物粉末の含有量は、導電粉末100質量部に対し、これらの合計で0～10質量部程度の範囲にとどめることが好ましい。

10

#### 【0037】

なお、本発明の厚膜導体形成用粉末組成物は、導電粉末、鉛フリーガラス粉末および酸化マンガン粉末が混合された混合物であることが好ましい。混合物であることにより、内容物がより均一な厚膜導体形成用ペーストや厚膜導体を得ることができる。混合方法としては、ボールミル、ビーズミルなどの公知の技術を用いることができ、これらの技術により十分に均一な混合物を得ることができる。

#### 【0038】

##### [ (2) 厚膜導体形成用ペースト ]

本発明の厚膜導体形成用ペーストの一例は、上記した厚膜導体形成用粉末組成物と、溶媒と、樹脂との混合物を含むペーストである。

20

#### 【0039】

溶剤としては、ペーストに一般的に用いられるターピネオールやブチルカルビトールなどを用いることができ、樹脂についても、ペーストに一般的に用いられるエチルセルロースやメタクリレートなどを用いることができる。樹脂と溶剤は、予め混合して有機ビヒクルの状態にしておき、これを用いて厚膜導体形成用ペーストを製造することができる。例えば、コストや取扱いの容易性の観点から、エチルセルロースをターピネオールに溶解したものをお有機ビヒクルとすることができます。有機ビヒクルにおいて、樹脂と溶剤との割合は、最終的な厚膜導体形成用ペースト組成での印刷性や塗布方法に応じて適宜選択される。

#### 【0040】

有機ビヒクルとしての厚膜導体形成用ペースト中の含有量は、前記導電粉末100質量部に対して、15質量部以上250質量部以下とすることができる。有機ビヒクルの含有量が15質量部未満では、粘度が高すぎて塗布が実質的に不可能となる場合があり、また、かかる含有量が250質量部を超えると粒子の沈降や焼成後の厚膜導体の膜の緻密性が大きく低下するという問題が生じるおそれがある。印刷性や塗布の容易性、ペーストとしての粒子の沈降や厚膜導体の膜の緻密性を考慮すると、かかる含有量は、20質量部以上100質量部以下とすることが好ましい。

30

#### 【0041】

本発明の厚膜導体形成用ペーストは、厚膜導体形成用粉末組成物と、有機ビヒクルとを混練することにより、製造することができる。混練方法としては、特に限定されないが、例えば湿式混練ミル、ロールミル、テーパロールミルなどの公知の技術を用いて混練することができる。また、得られる導体ペーストの粘度は、目的とする厚膜導体の膜厚やセラミックス基板の種類などによって適宜選択される。

40

#### 【0042】

また、本発明の厚膜導体形成用ペーストの上記以外の例としては、導電粒子と、鉛フリーガラス粒子と、酸化マンガン粒子と、溶媒と、樹脂を含み、前記ガラス粒子の含有量が、前記導電粒子100質量部に対し、1.5質量部以上5質量部以下であり、前記酸化マンガン粒子の含有量が、前記導電粒子100質量部に対し、0.5質量部以上3.5質量部以下である、厚膜導体形成用ペーストが挙げられる。

#### 【0043】

導電粒子、鉛フリーガラス粒子、酸化マンガン粒子、鉛フリーガラス粒子の含有量およ

50

び酸化マンガン粒子の含有量については、上記の厚膜導体形成用粉末組成物の項目において説明したとおりであり、ここで説明は省略する。また、溶媒および樹脂についても、上記の厚膜導体形成用ペーストの一例において説明したとおりであるため、説明を省略する。

#### 【0044】

本発明の厚膜導体形成用ペーストは、例えば有機ビヒクルに導電粒子、鉛フリーガラス粒子、酸化マンガン粒子をそれぞれ添加して混合物とし、かかる混合物を混練することにより、製造することができる。混練方法としては、特に限定されないが、例えば湿式混練ミル、ロールミル、テーパロールミルなどの公知の技術を用いて混練することができる。また、得られる導体ペーストの粘度は、目的とする厚膜導体の膜厚やセラミックス基板の種類などによって適宜選択される。

10

#### 【0045】

なお、上記において説明した厚膜導体形成用ペーストは、上記した鉛フリーガラス粉末や酸化マンガン粉末の他、これら以外の酸化物粉末を、本発明の効果を阻害しない範囲で含有することは可能である。例えば、厚膜導体の接着強度、耐酸性、はんだ濡れ性などを向上させる目的で、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ などの酸化物粉末を少なくとも1種以上添加することができる。ただし、抵抗値の上昇を抑える観点から、鉛フリーガラス粉末および酸化マンガン粉末以外の酸化物粉末の含有量は、導電粉末100質量部に対し、これらの合計で0～10質量部程度の範囲にとどめることが好ましい。

20

#### 【0046】

##### 〔(3) 厚膜導体の製造方法〕

厚膜導体の製造方法は、例えば本発明の厚膜導体形成用ペーストをセラミックス基板に塗布する塗布工程と、前記ペーストが塗布された基板を乾燥する乾燥工程と、その後500以上900未満の温度で焼成する焼成工程を含むことができる。

#### 【0047】

##### (塗布工程)

また、塗布方法としては、特に限定されるものではなく、スクリーン印刷、凸版印刷やグラビア印刷などの印刷法、その他、ディスペンサーによる描画方式など、公知の技術を用いることができるが、適正な膜厚で大量生産を行う観点からスクリーン印刷により塗布することが好ましい。セラミックス基板としては、電子部品の用途に応じて、96%アルミナ基板、フォルステライトなどが用いられるが、本発明の厚膜導体形成用ペーストは何れの基板にも適用可能である。

30

#### 【0048】

##### (乾燥工程)

厚膜導体形成用ペーストを塗布した後、塗布後の膜をセラミックス基板ごと80以上200以下の温度条件下で、2分以上15分以下の時間乾燥させることができ。このように、塗布工程と焼成工程との間に乾燥工程を設けることにより、焼成時においても溶剤等の揮発成分が残存することによる溶剤等の揮発および燃焼を防ぐことができるため、焼成工程において焼成炉を用いた場合等には、焼成炉の汚染を防止するという効果を得ることができる。この工程において、乾燥方法は、特に限定されず、オープンやベルト式乾燥炉などの公知の手段を用いることができるが、量産性の観点から、ベルト式乾燥炉により乾燥することが好ましい。また、乾燥温度を80未満とすると、乾燥に要する時間が長くなることで、生産性が悪化するため好ましくない場合がある。また、乾燥温度が200を超えると、樹脂が酸化して乾燥後の膜が脆くなるおそれがあるため、好ましくない。

40

#### 【0049】

##### (焼成工程)

乾燥工程後の焼成工程では、乾燥後の膜をセラミックス基板ごと加熱して膜を焼成する。焼成方法として、ベルト炉を用いることが好ましい。この場合、焼成におけるピーク温

50

度は、500以上900未満、好ましくは700以上900未満とする。ピーク温度が500未満では、ガラス粉末の溶融が十分に行われないことで、セラミックス基板との密着性を害する問題が生じるおそれがある。一方、ピーク温度が900以上になると、膜が過焼結となるおそれがあり、特に融点が低いAgを主成分とする厚膜導体形成用ペーストを用いた場合には、導電粒子とガラス粒子等が分離して厚膜導体が島状に形成されてしまい、均一な電極膜が形成されなくなるという問題が生じるおそれがある。

#### 【0050】

上記のピーク温度で、5分以上20分以下、好ましくは7分以上13分以下保持することが必要である。ピーク温度の保持時間が20分を超えると、厚膜導体膜が過焼結となる可能性があり、かかる保持時間が5分未満であると焼結が不十分となるおそれがある。また、ピーク温度への昇温、ピーク温度の保持およびピーク温度からの冷却という焼成工程のトータルの時間は、20分以上90分以下、好ましくは30分以上60分以下とすることが必要である。トータル時間が20分未満では昇温速度や冷却速度が大きくなりすぎて、急激な温度変化により厚膜導体に割れが発生するおそれがある。また、トータル時間が90分を超えると、生産性が悪化するという問題が生じるおそれがある。

10

#### 【0051】

上記したピーク温度および焼成時間で焼成するためには、ピーク温度までの昇温速度は20／分以上150／分以下とし、ピーク温度からの冷却速度は20／分以上200／分以下とすることが好ましい。昇温速度が20／分未満あるいは冷却速度が20／分未満の場合には、生産性が悪化するおそれがあるため好ましくない。また、昇温速度が150／分を超える場合は冷却速度が200／分を超える場合には、急激な温度変化により厚膜導体に割れが発生する可能性があるため、好ましくない。

20

#### 【0052】

また、焼成中の雰囲気は特に限定されるものではないが、鉛フリーガラスの軟化の観点から、空気雰囲気で焼成することが好ましい。

#### 【0053】

##### 〔(4) 厚膜導体〕

上記の製造方法により、本発明の厚膜導体形成用ペーストから得られる厚膜導体は、導電成分と、ガラス粉末の溶融によるガラス成分と、酸化マンガンを含む。酸化マンガンは、ガラスの中に溶け込んだりしている状態を意味する。

30

#### 【0054】

そして該厚膜導体は、酸化マンガンを含むことにより、表面にガラスの浮き出しが少なく、また、表面に微細な段差状の縞模様が発生する。

#### 【0055】

厚膜導体の望ましい膜厚は、5.0μm以上10.0μm以下である。この膜厚の範囲であれば、厚膜導体のセラミックス基板への密着性を満足しつつ、厚膜導体の表面へのガラスの浮き出しを抑制できる。

#### 【0056】

したがって、本発明の厚膜導体形成用ペーストを用いて製造した厚膜導体は、セラミックス基板との接着強度も良好であり、良好なめっき付着性を満足するという、きわめて優れた特性を備えるものとなっている。良好なめっき付着性は、Ni電気めっきの膜厚として評価することができる。同じ電流密度でNi電気めっきを施した場合に、表面に局所的でもガラスが浮き出しある厚膜導体は、酸化マンガンが添加されて表面のガラスの浮き出しが抑制されている厚膜導体よりもめっき膜厚が薄くなることが確認されている。

40

#### 【実施例】

#### 【0057】

以下、本発明について、実施例により、さらに説明を行うが、本発明の範囲は、この実施例により制限されることはない。

#### 【0058】

実施例1～7および比較例1～3では、以下に示す導電粉末および酸化マンガン粉末と

50

、表1に示す球状の鉛フリーガラス粉末1、2のいずれかを用いて、厚膜導体形成用粉末組成物および厚膜導体形成用ペーストを作製し、さらに厚膜導体を製造した。得られた厚膜導体について、焼成膜厚の測定、表面状態の観察、抵抗値の測定および基板との接着強度の評価を行った。なお、表1におけるアルカリ金属酸化物の総計は、主にLi、KおよびNaの金属酸化物の総計である。

## 【0059】

【表1】

組成 (質量%)		ガラス粉末1	ガラス粉末2
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	11
	SiO <sub>2</sub>	21	46
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	1
	ZrO <sub>2</sub>	1	5
	CaO	0	4
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	0
	ZnO	0	21
	アルカリ金属酸化物の総計	0	12
鉛含有量	検出限界以下	検出限界以下	
平均粒子径D50(μm)	2.0	2.5	10
転移点(°C)	495	500	
軟化点(°C)	560	610	20
膨張係数(10 <sup>-6</sup> /°C)	60	77	

## 【0060】

## (導電粉末)

導電粉末として、銀粉末または銀とパラジウムとの合金粉末を使用した。銀粉末Aは、数平均粒径が2.0 μmの粉末であり、銀粉末Bは数平均粒径が5.0 μmの粉末である。また、パラジウム粉末は、数平均粒径が0.2 μmである。

## 【0061】

## (酸化マンガン粉末)

酸化マンガン粉末として、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(数平均粒径0.5 μm)を使用した。

## 【0062】

## [厚膜導体形成用粉末組成物の作製]

導電粉末、鉛フリーガラス粉末および酸化マンガン粉末を、表2に示す組成となるように混合し、ボールミルで攪拌することにより、厚膜導体形成用粉末組成物を作製した。

## 【0063】

## [厚膜導体形成用ペーストの作製]

上記にて作製した厚膜導体形成用粉末組成物72.5質量%と、有機ビヒクル27.5質量%を混合し、その後3本ロールミルで混練することにより厚膜導体形成用ペーストを作製した。なお、有機ビヒクルは、エチルセルロース7質量%を、溶剤であるターピネオール溶液93質量%と混合し、加熱してエチルセルロースを溶解させて作製した。

## 【0064】

## [厚膜導体の製造]

上記にて作製した厚膜導体形成用ペーストを、96%アルミナ基板(25.4mm×25.4mm×1mm)上に、スクリーン印刷機によりスクリーン印刷し(塗布工程)、ベルト式乾燥炉を用いて150℃で5分間、乾燥した(乾燥工程)。乾燥した膜およびアルミナ基板を、ピーク温度850℃で9分間、トータル30分間のベルト炉で焼成し(焼成工程)、所定のパターンの厚膜導体を形成した。

## 【0065】

10

20

30

40

50

[ 厚膜導体の物性評価 ]

上記にて製造した厚膜導体について、以下に示す方法により、焼成膜厚の測定、表面状態の観察、抵抗値の測定、アルミナ基板との接着強度およびニッケルめっきのめっき膜厚の評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 6 】

( 焼成膜厚の測定 )

焼成後の厚膜導体の膜厚について、接触式表面粗さ計を用いて  $n = 5$  で測定した。

【 0 0 6 7 】

( めっき膜厚 )

焼成後の厚膜導体に Ni 電気めっきを施したサンプルの、アルミナ基板から Ni 電気めっき面までの厚みを接触式表面粗さ計を用いて  $n = 5$  で測定し、得られた結果から厚膜導体の膜厚を引いてめっき膜厚を算出した。 10

【 0 0 6 8 】

( 表面状態の観察 )

厚膜導体の表面状態について、SEM ( 走査型電子顕微鏡 ) を用いて観察し、段差状の縞模様の有無およびガラスの浮き出しの有無を確認した。また、図 2 に実施例 1 による厚膜導体の SEM 画像を、図 3 に比較例 1 による厚膜導体の SEM 画像を示す。

【 0 0 6 9 】

( 抵抗値測定 )

アルミナ基板上に、幅 0.5 mm、長さ 50 mm のパターンで形成された厚膜導体のサンプルについて、デジタルマルチメータにより、その抵抗値を測定した。 20

【 0 0 7 0 】

( 接着強度の評価 )

アルミナ基板上に、 $2.0 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$  のパッド状のパターンで作成された厚膜導体に、Ni めっき液として、硫酸ニッケルを 280 g / L、塩化ニッケルを 60 g / L、ホウ酸を 40 g / L となるように調製しためっき液を用いて電流密度を  $5 \times 10^{-3} \text{ A} / \text{m}^2$  ( $5 \times 10^{-9} \text{ A} / \text{m}^2$ ) として、2 分間の Ni 電気めっきを施して、サンプルとした。このめっきが施されたサンプルに、直径 0.65 mm の Sn めっき銅線を、96.5 質量 % Sn - 3 質量 % Ag - 0.5 質量 % Cu 組成の鉛フリーはんだを用いて、はんだ付けしたものを作成した。接着強度の初期強度は、引張試験機により、試験片の Sn めっき銅線をアルミナ基板の垂直方向に引っ張り、厚膜導体膜をアルミナ基板から剥離させて、この剥離時の引張力を測定し、最大値、最小値および平均値を算出して評価した。また、熱劣化接着強度は、上記の試験片と同様のものに対し、150~24 時間の熱負荷を加えて劣化させた後、同様に引張試験を行い、最大値、最小値および平均値を算出して評価した。初期接着強度および熱劣化接着強度とも 15 の試験片を評価した。 30

【 0 0 7 1 】

40

50

30

40

50

【表2】

		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	比較例1	比較例2	比較例3
粉末組成物の組成	導電粉末種 (Ag/Pd割合)	Ag粉末A (100/0)	Ag粉末A (100/0)	Ag粉末A (100/0)	Ag粉末A Pd粉末 (97/3)	Ag粉末B Pd粉末 (97/3)	Ag粉末B Pd粉末 (97/3)	Ag粉末A (100/0)	Ag粉末A (100/0)	Ag粉末A Pd粉末 (97/3)	Ag粉末A Pd粉末 (97/3)
	導電粉末 100質量部 に対する 含有量 (質量部)	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 粉 <b>0.6</b>	1.1	<b>2.3</b>	<b>0.6</b>	0.6	<b>0.6</b>	<b>3.5</b>	-	-	<b>0.3</b>
	ガラス粉末1	<b>2.3</b>	<b>2.3</b>	<b>2.3</b>	<b>2.6</b>	<b>2.3</b>	-	<b>2.3</b>	<b>2.3</b>	<b>2.6</b>	<b>2.6</b>
	ガラス粉末2	-	-	-	-	-	<b>2.3</b>	-	-	-	-
厚膜導体の物性	焼成膜厚 (μm)	<b>5.5</b>	<b>6</b>	<b>6.4</b>	<b>7.8</b>	<b>7.9</b>	<b>8.4</b>	<b>9.1</b>	<b>5.5</b>	<b>8.6</b>	<b>8.1</b>
	抵抗値 (Ω)	<b>0.38</b>	<b>0.38</b>	<b>0.41</b>	<b>0.66</b>	<b>0.67</b>	<b>0.7</b>	<b>0.55</b>	<b>0.38</b>	<b>0.64</b>	<b>0.65</b>
	初期強度(max) (N)	<b>70.9</b>	<b>64.5</b>	<b>64.5</b>	<b>60.6</b>	<b>68.8</b>	<b>55.6</b>	<b>52.3</b>	<b>59.1</b>	<b>46.9</b>	<b>61.5</b>
	初期強度(avg) (N)	<b>66.8</b>	<b>61.4</b>	<b>61.2</b>	<b>56</b>	<b>59.8</b>	<b>52.8</b>	<b>48.1</b>	<b>53.9</b>	<b>44</b>	<b>57.5</b>
	初期強度(min) (N)	<b>62.4</b>	<b>58</b>	<b>55.8</b>	<b>51.3</b>	<b>50.4</b>	<b>50.1</b>	<b>42.6</b>	<b>47.6</b>	<b>42.4</b>	<b>53</b>
	熱劣化強度(max) (N)	<b>67.2</b>	<b>68.4</b>	<b>65.7</b>	<b>62.6</b>	<b>69</b>	<b>62.3</b>	<b>54.2</b>	<b>43.8</b>	<b>25.5</b>	<b>63.6</b>
	熱劣化強度(avg) (N)	<b>63.8</b>	<b>62.9</b>	<b>61.8</b>	<b>57.2</b>	<b>63.2</b>	<b>56.7</b>	<b>50.4</b>	<b>40.8</b>	<b>21.5</b>	<b>58.2</b>
	熱劣化強度(min) (N)	<b>59.2</b>	<b>59.2</b>	<b>59.5</b>	<b>54</b>	<b>58.4</b>	<b>49.3</b>	<b>44.7</b>	<b>37.4</b>	<b>17.9</b>	<b>54.2</b>
	表面状態 の観察	ガラスの浮き出し 有り	無し 有り	無し 有り	無し 有り	無し 有り	無し 有り	無し 有り	有り 無し	有り やや有り	有り
	Niめっき膜厚(μm)	-	<b>4.5</b>	-	-	-	-	<b>3.9</b>	<b>3.5</b>	-	-

## 【0072】

(厚膜導体の膜厚および抵抗値について)

厚膜導体の膜厚は、実施例1～7および比較例1～3のいずれにおいても、5.0 μm以上10.0 μm以下の範囲内であり、膜厚に異常は認められなかった。また、抵抗値についても、導電粉末として銀を用いたか、銀とパラジウムを用いたかによる値の違いは認められたものの、これらの値に異常はなく、また、実施例1～7と比較例1～3のいずれにおいても問題ない値であった。

## 【0073】

(接着強度の評価)

実施例1～7の結果から、接着強度は初期評価および熱劣化後の評価のいずれにおいても、値に問題はなかった。なお、ビスマスを含むガラス粉末を用いることにより、初期および熱劣化後のいずれにおいても、接着強度が上がる効果が認められた（実施例5、6）。

## 【0074】

また、実施例1～3と比較例1の結果から、マンガンを含有することによって接着強度が上がる効果が、初期および熱劣化後のいずれにおいても認められた。この効果は、導電粉末として銀とパラジウムを併用した場合に顕著に認められ（実施例4、比較例2）、特に熱劣化後の接着強度に大きく影響する結果となった。

## 【0075】

なお、マンガンの含有による接着強度への効果は、導電粉末100質量部に対して0.3質量部含有していれば発揮されることを確認した（比較例3）。

## 【0076】

(表面状態の観察結果)

実施例1～7において、マンガンを含有することによる段差状の縞模様が認められ、アンカー効果によるめっきの付着性の向上が期待できる表面状態であった。比較例1、2では、マンガンを含有せず、縞模様は認められなかった。また、比較例3ではマンガンを含

10

20

30

40

50

有することによる縞模様がやや認められたものの、アンカー効果が期待できる程度に段差状の模様ではなかった。

#### 【0077】

また、ガラスの浮き出しの有無については、実施例1～7において、マンガンを含有することによりガラスの浮きが認められず、銀の硫化を抑制できるものであることがわかった。なお、比較例3においては、ガラスの浮きが認められることから、マンガンの含有量が不足していることがわかった。また、比較例1、2において、マンガンを含有しないことによりガラスの浮きが認められ、Niめっき等が施されても銀の硫化現象が発生するおそれのあることが示唆される結果となった。

#### 【0078】

##### (めっき膜厚)

実施例2と7、比較例1のNi電気めっき膜厚を比較すると、酸化マンガンが含まれる実施例2、7は酸化マンガンが含まれない比較例1よりも、厚いことがわかる。また、酸化マンガンを添加された厚膜導体形成用粉末組成物から得られた厚膜導体のめっき付着性が、酸化マンガンを含まないものよりも優れていることも明らかである。

#### 【0079】

##### [まとめ]

実施例より明らかのように、本発明の厚膜導体形成用粉末組成物および厚膜導体形成用ペーストの製造方法によれば、めっきが付きやすく、かつ銀の硫化を抑制することのできる厚膜導体を提供することができることは、明らかである。

#### 【0080】

以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

#### 【符号の説明】

#### 【0081】

- 10 アルミナ基板
- 20 内部電極
- 21 上面電極
- 22 側面電極
- 23 裏面電極
- 30 抵抗膜
- 40 保護膜
- 50 中間電極
- 60 外部電極
- 100 チップ抵抗器

10

20

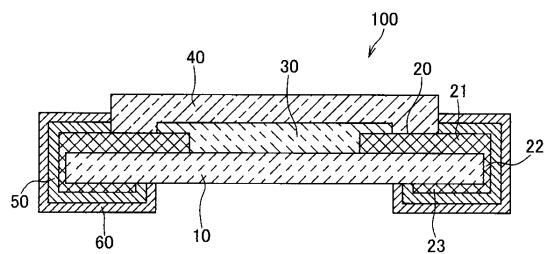
30

40

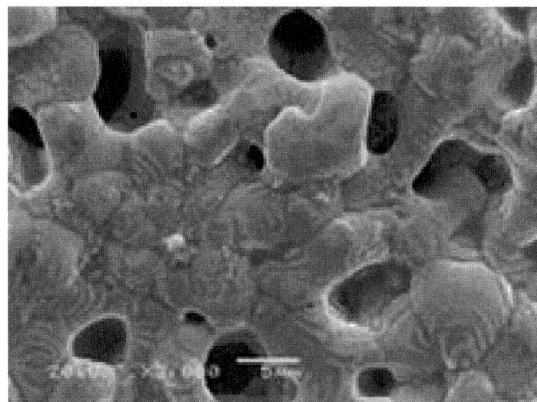
50

【図面】

【図 1】

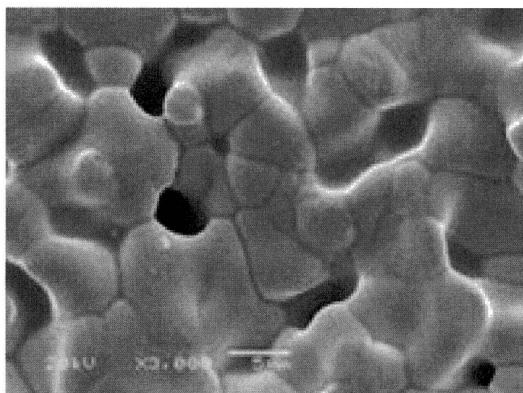


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

---

フロントページの続き

(56)参考文献      特開平09-306236(JP, A)  
                  特開2002-270035(JP, A)  
                  特開平04-088067(JP, A)  
                  国際公開第2013/146239(WO, A1)  
                  特開2018-137131(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01B 1 / 16  
H01B 1 / 22  
C03C 8 / 18