



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 749**

51 Int. Cl.:

H01B 1/22 (2006.01)

H01B 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04747750 .0**

86 Fecha de presentación : **13.07.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1560227**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.08.2005**

54 Título: **Pastas eléctricamente conductoras.**

30 Prioridad: **08.08.2003 JP 2003-289607**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

73 Titular/es: **Sumitomo Electric Industries, Ltd.**
5-33 Kitahama 4-chome
Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0041, JP

72 Inventor/es: **Yamakawa, Masahiro y**
Shimoda, Kohei

74 Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pastas eléctricamente conductoras.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a pastas conductoras que pueden usarse ampliamente para formar circuitos eléctricos sobre sustratos aislados imprimiendo y sinterizando las pastas sobre los sustratos aislados.

10 **Técnica antecedente**

Las pastas conductoras se usan ampliamente en componentes electrónicos porque pueden formarse patrones de electrodo imprimiéndolas. Actualmente, algunos de los patrones impresos se sinterizan para disminuir la resistencia eléctrica. La resistencia de contacto entre las partículas de metal en polvo en la pasta conductora disminuye debido al progreso de la sinterización y de esta manera da como resultado patrones impresos que presentan una mayor conductividad. Se propone un método en el que un material inorgánico tal como vidrio se añade también como aglutinante para conseguir una unión segura entre los patrones y un sustrato, y se proponen también materiales para el método. Por ejemplo, la Referencia de Patente 1 describe una pasta de plata conductora (pasta conductora) compuesta por polvo de plata como componente principal, polvo de SiO_2 , frita de vidrio ($\text{PbO} - \text{SiO}_2$), y un vehículo orgánico. En la Referencia 1, se indica que una película se forma por la adicción de polvo de SiO_2 durante la sinterización, mejorándose de esta manera la resistencia a metalizado.

Como para una frita de vidrio usada en la pasta conductora, además de la frita de vidrio que contiene plomo descrito anteriormente, se usa también una frita de vidrio sin plomo (Referencia de Patente 2). La frita de vidrio está compuesta por SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - MgO - CaO , y tiene un punto de reblandecimiento de 580°C a 800°C .

Otra Referencia de Patente describe componentes individuales usados en pastas conductoras (Referencia de Patente 3). La Referencia 3 establece que un polvo de metal precioso se usa como polvo metálico y que la forma es preferiblemente esférica, con un diámetro de partícula de $0,1$ a $3,0 \mu\text{m}$. El polvo de vidrio descrito en esta referencia contiene SiO_2 , Al_2O_3 , PbO , CaO , y B_2O_3 , bien conocidos como componentes principales, y tiene un punto de reblandecimiento en el intervalo de 450°C a 650°C . El vehículo orgánico que se usa, mezclando con el polvo metálico y un aglutinante, como agente dispersante para preparar la pasta conductora resultante adecuada para el recubrimiento, normalmente contiene un disolvente, una resina y un aditivo. De acuerdo con la Referencia, un disolvente preferible es una combinación de ftalato de dietilo, y terpineol, y una resina preferible es una resina de ácido maleico, etil celulosa y una resina acrílica. La cera de amida de ácido graso es indispensable para el aditivo.

Referencia de Patente 1: Publicación de la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N° 10-106346

Referencia de Patente 2: Patente Japonesa N° 294100

Referencia de Patente 3: Publicación de la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N° 2003-132735.

Descripción de la invención

Como se describe en las Referencias de Patente 1 a 3, las pastas conductoras a sinterizar generalmente están compuestas por un polvo de metal precioso, una frita de vidrio y un vehículo orgánico. Aunque las características de las pastas conductoras se han mejorado dependiendo de la combinación de dichos componentes para satisfacer los propósitos de diversos usos, un defecto de las pastas conductoras conocidas es que si la temperatura de sinterización es baja, no puede conseguirse una alta conductividad ya que requieren una alta temperatura de sinterización (es decir, 500°C o mayor) para aumentar su conductividad. Cuando se usa un sustrato que tiene una baja resistencia, por ejemplo, un sustrato de vidrio, la sinterización debe realizarse a una temperatura de sinterización baja. De esta manera, ha habido demandas de pastas conductoras en las que una alta conductividad y una baja temperatura de sinterización son compatibles. Aunque una película gruesa debe recubrirse para disminuir la resistencia a cableado, la película gruesa aumenta la tensión residual de la película. Cuando un sustrato de vidrio o un sustrato de vidrio recubierto con una capa dieléctrica se usan como base, los elementos marginales o grietas de interferencia ocurren sobre el sustrato de vidrio o en la capa dieléctrica. Por ejemplo, ha sido difícil aumentar el espesor de la película.

Un objeto de la presente invención es resolver estos problemas proporcionando una pasta conductora que presenta una alta conductividad incluso si la sinterización se realiza a una baja temperatura. Otro aspecto de la presente invención es mejorar la capacidad de procesamiento de la pasta, tal como la formación de una película gruesa de pasta.

Una pasta conductora de acuerdo con la presente invención contiene un metal en polvo, una frita de vidrio, y un vehículo orgánico como componentes principales. El polvo metálico está compuesto de partículas esféricas (A) que tienen un diámetro medio de partícula primaria de $0,1$ a $1 \mu\text{m}$ y partículas esféricas (B) que tienen un diámetro medio de partícula primaria de 50 nm o menor. El contenido de partículas esféricas (A) varía del 50 al 99% en peso, y el contenido de partículas (B) varía del 1 al 50% en peso. Adicionalmente, el contenido de la frita de vidrio varía del 0,1% en peso al 15% en peso de la cantidad total de la frita de vidrio y el polvo metálico. Para conseguir una alta conductividad, preferiblemente las partículas finas del polvo metálico se agregan densamente. En la presente

invención, como los huecos entre las partículas (A) tienen un diámetro de partícula relativamente grande se llenan con partículas (B) que tienen un diámetro de partícula relativamente pequeño, la densidad de relleno de las partículas metálicas es alta y se mejora la conductividad obtenida por sinterización a baja temperatura.

- 5 En particular, el polvo metálico preferiblemente incluye las partículas esféricas (A) en un 90 a 97% en peso y partículas esféricas (B) en un 3 a 10% en peso de manera que una alta densidad de relleno y el efecto de la sinterización a baja temperatura se consiguen suficientemente, y de esta manera el contenido de partículas esféricas caras (B) se reduce, lo que es económico.
- 10 El polvo metálico de acuerdo con la presente invención puede comprender partículas de metal seleccionadas entre el grupo compuesto por un metal, una aleación y un metal compuesto. Especialmente, el metal se selecciona preferiblemente entre el grupo compuesto por platino, oro, plata, cobre, níquel y paladio. La plata se usa más preferiblemente debido a su alta conductividad.
- 15 Cuando la frita de vidrio está libre de plomo y el polvo metálico es plata, se prefiere que la frita de vidrio tenga un punto de trabajado de 500°C o menor. La procesabilidad de la pasta se mejora debido a que la frita de vidrio sin plomo puede tratarse a una temperatura relativamente baja. La frita de vidrio que tiene un punto de trabajado de 450°C o menor es más preferible.
- 20 La frita de vidrio que tiene un diámetro de partícula mayor comparado con el del polvo metálico provoca una disminución en la dispersibilidad. La frita de vidrio que tiene un diámetro de partícula medio de 2 μm o menor presenta una dispersibilidad mejorada en la pasta, y potencia el efecto de combinación mencionado anteriormente de los polvos metálicos.
- 25 Respecto al vehículo orgánico, se prefiere una solución preparada disolviendo una resina de celulosa, una resina acrílica o similares en un disolvente. El disolvente es preferiblemente no corrosivo para el sustrato recubierto con la pasta y el disolvente que tiene una baja volatilidad es adecuado para conseguir una procesabilidad de impresión deseable. Por ejemplo, para conseguir una aplicabilidad excelente durante la impresión, es preferible que un vehículo orgánico para serigrafía se prepare disolviendo del 10 al 20% en peso de etil celulosa que tiene un peso molecular
- 30 de 10.000 a 20.000 en acetato de butil carbitol o α -terpineol.

Las partículas metálicas en la pasta conductora de acuerdo con la presente invención presentan una alta densidad de relleno después de la sinterización. Esto mejora particularmente la conductividad. La combinación de una frita de vidrio apropiada y un vehículo orgánico aumenta la capacidad de procesado de la pasta conductora. Mejoran también

35 la aplicabilidad del recubrimiento de película gruesa y el rendimiento de serigrafía.

Breve descripción del dibujo

La Figura 1 es una micrografía electrónica de un polvo de plata usado en la presente invención, cuyas partículas

40 primarias tienen un diámetro de partícula medio de 50 nm o menor.

Mejor modo para realizar la invención

El polvo metálico usado en la presente invención incluye dos tipos, (A) y (B). Las partículas esféricas (A) que

45 tienen un diámetro medio de partícula primaria de 0,1 a 1 μm están disponibles en el mercado, por ejemplo polvo de plata SPQ03S (diámetro de partícula medio: 0,5 μm , área superficial específica: 1,40 m^2/g , densidad aparente después de hacer vibrar el polvo: 4,2 g/cm^3) por Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.

Las partículas esféricas (B) que tienen un diámetro medio de partícula primaria de 50 nm o menor pueden prepa-

50 rarse por reducción en húmedo de un compuesto metálico. Específicamente, un compuesto metálico soluble en agua se añade y se disuelve en agua o en una mezcla de agua y alcohol inferior, y después se añade una solución acuosa que contiene un agente reductor y un agente de tratamiento superficial, agitándose la solución resultante a una temperatura de 30°C o menor. Por ejemplo, en el caso de que el polvo metálico sea un polvo de plata, las partículas esféricas (B)

55 pueden prepararse de la siguiente manera.

Se disuelve nitrato de plata en un disolvente hecho mezclando agua pura y etanol en cantidades iguales, y la solución resultante se ajusta a pH 11,3 con amoníaco acuoso y se hace transparente. Después, la solución resultante se

60 ajusta a pH 11,3 con amoníaco acuoso para hacer transparente la solución. Un agente reductor de ácido L-ascórbico y un agente dispersante de ácido poliacrílico se disuelven en otra solución hecha mezclando agua pura y etanol en cantidades iguales y, mientras la solución resultante se mantiene a 25°C, la solución de nitrato de plata, que se prepara por separado como se ha descrito anteriormente, se añade gradualmente gota a gota a la solución con agitación para precipitar partículas finas de plata. Posteriormente, se lavan y se secan; de esta manera, se obtienen partículas de plata

65 esféricas (B) que tienen un diámetro medio de partícula primaria de 20 nm. Otras partículas metálicas finas pueden prepararse por el mismo proceso anterior usando otros metales.

Cada una de las partículas esféricas (A) y (B) preparadas como en el caso anterior pueden usarse solas en una pasta conductora. La conductividad de una pasta conductora basada en un uso individual de las partículas esféricas (A) puede mejorarse aumentando la temperatura de sinterización. Sin embargo, una baja temperatura de sinterización para

conseguir una mejor capacidad de procesamiento provoca una disminución de la conductividad. Por el contrario, una pasta conductora basada en el uso individual de las partículas esféricas (B) puede mantener casi la misma conductividad que para la plata pura incluso si la temperatura de sinterización es baja. Sin embargo, como la pasta conductora que usa las partículas esféricas (B) sin partículas esféricas (A) requiere una gran cantidad de las partículas esféricas caras (B), esto no es económico.

La presente invención se ha completado para disminuir la temperatura de sinterización desde el punto de vista de la capacidad de procesamiento, y también para conseguir una suficiente conductividad y economía. En concreto, dos polvos metálicos de diferente tamaño se mezclan en proporciones predeterminadas. Cuando el contenido de las partículas esféricas (B) es menor del 1% en peso, las partículas esféricas (B) no pueden rodear suficientemente a las partículas esféricas (A). Como resultado, la sinterización a baja temperatura ocurre en sitios localizados y las trayectorias conductoras no se generan suficientemente durante la sinterización. Por lo tanto, la conductividad resultante es casi la misma que la de la pasta conductora hecha de partículas esféricas (A) solas. Cuando el contenido de partículas esféricas (B) es mayor del 50% en peso, las partículas esféricas (B) rodean completamente a las partículas esféricas (A), dando como resultado una conductividad suficiente. Sin embargo, el coste aumenta debido a la gran cantidad de partículas esféricas (B) usadas. En consecuencia, es preferible que la proporción de partículas esféricas (A) varíe del 50 al 99% en peso y la proporción de partículas esféricas (B) varíe del 1 al 50% en peso. Preferiblemente, la proporción de partículas esféricas (A) varía del 90 al 97% y la proporción de partículas esféricas (B) varía del 3 al 10% en peso. En dichas proporciones, la sinterización a baja temperatura puede generar pastas conductoras que tienen una conductividad suficiente, y el coste puede suprimirse.

La fritada de vidrio puede seleccionarse a partir de productos disponibles en el mercado. En consideración del entorno, la fritada de vidrio sin plomo es preferible. La fritada de vidrio basada en Bi no contiene plomo y tiene un punto de trabajo bajo de 500°C o menor, o un punto de trabajo menor de 450°C o menor. Preferiblemente, la fritada de vidrio basada en Bi está compuesta por Bi₂O₃ que contiene ligeras cantidades de otros materiales de B₂O₃, por ejemplo "11000", "1100B" (Asahi Glass Company), y "BR10" (Nippon Frit Co., Ltd).

El tamaño de la fritada de vidrio usada para una pasta conductora puede afectar a la conductividad ya que dicha fritada de vidrio generalmente tiene un diámetro de partícula medio de aproximadamente 3 μm y un diámetro de partícula máximo de aproximadamente 50 μm y tiende a segregarse porque el polvo metálico usado en la pasta conductora es fino. Por lo tanto, la fritada de vidrio que tiene un diámetro de partícula medio de 5 μm o menor es adecuada. Como el diámetro de partícula de la fritada de vidrio varía, el diámetro máximo de la fritada de vidrio es preferiblemente de 50 μm o menor. Una fritada de vidrio que tiene un diámetro de partícula medio de 2 μm y un diámetro de partícula máximo de 5 μm es más preferible porque apenas segrega y muestra una dispersibilidad excelente, permitiendo una alta conductividad.

La fritada de vidrio puede usarse incluso a un bajo contenido. Preferiblemente, la proporción de la cantidad de la fritada de vidrio a cantidad total de polvo metálico y fritada de vidrio varía de aproximadamente el 0,1 al 15% en peso de manera que se proporcione la suficiente adhesión entre la pasta conductora y el sustrato. Cuando el contenido de la fritada de vidrio es menor del 0,1% en peso, la adhesión entre la pasta conductora y el sustrato disminuye. Sin embargo, un contenido mayor del 15% en peso da como resultado una baja conductividad. Cuando el contenido de fritada de vidrio varía del 1% al 15% en peso, la adhesión entre la pasta y el sustrato se potencia adicionalmente. Dicha proporción de fritada de vidrio es más preferible.

Cuando la pasta conductora se usa a un espesor de 25 μm o menor, un contenido de fritada de vidrio del 1% o mayor no causa problemas. Sin embargo, cuando la pasta conductora se aplica como película que tiene un espesor de 25 μm o mayor, la tensión residual de la película aumenta durante la sinterización. Como resultado, cuando se usa como base un sustrato de vidrio o un sustrato de vidrio recubierto con una capa dieléctrica, ocurre un patrón de interferencia o agrietamiento sobre el sustrato de vidrio o en la capa dieléctrica. Por lo tanto, la proporción de la cantidad de la fritada de vidrio a cantidad total de polvo metálico y fritada de vidrio está preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 1% en peso para disminuir la tensión residual de la película y para potenciar también tanto la aplicabilidad como la adhesión de la película gruesa al sustrato.

Se requiere que el vehículo orgánico usado en la presente invención tenga características para mantener una mezcla uniforme del polvo metálico y la fritada de vidrio, para controlar el recubrimiento uniforme sobre el sustrato mediante un proceso de serigrafía o similar, o para evitar el emborronado o sangrado de los patrones impresos. Para mantener estas características, los vehículos orgánicos se preparan preferiblemente disolviendo una resina celulosa o una resina acrílica en un disolvente. El disolvente debe ser no corrosivo para el sustrato recubierto con la pasta. Un disolvente que tiene baja volatilidad es preferible para la capacidad de procesamiento de impresión. Por ejemplo, cuando un patrón estrecho que tiene una anchura de línea de 200 μm o menor se dibuja mediante serigrafía, puede usarse preferiblemente el vehículo orgánico que se prepara disolviendo del 10 al 20% en peso de etil celulosa que tiene un peso molecular de 10.000 a 20.000 en acetato de butil carbitol o α-terpineol.

Ejemplo

Los ejemplos de acuerdo con la presente invención se describirán ahora, aunque el alcance de la presente invención no se limita a estos ejemplos.

ES 2 287 749 T3

Ejemplos 1 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 3

Una solución de vehículo orgánico que tiene un contenido de resina del 14% en peso se preparó disolviendo etil celulosa que tenía un peso molecular de 18.000 en acetato de butil carbitol. Un polvo de plata del tipo y cantidad mostrados en la Tabla 1 se añadió como polvo metálico a la solución, y la solución resultante se mezcló minuciosamente usando un desaireador de agitación rotatoria. Una frita de vidrio del tipo y cantidad mostrados en la Tabla 1 se añade adicionalmente a la solución, continuando la agitación. Después de la confirmación visual de la uniformidad, la solución se aplicó a un molino de tres rodillos para preparar una pasta conductora. Las pastas conductoras resultantes en los Ejemplos 1 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 3 no mostraron un mal aspecto en estado ordinario.

Cada muestra de pasta conductora se aplicó como una película con una anchura de 50 mm y una longitud de 90 mm sobre un sustrato de vidrio (sustrato PD200; Asahi Glass Company). El sustrato de vidrio resultante se puso en un recipiente termostático y se calentó a 200°C durante 30 minutos para volatilizar el disolvente. Después, el sustrato de vidrio se calentó en un horno a la temperatura de sinterización (450°C o 500°C) mostrada en la Tabla I durante 30 minutos. Después de la sinterización, se midieron el espesor de la película y la resistividad volumétrica para evaluar la conductividad. El espesor de la película se midió con un ensayador de la rugosidad superficial (SURFCOM130A; Tokyo Seimitsu Co., Ltd.). La resistividad volumétrica se midió con un medidor de baja resistividad (Loresta-GP; Mitsubishi Chemical Corporation) de acuerdo con JISK7194.

A continuación, se evaluó la adhesión de las pastas conductoras al sustrato. Las muestras usadas para la evaluación de conductividad se tallaron cada una de ellas a intervalos de 1 mm en un patrón de parrilla y se puso una cinta adhesiva sobre la superficie superior de las mismas para un ensayo de descascarillado. Después de repetir diez veces el ensayo de descascarillado, se observó el grado de descascarillado (ensayo de adhesión de corte cruzado). Las muestras se descascarillaron parcialmente en el ensayo de adhesión de corte cruzado cuando se sometieron a 10 ciclos de ensayo de descascarillado sin la incisión de parrilla, y se observó el grado de descascarillado (ensayo de adhesión de cinta). La evaluación se realizó de acuerdo con la siguiente graduación. Excelente: no hay descascarillado en el ensayo de adhesión de corte cruzado, Bueno: no hay descascarillado en el ensayo de adhesión de cinta, y Malo: descascarillado con una proporción de área del 50% o mayor en el ensayo de adhesión de cinta. Las propiedades características de cada película se muestran en la Tabla 1.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla I

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Composición	Vehículo Orgánico 1 * 1	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	Frita de vidrio	-	-	-	5	-	-	-	-	-
	Muestra A * 2	5	5	5	-	-	15	5	0.5	0.5
	Muestra B * 3	-	-	-	-	5	-	-	-	-
	Muestra C * 4	90	70	50	90	90	81	95	94.5	85
Polvo de plata	Partícula Esférica (A) * 5	5	25	45	5	5	4	-	5	-
	Partícula Esférica (B) * 6	2.2	2.2	2.1	4.7	2.5	3.3	4.5	2.2	7.8
Propiedades características	Resistividad	2.1	2.0	2.1	2.2	2.1	2.8	4.0	2.0	7.2
	Sinterización de 450°C									
Adhesión con sustrato	Temperatura de	Excelente	Excelente	Excelente	Bueno	Excelente	Excelente	Excelente	Bueno	Excelente
	Sinterización de 500°C	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Bueno	Excelente

*1: Etil celulosa (PM; 18.000); 14% en peso. El equilibrio es acetato de butil carbitol

*2: Diámetro de partícula medio; 1,5 µm, diámetro de partícula máximo; 5 µm, punto de trabajado; 475°C

*3: Diámetro de partícula medio; 1,5 μm , diámetro de partícula máximo; 5 μm , punto de trabajo; 425°C

*4: Diámetro de partícula medio; 3 μm , diámetro de partícula máximo; 40 μm , punto de trabajo; 425°C

*5: Esférico, diámetro medio de la partícula primaria; 0,5 μm

*6: Esférico, diámetro medio de la partícula primaria; 20 nm

Como se muestra en la Tabla I, las muestras preparadas a una temperatura de sinterización de 500°C presentaron una resistividad volumétrica de $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ o menor en todos los Ejemplos 1 a 6 y en el Ejemplo Comparativo 2, presentando una alta conductividad. Sin embargo, las muestras en los Ejemplos Comparativos 1 y 3, cuyo polvo de plata eran partículas esféricas (A) solas, presentaron una resistividad volumétrica mayor de $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ dando como resultado una mala conductividad. Particularmente, las muestras en el Ejemplo Comparativo 3, que contenía el aceite de vidrio a la proporción máxima del 15% en peso, presentaron una mayor resistividad volumétrica, dando como resultado una disminución de la conductividad.

Las muestras en el Ejemplo 4, que se prepararon usando una frita de vidrio que tenía un punto de trabajado de 475°C, presentaron una conductividad suficiente en el caso de sinterización a 500°C, pero no en el caso de sinterización a 450°C.

Las muestras en el Ejemplo 6, que contenían la frita de vidrio a la proporción máxima (15% en peso) presentaron una conductividad ligeramente menor debido al mayor contenido de vidrio en el material conductor. Sin embargo, la sinterización a 500°C provocó una resistividad volumétrica de $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ o menor. Por lo tanto, el contenido de frita de vidrio debería de ser del 15% en peso o menor para conseguir un resultado deseable.

Las muestras en el Ejemplo 5 se prepararon usando una frita de vidrio que tenía un tamaño mayor. Las muestras que se sinterizaron a 500°C presentaron una resistividad volumétrica suficientemente baja, presumiblemente como resultado de un flujo de vidrio suficiente. Esto sugirió que esta temperatura de sinterización provocaba una fluidez suficiente. Sin embargo, las muestras que se sintetizaron a 450°C presentaron una resistividad volumétrica algo mayor. Esto hace suponer que las partículas de vidrio que tienen un tamaño de partícula sustancialmente máximo en la frita de vidrio inhibían a las partículas de plata de ser sinterizadas. Por lo tanto, la frita de vidrio que tenía un diámetro de partícula medio de $2 \mu\text{m}$ o menor es preferible. Entre ellas, la frita de vidrio que tiene un diámetro de partícula máximo de menos de $5 \mu\text{m}$ es más preferible.

Las muestras en el Ejemplo comparativo 2 que contenían la frita de vidrio a un bajo contenido (0,5% en peso) se descascarillaron en el ensayo de adhesión de corte cruzado, presentando una mala adhesión. Las muestras en el Ejemplo 4, que se prepararon usando una frita de vidrio que tenía un punto de trabajado de 475°C no causaron problemas en el caso de sinterización a 500°C pero presentaron un descascarillado parcial en el caso de sinterización a 450°C. Sin embargo, ambas muestras pueden usarse de forma práctica porque ninguna de las muestras presentó descascarillado en el ensayo de adhesión de cinta.

Ejemplos 7 a 13 y Ejemplos Comparativos 4 a 6

Una solución de vehículo orgánico que tenía un contenido de resina del 14% se preparó disolviendo etil celulosa que tenía un peso molecular de 13.500 en α -terpineol. Un polvo de plata que tenía el tipo y cantidad mostrados en las Tablas 2 y 3 se añadió como polvo metálico a la solución, y la solución resultante se agitó minuciosamente usando un desaireador de rotación rotatorio. Una frita de vidrio que tenía el tipo y cantidad mostrados en las Tablas II y III se añadió adicionalmente a la solución, continuando con la agitación. Después de la confirmación visual de la uniformidad, la solución se aplicó a un molino de tres rodillos para preparar una pasta conductora. Las pastas conductoras resultantes en todos los ejemplos 7 a 13 y Ejemplos Comparativos 1 y 2 no tenían un mal aspecto en un estado ordinario.

Cada muestra de pasta reductora se recubrió sobre un área con una anchura de 50 ml y una longitud de 90 ml sobre el sustrato de vidrio (sustrato PD200; Asahi Glass Company). El sustrato de vidrio resultante se puso en un termostato y se calentó a 200°C durante 30 minutos para volatilizar el disolvente. Después, el sustrato de vidrio se calentó en un horno a una temperatura de sinterización (450°C o 500°C) mostrada en las Tablas II y III durante 30 minutos. Después de la sinterización, el espesor de la película y la resistividad volumétrica se midieron para evaluar la conductividad. El espesor de la película se midió con un ensayador de la rugosidad superficial (SURFCOM130A; Tokyo Seimitsu Co., Ltd.). La resistividad volumétrica se midió con un medidor de baja resistividad (Loresta-GP; Mitsubishi Chemical Corporation) de acuerdo con JISK7194.

A continuación, se midió la tensión residual de la película resultante a partir de la intensidad de difracción del plano (311) de Ag con un analizador de tensión residual por rayos X usando rayos X de Cr-K α excitados a 30 kV y 20 mA mediante un proceso $\sin^2\psi$ (método de iso-inclinación). El módulo de Young de 75.000 MPa y la proporción de Poisson de 0,38 se usaron como constantes. Los estados del sustrato de vidrio sinterizado se inspeccionaron visualmente y con el microscopio óptico para evaluar la aplicabilidad de la película gruesa. La evaluación se realizó de acuerdo con la siguiente graduación. Bueno: no hay anomalía tal como daño o agrietamiento sobre el sustrato de vidrio, y Malo: fallo de cohesión sobre el sustrato de vidrio debido a la tensión residual de la pasta.

A continuación, se evaluó la adhesión de las pastas conductoras al sustrato. Las muestras usadas para la evaluación de conductividad se tallaron cada una a intervalos de 1 mm en un patrón de parrilla, y la cinta adhesiva se puso sobre la superficie superior de las mismas para un ensayo de descascarillado. Después de realizar diez veces el ensayo de descascarillado, se observó el grado de descascarillado (ensayo de adhesión de corte cruzado). Las muestras se descascarillaron parcialmente en el ensayo de adhesión de corte cruzado cuando se sometieron a 10 ciclos de ensayo de descascarillado sin la incisión de parrilla, y se observó el grado de descascarillado (ensayo de adhesión de cinta). La evaluación se realizó de acuerdo con la siguiente graduación. Excelente: no hay descascarillado en el ensayo de adhesión de corte cruzado, Bueno: no hay descascarillado en el ensayo de adhesión de cinta, y Malo: descascarillado con una proporción de área del 50% o mayor en el ensayo de adhesión de cinta. Las propiedades características de cada película se muestran en las Tablas II y III.

Tabla II.

Composición	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13
Vehículo Orgánico 2*7	30	30	30	30	30	30	30
Frita de vidrio (sin plomo)							
Muestra A*2	-	-	-	1	0,25	-	-
Muestra B*3	1	0,5	0,25	-	-	-	-
Muestra C*4	-	-	-	-	-	1	0,25
Polvo de plata	94	94,5	94,75	94	94,75	94	94,75
Partícula Estérica (A)*5							
Partícula Estérica (B)*6	5	5	5	5	5	5	5
Espesor de la película (µm)	15	20	30	20	40	15	20
20	30	40	20	30	20	40	15
30	40	20	30	20	40	15	20
40	20	30	20	40	15	20	30
50	30	20	40	15	20	30	20
60	40	15	20	30	20	40	15
70	20	30	20	40	15	20	30
80	30	20	40	15	20	30	20
90	40	15	20	30	20	40	15
100	20	30	20	40	15	20	30
Propiedades características							
Resistividad (µΩ · cm)	2,2	2,2	2,3	2,2	2,3	2,1	2,3
Temperatura de Sinterización de 450°C	2,2	2,2	2,3	2,2	2,3	2,1	2,3
Temperatura de Sinterización de 500°C	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Adhesión con sustrato	E	E	B	B	B	B	B
Temperatura de Sinterización de 450°C	E	E	B	B	B	B	B
Temperatura de Sinterización de 500°C	E	E	B	B	B	B	B
Tensión residual de la película (MPa)	31	42	79	24	36	22	30
Temperatura de Sinterización de 450°C	31	42	79	24	36	22	30
Temperatura de Sinterización de 500°C	41	74	109	37	60	35	55
Observación del sustrato de vidrio	B	B	M	B	B	B	B
Temperatura de Sinterización de 450°C	B	B	M	B	B	B	B
Temperatura de Sinterización de 500°C	B	B	M	B	B	B	B

E: Excelente; B: Bueno; M: Malo

*1: Etil celulosa (PM; 18.000); 14% en peso. El equilibrio es acetato de butil carbitol
*2: Diámetro de partícula medio; 1,5 µm, diámetro de partícula máximo; 5 µm, punto de trabajado; 475°C
*3: Diámetro de partícula medio; 1,5 µm, diámetro de partícula máximo; 5 µm, punto de trabajado; 425°C

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

*4: Diámetro de partícula medio; 3 μm , diámetro de partícula máximo; 40 μm , punto de trabajado; 425°C

*5: Esférico, diámetro medio de la partícula primaria; 0,5 μm

*6: Esférico, diámetro medio de la partícula primaria; 20 μm

*7: Etil celulosa (PM; 13.500); 14% en peso, siendo el resto hasta el equilibrio α -terpineol.

Tabla III

Composición		Ejemplo Comparativo 2 * 7		Ejemplo Comparativo 4		Ejemplo Comparativo 5		Ejemplo Comparativo 6	
Frita de vidrio (sin plomo)		Muestra A *2		-		-		-	
Muestra B *3		5		5		5		3	
Muestra C *4		-		-		-		-	
Polvo de plata		Partícula esférica (A) *5		95		90		92	
		Partícula esférica (B) *6		-		5		5	
Espesor de la película (µm)		10		15		10		15	
Propiedades características	Resistividad	Temperatura de Sinterización de 450°C		4,5		4,9		2,2	
	(µΩ · cm)	Temperatura de Sinterización de 500°C		4,0		4,1		2,0	
	Adhesión con sustrato	Temperatura de Sinterización de 450°C		E		E		E	
		Temperatura de Sinterización de 500°C		E		E		E	
	Tensión residual de la película (MPa)	Temperatura de Sinterización de 450°C		34		80		31	
		Temperatura de Sinterización de 500°C		55		137		52	
	Observación del sustrato de vidrio	Temperatura de Sinterización de 450°C		B		M		B	
		Temperatura de Sinterización de 500°C		B		M		B	

E: Excelente; B: Bueno; M: Malo

*1: Etil celulosa (PM; 18.000); 14% en peso. El equilibrio es acetato de butil carbitol

*2: Diámetro de partícula medio; 1,5 µm, diámetro de partícula máximo; 5 µm, punto de trabajado; 475°C

*3: Diámetro de partícula medio; 1,5 µm, diámetro de partícula máximo; 5 µm, punto de trabajado; 425°C

*4: Diámetro de partícula medio; 3 µm, diámetro de partícula máximo; 40 µm, punto de trabajado; 425°C

*5: Esférico, diámetro medio de la partícula primaria; 0,5 µm

*6: Esférico, diámetro medio de la partícula primaria; 20 µm

*7: Etil celulosa (PM; 13.500); 14% en peso, siendo el resto hasta el equilibrio α-terpineol

ES 2 287 749 T3

Como se muestra en las Tablas II y III, las muestras se prepararon a una temperatura de sinterización de 500°C que presentaba una resistividad volumétrica de $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ o menor en todos los Ejemplos 7 a 13 y en el Ejemplo Comparativo 2, presentando una alta conductividad. Sin embargo, las muestras en el Ejemplo comparativo 4, cuyo polvo de plata eran partículas esféricas (A) solas, presentaba una resistividad volumétrica mayor de $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ dando como resultado una mala conductividad.

Las muestras en los Ejemplos 7 a 9, que contenían frita de vidrio que tenía un punto de trabajado de 425°C, se evaluaron a diversos contenidos de frita de vidrio variables del 1% al 0,25%. Las muestras en el Ejemplo 7, en el que el contenido de la frita de vidrio era del 1% presentaban una buena adición con el sustrato. Sin embargo, las muestras recubiertas con las películas que tenían un espesor de $20 \mu\text{m}$ o mayor presentaban una tensión residual mayor de la película, dando como resultado desperfectos en los sustratos de vidrio. Por el contrario, las muestras de los Ejemplos 8 y 9, en las que el contenido de la frita de vidrio era del 0,5% o el 0,25% no presentaban anomalía en los sustratos de vidrio incluso en los casos en los que el espesor de la película aumentó hasta $40 \mu\text{m}$ permitiendo de esta manera la aplicación de una película gruesa.

Se evaluaron las muestras en los Ejemplos 10 y 11 que contenían una frita de vidrio que tenía un punto de trabajado de 475°C en una proporción de contenido del 1% al 0,25%. Como en los casos en los Ejemplos 7 a 9, las muestras en el Ejemplo 10 en las que el contenido de la frita de vidrio era del 1% presentaban fallo de cohesión del sustrato de vidrio, dando como resultado un fallo en la aplicación de la película gruesa cuando el espesor de la película aumentaba a $20 \mu\text{m}$ o mayor. Las muestras que se sinterizaron a 450°C presentaron una resistividad volumétrica ligeramente mayor debido a un punto de trabajado mayor de la frita de vidrio.

Las muestras de los Ejemplos 12 y 13 contenían la frita de vidrio que tenía un tamaño de partícula comparativamente mayor. Sin embargo, como las cantidades de la frita de vidrio en estos ejemplos eran pequeñas comparadas con aquellas de las muestras en el Ejemplo 5, el vidrio presentaba un flujo suficiente durante la sinterización a 450°C, dando como resultado una buena conductividad. Respecto al recubrimiento de una película gruesa, en los resultados en los Ejemplos 7 a 11, ocurrieron desperfectos en el sustrato de vidrio en las muestras en el Ejemplo 12 en las que el contenido de la frita de vidrio era del 1% en peso cuando la película se aplicó con un espesor de $20 \mu\text{m}$ o mayor.

En las muestras en los Ejemplos Comparativos 1 a 3, que contenían el 5% en peso de frita de vidrio, ocurrió fallo de cohesión en el sustrato de vidrio incluso en los casos en los que el espesor de la película era de $15 \mu\text{m}$, permitiendo de esta manera un espesor de recubrimiento de $10 \mu\text{m}$ o menor.

Aplicabilidad industrial

Como se ha mostrado anteriormente, las pastas conductoras de acuerdo con la presente invención pueden usarse preferiblemente en los campos que requieren una conductividad particularmente alta. Específicamente, las pastas conductoras son particularmente adecuadas para la formación de electrodos y similares de pantallas de panel plano.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una pasta eléctricamente conductora que comprende componentes principales que incluyen un polvo metálico, una frita de vidrio y un vehículo orgánico, en el que el polvo metálico comprende partículas esféricas (A), que tienen un diámetro medio de partícula primaria de 0,1 a 1 μm y partículas esféricas (B) que tienen un diámetro medio de partícula primaria de 50 nm o menor, y el contenido de partículas esféricas (A) está en el intervalo de 50 al 99% en peso, y el contenido de partículas esféricas (B) está en el intervalo del 1 al 50% en peso; y
10 el contenido de la frita de vidrio está en el intervalo del 0,1% en peso al 15% en peso de la cantidad total de la frita de vidrio y el polvo metálico.
- 15 2. Una pasta eléctricamente conductora de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el contenido de la frita de vidrio es del 0,1% en peso respecto a la cantidad total de la frita de vidrio y el polvo metálico.
3. Una pasta eléctricamente conductora de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el contenido de la frita de vidrio varía del 1% al 15% de la cantidad total de la frita de vidrio y el polvo metálico.
- 20 4. Una pasta eléctricamente conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polvo metálico está compuesto del 90 al 97% en peso por partículas esféricas (A) y del 3 al 10% en peso por partículas esféricas (B).
- 25 5. Una pasta eléctricamente conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el polvo metálico es al menos un metal o una aleación seleccionada entre el grupo compuesto por platino, oro, plata, cobre, níquel y paladio.
6. Una pasta eléctricamente conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la frita de vidrio no contiene plomo.
- 30 7. Una pasta eléctricamente conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el punto de trabajado de la frita de vidrio es de 500°C o menor.
8. Una pasta eléctricamente conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el punto de trabajado de la frita de vidrio es de 450°C o menor.
- 35 9. Una pasta eléctricamente conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la frita de vidrio es un polvo que tiene un diámetro medio de partícula de 2 μm o menor.

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

