

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6954285号  
(P6954285)

(45) 発行日 令和3年10月27日(2021.10.27)

(24) 登録日 令和3年10月4日(2021.10.4)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>HO 1 B</b>	<b>1/22</b> (2006.01)	HO 1 B	1/22 A
<b>CO 3 C</b>	<b>8/18</b> (2006.01)	CO 3 C	8/18
<b>CO 3 C</b>	<b>8/04</b> (2006.01)	CO 3 C	8/04
<b>HO 1 G</b>	<b>4/30</b> (2006.01)	HO 1 G	4/30 5 1 6
<b>HO 1 C</b>	<b>7/00</b> (2006.01)	HO 1 G	4/30 2 0 1 G
請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2018-531817 (P2018-531817)  
 (86) (22) 出願日 平成29年7月18日 (2017.7.18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2017/025950  
 (87) 国際公開番号 W02018/025627  
 (87) 国際公開日 平成30年2月8日 (2018.2.8)  
 審査請求日 令和2年7月2日 (2020.7.2)  
 (31) 優先権主張番号 特願2016-152945 (P2016-152945)  
 (32) 優先日 平成28年8月3日 (2016.8.3)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000186762  
 昭栄化学工業株式会社  
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
 (74) 代理人 110002538  
 特許業務法人あしたば国際特許事務所  
 (72) 発明者 立野 隼人  
 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜5番地3 昭栄  
 化学工業株式会社鳥栖事業所内  
 (72) 発明者 生野 潤一  
 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜5番地3 昭栄  
 化学工業株式会社鳥栖事業所内  
 (72) 発明者 眞島 浩  
 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜5番地3 昭栄  
 化学工業株式会社鳥栖事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ペースト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性粉末と、実質的に鉛を含まないガラスフリットと、有機ビヒクルと、を含有し、前記ガラスフリットが、下記の酸化物に換算したときの合計mol数に対し、 $B_2O_3$ 換算で25~50モル%のBと、 $SiO_2$ 換算で25~50モル%のSiと、 $Al_2O_3$ 換算で7~23モル%のAlと、MgO換算で2~15モル%のMgと、BaO換算で2~5モル%のBaと、ZnO換算で3~18モル%のZn及び $TiO_2$ 換算で3~8モル%のTiからなる群から選択される1種又は2種と、を含むこと、を特徴とする導電性ペースト。

【請求項2】

前記導電性粉末が、銀を主成分とする銀系金属粉末であることを特徴とする請求項1記載の導電性ペースト。

【請求項3】

前記ガラスフリットが、下記の酸化物に換算したときの合計mol数に対する含有割合が、 $B_2O_3$ 換算で25~40モル%のBと、 $SiO_2$ 換算で25~45モル%のSiと、 $Al_2O_3$ 換算で11~18モル%のAlと、MgO換算で4~11モル%のMgと、BaO換算で3~5モル%のBaと、ZnO換算で3~15モル%のZn及び $TiO_2$ 換算で3~5モル%のTiからなる群から選択される1種又は2種と、を含むことを特徴とする請求項1又は2いずれか1項記載の導電性ペースト。

【請求項4】

前記ガラスフリットに含まれる成分とは別に、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムの前駆体、酸化チタンの前駆体及び酸化亜鉛の前駆体からなる群から選択される1種以上を含有することを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の導電性ペースト。

【請求項5】

チップ抵抗器の一次電極の形成用の導電性ペーストであることを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載の導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チップ抵抗器、積層チップコンデンサ、積層チップインダクタ等の各種セラミック電子部品に対し、高温で焼付けすることにより、セラミック電子部品に電極を形成するのに適した、鉛フリーの導電性ペーストに関する。

【背景技術】

【0002】

導電性ペーストは、例えば、銀、銅、ニッケル、金、パラジウム、白金、アルミニウムなどの金属や、銀 - パラジウム、銀 - 銅、銀 - パラジウム - 銅などの合金を主成分とする導電性粉末と、無機結合剤としてのガラスフリットとを、樹脂及び溶剤を含む有機ビヒクルに均一に分散させてペースト状にしたものである。そして、近年では、環境に対する関心の高まりにより、導電性ペーストに使用されるガラスフリットが、鉛フリーであることを要求されることが多くなっている。

【0003】

導電性ペーストは、例えばチップ型のセラミック電子部品に電極を形成する際に使用される。この場合、導電性ペーストは、スクリーン印刷、ディッピング、刷毛塗り等の種々の方法で、所定のパターン形状になるようセラミック電子部品の端子部などに塗布され、その後、700～950程度の高温で焼成されることにより、導体膜（厚膜導体）が形成される。その後、必要に応じて、当該導体膜上にめっき処理が施されることにより、電極が形成される。なお、本明細書において、記号「～」を用いて表される数値範囲は、特に断らない限り、当該数値を含むものとする。即ち、「700～950」は、700以上950以下の範囲を意味する。

【0004】

こうして得られたセラミック電子部品を半田でプリント基板等を実装する場合、セラミック電子部品の電極又はプリント基板上の電極に塗布等することにより、セラミック電子部品又はプリント基板の電極に半田を付着させる。そして、セラミック電子部品がプリント基板の電極上に載置された後、電極に付着した半田がリフローされることにより、セラミック電子部品及びプリント基板の電極が互いに接続される。

【0005】

この半田材料としては、環境の観点から鉛フリー化が強く要請されており、従来最も一般的に使用されていた鉛 - 錫系半田に代わって、種々の鉛フリー半田が用いられ始めている。鉛フリー半田は、様々な融点を有するものが存在するが、電子部品用には、例えば、260程度の高温で熔融される錫 - 銀 - 銅系半田（Sn / 3 Ag / 0.5 Cu）が広く使用されている。

【0006】

しかしながら、上記錫 - 銀 - 銅系半田のような高融点半田の使用に際して下記のような不都合が生じている。即ち、従来、導電性ペーストの設計及び開発は、半田付け温度が230～240程度の鉛 - 錫系半田を用いることを前提として行われているため、高融点半田を使用すると、導電性ペースト中に導電性粉末として含有された金属が、熔融した半田中に拡散及び溶解してしまい、所謂「半田食われ」という現象を引き起こす可能性が高くなってしまふ。

【0007】

10

20

30

40

50

また、電子機器の小型化などの影響により、電極に要求される特性が多様化している。特に、導体膜にめっき処理を施す際に酸性のめっき液が使用されることが多く、導体膜に対する耐酸性向上の要求が増大している。

【0008】

そこで、本願の出願人は、特定の組成のアルミノホウケイ酸系ガラスを用いることで、めっき処理が施される電極の形成に用いた時に耐酸性を向上させ得ると共に、特に半田付けされる電極の形成に用いたときに耐半田溶解性を向上させ得る導電性ペーストを提案した(特許文献1、2)。

【0009】

この導電性ペーストによれば、導電性ペーストの焼成時にガラスフリットの結晶化が促進され、導体膜に微細な結晶が網目状に析出して導体膜の膜構造が緻密になり、耐半田溶解性及び耐酸性が向上する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特許第5488282号公報

【特許文献2】特許第5556518号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、特許文献1、2に記載された導電性ペーストを構成するガラスフリットは、焼成時の環境変動等によって結晶化が過度になる場合があり、その場合、導電性ペーストの流動性が低下し、焼成膜(電極膜、導体膜)と基板との接着性や密着性が不十分になることがある。

【0012】

本発明は、このような問題を解決するためになされたものであり、その目的は、耐半田溶解性及び耐酸性に優れ、且つ、基盤との密着性及び接着性に優れた焼成膜を形成可能な鉛フリーの導電性ペーストを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題は、以下に示す本発明により解決される。

(1) 導電性粉末と、実質的に鉛を含まないガラスフリットと、有機ビヒクルと、を含有し、

前記ガラスフリットが、下記の酸化物に換算したときの合計mol数に対し、 $B_2O_3$ 換算で25~50モル%のBと、 $SiO_2$ 換算で25~50モル%のSiと、 $Al_2O_3$ 換算で7~23モル%のAlと、MgO換算で2~15モル%のMgと、BaO換算で2~5モル%のBaと、ZnO換算で3~18モル%のZn及び $TiO_2$ 換算で3~8モル%のTiからなる群から選択される1種又は2種と、を含むこと、を特徴とする導電性ペースト。

(2) 前記導電性粉末が、銀を主成分とする銀系金属粉末であることを特徴とする(1)の導電性ペースト。

(3) 前記ガラスフリットが、下記の酸化物に換算したときの合計mol数に対する含有割合が、 $B_2O_3$ 換算で25~40モル%のBと、 $SiO_2$ 換算で25~45モル%のSiと、 $Al_2O_3$ 換算で11~18モル%のAlと、MgO換算で4~11モル%のMgと、BaO換算で3~5モル%のBaと、ZnO換算で3~15モル%のZn及び $TiO_2$ 換算で3~5モル%のTiからなる群から選択される1種又は2種と、を含むことを特徴とする(1)又は(2)いずれかの導電性ペースト。

(4) 前記ガラスフリットに含まれる成分とは別に、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムの前駆体、酸化チタンの前駆体及び酸化亜鉛の前駆体からなる群から選択される1種以上を含有することを特徴とする(1)~(3)いずれかの導電性

10

20

30

40

50

ペースト。

(5) チップ抵抗器の一次電極の形成用の導電性ペーストであることを特徴とする(1)~(4)いずれかの導電性ペースト。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、耐半田溶解性及び耐酸性に優れ、且つ、基盤との密着性及び接着性に優れた焼成膜を形成可能な鉛フリーの導電性ペーストを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】TG-DTA測定で得られるDTAプロファイルの一例である。

10

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の導電性ペーストは、導電性粉末と、実質的に鉛を含まないガラスフリットと、有機ビヒクルと、を含有し、

前記ガラスフリットが、下記の酸化物に換算したときの合計mol数に対し、 $B_2O_3$ 換算で25~50モル%のBと、 $SiO_2$ 換算で25~50モル%のSiと、 $Al_2O_3$ 換算で7~23モル%のAlと、MgO換算で2~15モル%のMgと、BaO換算で2~5モル%のBaと、ZnO換算で3~18モル%のZn及び $TiO_2$ 換算で3~8モル%のTiからなる群から選択される1種又は2種と、を含むこと、

20

を特徴とする導電性ペーストである。

【0017】

本発明の導電性ペーストは、(A)導電性粉末、(B)ガラスフリット及び(C)有機ビヒクルを必須成分として含有する。

【0018】

本発明の導電性ペーストに係る(A)導電性粉末は、特に限定されないが、例えば、銀、パラジウム、白金、金等の貴金属粉末、銅、ニッケル、コバルト、鉄等の卑金属粉末、これらの金属の2種以上からなる合金粉末、表面が他の導電性材料で被覆されている複合粉末等が挙げられる。

【0019】

本発明の導電性ペーストは、導電性粉末として、半田食われの生じ易い銀を主成分とする粉末を用いる場合でも、耐半田溶解性が極めて優れている。特に、本発明の導電性ペーストは、導電性粉末として、導電性粉末中に占める銀の含有量が70質量%以上の銀系導電性粉末を用いる場合でも、銀の半田食われを効果的に抑制することができる。また、本発明の導電性ペーストは、導電性粉末中の銀の含有量が例えば1~30質量%と少量であっても、表面に銀が露出している銀被覆銅粉末などに対して、耐半田溶解性に顕著に優れる。なお、本明細書において「主成分」とは、含有量が50質量%以上であるものをいう。

30

【0020】

銀系導電性粉末は、銀を主成分とする粉末から構成されており、銀系導電性粉末中の銀の含有量は、50質量%以上、好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上である。銀系導電性粉末は、耐半田溶解性、導電性、銀マイグレーション防止性の改良のために、銀以外の他の導電性金属成分として、パラジウム、白金、金、銅、ニッケル等の導電性金属成分を含有することができる。銀系導電性粉末は、銀及び他の導電性金属成分の混合粉末、銀と他の導電性金属成分の合金粉末、銀が他の導電性金属成分の表面に被覆されている複合粉末、又はこれらの混合物が挙げられる。銀系導電性粉末が、銀以外の他の導電性金属成分を含有する場合、導電率やコスト面からは、他の導電性金属成分の含有量は0.1~30質量%が好ましい。銀系導電性粉末において、銀以外の他の導電性金属成分としては、パラジウムが好ましい。

40

【0021】

導電性粉末の平均粒径は、特に制限されないが、好ましくは0.1~10 $\mu$ mである。

50

導電性粉末は、平均粒径が異なる2種類以上の導電性粉末の混合粉末であってもよい。導電性粉末の形状は、特に制限されず、球状粉、フレーク状粉等が挙げられ、適宜選択される。導電性粉末としては、形状が異なる2種類以上の導電性粉末の混合粉末であってもよい。なお、本発明において、導電性粉末の平均粒径は、レーザ式粒度分布測定装置を用いて測定される粒度分布における、質量基準の積算分率50%値( $D_{50}$ )である。

【0022】

本発明の導電性ペーストに係る(B)ガラスフリットは、Bの酸化物と、Siの酸化物と、Alの酸化物と、Mgの酸化物と、Baの酸化物と、Znの酸化物及びTiの酸化物のうちいずれか一方又は両方と、を成分として含有するアルミノホウケイ酸系ガラスフリットである。そして、(B)ガラスフリットは、酸化物換算で、下記の組成(i)、(ii)又は(iii)からなる成分を含有し、且つ、実質的に鉛を含まない。なお、本発明において、実質的に鉛を含まないとは、鉛成分を全く含有しない態様だけでなく、不可避不純物として鉛を極僅か(例えば1000ppm以下)の範囲で含有する態様も含まれる。

10

【0023】

組成(i)のガラスフリット： $B_2O_3$ 換算で25~50モル%、好ましくは25~40モル%のBと、 $SiO_2$ 換算で25~50モル%、好ましくは25~45モル%のSiと、 $Al_2O_3$ 換算で7~23モル%、好ましくは11~18モル%のAlと、MgO換算で2~15モル%、好ましくは4~11モル%のMgと、BaO換算で2~5モル%、好ましくは3~5モル%のBaと、ZnO換算で3~18モル%、好ましくは3~15モル%のZnと、を含むガラスフリット、

20

組成(ii)のガラスフリット： $B_2O_3$ 換算で25~50モル%、好ましくは25~40モル%のBと、 $SiO_2$ 換算で25~50モル%、好ましくは25~45モル%のSiと、 $Al_2O_3$ 換算で7~23モル%、好ましくは11~18モル%のAlと、MgO換算で2~15モル%、好ましくは4~11モル%のMgと、BaO換算で2~5モル%、好ましくは3~5モル%のBaと、 $TiO_2$ 換算で3~8モル%、好ましくは3~5モル%のTiと、を含むガラスフリット、

組成(iii)のガラスフリット： $B_2O_3$ 換算で25~50モル%、好ましくは25~40モル%のBと、 $SiO_2$ 換算で25~50モル%、好ましくは25~45モル%のSiと、 $Al_2O_3$ 換算で7~23モル%、好ましくは11~18モル%のAlと、MgO換算で2~15モル%、好ましくは4~11モル%のMgと、BaO換算で2~5モル%、好ましくは3~5モル%のBaと、ZnO換算で3~18モル%、好ましくは3~15モル%のZnと、 $TiO_2$ 換算で3~8モル%、好ましくは3~5モル%のTiと、を含むガラスフリット、

30

各成分の含有量は、上記の酸化物に換算したときの(B)ガラスフリット中に占める割合であり、上記の酸化物に換算したときの合計mol数に対する含有割合である。

また、上記各組成において、各成分の好ましい範囲は、任意に組み合わせることができる。

本発明の導電性ペーストでは、(B)ガラスフリットの組成が、上記範囲にあることにより、緻密な金属-ガラス焼成膜構造を作ることができる。

40

【0024】

各成分は、上記の酸化物換算の量がガラスフリット中に含有されていればよく、ガラスフリット中に上記酸化物として存在していることを意味するものではない。一例として、Siは $SiO$ として含まれていてもよい。

【0025】

(B)ガラスフリット中のBの含有量は、 $B_2O_3$ 換算で25~50モル%、好ましくは25~40モル%である。(B)ガラスフリット中のBの $B_2O_3$ 換算の含有量が、上記範囲にあることにより、ガラスの軟化点の上昇が抑えられ、適度な流動性が得られ、且つ、ガラスの耐酸性が良好となる。

【0026】

50

(B) ガラスフリット中のSiの含有量は、SiO<sub>2</sub>換算で25～50モル%、好ましくは25～45モル%である。(B) ガラスフリット中のSiのSiO<sub>2</sub>換算の含有量が、上記範囲にあることにより、ガラスの耐酸性が良好となり、且つ、ガラスの軟化点の上昇が抑えられ、適度な流動性が得られる。

【0027】

(B) ガラスフリット中のAlの含有量は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で7～23モル%、好ましくは11～18モル%である。(B) ガラスフリット中のAlのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算の含有量が、上記範囲にあることにより、ガラスの耐酸性が良好となり、且つ、結晶化が抑制され、適度な流動性が得られる。

【0028】

Mgは結晶化の調整作用を有する。(B) ガラスフリット中のMgの含有量は、MgO換算で2～15モル%、好ましくは4～11モル%である。

【0029】

Baは結晶化を抑制する他、軟化点を調整する作用を有する。(B) ガラスフリット中のBaの含有量は、BaO換算で2～5モル%、好ましくは3～5モル%である。(B) ガラスフリット中のBaのBaO換算の含有量が、上記範囲にあることにより、適度な流動性が得られ易く、且つ、ガラスの耐酸性が良好となる。

【0030】

Znはガラスの軟化点を下げ、流動性を下げる成分である。(B) ガラスフリット中のZnの含有量は、ZnO換算で3～18モル%、好ましくは3～15モル%である。(B) ガラスフリット中のZnのZnO換算の含有量が、上記範囲にあることにより、軟化点を下げ、流動性を下げる作用が得られ易く、且つ、ガラスの耐酸性が良好となる。

【0031】

Tiはガラスの耐酸性を向上させる作用を有する。(B) ガラスフリット中のTiの含有量は、TiO<sub>2</sub>換算で3～8モル%、好ましくは3～5モル%である。(B) ガラスフリット中のTiのTiO<sub>2</sub>換算の含有量が、上記範囲にあることにより、ガラスの耐熱性を向上させる作用が得られ易く、且つ、結晶化の抑制が容易となる。

【0032】

(B) ガラスフリットの平均粒径は、特に制限されないが、好ましくは1.0～5.0 μmである。なお、本発明において、(B) ガラスフリットの平均粒径は、レーザ式粒度分布測定装置を用いて測定される粒度分布における、質量基準の積算分率50%値(D<sub>50</sub>)である。

【0033】

本発明の導電性ペースト中の(B) ガラスフリットの含有量は、特に限定されず、目的又は用途に応じて、通常使用される範囲内で適宜選択される。(B) ガラスフリットの含有量は、導電性粉末100質量部に対し、好ましくは1～15質量部、特に好ましくは2～10質量部である。導電性ペースト中の(B) ガラスフリットが、上記範囲にあることにより、耐半田溶解性及び基板との密着性が高くなり、且つ、導体膜として十分な導電性が得られる。

【0034】

(B) ガラスフリットの製造方法は、特に制限されない。(B) ガラスフリットの製造方法としては、例えば、ガラスフリットを構成する各成分の原料化合物を混合し、その混合物を溶融、急冷、粉碎する方法が挙げられる。また、(B) ガラスフリットの製造方法としては、他に、ゾルゲル法、噴霧熱分解法、アトマイズ法等の種々の方法が挙げられる。

【0035】

本発明の導電性ペーストに係る(C) 有機ビヒクルは、(A) 導電性粉末及び(B) ガラスフリットが分散される成分であり、これらの無機成分の分散性の他、本発明の導電性ペーストの印刷性や製膜性、基材等への密着性等の物性を調整する成分である。(C) 有機ビヒクルの構成物としては、有機バインダ、溶剤等が挙げられる。有機バインダとして

10

20

30

40

50

は、セルロース類、ブチラール樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ロジンエステル等が挙げられる。溶剤としては、アルコール系、ケトン系、エーテル系、エステル系、炭化水素系等の有機溶剤、水、これらの混合溶剤が挙げられる。

【0036】

本発明の導電性ペースト中の(C)有機ビヒクルの含有量は、特に限定されるものではなく、(A)導電性粉末、(B)ガラスフリット等の不溶性の成分を、導電性ペースト中に保持し得る適切な量で、用途や塗布方法に応じて、適宜調整される。

【0037】

さらに、本発明の導電性ペーストは、各種特性を調整するために、任意の成分として、(B)ガラスフリットに含まれる成分とは別に、金属酸化物を含有してもよい。(B)ガラスフリットに含まれる成分とは別の金属酸化物は、1種類であってもよいし、2種類以上の組み合わせであってもよい。本発明の導電性ペースト中の(B)ガラスフリットに含まれる成分とは別の金属酸化物の含有量は、目的又は用途に応じて、適宜選択され、例えば、導電性粉末100質量部に対して酸化物換算の合計量で0~10質量部である。

【0038】

(B)ガラスフリットに含まれる成分とは別の金属酸化物としては、酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、酸化銅( $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ )、ジルコン( $\text{ZrSiO}_4$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}$ )、酸化マンガン( $\text{MnO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、他)、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )等の種々の金属酸化物が挙げられる。(B)ガラスフリットに含まれる成分とは別の金属酸化物としては、酸化ジルコニウム、酸化チタン及び酸化亜鉛から選ばれる1種以上が、ガラスフリットの耐半田溶解性又は耐酸性を高くすることができる点で、好ましい。(B)ガラスフリットに含まれる成分とは別の金属酸化物の平均粒径は、好ましくは $5.0\mu\text{m}$ 以下である。なお、本発明において、(B)ガラスフリットに含まれる成分とは別の金属酸化物の平均粒径は、レーザ式粒度分布測定装置を用いて測定される粒度分布における、質量基準の積算分率50%値( $D_{50}$ )である。

【0039】

また、本発明の導電性ペーストは、(B)ガラスフリットに含まれる成分とは別に、金属の酸化物前駆体、例えば、有機金属化合物などのように、焼成時に金属酸化物となるような前駆体を、含有してもよい。

【0040】

本発明の導電性ペーストは、上記配合物の他に、導電性ペーストの各種特性を調整するために、通常添加されるような可塑剤、高級脂肪酸や脂肪酸エステル系等の分散剤、界面活性剤、樹脂ビーズ等の固形樹脂などの添加剤を適宜含有することができる。

【0041】

本発明の導電性ペーストは、常法に従って、(A)導電性粉末と、(B)ガラスフリットと、必要に応じて配合される金属酸化物等の(B)ガラスフリットに含まれる成分とは別の金属酸化物や他の添加剤を、目的又は用途に応じた比率で配合し、(C)有機ビヒクルと共に、3本ロールミル等の公知の混練手段を用いて、均一に分散させて、ペースト状にすることより、製造される。

【0042】

本発明の導電性ペーストは、基板又は電子部品に形成される導体又は電極形成に使用される。以下では、一例として、基板上に電極を形成する場合について説明する。

【0043】

本発明の導電性ペーストは、スクリーン印刷、ディッピング、刷毛塗り等の適宜な方法により、基板上に所望のパターンで塗布され、その後、 $700\sim 950$ 程度の高温で焼成される。焼成工程において、本発明の導電性ペーストに含まれる(B)ガラスフリットは、昇温過程で軟化して流動し、膜全体に拡散して導電性粉末の表面を濡らして焼結を促進する。このことにより、本発明の導電性ペーストを用いて、焼成後に形成される導体膜は、緻密な金属焼成膜構造となる。さらに、本発明の導電性ペーストでは、(B)ガラス

10

20

30

40

50

フリットが、温度上昇による粘度降下に伴って、少なくともその一部が基板との界面に移行し、導体膜と基板を強固に接着させる。

【0044】

本発明の導電性ペーストでは、焼結した金属粒子間の界面に残存するガラスの存在により、金属の焼成膜が強固に保持され、緻密な金属焼成膜構造を形成するため、半田食われがなく、且つ、接着強度の大きい導体膜が得られ、仮に焼成膜の表面の一部が半田食われを起こしても、下部まで溶解が進行し難い。そのため、本発明の導電性ペーストによれば、耐半田溶解性及び耐酸性が格段に高くなるものと推測される。

【0045】

本発明の導電性ペーストから得られる導体膜は、特許文献1及び2等の従来例よりも厳しい耐半田溶解性試験や耐酸性試験に対して、良好な結果が得られる。

10

【0046】

更に、本発明の導電性ペーストでは、耐半田溶解性の他にも、耐酸性及び基板との密着性及び接着性に優れており、例えば、アルミナ、チタン酸バリウム等のセラミック基板、ガラス基板、ガラスセラミック基板等の絶縁性基板や、表面に絶縁層を形成したステンレス等の金属基板等の各種基板のいずれに対しても、接着強度が高く、優れた厚膜導体を形成することができる。

【0047】

なお、本発明の導電性ペーストは、各種基板に対して厚膜導体回路や電極等を形成するのに適しているが、特にチップ抵抗、積層チップコンデンサ、積層チップインダクタ等のセラミックチップ部品やその他の電子部品の電極形成、セラミック多層基板の表面導体層の形成等に好ましく使用される。

20

【0048】

特に、本発明の導電性ペーストを焼成して得られる導体膜は、耐半田溶解性に優れることから、例えば半田付けや半田コートがなされる電子部品の端子電極や当該電子部品を接続する基板上の電極形成に好適に使用される。

【0049】

また、本発明の導電性ペーストは、例えばW02016/039107号公報に記載されている抵抗組成物によって得られる鉛フリーチップ抵抗体の一次電極や、W02016/039108号公報に記載されている鉛フリーチップ抵抗体の一次電極の形成用として好適である。これらの一次電極の形成に本発明の導電性ペーストを用いることにより、鉛フリーでありながら、TCRを悪化させることなく、チップ抵抗体全体の耐酸性を向上させることができる。

30

【0050】

また、本発明の導電性ペーストから得られる導体膜は、必ずしも半田付けされる必要はなく、例えば、基板の裏面や異なる位置に形成された電極に対して半田を付着させるために基板ごと半田浴に浸漬されるような基板上の導体パターンにも好適に使用される。更に、本発明の導電性ペーストから得られる導体膜は、耐酸性に優れることが確認されているため、例えばめっき処理が施される電極に好適に使用される。

40

【実施例】

【0051】

本実施例では、導電性ペーストの組成が互いに異なる複数種の試料を作製し、各試料の性質及び特性等を評価した。

(実施例1及び比較例1)

(1) 試料の作製

ガラス原料化合物を表1に示すガラス組成が得られるよう秤量し、これらを混合した各混合物を1400～1600で熔融させ、十分熔融したことを確認した後に炉から取り出して急冷した。急冷後に得られたガラス質物質を、アルミナボールを用いたボールミルで、平均粒径が約2.0μmのガラスフリットが得られるまで粉碎した。なお、本発明において、平均粒径については、レーザ式粒度分布測定装置を用いて測定し、粒度分布を測

50

定し、質量基準の積算分率 50% 値 ( $D_{50}$ ) を平均粒径として求めた。

【0052】

次に、平均粒径が約  $0.8 \mu\text{m}$  の銀粉末 100 質量部に対し、上記で得られた各ガラスフリットを、表 1 に示す質量部で有機ビヒクルと共に混合し、3 本ロールミルを用いて混練し、更にブチルカルビトールを希釈剤として添加して、10 rpm における粘度が  $100 \sim 400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  になるように粘度調整を行うことにより、各導電性ペーストを製造した。

【0053】

その後、250 メッシュのスクリーンを用いてアルミナ基板上に上記の各導電性ペーストをスクリーン印刷し、そのアルミナ基板をピーク温度 850 で 10 分間保持して焼成し、所定パターンの導体膜が形成されたアルミナ基板 (試験片) を得た。得られた各試験片を試料 1 ~ 33 とする。

【0054】

【表 1】

	ガラス組成[mol%]							ガラスフリット [重量部]	導電性粉末 [重量部]
	B2O3	SiO2	Al2O3	MgO	BaO	TiO2	ZnO		
* 試料1	27.8	41.6	13.9	5.6	3.7	7.4	0.0	4.5	100.0
* 試料2	27.8	41.6	13.9	7.4	1.9	0.0	7.4	7.0	100.0
試料3	27.8	41.6	13.9	5.6	3.7	3.7	3.7	5.0	100.0
試料4	26.1	39.2	13.0	5.2	3.5	0.0	13.0	5.0	100.0
試料5	25.0	37.5	12.5	5.0	3.3	0.0	16.7	5.0	100.0
* 試料6	26.3	39.4	13.2	5.3	8.8	0.0	7.0	5.0	100.0
* 試料7	25.2	37.9	12.6	5.0	12.6	0.0	6.7	5.0	100.0
試料8	28.6	42.8	14.3	2.9	3.8	0.0	7.6	5.0	100.0
試料9	26.8	40.2	13.4	8.9	3.6	0.0	7.1	5.0	100.0
試料10	25.6	38.6	12.8	12.8	3.4	0.0	6.8	5.0	100.0
* 試料11	11.4	51.2	17.0	6.8	4.5	0.0	9.1	5.0	100.0
* 試料12	20.4	45.9	15.3	6.1	4.1	0.0	8.2	5.0	100.0
試料13	33.9	38.1	12.7	5.1	3.4	0.0	6.8	5.0	100.0
試料14	39.0	35.2	11.7	4.7	3.1	0.0	6.3	5.0	100.0
試料15	34.0	28.4	17.1	6.8	4.6	0.0	9.1	5.0	100.0
試料16	30.6	35.7	15.3	6.1	4.1	0.0	8.2	5.0	100.0
試料17	25.4	46.6	12.7	5.1	3.4	0.0	6.8	5.0	100.0
* 試料18	23.4	50.8	11.7	4.7	3.1	0.0	6.3	5.0	100.0
* 試料19	30.6	45.9	5.1	6.1	4.1	0.0	8.2	5.0	100.0
試料20	29.1	43.7	9.7	5.8	3.9	0.0	7.8	5.0	100.0
試料21	25.4	38.1	21.2	5.1	3.4	0.0	6.8	5.0	100.0
試料22	43.5	32.6	10.9	4.3	2.9	0.0	5.8	5.0	100.0
試料23	47.3	30.4	10.1	4.1	2.7	0.0	5.4	5.0	100.0
* 試料24	27.3	40.8	13.6	5.5	5.5	0.0	7.3	5.0	100.0
* 試料25	26.8	40.2	13.4	5.4	7.1	0.0	7.1	5.0	100.0
* 試料26	44.0	7.4	22.1	8.8	5.9	0.0	11.8	5.0	100.0
* 試料27	38.5	19.2	19.2	7.7	5.1	0.0	10.3	5.0	100.0
* 試料28	29.4	44.1	14.7	9.8	0.0	0.0	2.0	7.0	100.0
* 試料29	27.8	41.6	13.9	9.3	0.0	0.0	7.4	7.0	100.0
* 試料30	30.0	45.0	15.0	8.0	2.0	0.0	0.0	7.0	100.0
* 試料31	29.4	44.1	14.7	7.8	2.0	0.0	2.0	7.0	100.0
* 試料32	29.4	44.1	14.7	5.9	3.9	0.0	2.0	7.0	100.0
* 試料33	23.8	35.7	26.2	4.8	3.2	0.0	6.3	5.0	100.0

\*印なしは実施例、\*印ありは比較例

【0055】

(2) 各試料の性質・特性等の評価

各試料に対し、耐半田溶解性試験、耐酸性試験 (テープ剥離試験、鉛筆引っ掻き試験) を行い、評価した。また各試料のガラスフリットについて、それぞれの結晶化の度合いを測定した。各試験の詳細を下記に示し、その結果を表 2 に記載する。

【0056】

(耐半田溶解性試験)

各試料をフラックスに浸漬し、その後各試料を 260 の Sn / 3 Ag / 0.5 Cu 半

10

20

30

40

50

田浴中に12秒間浸漬し、試料を取り出した。この半田浴への浸漬を合計で7回繰り返して行い、取り出した試料において、0.6mm×62.5mmパターンの両端間の抵抗値をデジタルマルチメータ（KEEITHLEY社製、Model 2002、測定レンジ：0～20）で測定した。当該測定の結果、抵抗値が測定できた場合を「○」、抵抗値が測定レンジの上限を超えた場合を「×」とした。

#### 【0057】

（耐酸性試験）

各試料をpHが0.5～1.0の5%硫酸水溶液中に70分間浸漬し、試料を取り出した。取り出した試料に対し、鉛筆引っ掻き試験及びテープ剥離試験を行うことにより、酸浸漬後の導体膜の塗膜強度及び基板に対する密着性が保持されているか否かを確認すること

10

#### 【0058】

鉛筆引っ掻き試験では、三菱鉛筆株式会社製の9H鉛筆を用いて、導体膜のパターンを引っ掻き、アルミナ基板からの導体膜剥離の有無を確認し、剥離が無かった場合を「○」、剥離があった場合を「×」とした。

#### 【0059】

テープ剥離試験では、導体膜のパターン上にニチバン株式会社製セロテープ（登録商標）（大巻・型番：CT-18テープ）を貼り付け、当該テープを剥離し、アルミナ基板からの導体膜剥離の有無を確認し、剥離が全く無かった場合の評価点を5.0とした。

また、剥離した面積が導体膜全体の面積の0%より大きく10%未満であった場合の評価点を4.5とした。

20

同様に、当該面積比率が10%以上20%未満であった場合を評価点=4.0、20%以上30%未満であった場合を評価点=3.5、30%以上40%未満であった場合を評価点=3.0、40%以上50%未満であった場合を評価点=2.5、50%以上70%未満であった場合を評価点=2.0、70%以上80%未満であった場合を評価点=1.5、80%以上であった場合を評価点=1.0とした。

ここでは、評価点が4.5以上のものは、密着性が良好とした。

#### 【0060】

（結晶化度の測定）

各ガラスフリットに対して同一条件でTG-DTA測定を行った。得られたDTAプロファイルの一例を図1に示す。ガラスフリット毎に得られたDTAプロファイルに対し、結晶化ピークを観察できないものを結晶化度=1とした。また、結晶化ピークが確認できたものを結晶化度=3とし、結晶化度が1と3の間のもので（わずかに結晶化ピークらしきものを観察できたもの）を、結晶化度=2とした。

30

更に、観察される結晶化ピークの高さの半値幅のアスペクト比（=高さ/半値幅）が1以上5未満の範囲であるものを結晶化度=4、同アスペクト比が5以上であるものを結晶化度=5とした。

本実施例においては、結晶化度=1のガラスは「ガラス中に結晶がほぼ存在していない例」であり、また結晶化度=5のガラスは「ガラス中に結晶が過度に析出した例」である。そして結晶化度=2～4のガラスは「結晶化が適度に抑制された例」とした。

40

#### 【0061】

【表 2】

	結晶化 度合い	耐半田溶 解性試験	鉛筆引掻 き試験	テープ剥離 試験
試料1	4	○	○	4.5
* 試料2	3	○	○	3.5
試料3	3	○	○	5.0
試料4	3	○	○	5.0
試料5	3	○	○	4.5
* 試料6	1	×	○	1.0
* 試料7	1	×	○	1.0
試料8	3	○	○	4.5
試料9	3	○	○	5.0
試料10	3	○	○	4.5
* 試料11	1	○	×	2.0
* 試料12	1	○	○	3.0
試料13	3	○	○	5.0
試料14	3	○	○	5.0
試料15	3	○	○	5.0
試料16	3	○	○	4.5
試料17	3	○	○	4.5
* 試料18	3	○	×	3.5
* 試料19	1	×	○	4.0
試料20	3	○	○	4.5
試料21	4	○	○	4.5
試料22	2	○	○	4.5
試料23	2	○	○	4.5
* 試料24	1	×	○	3.5
* 試料25	1	×	○	3.5
* 試料26	5	○	○	4.0
* 試料27	4	○	○	4.0
* 試料28	4	○	○	2.5
* 試料29	3	○	×	3.5
* 試料30	4	○	×	3.5
* 試料31	3	○	○	3.0
* 試料32	3	○	○	4.0
* 試料33	5	○	○	4.0

\*印なしは実施例、\*印ありは比較例

10

20


## 【 0 0 6 2 】

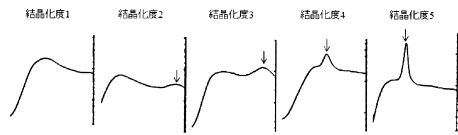
( 実施例 2 )

上記試料 1 の導電性ペーストに更に、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛を、銀粉末 1 0 0 質量部に対し、それぞれ 2 . 0 質量部、 0 . 5 質量部、 4 . 0 質量部の割合で添加し、また、上記試料 5、 1 2、 2 3 の導電性ペーストに更に、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛を、銀粉末 1 0 0 質量部に対し、それぞれ 4 . 5 質量部、 0 . 2 質量部、 4 . 0 質量部の割合で添加した以外は、実施例 1 と同様にして耐半田溶解性試験及び耐酸性試験を行ったところ、耐半田溶解性及び耐酸性が改善されていることが確認された。

。

30

【 1】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 C 7/00 1 1 0

審査官 神田 太郎

(56)参考文献 特開2012-59547(JP,A)  
特開2012-22841(JP,A)  
特開2001-297628(JP,A)  
国際公開第2007/102287(WO,A1)  
特開平7-6623(JP,A)  
特開2015-41741(JP,A)  
特開2013-236092(JP,A)  
特開平7-94306(JP,A)  
特開2008-85034(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 B 1 / 2 2  
C 0 3 C 8 / 1 8  
C 0 3 C 8 / 0 4  
H 0 1 G 4 / 3 0  
H 0 1 C 7 / 0 0