



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119654687 A

(43) 申请公布日 2025.03.18

(21) 申请号 202380059430.8

(22) 申请日 2023.08.25

(30) 优先权数据

2022-134752 2022.08.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/030674 2023.08.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/043328 JA 2024.02.29

(71) 申请人 纳美仕有限公司

地址 日本

(72) 发明人 吉井喜昭 森滉平

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 吴磊

(51) Int.Cl.

H01B 1/22 (2006.01)

权利要求书1页 说明书22页 附图7页

(54) 发明名称

导电性糊剂、电极、电子部件及电子设备

(57) 摘要

本发明提供一种导电性糊剂,其包含(A)导电性粒子和(B)粘结剂树脂,(A)导电性粒子包含表面处理金属粒子,所述表面处理金属粒子包含金属粒子和配置于所述金属粒子的表面的至少一部分的表面处理层,所述表面处理层包含锌化合物。该导电性糊剂能够形成具有高耐硫化性、成本较低的电极。

1. 一种导电性糊剂,其包含(A)导电性粒子和(B)粘结剂树脂,
(A)导电性粒子包含表面处理金属粒子,
所述表面处理金属粒子包含金属粒子和配置于所述金属粒子的表面的至少一部分的表面处理层,
所述表面处理层包含锌化合物。
2. 根据权利要求1所述的导电性糊剂,其中,
所述表面处理金属粒子中含有的锌的含量为10ppm~1000ppm。
3. 根据权利要求1或2所述的导电性糊剂,其中,
所述表面处理层进一步包含有机物。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的导电性糊剂,其中,
所述金属粒子包含50重量%以上的银。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的导电性糊剂,其中,
所述(A)导电性粒子的平均粒径D50为0.5 μm ~10 μm 。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的导电性糊剂,其中,
所述(B)粘结剂树脂的含量相对于所述(A)导电性粒子100重量份为0.1重量份~30重量份。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的导电性糊剂,其中,
所述导电性糊剂进一步包含(C)玻璃粉。
8. 根据权利要求7所述的导电性糊剂,其中,
所述(C)玻璃粉包含ZnO。
9. 根据权利要求7或8所述的导电性糊剂,其中,
所述导电性糊剂的所述(C)玻璃粉的含量相对于所述(A)导电性粒子100重量份为0.05重量份~10重量份。
10. 一种电极,其是对权利要求1~9中任一项所述的导电性糊剂进行烧成或热处理而得的电极。
11. 根据权利要求10所述的电极,其中,
所述电极包含0.1重量%~10重量%的锌。
12. 一种电子部件或电子设备,其包含权利要求10或11所述的电极。

导电性糊剂、电极、电子部件及电子设备

技术领域

[0001] 本发明涉及例如用于电子部件的电极的形成的导电性糊剂。另外,本发明涉及使用该导电性糊剂形成的电极以及具有该电极的芯片电阻器等电子部件。

背景技术

[0002] 在作为电子部件的一种的芯片电阻器的电极的形成中,使用包含银粉(银粒子)的导电性糊剂。图1中表示出芯片电阻器100的剖面结构的一例。芯片电阻器100具有矩形的氧化铝基板102,在氧化铝基板102的上表面,形成有电阻体104和用于从电阻体104引出电的引出电极106。另外,在氧化铝基板102的下表面,形成有用于将芯片电阻器100向基板安装的下表面电极108。此外,在氧化铝基板102的端面,形成有用于将引出电极106与下表面电极108连接的连接电极110。通过在氧化铝基板102的上表面及下表面利用印刷来涂布导电性糊剂后进行烧成而分别形成引出电极106及下表面电极108。通常在引出电极106、下表面电极108以及连接电极110上形成镍镀膜112及锡镀膜114。

[0003] 作为电极的形成中使用的导电性糊剂,在专利文献1中,公开过一种将导电性粉末、玻璃粉、无机粘合剂分散于有机载体中而成的芯片电阻器上表面电极用糊剂。

[0004] 另外,在专利文献2中,公开过一种导电性糊剂,其含有(A)包含Ag及Sn的表面处理金属粒子、(C)玻璃粉和(B)粘结剂树脂,(A)导电性粒子中的Sn的重量比例小于10重量%。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平7-335402号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2021/145269号

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 在汽油车及火力发电站等中,因燃烧化石燃料而向大气中大量排出硫氧化物。另外,在污水处理场以及垃圾处理场等中,也因硫被厌氧性细菌还原而产生硫化氢。因此,在大气中,存在硫氧化物及硫化氢等包含硫的成分。

[0011] 若大气中的包含硫的成分到达银等金属的表面,则会在银等金属的表面附着硫成分,与银等金属反应而变为硫化银等金属硫化物。例如,在芯片电阻器的电极等以银作为主材料的电极中,也发生同样的反应,因此有电极内部的银等金属变为硫化银等金属硫化物的情况。若在电极内部产生硫化银等金属硫化物,就会有电极发生断线的情况。因此,在具有以银等金属作为材料的电极的芯片电阻器等器件中,有时产生动作不良。将这样的现象称作硫化所致的断线。除了银以外,在铜、钢及铝以及包含它们的至少1种的合金的电极中也有可能发生硫化所致的断线。

[0012] 为了提高电极的性能,导电性的提高成为一个手段,然而若为了提高导电性而将金属粒子高填充化,则也会相应地提高硫化反应发生的程度,因此要求即使将导电性糊剂

低电阻化也能够抑制硫化所致的断线。为了抑制硫化所致的断线,芯片电阻器等器件中使用的以银等金属作为主材料的电极需要耐硫化性高的电极。

[0013] 作为用于形成耐硫化性高的电极的导电性糊剂的导电性粒子,提出过使用单独的钯、或者添加给定量(例如20重量%左右)的钯。然而,由于钯的价格高,因此因单独使用钯或者添加钯而使导电性糊剂的成本上升,从而有电极的成本变高的问题。

[0014] 因而,本发明的目的在于,提供一种能够形成具有高耐硫化性、且成本较低的电极的导电性糊剂。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 为了解决上述课题,本发明具有以下的构成。

[0017] (构成1)

[0018] 构成1是一种导电性糊剂,其包含(A)导电性粒子和(B)粘结剂树脂,(A)导电性粒子包含表面处理金属粒子,上述表面处理金属粒子包含金属粒子和配置于上述金属粒子的表面的至少一部分的表面处理层,上述表面处理层包含锌化合物。

[0019] (构成2)

[0020] 构成2为如下的构成1的导电性糊剂,其中,上述表面处理金属粒子中含有的锌的含量为10~1000ppm。

[0021] (构成3)

[0022] 构成3为如下的构成1或2中记载的导电性糊剂,其中,上述表面处理层进一步包含有机物。

[0023] (构成4)

[0024] 构成4为如下的构成1~3中任一项的导电性糊剂,其中,上述金属粒子包含50重量%以上的银。

[0025] (构成5)

[0026] 构成5为如下的构成1~4中任一项的导电性糊剂,其中,上述(A)导电性粒子的平均粒径(D50)为0.5~10 μm 。

[0027] (构成6)

[0028] 构成6为如下的构成1~5中任一项的导电性糊剂,其中,上述(B)粘结剂树脂的含量相对于上述(A)导电性粒子100重量份为0.1~30重量份。

[0029] (构成7)

[0030] 构成7为如下的构成1~6中任一项的导电性糊剂,其中,上述导电性糊剂进一步包含(C)玻璃粉。

[0031] (构成8)

[0032] 构成8为如下的构成7的导电性糊剂,其中,上述(C)玻璃粉包含ZnO。

[0033] (构成9)

[0034] 构成9为如下的构成7或8的导电性糊剂,其中,上述导电性糊剂的上述(C)玻璃粉的含量相对于上述(A)导电性粒子100重量份为0.05~10重量份。

[0035] (构成10)

[0036] 构成10为一种电极,其是对构成1~9中任一项的导电性糊剂进行烧成或热处理而得的。

- [0037] (构成11)
- [0038] 构成11为如下的构成10的电极,其中,上述电极包含0.1~10重量%的锌。
- [0039] (构成12)
- [0040] 构成12为一种电子部件或电子设备,其包含构成10或11的电极。
- [0041] 发明效果
- [0042] 根据本发明,能够提供一种能够形成具有高耐硫化性、且成本较低的电极的导电性糊剂。

附图说明

- [0043] 图1是表示芯片电阻器的剖面结构的一例的示意图。
- [0044] 图2是表示实施例及比较例的用于耐硫化性试验的试验片的形状的示意图。
- [0045] 图3是表示实施例及比较例的用于耐迁移试验的试验片的形状的光学显微镜照片。
- [0046] 图4是将图3所示的用于耐迁移试验的试验片的光学显微镜照片的中央附近放大的光学显微镜照片。
- [0047] 图5是将在与实施例3同样的条件下制作的试验片在包含硫的气体气氛中保管150小时而使之硫化后的、导电性糊剂的烧成体的表面的扫描型电子显微镜(SEM)照片(倍率5000倍)。
- [0048] 图6是将在与实施例3同样的条件下制作的试验片在包含硫的气体气氛中保管150小时而使之硫化后的、导电性糊剂的烧成体的剖面的SEM照片(倍率5000倍)。
- [0049] 图7是对应于图6所示的实施例3的剖面SEM照片的能量色散型X射线分光法(EDS)分析结果(倍率5000倍),是以灰度来表示银(Ag)的含量的分布的图。
- [0050] 图8是对应于图6所示的实施例3的剖面SEM照片的EDS分析结果(倍率5000倍),是以灰度来表示硫(S)的含量的分布的图。
- [0051] 图9是将在与比较例1同样的条件下制作的试验片在包含硫的气体气氛中保管150小时而使之硫化后的、导电性糊剂的烧成体的表面的SEM照片(倍率5000倍)。
- [0052] 图10是将在与比较例1同样的条件下制作的试验片在包含硫的气体气氛中保管150小时而使之硫化后的、导电性糊剂的烧成体的剖面的SEM照片(倍率5000倍)。
- [0053] 图11是对应于图10所示的比较例1的剖面SEM照片的EDS分析结果(倍率5000倍),是表示银(Ag)的含量的分布的图。
- [0054] 图12是对应于图10所示的比较例1的剖面SEM照片的EDS分析结果(倍率5000倍),是表示硫(S)的含量的分布的图。
- [0055] 图13是对在与实施例3同样的条件下制作的试验片的、在耐硫化性试验中硫化后的电极表面的锌的存在量进行EDS分析的区域SEM照片(倍率5000倍)。
- [0056] 图14是将利用EDS分析测定对应于图13所示的实施例3的SEM照片的氧化锌(ZnO)的存在量而得的结果以灰度来表示的图。
- [0057] 图15是将利用EDS分析测定对应于图13所示的实施例3的SEM照片的铝酸锌(ZnAl₂O₄)的存在量而得的结果以灰度来表示的图。

具体实施方式

[0058] 以下,对本发明的实施方式进行具体的说明。需要说明的是,以下的实施方式是将本发明具体化时的方式,并不将本发明限定于其范围内。

[0059] 本实施方式的导电性糊剂包含(A)导电性粒子和(B)粘结剂树脂。(A)导电性粒子包含表面处理金属粒子。本实施方式的导电性糊剂可以为了形成具有以给定的(A)导电性粒子作为材料的电极的芯片电阻器等电子部件的电极而优选使用。(A)导电性粒子可以包含50重量%以上的利用锌化合物进行了表面处理的表面处理金属粒子。

[0060] 以下,对本实施方式的导电性糊剂中含有的成分进行说明。

[0061] <(A)导电性粒子>

[0062] 本实施方式的导电性糊剂包含(A)导电性粒子。(A)导电性粒子包含表面处理金属粒子。表面处理金属粒子包含金属粒子和配置于金属粒子的表面的至少一部分的表面处理层。表面处理层是包含锌化合物的薄膜。对金属粒子利用锌化合物进行表面处理,由此形成表面处理层。通过使(A)导电性粒子包含给定的表面处理金属粒子,能够抑制导电性粒子中含有的金属的硫化。因此,通过使用本实施方式的导电性糊剂,能够形成具有高耐硫化性的电极。

[0063] 需要说明的是,本发明的发明人等发现,通过使本实施方式的导电性糊剂的(A)导电性粒子包含给定的表面处理金属粒子,作为附加的效果,还会提高所得的电极的耐迁移性。所谓耐迁移性,意指能够抑制迁移的性质。所谓迁移是如下的现象,即,在对一对电极(正极及负极)施加电压时,若在电极附近存在水和/或水蒸气,则电极及布线部中含有的金属发生离子化,从正极向负极移动,产生金属的枝晶,布线部间的绝缘性降低。另外,有时在像100℃以上或真空中那样没有水分所致的影响的气氛下也会发生迁移。该情况下,即使一对电极达到接近短路的状态,在布线部间也没有在水分的存在下的迁移发生时必然观察到的枝晶的产生,另外,也观察不到极性(即无论正极和负极的极性如何都会产生)。所谓耐迁移性,意指能够抑制这样的一直以来广为人知的迁移的性质。由于金属的迁移,一对电极有可能发生短路。通过使耐迁移性提高,能够抑制电极的短路。另外发现,本实施方式的导电性糊剂不仅在较高温度(例如500~900℃)下进行烧成的类型的导电性糊剂的情况下,而且在利用较低温度(例如100~200℃)下的热处理使之热固化的热固化型的导电性糊剂的情况下,所得的电极的耐迁移性都会提高。但是认为,耐迁移性的提高这样的优点不一定是本实施方式的导电性糊剂的必须的效果,而是一个优点。

[0064] (A)导电性粒子可以包含表面处理金属粒子以外的金属。但是,为了可靠地获得低电阻、并且具有高耐硫化性的电极,(A)导电性粒子优选包含50重量%以上的表面处理金属粒子,更优选包含80重量%以上的表面处理金属粒子,进一步优选包含90重量%以上的表面处理金属粒子,特别优选仅由表面处理金属粒子构成。需要说明的是,本说明书中,所谓“(A)导电性粒子仅由表面处理金属粒子构成”,意指作为(A)导电性粒子不有意地配合表面处理金属粒子以外的金属,不排除含有不可避免地混入的表面处理金属粒子以外的导电性粒子的情况。

[0065] (A)导电性粒子可以在不损害本实施方式的效果的范围中包含Zn、In、Al和/或Si等材料的金属粒子作为表面处理金属粒子以外的金属粒子。表面处理金属粒子中含有的金属粒子以及表面处理金属粒子以外的金属粒子可以为合金的金属粒子。另外,表面处理金

属粒子中含有的金属粒子以及表面处理金属粒子以外的金属粒子可以包含种类不同的多种金属或合金的金属粒子。

[0066] 表面处理金属粒子包含金属粒子和配置于金属粒子的表面的至少一部分的表面处理层。表面处理层是形成于金属粒子的表面的至少一部分的薄膜。对金属粒子利用锌化合物进行表面处理,由此可以在金属粒子的表面的至少一部分形成表面处理层。因而,表面处理金属粒子可以设为利用锌化合物进行了表面处理的金属粒子。

[0067] 利用锌化合物进行表面处理的金属粒子的材料可以使用Ag、Cu、In、Al、或它们的合金等。从电导率较高的方面出发,金属粒子的材料优选为Ag和/或Cu,更优选为Ag。

[0068] 本实施方式的导电性糊剂优选金属粒子包含50重量%以上的银(Ag),更优选包含80重量%以上的银(Ag),进一步优选包含90重量%以上的银(Ag),特别优选包含95重量%以上的银(Ag)。最优的实施方式中,本实施方式的导电性糊剂中含有的表面处理金属粒子的金属粒子仅由银(Ag)粒子构成。这是因为,银的电导率与其他金属相比较。需要说明的是,本说明书中,所谓“表面处理金属粒子的金属粒子仅由银(Ag)粒子构成”,意指不有意地使用银(Ag)粒子以外的金属粒子作为金属粒子,不排除含有不可避免地混入的银(Ag)粒子以外的金属粒子的情况。关于其他同样的记载也同样地不排除不可避免地混入的物质。

[0069] 本实施方式的导电性糊剂优选相对于导电性糊剂100重量份包含50重量份以上的表面处理金属粒子,更优选包含70重量份以上,进一步优选包含80重量份以上。

[0070] 另外,本实施方式的导电性糊剂优选相对于导电性糊剂100重量份包含50~99重量份的表面处理金属粒子,更优选包含70~97重量份以上,进一步优选包含80~95重量份。通过使之成为上述范围,能够形成具有高耐硫化性、且成本较低的电极。

[0071] 金属粒子的制造方法没有特别限定,例如可以利用还原法、粉碎法、电解法、雾化法、热处理法、或它们的组合来制造。薄片状的金屬粒子例如可以通过将球状或粒状的金屬粒子利用球磨机等压扁来制造。

[0072] 表面处理金属粒子包含配置于金属粒子的表面的至少一部分的表面处理层。表面处理层是通过对金属粒子利用包含锌化合物的表面处理剂进行表面处理而形成于金属粒子的表面的至少一部分的薄膜。

[0073] 作为成为用于对金属粒子进行表面处理的原料的锌化合物,可以使用选自氧化锌、氯化锌、硫酸锌、氢氧化锌及锌的脂肪酸络合物等锌络合物(例如油酸锌等)中的至少1种。

[0074] 表面处理层可以通过使用锌化合物利用公知的方法进行表面处理来形成。具体而言,表面处理层是使包含锌或锌离子、用于使它们分散的有机物和溶剂的锌皂溶剂(表面处理剂)附着于金属粒子的表面、利用干燥工序除去溶剂而得的层。由此,可以在金属粒子的表面形成包含锌化合物的表面处理层。需要说明的是,虽然也存在通过还原处理在金属粒子的表面包覆其他金属粒子、形成芯壳结构的技术,然而在尝试使用该技术形成表面处理层的情况下,为了在芯粒子(例如银粒子)表面作为壳析出金属粒子,壳中的金属粒子的存在量变多。另一方面,由于本发明中在锌化合物附着于金属粒子的表面的状态下形成表面处理层,因此锌的使用量可以为少量。

[0075] 作为用于使锌或锌离子分散的有机物,优选为选自脂肪酸及三唑化合物中的至少1种。在使用脂肪酸的情况下,作为脂肪酸,可以使用选自丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬

酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、棕榈烯酸、十七烷酸、硬脂酸、油酸、异油酸、亚油酸、亚麻酸、二十烷酸、二十碳二烯酸、二十碳三烯酸、二十碳四烯酸、花生四烯酸、山萘酸、木蜡酸、神经酸、蜡酸、褐煤酸以及蜂花酸等中的至少1种。这些脂肪酸当中,优选使用选自棕榈酸、硬脂酸及油酸中的至少1种。作为表面处理剂中含有的有机物(脂肪酸),更优选使用油酸。在作为用于使锌或锌离子分散的有机物使用三唑化合物的情况下,作为三唑化合物,可以使用苯并三唑。

[0076] 需要说明的是,用于形成表面处理层的表面处理剂中含有的溶剂只要是用于使锌化合物分散、使锌化合物良好地附着于金属粒子的溶剂即可。作为溶剂,例如可以举出甲醇、乙醇以及异丙醇(IPA)等醇类、乙酸亚乙酯等有机酸类、甲苯以及二甲苯等芳香族烃类、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等N-烷基吡咯烷酮类、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等酰胺类、甲乙酮(MEK)等酮类、萘品醇(TEL)以及二乙二醇单丁醚(丁基卡必醇、BC)等环状碳酸酯类、双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙基]己二酸酯、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇单异丁酸酯(TEXANOL)以及水等。

[0077] 使上述的包含分散有锌化合物的溶剂的表面处理剂附着于金属粒子的表面,通过干燥将溶剂除去,由此可以在金属粒子的表面形成表面处理层。像这样就可以得到表面处理金属粒子。

[0078] 另外,表面处理金属粒子的表面处理层可以如下所示地制造。即,首先,使金属粒子分散于水中。在分散有金属粒子的水中,添加上述的分散有锌化合物的溶剂作为包覆剂,得到包含由包含锌的包覆剂包覆了的金属粒子的水浆料后,通过倾析使由包覆剂包覆了的金属粒子沉降。然后,除去上清液,将所得的湿的状态的由包覆剂包覆了的金属粒子与丙烯酸系分散剂一起添加到沸点为150~300℃的极性溶剂中。其后,在氮气气氛中在室温到100℃的温度、优选到80℃以下的温度下干燥12小时以上而除去水分,由此可以制造表面处理金属粒子。需要说明的是,若干燥温度过高,则表面处理金属粒子烧结,因此不优选。

[0079] 本实施方式的导电性糊剂中含有的表面处理金属粒子的表面处理层优选进一步包含有机物。例如,在使用上述的锌化合物形成表面处理层的情况下,表面处理层就会包含有机物。通过使表面处理金属粒子具有包含有机物的表面处理层,即使锌化合物量为少量,所得的电极也能够具有高耐硫化性。需要说明的是,有机物可以为液状的有机脂肪酸,也可以为固体的脂肪酸。作为液状的脂肪酸的例子,可以举出丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸以及壬酸等饱和脂肪酸以及肉豆蔻酸、棕榈烯酸、蓖麻油酸、油酸、亚油酸以及亚麻酸等不饱和脂肪酸。这些脂肪酸可以单独使用1种,也可以并用2种以上。它们当中,优选使用油酸、亚油酸或它们的混合物。作为固体的脂肪酸的例子,可以举出癸酸、棕榈酸以及硬脂酸等碳原子数10以上的饱和脂肪酸以及巴豆酸及山梨酸等不饱和脂肪酸。

[0080] 本实施方式中使用的表面处理金属粒子的表面处理层为锌化合物的薄膜。本实施方式中特征在于,表面处理金属粒子的表面处理层并非由锌金属或锌合金构成的薄膜。在表面处理层为由锌金属或锌合金构成的薄膜的情况下,由于锌的配合量过多,因此有产生所得的电极的电阻增加等不良影响的情况。另外,在烧成后,因在金属粒子的表面大量地存在锌金属或锌合金,银粒子等的金属粒子的钎焊受到阻碍的可能性变高。

[0081] 表面处理层是形成于金属粒子的表面的至少一部分的薄膜。表面处理层优选为覆盖金属粒子的表面的50%以上的薄膜,更优选为覆盖金属粒子的表面的80%以上的薄膜,

进一步优选为覆盖金属粒子的表面的90%以上的薄膜,特别优选为覆盖金属粒子的表面的95%以上的薄膜。表面处理层最优选为覆盖金属粒子的整个表面的薄膜。

[0082] 表面处理金属粒子的表面处理层的膜厚不一定需要均匀,然而为了更加有效地抑制金属粒子的硫化,优选为均匀。需要说明的是,表面处理层的膜厚的控制例如可以通过调节在溶剂中分散有锌化合物的锌皂溶剂(表面处理剂)的粘度以及锌皂溶剂(表面处理剂)中的锌化合物的浓度来控制。另外,通过控制表面处理层的膜厚,能够控制表面处理层中的锌的量。需要说明的是,表面处理层的膜厚优选为1~100nm以下,更优选为1~70nm以下,特别优选为1~50nm以下。表面处理层的厚度例如可以利用X射线光电子分光法来测定。通过将表面处理层的膜厚设为该范围,能够形成在使锌化合物量少的同时耐硫化性高的电极。

[0083] 通过使本实施方式的导电性糊剂中作为(A)导电性粒子包含利用锌化合物进行了表面处理的表面处理金属粒子,能够不使用昂贵的钌地形成具有高耐硫化性的电极。因而,通过使用本实施方式的导电性糊剂,能够形成具有高耐硫化性、且成本较低的电极。特别是在使用银粒子作为金属粒子的情况下,银容易被硫化。通过使用本实施方式的导电性糊剂,能够以低成本有效地抑制以银作为主材料的电极因硫化而断线的情况。

[0084] 例如,在使用银粒子作为金属粒子的情况下,通过使用利用锌化合物进行了表面处理的表面处理金属粒子(表面处理银粒子)能够抑制银粒子的硫化的理由可以如下所示地推断。即,锌与银相比易于硫化。因此,在以锌存在于金属粒子(银粒子)的周围的表面处理金属粒子作为材料的电极中,因锌被硫化而吸收气氛中的硫成分,能够防止硫成分到达金属粒子(银粒子)的情况。因此认为,能够抑制作为电极担负着导电性的功能的银粒子(金属粒子)的硫化。对于银粒子以外的其他金属粒子也可以同样地推断。但是,本发明并不受限于该推断。

[0085] 通过使本实施方式的导电性糊剂的(A)导电性粒子包含给定的表面处理金属粒子,作为附加的效果,还能够提高所得的电极的耐迁移性。通过使用利用锌化合物进行了表面处理的表面处理金属粒子(表面处理银粒子)还能够提高耐迁移性的理由可以如下所示地推断。由于锌与银相比离子化趋势高,因此推测,通过使用锌,锌捕获电子,能够抑制银的离子化。另外,通过使用利用锌化合物进行了表面处理的表面处理金属粒子,电极的致密性提高。由此推测,水分不易进入,由此使耐迁移性提高。但是,本发明并不受限于该推断。

[0086] 本实施方式的导电性糊剂中,表面处理金属粒子中含有的锌的含量优选为10~1000ppm,更优选为15~950ppm,进一步优选为20~900ppm,特别优选为22~850ppm。通过使表面处理金属粒子中含有的锌的含量为上述范围,能够减小电极的硫化所致的电极的电阻值的变化。需要说明的是,表面处理金属粒子中含有的锌的含量可以利用ICP发光分光分析法(高频电感耦合等离子体发光分光分析法)来测定。

[0087] (A)导电性粒子的形状没有特别限定,例如可以使用球状、粒状、薄片状和/或鳞片状的表面处理金属粒子。

[0088] (A)导电性粒子的平均粒径优选为0.5 μm ~10 μm ,更优选为0.8 μm ~8 μm ,进一步优选为1 μm ~7 μm 。此处所说的平均粒径意指利用激光衍射散射式粒度分布测定法得到的体积基准中值直径(D50)。在(A)导电性粒子的平均粒径(D50)大于10 μm 的情况下,烧结性差,无法得到致密的膜。另外,在(A)导电性粒子的平均粒径(D50)小于0.5 μm 的情况下,有分散性变差的趋势,在印刷导电性糊剂时有难以获得均匀的薄膜的情况。

[0089] < (B) 粘结剂树脂 >

[0090] 本实施方式的导电性糊剂包含 (B) 粘结剂树脂。

[0091] (B) 粘结剂树脂是在导电性糊剂中使 (A) 导电性粒子之间相连的物质。需要说明的是,本实施方式的导电性糊剂可以包含后述的 (C) 玻璃粉,也可以不包含。本实施方式的导电性糊剂中含有的 (B) 粘结剂树脂的功能在包含 (C) 玻璃粉的情况下和不包含 (C) 玻璃粉的情况下有所不同。

[0092] 在本实施方式的导电性糊剂包含 (C) 玻璃粉的情况下,将本实施方式的导电性糊剂以形成给定的电极图案的方式涂布于给定的基材,在较高温度(例如500~900℃)下进行烧成,由此可以形成电极。该情况下,(B) 粘结剂树脂在烧成时烧掉。因而,该情况下的 (B) 粘结剂树脂的功能是,在将本实施方式的导电性糊剂以形成给定的电极图案的方式涂布于给定的基材时使 (A) 导电性粒子之间相连。

[0093] 在本实施方式的导电性糊剂不包含 (C) 玻璃粉的情况下,将本实施方式的导电性糊剂以形成给定的电极图案的方式涂布于给定的基材,在较低温度(例如100~200℃)下进行热处理,由此可以形成电极。该情况下,(B) 粘结剂树脂在热处理时不会烧掉。该情况下的 (B) 粘结剂树脂的功能是,不仅在将本实施方式的导电性糊剂以形成给定的电极图案的方式涂布于给定的基材时使 (A) 导电性粒子之间相连,而且在热处理后也使 (A) 导电性粒子之间相连,由此保持热处理后的电极的形状。

[0094] 作为 (B) 粘结剂树脂,例如可以使用乙基纤维素树脂、硝基纤维素树脂等纤维素系树脂、丙烯酸类树脂、醇酸树脂、饱和聚酯树脂、缩丁醛树脂、聚乙烯醇以及羟丙基纤维素等热塑性树脂。这些树脂可以单独使用,也可以混合使用2种以上。

[0095] 作为 (B) 粘结剂树脂,优选使用选自乙基纤维素树脂、硝基纤维素树脂等纤维素系树脂以及醇酸树脂中的至少1种。

[0096] 在本实施方式的导电性糊剂不包含 (C) 玻璃粉的情况下,为了提高表面处理金属粒子之间的粘接性,本实施方式的导电性糊剂中可以作为 (B) 粘结剂树脂包含环氧树脂。关于环氧树脂的种类没有特别限制,可以使用公知的环氧树脂。作为环氧树脂,例如可以举出双酚A型、双酚F型、联苯型、四甲基联苯型、甲酚线型酚醛型、苯酚线型酚醛型、双酚A线型酚醛型、二环戊二烯苯酚缩合型、苯酚芳烷基缩合型以及缩水甘油胺型等环氧树脂、溴化环氧树脂、脂环式环氧树脂以及脂肪族环氧树脂等。这些环氧树脂可以单独使用1种或者混合使用2种以上。另外,也可以出于提高表面处理金属粒子之间的粘接性的目的而使用环氧树脂以外的热固性树脂。此外,也可以使用聚氨酯树脂和/或聚碳酸酯树脂等热塑性树脂。

[0097] (B) 粘结剂树脂的含量相对于 (A) 导电性粒子100重量份优选为0.5~30重量份,更优选为1~20重量份,进一步优选为2~10重量份,特别优选为3~7重量份。在导电性糊剂中的 (B) 粘结剂树脂的含量为上述的范围内的情况下,导电性糊剂向基板(基材)的涂布性和/或糊剂流平性提高,能够获得优异的印刷形状。另一方面,若 (B) 粘结剂树脂的含量大于上述的范围,则所涂布的导电性糊剂中含有的 (B) 粘结剂树脂的量过多。因此,有可能无法高精度地形成电极等。

[0098] < (C) 玻璃粉 >

[0099] 本实施方式的导电性糊剂可以进一步包含 (C) 玻璃粉。

[0100] 在本实施方式的导电性糊剂包含 (C) 玻璃粉的情况下,将本实施方式的导电性糊

剂以形成给定的电极图案的方式涂布于给定的基材,在较高温度(例如500~900℃)下进行烧成,由此可以形成电极。该情况下,上述的(B)粘结剂树脂在烧成时烧掉。通过利用导电性糊剂中含有的(C)玻璃粉使(A)导电性粒子之间相连,能够保持烧成后的电极的形状。

[0101] 玻璃粉没有特别限定,然而可以优选使用软化点为300℃以上、更优选使用软化点为400~900℃、进一步优选使用软化点为500~800℃的玻璃粉。玻璃粉的软化点可以使用热重量测定装置(例如BRUKER AXS公司制、TG-DTA2000SA)来测定。

[0102] 作为(C)玻璃粉的例子,可以举出硼硅酸系以及硼硅酸钡系等玻璃粉。另外,作为玻璃粉的例子,可以举出硼硅酸铋系、硼硅酸碱金属系、硼硅酸碱土金属系、硼硅酸锌系、硼硅酸铅系、硼酸铅系、硅酸铅系、硼酸铋系以及硼酸锌系等玻璃粉。这些玻璃粉也可以混合使用2种以上。从对环境的考虑的方面出发,玻璃粉优选为无铅。

[0103] 玻璃粉优选包含选自ZnO、Bi₂O₃、BaO、Na₂O、CaO及Al₂O₃中的至少1种。玻璃粉更优选包含选自ZnO及Bi₂O₃中的至少1种。

[0104] 在本实施方式的导电性糊剂包含(C)玻璃粉的情况下,玻璃粉进一步优选包含ZnO。在作为玻璃粉使用包含ZnO的玻璃粉(锌系玻璃粉)的情况下,能够获得更高耐硫化性的电极。

[0105] 在本实施方式的导电性糊剂包含(C)玻璃粉的情况下,玻璃粉进一步优选包含Bi₂O₃。在作为玻璃粉使用包含Bi₂O₃的玻璃粉(铋系玻璃粉)的情况下,能够提高电极的致密性。

[0106] 玻璃粉的平均粒径优选为0.1~20μm,更优选为0.2~10μm,最优选为0.5~5μm。此处所说的平均粒径意指利用激光衍射散射式粒度分布测定法得到的体积基准中值直径(D50)。

[0107] 在本实施方式的导电性糊剂包含(C)玻璃粉的情况下,(C)玻璃粉的含量优选相对于(A)导电性粒子100重量份为0.05~10重量份,更优选为0.07~8重量份,进一步优选为0.08~6重量份。在玻璃粉的含量小于该范围的情况下,对导电性糊剂进行烧成而得的电极与基板(基材)的密合性降低。在玻璃粉的含量大于该范围的情况下,对导电性糊剂进行烧成而得的电极的电阻值高,烧成体的表面由玻璃成分覆盖,因此镀膜性变差。需要说明的是,在玻璃粉的含量较少的情况下,能够获得低电阻的电极。另外,在玻璃粉的含量较多的情况下,能够获得耐化学品性优异的电极。耐化学品性是在电极的表面形成镀膜的情况下由于需要镀覆前处理而要求的特性。出于从电极的表面除去污染物、使电极的表面活化、制成适于镀覆的洁净的状态的目的而进行镀覆前处理。应当除去的污染物大体上可以分为有机系和无机系。前处理工序并非利用单独的工序来除去所有的污染物的工序。例如利用使用了碱系洗涤剂的工序来除去有机系物质。利用使用了酸系洗涤剂的工序来除去无机系物质。因此,对电极要求高的耐化学品性。

[0108] 在本实施方式的导电性糊剂包含(C)玻璃粉的情况下,随着温度的上升玻璃粉发生软化,(A)导电性粒子的烧结(烧成)推进。在玻璃粉含量多的情况下,有玻璃成分被向烧成体的表面挤出的情况。该情况下,有烧成体的表面由玻璃成分覆盖的情况。在(C)玻璃粉包含氧化锌的情况下,由于在结晶化温度下玻璃粉中的Zn成分以ZnO的形式析出,因此能够与表面处理金属粒子中的锌同样地有助于烧成后的(A)导电性粒子的耐硫化性。

[0109] <(D)分散剂>

[0110] 本实施方式的导电性糊剂可以包含(D)分散剂。通过使本实施方式的导电性糊剂包含(D)分散剂,能够提高导电性糊剂中的(A)导电性粒子的分散性,能够防止(A)导电性粒子凝聚的情况。

[0111] 作为(D)分散剂,可以使用公知的分散剂。作为(D)分散剂,例如可以使用酸型的分散剂。

[0112] <(E)溶剂>

[0113] 本实施方式的导电性糊剂可以包含(E)溶剂。作为溶剂,例如可以举出甲醇、乙醇以及异丙醇(IPA)等醇类、乙酸亚乙酯等有机酸类、甲苯以及二甲苯等芳香族烃类、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等N-烷基吡咯烷酮类、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等酰胺类、甲乙酮(MEK)等酮类、萘品醇(TEL)以及二乙二醇单丁醚(丁基卡必醇、BC)等环状碳酸酯类、双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙基]己二酸酯、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇单异丁酸酯(TEXANOL)以及水等。

[0114] 本实施方式的导电性糊剂中的溶剂的含量没有特别限定。溶剂的含量例如相对于(A)导电性粒子100重量份优选为1~100重量份,更优选为5~60重量份,进一步优选为8~35重量份。

[0115] 本实施方式的导电性糊剂的粘度优选为50~700Pa·s(剪切速度:4.0sec⁻¹),更优选为100~300Pa·s(剪切速度:4.0sec⁻¹)。本实施方式的导电性糊剂的粘度可以通过恰当地控制溶剂的含量来调整。通过将导电性糊剂的粘度调整为该范围,导电性糊剂向基板(基材)的涂布性和/或操作性变得良好,能够将导电性糊剂以均匀的厚度向基板涂布。需要说明的是,导电性糊剂的粘度可以使用HB型粘度计(Brookfield公司制)(SC4-14转子)在温度25°C、10rpm的条件下来测定。

[0116] <(F)固化剂>

[0117] 本实施方式的导电性糊剂优选进一步包含(F)固化剂。在本实施方式的导电性糊剂中作为(B)粘结剂树脂包含环氧树脂的情况下,通过包含(F)固化剂,能够恰当地控制环氧树脂的固化。

[0118] (F)固化剂可以使用公知的固化剂。作为(F)固化剂,优选包含选自酚系固化剂、阳离子聚合引发剂、咪唑系固化剂以及三氟化硼化合物中的至少1种。作为三氟化硼化合物,可以举出三氟化硼单乙胺、三氟化硼哌啶以及三氟化硼二乙醚等。作为(F)固化剂,可以优选使用三氟化硼单乙胺。

[0119] 本实施方式的导电性糊剂中,在将(A)导电性粒子与作为(C)粘结剂树脂的环氧树脂的合计重量设为100重量份的情况下,导电性糊剂优选包含0.1~5重量份的(F)固化剂,更优选包含0.15~2重量份,进一步优选包含0.2~1重量份,特别优选包含0.3~0.6重量份。通过将(F)固化剂的重量比例设为给定的范围,能够恰当地进行作为(B)粘结剂树脂成分的环氧树脂的固化,能够获得所期望的形状的电极。

[0120] <其他成分>

[0121] 本实施方式的导电性糊剂可以包含其他添加剂,例如有机添加材料及无机添加材料等。具体而言,作为添加剂,可以含有二氧化硅填料、流变调节剂和/或颜料等。

[0122] 通过作为添加剂向导电性糊剂中添加有机添加材料,能够提高导电性糊剂的印刷性。通过作为添加剂向导电性糊剂中添加分散剂,能够提高导电性粒子等的分散性。通过作为添加剂向导电性糊剂中添加无机添加材料,能够提高导电性糊剂的烧成后的密合性。

[0123] 本实施方式的导电性糊剂可以通过将上述的各成分使用例如擂溃机、罐磨机、三辊磨机、旋转式混合机和/或双轴混合机等进行混合来制造。

[0124] <电极>

[0125] 本实施方式是对上述的本实施方式的导电性糊剂进行烧成或热处理而得的电极。

[0126] 在本实施方式的导电性糊剂包含(C)玻璃粉的情况下,将本实施方式的导电性糊剂以形成给定的电极图案的方式涂布于给定的基材,在较高温度(例如500~900℃)下在空气气氛中进行烧成,由此可以形成电极。因而,本实施方式的导电性糊剂包含(C)玻璃粉的情况下的电极可以含有包含表面处理金属粒子的(A')导电性粒子和以(C)玻璃粉作为材料的(C')玻璃成分。烧成后,(A')导电性粒子变成经过烧结的状态。需要说明的是,在对本实施方式的导电性糊剂在较高温度(例如500~900℃)下进行烧成的情况下,导电性糊剂中含有的(B)粘结剂树脂及(E)溶剂在烧成时气化或燃烧。因此,电极实质上不包含(B)粘结剂树脂及(E)溶剂。

[0127] 在本实施方式的导电性糊剂不包含(C)玻璃粉的情况下,将本实施方式的导电性糊剂以形成给定的电极图案的方式涂布于给定的基材,在较低温度(例如100~200℃)下进行热处理,由此可以形成电极。因而,本实施方式的导电性糊剂不包含(C)玻璃粉的情况下的本实施方式的电极可以含有包含表面处理金属粒子的(A')导电性粒子和以(B)粘结剂树脂作为材料的(B')粘结剂成分。(A')导电性粒子成为经由(B')粘结剂成分相连的状态。

[0128] 本实施方式的导电性糊剂中含有的表面处理金属粒子由于被利用锌化合物进行表面处理,因此本实施方式的电极包含锌。本实施方式的电极优选包含0.1~10重量%的锌,更优选包含0.5~8重量%的锌,进一步优选包含1~5重量%的锌。需要说明的是,在本实施方式的导电性糊剂包含(C)玻璃粉的情况下,本实施方式的电极可以包含源于(C)玻璃粉的锌。通过使本实施方式的电极包含给定量的锌,本实施方式的电极能够具有高耐硫化性。需要说明的是,电极中的锌的含量可以利用基于EDS(能量色散型X射线分光法、Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)的元素分析来测定。

[0129] 成为本实施方式的电极的薄膜的薄层电阻虽然根据膜厚而不同,然而大致上可以设为10mΩ/□(10mΩ/square)左右或10mΩ/□以下。因此,可以优选用于要求低电阻的电极的形成。

[0130] 下面,对使用本实施方式的导电性糊剂在基板(基材)上形成电极的方法进行说明。首先,将导电性糊剂涂布于基板上。导电性糊剂的涂布方法任选,例如可以使用滴胶、喷射滴胶、孔版印刷、丝网印刷、针转印、或冲压等公知的方法进行涂布。

[0131] 在本实施方式的导电性糊剂包含(C)玻璃粉的情况下,在基板上涂布导电性糊剂后,根据需要使之干燥,将基板投入烧成炉等中。此后,对涂布于基板上的导电性糊剂在500~900℃、更优选在600~880℃、进一步优选在700~870℃进行烧成。烧成温度的具体例为850℃。由此,导电性糊剂中含有的溶剂成分在300℃以下蒸发,树脂成分在400℃~600℃烧掉,形成导电性糊剂的烧成体(电极)。另外认为,表面处理金属粒子中含有的有机成分因空气气氛中的烧成而消失,锌化合物中的锌以氧化锌的形式作为金属粒子表面的包覆存在。像这样地得到的电极具有高耐硫化性,与基板的密合性优异。

[0132] 在本实施方式的导电性糊剂不包含(C)玻璃粉的情况下,在基板上涂布导电性糊剂后,将基板投入热处理炉等中。此后,对涂布于基板上的导电性糊剂在100~200℃、更优

选在150~200℃进行热处理。热处理时间优选为20~90分钟,更优选为30~60分钟。热处理条件的具体例为150℃、60分钟。由此,使导电性糊剂中含有的溶剂成分干燥,使导电性糊剂热固化,从而能够形成导电性糊剂的固化体(电极)。像这样地得到的电极具有高耐硫化性,与基板的密合性优异。

[0133] 另外,使用本实施方式的导电性糊剂如上所述地得到的电极可以具有耐迁移性提高的附加的优点。该附加的优点可以在导电性糊剂包含(C)玻璃粉的情况下及不包含(C)玻璃粉的情况下两者的情况下获得。但是认为,该优点不一定是本实施方式的导电性糊剂的必须的效果,而是一个优点。

[0134] <电子部件或电子设备>

[0135] 本实施方式为具有上述的电极的电子部件或电子设备。本说明书中,所谓电子部件,意指芯片电阻器及基板电路等电子设备等中使用的部件。本说明书中,所谓电子部件意指以电子方式进行工作的部件,具体而言,可以是在直流的48V以下进行动作的部件。本说明书中,所谓电子设备,意指包含具有本实施方式的电极的电子部件的设备。

[0136] 本实施方式的导电性糊剂能够用于电子部件或电子设备的电路的形成、电极的形成以及电子部件等向器件(例如半导体芯片)的基板(基材)的接合等。

[0137] 本实施方式的导电性糊剂可以优选用于芯片电阻器的电极的形成。图1中表示出本实施方式的芯片电阻器100的剖面结构的一例。芯片电阻器100可以具有矩形的氧化铝基板102和配置于氧化铝基板102的表面的电阻体104及引出电极106。引出电极106是用于从电阻体104引出电的电极。另外,在氧化铝基板102的下表面,可以配置用于将芯片电阻器100向基板安装的下表面电极108。此外,可以将用于连接引出电极106与下表面电极108的连接电极110配置于氧化铝基板102的端面。使用本实施方式的导电性糊剂,可以形成引出电极106、下表面电极108以及连接电极110中的至少1个。特别优选使用本实施方式的导电性糊剂形成引出电极106。需要说明的是,在引出电极106、下表面电极108以及连接电极110的上表面(与氧化铝基板102相反的一侧的表面),可以配置镍镀膜112及锡镀膜114。

[0138] 本实施方式的电极并不限于芯片电阻器的电极。使用本实施方式的导电性糊剂形成的电极可以作为各种电子部件的电极使用。作为电子部件,可以举出无源部件(例如芯片电阻器、电容器、电阻器及电感器等)、电路基板(例如在氧化铝基板、氮化铝基板及玻璃基板等基板上形成有给定的电路(电极或布线)的电路基板)、太阳能电池单元以及电磁波屏蔽等。可以使用本实施方式的导电性糊剂来形成这些电子部件的电极和/或布线。作为包含具有本实施方式的电极的电子部件的电子设备,可以举出包含半导体装置、太阳光发电模块以及电路基板的电子设备。

[0139] 本实施方式的导电性糊剂可以作为用于在半导体装置中安装半导体芯片的芯片粘贴材料使用。在半导体装置为功率半导体装置的情况下,可以作为用于安装功率半导体芯片的钎焊料使用。本实施方式的导电性糊剂可以作为太阳能电池的电极使用。本实施方式的导电性糊剂可以作为导电性粘接剂使用。另外,本实施方式的导电性糊剂并不限于芯片电阻器的端子电极的形成,例如也可以作为MLCC、芯片电感器等无源部件的端子电极用的导电性糊剂合适地使用。

[0140] 通过使用本实施方式的导电性糊剂,能够形成具有高耐硫化性、并且低电阻、较低成本的电极。因此,通过使用本实施方式的导电性糊剂,能够以较低成本获得形成有可靠性

高的电极的芯片电阻器等电子部件。

[0141] 实施例

[0142] 以下,利用实施例对本发明进行具体的说明,然而本发明并不限定于它们。

[0143] [导电性糊剂的制备]

[0144] 将以下的(A)~(F)成分以表1~4所示的比例混合而制备出导电性糊剂。需要说明的是,表1~4所示的各成分的比例全都以重量份表示。表1~4中,将(A)导电性粒子的重量(金属粒子及表面处理金属粒子的合计重量)设为100重量份。另外,平均粒径意指利用激光衍射散射式粒度分布测定法得到的体积基准中值直径(D50)。

[0145] (A)导电性粒子

[0146] 表5中表示出作为实施例及比较例的(A)导电性粒子((A)成分)使用的金属粒子a1~a3及表面处理金属粒子A1~A8。金属粒子a1及a2为银粒子,金属粒子a3为锌粒子。对金属粒子a1~a3没有进行表面处理。关于表面处理金属粒子A1~A8,对作为金属粒子的银粒子,使在溶剂中分散锌化合物而得的锌皂溶剂(表面处理剂)附着于金属粒子的表面,利用干燥工序除去溶剂,由此进行表面处理。因而,表面处理金属粒子A1~A8具有包含锌化合物的表面处理层。在表5的“锌含量”栏中,以重量ppm的单位表示出相对于表面处理金属粒子A1~A8的重量而言的表面处理层中含有的锌的重量比例。表面处理金属粒子中的锌的重量比例利用ICP发光分光分析法(高频电感耦合等离子体发光分光分析法)来测定。如上所述地在表面处理金属粒子A1~A8形成表面处理层。

[0147] 对银粒子进行的锌化合物的表面处理如下所示地进行。即,对银粒子进行的锌化合物的表面处理使用包含锌化合物、用于使锌化合物分散的有机物和溶剂的锌皂溶剂(表面处理剂)进行。使该锌皂溶剂(表面处理剂)附着于银粒子的表面,利用干燥工序除去溶剂,由此进行表面处理。作为锌化合物使用油酸锌。此外,作为银粒子的表面处理剂中含有的分散剂使用油酸。

[0148] (B)粘结剂树脂

[0149] 表6中表示出实施例及比较例中使用的(B)粘结剂树脂(树脂B1~B6)。表1~4中表示出实施例及比较例的导电性糊剂的树脂B1~B6的配合量。

[0150] (C)玻璃粉

[0151] 表7中表示出实施例及比较例中使用的(C)玻璃粉(GF-C1及GF-C2)。表1~4中表示出实施例及比较例的导电性糊剂的玻璃粉GF-C1及GF-C2的配合量。

[0152] (D)分散剂

[0153] 实施例及比较例的导电性糊剂中,作为(D)分散剂(分散剂D)使用了酸型的低分子分散剂ESLEAM 221P(日油株式会社制)。表1~4中表示出实施例及比较例的导电性糊剂的分散剂D的配合量。

[0154] (E)溶剂

[0155] 表8中表示出实施例及比较例中使用的(E)溶剂(溶剂E1~E4)。表1~4中表示出实施例及比较例的导电性糊剂的溶剂E1~E4的配合量。

[0156] (F)固化剂

[0157] 实施例20~22的导电性糊剂中,作为(F)固化剂F使用了三氟化硼单乙胺(Stellachemifa株式会社)。表4中表示出实施例20~22的导电性糊剂的固化剂F的配合量。

[0158] [耐硫化性试验的试验片50的制作]

[0159] 图2中表示出耐硫化性试验的试验片50的示意图。使用包含(C)玻璃粉的导电性糊剂,利用以下的步骤,制作出实施例1~19及比较例1~3的用于耐硫化性试验的试验片50。

[0160] 首先,在 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 1\text{mm}$ (t)的耐硫化性试验用氧化铝基板52(纯度96%)上,利用丝网印刷,以形成如图2所示的之字形的耐硫化性试验用印刷图案54的方式涂布导电性糊剂。耐硫化性试验用印刷图案54的2个端部54a、54b之间的长度为71mm,耐硫化性试验用印刷图案54的宽度为1mm。为了形成导电性糊剂的耐硫化性试验用印刷图案54,使用不锈钢制的325目的丝网(乳剂厚度 $5\mu\text{m}$)进行丝网印刷。然后,使用间歇式的热风式干燥机,在 150°C 以10分钟使导电性糊剂的耐硫化性试验用印刷图案54干燥。使导电性糊剂的耐硫化性试验用印刷图案54干燥后,使用带式的烧成炉,对耐硫化性试验用印刷图案54进行烧成。烧成温度在 850°C 保持10分钟。加入烧成炉后到取出的合计时间为60分钟。如上所述地制作出实施例1~19及比较例1~3的试验片50。

[0161] 对于使用了不包含(C)玻璃粉的导电性糊剂的实施例20~22,也与实施例1~19及比较例1~3同样,使用实施例20~22的导电性糊剂,在 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 1\text{mm}$ (t)的耐硫化性试验用氧化铝基板52(纯度96%)上,利用丝网印刷,以形成宽度1mm及长度71mm的之字形的耐硫化性试验用印刷图案54(参照图2)的方式涂布导电性糊剂。然后,使用间歇式的热风式干燥机,在 150°C 以10分钟对导电性糊剂的耐硫化性试验用印刷图案54进行热处理,由此使耐硫化性试验用印刷图案54固化。如上所述地制作出实施例20~22的试验片50。

[0162] [耐硫化性试验方法]

[0163] 首先,测定出实施例及比较例的试验片的耐硫化性试验用印刷图案54的2个端部54a、54b之间的电阻(初始电阻)。然后,将以铺平的方式加入有硫粉10g的皿(高度18mm、直径86mm)放入玻璃制的干燥器(高度420mm、直径300mm)的底部,在搁板上载放实施例及比较例的试验片。将该干燥器在 60°C 恒定的恒温槽中保管150小时而使试验片硫化。然后,测定出硫化后的电阻。在表1~4的“电阻值变化比例(耐硫化性试验)”栏中,以百分比单位表示出实施例及比较例的相对于初始电阻而言的硫化后的电阻的电阻值变化比例。电阻值变化比例可以用下述的式子表示。

[0164] 电阻值变化比例 = (硫化后的电阻 - 初始电阻) / 初始电阻

[0165] [粘接强度试验的试验片的制作]

[0166] 使用所制备的导电性糊剂,利用以下的步骤,制作出包含(C)玻璃粉的实施例1~19及比较例1~3的试验片。首先,在 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 1\text{mm}$ (t)的氧化铝基板(纯度96%)上,利用丝网印刷涂布导电性糊剂。由此,在氧化铝基板上形成25个(5个 \times 5个)由边长为1.5mm的方形焊盘形状构成的粘接强度试验用图案。为了形成导电性糊剂的粘接强度试验用图案,使用不锈钢制的325目的丝网(乳剂厚度 $5\mu\text{m}$)进行丝网印刷。

[0167] 然后,使用间歇式的热风式干燥机,在 150°C 以10分钟使导电性糊剂干燥。使导电性糊剂的粘接强度试验用图案干燥后,使用带式的烧成炉,对导电性糊剂的粘接强度试验用图案进行烧成。烧成温度在 850°C 保持10分钟。加入烧成炉后到取出的合计时间为60分钟。如上所述地制作出实施例1~19及比较例1~3的试验片。

[0168] 然后,对粘接强度试验用图案进行镀Ni/Au。然后,使焊料(千住金属工业株式会社制M705、包含3.0重量%的Sn-Ag及0.5重量%的Cu的Sn合金)在 260°C 附着于粘接强度试验

用图案3秒后,将镀Sn软铜线(直径0.8mm)钎焊于粘接强度试验用图案。需要说明的是,在氧化铝基板上的5个×5个的粘接强度试验用图案当中,对第2列的5个分别钎焊各1条共计5条镀Sn软铜线,对第4列的5个分别钎焊各1条共计5条镀Sn软铜线,由此进行镀Sn软铜线的钎焊。钎焊共计10条镀Sn软铜线,利用强度试验机测定出引线的拉伸粘接强度。具体而言,以使粘接强度试验用图案为上表面的方式将氧化铝基板相对于强度试验机为90度的角度地垂直设置,将引线相对于氧化铝基板垂直地向上方向牵拉,由此测定出拉伸粘接强度。将引线剥离时的力(N)设为拉伸粘接强度。

[0169] 与实施例1~19及比较例1~3的试验片同样,使用作为实施例20~22制备的导电性糊剂,在20mm×20mm×1mm(t)的氧化铝基板(纯度96%)上,利用丝网印刷涂布导电性糊剂。由此,在氧化铝基板上形成25个(5个×5个)由边长为1.5mm的方形焊盘形状构成的粘接强度试验用图案。然后,使用热风式干燥机,在150℃以10分钟对导电性糊剂进行热处理,由此使导电性糊剂的粘接强度试验用图案固化。如上所述地制作出实施例20~22的试验片。然后,与实施例1~19及比较例1~3同样,对实施例20~22的粘接强度试验用图案进行镀Ni/Au。然后,与实施例1~19及比较例1~3的试验片同样,将镀Sn软铜线(引线)钎焊于粘接强度试验用图案,利用强度试验机测定出引线的拉伸粘接强度。

[0170] 对各实施例及各比较例的10个试验片测定拉伸粘接强度,由此得到粘接强度试验的结果。在表1~4的“粘接强度(N)”栏中,表示出如上所述地测定的各实施例及各比较例的10个试验片的拉伸粘接强度的平均值。

[0171] [耐迁移试验]

[0172] 图3中表示出耐迁移试验的试验片60的一例的试验用印刷图案64a、64b的光学显微镜照片。使用所制备的导电性糊剂,利用以下的步骤,制作出实施例3、4及20~22以及比较例1的用于耐迁移试验的试验片60。

[0173] 利用下面的步骤制作出实施例3及4以及比较例1的用于耐迁移试验的试验片60。首先,在110mm×20mm×0.8mm(t)的耐迁移试验用氧化铝基板62(纯度96%)上,利用丝网印刷,如图3以及作为图3的放大照片的图4所示,以使2个梳形的耐迁移试验用印刷图案64a、64b交错的方式涂布导电性糊剂。耐迁移试验用印刷图案64a与第1电极66a连接,耐迁移试验用印刷图案64b与第2电极66b连接。耐迁移试验用印刷图案64a、64b的印刷宽度L为200μm,耐迁移试验用印刷图案64a、64b之间的空隙S为200μm。为了形成导电性糊剂的耐迁移试验用印刷图案64a、64b及电极66a、66b,使用不锈钢制的400目的丝网(乳剂厚度10μm)进行丝网印刷。然后,使用间歇式的热风式干燥机,在150℃以10分钟使导电性糊剂的耐迁移试验用印刷图案64a、64b及电极66a、66b干燥。在使导电性糊剂的耐迁移试验用印刷图案64a、64b及电极66a、66b干燥后,使用带式的烧成炉,对耐迁移试验用印刷图案64a、64b及电极66a、66b进行烧成。烧成温度在850℃保持10分钟。加入烧成炉后到取出的合计时间为60分钟。烧成后的迁移试验用印刷图案64a、64b及电极66a、66b的厚度为10~20μm。如上所述地制作出实施例3及4以及比较例1的用于耐迁移试验的试验片60。

[0174] 利用下面的步骤制作出实施例20~22的用于耐迁移试验的试验片60。首先,与实施例3及4以及比较例1的试验片60同样,在110mm×20mm×0.8mm(t)的耐迁移试验用氧化铝基板62(纯度96%)上,利用丝网印刷,如图3及图4所示,以使2个梳形的耐迁移试验用印刷图案64a、64b交错的方式涂布导电性糊剂。然后,使用热风式干燥机,在200℃以30分钟对导

电性糊剂进行热处理,由此使导电性糊剂的粘接强度试验用图案固化。如上所述地制作出实施例20~22的用于耐迁移试验的试验片。

[0175] 利用以下的步骤测定出实施例3、4及20~22以及比较例1的耐迁移试验用印刷图案64a、64b的耐迁移性。首先,如图3所示,对2个耐迁移试验用印刷图案64a、64b的第1电极66a与第2电极66b之间施加电压(40V)。在保管在温度85℃及湿度85%的环境中的状态下,测定出第1电极66a与第2电极66b之间的绝缘电阻值。绝缘电阻值根据流过第1电极66a与第2电极66b之间的电流的测定值和施加电压40V算出。将施加了施加电压40V的试验片60以最长500小时在温度85℃及湿度85%的环境下保持。表9中表示出耐迁移试验的结果。试验前所有试样的绝缘电阻值为 $10^7 \Omega$ 以上。将500小时以内绝缘电阻值变为 $10^6 \Omega$ 以下的试验片60判断为不良,在表9中记作“不良”。将即使经过500小时绝缘电阻值也不变为 $10^6 \Omega$ 以下的试验片60判断为耐迁移性优异,在表9中记作“良”。

[0176] [电极的锌量]

[0177] 使用实施例3中制备的导电性糊剂,对耐硫化性试验后的试验片的电极表面的锌量利用EDS(能量色散型X射线分光法)分析进行定量分析。其结果是,可以确认在锌的表面析出3.09%锌成分。另外,图13中表示出用于对耐硫化性试验后的试验片的电极表面的锌的分布进行EDS分析的SEM照片(倍率5000倍)。图14及图15中以灰度表示出利用EDS分析测定对应于图13所示的SEM照片的氧化锌(ZnO)及铝酸锌($ZnAl_2O_4$)的分布而得的结果。如图13~15所示,可以确认在电极表面不是以单独的锌的形式存在,而是以氧化锌及铝酸锌的形式存在。

[0178] [基于SEM的表面及剖面观察以及基于EDS分析的剖面观察]

[0179] 图5及图6中表示出对在与电阻值变化比例较小的实施例3的耐硫化性试验的试验片50同样的条件下制作的试验片的表面及剖面以5000倍的倍率利用扫描型电子显微镜(SEM)进行拍摄而得的SEM照片。图7及图8中表示出对在与实施例3的耐硫化性试验的试验片50同样的条件下制作的试验片的剖面进行EDS分析而得的结果。图9及图10中表示出对在与电阻值变化比例大的比较例1的耐硫化性试验的试验片50同样的条件下制作的试验片的表面及剖面以5000倍的倍率利用SEM进行拍摄而得的SEM照片。图11及图12中表示出对在与比较例1的耐硫化性试验的试验片50同样的条件下制作的试验片的剖面进行EDS分析而得的结果。需要说明的是,与耐硫化性试验的情况同样,将试验片在硫气氛(60℃)中保管150小时后,进行SEM观察及EDS分析。

[0180] [评价]

[0181] 从表1~4所示的结果清楚地看到,对实施例1~22的导电性糊剂进行烧成而得的电极图案的电阻值变化比例为220.2%(实施例19)以下,是较低的值。与之相对,对比较例1~3的导电性糊剂进行烧成而得的电极图案的电阻值变化比例为300%(比较例1)以上、或者因耐硫化性试验的硫气氛中的保管后的电阻值过高而无法测定。

[0182] 从表1~4所示的结果清楚地看到,对实施例1~22的导电性糊剂进行烧成而得的粘接强度试验用图案的拉伸粘接强度为17.2N(实施例7、17及21)~25.9N(实施例10)的范围,可以获得高的拉伸粘接强度。另一方面,对比较例1~3的导电性糊剂进行烧成而得的电极图案的拉伸粘接强度为10.1N(比较例3)~20.1N(比较例1)的范围,作为拉伸粘接强度而言是没有问题的范围。

[0183] 由表9所示的结果显而易见,本实施方式的实施例3、4及20~22的电极与比较例1相比耐迁移性优异。

[0184] 比较图5及图6所示的实施例3与图9及图10所示的比较例1的SEM照片可以理解,与实施例3相比,比较例1因硫化而形成大的硫化银20的晶体。比较例1的图10中,还可以看清在电极10的一部分产生空隙30。另外,从图11及图12所示的比较例1和图7及图8所示的实施例3的EDS分析结果也可以理解,与实施例3相比,比较例1因硫化而形成大的硫化银20的晶体。因而,可以说本实施方式的实施例的电极与比较例相比具有高耐硫化性。

[表1]

[0185]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
(A)成分 金属粒子	粒子 a1	100							
	粒子 a2		100	100					
	粒子 a3		1	5					
(A)成分 表面处理 金属粒子	粒子 A1				100				
	粒子 A2					100			
	粒子 A3						100		
	粒子 A4							100	
	粒子 A5								100
	粒子 A6								
	粒子 A7								
	粒子 A8								
(B) 粘结剂树脂	树脂 B1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	树脂 B2	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
	树脂 B3	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
	树脂 B4								
	树脂 B5								
	树脂 B6								
(C)玻璃粉 (GF)	GF-C1								
	GF-C2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(D)分散剂	分散剂 D	1	1	1	1	1	1	1	1
(E)溶剂	溶剂 E1	10	10	10	10	10	10	10	10
	溶剂 E2								
	溶剂 E3	1	1	1	1	1	1	1	1
	溶剂 E4	2	2	2	2	2	2	2	2
(F)固化剂	固化剂 F								
电阻值变化比例 (耐硫化性试验)		300%	无法 测定	无法 测定	200%	140%	46.7%	61.9%	107.4%
粘接强度(N)		20.1	15.9	10.1	21.3	22.2	23.3	23.5	22.8

[表2]

[0186]

		实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
(A)成分 金属粒子	粒子 a1								
	粒子 a2								
	粒子 a3								
(A)成分 表面处理 金属粒子	粒子 A1								
	粒子 A2								
	粒子 A3				50	100	100	100	100
	粒子 A4				50				
	粒子 A5								
	粒子 A6	100							
	粒子 A7		100						
	粒子 A8			100					
(B) 粘结剂树脂	树脂 B1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		4
	树脂 B2	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35		1.8
	树脂 B3	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	3.3	
	树脂 B4								
	树脂 B5								
	树脂 B6								
(C)玻璃粉 (GF)	GF-C1					0.5			
	GF-C2	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5
(D)分散剂	分散剂D	1	1	1	1	1		1	1
(E)溶剂	溶剂 E1	10	10	10	10	10	10	8	
	溶剂 E2								10
	溶剂 E3	1	1	1	1	1	1	1	1
	溶剂 E4	2	2	2	2	2	2	2	2
(F)固化剂	固化剂F								
电阻值变化比例 (耐硫化性试验)		139.8%	130.0%	130.0%	49.2%	60.0%	51.2%	49.5%	50.1%
粘接强度(N)		21.5	17.2	18.2	22.9	25.9	23.1	22.4	21.5

[表3]

[0187]

		实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19
(A)成分 金属粒子	粒子a1						
	粒子a2					30	50
	粒子a3						
(A)成分 表面处理 金属粒子	粒子A1						
	粒子A2						
	粒子A3	100	100	100	100	70	50
	粒子A4						
	粒子A5						
	粒子A6						
	粒子A7						
	粒子A8						
(B) 粘结剂树脂	树脂B1	4	4	0.5	2	0.5	0.5
	树脂B2	1.8	1.8	1	3	1.35	1.35
	树脂B3				3	1.35	1.35
	树脂B4						
	树脂B5						
	树脂B6						
(C)玻璃粉 (GF)	GF-C1						
	GF-C2	0.1	5	0.5	0.5	0.5	0.5
(D)分散剂	分散剂D	1	1	1	1	1	1
(E)溶剂	溶剂E1	4	4	3.5	27	10	10
	溶剂E2						
	溶剂E3			1	1	1	1
	溶剂E4	5.4	5.4	6	5.4	2	2
(F)固化剂	固化剂F						
电阻值变化比例 (耐硫化性试验)		47.7%	55.0%	47.0%	59.0%	190.5%	220.2%
粘接强度(N)		24.1	22.6	24.4	17.2	23.3	22.1

[表4]

[0188]

		实施例 20	实施例 21	实施例 22
(A)成分 金属粒子	粒子 a1			
	粒子 a2			
	粒子 a3			
(A)成分 表面处理 金属粒子	粒子 A1			
	粒子 A2	100		
	粒子 A3		100	
	粒子 A4			
	粒子 A5			
	粒子 A6			
	粒子 A7			
	粒子 A8			100
(B) 粘结剂树脂	树脂 B1			
	树脂 B2			
	树脂 B3			
	树脂 B4	1.13	1.13	1.13
	树脂 B5	4.77	4.77	4.77
	树脂 B6	0.61	0.61	0.61
(C)玻璃粉 (GF)	GF-C1			
	GF-C2			
(D)分散剂	分散剂 D			
(E)溶剂	溶剂 E1			
	溶剂 E2			
	溶剂 E3			
	溶剂 E4			
(F)固化剂	固化剂 F	0.47	0.47	0.47
电阻值变化比例 (耐硫化性试验)		22.1%	26.7%	23.1%
粘接强度(N)		18.4	17.2	17.6

[表5]

[0189]

(A)成分	金属 粒子	锌含量 (重量ppm)	制造公司	型号	形状	平均粒径 (D50)(μm)
粒子 a1	Ag	-	Metalor Technologies 株式会社	P899-7	球状	1.2
粒子 a2	Ag	-	DOWA Electronics 株式会社	AG 2 1C	球状	0.8
粒子 a3	Zn	-	本庄化学株式会社	F1000	球状	4.9
粒子 A1	Ag	25	Metalor Technologies 株式会社	P899-5	球状	1.2
粒子 A2	Ag	50	Metalor Technologies 株式会社	P899-6	球状	1.4
粒子 A3	Ag	100	Metalor Technologies 株式会社	P899-1	球状	1.2
粒子 A4	Ag	200	Metalor Technologies 株式会社	P899-2	球状	1.3
粒子 A5	Ag	400	Metalor Technologies 株式会社	P899-3	球状	1.2
粒子 A6	Ag	800	Metalor Technologies 株式会社	P899-4	球状	1.3
粒子 A7	Ag	400	Metalor Technologies 株式会社	P500-27	球状	6
粒子 A8	Ag	700	Metalor Technologies 株式会社	P899-10	薄片状	5

[表6]

[0190]

树脂	型号	制造公司	种类	粘度(Pa·s)
树脂 B1	444-50	日立化成株式会社	醇酸树脂	-
树脂 B2	ES4A	Dow Chemical	乙基纤维素树脂	4Pa·s
树脂 B3	N200	Ashland Japan株式会社	乙基纤维素树脂	200Pa·s
树脂 B4	JER1009	三菱化学株式会社	环氧树脂	-
树脂 B5	EXA835LV	DIC株式会社	环氧树脂	-
树脂 B6	PKHH	Gabriel Phenoxies公司	苯氧基树脂	-

[表7]

[0191]

玻璃粉 (GF)	型号	制造公司	种类
GF-C1	ASF1100B	旭硝子株式会社	Bi ₂ O ₃ 系
GF-C2	GF4630WWD10	奥野制药工业株式会社	ZnO系 (ZnO:63%)

[表8]

[0192]

溶剂	种类	型号或商品名	制造公司
溶剂 E1	二乙二醇单丁醚	丁基卡必醇	大伸化学株式会社
溶剂 E2	萘品醇	萘品醇	日本香料药品株式会社
溶剂 E3	双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙基]己二酸酯	BXA-N	大八化学工业株式会社
溶剂 E4	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇(2-甲基丙酸酯)	TEXANOL	Eastman Chemical Company

[表9]

[0193]

	比较例 1	实施例 3	实施例 4	实施例 20	实施例 21	实施例 22
耐迁移性试验结果	不良	良	良	良	良	良

[0194] 附图标记说明

[0195] 10 电极,20 硫化银,30 空隙,50 耐硫化性试验的试验片,52 耐硫化性试验用氧化铝基板,54 耐硫化性试验用印刷图案,54a、54b 耐硫化性试验用印刷图案的端部,60 耐迁移试验的试验片,62 耐迁移试验用氧化铝基板,64a、64b 耐迁移试验用印刷图案,66a 第1电极,66b 第2电极,100 芯片电阻器,102 氧化铝基板,104 电阻体,106 引出电极,108 下表面电极,110 连接电极,112 镍镀膜,114 锡镀膜。

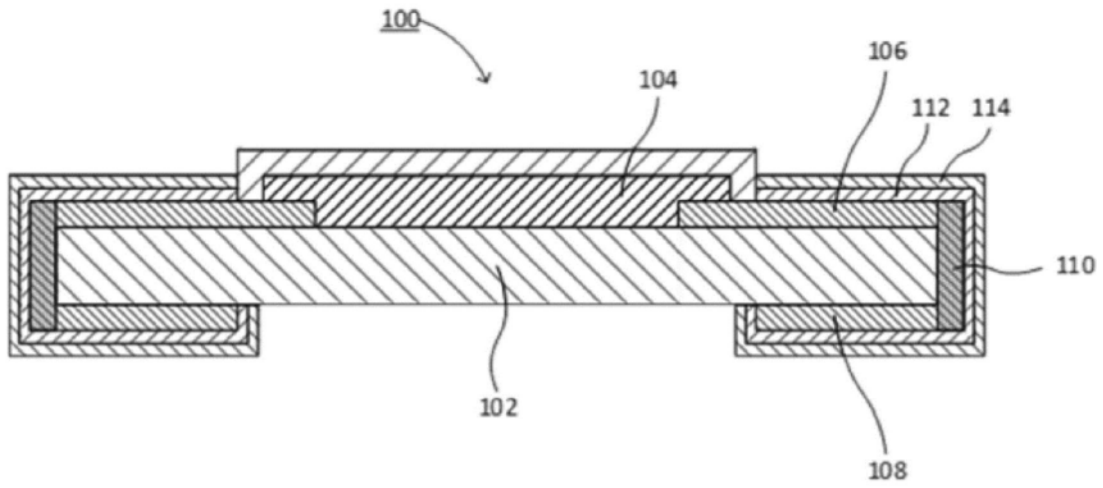


图1

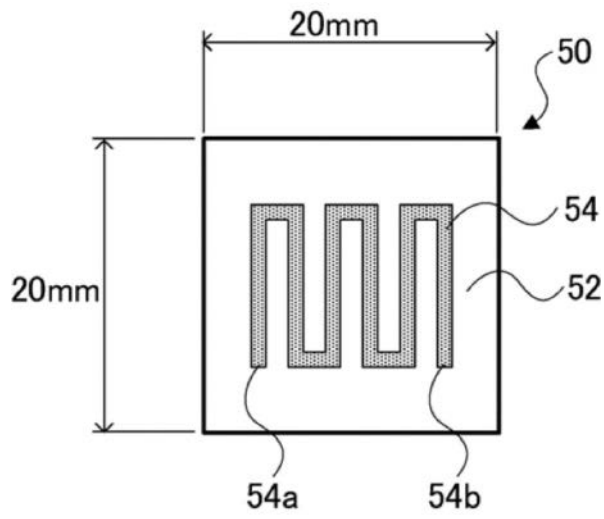


图2

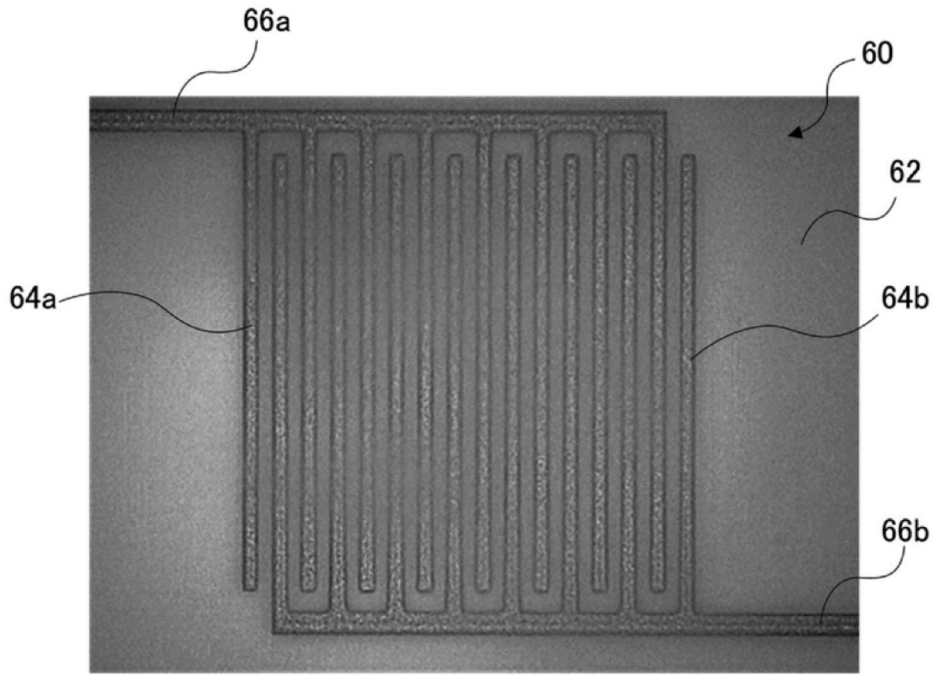


图3

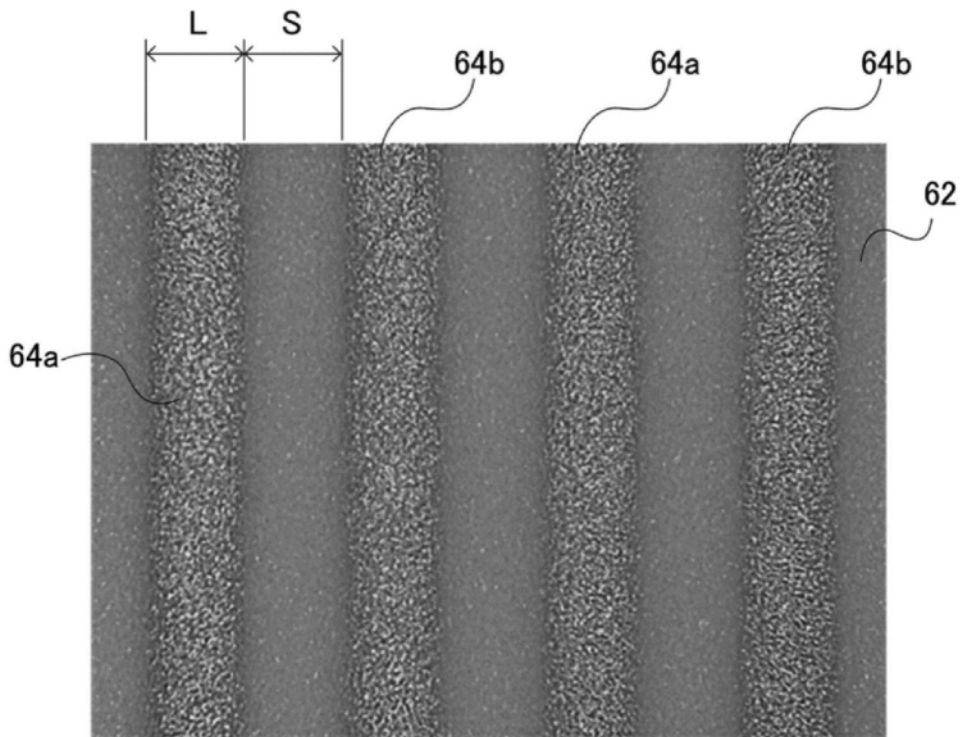


图4

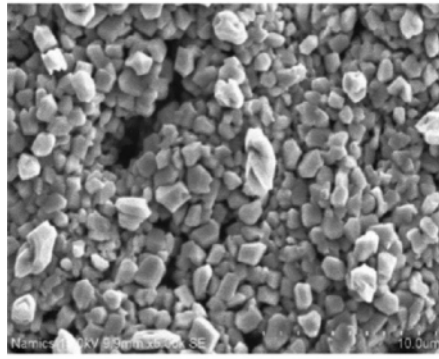


图5

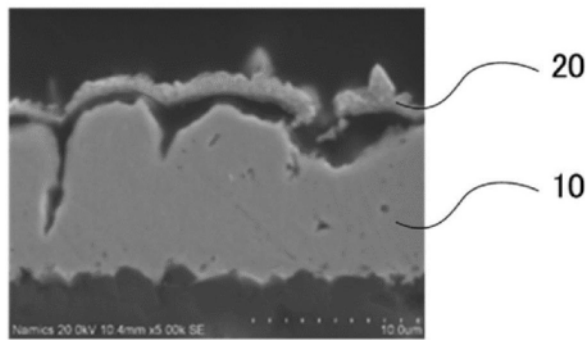


图6

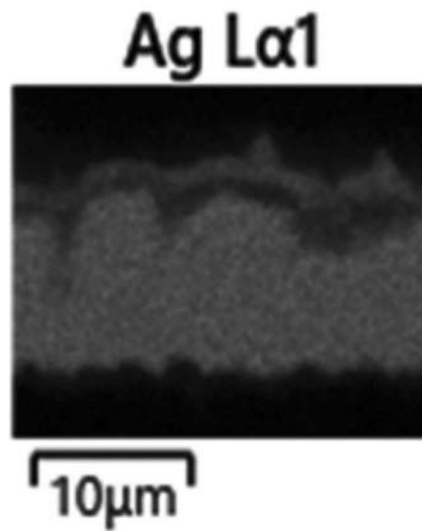


图7

S K α 1

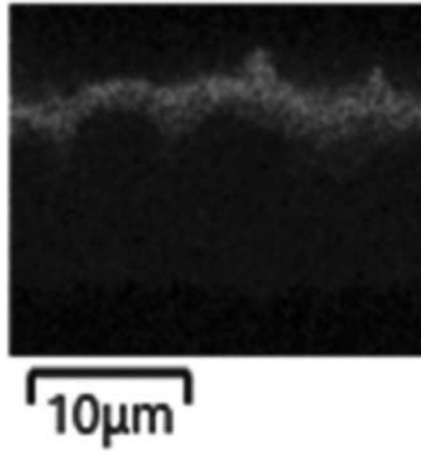


图8

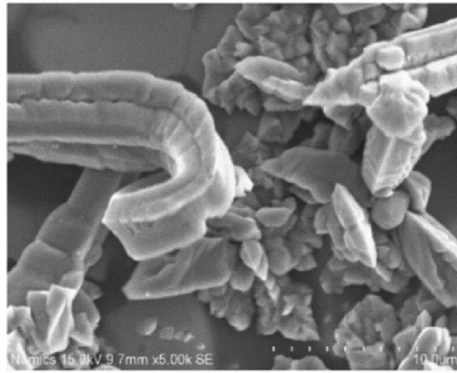


图9

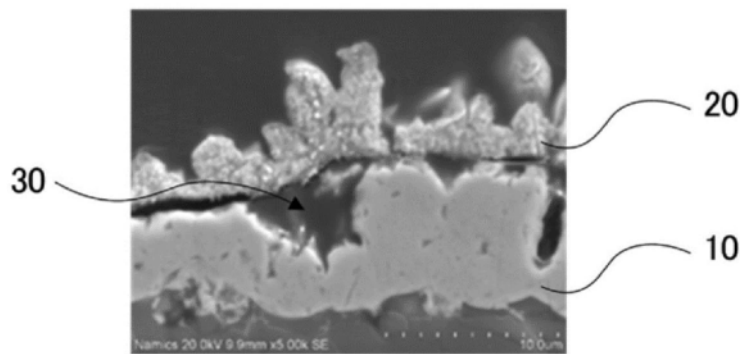
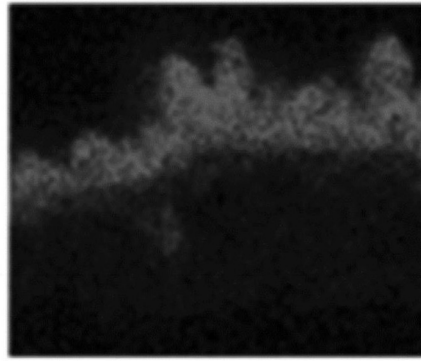


图10

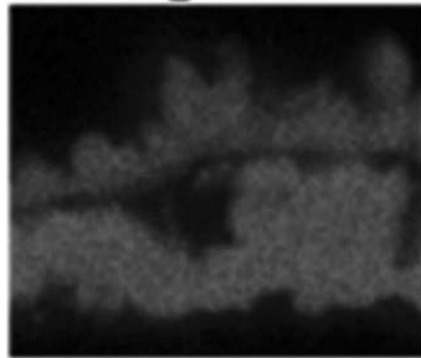
S K α 1



10 μ m

图11

Ag L α 1



10 μ m

图12

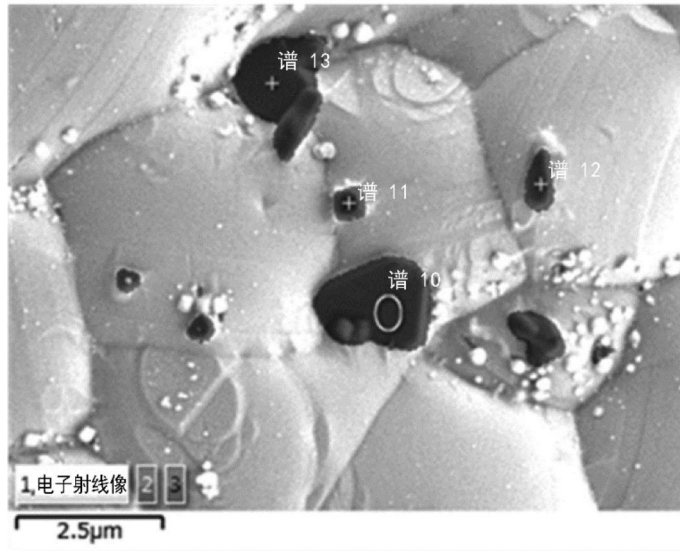


图13



图14



图15