

明 細 書

発明の名称：銀ービスマス粉末、導電性ペースト及び導電膜 技術分野

[0001] 本発明は、銀ービスマス粉末、導電性ペースト及び導電膜に関する。

背景技術

[0002] 従来より、配線材料及び電極材料として銅の使用が検討されており、比較的低温（200℃以下）で硬化又は乾燥されるプリント配線板用途等の導電性ペーストに使用されている。しかし、比較的高温（500℃以上）で焼成される用途では、銅の酸化に起因して導電性の低下が生じるので、酸化雰囲気では使用できず、窒素雰囲気、還元雰囲気等の特殊な雰囲気下でしか適用できない。このため、比較的高温の酸化雰囲気での焼成用途には銀が使用されることが多いが、銀は銅と比較してコストが高いためコストアップを招くという問題がある。また、銅と銀との間の特性とコストを狙って銀めっき銅粉を用いることも検討されており、銅より耐酸化性は改善されるが、依然として比較的高温の酸化雰囲気での焼成用途には使用できないという課題がある。

[0003] 前記課題を解決するため、例えば、銀及び少なくとも2種の非銀含有元素を含有する多元素合金粉末が提案されている（特許文献1参照）。しかし、この提案は、セラミック圧電装置用の合金粉末用途であるため、パラジウムや白金等の貴金属を含有し、高融点であることに加えて、製法がエアロゾル分解法であるため、生産性が悪く、低コスト化は困難である。

[0004] また、ビスマスを基礎とする合金からなる無鉛ろう材が提案されている（特許文献2参照）。しかし、この提案では、比較的高温で焼成される用途での使用を意図したものではないのに加えて、ビスマス含有量が80質量%以上と多いため、比較的高温の酸化雰囲気での焼成される用途では、導電性が低下するという問題がある。

[0005] また、A g 及び／又はC u を合計で20質量%以上80質量%以下含み、

残部 B ! 及び不可避免の不純物からなり、粒径が 0.03 mm 以上 0.5 mm 以下の球状に凝固されてなる配線基板用金属球であって、該金属球の真円度 が粒径の 5% 以下である配線基板用金属球が提案されている (特許文献 3 参照)。しかし、この提案では、金属球の粒径が大きいため、導電性ペースト のフレイラとして使用できないという問題がある。

[0006] したがって、半田濡れ性が良好であり、体積抵抗率が低く、比較的高温 (500℃以上) の酸化雰囲気中で焼成される用途でも優れた導電性を有する銀 -ビスマス粉末、導電性ペースト及び導電膜の提供が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献 1: 特表 2011-514432 号公報

特許文献 2: 特表 2004-528992 号公報

特許文献 3: 特開 2010-123681 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成すること を課題とする。即ち、本発明は、半田濡れ性が良好であり、体積抵抗率が低 く、比較的高温 (500℃以上) の酸化雰囲気中で焼成される用途でも優れた 導電性を有する銀 -ビスマス粉末、導電性ペースト及び導電膜を提供するこ とを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記課題を解決するための手段として本発明の銀 -ビスマス粉末は、銀 とビスマスとを含み、前記銀と前記ビスマスとの質量比率 (銀:ビスマス) が 95:5~40:60 であり、

レーザー回折式粒度分布測定法による体積基準の粒子径分布における累積 50% 粒子径 (D50) が 0.1 μm ~10 μm であり、

酸素含有量が 5.5 質量% 以下である。

発明の効果

[0010] 本発明によると、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、半田濡れ性が良好であり、体積抵抗率が低く、比較的高温（500℃以上）の酸化雰囲気中で焼成される用途でも優れた導電性を有する銀ペースト粉末、導電性ペースト及び導電膜を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、実施例における粉末中の銀の質量比率と体積抵抗率との関係を示すグラフである。

[図2]図2は、実施例における粉末中の銀の質量比率と半田濡れ性との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] (銀ペースト粉末)

本発明の銀ペースト粉末は、銀とペーストを含む。

前記銀と前記ペーストの質量比率（銀：ペースト）は、95：5～40：60であり、95：5～70：30が好ましく、低体積抵抗率、半田濡れ性、及び低コスト化の点から、90：10～80：20がより好ましい。前記数値範囲において、半田濡れ性が良好で、体積抵抗率が低くなる。

[0013] 前記銀ペースト粉末は、貴金属である銀の一部を単金属のペーストに置き換えることにより低コスト化が図れ、前記質量比率（銀：ペースト）範囲とすることにより、銀ペースト粉末は酸化雰囲気での焼成でも導電性を有する。これは、(1) 銀とペーストは溶融すると2層に分離し、銀焼成膜の界面にペーストが偏在しにくいくこと、(2) 導電性に劣る金属間化合物を生成しにくいくこと、(3) 溶融したペースト中で銀が液相焼結を起こすため焼結が促進されること、などから、銀ペースト粉末を用いた場合には、比較的高温（500℃以上）の酸化雰囲気中で焼成される用途でも導電性が発現すると推測される。

[0014] 前記銀ペースト粉末は、レーザー回折式粒度分布測定法による体積基準の粒子径分布における累積50％粒子径（D50）が、0.1μm～10μm

mであり、 $0.5\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ が好ましい。この数値範囲において、コスト的に有利な導電性ペースト用のフィラーとして好適に用いることができる。

前記累積50%粒子径(D50)が、 $0.1\mu\text{m}$ 未満であると、銀ービスマス粉末を用いて作製した導電膜の体積抵抗率が高くなってしまふことがあり、 $10\mu\text{m}$ を超えると、スクリーン印刷で目詰まりが生じ、微細化が困難となることがある。

前記銀ービスマス粉末の累積50%粒子径(D50)は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置(SYMPATEC社製、ヘロス粒度分布測定装置)を用いて、体積基準の粒子径分布より算出される値を用いて測定した。

[0015] 前記銀ービスマス粉末の酸素含有量は、5.5質量%以下であり、2質量%以下が好ましい。前記酸素含有量が、5.5質量%を超えると、銀ービスマス粉末を用いて作製した導電膜の体積抵抗率が高くなってしまふことがある。

前記酸素含有量は、例えば、酸素・窒素分析装置(LECO社製、TC-436型)などを用いて測定することができる。

[0016] 前記銀ービスマス粉末のBET比表面積は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.1\text{m}^2/\text{g}\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。

前記BET比表面積は、例えば、BET比表面積測定装置(ユアサイオニクス株式会社製、4ソープUS)などを用いて測定することができる。

[0017] 前記銀ービスマス粉末のタップ密度は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $1.0\text{g}/\text{cm}^3\sim 10.0\text{g}/\text{cm}^3$ が好ましい。

前記タップ密度は、例えば、特開2007-263860号公報に記載された方法などにより測定することができる。

[0018] <銀ービスマス粉末の製造方法>

前記銀ービスマス粉末の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、湿式還元法、気相還元法、アトマイズ法、などが挙げられる。これらの中でも、低コストで大量に生産できる点が

ら、アトマイズ法が好ましく、生産性、合金化、微粒子化が容易である点から、水アトマイズ法がより好ましい。

[0019] 前記アトマイズ法とは、銀ービスマス溶湯に高圧のガス又は水を粉砕媒体として噴射して銀ービスマス溶湯を粉砕し、冷却し、凝固させて銀ービスマス粉末を製造する方法である。

前記粉砕媒体に水を用いる水アトマイズ法は、ガスと同じ流速でせん断しても、水の質量がガスよりも重いことより、せん断エネルギーが大きく、粒径の小さなものが製造できる。

[0020] 水アトマイズ法により得られた粉末をろ過し、水洗した後、乾燥し、解砕、分級し、篩分することにより、銀ービスマス粉末を製造することができる。

前記乾燥は、窒素雰囲気下で行うことが好ましく、60℃～150℃で5時間～50時間乾燥した後、酸素濃度を2段階に上げて、徐酸化を行うことが好ましい。酸化による発熱が大きいため、徐酸化により安定化を図ることができる。前記徐酸化は、例えば、酸素濃度2%で30分間処理した後、酸素濃度15%で12.5時間処理する方法、などが挙げられる。

前記分級は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、風力分級が好ましい。

[0021] (導電性ペースト)

本発明の導電性ペーストは、銀ービスマス粉末と、ガラスフリットと、樹脂と、溶剤とを含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

[0022] <銀ービスマス粉末>

前記銀ービスマス粉末としては、本発明の前記銀ービスマス粉末が用いられる。

前記銀ービスマス粉末の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、導電性ペースト全量に対して、40質量%～90質量%が好ましい。

[0023] <ガラスフリット>

前記ガラスフリットは、焼成した際に前記銀ービスマス粉末を基板に接着させるための成分である。

前記ガラスフリットとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ホウケイ酸ビスマス系、ホウケイ酸アルカリ金属系、ホウケイ酸アルカリ土類金属系、ホウケイ酸亜鉛系、ホウケイ酸鉛系、ホウ酸鉛系、ケイ酸鉛系、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、環境に与える影響から、鉛を含まないものが好ましい。

[0024] 前記ガラスフリットの軟化点は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、400℃～600℃が好ましい。前記軟化点が、400℃未満では、導電ペースト中の樹脂成分が蒸発する前にガラスの焼結が始まるため脱バインダー処理が良好に進行せず、その結果、焼成後に残留炭素となって導電膜剥がれの原因になる場合があり、600℃を超えると、600℃程度以下の温度で焼成したときに、十分な接着強度を有する緻密な導電膜が得られないことがある。

前記軟化点は、例えば、熱重量測定装置を用いて測定したDTA曲線の第2吸熱部の裾の温度から求めることができる。

前記ガラスフリットの含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記銀ービスマス粉末に対して、0.1質量%～10質量%が好ましい。

[0025] <樹脂>

前記樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アクリル樹脂、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロース、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0026] 前記溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラデカン、テトラリン、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、

テルピネオール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0027] 前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、分散剤、粘度調整剤、などが挙げられる。

[0028] 前記導電性ペーストの製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記銀-ビスマス粉末、前記ガラスフリット、前記樹脂、前記溶剤、及び必要に応じてその他の成分を、例えば、超音波分散、ディスパー、三本ロールミル、ボールミル、ビーズミル、二軸ニーダー、自公転式攪拌機などを用い、混合することにより作製することができる。

[0029] 前記導電性ペーストの粘度は、25℃で、10 Pa・s ~ 1,000 Pa・s が好ましい。

前記導電性ペーストの粘度が、10 Pa・s 未満であると、低粘度の領域では「にじみ」が発生することがあり、1,000 Pa・s を超えると、高粘度の領域では「かすれ」、と言った印刷の不具合が発生することがある。

前記導電性ペーストの粘度は、銀-ビスマス粉末の含有量、粘度調整剤の添加や溶剤の種類により調整することができる。

[0030] 本発明の導電性ペーストは、焼成型導電性ペーストとして用いられ、以下に説明する本発明の導電膜の形成に好適に用いられる。

[0031] (導電膜)

本発明の導電膜は、本発明の前記導電性ペーストを焼成して得られる。

前記導電膜は、本発明の前記導電性ペーストを基板上に塗布し、乾燥させた後、乾燥した塗膜を焼成して得られる。

前記塗布は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、ワイヤーバーコーティング法、ドクターブレードコーティング法、ロールコーティング法、などが挙げられ

る。これらの中でも、スクリーン印刷法が好ましい。

前記塗膜の焼成温度は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記導電性ペーストに含まれるガラスフリットの軟化点以上であることが好ましく、具体的には、 500°C ～ 700°C がより好ましい。前記焼成温度がガラスフリットの軟化点未満であると、ガラスフリットの流動が不十分となり十分な強度を有する導電膜が得られないことがある。

前記塗膜の焼成時間は、前記焼成温度により異なり、一概には規定できないが、1分間～120分間が好ましい。

前記塗膜の焼成は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、大気中で行うことが好ましい。

[0032] 本発明の導電性ペーストを焼成して得られる本発明の導電膜は、例えば、太陽電池、チップ部品、ハイブリッドIC、デフォグガー、サーミスタ、バリスタ、サーマルヘッド、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）、電界放出表示装置（FED）種々の電子部品の電極や回路、電磁波シールド材、などに好適に用いられる。

実施例

[0033] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0034] （実施例1）

<水アトマイズ法による粉末の作製>

表1に示す配合割合の銀とビスマスとを加熱溶融した溶湯を、タンディッシュ下部から落下させ、高圧水を吹付けて急冷凝固させた。得られた粉末をろ過し、水洗した後、乾燥（ 120°C で7時間）し、解砕、風力分級処理により、No. 1～12の粉末を作製した。

なお、例えば、No. 2の粉末は、銀3.8kgとビスマス0.2kgとを配合した。

[0035] 次に、作製した各粉末について、以下のようにして、諸特性を評価した。結果を表1に示した。

[0036] <粒度分布>

作製した各粉末の粒度分布は、レーザー回折式粒度分布測定装置（SYM P A T E C社製、ヘロス粒度分布測定装置）を用い、測定条件は $f o c a l l e n g t h = 20 \text{ mm}$ 、分散圧が 5.0 bar で、累積 10% 粒子径（ D_{10} ）、累積 25% 粒子径（ D_{25} ）、累積 50% 粒子径（ D_{50} ）、累積 75% 粒子径（ D_{75} ）、累積 90% 粒子径（ D_{90} ）、及び累積 99% 粒子径（ D_{99} ）を測定した。

[0037] <BET比表面積>

作製した各粉末のBET比表面積は、BET比表面積測定装置（ユアサイオニクス株式会社製、4ソープUS）を用いてBET法により求めた。

[0038] <タップ密度>

作製した各粉末のタップ密度（TAP）は、特開2007-263860号公報に記載された方法により求めた。

[0039] <酸素含有量>

作製した各粉末の酸素含有量は、酸素・窒素分析装置（LECO社製、TC-436型）により測定した。

[0040] <組成分析>

作製した各粉末中の銀及びビスマスの含有量は、粉末（約 2.5 g ）を塩化ビニル製リング（内径 3.2 mm × 厚み 4 mm ）内に敷き詰めた後、錠剤型成型圧縮機（株式会社前川試験製作所製、型番BRE-50）により 100 kN の荷重をかけて、各粉末のペレットを作製した。

作製した各ペレットをサンプルホルダー（開口径 3.0 cm ）に入れて、蛍光X線分析装置（株式会社リガク製、RIX2000）内の測定位置にセットし、測定雰囲気を減圧下（ 8.0 Pa ）とし、X線出力を 50 kV 、 50 mA とした条件で測定した。測定結果から、装置に付属のソフトウェアで自動計算することによって、各粉末中の銀及びビスマスの含有量を求めた。

[0041]

[表1-1]

粉末No.	配合割合(質量%)		酸素含有量 (質量%)	BET比表面積 (m^2/g)	タップ密度 (g/cm^3)
	銀	ピスマス			
1	100	0	0.1	0.49	5.0
2	95	5			
3	90	10			
4	85	15			
5	80	20			
6	75	25			
7	70	30	1.9	1.87	3.5
8	50	50	2.5	2.61	3.1
9	40	60			
10	35	65			
11	30	70	5.7	2.04	3.3
12	0	100	1.3	2.06	3.3

[0042] [表1-2]

粉末No.	粒度分布(μm)						銀含有量 (質量%)	ピスマス含有量 (質量%)
	D10	D25	D50	D75	D90	D99		
1	1.1	1.8	2.6	3.4	4.2	5.9	100	0
2							95.4	4.6
3							89.8	10.2
4							84.6	15.4
5							79.9	20.1
6							74.7	25.3
7	0.7	1.1	1.8	2.6	3.5	5.7	70.3	29.7
8	0.6	0.9	1.5	2.2	3.0	4.9	49.7	50.3
9							38.5	61.5
10							34.1	65.9
11	0.6	1.0	1.7	2.6	3.8	7.6	26.6	73.4
12	0.8	1.3	2.1	3.8	6.7	14.5	0	100

[0043] (実施例2)

＜導電性ペーストの作製＞

アクリル樹脂4 g (三菱レイヨン株式会社製、BR-105) をブチルカルビトールアセテート (和光純薬工業株式会社製、試薬) 12 g に溶解させたビヒクルと、前記作製した各粉末82 g と、ガラスフリット (旭硝子株式会社製、ASF-1100、軟化点440℃) 2 g とを混練脱泡機で混合し

、三本ロールで5回パスすることで均一に分散させた。以上により、No. 1～12の導電性ペーストを作製した。

[0044] <導電膜の作製>

得られた各導電性ペーストをスクリーン印刷にてアルミナ基板上に線幅500 μ m、線長37.5mmのパターンで塗布し、乾燥機（ヤマト科学株式会社製、DK-43）を用い、大気下、150℃で10分間の条件で乾燥させた。その後、焼成炉（光洋サーモシステム株式会社製、小型コンベア炉810A）を用い、大気下、600℃で3.3分間の条件で焼成し、No. 1～12の導電膜を作製した。

次に、作製した各導電膜について、以下のようにして、体積抵抗率及び半田濡れ性を評価した。結果を表2、図1、及び図2に示した。

[0045] <<体積抵抗率>>

得られた各導電膜のライン抵抗を二端子型抵抗率計（日置電機株式会社製、3540 ミリオームハイテスタ）で測定し、膜厚を表面粗さ形状測定機（株式会社東京精密製、サーフコム1500DX）にて測定し、下記式より体積抵抗率を算出した。

体積抵抗率（ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）

＝ライン抵抗（ $\mu\Omega$ ）×膜厚（cm）×線幅（cm）÷

線長（cm）

[0046] <<半田濡れ性>>

パッド部（各導電膜の矩形パターン部（2mm×2mm））にフラックス（千住金属工業株式会社製、ESR-250T4）を漬けた後、260℃に設定した半田槽に2秒間半田ディップした。半田ディップ後の矩形パターン部の半田濡れ面積を目視で確認し、半田が盛り上がった部分の面積をパッド部の面積で除して100倍することにより、半田濡れ性（%）を求めた。なお、半田濡れ性は70%以上が好ましい。

[0047]

[表2]

導電膜No.	粉末の配合割合(質量%)		体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	半田濡れ性 (%)
	銀	ビスマス		
1	100	0	3.4	95
2	95	5	2.4	95
3	90	10	2.5	90
4	85	15	3.1	90
5	80	20	3.1	85
6	75	25	3.9	70
7	70	30	4.5	70
8	50	50	11.9	30
9	40	60	23.8	10
10	35	65	54.9	0
11	30	70	1600,000以上	0
12	0	100	1600,000以上	0

[0048] 表2、図1、及び図2の結果から、粉末中における銀の質量比率が70%

以上であると、体積抵抗率が低く、半田濡れ性が良好であることがわかった

[0049] 本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。

<1> 銀とビスマスとを含み、前記銀と前記ビスマスとの質量比率（銀：ビスマス）が95：5～40：60であり、

レーザー回折式粒度分布測定法による体積基準の粒子径分布における累積50%粒子径（D50）が0.1 μm ～10 μm であり、

酸素含有量が5.5質量%以下であることを特徴とする銀-ビスマス粉末である。

<2> レーザー回折式粒度分布測定法による体積基準の粒子径分布における累積50%粒子径（D50）が、0.5 μm ～4 μm である前記<1>

に記載の銀-ビスマス粉末である。

<3> 銀とビスマスとの質量比率（銀：ビスマス）が95：5～70：30である前記<1>から<2>のいずれかに記載の銀-ビスマス粉末であ

る。

<4> 水アトマイズ法により製造される前記<1>から<3>のいずれかに記載の銀ービスマス粉末である。

<5> 前記<1>から<4>のいずれかに記載の銀ービスマス粉末と、樹脂と、ガラスフリットと、溶剤とを含有することを特徴とする導電性ペーストである。

<6> ガラスフリットの軟化点が400℃～600℃である前記<5>に記載の導電性ペーストである。

<7> 前記<5>から<6>のいずれかに記載の導電性ペーストを焼成して得られることを特徴とする導電膜である。

<8> ガラスフリットの軟化点以上の温度で焼成する前記<7>に記載の導電膜である。

請求の範囲

- [請求項1] 銀とビスマスとを含み、前記銀と前記ビスマスとの質量比率（銀：ビスマス）が95：5～40：60であり、レーザー回折式粒度分布測定法による体積基準の粒子径分布における累積50％粒子径（D50）が0.1μm～10μmであり、酸素含有量が5.5質量％以下であることを特徴とする銀-ビスマス粉末。
- [請求項2] レーザー回折式粒度分布測定法による体積基準の粒子径分布における累積50％粒子径（D50）が、0.5μm～4μmである請求項1に記載の銀-ビスマス粉末。
- [請求項3] 銀とビスマスとの質量比率（銀：ビスマス）が95：5～70：30である請求項1から2のいずれかに記載の銀-ビスマス粉末。
- [請求項4] 水アトマイズ法により製造される請求項1から3のいずれかに記載の銀-ビスマス粉末。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれかに記載の銀-ビスマス粉末と、樹脂と、ガラスフリットと、溶剤とを含有することを特徴とする導電性ペースト。
- [請求項6] ガラスフリットの軟化点が400℃～600℃である請求項5に記載の導電性ペースト。
- [請求項7] 請求項5から6のいずれかに記載の導電性ペーストを焼成して得られることを特徴とする導電膜。
- [請求項8] ガラスフリットの軟化点以上の温度で焼成する請求項7に記載の導電膜。