

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5887086号
(P5887086)

(45) 発行日 平成28年3月16日(2016.3.16)

(24) 登録日 平成28年2月19日(2016.2.19)

| | | | | | |
|-------------------------|--------------|------------------|--------|-------|---------|
| (51) Int.Cl. | F 1 | | | | |
| HO 1 B | 1/22 | (2006.01) | HO 1 B | 1/22 | A |
| HO 1 B | 1/00 | (2006.01) | HO 1 B | 1/00 | K |
| HO 1 B | 1/02 | (2006.01) | HO 1 B | 1/02 | A |
| HO 1 B | 13/00 | (2006.01) | HO 1 B | 13/00 | 5 0 3 D |
| HO 5 K | 1/09 | (2006.01) | HO 1 B | 13/00 | 5 0 3 C |
| 請求項の数 6 (全 16 頁) 最終頁に続く | | | | | |

(21) 出願番号 特願2011-176176 (P2011-176176)
 (22) 出願日 平成23年8月11日(2011.8.11)
 (65) 公開番号 特開2013-41683 (P2013-41683A)
 (43) 公開日 平成25年2月28日(2013.2.28)
 審査請求日 平成26年7月28日(2014.7.28)

(73) 特許権者 390005223
 株式会社タムラ製作所
 東京都練馬区東大泉1丁目19番43号
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100135633
 弁理士 二宮 浩康
 (74) 代理人 100143959
 弁理士 住吉 秀一
 (72) 発明者 清田 達也
 埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 株
 式会社タムラ製作所入間事業所内

最終頁に続く

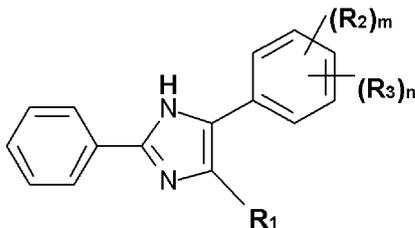
(54) 【発明の名称】 導電性材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 平均一次粒子径が $7 \sim 50$ nm の金属ナノ粒子と (B) 平均一次粒子径が $3 \sim 20$ μ m の、銀及び銅からなる群から選択された少なくとも1種の第2の金属粒子とを含有した金属粉と、(C) 分散媒と、が配合されている導電性材料であって、前記 (B) 第2の金属粒子が、下記一般式

【化1】



(式中、 R_1 は、水素、炭素数1～11の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表す。 R_2 は、互いに独立して、炭素数1～11の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基を表す。 R_3 は、互いに独立して、炭素数1～11の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、塩素または臭素を表す。 m は1～4の整数、 n は0～4の整数である。) で表されるイミダゾール化合物を含む有機保護膜で被覆され、

前記 (C) 分散媒が、 テルピネオールと テルピネオールと テルピネオールと

の混合物であることを特徴とする導電性材料。

【請求項 2】

前記金属粉が、1～30質量%の前記(A)金属ナノ粒子を含有することを特徴とする請求項1に記載の導電性材料。

【請求項 3】

前記(A)金属ナノ粒子が、銀ナノ粒子を含有することを特徴とする請求項1に記載の導電性材料。

【請求項 4】

請求項1乃至3のいずれか1項に記載の導電性材料を用いて、基板に電子部品を実装したことを特徴とする電子部品接合体。

10

【請求項 5】

前記電子部品が、LED素子であることを特徴とする請求項4に記載の電子部品接合体。

【請求項 6】

回路形成用基板上に、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の導電性材料を塗工して、電極及び配線パターンを形成する工程と、前記塗工した回路形成用基板を、180～230℃で加熱して、前記電極及び配線パターンを焼成処理する工程と、を備えることを特徴とする回路形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属ナノ粒子と該金属ナノ粒子よりも平均一次粒子径が大きい金属粒子とを含有した金属粉が配合された導電性材料、より詳細には、スクリーン印刷法やインクジェット印刷法などを用いた塗工により、低温の熱処理にて基板上に電極と配線パターンを形成でき、また低温の熱処理で基板上に電子部品を接合できる導電性材料に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

近年、基板に電子部品を実装する分野において、電気的接合は、鉛フリーはんだ、例えば、スズ-銀系、スズ-銅系、スズ-銀-銅系のはんだが主流となっている。しかし、鉛フリーはんだは高融点であり、実装温度が250℃以上と高くなる。よって、電子部品や基板が熱損傷を起こすことがあり、全ての電子部品や基板に対応できるものではない。そこで、PETなど耐熱性に劣った基板を用いる場合やモジュールの耐熱性の問題等で低温にて接合せざるを得ない場合には、比較的低温で電気的接合が可能なビスマスやインジウム系合金を使用していた。しかし、ビスマスは接合強度や合金の脆さに問題があり、インジウム系合金は高価という問題がある。

30

【0003】

基板と電子部品との接合強度を高めるために、融点の異なるはんだ粉末を配合して低融点のはんだ粉末が溶解することで高融点のはんだ粉末を連結させるはんだペーストが提案されている(特許文献1)。また、微細ピッチとはんだ付け後に発生する残渣の低減を両立させるために、平均粒子径の異なる2種以上のはんだ粒子を含むはんだペーストが提案されている(特許文献2)。さらに、はんだ付け後のはんだ組成を微細化して接合強度を向上させるために、はんだ粉末表面に5～300nmの所定のナノ粒子を配置したはんだ粉末とフラックスを混練したはんだペーストが提案されている(特許文献3)。

40

【0004】

しかし、上記特許文献1～3では、いずれも、依然として、はんだ粉末の融点が高く、電子部品や基板が熱損傷を起こしやすいという問題、また、はんだペーストにフラックスを配合するので、はんだ付け後にフラックス残渣が発生し、環境に負荷がかかるという問題がある。

【0005】

一方で、耐熱性の点ではんだ付けに不向きな電子部品の実装やモジュールの組み立てに

50

は、比較的低温で電氣的接合が可能な銀ペーストが用いられ、導通抵抗の上昇を防止するために、銀ペーストに低融点金属や導電フィラー、金属ナノ粒子を添加することが行なわれている。金属ナノ粒子は、比表面積が大きく反応活性が高いので、金属バルクと比較して、低温で融着する低温焼結という特性を有する。例えば、銀ナノ粒子の場合、本来の融点964より格段に低い200程度の加熱処理で融着接合現象が起こり、金属バルクと同等程度の導通性を示すことが知られているが、依然として、導電性、接合強度が不十分であるという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭63-149094号公報

【特許文献2】特開2005-81382号公報

【特許文献3】W02006/126564

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記事情に鑑み、金属ナノ粒子の低温焼結特性を用いて、導電性及び機械的特性に優れた金属接合を得ることができる導電性材料、良導電性を有する配線パターンを形成できる導電性材料を提供することを目的とする。

【0008】

本発明の態様は、(A)平均一次粒子径が1~100nmの金属ナノ粒子と(B)平均一次粒子径が1~100μmの第2の金属粒子とを含有した金属粉が、配合されていることを特徴とする導電性材料である。本発明の導電性材料で用いられている金属粉の構成成分は、第1の金属粒子である金属ナノ粒子と該金属ナノ粒子よりも平均一次粒子径が大きい第2の金属粒子である。「金属ナノ粒子」とは、平均一次粒子径がナノオーダー、すなわち1nm以上1μm未満の金属粒子であり、本発明では、平均一次粒子径が1~100nmの金属粒子を用いている。また、本明細書では、「第2の金属粒子」とは、平均一次粒子径がマイクロオーダー、すなわち1μm以上1mm未満の金属粒子を意味しており、本発明では、平均一次粒子径が1~100μmの金属粒子を用いている。本発明の態様では、フラックスは含まれていない。

【0009】

平均一次粒子径が1~100nmの金属ナノ粒子と平均一次粒子径が1~100μmの第2の金属粒子とを含有した金属粉を、金属ナノ粒子の融点よりも低い所定の温度で加熱処理、すなわち低温焼結させると、第2の金属粒子間に生じる隙間に金属ナノ粒子が入った状態で金属ナノ粒子が低温焼結する。これにより、第2の金属粒子間に生じる隙間が低温焼結した金属ナノ粒子によって埋められて、ポイド(空泡)の発生が防止される。また、上記の通り、第2の金属粒子の平均一次粒子径は金属ナノ粒子の平均一次粒子径よりも大きい。従って、後述するように、第2の金属粒子を有機保護膜で被覆しても、低温焼結時に発生する第2の金属粒子単位量当りの有機保護膜由来の気体量は、有機保護膜で被覆した金属ナノ粒子の、低温焼結時に発生する金属ナノ粒子単位量当りの有機保護膜由来の気体量よりも少なくなる。上記気体発生量の差の点でも、金属ナノ粒子と第2の金属粒子とを含有した金属粉を用いることで、ポイド(空泡)の発生が防止される。また、第2の金属粒子同士は、低温焼結した金属ナノ粒子を介して接合される。

【0010】

一方で、第2の金属粒子を含まない金属ナノ粒子からなる金属粉を低温焼結させると、金属ナノ粒子の表面を被覆している有機保護膜が加熱時に揮発して消失することから、金属ナノ粒子の分散が不均一な状態で焼結する。その結果、焼結体が金属の網目状構造となってしまうので、ポイド(空泡)が多く発生すると考えられる。また、金属ナノ粒子を含まない第2の金属粒子からなる金属粉では、低温焼結が生じないので、金属固有の融点まで温度を挙げて加熱処理をする必要が生じる。

10

20

30

40

50

【0011】

なお、「低温焼結」とは、金属ナノ粒子を構成する金属の固有の融点よりも低い温度で、金属ナノ粒子が相互に融着して焼結することを意味する。本明細書では、「平均一次粒子径」とは、金属ナノ粒子、第2の金属粒子の凝集前の粒子径のことであり、良分散溶媒中で、超音波等により分散後レーザー式粒度分布計により測定された値を意味する。

【0012】

本発明の態様は、前記金属粉が、1～30質量%の前記(A)金属ナノ粒子を含有することを特徴とする導電性材料である。

【0013】

本発明の態様は、前記(A)金属ナノ粒子が、銀ナノ粒子を含有することを特徴とする導電性材料である。この態様では、金属ナノ粒子の金属種には、少なくとも銀が含まれる。

10

【0014】

本発明の態様は、前記(B)第2の金属粒子が、銀、銅、銀合金、銅合金及び銀で被覆された銅からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする導電性材料である。

【0015】

本発明の態様は、前記(B)第2の金属粒子が、有機保護膜で被覆されていることを特徴とする導電性材料である。本発明の態様は、前記有機保護膜が、イミダゾール及び/またはフェニル基を有するイミダゾール誘導体を含むことを特徴とする導電性材料である。

20

【0016】

本発明の態様は、さらに、(C)溶剤が配合されていることを特徴とする導電性材料である。溶剤は、導電性材料の粘度調整のために配合する。

【0017】

本発明の態様は、上記導電性材料を用いて、基板に電子部品を実装したことを特徴とする電子部品接合体である。また、本発明の態様は、前記電子部品が、LED素子であることを特徴とする電子部品接合体である。

【0018】

本発明の態様は、回路形成用基板の上に、上記導電性材料を塗工して、電極及び配線パターンを形成する工程と、前記塗工した回路形成用基板を、180～230℃で加熱して、前記電極及び配線パターンを焼成処理する工程と、を備えることを特徴とする回路形成方法である。

30

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、平均一次粒子径1～100nmの金属ナノ粒子と平均一次粒子径1～100μmの第2の金属粒子とを含有した金属粉は、ボイドの発生を抑制するので、金属ナノ粒子のみを用いた金属接合よりも、導電性と機械的強度に優れた金属接合が得られる。また、金属ナノ粒子のみを用いた配線パターンよりも、導電性に優れた配線パターンが形成できる。さらに、金属ナノ粒子の低温焼結特性を用いるので、低い熱処理温度にて金属接合や配線パターンを形成でき、金属接合の対象である電子部品や基板等の熱による損傷を防止できる。さらに、導電性材料にはフラックスが含まれていないので、環境負荷を低減できる。

40

【0020】

本発明によれば、金属粉が1～30質量%の金属ナノ粒子を含有することで、導電性と機械的強度がバランスよく向上する。

【0021】

本発明によれば、第2の金属粒子が有機物の保護膜で被覆されていることで、導電性材料の保存期間中、第2の金属粒子の酸化が防止されるので、導電性を損なうことなく、金属結合の機械的強度がより向上する。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 2 2 】

【図 1】チップ抵抗部品のせん断強度の測定方法の概略を示す説明図である。

【図 2】体積抵抗の測定方法の概略を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

次に、本発明の導電性材料について説明する。本発明の導電性材料は、(A)平均一次粒子径が1～100nmの金属ナノ粒子と(B)平均一次粒子径が1～100μmの第2の金属粒子とを含有した金属粉が、配合されている。

【 0 0 2 4 】

(A)金属ナノ粒子

(A)成分である金属ナノ粒子は、ナノオーダーの平均一次粒子径を有する金属粒子である。ナノオーダーの平均一次粒子径を有することで、比表面積が大きく粒子表面の反応活性が高くなるので、金属本来の融点よりもはるかに低い加熱温度で、電子部品を基板に電氣的に接合でき、また基板上に配線パターンを形成できる。金属ナノ粒子の金属種は、良導電性を有するものであれば特に限定されず、例えば、金、銀、銅、白金、パラジウム、ニッケル、ビスマス、鉛、インジウム、スズ、亜鉛、チタン、アルミニウム及びアンチモンなど、はんだに使用される金属単体や上記金属種を含有する金属合金を挙げることができる。上記金属種のうち、優れた導電性と熱伝導性を有する点から銀、銅が好ましい。

【 0 0 2 5 】

金属ナノ粒子の平均一次粒子径の上限値は適宜選択可能であるが、低温焼結性を奏する点から100nmであり、ポイドの発生を確実に防止する点から50nmが好ましく、緻密な電子部品接合部への適用及び微細な配線パターンの形成の点から20nm、低温焼結性を確実に発揮する点から10nmが特に好ましい。また、金属ナノ粒子の平均一次粒子径の下限値は適宜選択可能であるが、金属ナノ粒子の被覆処理等の加工性の点から2nmであり、第2の金属粒子との混合性及び導電性材料の生産安定性の点から5nmが好ましく、上記混合性と生産安定性をより向上させる点から7nmが特に好ましい。これらの金属ナノ粒子は単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【 0 0 2 6 】

金属ナノ粒子は表面の反応活性が高いので、凝集し易く、その結果、分散安定性が損なわれることがある。これを防止するために、金属ナノ粒子の表面を有機保護膜で被覆してもよい。前記保護膜の構成成分は、金属ナノ粒子表面を被覆して、金属ナノ粒子の凝集を防止できる化合物であれば特に限定されず、例えば、金属ナノ粒子と孤立電子対による配位的な結合が可能である、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を含んだ基を有する有機化合物を挙げることができる。上記した酸素原子、窒素原子または硫黄原子が静電力に起因した分子間力によって金属ナノ粒子表面に結合することにより、保護膜が金属ナノ粒子を被覆する。酸素原子を含んだ基の例としてヒドロキシ基(-OH)やオキシ基(-O-)、カルボニル基(=O)、カルボキシル基(=COOH)、窒素原子を含んだ基の例としてアミノ基(-NH₂)、硫黄原子を含んだ基の例としてスルファニル基(-SH)を挙げることができる。

【 0 0 2 7 】

保護膜で被覆された金属ナノ粒子の製造方法は、特に限定されないが、例えば、特開平334211号公報に記載のガス中蒸発法や特開2008-150630号公報に記載の活性連続界面蒸着法等の物理的手法、特開2009-120949号公報や特開2005-036309号公報等に記載の銀塩を還元剤によって還元する化学的手法が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

(B)第2の金属粒子

(B)成分である第2の金属粒子は、マイクロオーダーの平均一次粒子径を有する金属粒子である。上記金属ナノ粒子に第2の金属粒子を配合すると、第2の金属粒子間に生じる隙間に金属ナノ粒子が入った状態で金属ナノ粒子が低温焼結する。その結果、第2の金

10

20

30

40

50

属粒子間の隙間が低温焼結した金属ナノ粒子によって埋められてボイド（空泡）の発生が防止される。また、第2の金属粒子間に入り込んだ金属ナノ粒子が低温焼結することにより、第2の金属粒子同士は低温焼結した金属ナノ粒子を介して接合する。これにより、金属粉として金属ナノ粒子のみを用いた導電性材料と比較して、金属接合の強度と導電性及び配線パターンの導電性がより一層向上する。第2の金属粒子の金属種は、良導電性を有するものであれば特に限定されず、例えば、金、銀、銅、白金、パラジウム、ニッケル、ビスマス、鉛、インジウム、スズ、亜鉛、チタン、アルミニウム及びアンチモンなど、はんだに使用される金属単体や上記金属種を含有する金属合金を挙げることができる。上記金属種のうち、優れた導電性と熱伝導性を有する点から銀、銅が好ましく、金属接合の強度と導電性ともにより優れている点から銀が特に好ましい。

10

【0029】

第2の金属粒子の平均一次粒子径の上限値は、第2の金属粒子間の接着性の点から100 μm であり、接合材料として使用する場合の接合部の面積とピッチサイズの点から50 μm が好ましく、より微細な領域への供給を可能にする点から20 μm が特に好ましい。また、第2の金属粒子の平均一次粒子径の下限値は、第2の金属粒子の凝集を防止する点から1 μm であり、密な金属接合を形成する点から2 μm が好ましく、有機保護膜の総量を抑えることでボイドの低減した密な金属接合を確実に形成する点から3 μm が特に好ましい。これらの第2の金属粒子は単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0030】

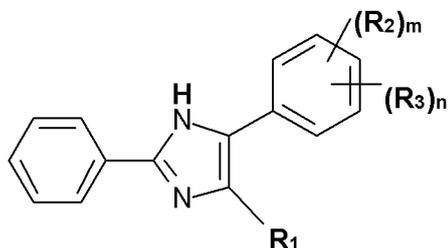
20

第2の金属粒子は、その表面が有機物の保護膜で被覆処理された態様としてもよい。第2の金属粒子の表面を被覆する有機物の保護膜により、保存時における第2の金属粒子の酸化が防止される。従って、上記保護膜により、導電性を損なうことなく金属接合の強度が向上する。第2の金属粒子の表面を被覆する有機物としては、例えば、第2の金属粒子と孤立電子対による配位的な結合が可能である窒素原子を含んだ基を有する有機物を挙げることができる。具体的には、イミダゾール、フェニル基を有するイミダゾール誘導体が挙げられる。フェニル基を有するイミダゾール誘導体には、例えば、下記一般式で表されるイミダゾール化合物が挙げられる。

【0031】

【化1】

30



【0032】

（式中、 R_1 は、水素、炭素数1～11の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表す。 R_2 は、互いに独立して、炭素数1～11の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基を表す。 R_3 は、互いに独立して、炭素数1～11の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、塩素または臭素を表す。 m は1～4の整数、 n は0～4の整数である。）

40

【0033】

具体的には、2-フェニル-4-(2-メトキシ)フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-(3-メトキシ)フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-(3-エトキシ)フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-(3,4-ジメトキシ)フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-(3,4-ジメトキシ)フェニル-5-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-(2-メトキシ-5-メチル)フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-(2-クロロ-5-メトキシ)フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-(2,5

50

- ジメトキシ - 3 - メチル)フェニルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - (2、3、5 - トリメトキシ - 6 - メチル)フェニルイミダゾール等が挙げられる。

【0034】

第2の金属粒子に対する上記有機物の被覆量は適宜選択可能であるが、その上限値は、第2の金属粒子100質量部に対して、ポイドの発生を確実に抑制する点から10質量部が好ましく、揮発する有機物成分を確実に低減して密な金属接合を形成する点から5質量部が特に好ましい。一方、その下限値は、第2の金属粒子100質量部に対して、第2の金属粒子の酸化防止の点から1質量部が好ましく、確実に第2の金属粒子を被覆する点で3質量部が特に好ましい。これら有機物の保護膜の構成成分は単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

10

【0035】

第2の金属粒子の表面を有機物で被覆処理して有機物の保護膜を形成する方法は、特に限定されない。例えば、保護膜の構成成分である有機物を有機酸(例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸等)に溶解させた後、第2の金属粒子への有機物の保護膜形成を促進させる保護膜形成助剤である金属化合物(例えば、ギ酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅、シュウ酸銅、酢酸銅、水酸化銅、酸化第一銅、酸化第二銅、炭酸銅、リン酸銅、硫酸銅、ギ酸マンガン、塩化マンガン、シュウ酸マンガン、硫酸マンガン、酢酸亜鉛、臭化亜鉛、水素化亜鉛、塩化鉄、酸化鉄、ヨウ化銅、臭化銅、臭化銅等)を溶解させる。次に、純水を加えてからアルカリでpHを調整して保護膜形成用処理液を調製する。この処理液に第2の金属粒子を所定温度(例えば30~50)で所定時間(例えば、1~3時間)浸漬、攪拌させた後、第2の金属粒子を取り出して、水洗、乾燥することで、有機物で被覆された第2の金属粒子を作成する方法が挙げられる。

20

【0036】

また、第2の金属粒子に銀以外の金属種(例えば、銅)を使用する場合には、該金属種の表面に銀粉を被覆させた第2の金属粒子としてもよい。銀以外の金属種の第2の金属粒子表面を銀で被覆することにより、銀の第2の金属粒子を配合するよりも低コストで、銀の第2の金属粒子を配合した導電性材料と同様の特性を有する導電性材料、すなわち、金属接合の強度と導電性ともにより優れている導電性材料とすることができる。

【0037】

銀粉の被覆量は適宜選択可能であるが、その上限値は、第2の金属粒子100質量部に対して、コスト低減の点から30質量部が好ましく、20質量部が特に好ましい。一方、その下限値は、第2の金属粒子100質量部に対して、金属接合の強度と導電性を向上させる点から5質量部が好ましく、銀の特性を確実に発現させる点で10質量部が特に好ましい。

30

【0038】

上記した金属ナノ粒子と第2の金属粒子とを含有した金属粉中における金属ナノ粒子の配合割合の上限値は、ポイドの発生を抑える点から90質量%であり、確実に金属接合の強度を向上させる点から80質量%が好ましく、金属接合の強度と導電性をより向上させる点から30質量%が特に好ましい。また、金属粉中における金属ナノ粒子の配合割合の下限値は、第2の金属粒子を相互に接合する点から0.1質量%であり、導電性材料の低温焼結性を確実に向上させる点から0.5質量%が好ましく、金属接合の強度と導電性をより向上させる点から1質量%が特に好ましい。

40

【0039】

本発明では、必要に応じて、(C)分散媒を配合してもよい。分散媒を配合することで、導電性材料の粘度を調整して、例えばペースト状とすることで、導電性材料の塗工性を向上させることができる。また、溶媒は、低温焼結時に金属ナノ粒子が導電性材料ペースト中を移動する際の潤滑剤としても機能する。

【0040】

分散媒の例としては、デカン、テトラデカン、オクタデカン等の飽和または不飽和脂肪族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシ

50

レン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルピトール、ブチルカルピトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び上記グリコールエーテル類のエステル化物などのエステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシルジグリコール、テルピネオールなどのアルコール類、スクアランなど炭素数30以上の不飽和炭化水素類等を挙げることができる。

10

【0041】

これら分散媒は、室温で安定的に保存でき、さらに低温焼結時における蒸散を抑える点から、引火点が50以上かつ沸点が150以上の有機溶媒が好ましく、例えば、ヘキシルジグリコール、テルピネオールを挙げることができる。

【0042】

分散媒の配合量は、所望の粘度に応じて適宜配合可能であるが、金属ナノ粒子と第2の金属粒子を含有した金属粉100質量部に対して、例えば、1～300質量部であり、塗膜のひび割れを防止する点から20～200質量部が好ましい。導電性材料をペースト状にする場合、B型粘度計における粘度は、例えば、25において5Pa・s～400Pa・sであり、塗布の作業性の点から25において20Pa・s～300Pa・sが好ましく、スクリーン印刷またはディスペンサー等による塗布及び潤滑剤としての機能の点から、25において50Pa・s～200Pa・sが特に好ましい。また、これらの分散媒は単独で使用してもよく2種以上を混合して使用してもよい。

20

【0043】

導電性材料には、用途に応じて、適宜、慣用の添加剤を配合してもよい。添加剤としては、例えば、光沢付与剤、金属腐食防止剤、安定剤、流動性向上剤、分散安定化剤、増粘剤、粘度調整剤、保湿剤、チクソトロピー性賦与剤、消泡剤、殺菌剤、充填材などを挙げることができる。これらの添加剤は、単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

30

【0044】

次に、本発明の導電性材料の製造方法について説明する。導電性材料の製造方法は特に限定されず、例えば、金属ナノ粒子と第2の金属粒子を汎用の混合器にて混合することにより製造できる。また、導電性材料を所定の粘度に調整したい、例えばペースト状にしたい場合には、所定量の分散媒に、金属ナノ粒子と第2の金属粒子とを添加し分散させることにより得られる。

【0045】

次に、本発明の導電性材料の用途例及び使用方法例について説明する。本発明の導電性材料は、種々の用途に使用可能である。本発明の導電性材料は、金属ナノ粒子を含み、また、この金属ナノ粒子は、その構成成分の金属種の融点よりも低い温度（例えば、銀、銅の場合200程度）で焼結可能である、すなわち低温焼結性を有する。従って、本発明の導電性材料は金属ナノ粒子を含むことから低温焼結性を有するので、部品間を金属接合する材料、例えば、プリント配線板等の基板に電子部品を電気的かつ物理的に接合する導電性の接合材料や、導電性膜を形成する膜材料、例えば、プリント配線板等の基板に配線パターンを形成する配線材料としての用途がある。

40

【0046】

導電性の接合材料として使用する場合、例えば、基板上の電子部品を接合する位置に、本発明の導電性材料を塗布し、塗布した導電性材料膜の上に電子部品を載置後、焼成処理して、基板上に電子部品を接合する。導電性材料の塗布方法は、特に限定されず、例えば、スクリーン印刷法、ディスペンサー法、インクジェット法などが挙げられる。導電性材

50

料の塗布量は、適宜選択可能であり、例えば、1～20 μmの厚さにて塗布する。焼成温度は、金属ナノ粒子が相互に融着して低温焼結する温度であれば、特に限定されず、例えば、金属ナノ粒子が銅または銀の場合、180～230 であり、好ましくは190～210 である。また、焼成時間は、適宜選択可能であり、例えば、5～120分である。使用する基板の材質は、特に限定されず、ガラス類、金属酸化物等の無機材料に加えて、本発明の導電性材料は低温焼結性を有するので、無機材料に比べて耐熱性の劣るポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、スチレン系樹脂、フッ素樹脂などの有機材料も使用できる。

【0047】

また、導電性の配線材料として使用する場合、例えば、基板上に、導電性材料にて所望の配線パターンを描画し、描画された配線パターンを焼成処理して、基板上に焼結した配線パターンを形成する。導電性材料の塗布方法は、配線パターンの形成可能な塗布方法であれば特に限定されず、例えば、スクリーン印刷法、インクジェット法などが挙げられる。なお、導電性材料の塗布量、焼成条件、使用可能な基板の材質は、上記した導電性の接合材料として使用する場合と同様に適宜選択可能である。この使用方法例は、金属粉に金属ナノ粒子が配合されていることを利用して、微細な配線パターンの形成にも適用することができる。

10

【実施例】

【0048】

次に、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施例の態様に限定されるものではない。

20

【0049】

実施例1～11、比較例1～3

以下に、本発明の導電性材料を導電性の接合材料、導電性の配線材料として使用した実施例を説明する。

【0050】

(1) 導電性材料の配合成分について

(A) 金属ナノ粒子

・市販の銀ナノ粒子「TIV A01」(DOWAエレクトロニクス(株)製)を用いた。このナノ粒子は平均一次粒子径が20nmの粉末であり、5質量%のヘキサン酸で被覆されている。

30

(B) 第2の金属粒子

- ・銀粒子1：球状、平均一次粒子径3.5 μm、被覆なし
- ・銀粒子2：球状、平均一次粒子径3.5 μm、イミダゾール誘導体被覆品
- ・銅粒子1：球状、平均一次粒子径3.0 μm、被覆なし
- ・銅粒子2：球状、平均一次粒子径3.0 μm、イミダゾール誘導体被覆品
- ・銅粒子3：球状、平均一次粒子径3.0 μm、銀コート品

【0051】

上記イミダゾール誘導体として、2-フェニル-4-(2-メトキシ)フェニルイミダゾールを使用した。また、熱重量分析法(TG DTA法)により測定した結果、銀粒子2と銅粒子2は、いずれも、3質量%のイミダゾール誘導体被覆量であった。銅粒子3である銀コート品は、福田金属箔粉工業(株)製の「AgコートCu HWQ5 μm」、銀被覆量は10質量%である。

40

【0052】

上記イミダゾール誘導体で被覆した第2の金属粒子(銀粒子2、銅粒子2)の製造は、以下の通りに実施した。まず、2-フェニル-4-(2-メトキシ)フェニルイミダゾール0.3gを、酢酸10gに溶解させた後、臭化亜鉛0.05gを溶解させ、全量を純水で100gにした。次いで、17%アンモニア水にてpH4に調整し、被覆形成可能な処理液を調製した。次いで、前記処理液に、第2の金属粒子10gを40 で2時間、浸漬、攪拌した後、処理液から第2の金属粒子を取り出して、水洗、乾燥することで、イミダゾ

50

ール誘導体で被覆された第2の金属粒子を製造した。

【0053】

(2) 導電性の接合材料、導電性の配線材料として使用する導電性材料の調製方法

金属ナノ粒子と、銀粒子1、2、銅粒子1～3のいずれかと、粘度調整用の分散媒とを加え、乳棒を用いて5分間混合することで導電性材料のペーストを調製した。

【0054】

前記導電性材料の調製方法を用いて、下記表1に示す金属ナノ粒子と第2の金属粒子の各成分を下記表1に示す配合割合にて配合することで、実施例1～11及び比較例1～3の導電性材料のペーストを調製した。実施例1～11、比較例1～3ともに、分散媒の配合量は、金属ナノ粒子と第2の金属粒子からなる金属粉100質量部に対して20質量部とした。また、分散媒には、ターピネオールC（日本テルペン（株）製、
、
、

テルピネオール混合物）を使用した。なお、下記表1に示す金属ナノ粒子と第2の金属粒子の配合量は質量%を表す。

【0055】

【表 1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | |
|-----|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-----|
| 金属粉 | (A)金属ナノ粒子 | 1 | 30 | 20 | 80 | 10 | 90 | 50 | 50 | 20 | 99 | 0.1 | 30 | 30 | 30 |
| | | 2 | 70 | 80 | 80 | 90 | 99 | 99.9 | 70 | | | | | 100 | |
| | (B)第2の金属粒子 | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| | | 2 | | | | | | | | | | | | | |
| | | 3 | | | | | | | | | | | | | |
| | 合計 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

(3) 性能評価

(一) チップ部品のせん断強度

表面にNi/Auめっきが施された銅基板上に、上記のように調製した導電性材料のペーストを150 μm tのメタルマスクを用いてメタルスキージで印刷し、2 mm × 2 mmのNi/Auめっき銅チップを銅基板の印刷膜上に10個載置した。そして、200、60分間のオープン加熱にて、銅基板上に載置したNi/Auめっき銅チップを接合して試験片を作製した。この試験片について、引張り試験機（SHIMADZU（株）製EZ-L）を用いて、5 mm/minの条件でNi/Auめっき銅チップのせん断強度を測定した。なお、測定結果は、せん断強度を測定した10個のNi/Auめっき銅チップの平均値である。

【0057】

10

(二) 体積抵抗

スライドガラス上に、上記のように調製した導電性材料のペーストをスクリーン印刷で長さ5 cm × 幅1 cmで塗布し、200、60分間のオープン加熱にて、塗膜を焼成後、膜厚を測定し、岩通計測（株）製マイクロメーターを用いて抵抗値を測定することにより、体積抵抗（比抵抗）値を算出した。

【0058】

実施例1～11、比較例1～3の評価結果を下記表2に示す。

【0059】

【 表 2 】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| 体積抵抗(比抵抗)[$\mu\Omega \cdot \text{cm}$] | 4 | 4 | 4 | 8 | 10 | 6 | 8 | 5 | 9 | 6 | 6 | 20 | 50 | 未接合 |
| チップ部品のせん断強度[N] | 28 | 30 | 24 | 15 | 8 | 20 | 16 | 45 | 10 | 35 | 18 | 3 | 測定不可 | 未接合 |

10

20

30

40

【 0 0 6 0 】

50

表2のチップ部品のせん断強度について、「測定不可」とは、Ni/Auめっき銅チップを銅基板上に接合できなかったために、チップ部品のせん断強度を測定できなかったことを意味する。

【0061】

表2に示すように、導電性材料として、金属ナノ粒子と第2の金属粒子と配合した金属粉を用いると、金属ナノ粒子または第2の金属粒子を配合したものと比較して、チップ部品のせん断強度が向上して、機械的強度に優れた金属接合が得られた。実施例1と実施例8、実施例9と実施例10との対比から、第2の金属粒子をイミダゾール誘導体で被覆することにより、さらにチップ部品のせん断強度が向上した。実施例9と実施例11から、銅粒子の表面を銀でコートすることにより、チップ部品のせん断強度がさらに向上して、銀粒子を配合した場合と同程度近くまで金属接合部の機械的強度が得られた。また、金属ナノ粒子の配合量を1～30質量%とすることで、チップ部品のせん断強度がより一層向上した。

10

【0062】

表2に示すように、導電性材料として、金属ナノ粒子と第2の金属粒子と配合した金属粉を用いると、金属ナノ粒子または第2の金属粒子を配合したものと比較して、体積抵抗が低減して、導通性に優れた配線パターンが形成できた。実施例1と実施例8、実施例9と実施例10との対比から、第2の金属粒子をイミダゾール誘導体で被覆しても体積抵抗は損なわれなかった。実施例9と実施例11から、銅粒子の表面を銀でコートすることにより、体積抵抗がさらに低減して、銀粒子を配合した場合と同程度近くまで配線パターンの導通性が得られた。また、金属ナノ粒子の配合量を1～30質量%とすることで、配線パターンの導通性がより一層向上した。

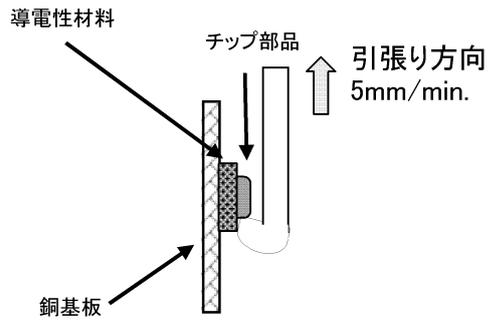
20

【産業上の利用可能性】

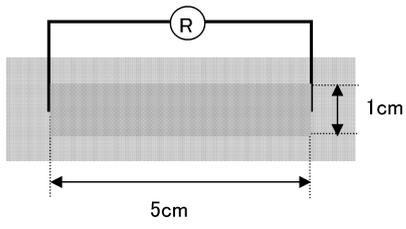
【0063】

本発明の導電性材料は、金属ナノ粒子及び第2の金属粒子の融点よりも低温の熱処理で基板と電子部品を電氣的に接合でき、また前記低温の熱処理で基板上に配線パターンを形成できるので、特に、プリント配線板上に電子部品を実装する分野で利用価値が高い。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

| | | | | | |
|-------------|-------|-----------|---------|-------|---------|
| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
| H 0 5 K | 3/12 | (2006.01) | H 0 5 K | 1/09 | A |
| B 2 2 F | 1/00 | (2006.01) | H 0 5 K | 1/09 | D |
| B 2 2 F | 1/02 | (2006.01) | H 0 5 K | 3/12 | 6 1 0 B |
| B 8 2 Y | 30/00 | (2011.01) | B 2 2 F | 1/00 | K |
| | | | B 2 2 F | 1/02 | A |
| | | | B 2 2 F | 1/02 | B |
| | | | B 2 2 F | 1/00 | J |
| | | | B 8 2 Y | 30/00 | |

- (72)発明者 齋藤 彰一
埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 株式会社タムラ製作所入間事業所内
- (72)発明者 成瀬 章一郎
埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 株式会社タムラ製作所入間事業所内
- (72)発明者 原嶋 啓太
埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 株式会社タムラ製作所入間事業所内
- (72)発明者 廣瀬 正人
埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 株式会社タムラ製作所入間事業所内

審査官 森井 隆信

- (56)参考文献 国際公開第2006/126564(WO, A1)
国際公開第2009/152388(WO, A1)
特開2008-091250(JP, A)
特開平08-218006(JP, A)
特開2010-129455(JP, A)
特開2010-083844(JP, A)
国際公開第2011/055887(WO, A1)
特許第5323996(JP, B2)
国際公開第2012/070262(WO, A1)
特開2007-035353(JP, A)
特開平04-065011(JP, A)
特開2010-120089(JP, A)
特開2010-044967(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 B 1 / 2 2
H 0 1 B 1 / 0 0
H 0 1 B 1 / 0 2
H 0 1 B 1 3 / 0 0
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)