

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6257356号
(P6257356)

(45) 発行日 平成30年1月10日(2018.1.10)

(24) 登録日 平成29年12月15日(2017.12.15)

(51) Int.Cl.		F 1	
C09J	9/02	(2006.01)	C09J 9/02
C09J	11/04	(2006.01)	C09J 11/04
C09J	11/06	(2006.01)	C09J 11/06
C09J	201/00	(2006.01)	C09J 201/00
H01B	1/22	(2006.01)	H01B 1/22
D			
請求項の数 8 (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2014-18243 (P2014-18243)
 (22) 出願日 平成26年2月3日(2014.2.3)
 (65) 公開番号 特開2015-145455 (P2015-145455A)
 (43) 公開日 平成27年8月13日(2015.8.13)
 審査請求日 平成29年1月25日(2017.1.25)

(73) 特許権者 591252862
 ナミックス株式会社
 新潟県新潟市北区濁川3993番地
 (74) 代理人 100148219
 弁理士 渡會 祐介
 (72) 発明者 山口 喬
 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内
 (72) 発明者 水村 宜司
 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内
 審査官 榑引 智子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性接着剤、半導体装置および導電性接着剤の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) X線光電子分光法の深さ方向分析で測定する表面酸化膜の厚さが、20nm以上40nm以下であるAgSn合金粉末、(B) 8-キノリノール、および(C) 熱硬化性樹脂を含むことを特徴とする、導電性接着剤。

【請求項2】

(A) 成分の表面酸化膜が、AgとSnとOからなる、請求項1記載の導電性接着剤。

【請求項3】

(A) 成分の少なくとも一部が鱗片状である、請求項1または2記載の導電性接着剤。

【請求項4】

さらに、(D) インジウム粉末を含む、請求項1～3のいずれか1項記載の導電性接着剤。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項記載の導電性接着剤の硬化物を含む、半導体装置。

【請求項6】

(A) ガスアトマイズ法または水アトマイズ法で形成されたX線光電子分光法の深さ方向分析で測定する表面酸化膜の厚さが、20nm以上40nm以下であるAgSn合金粉末、(B) 8-キノリノール、および(C) 熱硬化性樹脂を混合することを特徴とする、導電性接着剤の製造方法。

【請求項7】

(A)成分として、ガスアトマイズ法または水アトマイズ法で形成した後、鱗片化されたX線光電子分光法の深さ方向分析で測定する表面酸化膜の厚さが、20nm以上40nm以下であるAgSn合金粉末を用いる、請求項6記載の導電性接着剤の製造方法。

【請求項8】

(A)成分として、ガスアトマイズ法または水アトマイズ法で形成した後、さらに酸化された、X線光電子分光法の深さ方向分析で測定する表面酸化膜の厚さが、20nm以上40nm以下であるAgSn合金粉末を用いる、請求項6または7記載の導電性接着剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、導電性接着剤、この導電性接着剤の硬化物を含む半導体装置、および導電性接着剤の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

抵抗器やコンデンサー等の部品を、基板に電氣的に接着するハンダの代替品として、導電性接着剤が使用されている。従来、導電性接着剤には、Ag粉末と熱硬化性樹脂を含むものが使用されていた。

【0003】

このAg粉末と熱硬化性樹脂を含む導電性接着剤には、配線間に電圧を印加したときのマイグレーションという問題がある。このマイグレーションの抑制を目的として、Ag粉末をAgSn合金粉末に置き換えた導電性接着剤が検討されている。

20

【0004】

しかし、AgSn合金粉末と熱硬化性樹脂を含む導電性接着剤には、電気抵抗値が低い、という新たな問題が発生してしまう。この問題を解決するために、AgSn合金を含む導電性粒子と、ヒドロキシキノリン類等の添加剤と、樹脂を含む導電性接着剤が知られている(特許文献1)。

【0005】

しかしながら、AgSn合金粉末と、ヒドロキシキノリン類である8-キノリノールと、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を含む導電性接着剤を作製すると、導電性接着剤のポットライフが短くなってしまふ、という問題がある。この導電性接着剤のポットライフが短くなってしまふ原因は、8-キノリノールの反応性が高いため、8-キノリノールとAgSn合金粉末のSnとが錯体を形成し、この8-キノリノールとSnの錯体の触媒効果が熱硬化性樹脂の硬化を促進するため、導電性接着剤のポットライフが短くなってしまふからである、と考えられる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2006-225426号

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、ポットライフが長く、硬化後に電気抵抗が低い導電性接着剤を提供することを目的とする。本発明者らは鋭意研究を行い、AgSn合金粉末の表面に、特定の厚さの酸化膜が存在することにより、8-キノリノールとAgSn合金粉末のSnとの錯体形成を抑制し、導電性接着剤のポットライフを長くすることができ、かつ硬化後の電気抵抗が低い導電性接着剤を提供することができることを見出した。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、以下の構成を有することによって上記問題を解決した導電性接着剤、この導

50

電性接着剤の硬化物を含む半導体装置、および導電性接着剤の製造方法に関する。

〔 1 〕 (A) X線光電子分光法の深さ方向分析で測定する表面酸化膜の厚さが、20 nm以上40 nm以下であるAgSn合金粉末、(B) 8 - キノリノール、および(C) 熱硬化性樹脂を含むことを特徴とする、導電性接着剤。

〔 2 〕 (A) 成分の表面酸化膜が、AgとSnとOからなる、上記〔 1 〕記載の導電性接着剤。

〔 3 〕 (A) 成分の少なくとも一部が鱗片状である、上記〔 1 〕または〔 2 〕記載の導電性接着剤。

〔 4 〕 さらに、(D) インジウム粉末を含む、上記〔 1 〕 ~ 〔 3 〕 のいずれか記載の導電性接着剤。

〔 5 〕 上記〔 1 〕 ~ 〔 4 〕 のいずれか記載の導電性接着剤の硬化物を含む、半導体装置。

〔 6 〕 (A) ガスアトマイズ法または水アトマイズ法で形成されたX線光電子分光法の深さ方向分析で測定する表面酸化膜の厚さが、20 nm以上40 nm以下であるAgSn合金粉末、(B) 8 - キノリノール、および(C) 熱硬化性樹脂を混合することを特徴とする、導電性接着剤の製造方法。

〔 7 〕 (A) 成分として、ガスアトマイズ法または水アトマイズ法で形成した後、鱗片化されたX線光電子分光法の深さ方向分析で測定する表面酸化膜の厚さが、20 nm以上40 nm以下であるAgSn合金粉末を用いる、上記〔 6 〕記載の導電性接着剤の製造方法。

〔 8 〕 (A) 成分として、ガスアトマイズ法または水アトマイズ法で形成した後、さらに酸化された、X線光電子分光法の深さ方向分析で測定する表面酸化膜の厚さが、20 nm以上40 nm以下であるAgSn合金粉末を用いる、上記〔 6 〕または〔 7 〕記載の導電性接着剤の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明〔 1 〕によれば、ポットライフが長く、硬化後に電気抵抗が低い導電性接着剤を提供することができる。

【 0 0 1 0 】

本発明〔 5 〕によれば、低抵抗な導電性接着剤で接着された半導体装置を提供することができる。

【 0 0 1 1 】

本発明〔 6 〕によれば、ポットライフが長く、硬化後に低抵抗な導電性接着剤を簡便に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】実施例で使用したAgSn合金粉末³⁾のX線光電子分光法の深さ方向分析結果である。

【図 2】(A) 成分の含有量を変化させたときの接続抵抗値の変化を示す図である。

【図 3】(B) 成分の含有量を変化させたときの接続抵抗値の変化を示す図である。

【図 4】(B) 成分の含有量を変化させたときの接着強度の変化を示す図である。

【図 5】AgSn合金粉末を酸化したときの処理時間と酸化膜の厚さとの関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

〔導電性接着剤〕

本発明の導電性接着剤は、(A) X線光電子分光法の深さ方向分析で測定する表面酸化膜の厚さが、20 nm以上40 nm以下であるAgSn合金粉末、(B) 8 - キノリノール、および(C) 熱硬化性樹脂を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

(A) AgSn合金粉末は、X線光電子分光法の深さ方向分析で測定する表面酸化膜の

10

20

30

40

50

厚さが、20 nm以上40 nm以下である。AgSn合金粉末の酸化膜の平均厚みが、20 nm未満では、酸化膜が薄い部分などで保管中に酸化膜が除去されてしまい、Snと8-キノリノールが反応して錯体を形成し、導電性接着剤のポットライフが短くなってしまふ。一方、AgSn合金粉末の酸化膜の平均厚みが40 nmを超えると、常温での保存安定性は良好になり、導電性接着剤のポットライフが長くなるが、導電性接着剤の加熱時に表面の酸化膜が十分に除去できず、硬化後の導電性接着剤に十分な電気伝導性が得られなくなってしまう。ここで、AgSn合金粉末の酸化膜厚の測定には、走査型X線光電子分光分析装置(XPS、ULBAC-PHI製、装置名称:Quanter SXM)を使用し、X線源として単色化Al/K線を使用する。試料のスパッタリングレートは、SiO₂換算で16.52 nm/minとし、得られた深さ方向に対する元素分布スペクトルから酸素濃度が9%超となる時の深さを酸化膜厚と定義する。これは、集束イオンビーム(FIB)によって直接観察できた後述する比較例2のAgSn合金粉末の酸化膜の膜厚が45 nmであり、同試料をXPSで測定したとき、45 nmまでスパッタリングした際の酸素濃度が9%であり、酸素濃度9%以下がAgSn合金粉末の内部酸素量であるためである。

10

【0015】

(A) AgSn合金粉末は、硬化後の導電性接着剤の耐マイグレーション性と接続抵抗値の観点からAgとSnの合計100質量部に対して、Agが60~70質量部であると好ましい。また、AgSn合金粉末の平均粒径は、塗布作業性の観点から、1~20 μmであると好ましく、2~10 μmであるとより好ましい。ここで、平均粒径は、レーザー

20

【0016】

(A) AgSn合金粉末の表面酸化膜は、AgとSnとOからなると好ましい。図1に、後述する実施例で使用したAgSn合金粉末³⁾のX線光電子分光法の深さ方向分析結果を示す。図1において酸素濃度が9%を超える、スパッタ時間(Sputter Time)が0~1.3分の範囲で、AgとSnとOが存在しており、この範囲が表面酸化膜である。

【0017】

(A) AgSn合金粉末は、導電性接着剤がディスペンサーで塗布されるときの子キノ性の観点から、少なくとも一部が鱗片状であると好ましい。(A)成分は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

30

【0018】

(B) 8-キノリノールは、AgSn合金粉末表面および被着物のSnメッキ電極の酸化膜を除去し、硬化後の導電性接着剤とSnメッキ電極との接続抵抗値を小さくする。しかし、8-キノリノールは、反応性が高いため、(A) AgSn合金粉末のSnと錯体を形成し、このSn錯体の触媒効果が熱硬化性樹脂(エポキシ樹脂等)の硬化を促進してしまう。本発明では、(A) AgSn合金粉末の表面を酸化しているため、Sn錯体の形成を抑制できる。この結果、導電性接着剤のポットライフを長くできる。

【0019】

(C) 熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂を用いるのが好ましい。エポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、硬化して樹脂状になるエポキシ化合物であれば、特に、限定されない。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、3官能エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、エーテル系又はポリエーテル系エポキシ樹脂、オキシラン環含有ポリブタジエン、シリコンエポキシコポリマー樹脂等が挙げられる。また、これらの樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

40

【0020】

熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合の硬化剤としては、フェノール樹脂、酸無水物、又は、アミン系化合物等を用いることができる。

50

【 0 0 2 1 】

フェノール樹脂としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトール変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、p キシレン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、p キシレン変性フェノール樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、導電性接着剤に通常用いられるものであればよい。エポキシ樹脂中のエポキシ基：1当量当たり、フェノール樹脂中のOH当量が、0.1～1.0当量となることが好ましく、0.2～0.6当量となることがより好ましい。

【 0 0 2 2 】

酸無水物としては、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、アルキル化テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、無水メチルハイミック酸、無水ドデセニルコハク酸、無水メチルナジック酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。エポキシ樹脂と酸無水化物の配合割合は、エポキシ樹脂中のエポキシ基：1当量当たり、酸無水化物の当量が0.1～1.0当量となることが好ましい。

10

【 0 0 2 3 】

アミン系化合物としては、脂肪族ポリアミン、芳香族アミン、及び、ポリアミノアミド、ポリアミノイミド、ポリアミノエステル、ポリアミノ尿素等の変性ポリアミンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。エポキシ樹脂とアミン系化合物の配合割合は、エポキシ樹脂中のエポキシ基：1当量当たり、アミン系化合物の当量が0.1～1.0当量となることが好ましく、0.2～0.7当量となることがより好ましい。さらに、第三級アミン系、イミダゾール系、ヒドラジド系、ジシアンジアミド系、メラミン系の化合物を用いることができる。また、これらの硬化剤は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

20

【 0 0 2 4 】

熱硬化性樹脂は、さらに、硬化触媒を含むと、導電性接着剤の硬化速度の観点から好ましい。硬化性触媒としては、第三級アミン系、イミダゾール系、ヒドラジド系、ジシアンジアミド系のものが挙げられる。また、硬化触媒は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【 0 0 2 5 】

(A)成分は、導電性接着剤：100質量部に対して、75～88質量部であると好ましい。図2に、(A)成分の含有量を変化させたときの接続抵抗値の変化を示す。図2では、導電性接着剤から反応性希釈剤を除いた組成物100質量%に対して、(B)成分を、2.70質量%にし、(A)成分は、表面酸化膜の厚さが21.5nmのAgSn合金粉末(Ag：65質量%、Sn：35質量%)を図2に示す質量%にした。具体的な組成は、図2のAgSn合金粉末が約83質量%(図2で左から3つめのプロット)である場合が、後述する実施例2である。図2の(A)AgSn合金粉末が約83質量%以外の場合は、(A)AgSn合金粉末を図2に示す質量%にし、(A)成分以外の成分は、実施例2での(B)成分、(C)成分、(D)成分および添加剤の割合を保ったまま、導電性接着剤中での含有量を変化させた。接続抵抗値の測定方法は、後述する。図2からわかるように、(A)成分の含有量による接続抵抗値には、大きな変化はみられない。これは、還元剤である(B)成分の8-キノリノールは、被着部品のSnメッキ電極に対して還元効果を発揮すると同時に、(A)成分のAgSn合金粉末に対しても還元効果を発揮するため、AgSn合金粉末の配合量を増やすと、被着部品への単位面積あたりの還元効果が薄れる等の理由で、粉末含有量の変化によるメリットとデメリットとが相殺されるためである、と考えられる。

30

40

【 0 0 2 6 】

(B)成分は、導電性接着剤：100質量部に対して、1.5～3.9質量部であると好ましく、2.0～3.0質量部であると、より好ましい。1.5質量部未満では、AgSn合金粉末の酸化膜を十分に除去することができず、硬化後の導電性接着剤の接続抵抗

50

値が高くなる場合があり、3.9質量部を超えると、導電性接着剤に含有される樹脂の濃度が減少するため、硬化後の導電性接着剤の硬度が不足する場合があり、また、(B)成分が、導電性接着剤の硬化工程で揮発するため、ボイドが発生する場合がある。図3に、(B)成分の含有量を変化させたときの接続抵抗値の変化を示す。図3では、導電性接着剤から反応性希釈剤を除いた組成物100質量%に対して、(A)成分として、表面酸化膜の厚さが21.5nmのAgSn合金粉末(Ag:65質量%、Sn:35質量%)を83質量%とし、(B)成分は、図3に示す質量%とした。具体的な組成は、図3の(B)8-キノリノールが2.7質量%である場合(図3で左から4つめのプロット)が、後述する実施例2である。図3の(B)8-キノリノールが2.7質量%以外の場合は、(B)8-キノリノールを図3に示す質量%にし、(B)成分以外の成分は、実施例2での(A)成分、(C)成分、(D)成分および添加剤の割合を保ったまま、導電性接着剤中の含有量を変化させた。図3からわかるように、(B)成分の8-キノリノールが増加すると、接続抵抗値が減少する。接続抵抗値は、25m以下であると好ましいため、図3から(B)成分の8-キノリノールは、1.5質量%以上であると、接続抵抗値の観点から好ましい。図3では、(B)成分の8-キノリノールは、1.5質量%のとき、接続抵抗値が21mと低い。次に、図4に、(B)成分の含有量を変化させたときの接着強度の変化を示す。図4では、導電性接着剤から反応性希釈剤を除いた組成物100質量%に対して、(A)成分として表面酸化膜の厚さが21.5nmのAgSn合金粉末(Ag:65質量%、Sn:35質量%)を、83質量%にし、(B)成分は、図4に示す質量%とした。図3と同様に、具体的な組成は、図4の(B)8-キノリノールが2.7質量%である場合(図4で左から4つめのプロット)が、後述する実施例2である。図4の(B)8-キノリノールが2.7質量%以外の場合は、(B)8-キノリノールを図4に示す質量%にし、(B)成分以外の成分は、実施例2での(A)成分、(C)成分、(D)成分および添加剤の割合を保ったまま、導電性接着剤中の含有量を変化させた。図4では、(B)成分の8-キノリノールが、1.5質量%のとき、接着硬度が25N;3質量%のとき、接着硬度が17N;3.6質量%のとき、接着硬度が13N;3.9質量%のとき、接着硬度が11N;4.5質量%のとき、接着硬度が8Nである。接着強度の測定方法は、後述する。接着強度は、10N以上であると好ましいので、図4から、(B)成分の8-キノリノールは、3.9質量%以下であると好ましいことがわかる。

【0027】

導電性接着剤は、さらに、(D)インジウム粉末を含むと好ましい。(D)成分は、導電性接着剤の硬化時に溶融するため、硬化後の導電性接着剤の電気抵抗を安定化させることができる。(D)成分の平均粒径は、塗布作業性の観点から、45μm以下であると好ましい。

【0028】

(D)成分は、導電性接着剤:100質量部に対して、2~8質量部であると好ましく、3~5質量部であるとより好ましい。

【0029】

導電性接着剤は、本発明の目的を損なわない範囲で、更に必要に応じ、作業性改善を目的とした微粉シリカ、分散剤、柔軟性付与を目的としたアクリロニトリルゴム等のエラストマー、密着性付与を目的としたシランカップリング剤、低粘度化を目的とした反応性希釈剤等を含有することができる。

【0030】

本発明の導電性接着剤は、ディスプレイ用途、スクリーン印刷用途等、様々な分野で好適に用いることができるため、非常に有用である。

【0031】

〔半導体装置〕

本発明の半導体装置は、上記導電性接着剤の硬化物を含む。上記導電性接着剤は、従来品と比べポットライフが長いので、部品と基板の接着工程での作業性が安定する。また、部品と基板の接着工程の作業時間を延長することができる。すなわち、導電性接着剤の可

10

20

30

40

50

使時間が延び、導電性接着剤のシリンジ交換回数を減少できるため、生産性が向上する。被着体である部品や基板の電極としては、Snメッキ電極、Niメッキ電極、貴金属電極が挙げられる。部品としては、抵抗器、コンデンサー、ICチップ等が挙げられる。

【0032】

〔導電性接着剤の製造方法〕

本発明の導電性接着剤の製造方法は、(A)ガスアトマイズ法または水アトマイズ法で形成されたX線光電子分光法の深さ方向分析で測定する表面酸化膜の厚さが、20nm以上40nm以下であるAgSn合金粉末、(B)8-キノリノール、および(C)熱硬化性樹脂を混合することを特徴とする。

【0033】

(A)表面酸化膜の厚さが、20nm以上40nm以下であるAgSn合金粉末は、ガスアトマイズ法または水アトマイズ法で形成することができる。ガスアトマイズ法で使用されるガスとしては、アルゴンガスまたは窒素ガスが挙げられる。ガスアトマイズ法で形成されるAgSn合金粉末は、球状であり、水アトマイズ法で形成されるAgSn合金粉末は、不定形である。

【0034】

ガスアトマイズ法で形成されたAgSn合金粉末は、酸化処理することにより、20nm以上40nm以下の表面酸化膜を形成することができる。酸化処理の条件の一例は、温度：85、湿度：85%RHであり、この条件でAgSn合金粉末(Ag：65質量%、Sn：35質量%)を酸化したときの処理時間と酸化膜の厚さとの関係を、図5に示す。図5は、ガスアトマイズ法で形成されたAgSn合金粉末の酸化処理が0、2、48、96時間での酸化膜の厚さを示しており、各処理時間での酸化膜の厚さは、8.3、33.0、38.0、44.6nmであった。ここで、酸化処理時間が0時間での酸化膜の厚さ：8.3nmは、自然酸化膜の厚さである、と考えられる。また、図5には、水アトマイズ法で形成されたAgSn合金粉末の酸化膜の厚さを示しており、水アトマイズ法で形成されたAgSn合金粉末の酸化膜の厚さは、21.5nmであった。よって、水アトマイズ法で形成されたAgSn合金粉末は、そのままでも使用可能であるが、場合により付加的な酸化処理により、20nm以上40nm以下の表面酸化膜を形成することができる。

【0035】

ガスアトマイズ法または水アトマイズ法で形成されたAgSn合金粉末は、鱗片化されていると、好ましい。AgSn合金粉末を鱗片化する方法としては、ピーズミル、ポットミル等が挙げられる。

【0036】

ガスアトマイズ法または水アトマイズ法で形成されたAgSn合金粉末は、鱗片化された後、さらに酸化されていると、表面酸化膜の膜厚の観点から、より好ましい。

【0037】

本発明の導電性接着剤は、例えば、(A)成分～(C)成分およびその他の添加剤等を同時にまたは別々に、必要により加熱処理を加えながら、攪拌、熔融、混合、分散させることにより得ることができる。これらの混合、攪拌、分散等の装置としては、特に限定されるものではないが、攪拌、加熱装置を備えたライカイ機、3本ロールミル、ボールミル、プラネタリーミキサー、ピーズミル等を使用することができる。また、これら装置を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0038】

導電性接着剤を塗布する方法は、特に限定されず、ディスペンサーディスペンス、印刷、ポッピング、スプレー、スピンコート等の当業者に公知の方法で行うことができる。

【0039】

導電性接着剤の硬化条件の一例は、120～180 で、10～60分間である。

【0040】

次に、硬化後の導電性接着剤の接続抵抗値の測定方法を説明する。搭載部品として32

10

20

30

40

50

16サイズのSnメッキ積層コンデンサーを、基板としてAg焼成厚膜を用い、本発明の導電性接着剤で接合し、150 × 30分で硬化させたものを試験片とする。作製した試験片を4端子法で測定し(n = 16)、その平均値が10m以下のものを合格とする。

【0041】

硬化後の導電性接着剤の接着強度(ダイシエ強度)の測定方法を説明する。3216サイズのSnメッキ積層コンデンサーを、基板としてAg焼成厚膜を用い、本発明の導電性接着剤で接合し、150 × 30分で硬化させたものを試験片とする。硬化後、アイコーエンジニアリング製強度試験機(型番: Model 1605HTP)を用いて、室温(25)で測定したダイシエ強度値である。

【実施例】

【0042】

本発明について、実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、部、%はことわりのない限り、質量部、質量%を示す。

得られたAgSn合金粉末の酸化膜厚の測定には、走査型X線光電子分光分析装置(XPS、ULBAC-PHI製、装置名称: Quanter SXM)を使用し、X線源として単色化Al/K線を使用した。試料のスputタリングレートは、SiO₂換算で16.52nm/minとし、得られた深さ方向に対する元素分布スペクトルから酸素濃度が9%超となるときの深さを酸化膜厚と定義した。これは、FIBによって直接観察できた比較例2のAgSn合金粉末の酸化膜の膜厚が45nmであり、同試料をXPSで測定したとき、45nmまでスputタリングした際の酸素濃度が9%であり、酸素濃度9%以下がAgSn合金粉末の内部酸素量であるためである。図1に、実施例で使用したAgSn合金粉末³⁾のX線光電子分光法の深さ方向分析結果を示す。図1において酸素濃度が9%を超える、スputタ時間(Sputter Time)が0~1.3分の範囲(深さ: 0~21.5nmに相当する)で、AgとSnとOが存在しており、この範囲が表面酸化膜である。

【0043】

〔AgSn合金粉末の作製〕

(A) AgSn合金粉末¹⁾

ガスアトマイズ法により得たAgSn合金粉末(Ag: 65質量%、Sn: 35質量%、平均粒径: 5~10μmの球状粉)を、温度: 85、湿度: 85%RHの大気雰囲気下で2時間処理して、厚さ: 33nmの表面酸化膜を有するAgSn合金粉末を得た。

【0044】

(A) AgSn合金粉末²⁾

ガスアトマイズ法により得たAgSn合金粉末(Ag: 65質量%、Sn: 35質量%、平均粒径: 5~10μmの球状粉)を、温度: 85、湿度: 85%RHの大気雰囲気下で48時間処理して、厚さ: 38nmの表面酸化膜を有するAgSn合金粉末を得た。

【0045】

(A) AgSn合金粉末³⁾

水アトマイズ法により、厚さ: 21.5nmの表面酸化膜を有するAgSn合金粉末(Ag: 65質量%、Sn: 35質量%、平均粒径: 2~5μmの不定形粉)を得た。

【0046】

(A) AgSn合金粉末⁴⁾

水アトマイズ法により、厚さ: 21.5nmの表面酸化膜を有するAgSn合金粉末(Ag: 65質量%、Sn: 35質量%、平均粒径: 2~5μmの不定形粉)に、ピーズミルを用いて、鱗片加工を行い、AgSn合金粉末(平均粒径: 2~7μmの鱗片状粉)を得た。

【0047】

(A) AgSn合金粉末⁵⁾

ガスアトマイズ法により得たAgSn合金粉末(Ag: 65質量%、Sn: 35質量%、平均粒径: 5~10μmの球状粉)をそのまま用いた。AgSn合金粉末の表面酸化膜

10

20

30

40

50

の厚さは、8 nmであった。

【0048】

(A) Ag Sn合金粉末⁶⁾

ガスアトマイズ法により得たAg Sn合金粉末(Ag: 65質量%、Sn: 35質量%、平均粒径: 5~10 μmの球状粉)を、温度: 85、湿度: 85%RHの大気雰囲気下で96時間処理して、厚さ: 45 nmの表面酸化膜を有するAg Sn合金粉末を得た。

【0049】

〔導電性接着剤の作製〕

表1に示す割合で、(B)8-キノリノール、(C)熱硬化性樹脂、および添加剤を混合し、3本ロールにより、大粒径が10 μm以下となるまで分散し(JIS-K5600-2-5を適用)、樹脂混合物を得た。作製した樹脂混合物と(A)Ag Sn合金粉末、(D)In粉末を混合し、遊星式ミキサーで均一に攪拌した。分散後、反応性希釈剤(ダイセル製、品名: セロキサイド3000)で粘度調整し、適切な粘度の導電性接着剤を得た。導電性接着剤を、真空状態にして、導電性接着剤内部の気泡を除去した。

10

【0050】

〔導電性接着剤の評価〕

導電性接着剤の粘度を測定した。まず、得られた導電性接着剤を、DV-1型粘度計/14号スピンドルを用いて、25、1 rpmで1分間回転させたときの粘度(表1には、1 rpmでの粘度と記載した)を測定した。次に、導電性接着剤を、DV-1型粘度計/14号スピンドルを用いて、25、10 rpmで1分間回転させたときの粘度(表1には、10 rpmでの粘度と記載した)を測定した。得られた(1 rpmでの粘度)/10 rpmでの粘度)からTI(チキソトロピック指数、表1には、TI[1 rpm/10 rpm])と記載した)を求めた。TIは、2~8であると好ましい。表1に、これらの結果を示す。

20

【0051】

導電性接着剤のポットライフの評価を行った。導電性接着剤を25で放置し、48時間後、DV-1型粘度計/14号スピンドルを用いて、25、10 rpmで1分間回転させたときの粘度を測定した。48時間後の粘度変化率(単位: %、(〔48時間後の10 rpmでの粘度〕 - 〔放置前の10 rpmでの粘度〕) / 〔放置前の10 rpmでの粘度〕 × 100⁻¹)を求めた。この粘度変化率が、15%未満のものが合格である。表1に、ポットライフの評価結果を示す。

30

【0052】

硬化後の導電性接着剤の接続抵抗値を測定方法した。搭載部品として3216サイズのSnメッキ積層コンデンサーを、基板としてAg焼成厚膜を用い、本発明の導電性接着剤で接合し、150 × 30分で硬化させたものを試験片とした。作製した試験片を4端子法で測定し(n=16)、その平均値が10 m以下のもものが合格である。表1に、接続抵抗値の結果を示す。

【0053】

【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	比較例1	比較例2
(A)成分	AgSn合金粉末 ¹⁾	82.94	0	0	0	0	0	0	0
	AgSn合金粉末 ²⁾	0	0	82.94	0	0	0	0	0
	AgSn合金粉末 ³⁾	0	82.94	0	0	0	0	0	0
	AgSn合金粉末 ⁴⁾	0	0	0	82.94	80.94	77.94	0	0
AgSn合金粉末	AgSn合金粉末 ⁵⁾	0	0	0	0	0	0	82.94	0
	AgSn合金粉末 ⁶⁾	0	0	0	0	0	0	0	82.94
(B)成分	8-キノリノール ⁷⁾	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70
(C)成分	ビスフェノールF型エポキシ樹脂 ⁸⁾	5.90	5.90	5.90	5.90	5.89	5.89	5.90	5.90
	ビフェニル型エポキシ樹脂 ⁹⁾	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
	3官能エポキシ樹脂 ¹⁰⁾	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
	硬化剤 ¹¹⁾	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23
	硬化触媒 ¹²⁾	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
(D)成分	In粉末 ¹³⁾	3.00	3.00	3.00	3.00	4.99	7.99	3.00	3.00
添加剤	シランカップリング剤 ¹⁴⁾	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
	アクリロニトリルゴム ¹⁵⁾	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87
	分散剤 ¹⁶⁾	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	微粉シリカ ¹⁷⁾	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
合 計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
評価結果	1rpmでの粘度	240	180	260	180	170	160	240	260
	10rpmでの粘度	44	58	44	47	45	45	44	44
	TI [1rpm/10rpm]	5.45	3.10	5.91	3.83	3.78	3.56	5.45	5.91
	ポットライフ (48時間後の粘度変化率(%))	11.33	2.70	0.55	4.50	5.20	4.30	22.70	-2.80
	接続抵抗値(mΩ)	4.9	9.8	9.2	7.8	7.4	7.4	4.0	12.4

- 1) AgSn合金粉末(ガスアトマイズ法、85°C/85%RH; 2hr処理)
- 2) AgSn合金粉末(ガスアトマイズ法、85°C/85%RH; 48hr処理)
- 3) AgSn合金粉末(水アトマイズ法、未処理)
- 4) AgSn合金粉末(水アトマイズ法、リン片加工)
- 5) AgSn合金粉末(ガスアトマイズ法、未処理)
- 6) AgSn合金粉末(ガスアトマイズ法、85°C/85%RH; 96hr処理)
- 7) 和光純薬製、品名: 8-キノリノール
- 8) 新日鉄住金化学製ビスフェノールF型エポキシ樹脂(品名: YDF-8170)
- 9) 三菱化学製ビフェニル型エポキシ樹脂(品名: YX4000H)
- 10) プリントック製3官能エポキシ樹脂(品名: VG3010L)
- 11) 群衆化学工業製フェノール樹脂(品名: XPL4437E)
- 12) ADEKA製ジシアンアミド(品名: EH-4351S)
- 13) 高純度化学研究所製インジウム粉末(45μmメッシュノバス品、不定形)
- 14) テッコン製シランカップリング剤(品名: S510)
- 15) 宇部興産製アクリロニトリルゴム(品名: HYCAR CTBN1300)
- 16) ビックケミー製分散剤(品名: BYK-116)
- 17) Cabot製微粉シリカ(品名: TS-720)

【 0 0 5 4 】

表 1 からわかるように、実施例 1 ~ 6 の全てにおいて、粘度、TI、ポットライフ、接続抵抗値の全てで良好な結果であった。鱗片状の(A)成分を用いた実施例 4 は、水アトマイズ粉をそのまま用いた実施例 2 より、TI が高く、接続抵抗値が低かった。これに対して、表面酸化膜の厚さが 8 nm と本発明に係る(A)成分より薄過ぎる比較例 1 では、48 時間後に粘度が上昇しすぎ、ポットライフが不合格であった。一方、表面酸化膜の厚さが厚過ぎる比較例 2 では、接続抵抗値が不合格であった。

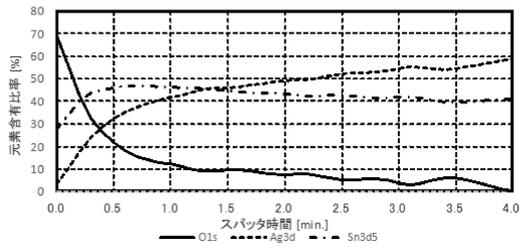
10

20

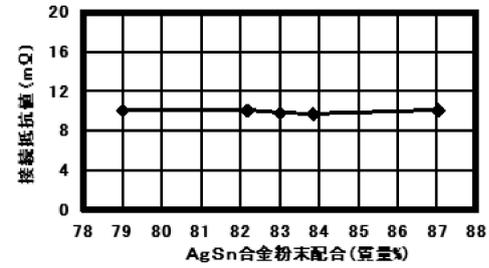
30

40

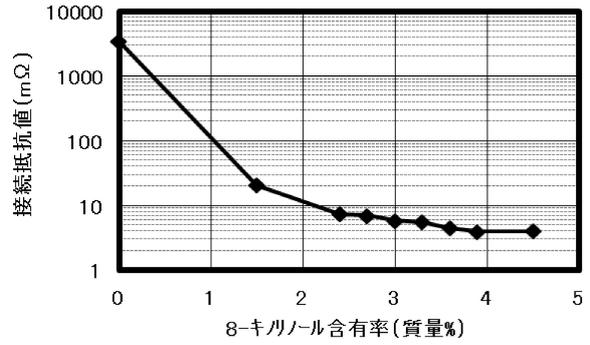
【図1】



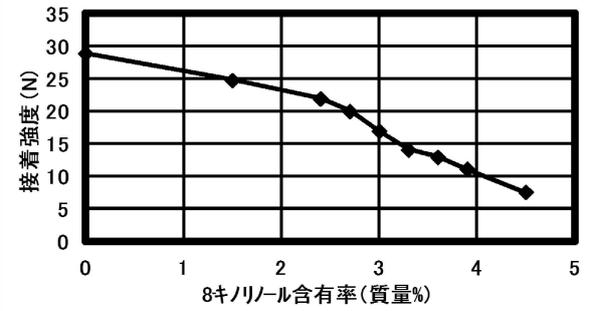
【図2】



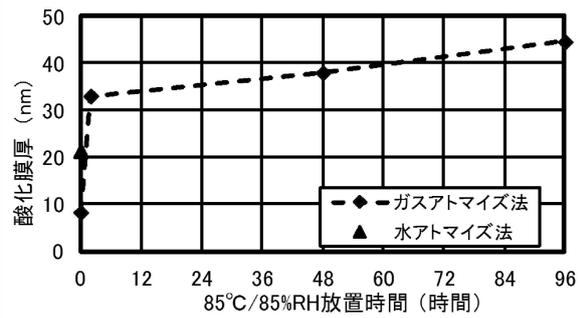
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 B 13/00 (2006.01) H 0 1 B 13/00 Z

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 1 1 / 0 9 6 5 0 5 (W O , A 1)
特開 2 0 0 6 - 2 2 5 4 2 6 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 7 1 9 2 7 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 5 6 2 5 4 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 2 9 8 9 5 1 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , DB 名)
C 0 9 J 9 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0