

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01B 1/22 (2006.01)

H01B 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380109308.X

[45] 授权公告日 2008年7月30日

[11] 授权公告号 CN 100407340C

[22] 申请日 2003.11.13

[21] 申请号 200380109308.X

[30] 优先权

[32] 2003.1.29 [33] JP [31] 020203/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2003/014445 2003.11.13

[87] 国际公布 WO2004/068506 日 2004.8.12

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.27

[73] 专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 桑岛秀次 菊池纯一 佐东国昭

[56] 参考文献

JP2002-332501A 2002.11.22

JP11-96833A 1999.4.9

JP10-31912A 1998.2.3

JP2002-231050A 2002.8.16

CN1130553A 1996.9.11

JP2002-8444A 2002.1.11

审查员 沈嘉琦

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟晶

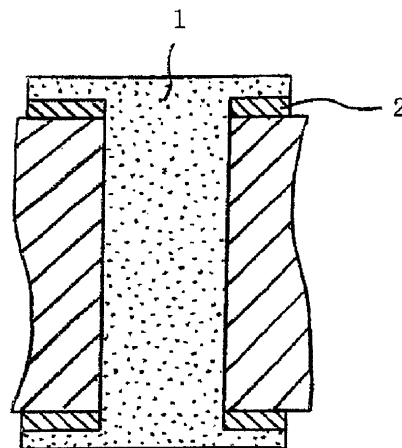
权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 3 页

[54] 发明名称

导电浆料

[57] 摘要

本发明提供导电粉可以高配合率化、导电性的可靠性或耐迁移性优越、且通过减少镀银量价格竞争力也高、适于形成焊接电极用和导电粘合剂用等的导电浆料。该导电浆料的特征在于，其含有导电粉及粘合剂，所述导电粉含有 80~97 重量%的大致球状银被覆铜粉和 3~20 重量%的扁平状银被覆铜粉，所述大致球状银被覆铜粉是铜粉表面被银被覆、进而在该表面被覆相对于铜粉为 0.02~0.5 重量%的脂肪酸而形成，所述扁平状银被覆铜粉是铜粉表面被银被覆、进而在该表面被覆相对于铜粉为 0.02~1.2 重量%的脂肪酸而形成。



1. 一种导电浆料，其含有导电粉及粘合剂，所述导电粉含有 85~97 重量%的大致球状银被覆铜粉和 3~15 重量%的扁平状银被覆铜粉，所述大致球状银被覆铜粉是铜粉表面被银被覆、进而在该表面被覆相对于铜粉为 0.02~0.5 重量%的脂肪酸而形成，所述扁平状银被覆铜粉是铜粉表面被银被覆、进而在该表面被覆相对于铜粉为 0.02~1.2 重量%的脂肪酸而形成。

2. 根据权利要求 1 所述的导电浆料，其中，大致球状银被覆铜粉其平均粒径为 1~10 微米，振实密度与真密度的相对值为 55~75%，并且其表面被平滑化。

3. 根据权利要求 1 所述的导电浆料，其中，粘合剂的主要成分为含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂、环氧树脂及它们的固化剂、添加剂以及溶剂。

4. 根据权利要求 3 所述的导电浆料，其中，环氧树脂的环氧当量为 130~330 g/eq。

5. 根据权利要求 3 所述的导电浆料，其中，含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂其烷氧基的碳原子数为 1~6。

6. 根据权利要求 3 所述的导电浆料，其中，含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂其烷氧化率为 5~95%。

7. 根据权利要求 3 所述的导电浆料，其中，含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂其重均分子量为 500~200,000。

8. 根据权利要求 3 所述的导电浆料，其中，含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂与环氧树脂的配合比例以重量比计为含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂：环氧树脂为 5:95~60:40。

9. 根据权利要求 1 所述的导电浆料，其中，粘合剂的主要成分为热塑性树脂、添加剂及溶剂。

10. 根据权利要求 9 所述的导电浆料，其中，热塑性树脂为热软化温度在 90~240℃的热塑性树脂。

11. 根据权利要求 9 所述的导电浆料，其中，热塑性树脂为苯氧基树脂。

12. 根据权利要求 1 所述的导电浆料, 其中, 粘合剂的主要成分为环氧树脂及固化剂。

导电浆料

技术领域

本发明涉及用于形成配线板的电路、形成密封层、形成电子零件的电极、形成焊接电极、导电性粘合剂等的导电浆料。

背景技术

作为在印刷配线板上形成导电电路的方法的之一，使用金、银、铜、碳等导电性粉末，再向其添加粘合剂、有机溶剂及根据需要而加入的添加剂等，混合成糊状(例如参照《电子材料》、1994年10月刊(第42至46页))。特别是在要求高导电性的领域中，一般使用金粉、银粉、钯粉或它们的合金粉。

上述中含有银粉的导电浆料由于导电性良好，因而被用于形成印刷配线板、电子零件等的配线层(导电层)或者电子零件的电路、电极，但其在高温高湿的气氛下施加电场时，存在的缺陷是在电路、电极会产生称作迁移的银的电析，造成电极间或配线间短路。防止该迁移的对策存在有几种，在导体表面涂布防湿涂料、或向导电浆料中添加含氮化合物等抗腐蚀剂等对策被进行研究，但并不能得到充分的效果。要是取代银粉使用银-钯合金粉能够改善耐迁移性，但由于银和钯昂贵，存在银-钯合金粉也昂贵的缺陷。

为了得到导通电阻良好的导体，必须增加银粉的配合量，但由于银粉昂贵，存在导电浆料也昂贵的缺陷。若使用银被覆铜粉则可以改善迁移，使用该银被覆铜粉可以得到廉价的导电浆料。但是，要是将银均匀且厚地被覆铜粉表面，则迁移的改善效果并不充分。并且，存在不能对得到的导电浆料的涂膜直接适用焊接的缺陷。进而，对使用了银粉的导电浆料进行焊接时会发生银蚀，存在无法充分接合的缺陷。

另一方面，除了银粉以外还使用铜粉。但是，使用了铜粉的导电浆料由于加热固化后铜的被氧化性高，因而空气中及粘合剂中含有的氧会与铜粉反应，在其表面形成氧化膜，从而导电性显著下降。因而，公开了添加各种还原剂以防止铜粉表面的氧化、使导电性稳定的铜浆料，但导电性及导电稳定

性不及银浆料，存在于高温高湿试验中导通电阻值增大等的缺陷。

另外，要是不提高导电浆料中的铜粉含有率则得不到稳定的导电性。但是，提高铜粉含有率时，存在由于该影响粘合性变差、保存稳定性变差等缺陷。并且，对于以往的铜浆料，也存在不能对得到的铜浆料的涂膜直接适用焊接的缺陷。

以往公知的导电浆料用作粘合剂时，由于导电粉比焊料昂贵，存在导电浆料也昂贵的缺陷。因此，期待着导电性的可靠度高于铜浆料、且耐迁移性优于银浆料、焊料及干燥固化的作业性优越的导电粘合剂。

并且，以往公知的导电浆料由于无法直接焊接，因而在导电浆料的涂膜实施活化处理而进行化学镀、或者以涂膜作为阴极而在镀液中实施铜电镀后，在镀得的铜皮膜上进行焊接。但是，涂膜与镀铜层间的结合不牢固，不实用。因此，要是开发不需要实施化学镀或者电镀的可以焊接的导电浆料，由于电路形成过程大幅缩短，其优点显著。

焊料与金属容易接合，而与粘合剂不接合。进行焊接时理想地是形成仅导电粉的涂膜，可以在其上进行焊接，但存在不用粘合剂仅导电粉无法形成涂膜的问题。

因此，使用粘合剂制成导电浆料而使用。但是，为了可靠性及形成涂膜的作业性，粘合剂的量也受到限制，例如，如果提高粘合剂的比率，则粘合剂会完全覆盖作为金属的导电粉，焊料与导电粉接触的面积消失，从而无法焊接，产生导电性也会下降的缺陷。

为了制成可焊接的导电浆料，需要形成尽量接近铜箔的组成。即，在某空间放入导电粉时，理想的是形成导电粉的填充性高、粘合剂仅占据在导电粉间形成的间隙的体积这样的组成。

但是，如上所述提高导电粉的比率时，导电浆料的粘度变得极高，导电浆料的制造变得困难，涂布导电浆料的作业性也变差，同时由于使导电粉互相粘合的粘合剂少，因而涂膜强度也会下降。并且，在用作导电性粘合剂时，由于粘合性下降而不适用。进而，使用导电浆料进行焊接时，需要取得焊接性、导电性、作业性、强度还有成本的平衡的导电浆料。

以导电粘合为目的而使用焊料替代材料时，除了导电浆料的印刷性、粘

合性及导通的可靠性以外，短时间内可干燥、固化的作业性也很重要。要是目前组装商用于芯片零件等的焊接的回焊炉可以用于替代焊料的粘合剂的干燥、固化，则可以实现设备的有效活用，从而是理想的。对于一般的银浆料，如焊料回焊炉那样的高温、短暂干燥和固化时，存在易产生膨胀的缺陷。并且，铜浆料在高温短时间固化时导电性也不稳定，恒温恒湿试验或者气相冷热试验等可靠性试验中，存在会形成导通消失的所谓断路状态的缺陷。

使用导电浆料的方法是将导电粉分散于粘合剂中、再将形成糊状的导电浆料涂布于基板的表面或者填充于通孔而形成图 1 所示的导电层的方法。图 1 中 1 为导电浆料，2 为铜箔。

另外，在形成于印刷配线板的通孔形成导电层的其他手段存在有在通孔内壁镀铜而形成导电层的方法。

一般地使用填充于通孔内而适用的埋孔导电浆料时的层间连接，由于孔小且需要高导电性，因而需要将导电浆料尽可能地填充于孔，使导电浆料不留缝隙地填入孔中。因此，以往的埋孔导电浆料需要提高导电粉的比率，但导电粉的比率提高时，导电浆料的粘度就会升高，对孔的填充性降低。相对于此，提高粘合剂时，则粘度会下降，对孔的填充性提高，但存在导电性变差的缺陷。

作为其对策，使用不含溶剂的非溶剂型的、粘合剂以液态环氧树脂为主要成分的导电浆料，还有根据孔的大小而多少使用溶剂的导电浆料。

但是，环氧树脂与酚树脂比较时，由热引起的固化收缩量小，因而存在以环氧树脂为主要成分的导电浆料的电阻不易降低的缺陷。

为了降低电阻，如果提高导电浆料中导电粉的比例、或者使用银等高导电性的金属粉，则可以弥补该缺陷，但导电浆料变得昂贵。

另一方面，也存在有以酚树脂为主要成分的导电浆料，该导电浆料的导电性比以环氧树脂为主要成分的导电浆料好，但导电浆料的粘度变高，对孔的填充性存在问题。

使用导电浆料在通孔内形成导电层时，如果以含大量溶剂的导电浆料填充于通孔内，则由于溶剂的干燥，通孔内不免会产生孔穴。因而，如图 2 所示，在基材 3 的表面、填充有导电浆料的通孔端部、铜箔面 7 上及部分铜箔

电路 8 上形成绝缘层 5, 再以导电材料(跨接导电浆料)在绝缘层 5 上形成导电材料印刷电路(以下称印刷电路), 对于这样的多层电路板, 存在必须使通孔内没有孔穴、提高通孔 10 与铜箔面 7、铜箔电路 8 及印刷电路的连接可靠性的缺陷。图 2 中, 4 为导电层, 6 为跨接电路, 9 为顶涂层。

在通孔内壁镀铜以形成通孔的导通而制作多层电路板时, 在通孔内壁镀铜后, 如果在埋通孔的导电浆料上实施覆面镀层, 则可以解决上述缺陷, 但工序增加, 成本也提高, 因而并非理想。

另外, 也存在有在通孔内壁镀铜形成导电层、再用树脂埋空隙的方法, 但该方法由于工序多, 存在成本高的缺陷。

还存在有在通孔内填充无孔穴或近似无孔穴的导电材料而确保通孔的导通后、在基材表面形成绝缘层及印刷电路的方法, 但对于该方法由于填充于通孔内的导电材料与铜箔面部在铜箔的端部截面连接, 因而存在连接可靠性低的缺陷。为避开该缺陷, 可以实施上述的覆面镀层, 但工序增加、成本变高, 因而并非理想。

进而, 使用在通孔内填充含有大于等于 15 重量%的溶剂的银导电材料(银浆料)的银通孔配线板, 在该配线板表面形成绝缘层及印刷电路而制作多层电路板时, 随着溶剂的挥发在通孔内产生的大的空隙成为可靠性下降的原因。即, 如果在洗涤工序等时在孔穴内残留有离子性杂质, 则耐迁移性会变差。并且, 对于银通孔配线板, 银浆料有时会在铜箔面上厚厚地隆起, 安装零件时, 该厚厚隆起的银浆料的高度有时会构成障碍。

另一方面, 也存在有以铅为主要成分的焊料, 这样的焊料由于熔点较低, 且作业性也良好, 因而长期以来一直广泛地被实用。

但是, 近年来由于含有高毒性的铅, 含铅废弃物的处理中容易对环境生态系统造成不良影响, 因而提出了铅的使用規制。现在正在开发取代铅而使用铋等熔点较低的材料材料的低熔点金属焊料, 但由于其熔点比铅焊料高, 必须提高基板材料或安装电子零件等的耐热性, 存在技术困难、成本高等缺陷。

使用通常使用的埋孔导电浆料的多层化层积过程是, 将导电浆料填充于孔, 层积经过预干燥的堆积层, 再进行作为正式干燥的加热加压。因而, 在

正式干燥后导电浆料必须固化，并且层积后必须加压以较未加压的情况提高导电性。

然而，对于以往的埋孔导电浆料，粘合剂的主要成分为环氧树脂，其固化剂一般使用咪唑类，导电粉使用经消除凝集的解粒处理而在表面露出铜的大致球状银被覆铜粉时，存在导电浆料的固化性下降这样的缺陷。

由于使用经解粒处理的银被覆铜粉，需要添加不与铜形成螯合键、发挥环氧树脂固化剂的作用的物质。

并且，大致球状银被覆铜粉在镀银加工工序中易于凝集，振实密度低，因而以高含有率配合于导电浆料中时会引起粘度上升，因而并非理想。

进而，使用经解粒处理的大致球状银被覆铜粉时，由于可溶性酚醛树脂型酚树脂会与铜形成螯合键，因而存在导电浆料在保存中粘度会上升的缺陷。

使用含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂及环氧树脂作为粘合剂而制作导电粘合剂(导电浆料)时，如果粘合于印刷配线板的粘合零件发生故障，更换粘合零件时，必须将热固性树脂固化剂加热成可以形成橡胶状态的高温，此时粘合剂如果使用热塑性树脂，则可以消除上述缺陷。

本发明提供导电粉可以高配合率化、导电性的可靠性或耐迁移性优越、且通过减少镀银量价格竞争力也高、适于形成焊接电极用和导电粘合剂用等的导电浆料。

本发明提供高填充性及流动性优越的导电浆料。

本发明提供贮藏寿命长、可短时间固化并且适用于使用远红外炉(以下称IR炉)的短时间干燥、固化性优越的配线板电路形成用、埋孔用等的导电浆料。

本发明提供低粘度、可以高填充量化、环氧当量小故耐热性也良好的导电浆料。

本发明提供贮藏寿命稳定的导电浆料。

本发明提供印刷后干燥时渗染少的导电浆料。

本发明提供固化性特别优越的导电浆料。

本发明提供适用于贮藏寿命长、粘合零件的拆卸性良好的导电粘合剂的导电浆料。

本发明提供导电性良好、贮藏寿命稳定的导电浆料。

本发明提供印刷后干燥时渗染少、粘合性及挠性优越的导电浆料。

本发明提供即使在使用回焊炉的快速固化条件下产生的孔穴也少、粘合性、导电性及印刷性优越、适用于半导体装置、无源零件等的安装的导电浆料。

发明内容

本发明涉及导电浆料，其含有导电粉及粘合剂，所述导电粉含有 80~97 重量%的大致球状银被覆铜粉和 3~20 重量%的扁平状银被覆铜粉，所述大致球状银被覆铜粉是铜粉表面被银被覆、进而在该表面被覆相对于铜粉为 0.02~0.5 重量%的脂肪酸而形成，所述扁平状银被覆铜粉是铜粉表面被银被覆、进而在该表面被覆相对于铜粉为 0.02~1.2 重量%的脂肪酸而形成。

本发明涉及上述导电浆料，大致球状银被覆铜粉其平均粒径为 1~10 微米，振实密度与真密度的相对值为 55~75%，并且其表面被平滑化。

本发明涉及上述导电浆料，粘合剂的主要成分为含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂、环氧树脂及它们的固化剂、添加剂以及溶剂。

本发明涉及上述导电浆料，环氧树脂的环氧当量为 130~330 g/eq。

本发明涉及上述导电浆料，含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂其烷氧基的碳原子数为 1~6。

本发明涉及上述导电浆料，含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂其烷氧化率为 5~95%。

本发明涉及上述导电浆料，含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂其重均分子量为 500~200,000。

本发明涉及上述导电浆料，含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂与环氧树脂的配合比例以重量比计为含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂：环氧树脂为 5：95~60：40。

本发明涉及上述导电浆料，粘合剂的主要成分为热塑性树脂、添加剂及溶剂。

本发明涉及上述导电浆料，热塑性树脂为热软化温度在 90~240℃的热塑性树脂。

本发明涉及上述导电浆料，热塑性树脂为苯氧基树脂。

进而，涉及粘合剂的主要成分为环氧树脂及固化剂的上述导电浆料。

附图说明

图 1 是表示用导电浆料连接通孔的状态的截面图；

图 2 是以往的通孔配线板的截面图；

图 3 是表示在聚酰亚胺膜上形成测试图案的状态的平面图。

具体实施方式

本发明的导电浆料，其特征在于，其含有导电粉及粘合剂，所述导电粉含有 80~97 重量%的大致球状银被覆铜粉和 3~20 重量%的扁平状银被覆铜粉，所述大致球状银被覆铜粉是铜粉表面被银被覆、进而在该表面被覆相对于铜粉为 0.02~0.5 重量%的脂肪酸而形成，所述扁平状银被覆铜粉是铜粉表面被银被覆、进而在该表面被覆相对于铜粉为 0.02~1.2 重量%的脂肪酸而形成。

对于大致球状银被覆铜粉，铜粉表面的银被覆量没有特殊限制，优选相对于铜粉为 2.5~12 重量%的范围，更优选为 2.5~7.5 重量%的范围。银被覆量超过 12 重量%时，则银被覆工序中凝集比例高，存在振实密度下降的倾向，同时成本变高；另一方面，不足 2.5 重量%时，则铜的露出比例高，存在导电性的可靠度容易下降的倾向。

用于本发明的大致球状银被覆铜粉的平均粒径在印刷、出料等处理性及价格方面优选为 1~10 微米，更优选为 2~7 微米。

大致球状银被覆铜粉的长宽比优选为 1~1.5，更优选为 1~1.3。

另一方面，对于扁平状银被覆铜粉，铜粉表面的银被覆量也没有特殊限制，优选相对于铜粉为 3~12 重量%的范围，更优选为 3~15 重量%的范围。银被覆量超过 12 重量%时，则存在成本变高的倾向；不足 3 重量%时，则存在导电性的可靠度下降的倾向。

从在制作扁平状银被覆铜粉时防止表面的银被覆层剥离或者损伤角度考虑，用于本发明的扁平状银被覆铜粉的平均粒径优选为小于等于 10 微米，更优选为 6.5~9 微米的范围。

扁平状银被覆铜粉的长宽比优选为 2~20 的范围，更优选为 2~15 的范围。另外，上述所谓平均粒径可以用激光散射型粒度分布测定装置来测定。

本发明中使用 MASTER SIZER(MARVEN 公司制)来测定。

本发明中长宽比是指大致球状银被覆铜粉的粒子的长径与短径的比例(长径/短径)。对于本发明如下设定长宽比,即将大致球状银被覆铜粉粒子在低粘度的固化性树脂中充分混合,静置使粒子沉降,同时直接使树脂固化,在垂直方向切断得到的固化物,用电子显微镜放大观察在其截面出现的粒子的形状,针对至少 100 个粒子逐一求出粒子的长径/短径,求出其平均值,将该平均值作为长宽比。

在此,所谓短径是针对上述出现在截面的粒子选择相切于其粒子外侧并夹有粒子的二条平行线的组合时在该组合中构成最短间隔的二条平行线的距离。所谓长径是作为与决定上述短径的平行线垂直的方向的二条平行线的相切于粒子外侧的二条平行线的组合中构成最长间隔的二条平行线的距离。该四条线形成的长方形构成恰好将粒子纳入其中的大小。

另外,针对本发明中进行的具体方法如后面所述。

本发明中,作为在铜粉表面被覆银的方法没有特殊限制,存在例如置换镀、电镀、化学镀等方法,从铜粉与银的附着力强、且操作成本低考虑,优选置换镀进行被覆。

本发明中,在铜粉表面以银被覆的银被覆铜粉表面进一步被覆脂肪酸。作为用于本发明的脂肪酸,可举出硬脂酸、月桂酸,癸酸、棕榈酸等饱和脂肪酸,或者油酸、亚油酸、亚麻酸、山梨酸等不饱和脂肪酸等。

当形状为大致球状时,脂肪酸对银被覆铜粉表面的被覆量优选相对于铜粉为 0.02~0.5 重量%,更优选为 0.02~0.2 重量%,进而优选为 0.02~0.1 重量%。超过 0.5 重量%时,则银被覆铜粉间的凝集易于解粒,并且银被覆铜粉易被树脂溶液润湿,但相反脂肪酸会发挥内部脱模剂的效果,从而粘合力降低。另一方面,脂肪酸的被覆量不足 0.02 重量%时,则银被覆铜粉间的凝集进行解粒困难。

银被覆铜粉的形状为扁平状时,相对于铜粉为 0.02~1.2 重量%的范围,更优选为 0.08~1.0 重量%的范围,进而优选为 0.15~0.7 重量%的范围。超过 1.2 重量%时,则扁平状银被覆铜粉易被树脂溶液润湿,但相反脂肪酸会发挥内部脱模剂的作用,从而用于粘合剂时粘合力降低。另一方面,不足 0.02 重

量%时，则难以加工成扁平状。

要是在银被覆铜粉表面被覆脂肪酸具有以下优点。即，对铜粉镀银时在随后的干燥工序中要使包含于铜粉的水分干燥，此时如果直接使水分干燥，则由于水的蒸发潜热大，干燥所需时间长。但是，事先用酒精、丙酮等亲水性有机溶剂将水分置换，再将该有机溶剂干燥则干燥会变得容易。本发明利用了这点，通过在有机溶剂中配合脂肪酸而使干燥变得容易、同时使脂肪酸的被覆量在上述范围，可以得到银被覆铜粉的凝集易于解粒、粘合力方面也没有任何问题、振实密度高的大致球状银被覆铜粉，同时可以得到易被树脂溶液所润湿、粘合力也没有任何问题的扁平状银被覆铜粉。

本发明中，作为导电粉使用上述大致球状银被覆铜粉及扁平状银被覆铜粉。

对于大致球状银被覆铜粉与扁平状银被覆铜粉的配合比例，大致球状银被覆铜粉为 80~97 重量%，扁平状银被覆铜粉为 3~20 重量%，优选的是大致球状银被覆铜粉为 85~97 重量%，扁平状银被覆铜粉为 3~15 重量%。大致球状银被覆铜粉不足 80 重量%、扁平状银被覆铜粉超过 20 重量%时，则存在导电性的可靠度下降的问题，另一方面，大致球状银被覆铜粉超过 97 重量%、扁平状银被覆铜粉不足 3 重量%时，则导电性的可靠度有时也会下降。

大致球状银被覆铜粉的振实密度以相对值计优选为 55~75%的范围，更优选为 58~75%的范围。振实密度不足 55%时，则由于填充密度低，提高导电粉的配合比例时，导电浆料的粘度会升高，相反降低导电粉配合比例时，则存在得不到充分的导电性及可靠性的倾向。铜粉经镀银处理即得到银被覆铜粉，但仅经镀层处理的银被覆铜粉表面会析出银的微晶，表面不平滑，存在粒子间流动性变低的倾向。并且由于银微晶间存在粒界，有时镀银层的导电性本身也低。进而，镀银处理时，镀银层与芯材铜粉的密合性有时不足。另一方面，振实密度超过上限 75%的大致球状银被覆铜粉其本身难以制作。

扁平球状银被覆铜粉的振实密度以相对值计优选为 27~50%的范围，更优选为 30~45%的范围。振实密度不足 27%时，如果与大致球状银被覆铜粉组合使用，由于使填充密度降低，存在流动性降低的倾向。另一方面，振实密度超过 50%时，则形状接近球状，存在大致球状银被覆铜粉间的接触性的

提高效果变小的倾向。

另外，所谓振实密度的相对值是以 25 毫米的冲程敲打 1000 次、由体积及质量算出的振实密度除以该粒子的真密度或理论密度的值。

作为用于本发明的粘合剂，优选举出主要成分为含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂、环氧树脂及它们的固化剂、添加剂以及溶剂，主要成分为热塑性树脂、添加剂及溶剂，主要成分为环氧树脂及固化剂的粘合剂。

使用了酚树脂的导电浆料导电性高于单独使用了环氧树脂的导电浆料。这是由于酚树脂的固化收缩量大于环氧树脂，从而导电体的体积减少较大，导电粉间的接触面积及几率提高。对于要求高导电性的导电浆料，酚树脂是不可缺少的，但导电浆料的粘度容易升高，导电粉的配合比例难以提高，通过使用含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂，可以避免这些问题。

含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂即使与铜露出的大致球状银被覆铜粉混合，酚树脂的羟甲基也会被烷氧基遮蔽，从而可以抑制铜表面与羟甲基的反应。

另一方面，环氧树脂由于其机械性质、耐热性、粘合性优越，适于粘合等用途的粘合剂。但是，以咪唑类单独用作固化剂时，如果提高固化性，则不免有室温下的暗反应，贮藏寿命势必会缩短。然而，将上述含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂与咪唑并用，以这些作为环氧树脂的固化剂时，可以得到贮藏寿命长、并且在 160℃ 左右固化性优越的导电浆料。

当粘合于印刷配线板上的粘合零件有更换的必要时，使用热塑性树脂而得到的导电粘合剂(导电浆料)具有比使用含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂及环氧树脂粘合后的情况更容易更换粘合零件的效果。

使用环氧树脂而得到的导电粘合剂(导电浆料)适用于在基板上安装半导体装置、无源零件的用途时，由于即使用回焊炉的快速固化条件下孔穴的产生也少，因而可以得到给定的体积电阻率及粘合力。具有连接半导体装置、无源零件的材料所必需的粘合性，并且是适用于以往使用了焊料的工序中的印刷过程的导电浆料，具有作为焊料替代用途的充分特性。

溶剂可用于调节粘性、控制印刷、出料等作业性，但如果其沸点低，则作业中粘度变化大而并非理想。另一方面，如果沸点过高，则干燥性变差，

对固化、干燥作业会产生障碍，因而优选使用大气压下的沸点为 150~250℃的溶剂，更优选使用 170~240℃的溶剂。作为适合上述条件的溶剂，可举出例如乙基卡必醇、二丙二醇甲醚、二丙二醇乙醚、二丙二醇异丙基甲醚、二丙二醇异丙基乙醚、三丙二醇甲醚、丙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇丁醚、二乙二醇甲醚、二乙二醇乙醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醚、乳酸丁酯等。

用于本发明的环氧树脂优选在常温下为液态的环氧树脂。要是常温下会结晶的环氧树脂与液状物混合可以避免结晶化，则也可以使用结晶性的环氧树脂。本发明中常温下为液态的环氧树脂也包括例如虽然常温下为固态但是通过与常温下为液态的环氧树脂混合可以形成常温下为稳定的液态的环氧树脂。本发明中所谓常温是指大约 25℃ 的温度。

另外，环氧树脂的环氧当量优选为 130~330g/eq 的范围，更优选为 160~250 g/eq 的范围。

环氧树脂可以使用公知的树脂，可举出在分子中具有 2 个或者 2 个以上环氧基的化合物，例如双酚 A、双酚 AD、双酚 F、清漆、甲酚清漆类和环氧氯丙烷反应而得到的聚环氧丙醚、二羟基萘二环氧丙醚、丁二醇二环氧丙醚、新戊二醇二环氧丙醚等脂肪族环氧树脂、以及二环氧丙基海因等杂环环氧化物、乙烯基环己烯二氧化物、二环戊二烯二氧化物、脂环二环氧己二酸酯这样的脂环式环氧树脂。

必要时可以使用挠性赋予剂。挠性赋予剂可以是公知的物质，可举出在分子中仅具有 1 个环氧基的化合物，例如正丁基环氧丙醚、酸环氧丙酯、苯乙烯氧化物、乙基己基环氧丙醚、苯基环氧丙醚、环氧丙基环氧丙醚、丁基苯基环氧丙醚等这样的通常的环氧树脂。

这些环氧树脂及挠性赋予剂可以单独或混合 2 种、2 种以上而使用。

通过并用含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂、且并用以往使用的固化剂，则如上所述贮藏寿命长、固化性优越且导电浆料固化物的耐溶剂性良好，从而优选。特别是通过使用或者组合使用熔点、解离温度不同的固化剂，可以控制导电浆料的半熟化状态，因而优选。作为该固化剂，从有效寿命考虑优选为咪唑类，其他固化剂可以使用例如薄荷烯二胺、异佛尔酮二胺、间苯

二胺、二氨基二苯甲烷、二氨基二苯砷、亚甲二苯胺等胺类、酞酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸二酐、琥珀酸酐、四氢酞酸酐等酸酐、二氰基二酰胺等化合物类固化剂，必要时也可以并用潜在性胺固化剂等固化剂，并且也可以添加叔胺、三苯膦、硼酸四苯磷等化合物。

从导电浆料固化物的玻璃转移点(Tg)考虑，这些固化剂的含量优选相对于 100 重量份环氧树脂为 0.1~20 重量份的范围，更优选为 1~10 重量份的范围。

从用作导电浆料粘合剂时的粘度、导电性等考虑，含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂的烷氧基的碳原子数优选为 1~6，更优选为 2~4。

从导电浆料的粘度、导电性及可靠性考虑，可溶性酚醛树脂型酚树脂的烷氧化率，即所有羟甲基被烷氧化的比例优选为 5~95% 的范围，更优选为 10~85% 的范围。

进而，含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂中的烷氧基优选每 1 个苯环具有 0.1~2 个烷氧基，更优选为 0.3~1.5 个，进而优选为 0.5~1.2 个。

烷氧化率或者烷氧基的数目可以用核磁共振分析法(以下称 NMR 法)进行测定。

从导电浆料的粘度、贮藏寿命、导电浆料的固化性、导电性、粘合性、韧性等考虑，本发明中含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂的重均分子量优选为 500~200,000 的范围，更优选为 500~120,000 的范围。

重均分子量可以用凝胶渗透色谱法测定，通过标准聚苯乙烯换算而求出。

含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂与环氧树脂的配合比例优选含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂：环氧树脂以重量比计为 5：95~60：40，更优选为 10：90~40：60。含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂的比例如果低于上述的范围，则作为固化剂的效果小，导电性也存在变差的倾向；如果高于上述的范围，则导电浆料的导电性虽然高，但粘合性、韧性、粘度等的均衡存在恶化的倾向。

热塑性树脂期望使用热软化温度为 90~240℃、优选为 130~200℃ 的热塑性树脂，可举出例如苯氧基树脂、热塑性聚酯树脂、聚苯乙烯树脂等，这些树脂中要是使用热软化温度为 90~240℃ 的苯氧基树脂，则机械强度、耐热性、

粘合性优越，因而优选。热塑性树脂即使与铜露出的大致球状银被覆铜粉混合，也可以抑制铜表面与官能团的反应。并且，要是使用热塑性树脂，可以得到贮藏寿命长、并且仅可以在 100~160℃左右干燥的导电浆料。

用于本发明的粘合剂除了上述材料外，必要时可以通过添加硅烷系、钛酸酯系、铝酸酯系等偶合剂(添加剂)、触变剂、消泡剂、粉末表面处理剂、沉降防止剂等混合均匀而得到。必要时添加的偶合剂、触变剂、消泡剂、粉末表面处理剂、沉降防止剂等含量优选相对于导电浆料为 0.01~1 重量%的范围，更优选为 0.03~0.5 重量%的范围。

本发明的导电浆料可以将上述粘合剂、导电粉及必要时添加的偶合剂、触变剂、消泡剂、粉末表面处理剂、沉降防止剂、溶剂等共同用石磨机、捏合机、三辊机等均匀混合、分散而得到。

本发明中，粘合剂与导电粉的配合比例优选粘合剂：导电粉以重量比计为 3：97~40：60，更优选为 10：90~25：75。粘合剂的比率不足上述范围时，则存在粘度变高的倾向；超过上述范围时，则存在导电性降低的倾向。

本发明的导电浆料其导电性的可靠性或者耐迁移性优越，适于形成焊接电极用、导电粘合剂用。

本发明的导电浆料其填充性高、导电浆料的流动性优越。

本发明的导电浆料其贮藏寿命长、且使用 IR 炉时短时间干燥、固化性优越。

本发明的导电浆料其粘度低、可以高填充量化、并且耐热性良好。

本发明的导电浆料其贮藏寿命稳定。

本发明的导电浆料在印刷后干燥时渗染少。

本发明的导电浆料其贮藏寿命长，适于粘合零件的拆卸性良好的导电粘合剂。

本发明的导电浆料其导电性良好，贮藏寿命稳定。

本发明的导电浆料在印刷后干燥时渗染少，粘合性及挠性优越。

并且，本发明的导电浆料即使在使用回焊炉的快速固化条件下，孔穴的产生也少，粘合性、导电性及印刷性优越，适于半导体装置、无源零件等的安装。

实施例

以下通过实施例说明本发明。

实施例 1

将 38 重量份含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂(本公司试制品, 烷氧基的碳原子数为 4、烷氧化率为 65%、重均分子量为 1,200)、57 重量份环氧当量为 170g/eq 的双酚 F 型环氧树脂(三井石油化学工业(股)制, 商品名 EPOMIC R110)和 5 重量份 2-苯基-4-甲基咪唑(四国化成(股)制, 商品名 CURESOL 2P4MZ)混合均匀, 形成粘合剂。

含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂与双酚 F 型环氧树脂的比例以重量比计为酚树脂: 环氧树脂是 40: 60。

接着, 将用喷雾法制作的平均粒径为 5.1 微米的球状铜粉(日本雾化加工(股)制, 商品名 SFR-Cu)以稀盐酸及纯水洗净后, 以每升水中含 80 克 AgCN 及 75 克 NaCN 的镀液对球状铜粉进行置换镀, 使银的被覆量为 3 重量%, 水洗、干燥得到镀银铜粉(银被覆铜粉)。上述干燥时以乙醇置换水分 3 次。特别是在第 3 次的乙醇中, 每 1 公斤所用的铜粉溶解 0.5 克(相当于对铜粉的被覆量为 0.05 重量%)的硬脂酸, 用该溶解了硬脂酸的乙醇置换在上述镀银铜粉中含有的水分后, 进行干燥, 得到硬脂酸处理的镀银铜粉。

然后, 在 2 升的球磨机容器内投入 250 克上述得到的硬脂酸处理的镀银铜粉及 2 公斤直径为 3 毫米的氧化锆球, 旋转 3 小时, 得到长宽比平均为 1.1、平均粒径为 5.1 微米的解粒且表面平滑化处理的大致球状银被覆铜粉。

大致球状银被覆铜粉的振实密度以相对值计为 65%。

另一方面, 使用和上述同样的球状铜粉、经过与上述同样的工序, 得到相对于球状铜粉的银被覆量(以下简称银被覆量)为 12 重量%且相对于球状铜粉的硬脂酸被覆量(以下简称硬脂酸被覆量)为 0.2 重量%的硬脂酸处理的镀银铜粉。

随后, 在 2 升的球磨机容器内投入 250 克上述得到的硬脂酸处理的镀银铜粉及 2 公斤直径为 5 毫米的氧化锆球, 振动 2 小时, 得到长宽比平均为 3.1、平均粒径为 7.3 微米的扁平状银被覆铜粉。

扁平状银被覆铜粉的振实密度以相对值计为 38%。

向 50 克上述得到的粘合剂加入 436.5 克上述得到的大致球状银被覆铜粉、13.5 克上述得到的扁平状银被覆铜粉及 15 克作为溶剂的乙基卡必醇，以搅拌石磨机及三辊机均匀混合、分散得到导电浆料。

导电粉(大致球状银被覆铜粉及扁平状银被覆铜粉)的比例为，大致球状银被覆铜粉为 97 重量%，扁平状银被覆铜粉为 3 重量%。

粘合剂与导电粉的比例以重量比计为粘合剂：导电粉为 10：90。

接着，使用上述得到的导电浆料在如图 3 所示的聚酰亚胺膜 11 上印刷测试图案 12，放入干燥机后以 13 分钟升温至 170℃，在该温度加热处理 1 小时，得到配线板。

对得到的配线板以 JIS 的涂膜用铅笔划痕试验(K5401-69)评价导电浆料的固化性，结果为 6H。并且，导体的表面电阻为 112mΩ/□。

进而，在厚度为 1.2 毫米的玻纤复合物基板表面的铜箔经蚀刻后的基板上印刷测试图案，以和上述同样的条件进行加热处理使之固化，得到测试基板。针对该测试基板进行恒温恒湿试验为 4,000 小时、以及气相冷热试验为 3,000 次循环的可靠性试验，结果是电路电阻变化率分别为 17.4%及 30.2%。上述恒温恒湿试验是保存在 85℃、85%相对湿度中，气相冷热试验是以 -65℃、30 分钟~125℃、30 分钟为 1 个循环而进行(以下相同)。

本实施例中长宽比的具体测定方法如下。混合 8 克低粘度的环氧树脂(VIEWLER 公司制)主剂(No.10-8130) 及 2 克固化剂(No. 10-8132)，向其中混合 2 克导电粉使其良好地分散，直接在 30℃下真空脱泡后，以 10 小时 30℃的条件静置使粒子沉降，并使固化。随后，在垂直方向切开固化物，针对以电子显微镜将截面放大 1000 倍而出现在截面的 150 个粒子求出长径/短径，取其平均值作为长宽比。

实施例 2

将 19 重量份用于实施例 1 的含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂、76 重量份用于实施例 1 的双酚 F 型环氧树脂及 5 重量份用于实施例 1 的 2-苯基-4-甲基咪唑均匀混合，形成粘合剂。

含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂与双酚 F 型环氧树脂的比例以重量比计为酚树脂：环氧树脂为 20：80。

向 50 克上述得到的粘合剂加入 427.5 克实施例 1 中得到的大致球状银被覆铜粉，经过与实施例 1 同样的工序制作银被覆量为 5 重量%且硬脂酸被覆量为 0.5 重量%的硬脂酸处理的银被覆铜粉、再经过与实施例 1 同样的工序得到的长宽比平均为 3 且平均粒径为 6.8 微米的 22.5 克扁平状银被覆铜粉，以及 10 克作为溶剂的乙基卡必醇以搅拌石磨机及三辊机均匀混合、分散，得到导电浆料。

导电粉(大致球状银被覆铜粉及扁平状银被覆铜粉)的比例为，大致球状银被覆铜粉为 95 重量%，扁平状银被覆铜粉为 5 重量%。

扁平状银被覆铜粉的振实密度以相对值计为 41%。

粘合剂与导电粉的比例以重量比计为粘合剂：导电粉为 10：90。

接着，经过与实施例 1 同样的工序制作配线板，评价特性后结果为，涂膜用铅笔划痕试验为 6H，导体的表面电阻为 121mΩ/□。

经过与实施例 1 同样的工序制作测试基板，进行恒温恒湿试验为 4,000 小时、以及气相冷热试验为 3,000 次循环的可靠性试验，结果是电路电阻的变化率分别为 16.2%及 28.9%。

实施例 3

将 4.75 重量份含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂(本公司试制品，烷氧基的碳原子数为 4、烷氧化率为 65%、重均分子量为 20,000)、90.25 重量份用于实施例 1 的双酚 F 型环氧树脂及 5 重量份用于实施例 1 的 2-苯基-4-甲基咪唑均匀混合，形成粘合剂。

含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂与双酚 F 型环氧树脂的比例以重量比计为酚树脂：F 型环氧树脂为 5：95。

向 50 克上述得到的粘合剂加入经过与实施例 1 同样的工序制作银被覆量为 5 重量%且硬脂酸被覆量为 0.1 重量%的硬脂酸处理的镀银铜粉、再经过与实施例 1 同样的工序得到的长宽比平均为 1.1 且平均粒径为 5.5 微米的经解粒、表面平滑化处理的 436.5 克大致球状银被覆铜粉，13.5 克实施例 2 中得到的扁平状银被覆铜粉以及 13 克作为溶剂的乙基卡必醇，以搅拌石磨机及三辊机均匀混合、分散，得到导电浆料。

导电粉(大致球状银被覆铜粉及扁平状银被覆铜粉)的比例为，大致球状银

被覆铜粉为 97 重量%，扁平状银被覆铜粉为 3 重量%。

大致球状银被覆铜粉的振实密度以相对值计为 62%。

粘合剂与导电粉的比例以重量比计为粘合剂：导电粉为 10：90。

接着，经过与实施例 1 同样的工序制作配线板，评价特性后结果为，涂膜用铅笔划痕试验为 6H，导体的表面电阻为 156mΩ/□。

经过与实施例 1 同样的工序制作测试基板，进行恒温恒湿试验为 4,000 小时、以及气相冷热试验为 3,000 次循环的可靠性试验，结果是电路电阻的变化率分别为 15.8%及 40.2%。

实施例 4

将 4.75 重量份用于实施例 3 的含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂、90.25 重量份用于实施例 1 的双酚 F 型环氧树脂及 5 重量份用于实施例 1 的 2-苯基-4-甲基咪唑均匀混合，形成粘合剂。

含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂与双酚 F 型环氧树脂的比例以重量比计为酚树脂：环氧树脂为 5：95。

向 50 克上述得到的粘合剂加入经过与实施例 1 同样的工序制作银被覆量为 12 重量%且硬脂酸被覆量为 0.15 重量%的硬脂酸处理的镀银铜粉、再经过与实施例 1 同样的工序得到的长宽比平均为 1.1 且平均粒径为 5.5 微米的经解粒、表面平滑化处理的 382.5 克大致球状银被覆铜粉，经过与实施例 1 同样的工序制作的银被覆量为 3 重量%、硬脂酸被覆量为 0.5 重量%、长宽比平均为 2.2 且平均粒径为 6.2 微米的 67.5 扁平状银被覆铜粉克及 16 克作为溶剂的乙基卡必醇，以搅拌石磨机及三辊机均匀混合、分散，得到导电浆料。

导电粉(大致球状银被覆铜粉及扁平状银被覆铜粉)的比例为，大致球状银被覆铜粉为 85 重量%，扁平状银被覆铜粉为 15 重量%。

大致球状银被覆铜粉的振实密度以相对值计为 59%，扁平状银被覆铜粉的振实密度以相对值计为 43%。

进而，粘合剂与导电粉的比例以重量比计为粘合剂：导电粉为 10：90。

接着，经过与实施例 1 同样的工序制作配线板，评价特性后结果为，涂膜用铅笔划痕试验为 6H，导体的表面电阻为 124mΩ/□。

经过与实施例 1 同样的工序制作测试基板，进行恒温恒湿试验为 4,000

小时、以及气相冷热试验为 3,000 次循环的可靠性试验, 结果是电路电阻的变化率分别为 9.3% 及 26.7%。

比较例 1

将 38 重量份用于实施例 1 的含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂、57 重量份用于实施例 1 的双酚 F 型环氧树脂及 5 重量份用于实施例 1 的 2-苯基-4-甲基咪唑均匀混合, 形成粘合剂。

含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂与双酚 F 型环氧树脂的比例以重量比计为酚树脂: 环氧树脂为 46: 60。

向 50 克上述得到的粘合剂加入经过与实施例 1 同样的工序制作银被覆量为 2 重量%、硬脂酸附着量为 0.005 重量%的硬脂酸处理的镀银铜粉、再经过与实施例 1 同样的工序得到的长宽比平均为 1.1 且平均粒径为 5.5 微米的经解粒、表面平滑化处理的 441 克大致球状银被覆铜粉, 经过与实施例 1 同样的工序制作的银被覆量为 2 重量%、硬脂酸被覆量为 0.05 重量%的硬脂酸处理的镀银铜粉、再经过与实施例 1 同样的工序得到的长宽比平均为 4.5 且平均粒径为 8.8 微米的 9 克扁平状银被覆铜粉及 22 克作为溶剂的乙基卡必醇, 以搅拌石磨机及三辊机均匀混合、分散, 得到导电浆料。

导电粉(大致球状银被覆铜粉及扁平状银被覆铜粉)的比例为, 大致球状银被覆铜粉为 98 重量%, 扁平状银被覆铜粉为 2 重量%。

大致球状银被覆铜粉的振实密度以相对值计为 64%, 扁平状银被覆铜粉的振实密度以相对值计为 45%。

粘合剂与导电粉的比例以重量比计为粘合剂: 导电粉为 10: 90。

接着, 经过与实施例 1 同样的工序制作配线板, 评价特性后结果为, 涂膜用铅笔划痕试验为 6H, 导体的表面电阻为 294mΩ/□的高值。

经过与实施例 1 同样的工序制作测试基板, 进行恒温恒湿试验为 4,000 小时、以及气相冷热试验为 3,000 次循环的可靠性试验, 结果是电路电阻的变化率分别为较大的 112.8% 及 93.3%。

比较例 2

将 4.75 重量份用于实施例 1 的含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂、90.25 重量份用于实施例 1 的双酚 F 型环氧树脂及 5 重量份用于实施例 1 的

2-苯基-4-甲基咪唑均匀混合，形成粘合剂。

含烷氧基的可溶性酚醛树脂型酚树脂与双酚 F 型环氧树脂的比例以重量比计为酚树脂：F 型环氧树脂为 5：95。

向 50 克上述得到的粘合剂加入经过与实施例 1 同样的工序制作银被覆量为 2 重量%、硬脂酸被覆量为 0.6 重量%的硬脂酸处理的镀银铜粉、再经过与实施例 1 同样的工序得到的长宽比平均为 1.1 且平均粒径为 5.5 微米的经解粒、表面平滑化处理的 360 克大致球状银被覆铜粉，经过与实施例 1 同样的工序制作银被覆量为 2 重量%、硬脂酸被覆量为 2 重量%的硬脂酸处理的镀银铜粉、再经过与实施例 1 同样的工序得到的长宽比平均为 2.4 且平均粒径为 6.3 微米的 90 克扁平状银被覆铜粉及 21 克作为溶剂的乙基卡必醇，以搅拌石磨机及三辊机均匀混合、分散，得到导电浆料。

导电粉(大致球状银被覆铜粉及扁平状银被覆铜粉)的比例为，大致球状银被覆铜粉为 80 重量%，扁平状银被覆铜粉为 20 重量%。

大致球状银被覆铜粉的振实密度以相对值计为 48%，扁平状银被覆铜粉的振实密度以相对值计为 43%。

粘合剂与导电粉的比例以重量比计为粘合剂：导电粉为 10：90。

接着，经过与实施例 1 同样的工序制作配线板，评价特性后结果为，涂膜用铅笔划痕试验为 4H，导体的表面电阻为 $261\text{m}\Omega/\square$ 的高值。

经过与实施例 1 同样的工序制作测试基板，进行恒温恒湿试验为 4,000 小时、以及气相冷热试验为 3,000 次循环的可靠性试验，结果是电路电阻的变化率分别为较大的 125.1% 及 103.8%。

比较例 3

将 95 重量份用于实施例 1 的双酚 F 型环氧树脂及 2-乙基-4 甲基咪唑(四国化成(股)制，商名 CURESOL 2E4MZ)均匀混合，形成粘合剂。

向 50 克上述得到的粘合剂加入经过与实施例 1 同样的工序制作银被覆量为 12 重量%、硬脂酸附着量为 0.15 重量%的硬脂酸处理的镀银铜粉、再经过与实施例 1 同样的工序得到的长宽比平均为 1.1 且平均粒径为 5.5 微米的经解粒、平滑化处理的 360 克大致球状银被覆铜粉，经过与实施例 1 同样的工序制作银被覆量为 12 重量%、硬脂酸被覆量为 0.2 重量%的硬脂酸处理的镀

银铜粉、再经过与实施例 1 同样的工序得到的长宽比平均为 6 且平均粒径为 7.3 微米的 90 克扁平状银被覆铜粉及 20 克作为溶剂的乙基卡必醇，以搅拌石磨机及三辊机均匀混合分散，得到导电浆料。该导电浆料的贮藏寿命为冷藏保存 2 天，较实施例 4 得到的导电浆料的冷藏保存 60 天或者 60 天以上，大幅恶化。

导电粉(大致球状银被覆铜粉及扁平状银被覆铜粉)的比例为，大致球状银被覆铜粉为 80 重量%，扁平状银被覆铜粉为 20 重量%。

大致球状银被覆铜粉的振实密度以相对值计为 58%，扁平状银被覆铜粉的振实密度以相对值计为 38%。

粘合剂与导电粉的比例以重量比计为粘合剂：导电粉为 10：90。

接着，经过与实施例 1 同样的工序制作配线板，评价特性后结果为，涂膜用铅笔划痕试验为 6H，导体的表面电阻为 389mΩ/□的高值。

经过与实施例 1 同样的工序制作测试基板，进行恒温恒湿试验为 4,000 小时、以及气相冷热试验为 3,000 次循环的可靠性试验，结果是电路电阻的变化率分别为较大的 194%及 216%。

实施例 5

向 50 重量份苯氧基树脂(Phenoxy Specialties 公司制，商品名 PKHJ，热软化温度为 175℃)及 0.4 重量份钛酸酯系偶合剂(味之素(股)制，商品名 KR-TTS2)加入 75 重量份作为溶剂的二乙二醇单乙醚(日本乳化剂(股)制，商品名 EtDG)均匀混合、溶解，制作热塑性树脂溶液，以此作为粘合剂。

向 125 克上述得到的粘合剂加入 441 克实施例 1 中得到的大致球状银被覆铜粉、9 克实施例 1 中得到的扁平状银被覆铜粉及 10 克作为溶剂的乙基卡必醇，以搅拌石磨机及三辊机均匀混合、分散，得到导电浆料。

导电粉(大致球状银被覆铜粉及扁平状银被覆铜粉)的比例为，大致球状银被覆铜粉为 98 重量%，扁平状银被覆铜粉为 2 重量%。

粘合剂与导电粉的比例以重量比计为粘合剂：导电粉为 10：90。

接着，经过与实施例 1 同样的工序制作配线板，评价特性后结果为，涂膜用铅笔划痕试验为 6H，导体的表面电阻为 131mΩ/□。

经过与实施例 1 同样的工序制作测试基板，测试基板的表面电阻为 85mΩ/

□, 针对该测试基板进行恒温恒湿试验为 4,000 小时、以及气相冷热试验为 3,000 次循环的可靠性试验, 结果是电路电阻的变化率分别为 2.3% 及 11.2%。

进而, 使用上述得到的导电浆料将芯片电阻粘合于铜箔上, 然后加热以拆卸芯片电阻, 则在温度 180°C 可以容易地拆卸。

实施例 6

向 125 克实施例 5 中得到的粘合剂加入 405 克实施例 1 中得到的大致球状银被覆铜粉、45 克实施例 1 中得到的扁平状银被覆铜粉及 10 克作为溶剂的乙基卡必醇, 以搅拌石磨机及三辊机均匀混合、分散, 得到导电浆料。

导电粉(大致球状银被覆铜粉及扁平状银被覆铜粉)的比例为, 大致球状银被覆铜粉为 90 重量%, 扁平状银被覆铜粉为 10 重量%。

粘合剂与导电粉的比例以重量比计为粘合剂: 导电粉为 10: 90。

接着, 经过与实施例 1 同样的工序制作配线板, 评价特性后结果为, 涂膜用铅笔划痕试验为 4H, 导体的表面电阻为 97mΩ/□。

经过与实施例 1 同样的工序制作测试基板, 测试基板的表面电阻为 70mΩ/□, 针对该测试基板进行恒温恒湿试验为 4,000 小时、以及气相冷热试验为 3,000 次循环的可靠性试验, 结果是电路电阻的变化率分别为 2.1% 及 10.5%。

实施例 7

向 30 重量份用于实施例 5 的苯氧基树脂及 0.5 重量份用于实施例 5 的钛酸酯系偶合剂加入 85 重量份作为溶剂的二乙二醇单乙醚均匀混合、溶解, 制作热塑性树脂溶液, 以此作为粘合剂。

向 115 克上述得到的粘合剂加入 460.6 克实施例 3 中得到的大致球状银被覆铜粉、9.4 克实施例 1 中得到的扁平状银被覆铜粉及 10 克作为溶剂的乙基卡必醇, 以搅拌石磨机及三辊机均匀混合、分散, 得到导电浆料。

导电粉(大致球状银被覆铜粉及扁平状银被覆铜粉)的比例为, 大致球状银被覆铜粉为 98 重量%, 扁平状银被覆铜粉为 2 重量%。

粘合剂与导电粉的比例以重量比计为粘合剂: 导电粉为 6: 94。

接着, 经过与实施例 1 同样的工序制作配线板, 评价特性后结果为, 涂膜用铅笔划痕试验为 4H, 导体的表面电阻为 107mΩ/□。

经过与实施例 1 同样的工序制作测试基板, 测试基板的表面电阻为 63mΩ/

□, 针对该测试基板进行恒温恒湿试验为 4,000 小时、以及气相冷热试验为 3,000 次循环的可靠性试验, 结果是电路电阻的变化率分别为 5.7% 及 13.1%。

实施例 8

向 70 重量份用于实施例 5 的苯氧基树脂及 0.5 重量份用于实施例 5 的钛酸酯系偶合剂加入 77 重量份作为溶剂的二乙二醇单乙醚均匀混合、溶解, 制作热塑性树脂溶液, 以此作为粘合剂。

向 147 克上述得到的粘合剂加入 344 克实施例 4 中得到的大致球状银被覆铜粉、86 克实施例 4 中得到的扁平状银被覆铜粉及 20 克作为溶剂的乙基卡必醇, 以搅拌石磨机及三辊机均匀混合、分散, 得到导电浆料。

导电粉(大致球状银被覆铜粉及扁平状银被覆铜粉)的比例为, 大致球状银被覆铜粉为 80 重量%, 扁平状银被覆铜粉为 20 重量%。

粘合剂与导电粉的比例以重量比计为粘合剂: 导电粉为 14: 86。

接着, 经过与实施例 1 同样的工序制作配线板, 评价特性后结果为, 涂膜用铅笔划痕试验为 3H, 导体的表面电阻为 $152\text{m}\Omega/\square$ 。

经过与实施例 1 同样的工序制作测试基板, 测试基板的表面电阻为 $103\text{m}\Omega/\square$, 针对该测试基板进行恒温恒湿试验为 4,000 小时、以及气相冷热试验为 3,000 次循环的可靠性试验, 结果是电路电阻的变化率分别为 5.2% 及 10.3%。

比较例 4

向 125 克实施例 5 中得到的粘合剂加入 450 克比较例 1 中得到的大致球状银被覆铜粉及 10 克作为溶剂的乙基卡必醇, 以搅拌石磨机及三辊机均匀混合、分散, 得到导电浆料。

接着, 经过与实施例 1 同样的工序制作配线板, 评价特性后结果为, 涂膜用铅笔划痕试验为 5H, 导体的表面电阻为 $198\text{m}\Omega/\square$ 的高值。

经过与实施例 1 同样的工序制作测试基板, 测试基板的表面电阻为较高的 $211\text{m}\Omega/\square$, 针对该测试基板进行恒温恒湿试验为 4,000 小时、以及气相冷热试验为 3,000 次循环的可靠性试验, 结果是电路电阻的变化率分别为较大的 79.5% 及 68.7%。

比较例 5

向 147 克实施例 8 中得到的粘合剂加入 430 克比较例 2 中得到的大致球状银被覆铜粉及 20 克作为溶剂的乙基卡必醇，以搅拌石磨机及三辊机均匀混合、分散，得到导电浆料。

粘合剂与导电粉的比例以重量比计为粘合剂：导电粉为 14：86。

接着，经过与实施例 1 同样的工序制作配线板，评价特性后结果为，涂膜用铅笔划痕试验为 3H，导体的表面电阻为 $283\text{m}\Omega/\square$ 的高值。

经过与实施例 1 同样的工序制作测试基板，测试基板的表面电阻为较高的 $327\text{m}\Omega/\square$ ，针对该测试基板进行恒温恒湿试验为 4,000 小时、以及气相冷热试验为 3,000 次循环的可靠性试验，结果是电路电阻的变化率分别为较大的 119% 及 127%。

实施例 9~11、比较例 6、7

用于实施例 9~11 及比较例 6、7 的材料用下述方法制作或者取得。

(1) 环氧树脂的调制

将 10.0 重量份 YDF-170(东都化成(股)制，双酚 F 型环氧树脂的商品名，环氧当量为 170)及 10.0 重量份 YL-980(JAPAN EPOXY RESIN(股)制，双酚 A 型环氧树脂的商品名，环氧当量为 185)加热至 80°C ，继续搅拌 1 小时，得到均匀的环氧树脂溶液。

(2) 粘合剂的调制

将 20.0 重量份上述(1)中调制的环氧树脂溶液、10.0 重量份 PP-101(东都化成(股)制，烷基苯基缩水甘油醚的商品名，环氧当量为 230)及 5.0 重量份 2P4MHZ(四国化成(股)制，咪唑化合物的商品名)混合，调制粘合剂。

以表 1 所示的配合比率混合上述(2)中调制的粘合剂和用于实施例 1 的导电粉，使用三辊机混炼后，在 5 托(Torr)或者 5 托以下进行脱泡处理 10 分钟，得到糊状组合物。

上述实施例 9~11 及比较例 6、7 涉及的组合物的特性用下述方法测定。其结果示于表 1 中。

(1) 体积电阻率：将制成 $1 \times 100 \times 0.25$ 毫米形状的上述接合材料以升温速度为 $40^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 、在 200°C 加热处理 5 分钟，得到试验片。以四端子法测定该试验片得到电阻 R，由截面积 S 及长度 L 通过 $R \cdot L / S$ 计算出体积电阻率。

(2)粘合强度：在镀锡铜导线架上涂布约 0.2 毫克接合材料，在其上压合 2×2 毫米的铜片(带有厚度约 0.25 毫米镀银)，再以升温速率 40℃/分钟从 25℃升温至 200℃，在 200℃加热处理 5 分钟，进行粘合。对其使用接合测试机(DAGE 公司制)测定间隙为 0.05 毫米、剪切速度为 0.5 毫米 / 秒、25℃下的剪切粘合力(N)。

(3)快速固化性：在以升温速率为 40℃/分钟、在 200℃下加热 5 分钟条件下体积电阻率不足 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 且粘合力超过 100N 的为良好，记为“○”，除此以外记为“×”。

(4)粘度：将 0.4 毫升导电浆料放入带有 3 度锥形转子的 EHD 型粘度计(TOKIMEC 公司制)中，测定 25℃下 0.5rpm 的粘度。

(5)印刷性：粘度为 200~400 帕·秒的为良好，记为“○”，除此以外记为“×”。

表 1

	粘 合 剂	导电粉		体积电阻 率($\Omega \cdot \text{cm}$)	粘 合 力 (N)	快 速 固 化 性	粘 度 (Pa·S)	印 刷 性
		大 致 球 状	扁 平 状					
实施例 9	A:25	97	3	1×10^{-3}	123	○	203	○
实施例 10	A:25	90	10	5×10^{-4}	109	○	256	○
实施例 11	A:25	80	20	3×10^{-4}	101	○	297	○
比较例 6	A:25	99	1	5×10^{-3}	134	○	156	×
比较例 7	A:25	75	25	1×10^{-4}	82	×	355	○

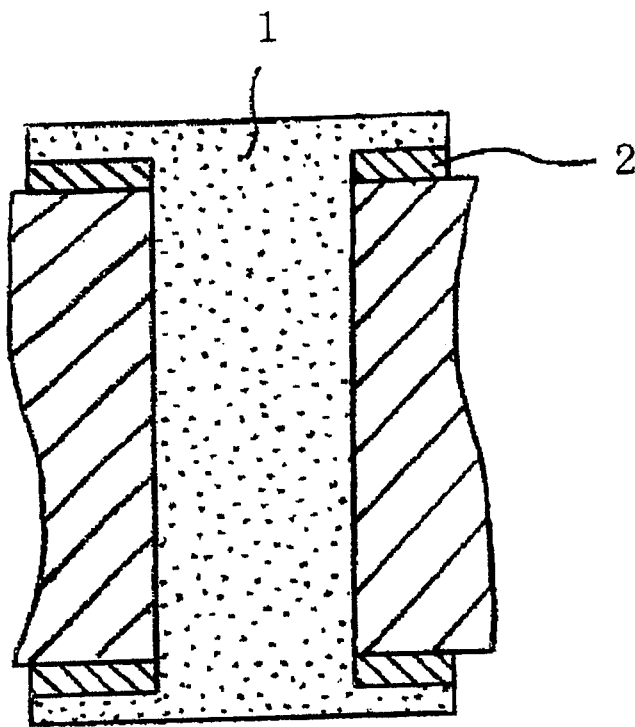


图 1

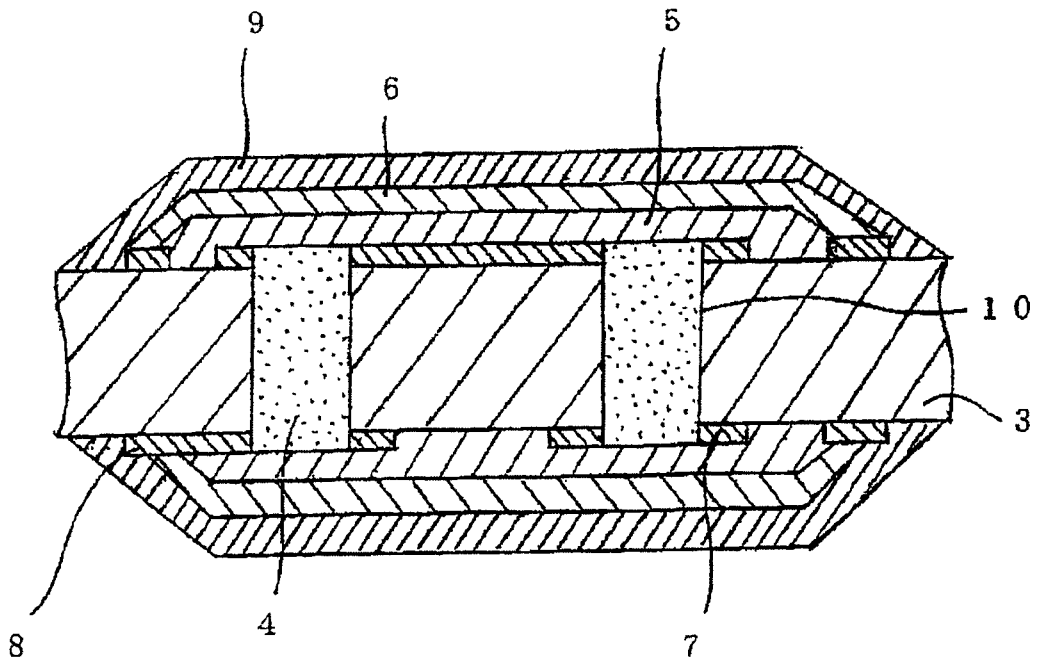


图 2

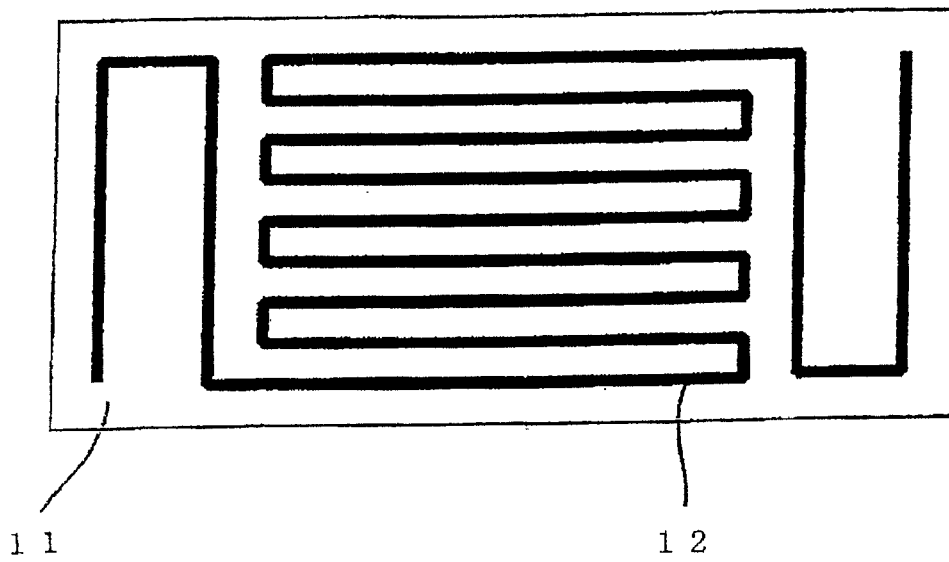


图 3