

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年1月3日 (03.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/001740 A1(51) 国際特許分類:
B23K 35/26 (2006.01)CORPORATION) [JP/JP]; 〒1600023 東京都新宿区西
新宿一丁目23番7号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/062740

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2007年6月26日 (26.06.2007)

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 軌人
(TANAKA, Norihito) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千
代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP). 白鳥 剛
(SHIRATORI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千
代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

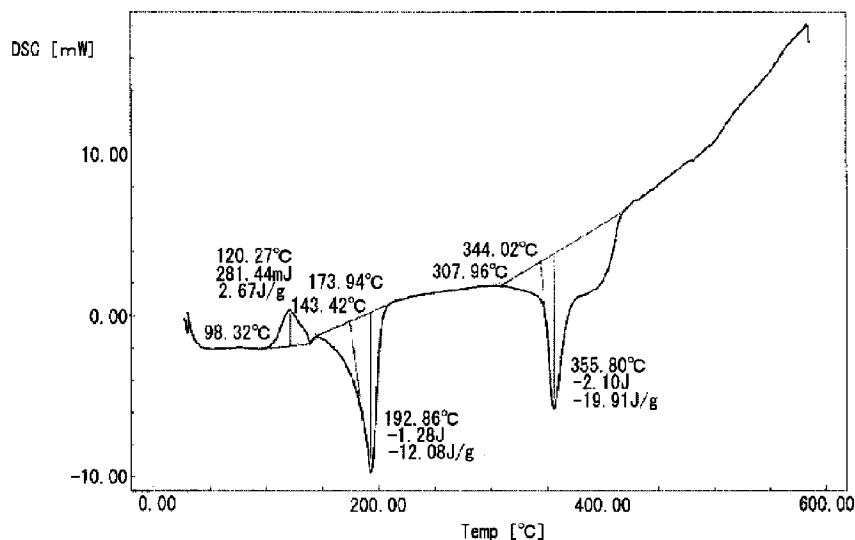
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-181291 2006年6月30日 (30.06.2006) JP
特願2006-318175
2006年11月27日 (27.11.2006) JP(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化
成エレクトロニクス株式会社 (ASAHI KASEI EMD

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE FILLER

(54) 発明の名称: 導電性フィラー



(57) Abstract: Disclosed is a conductive filler which can be fusion-bonded under lower temperature conditions (with the peak temperature of not less than 181°C) than the reflow heat treatment conditions for an Sn-37Pb eutectic solder. This conductive filler is applicable to heat-resistant uses similar to those of the Sn-37Pb eutectic solder. The conductive filler is a mixture of first metal particles composed of an alloy having a chemical composition including 25-40% by mass of Ag, 2-8% by mass of Bi, 5-15% by mass of Cu, 2-8% by mass of In and 29-66% by mass of Sn, and second metal particles composed of an alloy having a chemical composition including 5-20% by mass of Ag, 10-20% by mass of Bi, 1-15% by mass of Cu and 50-80% by mass of Sn. In the mixture, 20-10,000 parts by mass of the second metal particles are contained per 100 parts by mass of the first metal particles.

(57) 要約: Sn-37Pb 共晶はんだのリフロー熱処理条件よりも低温条件 (ピーク温度 181°C 以上) で溶融接合でき、同等の耐熱用途で利用できる導電性フィラーを提供する。該導電性フィラーは、Ag 25~40 質量%、Bi 2~8 質量%

[続葉有]

WO 2008/001740 A1



SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

%、Cu 5～15質量%、In 2～8質量%、及びSn 29～66質量%の組成を有する合金からなる第1の金属粒子と、Ag 5～20質量%、Bi 10～20質量%、Cu 1～15質量%、及びSn 50～80質量%の組成を有する合金からなる第2の金属粒子との混合体であり、その混合比が、第1の金属粒子100質量部に対し、第2の金属粒子20～10000質量部からなる。

明 細 書

導電性フィラー

技術分野

[0001] 本発明は、電気・電子機器の接合材料に使用される導電性フィラーに関するものであり、特に鉛フリーのはんだ材料、及び導電性接着剤に関する。

背景技術

[0002] はんだは、一般的に金属材料の接合に用いられ、溶融温度域(固相線温度から液相線温度の範囲)が450℃以下の合金材料とされている。従来、電子部品をプリント基板上に実装する場合には、融点183℃のSn-37Pb共晶はんだが用いられ、リフロー熱処理として200℃から230℃程度の温度範囲が主流となっていた。一般に、リフロー熱処理条件は、はんだ合金の融点に10～50℃を加えた範囲の温度に設定される。

[0003] しかしながら、近年、EUの環境規制(RoHS指令)にあるように、Pbの有害性が問題となり、環境、人体汚染を防止する観点から、はんだの鉛フリー化が急速に進んでいる。このような状況の中で、現在、上記Sn-37Pb共晶はんだの代替としては、融点220℃程度のSn-3.0Ag-0.5Cuからなる鉛フリーはんだ(特許文献1参照)が用いられ、リフロー熱処理として240℃から260℃程度の温度範囲のものが一般的となりつつある。

[0004] ところで、上述した融点220℃程度のSn主成分の鉛フリーはんだは、Sn-37Pb共晶はんだと比べ、融点が高いことから、当然、使用時に必要なリフロー熱処理条件もより高温になる。最近では、電気・電子機器の熱損傷を抑制するため、出来るだけ低温でのはんだ付けが要望されており、鉛フリーであるのみならず、従来のSn-37Pb共晶はんだに相当するリフロー熱処理条件で耐熱性能を有する接合材料が検討されている。

[0005] 鉛フリーはんだ合金の融点を下げる成分としては、Bi、In、Zn等の効果が確認されているが、量比により融点低下が不十分な場合がある。また、Biは、はんだ合金の基材に対する濡れ性を改善するが、凝固時に偏析し易く、その結晶組織は脆く、延性

が悪いので、一定量以上の添加は、機械的強度を著しく損なう(特許文献2、3参照)。Inは、希少資源であり、非常に高価な材料であるため、はんだ合金に多量に添加すれば大幅なコスト増となる(特許文献4、5参照)。Znは、安価で、機械的性質も良好であることから、実用化が期待される。しかしながら、Znは非常に活性が高く、反応し易い、酸化し易いといった特性を有しているので、Znを含むはんだ合金ペーストは、ペースト安定性が悪く、耐食性が低い。また、Znは、Cuとの接合では、界面にCu-Sn系の金属間化合物層ではなく、Cu-Zn系の金属間化合物層を形成する。該Cu-Zn系の金属間化合物層は、高温や高湿環境下で強度劣化が著しい等の問題がある(特許文献6参照)。

[0006] 本発明者らは、以前Sn-37Pb共晶はんだより低い熱処理温度で接続可能な鉛フリーの導電性材料を提案した(特許文献7、8、9、10参照)。しかしながら、これらの導電性材料は加熱処理による接続後に最低融点が増し接続安定性を発現することに特徴を有するものであり、通常のはんだ材料のように接続前後で融点に変化せずリペア性を有するものではなかった。

特許文献1:特開平05-050286号公報

特許文献2:特開平05-228685号公報

特許文献3:特開平08-206874号公報

特許文献4:特開平08-187591号公報

特許文献5:国際公開第2006/080247号パンフレット

特許文献6:特開平06-238479号公報

特許文献7:特開2004-223559号公報

特許文献8:特開2004-363052号公報

特許文献9:特開2005-005054号公報

特許文献10:国際公開第2006/109573号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記の事情を鑑みてなされたもので、Sn-37Pb共晶はんだのリフロー熱処理条件よりも低温条件、即ちピーク温度181℃で熔融接合でき、Sn-37Pb共

晶はんだと同等の耐熱用途、即ち160℃で溶融せずに接合材料として使用でき、接続時の熱処理によって融点を実質的に上昇することがない導電性フィラーを提供することを目的とするものである。また、前記導電性フィラーを用いたはんだペーストを提供することも本発明の目的である。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を成すに至った。

即ち、本発明の第一は、Ag25～40質量%、Bi2～8質量%、Cu5～15質量%、In2～8質量%、及びSn29～66質量%の組成を有する合金からなる第1の金属粒子と、Ag5～20質量%、Bi10～20質量%、Cu1～15質量%、及びSn50～80質量%の組成を有する合金からなる第2の金属粒子との混合体であり、その混合比が、第1の金属粒子100質量部に対し、第2の金属粒子20～10000質量部であることを特徴とする導電性フィラーである。

[0009] 該混合体は、示差走査熱量測定(DSC)で吸熱ピークとして観測される融点を165～200℃と320～380℃の2箇所になくとも1つずつ有しており、第2の金属粒子が、Ag5～15質量%、Bi10～20質量%、Cu5～15質量%、及びSn50～80質量%の組成を有する合金からなり、その混合比が、第1の金属粒子100質量部に対し、第2の金属粒子20～1000質量部であることが好ましい。

[0010] また、該混合体は、示差走査熱量測定(DSC)で発熱ピークとして観測される準安定合金相の発熱ピークを110～130℃になくとも1つと、吸熱ピークとして観測される融点を165～200℃と320～380℃の2箇所になくとも1つずつ有しており、第2の金属粒子が、Ag5～15質量%、Bi10～20質量%、Cu5～15質量%、及びSn50～80質量%の組成を有する合金からなり、その混合比が、第1の金属粒子100質量部に対し、第2の金属粒子20～200質量部であることが好ましい。

[0011] また、該混合体は、示差走査熱量測定(DSC)で発熱ピークとして観測される準安定合金相の発熱ピークを131～150℃になくとも1つと、吸熱ピークとして観測される融点を165～200℃になくとも1つ有しており、第2の金属粒子が、Ag10～20質量%、Bi10～20質量%、Cu1～5質量%、及びSn55～79質量%の組成を有す

る合金からなり、その混合比が、第2の金属粒子100質量部に対し、第1の金属粒子1～420質量部であることが好ましい。

[0012] 本発明の第二は、本発明の第一の導電性フィラーを含むはんだペーストである。

発明の効果

[0013] 本発明の導電性フィラーは、Sn-37Pb共晶はんだのリフロー熱処理条件よりも低温条件、即ちピーク温度181℃で溶融接合でき、Sn-37Pb共晶はんだと同等の耐熱用途、即ち160℃で溶融せずに接合材料として使用でき、接続時の熱処理によって融点を実質的に上昇することがない。従って、本発明の導電性フィラーを用いた接合材料は、実装時の部品や基材、周辺機器への熱損傷を低減できると共にリペア性を有し、製造コスト、環境負荷を低減できる利点がある。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明の導電性フィラーは、Ag25～40質量%、Bi2～8質量%、Cu5～15質量%、In2～8質量%、及びSn29～66質量%の組成を有する合金からなる第1の金属粒子と、Ag5～20質量%、Bi10～20質量%、Cu1～15質量%、及びSn50～80質量%の組成を有する合金からなる第2の金属粒子との混合体であり、その混合比が、第1の金属粒子100質量部に対し、第2の金属粒子20～10000質量部であることを特徴とするものである。なお、該混合比は、第1の金属粒子100質量部に対し、第2の金属粒子20～1000質量部であることがより好ましい。

[0015] 本発明の導電性フィラーとして好ましい第1の金属粒子と第2の金属粒子との混合体を例示すると、示差走査熱量測定(DSC)で発熱ピークとして観測される準安定合金相の発熱ピークを110～130℃に少なくとも1つと、吸熱ピークで観測される融点を165℃～200℃と320～380℃の2箇所にも少なくとも1つずつ有する第1の金属粒子と、前記発熱ピークを有さず、吸熱ピークで観測される融点を165℃～200℃に少なくとも1つ有する第2の金属粒子との混合体が挙げられる。

また、示差走査熱量測定(DSC)で発熱ピークとして観測される準安定合金相の発熱ピークを110～130℃に少なくとも1つと、吸熱ピークで観測される融点を165℃～200℃と320～380℃の2箇所にも少なくとも1つずつ有する第1の金属粒子と、発熱ピークとして観測される準安定合金相の発熱ピークを131～150℃に少なくとも1つと

、吸熱ピークで観測される融点を165℃～200℃に少なくとも1つ有する第2の金属粒子との混合体が挙げられる。

[0016] 尚、本発明における示差走査熱量測定(DSC)の測定温度範囲は、30～600℃とし、発熱量又は吸熱量が±1.5J/g以上あるものを測定対象物由来のピークとして定量し、それ未満のピークは、分析精度の観点から除外するものとする。

[0017] 尚、本発明でいう「融点」とは、融解開始温度のことであり、示差走査熱量測定(DSC)において固相線温度を指す。

熱処理により、金属粒子の最低融点以上の熱履歴が与えられると、金属粒子が溶融し、接合する。これにより、金属粒子間の熱拡散反応が加速的に進み、準安定合金相が消失して、新たな安定合金相が形成される。即ち、DSCで発熱ピークとして観測される準安定合金相の存在が、該熱拡散反応を助長する効果がある。

第1の金属粒子は、Ag25～40質量%、Bi2～8質量%、Cu5～15質量%、In2～8質量%、及びSn29～66質量%の組成を有する合金からなる金属粒子である。より好ましくは、Ag30～35質量%、Bi2～8質量%、Cu8～12質量%、In2～8質量%、残部Snの組成を有する合金からなる金属粒子である。

第2の金属粒子は、Ag5～20質量%、Bi10～20質量%、Cu1～15質量%、及びSn50～80質量%の組成を有する合金からなる金属粒子である。

[0018] 第1の金属粒子と第2の金属粒子との混合体における第1の金属粒子と第2の金属粒子の混合比は、第1の金属粒子100質量部に対して、第2の金属粒子20～1000質量部が好ましい。

第2の金属粒子のより好ましい組成の一例(以下「態様1」という。)としては、Ag5～15質量%、Bi10～20質量%、Cu5～15質量%、及びSn50～80質量%の組成を有する合金からなる金属粒子が例示される。より好ましくは、Ag8～12質量%、Bi12～18質量%、Cu8～12質量%、残部Snの組成を有する合金からなる金属粒子である。

[0019] 第2の金属粒子の組成が態様1である場合は、第1の金属粒子と第2の金属粒子との混合体における第1の金属粒子と第2の金属粒子の混合比は、第1の金属粒子100質量部に対して、第2の金属粒子20～1000質量部が好ましく、更には、第1の金

属粒子100質量部に対して、第2の金属粒子20～200質量部がより好ましく、また更には、第1の金属粒子100質量部に対して、第2の金属粒子40～100質量部がより好ましい。

第2の金属粒子のより好ましい組成の別の例(以下「態様2」という。)としては、Ag10～20質量%、Bi10～20質量%、Cu1～5質量%、及びSn55～79質量%の組成を有する合金からなる金属粒子が例示される。より好ましくは、Ag12～18質量%、Bi12～18質量%、Cu1～5質量%、残部Snの組成を有する合金からなる金属粒子である。

[0020] 第2の金属粒子の組成が態様2である場合は、第1の金属粒子と第2の金属粒子との混合体における第1の金属粒子と第2の金属粒子の混合比は、第2の金属粒子100質量部に対して、第1の金属粒子1～420質量部が好ましく、更には、第2の金属粒子100質量部に対して、第1の金属粒子1～110質量部がより好ましい。

上記金属粒子の粒子サイズと形状は、用途に応じて定めることができる。例えば、はんだペースト用途では、印刷性を重視して、平均粒径で2～40 μm の比較的真球度の高い粒子を使うことが好ましく、平均粒径で2～10 μm の粒子を使うことがより好ましい。また、導電性接着剤用途としては、ビア充填では、穴埋め性を重視して、比較的真球度の高い粒子を使うことが好ましく、部品等の表面実装では、接触面積を増やすため、異形粒子を使うことが好ましい。

[0021] 尚、通常、微細な金属粒子は表面酸化されていることが多い。従って、上述の用途における熱処理による熔融、熱拡散を促進するためには、酸化膜を除去する活性剤を配合すること、または、加圧することの少なくとも片方を行うことが好ましく、両方を行うことが更に好ましい。

[0022] 本発明の導電性フィラーを構成する第1の金属粒子及び第2の金属粒子の製造方法としては、該金属粒子内に準安定合金相や安定合金相を形成させるために、急冷凝固法である不活性ガスアトマイズ法を採用することが望ましい。ガスアトマイズ法では、通常、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスが使用されるが、本発明に関しては、比重の軽いヘリウムガスを用いることが好ましく、冷却速度は、500～5000°C/秒が好ましい。

[0023] 本発明のはんだペーストは、本発明の導電性フィラー、並びにロジン、溶剤、活性剤、及びチクソ剤等の成分からなるフラックスで構成される。はんだペーストにおける該導電性フィラーの含有率としては、85～95質量%が好ましい。フラックスは、金属粒子からなる導電性フィラーの表面処理に最適で、該金属粒子の熔融、及び熱拡散を促進する。フラックスとしては、公知の材料が使用できるが、更に有機アミンを酸化膜除去剤として加えるとより効果的である。また、必要に応じて、公知のフラックスに溶剤を加えて粘度を調整して使用しても良い。

実施例

[0024] 以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

[0025] 尚、示差走査熱量測定は、島津製作所(株)製「DSC-50」を用い、窒素雰囲気下、昇温速度10℃/分の条件で、30～600℃の範囲において行った。

(1) 第1の金属粒子の製造

Cu粒子1.0kg(純度99質量%以上)、Sn粒子4.8kg(純度99質量%以上)、Ag粒子3.2kg(純度99質量%以上)、Bi粒子0.5kg(純度99質量%以上)、In粒子0.5kg(純度99質量%以上)を黒鉛坩堝に入れ、99体積%以上のヘリウム雰囲気下、高周波誘導加熱装置により1400℃まで加熱、融解した。次に、この熔融金属を坩堝の先端より、ヘリウムガス雰囲気下の噴霧槽内に導入した後、坩堝先端付近に設けられたガスノズルから、ヘリウムガス(純度99体積%以上、酸素濃度0.1体積%未満、圧力2.5MPa)を噴出してアトマイズを行い、第1の金属粒子を作製した。この時の冷却速度は2600℃/秒とした。得られた第1の金属粒子を走査型電子顕微鏡(日立製作所(株)製:S-2700)で観察したところ球状であった。

この金属粒子を気流式分級機(日清エンジニアリング(株)製:TC-15N)を用いて、5μmの設定で分級した後に、そのオーバーカット粉を15μmの設定で、もう一度分級して得られたアンダーカット粉を回収した。この回収された第1の金属粒子(a)の体積平均粒径は4.9μmであった。

このようにして得られた第1の金属粒子(a)を試料とし、示差走査熱量測定を行った。その結果、得られた第1の金属粒子(a)には、196℃、359℃、415℃の吸熱ピークが存在し、複数の融点を有することが確認できた。また、120℃の発熱ピークが存在

し、準安定合金相を有することが確認できた。

[0026] 次に前記ガスアトマイズにより作製された分級前の第1の金属粒子を、気流式分級機(日清エンジニアリング(株)製:TC-15N)を用いて、 $1.6\mu\text{m}$ の設定で分級した後に、そのオーバーカット粉を $20\mu\text{m}$ の設定で、もう一度分級して得られたアンダーカット粉を回収した。この回収された第1の金属粒子(a')の体積平均粒径は $2.8\mu\text{m}$ であった。

[0027] このようにして得られた第1の金属粒子(a')を試料とし、示差走査熱量測定を行った。その結果、得られた第1の金属粒子(a')には、 196°C 、 360°C 、 409°C の吸熱ピークが存在し、複数の融点を有することが確認できた。また、 121°C の発熱ピークが存在し、準安定合金相を有することが確認できた。

(2) 第2の金属粒子の製造

Cu粒子1.0kg(純度99質量%以上)、Sn粒子6.5kg(純度99質量%以上)、Ag粒子1.0kg(純度99質量%以上)、Bi粒子1.5kg(純度99質量%以上)を黒鉛坩堝に入れ、99体積%以上のヘリウム雰囲気で、高周波誘導加熱装置により 1400°C まで加熱、融解した。次に、この溶融金属を坩堝の先端より、ヘリウムガス雰囲気のスプレー槽内に導入した後、坩堝先端付近に設けられたガスノズルから、ヘリウムガス(純度99体積%以上、酸素濃度0.1体積%未満、圧力2.5MPa)を噴出してアトマイズを行うことにより、第2の金属粒子を作製した。この時の冷却速度は $2600^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ とした。得られた第2の金属粒子を走査型電子顕微鏡(日立製作所(株)製:S-2700)で観察したところ球状であった。

この金属粒子を気流式分級機(日清エンジニアリング(株)製:TC-15N)を用いて、 $5\mu\text{m}$ の設定で分級した後に、そのオーバーカット粉を $15\mu\text{m}$ の設定で、もう一度分級して得られたアンダーカット粉を回収した。この回収された第2の金属粒子(a)の体積平均粒径は $4.9\mu\text{m}$ であった。

このようにして得られた第2の金属粒子(a)を試料とし、示差走査熱量測定を行った。その結果、得られた第2の金属粒子(a)には、 194°C 、 350°C の吸熱ピークが存在し、複数の融点を有することが確認できた。また、特徴的な発熱ピークは存在しなかった。

[0028] 同様に前記ガスアトマイズにより作製された分級前の第2の金属粒子を、気流式分級機を用いて、 $1.6\mu\text{m}$ の設定で分級した後に、そのオーバーカット粉を $20\mu\text{m}$ の設定で、もう一度分級して得られたアンダーカット粉を回収した。この回収された第2の金属粒子(a')の体積平均粒径は $3.0\mu\text{m}$ であった。

[0029] このようにして得られた第2の金属粒子(a')を試料とし、示差走査熱量測定を行った。その結果、得られた第2の金属粒子(a')には、 193°C 、 348°C の吸熱ピークが存在し、複数の融点を有することが確認できた。また、特徴的な発熱ピークは存在しなかった。

[0030] 次に、Cu粒子 0.25kg (純度99質量%以上)、Sn粒子 6.75kg (純度99質量%以上)、Ag粒子 1.5kg (純度99質量%以上)、Bi粒子 1.5kg (純度99質量%以上)を黒鉛坩堝に入れ、99体積%以上のヘリウム雰囲気で、高周波誘導加熱装置により 1400°C まで加熱、融解した。次に、この熔融金属を坩堝の先端より、ヘリウムガス雰囲気の噴霧槽内に導入した後、坩堝先端付近に設けられたガスノズルから、ヘリウムガス(純度99体積%以上、酸素濃度 0.1 体積%未満、圧力 2.5MPa)を噴出してアトマイズを行い、第2の金属粒子を作製した。この時の冷却速度は $2600^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ とした。得られた第2の金属粒子を走査型電子顕微鏡(日立製作所(株)製:S-2700)で観察したところ球状であった。

この金属粒子を気流式分級機(日清エンジニアリング(株)製:TC-15N)を用いて、 $5\mu\text{m}$ の設定で分級した後に、そのオーバーカット粉を $15\mu\text{m}$ の設定で、もう一度分級して得られたアンダーカット粉を回収した。この回収された第2の金属粒子(b)の体積平均粒径は $5.0\mu\text{m}$ であった。

このようにして得られた第2の金属粒子(b)を試料とし、示差走査熱量測定を行った。その結果、得られた第2の金属粒子(b)には、 199°C 、 340°C の吸熱ピークが存在し、複数の融点を有することが確認できた。また、 143°C に発熱ピークが存在し、準安定合金相を有することが確認できた。

[実施例3]

(3) 金属粒子混合体、はんだペーストの製造

上記第1の金属粒子(a)、第2の金属粒子(a)を重量比100:95で混合した金属粒

子混合体(平均粒径 $4.9\mu\text{m}$)を作製し、実施例3の導電性フィラーとした。該導電性フィラーの示差走査熱量測定により得られたDSCチャートを図1に示す。この図1に示されるように、 193°C 、 356°C に吸熱ピークが存在することが確認された。 193°C 吸熱ピークは、融点 174°C (融解開始温度:固相線温度)である。また、特徴的に 120°C に発熱ピークが存在していた。

[0031] 次に、該導電性フィラー90.0質量%、ロジン系フラックス6.4質量%、トリエタノールアミン(酸化膜除去剤)1.6質量%、ステアリン酸(活性剤)0.4質量%、及びエチレングリコールモノヘキシルエーテル(溶剤)1.6質量%を混合し、ソルダーソフナー((株)マルコム製:SPS-1)、脱泡混練機(松尾産業(株)製:SNB-350)に順次かけてはんだペーストを作製した。

(4) 融点、接合強度の確認

上記はんだペーストをアルミナ基板に載せ、窒素雰囲気にて、ピーク温度 181°C でリフロー熱処理した。熱処理装置は、光洋サーモシステム(株)製のメッシュベルト式連続熱処理装置を使用した。温度プロファイルは、全工程が5分で、熱処理開始から1分30秒で 108°C に達し、その後は徐々に昇温、3分15秒でピーク温度 181°C に到達後、徐々に温度が降下、熱処理終了時は、 146°C になる条件を採用した(以下「ピーク 181°C 熱処理」ともいう)。

[0032] この熱処理後のはんだペーストを試料とし、示差走査熱量測定を行った。この測定により得られたDSCチャートを図2に示す。この図に示すように、 193°C 、 349°C 、 383°C に吸熱ピークが存在することが確認された。 193°C 吸熱ピークは、融点 170°C である。

[0033] また、上記はんだペーストをCu基板に $2\text{mm}\times 3.5\text{mm}$ で印刷し、チップを搭載後、窒素雰囲気にて、前記の熱処理方法で、ピーク 181°C 熱処理してサンプルを作製した。印刷パターン形成は、マイクロテック(株)製の印刷機「MT-320TV」を用い、マスクは、メタルマスクで、スキージは、ウレタン製のものをを用いた。マスクの開孔は、 $2\text{mm}\times 3.5\text{mm}$ であり、厚みは、 $100\mu\text{m}$ である。印刷条件は、印刷速度 $10\text{mm}/\text{秒}$ 、印圧 0.1MPa 、スキージ圧 0.2MPa 、背圧 0.1MPa 、アタック角度 20° 、クリアランス 0mm 、印刷回数1回とした。また、チップは、 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ で、厚みが 0.5mm の

Cuチップを用いた。

[0034] 更に、常温(25℃)で、前記作製サンプルの剪断方向のチップ接合強度をプッシュ・プルゲージにより、押し速度10mm/minで測定し、単位面積で換算したところ15.6MPaであった。

[0035] 次に上記はんだペーストをアルミナ基板に載せ、窒素雰囲気にて、ピーク温度204℃でリフロー熱処理した。熱処理装置は、前記同様で、温度プロファイルは、全工程が5分で、熱処理開始から1分30秒で111℃に達し、その後は徐々に昇温、3分15秒でピーク温度204℃に到達後、徐々に温度が降下、熱処理終了時は、162℃になる条件を採用した(以下「ピーク204℃熱処理」ともいう)。この温度プロファイルは、一般的なSn-37Pb共晶はんだの接合で使用するリフロー条件を想定している。

[0036] この熱処理後のはんだペーストを試料とし、示差走査熱量測定を行った。その結果、193℃、349℃、389℃に吸熱ピークが存在することが確認された。193℃吸熱ピークは、融点170℃である。

[0037] また、上記はんだペーストを上記と同じ方法で、Cu基板に2mm×3.5mmで印刷し、チップを搭載後、窒素雰囲気にて、前記熱処理方法で、ピーク204℃熱処理してサンプルを作製した。

[0038] 更に、常温(25℃)で、前記作製サンプルの剪断方向のチップ接合強度をプッシュ・プルゲージにより、押し速度10mm/minで測定し、単位面積で換算したところ21.2MPaであった。

[実施例1～2, 実施例4～9]

上記の実施例3の導電性フィラーにおいて、表1に記載のように、第1の金属粒子(a)と、第2の金属粒子(a)または第2の金属粒子(b)との混合比を変えた金属粒子混合体を作製し、実施例1～2, 実施例4～9の導電性フィラーとした。導電性フィラーを実施例3と同じ方法によりペースト化、熱処理した後、チップ接合強度を測定したものを、表1に示す。また、実施例5の導電性フィラーを示差走査熱量測定を行った結果得られたDSCチャートを図3に示し、該導電性フィラーより作製したはんだペーストをピーク181℃熱処理した後に示差走査熱量測定を行った結果得られたDSCチャートを図4に示す。

[比較例1～4]

また、表1には、第1の金属粒子(a)が単独の場合(比較例1)及び第2の金属粒子(a)が単独の場合(比較例2)、並びに従来のはんだ材料を測定した結果も示す。比較例3は、Sn—37Pb共晶はんだ、比較例4は、Sn—3.0Ag—0.5Cu鉛フリーはんだであり、これらは共に従来のはんだ材料である。

表1の結果から明らかなように、実施例2、3、5、6では、ピーク温度204℃熱処理において、Sn—37Pb共晶はんだを上回る接合強度を示している。また、実施例1、4、7～9についても、十分に実用可能なレベルの接合強度である。

[0039] また、熱処理後の最低融点に関しては、各実施例とも170℃近傍となっており、Sn—37Pb共晶はんだが使用されるような耐熱要求160℃の表面実装の用途で問題なく適用できると考えられる。

[実施例10～12]

次に第1の金属粒子(a')、第2の金属粒子(a')の混合比を変えた導電性フィラーを、実施例3と同じ方法によりペースト化、熱処理した後、チップ接合強度を測定したものを、表2に実施例10～12として示す。

表2の結果から明らかなように、実施例11、12では、ピーク温度204℃熱処理において、Sn—37Pb共晶はんだを上回る接合強度を示している。また、実施例10についても10MPa以上の接合強度を有しており、十分に実用可能なレベルの接合強度である。

[0040] また、熱処理後の最低融点に関しては、各実施例とも160℃以上となっており、Sn—37Pb共晶はんだが使用されるような耐熱要求160℃の表面実装の用途では、問題なく適用できると推測される。

以上、説明したように本発明の導電性フィラーを用いることで、Sn—37Pb共晶はんだのリフロー熱処理条件よりも低温条件、即ちピーク温度181℃で熔融接合でき、Sn—37Pb共晶はんだと同等の耐熱用途、即ち耐熱要求160℃の耐熱用途、で利用できる接合材料を提供することができた。

[0041] [表1]

	組成（重量比）			ピーク 181℃熱処理		ピーク 204℃熱処理	
	第 1 の金属	第 2 の金属	第 2 の金属	最低融点	接合強度	最低融点	接合強度
	粒子（a）	粒子（a）	粒子（b）	（℃）	（MPa）	（℃）	（MPa）
比較例 1	100	0	—	176	6.9	174	14.1
実施例 1	100	24	—	172	11.2	172	17.3
実施例 2	100	47	—	171	12.3	170	19.8
実施例 3	100	95	—	170	15.6	170	21.2
実施例 4	100	189	—	168	15.1	168	16.2
比較例 2	0	100	—	159	15.0	158	15.2
実施例 5	26	—	100	176	18.7	174	20.3
実施例 6	53	—	100	173	16.9	173	20.3
実施例 7	105	—	100	174	16.5	174	18.4
実施例 8	210	—	100	172	13.3	171	18.1
実施例 9	420	—	100	173	12.9	170	15.1
比較例 3	Sn-37Pb 共晶はんだ			183	1.1	183	19.0
比較例 4	Sn-3, 0Ag-0, 5Cu 非鉛はんだ			220	0.9	220	3.0

[0042] [表2]

	組成（重量比）		ピーク 181℃熱処理		ピーク 204℃熱処理	
	第 1 の金属	第 2 の金属	最低融点	接合強度	最低融点	接合強度
	粒子（a'）	粒子（a'）	（℃）	（MPa）	（℃）	（MPa）
実施例 10	100	95	166	12.9	173	16.1
実施例 11	100	189	165	13.2	168	19.7
実施例 12	100	700	163	13.5	166	21.8

産業上の利用可能性

[0043] 本発明の導電性フィラーは、Sn-37Pb共晶はんだのリフロー熱処理条件よりも低

温条件(ピーク温度181℃)で熔融接合でき、同等の耐熱用途(耐熱要求160℃)において接合材料としての活用が期待できる。

図面の簡単な説明

[0044] [図1]実施例3で作製した第1の金属粒子(a)、第2の金属粒子(a)を重量比100:95で混合した導電性フィラーを試料とした示差走査熱量測定により得られたDSCチャートである。

[図2]実施例3で作製したはんだペーストを窒素雰囲気にて、ピーク温度181℃でリフロー熱処理したものを試料とした示差走査熱量測定により得られたDSCチャートである。

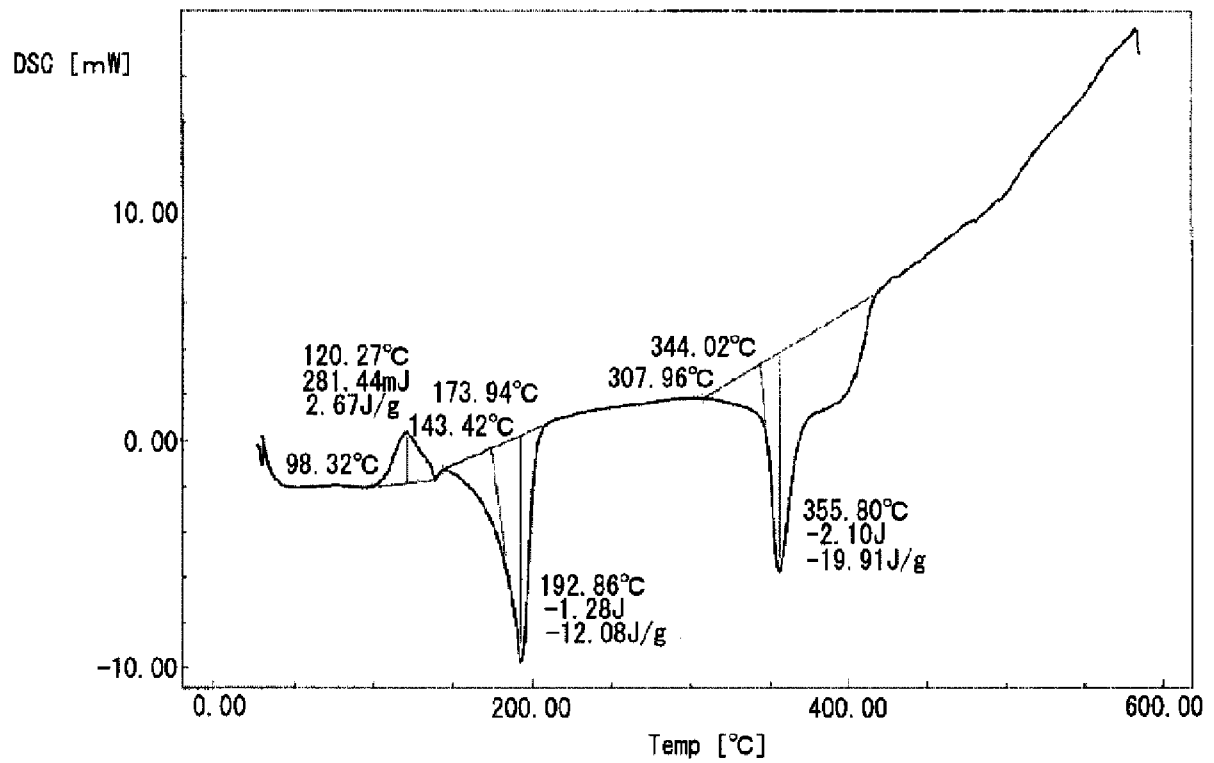
[図3]実施例5で作製した第1の金属粒子(a)、第2の金属粒子(b)を重量比26:100で混合した導電性フィラーを試料とした示差走査熱量測定により得られたDSCチャートである。

[図4]実施例5で作製したはんだペーストを窒素雰囲気にて、ピーク温度181℃でリフロー熱処理したものを試料とした示差走査熱量測定により得られたDSCチャートである。

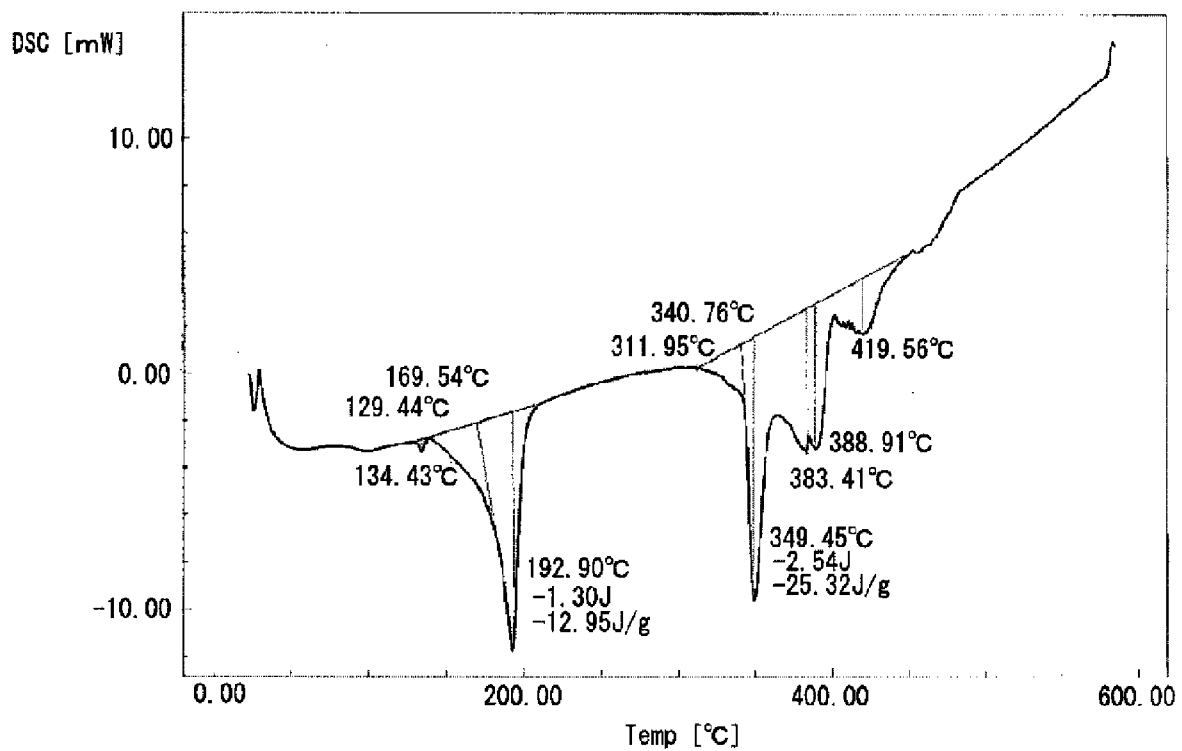
請求の範囲

- [1] Ag25～40質量%、Bi2～8質量%、Cu5～15質量%、In2～8質量%、及びSn29～66質量%の組成を有する合金からなる第1の金属粒子と、Ag5～20質量%、Bi10～20質量%、Cu1～15質量%、及びSn50～80質量%の組成を有する合金からなる第2の金属粒子との混合体であり、その混合比が、第1の金属粒子100質量部に対し、第2の金属粒子20～10000質量部であることを特徴とする導電性フィラー。
- [2] 混合体が、示差走査熱量測定(DSC)で吸熱ピークとして観測される融点を165～200℃と320～380℃の2箇所に少なくとも1つずつ有しており、第2の金属粒子が、Ag5～15質量%、Bi10～20質量%、Cu5～15質量%、及びSn50～80質量%の組成を有する合金からなり、その混合比が、第1の金属粒子100質量部に対し、第2の金属粒子20～1000質量部であることを特徴とする請求項1記載の導電性フィラー。
- [3] 混合体が、示差走査熱量測定(DSC)で発熱ピークとして観測される準安定合金相の発熱ピークを110～130℃に少なくとも1つと、吸熱ピークとして観測される融点を165～200℃と320～380℃の2箇所に少なくとも1つずつ有しており、第2の金属粒子が、Ag5～15質量%、Bi10～20質量%、Cu5～15質量%、及びSn50～80質量%の組成を有する合金からなり、その混合比が、第1の金属粒子100質量部に対し、第2の金属粒子20～200質量部であることを特徴とする請求項1記載の導電性フィラー。
- [4] 混合体が、示差走査熱量測定(DSC)で発熱ピークとして観測される準安定合金相の発熱ピークを131～150℃に少なくとも1つと、吸熱ピークとして観測される融点を165～200℃に少なくとも1つ有しており、第2の金属粒子が、Ag10～20質量%、Bi10～20質量%、Cu1～5質量%、及びSn55～79質量%の組成を有する合金からなり、その混合比が、第2の金属粒子100質量部に対し、第1の金属粒子1～420質量部であることを特徴とする請求項1記載の導電性フィラー。
- [5] 請求項1～4の何れか1項に記載の導電性フィラーを含むはんだペースト。

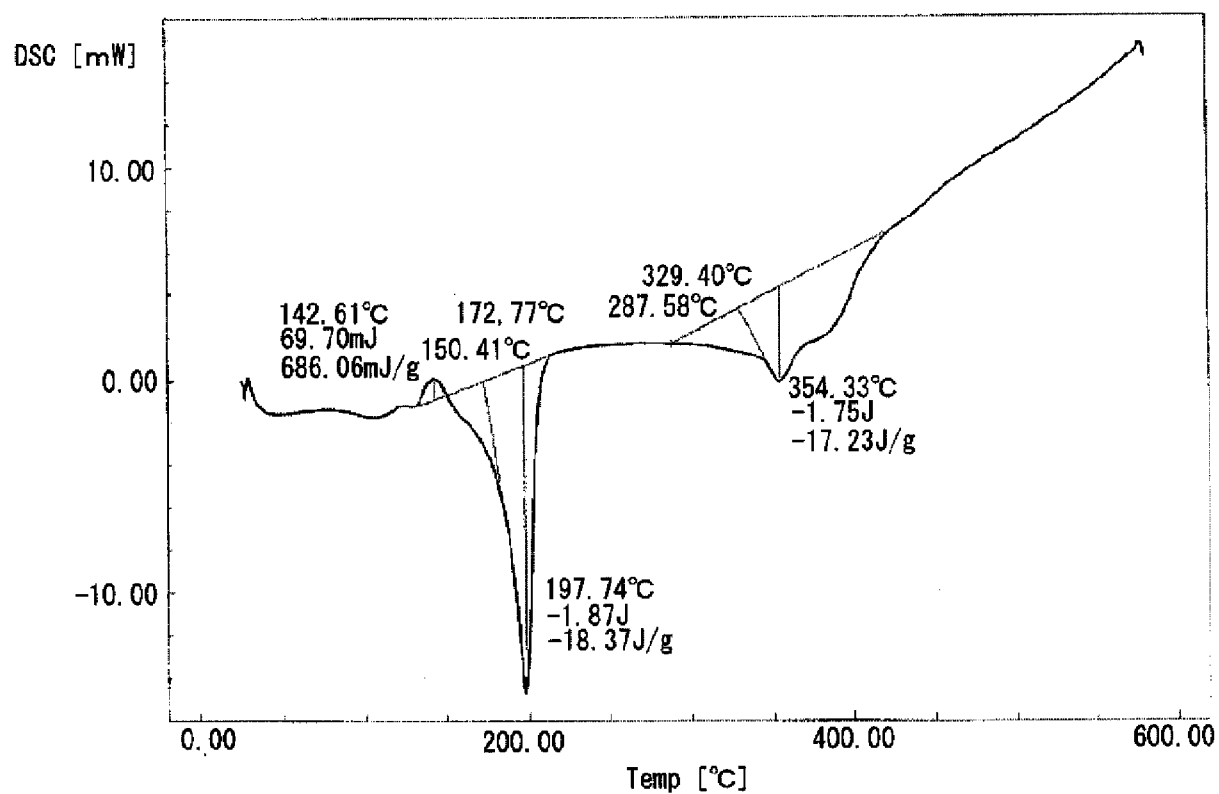
[図1]



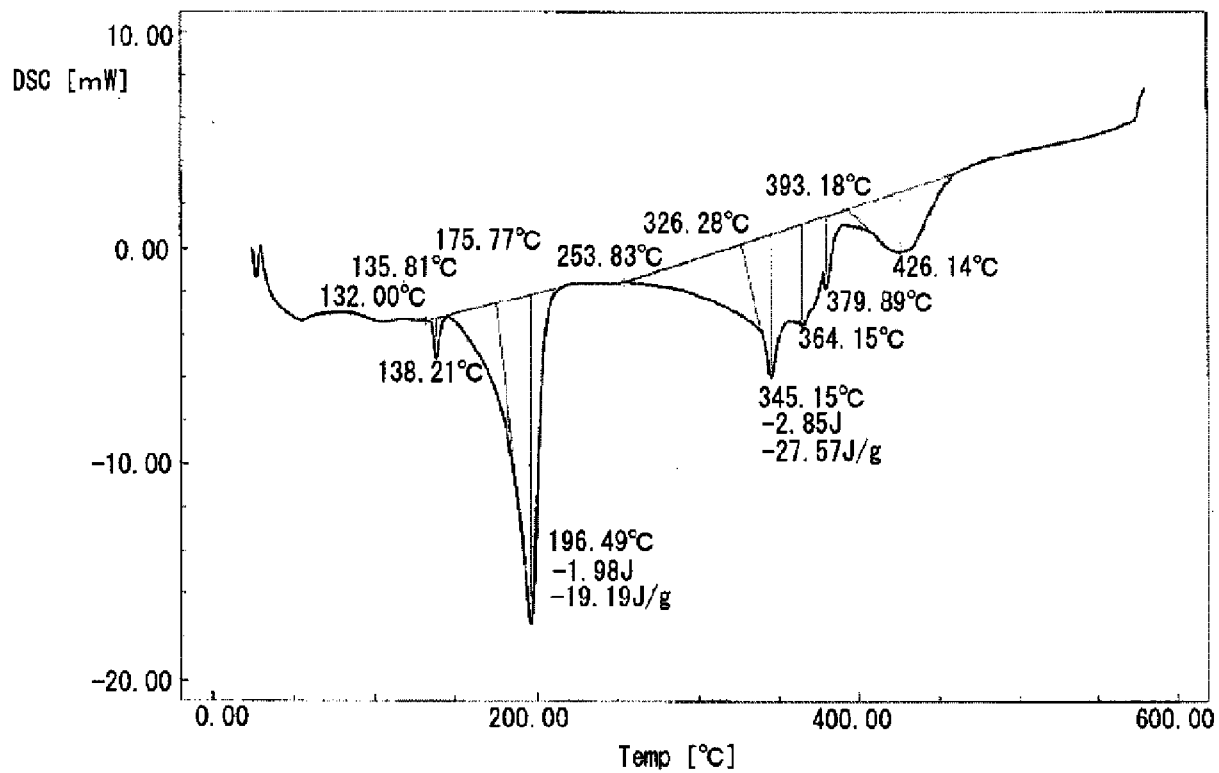
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/062740

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B23K35/26(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B23K35/26, B23K35/22, C22C13/00, C22C13/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-167569 A (Harima Chemicals, Inc.), 17 June, 2004 (17.06.04), Claims; tables 1 to 4 (Family: none)	1-5
A	JP 2005-5054 A (Asahi Kasei Corp.), 06 January, 2005 (06.01.05), Claims; Par. Nos. [0035] to [0044] (Family: none)	1-5
A	JP 2006-512212 A (Motorola, Inc.), 13 April, 2006 (13.04.06), Claims & WO 2004/060604 A1	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 September, 2007 (19.09.07)

Date of mailing of the international search report
02 October, 2007 (02.10.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/062740

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-1573 A (Nihon Handa Kabushiki Kaisha), 08 January, 2002 (08.01.02), Claims; table 1 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B23K35/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B23K35/26, B23K35/22, C22C13/00, C22C13/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-167569 A (ハリマ化成株式会社) 2 0 0 4 . 0 6 . 1 7, 【特許請求の範囲】、【表 1】 - 【表 4】 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2005-5054 A (旭化成株式会社) 2 0 0 5 . 0 1 . 0 6, 【特許請求の範囲】、【0 0 3 5】 - 【0 0 4 4】 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2006-512212 A (モトローラ・インコーポレイテッド) 2 0 0 6 . 0 4 . 1 3, 【特許請求の範囲】 & WO 2004/060604 A1	1 - 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 9 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 2 . 1 0 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 毅

4 K

9 1 5 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-1573 A (ニホンハンダ株式会社) 2002.01.08, 【特許請求の範囲】、【表 1】 (ファミリーなし)	1 - 5