(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2018-181453
(P2018-181453A)
(43)公開日　平成30年11月15日(2018.11.15)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01B 1/22	(2006.01)	H01B	1/22	D	4J040
C09J 11/04	(2006.01)	C09J	11/04		5G301
C09J 163/00	(2006.01)	C09J	163/00		
C09J 201/10	(2006.01)	C09J	201/10		
C09J 201/00	(2006.01)	C09J	201/00		

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 20 頁）　最終頁に続く

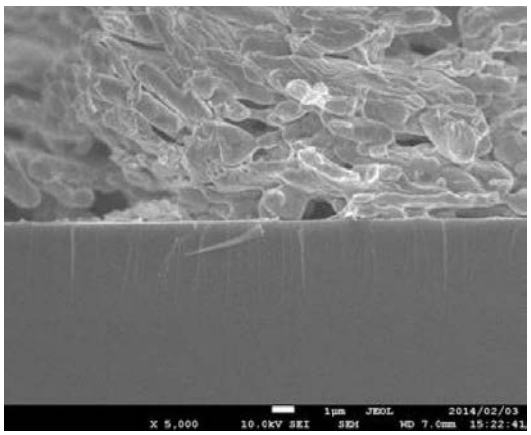
(21)出願番号　特願2017-74840(P2017-74840)
(22)出願日　平成29年4月4日(2017.4.4)

(71)出願人　516248152
名古屋ファインケミカル株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区佐渡町５－３２－１
(74)代理人　100081776
弁理士　大川　宏
(72)発明者　横山　司
愛知県名古屋市瑞穂区佐渡町５丁目３２番地１

Ｆターム(参考)　4J040 EC001 ED161 GA31 HA061 JB02 KA12 KA32 LA06 LA09 NA19
5G301 DA02 DA03 DA42 DA57 DA60 DD03 DE01

(54)【発明の名称】耐熱導電接着剤

(57)【要約】
【課題】例えば３００℃以上の高温過酷環境下においても接着強度の低下及び体積抵抗の増大を抑制することができる耐熱導電接着剤を提供すること。
【解決手段】金属粉末と、樹脂バインダとを含有し、金属粉末と樹脂バインダとの合計を１００質量%としたときに、金属粉末が９３質量%以上１００質量%未満含まれる耐熱導電接着剤であって、熱硬化後、３００℃以上５００℃以下の範囲で熱処理温度が上昇するにつれて接着強度が上昇すし、３００℃以上で熱処理されることを特徴とする。
【選択図】図４



【特許請求の範囲】
【請求項１】
金属粉末と、樹脂バインダとを含有し、
前記金属粉末と前記樹脂バインダとの合計を１００質量％としたときに、前記金属粉末が９３質量％以上１００質量％未満含まれる耐熱導電接着剤であって、
熱硬化後、３００℃以上５００℃以下の範囲で熱処理温度が上昇するにつれて接着強度が上昇し、
３００℃以上で熱処理される耐熱導電接着剤。
【請求項２】
前記金属粉末は、Ａｇ粉末からなる請求項１に記載の耐熱導電接着剤。
【請求項３】
前記金属粉末と前記樹脂バインダとの合計を１００質量部としたときに、これに対して粘度調整剤が１質量部以上１０質量部以下含まれる請求項１又は２に記載の耐熱導電接着剤。
【請求項４】
前記樹脂バインダは、変性シリコーン又はエポキシ樹脂からなる請求項１～３の何れか一項に記載の耐熱導電接着剤。
【請求項５】
熱硬化させた後、５００℃で１５分熱処理を行うことで、接着強度が１０ＭＰａ以上となる及び／又は体積抵抗が１．０×１０$^{-5}$Ω・ｃｍ以下となる、請求項１～４の何れか一項に記載の耐熱導電接着剤。
【請求項６】
請求項１～５の何れか一項に記載の耐熱導電接着剤の製造方法であって、
前記耐熱導電接着剤を硬化させる硬化工程と、
前記硬化工程後、さらに３００℃以上で熱処理させる熱処理工程と、を有する耐熱導電接着剤の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高温環境下で用いることが可能な耐熱導電接着剤に関する。
【背景技術】
【０００２】
耐熱導電接着剤は、樹脂バインダと溶媒とを有する材料中に金属粉末等の導電性材料を分散させた流動性組成物からなる。この耐熱導電接着剤は、従来から、電子回路の形成、コンデンサ等の内部電極の形成、太陽電池セルの電極の形成、電磁波シールド材等の種々の用途に用いられている。
【０００３】
耐熱導電接着剤としては、樹脂が硬化することで導電性材料同士が接着し、導電性材料による導電性が確保される樹脂硬化型がある。他方、アクリル樹脂やポリアミド樹脂などの高分子を溶媒に溶かした樹脂バインダーに導電性材料を配合し・塗布後、溶媒を蒸発させることによって導電性を発揮させるものもある。
【０００４】
樹脂硬化型の耐熱導電接着剤は、導電性材料である金属粉末と、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂からなる有機バインダとを含む。この耐熱導電接着剤に熱を加えることによって、熱硬化型樹脂が硬化収縮し、樹脂を介して金属粉末同士が近づき接触状態となって導通性が確保される。樹脂硬化型の耐熱導電接着剤は、１００～１５０℃の比較的低い温度領域で処理されるため熱ダメージが少なく、プリント配線基板や熱に弱い樹脂基板などに主に使用されている（例えば特許文献１～３）。
【０００５】
特許文献１～３に開示された樹脂硬化型の耐熱導電接着剤は、１５０℃以下の比較的低

い温度領域で用いられるものとしては有用である。しかしながら、これ以上の温度、例えば５００℃以上の高温環境下においては、特許文献１～３に開示された耐熱導電接着剤では、接着強度の低下や、体積抵抗の増大を引き起こしていた。したがって、このような高温の温度下においては上記耐熱導電接着剤を利用することは困難であるために、５００℃以上の高温環境下においても接着強度の低下及び体積抵抗の増大を抑制できる耐熱導電接着剤が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開２００９－０２４１４９号公報

【特許文献２】特開２００５－６０６５６号公報

【特許文献３】特開２００３－１４７３０６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は上記実情に鑑み、その目的は、高温環境下においても接着強度の低下及び体積抵抗の増大を抑制することができる耐熱導電接着剤及び耐熱導電接着剤の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者は、上記課題を解決するために導電性材料と樹脂バインダとを含む種々の耐熱導電接着剤を鋭意検討する中で、導電材料として金属粉末を用い、この金属粉末の含有割合を所定以上にすることにより、耐熱処理温度（単に熱処理温度とも称する）を高くすればするほど、耐熱導電接着剤の接着強度が向上し、及び体積抵抗が低下することを知見した。

本発明の耐熱導電接着剤は上記知見に基づきなされたものであり、その特徴は、金属粉末と、樹脂バインダとを含有し、金属粉末と樹脂バインダとの合計を１００質量％としたときに、金属粉末が９３質量％以上１００質量％未満含まれる耐熱導電接着剤であって、熱硬化後、３００℃以上５００℃以下の範囲で熱処理温度が上昇するにつれて接着強度が上昇し、３００℃以上で熱処理されることを特徴とする。

【０００９】

さらに、本発明の耐熱導電接着剤の製造方法であって、その特徴は、耐熱導電接着剤を硬化させる硬化工程と、硬化工程後、さらに３００℃以上で熱処理させる熱処理工程と、を有することにある。

【００１０】

上記構成を有する本発明の耐熱導電接着剤であれば、熱処理温度を高くすればするほど、接着強度が向上でき且つ体積抵抗を小さくすることが可能となる。すなわち、本発明の耐熱導電接着剤であれば、例えば３００℃以上の高温環境下においても、接着強度を増大させ体積抵抗を大幅低下させることができるため、このような高温環境下においての有用性が非常に高い。

さらに、本発明の耐熱導電接着剤の製造方法であれば、上記効果を有する耐熱導電接着剤を効率良く製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】試験例４の導電性ペーストを１５０℃×６０分熱硬化させた後の、導電性接着組成物の断面を表すＳＥＭ画像（５０００倍率）である。

【図２】試験例４の導電性接着組成物を５００℃×６０分熱処理した後の、導電性接着組成物の断面を表すＳＥＭ画像（２０００倍率）である。

【図３】試験例１の導電性ペーストを１５０℃×６０分熱硬化させた後の、導電性接着組成物の断面を表すＳＥＭ画像（５０００倍率）である。

【図４】試験例１の導電性接着組成物を５００℃×６０分熱処理した後の、導電性接着組成物の断面を表すＳＥＭ画像（５０００倍率）である。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下、本発明の導電性ペースト及び導電性接着組成物の好適な実施形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。本明細書に記載された数値範囲「ｘ～ｙ」は、下限ｘおよび上限ｙをその範囲に含む。そして、これらの上限値および下限値、ならびに実施形態中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで新たな数値範囲を構成し得る。さらにこれらの数値範囲内から任意に選択した数値を上限、下限の数値とすることができる。
【００１３】
本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事項は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。
【００１４】
［実施形態］
本形態の耐熱導電接着剤は、熱硬化後、３００℃以上５００℃以下の範囲で熱処理温度が上昇するにつれて接着強度が上昇及び体積抵抗が低下する。そして本形態の耐熱性導電接着剤は、３００℃以上で熱処理することが望ましい。しかしながら、本形態の耐熱導電接着剤は、熱硬化処理と耐熱処理とを分けることなく、３００℃以上の高温領域において使用することができる。本形態の耐熱導電接着剤では、温度が上昇するにつれて接着強度が上昇するだけでなく、導電性能も向上（体積抵抗の低下）する。そして、この特異な耐熱性能が、例えば３００℃以上の高温環境下であっても（金属粉末の融点以下）発揮することができることを、後述する試験例で立証したものである。
【００１５】
（導電性ペースト）
本形態の耐熱導電接着剤は、導電性材料である金属粉末と、樹脂バインダーと、を有する流動性組成物である導電性ペーストと、導電性ペーストを加熱硬化させた硬化体である導電性接着組成物とを含む。本形態の導電性ペーストでは、金属粉末と樹脂バインダとの合計を１００質量％としたときに、金属粉末が９３質量％以上１００質量％未満含まれている。
【００１６】
本形態の導電性ペーストにおける樹脂バインダは、導電性材料である金属粉末を分散させるバインダとして機能する。本形態における樹脂バインダとしては、種々の樹脂材料を用いることができ、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリベンズオキサゾール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ビスマレイミド樹脂、等が例示できる。
【００１７】
本形態の導電性ペーストにおける樹脂バインダとして、変性シリコーンを用いることが望ましい。ここで、変性シリコーンとは、一般には、ジメチルシリコン（ポリジメチルシロキサン）等のポリシロキサンの両末端、片末端、側鎖、の少なくとも１ヶ所において、反応性（官能）基または非反応性（官能）基が少なくとも１つ結合した構造を有するものをいう。
【００１８】
上記変性シリコーンとしては、より詳細には、エステル結合を有する変性シリコーンであるポリエステル変性シリコーン；長鎖アルキル基（炭素数６以上のアルキル基等）を有する変性シリコーン等のアルキル変性シリコーン；ポリオキシアルキレン基（たとえば、

ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシエチレンオキシプロピレン基等）を有する変性シリコーンであるポリエーテル変性シリコーン等；アミノプロピル基やＮ－（２－アミノエチル）アミノプロピル基等を有する変性シリコーンである、アミノ変性シリコーン；アルコール性水酸基を有する変性シリコーンであるカルビノール変性シリコーン；グリシジル基または脂環式エポキシ基等のエポキシ基を有する変性シリコーンであるエポキシ変性シリコーン；カルボキシル基を有する変性シリコーンであるカルボキシ変性シリコーン；メルカプト基を有する変性シリコーンであるメルカプト変性シリコーン；アクリル基、メタクリル基等を有するアクリル変性シリコーン等を挙げることができる。

【００１９】

本形態における樹脂バインダは、金属粉末と樹脂バインダとの合計質量を１００質量％としたときに、０質量％を超え１０質量％以下であることが望ましい。樹脂バインダが１０質量％以下であれば、含有される金属粉末の十分な量を確保することができ十分な導電性を確保できる。より好ましくは、２質量％以上７質量％以下である。

【００２０】

本形態における金属粉末は、樹脂バインダ中に分散し導電性を付与する導電性材料である。金属粉末は、１～２０μｍの平均粒子径を有する金属粉末が使用されることが望ましい。金属粉末の平均粒子径が２０μｍ以下であれば、金属粉末同士の接触点を大きくすることができ、十分な導電性が得られる。金属粉末の平均粒子径が１μｍ以上であれば、導電性ペーストの硬化後の樹脂バインダーの収縮を十分に抑えることができるため、接着強度を十分に確保することができる。さらに好ましい金属粉末の平均粒子径は、３μｍ～１８μｍであり、６μｍ～１２μｍである。

【００２１】

本形態において、導電性材料である金属粉末の平均粒子径は、レーザー回折・散乱式粒度分析計を用い測定された粒子径分布の５０％平均粒子径（Ｄ５０）を意味する。例えば、日機装株式会社製のレーザー回折・散乱式粒度分析計ＭＴ－３０００を用い測定することができる。

【００２２】

金属粉末のタップ密度は、４．０ｇ／ｃｍ^3～７．０ｇ／ｃｍ^3、好ましくは４．５ｇ／ｃｍ^3～６．４ｇ／ｃｍ^3、より好ましくは５．０ｇ／ｃｍ^3～６．０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲より適宜選択される。

【００２３】

金属粉末のタップ密度が、４．０ｇ／ｃｍ^{3}以上であれば、金属粉末が比較的密な状態で高充填可能とされ、十分な導電性が得られる。タップ密度が７．０ｇ／ｃｍ^3 以下のＡｇ粉末は工業的に生産がしやすく、導電性も十分となる。

【００２４】

本形態において、導電性材料である金属粉末のタップ密度は、ＪＩＳ　Ｚ　２５１２に従っている。具体的には、容器内に規定量の金属粉末を入れ、タッピング装置を用いて粉末の体積がそれ以上減少しないところまでタップした後、粉末の質量をタップ後の粉末体積で除した値である。

【００２５】

金属粉末のＢＥＴ比表面積は、０．１ｍ^2／ｇ～１．０ｍ^2／ｇ、好ましくは０．２ｍ^2／ｇ～０．６ｍ^2／ｇ、より好ましくは０．２ｍ^2／ｇ～０．３ｍ^2／ｇの範囲より適宜選択される。

【００２６】

金属粉末のＢＥＴ比表面積が０．１ｍ^2／ｇ以上であれば、相互の接触面積が増大し、十分な導電性が得られる。金属粉末のＢＥＴ比表面積が１ｍ^2 ／ｇ以下であれば、粘度の調整がしやすく、導電性と取扱い性の両面で有意となる。

【００２７】

本形態において、導電性材料である金属粉末のＢＥＴ比表面積は、ＢＥＴ法（気体吸着

法）により、窒素をＡｇ粉末に吸着させ、その吸着量から求めた値である。
【００２８】
　このような金属粉末は、湿式還元法、電解法、アトマイズ法などの公知の方法により製造される。
【００２９】
　金属粉末の形状は特に限定されず、球状、フレーク状、箔状、樹枝状等が挙げられる。このうち、特にフレーク状であることが望ましい。
【００３０】
　特に、金属粉末の形状をフレーク状とするには、振動ミル、攪拌式粉砕機等の粉砕・圧延効果のある機械などに粉砕メディアを用いて物理的な力を加えることによりフレーク状に加工することができる。
【００３１】
　本形態における金属粉末は、金属粉末と樹脂バインダとの合計質量を１００質量％としたときに、９３質量％以上１００質量％未満であることが望ましい。金属粉末が９３質量％以上であれば、含有される金属粉末の十分な量を確保することができ十分な導電性を確保できる。より好ましくは、９３質量％以上９９質量％以下である。
【００３２】
　また、本形態における金属粉末では、滑材として金属粉末に含まれており、金属粉末の表面に付着した高級脂肪酸を除去する目的として、アセトン洗浄することが望ましい。
【００３３】
　本形態における金属粉末は、種々の金属を使用することができ、銀、銅、金、ニッケル、アルミニウム等を例示できる。本形態に用いられる金属粉末は、特に銀が好ましい。
【００３４】
　本形態の導電性ペーストは、さらにシリカを含有することが望ましい。シリカは、金属粉末と樹脂バインダとの合計質量を１００質量部としたときに、これに対してさらに、０．０１～１０質量部で導電性ペーストに加えられることが好ましい。シリカは、導電性ペーストにおいて、金属粉末の分散性を向上させ、金属粉末の沈降を抑制させる。シリカの含有量が０．０１質量部以上であれば、添加の効果が十分に発揮される。また、シリカの含有量が１０質量部以下であれば、接着強度や導電性を十分に確保することができる。さらにシリカの含有量は、０．０５質量部以上５質量部以下がより好ましく、０．１質量部以上１質量部以下が更に好ましい。なおシリカは、従来の導電性ペーストのフィラーとして使用されているシリカを用いることができ、疎水性ナノシリカであることがより好ましい。
【００３５】
　本形態の導電性ペーストは、金属粉末の含有量に応じて粘度調整剤を用いることが望ましい。粘度調整剤の種類は特に限定されるものではなく、市販の粘度調整剤を用いることができる。例えば、粘度調整剤としてジエチレングリコールジエチルエーテル（ジエチルカルビトール：ＤＥＣ）を用いることができ、東京化成工業株式会社製、商品名：Ｂ０４８９等を用いることができる。
【００３６】
　粘度調整剤は、金属粉末と樹脂バインダとの合計質量を１００質量部としたときに、これに対して１～１０質量部含有されることが望ましい。より好ましくは、粘度調整剤は、４～８質量部である。
【００３７】
　本形態の導電性ペーストには、その他の添加剤として、酸化防止剤、紫外線吸収剤、強靭性付与材等、本形態の導電性ペースト及び後述する導電性接着組成物の効果を損なわない範囲で適宜含有させることもできる。
【００３８】
（導電性接着組成物）
　本形態の導電性接着組成物は、上述の導電性ペーストを加熱硬化させた硬化体である。

本形態の導電性接着組成物は、上述の金属粉末、樹脂バインダ及び任意の成分を混合して調製した導電性ペーストからなる。混合後に、導電性ペーストの撹拌処理を行ってもよい。

【００３９】

撹拌処理は、撹拌機を用いて行うことができる。このような撹拌機としては、例えば、自転公転型攪拌装置、ライカイ機、二軸混練機、三本ロール、ミキスタ（登録商標）、プラネタリーミキサー、薄層せん断分散機が挙げられる。

【００４０】

導電性接着組成物は、導電性ペーストを、例えば基板上に付与することで被接着部材を接着するための接着層を形成する。導電性ペーストの付与方法としては、塗布又は印刷等が挙げられる。

【００４１】

導電性ペーストの塗布方法としては、例えば、ピントランスファー、ディッピング、タッピング、スプレーコート、バーコート、ダイコート、カンマコート、スリットコート、アプリケータを用いることができる。また、導電性接着組成物を印刷する印刷方法としては、例えば、ディスペンサー、ステンシル印刷、凹版印刷、スクリーン印刷、ニードルディスペンサ、ジェットディスペンサ法を用いることができる。

【００４２】

導電性ペーストは、硬化時の流動及びボイド発生を抑制する観点から適宜乾燥させることができる。乾燥方法は、常温放置による乾燥、加熱乾燥等を用いることができる。加熱乾燥には、ホットプレート、温風乾燥機、温風加熱炉、窒素乾燥機、赤外線乾燥機、赤外線加熱炉、遠赤外線加熱炉、マイクロ波加熱装置、レーザー加熱装置、電磁加熱装置、ヒーター加熱装置、蒸気加熱炉、熱板プレス装置等を用いることができる。乾燥のための温度及び時間は、使用した分散媒の種類及び量に合わせて適宜調整することが好ましく、例えば、１００～２００℃で、３０～１２０分間乾燥させることが好ましい。ここでいう乾燥とは、加熱硬化を兼ねた処理である。こうして、基材上に付与された導電性ペーストは、加熱硬化されて本形態の導電性接着組成物となる。

【００４３】

本形態の導電性接着組成物は、そのまま耐熱導電接着剤として使用してもよく、加熱硬化後に熱処理を行ってもよい。本形態の導電性ペーストより加熱硬化させて形成された導電性接着組成物は、３００℃以上で耐熱処理してもよい。また、耐熱性を上げるには５００℃以上耐熱処理してもよく、より耐熱性を上げるには７００℃以上で耐熱処理することがさらに好ましい。このときの加熱時間は、１分以上６０分以下が望ましく、１０分以上３０分以下がさらに好ましい。

【００４４】

本形態の導電性接着組成物は、上記高温環境下であっても、接着強度が向上し、また、体積抵抗が低下する。すなわち、このような高温環境下においては、本形態の導電性接着組成物は非常に有用なものとなる。

【００４５】

また、熱処理は、その雰囲気が限定されるものではない。大気雰囲気、酸素を含有する酸化性雰囲気、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気等の雰囲気から適宜選択できる。大気雰囲気が好ましい。熱処理の雰囲気の圧力についても限定されるものではない。大気圧、減圧条件下、加圧条件下等の条件から適宜選択できる。大気圧が好ましい。

【００４６】

以下、試験例を用いて本発明を具体的に説明する。物性値等は、以下に記載の方法により測定した。

【００４７】

（Ａ）導電性ペーストの加熱硬化、及びその後の耐熱処理

加熱硬化には、温度精度±３℃の温風オーブン（株式会社いすゞ製作所製、商品名：ＡＴ－Ｓ１３）を用いる。オーブン内の試料近傍とオーブン内部に温度計を差し込み、オー

ブン表示温度と、オーブン内部に差し込んだ温度計の温度を確認する。処理温度（熱硬化温度）は、試料近傍の温度を採用する。試料をオーブンに入れた際、被着材の熱容量の影響で試料温度が若干下がった後、試料近傍の温度が設定温度の－２℃に戻った時点を硬化処理開始とし（通常、２～３分程度）、そこから１５０℃で６０分、硬化処理する。また、耐熱処理は、所定温度（３００℃、５００℃、７００℃、９００℃）で１５分、熱処理する。

【００４８】

（Ｂ）碁盤目試験

７６×２６×０．２ｍｍのスライドグラス（ＭＡＴＳＵＮＡＭＩ社製Ｓ－１１１２）に、導電性ペーストを均一に塗布し上記の方法で硬化することにより、厚さ５０μｍをめどに約１３ｍｍの幅で長さ約５０ｍｍの導電性接着組成物を作製した。

【００４９】

硬化塗膜をＪＩＳ　Ｋ５４００適合のＮｏ．３１５スーパーカッターガイド（太佑機材株式会社製）を用い、ＪＩＳ　Ｋ５４００適合のカッターで素地まで到達する切込みを１ｍｍ間隔で１１本入れた後、９０°向きを変えて更に同様に１１本引き、１００目カットした碁盤目状塗膜にする。碁盤目上を覆うようにセロハン粘着テープを強く圧着させ、４５°の角度で一気に引き離し、塗膜残存目数を判定する。

【００５０】

（Ｃ）ダイシェア試験

基材として４２アロイ上に、導電性ペーストを２ｍｍ程度の半球状に滴下し、その上に一辺が２ｍｍ角×厚さ０．５ｍｍのシリコンチップを乗せピンセットで押さえたものを上記の加熱硬化反応に供する。

【００５１】

硬化反応後１日経過させ、引張圧縮試験機（株式会社今田製作所製、商品名：ＳＨ－２０１３Ｍ）を用い、引張速度２５ｍｍ／ｍｉｎでダイシェア引張剪断を測定する。ｎ数は５個とし、その平均値を採用する。

【００５２】

（Ｄ）体積抵抗値測定

７６×２６×０．２ｍｍのスライドグラス（ＭＡＴＳＵＮＡＭＩ社製Ｓ－１１１２）に、導電性ペーストを均一に塗布し上記の方法で硬化することにより、１００μｍ厚さをめどに約１０ｍｍの幅で長さ約７０ｍｍの導電性接着組成物を作製する。

【００５３】

その硬化塗膜について、電極距離を５０ｍｍにしてデジタルマルチメーター（タケダ理研株式会社製、商品名：ＴＲ６８５１）を使用して電気抵抗値を測定する。

（体積抵抗の計算法）＝電気抵抗値（Ω）×断面積（膜厚×膜幅）／測定距離

膜厚測定は、測定装置（株式会社小野測器製、商品名：ＳＴ－０１１）を用いた。

【００５４】

［接着強度及び導電性能比較試験］

まず、試験例１～４によって、本形態の導電性接着組成物と、従来からの導電性接着組成物と、における接着強度及び導電性能の比較試験を行った。各試験例の導電性接着組成物は以下の方法により作製された。

【００５５】

（試験例１）

試験例１では、金属粉末として福田金属箔粉工業株式会社製（商品名：Ａｇｃ２３５１）のＡｇ粉末と、樹脂バインダとして信越シリコーン社製（商品名：ＫＲ－５２３５）のポリエステル変性シリコーン６０％溶液とを、Ａｇ粉末：変性シリコーン＝９６：４（溶媒を除いた質量配合比、以下の試験例でも同様）となる割合で混合計量し、更に、日本アエロジル株式会社製（商品名：Ｒ９７２）のナノシリカと、粘度調整剤として東京化成工業株式会社製（商品名：Ｂ０４８９）のジエチレングリコールジエチルエーテル（ジエチルカルビトール：ＤＥＣ）を添加して、導電性ペーストを調整した。Ａｇ粉末及び変性シ

リコーンの合計を１００質量部としたときに、これに対してナノシリカは０．１質量部含有され、ＤＥＣは６．５質量部含有されている。

こうして調整された導電性ペーストを１５０℃の加熱温度で６０分、熱硬化処理を行うことで試験例１の導電性接着組成物を作成した。

【００５６】

（試験例２）

試験例２では、金属粉末として福田金属箔粉工業株式会社製（商品名：Ａｇｃ２３５１）のＡｇ粉末と、三菱化学社製（商品名：ＹＸ８０００）のエポキシ樹脂と三新化学工業株式会社製（ＳＩ－１５０Ｌ）のカチオン重合開始剤とを質量比１００：１で混合した樹脂バインダを、質量比としてＡｇ粉末：樹脂バインダ＝８７：１３となる割合で混合計量し、導電性ペーストを調整した。

こうして調整された導電性ペーストを１５０℃の加熱温度で６０分、熱硬化処理を行うことで試験例２の導電性接着組成物を作成した。

【００５７】

（試験例３）

試験例３では、導電性ペーストとしてＥｐｏｘｙ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，Ｉｎｃ．の商品名：ＥＰＯ－ＴＥＫ　Ｈ２０Ｅを用いた。

この導電性ペーストを１５０℃の加熱温度で６０分、熱硬化処理を行うことで試験例３の導電性接着組成物を作成した。

【００５８】

（試験例４）

試験例４では、導電性ペーストとして藤倉化成株式会社製の商品名：ドータイトＤ－５５０を用いた。

この導電性ペーストを１５０℃の加熱温度で６０分、熱硬化処理を行うことで試験例４の導電性接着組成物を作成した。

【００５９】

試験例１～４の導電性接着組成物において、上記（Ａ）の耐熱処理を行い（３００℃×１５分、５００℃×１５分、７００℃×１５分）、上記（Ｃ）ダイシェア試験により接着強度を、上記（Ｄ）体積抵抗値測定により体積抵抗を測定した。結果を表１及び表２に示す。なお、ダイシェア試験においては、試験例１のみ、９００℃×１５分まで行った。他の試験例では、５００℃×１５分で１ＭＰａであり、すべて熱により破壊され全滅したため測定出来なかった。

【００６０】

【表１】

接着力比較試験（ダイシェア試験）					
試験例＼耐熱処理温度	150℃ （MPa）	300℃ （MPa）	500℃ （MPa）	700℃ （MPa）	900℃ （MPa）
試験例1（PE69／R0．1）	11	13	20	32	30
試験例2（KY0800AgR）	20	23	1	—	—
試験例3（エポテックH20E）	30	28	1	—	—
試験例4（ドータイトD550）	3	3	1	—	—

【００６１】

【表２】

導電性能比較試験（体積抵抗試験）				
試験例＼耐熱処理温度	150℃ (10^{-5}Ωcm)	300℃ (10^{-5}Ωcm)	500℃ (10^{-5}Ωcm)	700℃ (10^{-5}Ωcm)
試験例1（PE69／R0．1）	3	1.8	0.5	0.21
試験例2（KY0800AgR）	7	1	0.8	—
試験例3（エポテックH20E）	50	30	2	—
試験例4（ドータイトD550）	7	1	1	—

【００６２】
表１より、従来からの導電性ペーストからなる導電性接着組成物（試験例２～４）は、１５０℃～５００℃になるにつれて接着強度が低下していることがわかる。そして、５００℃では導電性接着組成物の基材からの剥離（ハガレ）が生じたため、７００℃の測定は不能となっている。一方で、本形態の導電性ペーストからなる導電性接着組成物（試験例１）は、ハガレを引き起こすことなく、１５０℃～９００℃になるにつれて接着強度が向上していることがわかる。

【００６３】
表２より、従来からの導電性ペーストからなる導電性接着組成物（試験例２～４）は、１５０℃～５００℃になるにつれて体積抵抗が低下しているものの、５００℃においてハガレが生じたため、７００℃の測定は不能となっている。一方で、本形態の導電性ペーストからなる導電性接着組成物（試験例１）は、ハガレを引き起こすことなく、１５０℃～７００℃になるにつれて体積抵抗が低下していることがわかる。なお、試験例２～４において９００℃耐熱処後の体積抵抗値がない理由は、高温により基材ごと大きく湾曲し、測定長さ５０ｍｍが確保できず測定できなかったためである。

【００６４】
また、図１及び図２は、試験例４の断面における走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像を表す。図１は５０００倍率のＳＥＭ画像であり、図２は２０００倍率のＳＥＭ画像である。図１は、試験例４の導電性ペーストを１５０℃、６０分で熱硬化させた後の写真である。図２は、試験例４の導電性ペーストを熱硬化させて導電性接着組成物とした後、５００℃、６０分で熱処理を行った後の写真である。図２の断面ＳＥＭ写真を見ると、導電性接着組成物と基板との間に空洞を生じており、試験例４の導電性接着組成物は基材から完全に剥離（ハガレを引き起こしている）していることがわかる。

【００６５】
図３及び図４は、試験例１の断面におけるＳＥＭ画像（共に５０００倍率）を表す。図３は、試験例１の導電性ペーストを１５０℃、６０分で熱硬化させた後の写真である。図４は、試験例１の導電性ペーストを熱硬化させて導電性接着組成物とした後、５００℃、６０分で熱処理を行った後の写真である。図４の断面ＳＥＭ写真をみると、試験例１の導電性接着組成物は５００℃×６０分もの過酷な環境に曝されても、基板と完全に密着していることがわかる。

【００６６】
このように、本形態の導電性接着組成物は、高温の過酷環境下であっても、従来からの導電性接着組成物とは異なり基板からの剥離が全くない。さらに注目すべき点は、本形態の導電性接着組成物は、温度が高くなればなるほど、接着強度が向上し、且つ、体積抵抗が低くなるという、今までに経験したことがない特異な特性を示すことである。したがって、例えば３００℃以上の過酷環境下において使用する導電性接着剤組成物として非常に有用である。

【００６７】

［Ａｇ粉末（金属粉末）と変性シリコーン（樹脂バインダ）との含有割合、及びＡｇ粉末の種類］

次に、Ａｇ粉末（金属粉末）と変性シリコーン（樹脂バインダ）との含有比率が異なる導電性ペーストにおける導電性接着組成物について、試験例５～１３を用いて接着強度及び体積抵抗の比較試験を行った。なお、試験例１０～１３は、試験例５～８とＡｇ粉末の種類が異なる場合の接着強度及び体積抵抗を表している。各試験例の導電性接着組成物は以下の方法により作製された。

【００６８】

（試験例５）

試験例５では、福田金属箔粉工業株式会社製（商品名：Ａｇｃ２３５１）のＡｇ粉末と、樹脂バインダとしての信越シリコーン社製（商品名：ＫＲ－５２３５）のポリエステル変性シリコーンとを、Ａｇ粉末：変性シリコーン＝８７：１３となる割合で混合計量し、導電性ペーストを調整した。こうして調整された導電性ペーストを１５０℃の加熱温度で６０分、熱硬化処理を行うことで試験例５の導電性接着組成物を作成した。

【００６９】

（試験例６）

試験例６の導電性接着組成物は、試験例５における導電性ペーストのＡｇ粉末とポリエステル変性シリコーンとの含有比率を、Ａｇ粉末：変性シリコーン＝９０：１０となるように変更した点で、試験例５の導電性接着組成物と異なる。

【００７０】

（試験例７）

試験例７の導電性接着組成物は、試験例５における導電性ペーストのＡｇ粉末とポリエステル変性シリコーンとの含有比率を、Ａｇ粉末：変性シリコーン＝９３：７となるように変更し、更に粘度調整剤として試験例１と同じＤＥＣを添加した点で、試験例５の導電性接着組成物と異なる。ＤＥＣは、Ａｇ粉末及び変性シリコーンの合計を１００質量部としたときに、２．０質量部含有されている。

【００７１】

（試験例８）

試験例８の導電性接着組成物は、試験例５における導電性ペーストのＡｇ粉末とポリエステル変性シリコーンとの含有比率を、Ａｇ粉末：変性シリコーン＝９６：４となるように変更し、更に粘度調整剤として試験例１と同じＤＥＣを添加した点で、試験例５の導電性接着組成物と異なる。ＤＥＣは、Ａｇ粉末及び変性シリコーンの合計を１００質量部としたときに、５．０質量部含有されている。

【００７２】

（試験例９）

試験例９の導電性接着組成物は、試験例５における導電性ペーストのＡｇ粉末とポリエステル変性シリコーンとの含有比率を、Ａｇ粉末：変性シリコーン＝９８：２となるように変更し、更に粘度調整剤として試験例１と同じＤＥＣを添加した点で、試験例５の導電性接着組成物と異なる。ＤＥＣは、Ａｇ粉末及び変性シリコーンの合計を１００質量部としたときに、６．４質量部含有されている。

【００７３】

（試験例１０～１３）

試験例１０～１３のそれぞれの導電性接着組成物は、試験例５～８のそれぞれにおける導電性ペーストのＡｇ粉末の種類を変更した点で、試験例５～８のそれぞれの導電性接着組成物と異なる。すなわち、試験例１０～１３では、Ａｇ粉末として、福田金属箔粉工業株式会社製（商品名：Ａｇｃ２３４）のＡｇ粉末を用いた。Ａｇ２３５１は、Ａｇ２３４よりも二次粒子が少なく、凝集度が小さいものとなっている。

【００７４】

試験例５～１３の導電性接着組成物において、上記（Ａ）の熱処理を５００℃で１５分行い、上記（Ｂ）碁盤目試験及び上記（Ｃ）ダイシェア試験により接着強度を、上記（Ｄ

）体積抵抗値測定により体積抵抗を測定した。結果を表３に示す。なお、試験例１１～１３では、碁盤目試験を行わなかった。

【００７５】

【表３】

				150℃×60分 加熱硬化			500℃×15分 耐熱処理		
試験例	Ag粉末 ： 変性シリコン	Ag粉末	ナノシリカ（質量部）	碁盤目試験（100/100）	ダイシェア強度・ステンレス（MPa）	体積抵抗（Ω・cm）	碁盤目試験（100/100）	ダイシェア強度・ステンレス（MPa）	体積抵抗（Ω・cm）
試験例5	87 ： 13	Ag2351	0	100/100	28	1.7×10^{-4}	0/100	2.2	2.8×10^{-5}
試験例6	90 ： 10	Ag2351	0	100/100	25	6.2×10^{-5}	0/100	6.2	1.0×10^{-5}
試験例7	93 ： 7	Ag2351	0	99/100	24	1.2×10^{-4}	100/100	27	5.6×10^{-6}
試験例8	96 ： 4	Ag2351	0	100/100	3	3.9×10^{-5}	100/100	22	3.0×10^{-6}
試験例9	98 ： 2	Ag2351	0	95/100	2	6.4×10^{-5}	100/100	21	5.9×10^{-6}
試験例10	87 ： 13	Ag234	0	100/100	31	1.0×10^{-4}	0/100	1.4	2.8×10^{-5}
試験例11	90 ： 10	Ag234	0	99/100	23	1.3×10^{-4}	―	2.4	3.3×10^{-5}
試験例12	93 ： 7	Ag234	0	99/100	13	1.3×10^{-4}	―	9	2.7×10^{-5}
試験例13	96 ： 4	Ag234	0	95/100	7	9.4×10^{-5}	―	6.3	2.2×10^{-5}

【００７６】

表３より、Ａｇ粉末の種類のみが異なる、試験例５と試験例１０、試験例６と試験例１１、試験例７と試験例１２、とをそれぞれ比較すると、５００℃の耐熱処理における接着強度は、すべてにおいてＡｇ２３５１を用いた試験例５～７の方が高かった。上記したとおりＡｇ２３５１は、Ａｇ２３４よりも二次粒子が少なく凝集度が小さい。したがって、凝集度の小さいＡｇ粉末を用いることにより、５００℃以上の高温下における接着強度の向上に有利であることが理解できる。

【００７７】

また、変性シリコーンの試験例７～９では、１５０℃での加熱硬化処理の後の５００℃の耐熱処理によって、接着強度が向上している。また、試験例７～９では、他の試験例よりも、５００℃の耐熱処理によって約１０倍程度体積抵抗が小さくなっている。このことより、本形態の導電性ペースト及びその導電性接着組成物におけるＡｇ粉末の含有比率は、Ａｇ粉末と変性シリコーンとの合計を１００質量％としたときに、９３質量％以上１００質量％未満であることが、接着強度の向上及び体積抵抗の低下に望ましいことがわかる。

【００７８】

このように、本形態の導電性ペーストからなる導電性接着組成物は、高温化の環境条件であっても、接着強度を向上させることができ、且つ、体積抵抗を小さくすることができることがわかる。本形態の導電性接着組成物は、３００℃以上、特に５００℃以上の高温化において使用する導電性接着剤組成物として非常に有用である。

【００７９】

［導電性接着組成物に含有されるナノシリカ］

次に、試験例１、８、１４～１７によって、ナノシリカ含有比率による接着強度及び体積抵抗の比較試験を行った。各試験例の導電性接着組成物は以下の方法により作製された。

【００８０】

（試験例１４）

試験例１４では、試験例５における導電性ペーストに含有されたＡｇ粉末（商品名：Ａｇｃ２３５１）と、試験例１０における導電性ペーストに含有されたＡｇ粉末（商品名：Ａｇｃ２３４）とを１：１の割合で混合したｍｉｘＡｇ粉末をポリエステル変性シリコー

ンと混合し、さらに、試験例１と同じナノシリカを導電性ペーストに含有させている。この点において試験例５及び試験例１０と異なり、その他については試験例５及び試験例１０と同じである。ナノシリカの含有量は、Ａｇ粉末及び変性シリコーンの合計を１００質量部としたときに、０．５質量部含有されている。

【００８１】

（試験例１５）

試験例１５の導電性接着組成物は、試験例５における導電性ペーストのＡｇ粉末とポリエステル変性シリコーンとの含有比率を、Ａｇ粉末：変性シリコーン＝９２：８となるように変更した点で、試験例５の導電性接着組成物と異なり、その他については同じである。

【００８２】

（試験例１６）

試験例１６の導電性接着組成物は、試験例１５における導電性ペーストにナノシリカ及び粘度調整剤を含有させた点で試験例１５と異なり、その他については同じである。Ａｇ粉末及び変性シリコーンの合計を１００質量部としたときに、ナノシリカは０．５質量部、粘度調整剤は４質量部含有されている。

【００８３】

（試験例１７）

試験例１７では、試験例８における導電性ペーストにナノシリカ及び粘度調整剤を含有させた。Ａｇ粉末及び変性シリコーンの合計を１００質量部としたときに、ナノシリカは０．２質量部、粘度調整剤は８．０質量部含有されている。

【００８４】

試験例１、８、１４～１７の導電性接着組成物において、上記（Ａ）の熱処理を３００℃で１５分と、５００℃で１５分とを行い、上記（Ｂ）碁盤目試験及び上記（Ｃ）ダイシェア試験により接着強度を測定し、上記（Ｄ）体積抵抗値測定により体積抵抗を測定した。結果を表４に示す。また、試験例１、８、１７では、さらに上記（Ａ）の熱処理を９００℃で１５分行い、上記（Ｃ）ダイシェア試験により接着強度を測定し、試験例１においては、上記（Ｄ）体積抵抗値測定も行った。なお、試験例１４～１６においては、５００℃×１５分の熱処理後に、導電性接着組成物自体にヒビが生じたため、９００℃×１５分の熱処理を行えなかった。

【００８５】

【表４】

				150℃×60分 加熱硬化			300℃×15分 耐熱処理			500℃×15分 耐熱処理			900℃×15分 耐熱処理	
試験例	Ag粉末 ： 変性シリコン	Ag粉末	ナノシリカ（質量部）	基盤目試験（100/100）	ダイシェア強度・ステンレス（MPa）	体積抵抗（Ω・cm）	基盤目試験	ダイシェア強度・ステンレス（MPa）	体積抵抗（Ω・cm）	基盤目試験	ダイシェア強度・ステンレス（MPa）	体積抵抗（Ω・cm）	ダイシェア強度・ステンレス（MPa）	体積抵抗（Ω・cm）
試験例14	87 ： 13	Ag2351+Ag234（mix）	0.5	100/100	25	7.0×10^{-5}	80/100	20	2.0×10^{-5}	80/100	4.5	2.3×10^{-5}	–	–
試験例15	92 ： 8	Ag2351	0	100/100	11	6.8×10^{-5}	100/100	20	2.0×10^{-5}	100/100	6.1	6.5×10^{-5}	–	–
試験例16	92 ： 8	Ag2351	0.5	100/100	16	5.0×10^{-5}	100/100	18.4	2.7×10^{-5}	100/100	8.8	1.3×10^{-5}	–	–
試験例8	96 ： 4	Ag2351	0	100/100	3	3.9×10^{-5}	100/100	13	1.0×10^{-5}	100/100	22	3.0×10^{-6}	22	–
試験例1	96 ： 4	Ag2351	0.1	100/100	11	3.0×10^{-5}	100/100	13	1.8×10^{-5}	100/100	20	5.0×10^{-6}	30	2.1×10^{-6}
試験例17	96 ： 4	Ag2351	0.2	100/100	14	2.5×10^{-5}	100/100	13	2.3×10^{-5}	100/100	20	8.0×10^{-6}	28	–

【００８６】

表４より、試験例１５及び試験例１６を比較すると、ナノシリカを含有させた試験例１６は、ナノシリカを含有させていない試験例１５に比べて、１５０℃の加熱硬化後において、接着強度が高く、また体積抵抗が小さくなることがわかる。また、試験例８、１、及び１７を比較すると、試験例８、１、１７の順に、ナノシリカの含有量が大きくなるほど、１５０℃の加熱硬化後において、接着強度が高く、また体積抵抗が小さくなることがわかる。このことより、比較的低温の場合、例えば１５０℃以下における温度条件において、本形態の導電性ペーストにナノシリカを含有させることが、接着強度向上及び体積抵抗の低下に有利であると言える。これは、ナノシリカが、導電性ペーストにおいてＡｇ粉末の分散性を向上させることによるものであると考えられる。

【００８７】

［Ａｇ粉末とエポキシ樹脂（樹脂バインダ）との含有割合］

次に、Ａｇ粉末とエポキシ樹脂（樹脂バインダ）との含有比率の異なる導電性ペーストにおける導電性接着組成物について、試験例１８～２３を用いて接着強度の比較試験を行った。各試験例の導電性接着組成物は以下の方法により作製された。

【００８８】

（試験例１８）

試験例１８では、福田金属箔粉工業株式会社製（商品名：Ａｇｃ２３５１）と同社製（商品名：Ａｇｃ２３４）とを質量比１：１で混合したｍｉｘＡｇ粉末と、三菱化学社製（商品名：ＹＸ８０００）のエポキシ樹脂と三新化学工業株式会社製（ＳＩ－１５０Ｌ）のカチオン重合開始剤とを質量比１００：０．６で混合した樹脂バインダを、質量比としてＡｇ粉末：樹脂バインダ＝８８：１２となる割合で混合計量し、導電性ペーストを調整した。こうして調整された導電性ペーストを１７５℃の加熱温度で３０分、熱硬化処理を行うことで試験例１８の導電性接着組成物を作成した。

【００８９】

（試験例１９）

試験例１９では、Ａｇ粉末と樹脂バインダとを、質量比としてＡｇ粉末：樹脂バインダ＝９０：１０となる割合で混合計量し、導電性ペーストを調整した点で試験例１８と異なり、その他の点については試験例１８と同様である。

【００９０】

（試験例２０）

試験例２０では、Ａｇ粉末と樹脂バインダとを、質量比としてＡｇ粉末：樹脂バインダ＝９５：５となる割合で混合計量し、導電性ペーストを調整した点で試験例１８と異なり、その他の点については試験例１８と同様である。

【００９１】

（試験例２１）

試験例２１では、Ａｇ粉末と樹脂バインダとを、質量比としてＡｇ粉末：樹脂バインダ＝９７：３となる割合で混合計量し、導電性ペーストを調整した点で試験例１８と異なり、その他の点については試験例１８と同様である。

【００９２】

（試験例２２）

試験例２２では、Ａｇ粉末と樹脂バインダとを、質量比としてＡｇ粉末：樹脂バインダ＝９８．５：１．５となる割合で混合計量し、導電性ペーストを調整した点で試験例１８と異なり、その他の点については試験例１８と同様である。

【００９３】

（試験例２３）

試験例２３では、Ａｇ粉末と樹脂バインダとを、質量比としてＡｇ粉末：樹脂バインダ＝９９：１となる割合で混合計量し、導電性ペーストを調整した点で試験例１８と異なり、その他の点については試験例１８と同様である。

【００９４】

試験例１８～２３の導電性接着組成物において、上記（Ａ）の熱処理を５００℃で１５

分行い、上記（Ｃ）ダイシェア試験により接着強度を測定した。結果を表５に示す。なお、当該試験例におけるダイシェア試験では、基材の４２アロイに代えて硬質ガラスを用いた。

【００９５】

【表５】

				175℃×30分 加熱硬化	500℃×15分 耐熱処理
試験例	Ag粉末	樹脂バインダ	Ag粉末 ： 樹脂バインダ	ダイシェア強度・硬質ガラス（MPa）	ダイシェア強度・硬質ガラス（MPa）
試験例18	Agc234及びAgc2351（1:1）	エポキシ樹脂	88 ： 12	22	4
試験例19	Agc234及びAgc2351（1:1）	エポキシ樹脂	90 ： 10	18	6
試験例20	Agc234及びAgc2351（1:1）	エポキシ樹脂	95 ： 5	16	20
試験例21	Agc234及びAgc2351（1:1）	エポキシ樹脂	97 ： 3	14	25
試験例22	Agc234及びAgc2351（1:1）	エポキシ樹脂	98.5 ： 1.5	8	30
試験例23	Agc234及びAgc2351（1:1）	エポキシ樹脂	99 ： 1	4.3	32

【００９６】

表５より、エポキシ樹脂の試験例２０～２３において、耐熱処理後の接着強度が上昇することがわかる。さらに、耐熱処理後の接着強度は、Ａｇ粉末の含有割合が多ければ多いほど上昇することがわかる。このことより、本形態の導電性ペースト及びその導電性接着組成物におけるＡｇ粉末の含有比率は、Ａｇ粉末とエポキシ樹脂との合計を１００質量％としたときに、９０質量％を超え１００質量％未満であることが、接着強度の向上に望ましいことがわかる。

【００９７】

［樹脂バインダの種類の違いによる検討］

各種の導電性接着組成物において、Ａｇ粉末と樹脂バインダの比率を同じにし、樹脂バインダが異なる試験例２４～２６の接着強度及び体積抵抗の比較検討を行った。試験例２４～２６は以下の方法により作製された。

【００９８】

（試験例２４）

試験例２４では、福田金属箔粉工業株式会社製（商品名：Ａｇｃ２３５１）のＡｇ粉末と、信越シリコーン社製（商品名：ＫＲ－５２３５）のポリエステル変性シリコーン６０％溶液である樹脂バインダ（変性シリコーン）とを、Ａｇ粉末：変性シリコーン＝９６：４となる割合で混合計量し、導電性ペーストを調整した。こうして調整された導電性ペーストを１５０℃の加熱温度で６０分、熱硬化処理を行うことで試験例２５の導電性接着組成物を作成した。

【００９９】

（試験例２５）

試験例２５では、福田金属箔粉工業株式会社製（商品名：Ａｇｃ２３５１）のＡｇ粉末と、三菱化学社製（商品名：ＹＸ８０００）のエポキシ樹脂と三新化学工業株式会社製（ＳＩ－１５０Ｌ）のカチオン重合開始剤とを質量比１００：１で混合した樹脂バインダ（１液型エポキシ樹脂）を、質量比としてＡｇ粉末：樹脂バインダ＝９６：４となる割合で混合計量し、導電性ペーストを調整した。こうして調整された導電性ペーストを１５０℃の加熱温度で６０分、熱硬化処理を行うことで試験例２５の導電性接着組成物を作成した。

【０１００】
（試験例２６）
試験例２６では、福田金属箔粉工業株式会社製（商品名：Ａｇｃ２３５１）のＡｇ粉末と、コニシ株式会社社製（商品名：コニシボンドＥセット）のエポキシ樹脂である樹脂バインダ（２液型エポキシ樹脂）とを、質量比としてＡｇ粉末：樹脂バインダ＝９６：４となる割合で混合計量し、導電性ペーストを調整した。こうして調整された導電性ペーストを１５０℃の加熱温度で６０分、熱硬化処理を行うことで試験例２６の導電性接着組成物を作成した。
【０１０１】
試験例２４～２６の導電性接着組成物において、上記（Ａ）の熱処理を３００℃で１５分と、５００℃で１５分と、７００℃で１５分と、９００℃で１５分と、を行い、上記（Ｃ）ダイシェア試験により接着強度を測定し、上記（Ｄ）体積抵抗値測定により体積抵抗を測定した。結果を表６に示す。なお、当該試験例におけるダイシェア試験では、基材の４２アロイに代えて硬質ガラスを用いた。
【０１０２】

【表６】

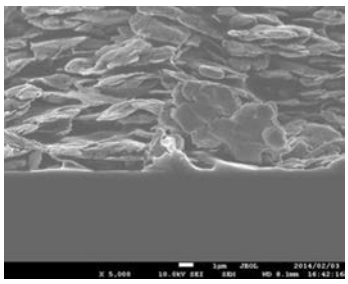
			150℃×60分 加熱硬化		300℃×15分 耐熱処理		500℃×15分 耐熱処理		700℃×15分 耐熱処理		900℃×15分 耐熱処理	
試験例	Ag粉末 ： 樹脂	樹脂	ダイシェア強度・硬化ガラス (MPa)	体積抵抗 (Ω・cm)	ダイシェア強度・硬化ガラス (MPa)	体積抵抗 (Ω・cm)	ダイシェア強度・硬化ガラス (MPa)	体積抵抗 (Ω・cm)	ダイシェア強度・硬化ガラス (MPa)	体積抵抗 (Ω・cm)	ダイシェア強度・硬化ガラス (MPa)	体積抵抗 (Ω・cm)
試験例24	96 ： 4	変性シリコーン	5	7.0×10^{-5}	13	1.0×10^{-5}	20	7.0×10^{-6}	32	1.7×10^{-6}	40	1.6×10^{-6}
試験例25	96 ： 4	1液型エポキシ樹脂	3	3.0×10^{-5}	25	5.0×10^{-6}	27	3.0×10^{-6}	30	2.0×10^{-6}	35	1.6×10^{-6}
試験例26	96 ： 4	2液型エポキシ樹脂	10	3.0×10^{-5}	21	4.0×10^{-6}	25	3.0×10^{-6}	30	1.6×10^{-6}	35	1.6×10^{-6}

【０１０３】

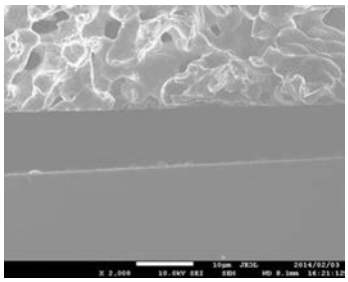
表６より、試験例２４～２６のいずれにおいても、耐熱処理の温度が上昇すればするほ

ど、接着強度が向上し、耐熱抵抗が低下することがわかる。また、７００℃以上の耐熱温度においては、試験例２５及び２６の樹脂バインダであるエポキシ樹脂よりも、試験例２４の樹脂バインダである変性シリコーンの方が、接着強度が高くなることがわかる。このことより、５００℃を超え、１０００℃未満（銀の融点未満）の温度範囲における高温化では、樹脂バインダとして変性シリコーンを用いることが、接着強度の向上により効果的であることがわかる。この要因は、上記高温下では、変性シリコーンのＳｉとＡｇ及び基材とが共有結合によって結合することにより、強固な接着強度を実現できているものと考えられる。

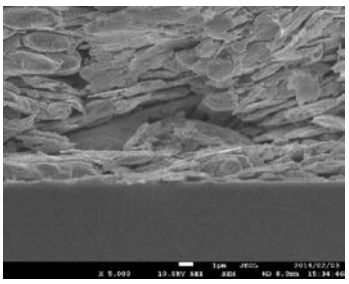
【図１】



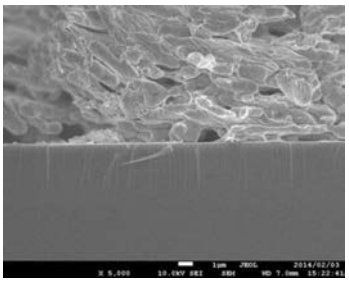
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｃ０９Ｊ　9/02	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｊ	9/02	
Ｈ０１Ｂ　13/00	*(2006.01)*	Ｈ０１Ｂ	13/00	Ｚ