

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年3月6日 (06.03.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/026517 A1

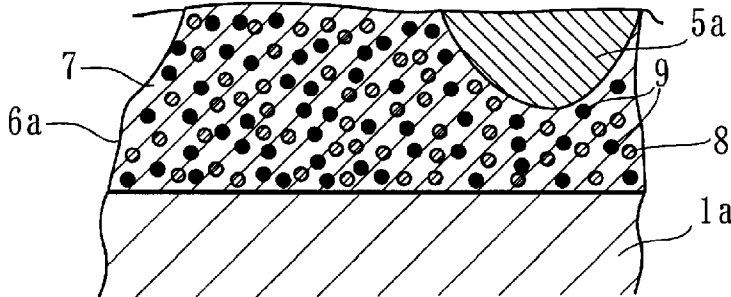
- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C09J 9/02 (2006.01) H01B 1/00 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) H05K 3/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/066475
- (22) 国際出願日: 2007年8月24日 (24.08.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-230726 2006年8月28日 (28.08.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野村 昭博 (NOMURA, Akihiro) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市

- 東神足1丁目10番1号株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 高岡 英清 (TAKAOKA, Hidekiyo) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 中野 公介 (NAKANO, Kosuke) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 國弘 安俊 (KUNIHIRO, Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14-10 カトキチ新大阪ビル10階 Osaka (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, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE BONDING MATERIAL AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 導電性接合材料、及び電子装置



(57) Abstract: A conductive bonding material which comprises: a thermosetting resin (7); low-melting metal particles (8) which melt at a temperature not higher than the thermosetting temperature of the thermosetting resin (7); high-melting metal particles (9) which do not melt at temperatures not higher than the thermosetting temperature of the thermosetting resin (7) and which react with the low-melting metal particles (8) during the thermal curing of the thermosetting resin (7) to yield a reaction product having a high melting point of

300°C or higher; and a reducing substance which removes the oxide formed on the surface of the high-melting metal particles (9). The total content of the low-melting metal particles (8) and the high-melting metal particles (9) is 75-88 wt.% and the ratio of the average particle diameter (D1) of the low-melting metal particles (8) to the average particle diameter (D2) of the high-melting metal particles (9), D1/D2, is 0.5-6.0. This conductive bonding material attains satisfactory conduction and high connecting strength even when reflow heating is repeated or thermal impact accompanied by an abrupt temperature change is imposed. Also realized is an electronic device produced with this conductive bonding material.

(57) 要約: 熱硬化性樹脂7と、該熱硬化性樹脂7の熱硬化温度以下で溶融する低融点金属粉末8と、前記熱硬化性樹脂7の熱硬化温度以下では溶融せず、熱硬化性樹脂7の加熱硬化時に低融点金属粉末8と反応して300°C以上の高融点を有する反応物を生成する高融点金属粉末9と、高融点金属粉末9の表面に形成される酸化物を除去する還元性物質とを含有し、低融点金属粉末8及び高融点金属粉末9の総含有量が75~88重量%であり、低融点金属粉末8の平均粒径D1と高融点金属粉末9の平均粒径D2との粒径比D1/D2が、0.5~6.0である。これによりリフロー加熱処理が繰り返されたり、急激な温度変化を伴う熱衝撃が負荷された場合であっても、良好な導通性と高い接続強度を有する導電性接合材料及びこれを用いた電子装置を実現する。

WO 2008/026517 A1



(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,

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

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

導電性接合材料、及び電子装置

技術分野

[0001] 本発明は導電性接合材料、及び電子装置に関し、より詳しくはチップ型電子部品やプリント配線基板等の電気構造物同士を接合する導電性接合材料、及び複数の電気構造物が前記導電性接合材料を介して接合された電子装置に関する。

背景技術

[0002] 従来より、熱硬化性樹脂と金属粉末とを含有した導電性接着剤を使用し、複数の電気構造物同士を接合した電子装置が知られている。

[0003] 例えば、特許文献1には、図6に示すように、基板101に第1の電極102が形成されると共に、電子デバイス103に第2の電極104が形成され、第1の電極102及び第2の電極104は金属微粒子の融着により導通が確保された電極接続部105に接続されると共に、電極接続部105間には導電性接着剤からなる中間接続部106が介在され、かつ前記金属微粒子は、前記導電性接着剤の熱硬化温度以下で融着し、前記導電性接着剤は、該導電性接着剤の熱硬化温度以下では融着しない粒径の導電性フィラーを含有した接続構造体が提案されている。

[0004] この特許文献1では、電極接続部105が、導電性接着剤の熱硬化温度以下で融着が起こるAg等の金属微粒子と、導電性接着剤の熱硬化温度以下では融着が起こらない粒径の導電性フィラーと、接着剤とからなる導電性接着剤で構成されている。

[0005] そして、特許文献1では、加熱硬化処理により電極接続部105に含有される金属微粒子を介して第1及び第2の電極102、104と導電性フィラーとを融着させ、さらに前記金属微粒子を介して導電性フィラー同士を融着させ、これにより界面での接着力を向上させている。

[0006] また、特許文献2には、図7に示すように、第1の基板107と第2の基板108とが熱伝導性材料109で接合された熱伝導性接合体が提案されている。

[0007] 特許文献2の熱伝導性材料109は、有機酸を含有した熱硬化性樹脂110と熱伝導性フィラーとを含み、前記熱伝導性フィラーが熱硬化性樹脂110の熱硬化温度より高

い融点を有する第1のフィラー111と、熱硬化性樹脂110の熱硬化温度より低い融点を有する第2のフィラー112とからなる熱伝導性材料が提案されている。

[0008] また、特許文献2では、熱硬化性樹脂110及び熱伝導性フィラー111、112の総量に対する熱伝導性フィラー(第1及び第2のフィラー)の体積比率が、50体積%(89重量%に相当)となるように調製された実施例が開示されている。

[0009] 特許文献2では、熱伝導性フィラーが、熱硬化性樹脂110の熱硬化温度より低い融点を有する第2のフィラー112を含むことから、熱硬化性樹脂110が硬化する前に第2のフィラー112が溶融し、第1のフィラー111と第2のフィラー112とが融着する。また、熱伝導性フィラーが、熱硬化性樹脂の熱硬化温度より高い融点を有する第1のフィラー111を含むことから、熱硬化性樹脂110の硬化後も第1のフィラー111がその形態を維持し、これにより熱抵抗の増加を抑制できる。しかも、熱伝導性材料が、熱硬化性樹脂110と熱伝導性フィラーとを含むため、接合温度を低くでき、かつ樹脂系材料をベースとするために弾性率が低くなり、熱応力の低減が可能となる。そしてこれにより、高い熱伝導性を有し、接続信頼性をも良好な熱伝導性材料を得ようとしている。

[0010] 特許文献1:特開2005-93826号公報(請求項1、請求項6)

特許文献2:特開2004-335872号公報(請求項1、段落番号[0040]等)。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、特許文献1では、電極接続部105は、導電性接着剤の熱硬化温度以下で溶融する金属微粒子が融着されて導通性が確保されるものの、中間接続部106は、導電性フィラー同士の接触のみで導通性が確保されているため、該中間接続部106においては導通性が劣るという問題があった。

[0012] この問題を回避するために、導電性接着剤の熱硬化温度で溶融する低融点の金属粉末を導電性接着剤に含有させる方法が考えられる。

[0013] ところが、複数の電気構造物同士が接合された接合構造体をマザーボードなどに実装する場合、リフロー加熱処理が繰り返行われたり急激な温度変化を伴う熱衝撃が負荷され、接続構造体が長時間高温雰囲気下に晒されるおそれがある。このため

前記低融点金属粉末が再熔融してしまい、十分な固着強度を得ることができないという問題が生じる。しかも、この場合、熱衝撃等によって熔融と硬化とが繰り返されると、電極接続部105と中間接続部106との接合界面が剥離するおそれがある。

[0014] 特に、リフロー加熱処理では、環境面への配慮等からPbフリーはんだを使用することが一般的となってきたが、このPbフリーはんだは熔融温度が270°C～280°Cと高温であり、したがって硬化した金属が再熔融し、接合界面での剥離がより起こり易くなる。

[0015] また、特許文献2では、熱伝導性フィラーの含有量や、第1のフィラー及び第2のフィラーの粒径については何ら考慮されていない。すなわち、これら熱伝導性フィラーの含有量や、第1のフィラー及び第2のフィラーの粒径によっては、加熱硬化後の接合面に対する固着強度が低下するおそれがあり、また高温多湿下に長時間晒されると接続抵抗が高くなって導電性の低下を招くおそれがある。

[0016] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、リフロー加熱処理が繰り返されたり急激な温度変化を伴う熱衝撃が負荷された場合であっても、良好な導通性と高い接続強度を有する導電性接合材料及びこれを用いた電子装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 上記目的を達成するために本発明に係る導電性接合材料は、熱硬化性樹脂と、該熱硬化性樹脂の熱硬化温度以下の温度で熔融する第1の金属粉末と、前記熱硬化性樹脂の熱硬化温度以下の温度で熔融せず、かつ前記熱硬化性樹脂の加熱硬化時に前記第1の金属粉末と反応して300°C以上の高融点を有する反応物を生成する第2の金属粉末と、該第2の金属粉末の表面に形成される酸化物を除去する還元性物質とを含有し、前記第1の金属粉末及び前記第2の金属粉末の含有量が、総計で75～88重量%であり、かつ、前記第1の金属粉末の平均粒径D1と前記第2の金属粉末の平均粒径D2との粒径比D1/D2が、0.5～6.0であることを特徴としている。

[0018] また、本発明の導電性接合材料は、前記第1の金属粉末及び前記第2の金属粉末の総量に対する前記第1の金属粉末の体積比率は、25～75体積%であることを特

徴としている。

[0019] また、本発明の導電性接合材料は、前記第2の金属粉末は、前記第2の金属粉末よりも前記第1の金属粉末に対して濡れ性が高く、かつ、前記熱硬化性樹脂の熱硬化温度以下の温度で溶融する低融点金属で被覆されていることを特徴とし、また、前記低融点金属は、Snを含有した金属であることを特徴としている。

[0020] さらに、本発明の導電性接合材料は、前記第2の金属粉末は、該第2の金属粉末よりも前記第1の金属粉末に対して濡れ性の高い金属で被覆されていることを特徴とするのも好ましく、また、前記濡れ性が高い金属は、貴金属であることを特徴とするのも好ましい。

[0021] また、本発明の導電性接合材料は、前記第1の金属粉末が、Sn-Bi合金粉末であることを特徴としている。

[0022] また、本発明に係る電子装置は、第1の電極を有する第1の電気構造物と、第2の電極を有する第2の電気構造物とを備えた電子装置であって、前記第1の電極と前記第2の電極とが、上述した導電性接合材料を介して電氣的に接続されると共に、前記第1の金属粉末と前記第2の金属粉末との界面、前記第1の金属粉末と前記第1の電極との界面、及び前記第1の金属粉末と前記第2の電極との界面のうちの少なくとも1つの界面は、300°C以上の高融点を有する反応物で結合されていることを特徴としている。

発明の効果

[0023] 本発明の導電性接合材料によれば、熱硬化性樹脂と、該熱硬化性樹脂の熱硬化温度以下の温度で溶融する第1の金属粉末(例えば、Sn-Bi合金粉末)と、前記熱硬化性樹脂の熱硬化温度以下の温度で溶融せず、かつ前記熱硬化性樹脂の加熱硬化時に前記第1の金属粉末と反応して300°C以上の高融点を有する反応物を生成する第2の金属粉末(例えば、Cu粉末)と、該第2の金属粉末の表面に形成される酸化物を除去する還元性物質とを含有し、前記第1の金属粉末及び前記第2の金属粉末の含有量が、総計で75~88重量%であり、かつ、前記第1の金属粉末の平均粒径D1と前記第2の金属粉末の平均粒径D2との粒径比D1/D2が、0.5~6.0であるので、加熱硬化時には第1の金属粉末が濡れ拡がって第2の金属粉末と電気

的に接続され、導電パスが形成される。そして、第1の金属粉末は第2の金属粉末と反応して300°Cでは溶融しない高融点反応物を生成する。このように導通性に優れ、かつ強固な固着力を有する接続信頼性の優れた導電性接合材料を得ることができる。

- [0024] 特に、第1の金属粉末が、Sn-Bi合金粉末のように、溶融時の体積膨張が小さいBiを含有している場合は、たとえ第1の金属粉末の第2の金属粉末への濡れ拡がり不足し、高融点反応物が十分に生成されない場合であっても、溶融時の体積膨張に伴う接合界面の破損が生じ難く、良好な固着強度を確保することができる。
- [0025] また、前記第1の金属粉末及び前記第2の金属粉末の総量に対する前記第1の金属粉末の体積比率は、25～75体積%であるので、第1の金属粉末の占める体積比率が適正範囲に維持され、多数の導電パスを容易に形成することができる。すなわち、第1の金属粉末が不足したり、或いは第2の金属粉末と反応しなかった未反応の第1の金属粉末が残留するのが抑制され、所望の導通性と接続信頼性を確保することができる導電性接合材料を得ることができる。
- [0026] また、前記第2の金属粉末は、前記第2の金属粉末よりも前記第1の金属粉末に対して濡れ性が高く、かつ、前記熱硬化性樹脂の熱硬化温度以下の温度で溶融する低融点金属(例えば、Sn)で被覆されているので、熱硬化性樹脂の加熱硬化時には第1の金属粉末が第2の金属粉末の表面に濡れ拡がりやすくなる。そしてその結果、融点が300°C以上の高融点反応物の生成を促進させることができ、より良好な導通性を有する導電パスを形成することができ、また接合界面の固着強度をより一層向上させることができる。
- [0027] さらに、前記第2の金属粉末は、該第2の金属粉末よりも前記第1の金属粉末に対して濡れ性の高い金属(例えば、Au等の貴金属)で被覆された場合も、上述と同様の作用効果を奏することができる。
- [0028] また、本発明の電子装置によれば、上述した導電性接合材料を介して第1の電気構造物の第1の電極と第2の電気構造物の第2の電極とが電氣的に接続されると共に、前記第1の金属粉末と前記第2の金属粉末との界面、前記第1の金属粉末と前記第1の電極との界面、及び前記第1の金属粉末と前記第2の電極との界面のうちの

少なくとも1つの界面は、300℃以上の高融点を有する高融点反応物で結合されているので、良好な導通性を有する導電パスが形成され、これらの接合界面は高融点反応物で固着される。

[0029] したがって、第1の電気構造物と第2の電気構造物が接合された後に、リフロー加熱処理や熱衝撃が負荷され、高温雰囲気長時間晒された場合であっても、金属の再熔融が生じるのを回避することができ、接合界面が剥離することもなく、良好な導通性と強固な界面固着力を有する機械的強度の優れた電子装置を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]本発明に係る導電性接合材料を使用して製造された電子装置の一実施の形態を示す概略断面図である。

[図2]図1の加熱硬化前におけるA部拡大図である。

[図3]図1の加熱硬化後におけるA部拡大図である。

[図4]低融点金属の平均粒径が高融点金属の平均粒径に対して過度に小さい場合の導電性接合材料の硬化状態を模式的に示す断面図である。

[図5]低融点金属の平均粒径が高融点金属の平均粒径に対して過度に大きい場合の導電性接合材料の硬化状態を模式的に示す断面図である。

[図6]特許文献1に記載された接続構造体の模式図である。

[図7]特許文献2に記載された熱伝導性接合体の硬化前の状態を示す模式図である。

符号の説明

- [0031] 1a、1b ランド電極(第1の電極)
2 基板(第1の電気構造体)
3 チップ型電子部品(第2の電気構造体)
5a、5b 外部電極(第2の電極)
6a、6b 導電性接合材料
7 熱硬化性樹脂
8 低融点金属粉末(第1の金属粉末)

9 高融点金属粉末(第2の金属粉末)

発明を実施するための最良の形態

[0032] 次に、本発明の実施の形態を詳述する。

[0033] 図1は本発明の導電性接合材料を使用して製造される電子装置の一実施の形態を模式的に示した断面図である。

[0034] すなわち、本電子装置は、ランド電極(第1の電極)1a、1bが形成されたプリント配線基板等の基板(第1の電気構造物)2上にセラミックコンデンサ等のチップ型電子部品(第2の電気構造物)3が搭載されている。

[0035] このチップ型電子部品3は、セラミック材料を主成分とする電子部品本体4の両端に外部電極(第2の電極)5a、5bが形成されており、該外部電極5a、5bとランド電極1a、1bとが導電性接合材料6a、6bで電氣的に接続されている。

[0036] 図2は、図1の加熱硬化前におけるA部拡大図である。

[0037] 導電性接合材料6aは、熱硬化温度が例えば200°C程度の熱硬化性樹脂7と、該熱硬化性樹脂7の熱硬化温度以下の温度で熔融する低融点金属粉末(第1の金属粉末)8と、前記熱硬化性樹脂7の熱硬化温度以下の温度で熔融せず、かつ前記熱硬化性樹脂7の加熱硬化時に前記低融点金属粉末8と反応して融点が300°C以上の高融点反応物を生成する高融点金属粉末(第2の金属粉末)9と、該高融点金属粉末9の表面に形成される酸化物を除去する還元性物質(不図示)とを含有している。

[0038] すなわち、この導電性接合材料6aは、熱硬化性樹脂7中に低融点金属粉末8、高融点金属粉末9、及び還元性物質(不図示)が分散されている。

[0039] 尚、上記反応物は、上述したように低融点金属粉末と高融点金属粉末とが反応して生成する融点が300°C以上の高融点反応物をいうが、具体的には金属間化合物又は固溶体を意味する。

[0040] 図3は、図1の加熱硬化後におけるA部拡大図である。

[0041] 導電性接合材料6aを外部電極5a及びランド電極1aに塗布し、熱硬化温度以上の温度で加熱処理すると、低融点金属粉末8が熔融して濡れ広がる。そして、高融点金属粉末9、9間が低融点金属粉末8を介して接続され、多数の導電パス11が生成

される。

- [0042] すなわち、上記高融点金属粉末9は熱硬化性樹脂7の熱硬化温度では溶融しないため、高融点金属粉末9のみを熱硬化性樹脂7中に分散させても、導電パス11を生成するのは困難である。
- [0043] そこで、本実施の形態では、熱硬化性樹脂7中に該熱硬化樹脂7の熱硬化温度以下の温度で溶融する低融点金属粉末8を分散させ、加熱硬化時に熱硬化温度以上の温度で加熱することにより、低融点金属粉末8を溶融させて濡れ拡がらしている。そしてこれにより、高融点金属粉末9、9間が低融点金属粉末8で接続され、良好な導電性を有する多数の導電パス11が生成される。
- [0044] この低融点金属粉末8は高融点金属粉末9と反応して融点が300°C以上の高融点反応物を生成することから、Pbフリーはんだを使用してリフロー加熱処理を行ったり熱衝撃などが繰り返し負荷される等、高温多湿下で長時間晒された場合であっても、接合界面の金属が再溶融することはなく、良好な固着強度を有する電子装置を得ることができる。
- [0045] また、溶融した低融点金属粉末はランド電極1a、1bや外部電極5a、5bにも濡れ拡がることから、これらランド電極1a、1bや外部電極5a、5bに含まれるAg-PdやSn等の金属との間でも高融点反応物が生成され、導電パス11が形成される。したがって、これによってもランド電極1a、1b及び外部電極5a、5bと間の固着力がより強固で機械的強度の優れた電子装置を得ることができる。
- [0046] また、本導電性接合材料には、還元性物質が含有されており、これにより高融点金属粉末9の表面に生成される酸化物を除去することができる。すなわち、表面に生成している酸化物を除去することにより、熱硬化性樹脂7の加熱硬化時には低融点金属粉末8が高融点金属粉末9の表面に濡れ拡がりやすくなり、より導通性の高い導電パス11が形成されると共に、高融点反応物の生成を促進することができる。したがって、これによってもランド電極1a、1b及び外部電極5a、5bと間の間がより一層強固な固着力を有する電子装置を得ることができる。
- [0047] そして、このような還元性物質としては、還元性を有する物質、例えば、こはく酸、酢酸などの有機酸、塩酸、臭酸等を好んで使用することができるが、還元性を有するの

であれば、酸以外の物質も使用することができる。

[0048] このように本実施の形態によれば、良好な導通性を確保しつつ、ランド電極1a、1b及び外部電極5a、5bとの接合界面が強固な固着力でもって接合された電子装置を得ることができる。

[0049] さらに、本実施の形態では、導電性接合材料6a、6b中の低融点金属粉末8及び高融点金属粉末9の含有量、すなわち金属粉末の総含有量が、75～88重量%に設定されている。

[0050] すなわち、導電性接合材料6a、6b中の金属粉末の総含有量が、75重量%未満に低下すると、導電性接合材料6a、6b中の金属粉末が過少であるため、加熱硬化時に低融点金属粉末8が濡れ拡がっても高融点金属粉末9と接続されず、導電パス11を生成するのが困難となり、融点が300℃以上の高融点反応物を十分に生成することができなくなる。そしてその結果、導通性の低下を招き、特に高温多湿下で長時間放置された場合は導通性低下を助長する。

[0051] 一方、導電性接合材料6a、6b中の金属粉末の総含有量が、88重量%を超えると、導電性接合材料6a、6b中の熱硬化樹脂7の含有量が過少となるため、ランド電極1a、1bや外部電極5a、5bとの間の固着強度が低下するおそれがある。

[0052] そこで、本実施の形態では、導電性接合材料6a、6b中の金属粉末の総含有量は、75～88重量%に設定されている。

[0053] また、低融点金属粉末8の平均粒径D1と高融点金属粉末9の平均粒径D2との粒径比D1/D2は、0.5～6.0に設定されている。

[0054] すなわち、粒径比D1/D2が0.5未満の場合は、高融点金属粉末9の平均粒径D2に対する低融点金属粉末8の平均粒径D1が小さ過ぎるため、低融点金属粉末8の平均粒径D1に対し高融点金属粉末9間の間隔が広くなり、図4に示すように、加熱硬化処理を行っても低融点金属粉末8が高融点金属粉末9同士を接続することができずに導電パス11を生成することができない部分が生じる。このため、ランド電極1a、1b及び外部電極5a、5bを高融点反応物で強固に接続できない部分が生じ、高温多湿下で長時間晒されると接続抵抗が劣化するおそれがある。

[0055] 一方、粒径比D1/D2が6.0を超えた場合は、高融点金属粉末9の平均粒径D2

に対する低融点金属粉末8の平均粒径D1が大きすぎ、導電性接合材料中の低融点金属粉末8と高融点金属粉末9との分散状態が悪化し、図5に示すように、加熱硬化時には低融点金属粉末8同士が融着し易くなる。このため、高融点金属粉末9間を接続する導電パス11の形成が不十分となる。また、高融点反応物を十分に得ることができなくなり、ランド電極1a、1b及び外部電極6a、6bとの固着力が劣化し、またリフロー加熱処理により低融点金属粉末8が再溶融し、導通性の低下を招くおそれがある。

[0056] そこで、本実施の形態では、低融点金属粉末8の平均粒径D1と高融点金属粉末9の平均粒径D2との粒径比D1/D2を、0.5～6.0に設定している。

[0057] また、熱硬化性樹脂7としては、加熱硬化処理により良好な接着性を有し、ランド電極1a、1b及び外部電極5a、5bとの間で十分な固着強度を有するものであれば、特に限定されるものではなく、エポキシ系、フェノール系、アクリル系の熱硬化性樹脂やポリイミド系、ポリウレタン系、メラミン系や、ウレア系の熱硬化性樹脂を使用することができるが、エポキシ系の熱硬化性樹脂が特に好んで使用される。例えば、ビスフェノールF型、ビスフェノールA型、水添ビスフェノール型、フェノールノボラック型、グリシジルアミン型、ナフタレン型、シクロペンタジエン型、シクロヘキサン型、ヘキサントラヒドロキシフェノールエタン型、ヒダントイン型、ポリグリコール型、エーテル型のエポキシ樹脂や、これらのエポキシ樹脂をシリコーン、ゴム、ウレタン、キレートなどで変性した変性エポキシ樹脂を好んで使用することができる。特に、エポキシ系の熱硬化性樹脂の中でもビスフェノールF型エポキシ樹脂やビスフェノールA型エポキシ樹脂等の液状タイプのものは、作業性を保つための有機溶剤を必要としないことから、環境面や作業面から好ましく、また、熱硬化性樹脂を加熱硬化する際に、有機溶剤が揮発して接合界面にボイド(空隙)を形成することもなく、より好ましい。

[0058] また、低融点金属粉末8としては、熱硬化性樹脂7の熱硬化温度で溶融しないものであれば特に限定されるものではなく、Sn、In、Sn-Bi、Sn-In、Sn-In-Bi、Sn-Pb等を使用することができるが、溶融時の体積膨張が小さいBi系の合金、例えばSn-Biを使用するのが好ましい。溶融時の体積膨張が少ないBiを含有した低融点金属粉末8を使用することにより、体積膨張に伴う接合界面の破損が生じ難く、優れた

固着強度を得ることができる。

[0059] すなわち、マザーボード等に搭載される他の電子部品への影響を考慮して低温で加熱処理を行わざるを得ない場合、低融点金属粉末8の高融点金属粉末9への濡れ拡がり不足し、高融点反応物を十分に生成できなくなるおそれがある。

[0060] しかしながら、このような場合であっても熔融時の体積膨張が少ないBiを含有した低融点金属粉末8を使用することにより、体積膨張に伴う接合界面の破損を生じ難くし、ランド電極1a、1bや外部電極5a、5bとの間の固着力を確保することができる。

[0061] また、高融点金属粉末9としては、熱硬化性樹脂7の熱硬化温度以下の温度で熔融せず、かつ熱硬化性樹脂7の加熱硬化時に低融点金属粉末8と反応して融点が300°C以上の高融点反応物を生成するものであれば特に限定されるものではなく、Ti、Cr、Au、Ag、Cu、Ni、Pt、Bi、Zn、Pd、Pb、Mo、Snやこれらの合金を使用することができるが、コスト面、導電性、腐食性、上記低融点金属粉末8との反応性を考慮すると、Cuを使用するのが好ましい。

[0062] そして、低融点金属粉末8として、Sn-Bi等のSn合金を使用し、高融点金属粉末9としてCuを使用した場合、加熱硬化時には低融点金属粉末8に含有されるSn成分がCuとが反応し、 Cu_6Sn_5 や Cu_3Sn 等の金属間化合物が生成される。また、低融点金属粉末8にSn-Bi等のSn合金を使用し、高融点金属粉末9としてAuを使用した場合は、 AuSn_4 からなる金属間化合物が生成され、Agを使用した場合は、 AgSn_3 からなる金属間化合物が生成され、Niを使用した場合は、 Ni_3Sn からなる金属間化合物が生成される。そして、これらの金属間化合物は、融点が300°C以上の高融点反応物であるので、リフロー加熱処理を繰り返したり、急激な温度変化を伴う熱衝撃などが繰り返し負荷されても、接合界面が再熔融することもなく、強固な固着力を確保することができる。

[0063] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。

[0064] 例えば、金属粉末(低融点金属粉末8及び高融点金属粉末9)の総量に対する低融点金属粉末8の体積比率は、25~75体積%が好ましい。

[0065] これは、低融点金属粉末8の体積比率が金属粉末の総量に対し25体積%未満に

なると、低融点金属粉末8の占める体積比率が少なくなって導電パス11の形成が妨げられ、導通性の低下を招く傾向があり、一方で低融点金属粉末8の体積比率が金属粉末の総量に対し75体積%を超えると、高融点金属粉末9と反応しない未反応の低融点金属粉末8が残留し、導通性の低下を招いたり、高温での接続信頼性が低下傾向となるからである。

[0066] また、高融点金属粉末9を、該高融点金属粉末9よりも低融点金属粉末8に対して濡れ性が高い金属で被覆するのも好ましい。このように高融点金属粉末9よりも低融点金属粉末8に対して濡れ性が高い金属で高融点金属粉末9を被覆することにより、熱硬化性樹脂7の加熱硬化時には低融点金属粉末8が高融点金属粉末9の表面に濡れ拡がりやすくなる。そしてその結果、融点が300°C以上の高融点反応物の生成を促進させることができ、より導通性の高い導電パス11を形成でき、より強固な界面固着力を得ることができる。

[0067] そして、このような濡れ性の高い金属としては、Sn、Sn-Bi、Sn-In、Sn-Bi-Inなどの熱硬化性樹脂の熱硬化温度以下で熔融する金属やAu、Ag、Pt、Pd等の貴金属を使用することができるが、コスト面や高融点反応物の強度、耐久性を考慮すると、Sn、Sn-Inを使用するのが好ましい。

[0068] また、濡れ性の高い金属としては、熱硬化性樹脂の熱硬化温度では熔融せずに低融点金属粉末8と反応することで熱硬化性樹脂の熱硬化温度で熔融する金属種を使用することもできる。

[0069] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例 1

[0070] [導電性接合材料の調製]

熱硬化性樹脂としてビスフェノールF型液状エポキシ樹脂、反応性稀釈材としてターシャールブチルグリシジルエーテル、硬化剤としてアミン化合物、前記硬化剤の反応抑制剤としてホウ素化合物とエポキシ樹脂との混合物、還元性物質としてこはく酸を用意した。

[0071] また、平均粒径D1が10 μmで融点が139°CのSn-58Bi粉末(比重:8.93)(低融点金属粉末)を用意し、さらに平均粒径D2が5 μmで融点が約1080°CのCu粉末

(比重:8.75)(高融点金属粉末)を用意した。尚、Sn-58Bi粉末の平均粒径D1とCu粉末の平均粒径D2との粒径比D1/D2は2.0である。

[0072] 次に、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂100重量部に対し、ターシャルブチルグリシジルエーテル及びアミン化合物をそれぞれ25重量部、ホウ素化合物とエポキシ樹脂の混合物を12.5重量部、こはく酸を15重量部秤量し、さらに、金属粉末(Sn-58Bi粉末及びCu粉末)の総含有量が70~93重量%となり、かつ前記金属粉末の総量に対するSn-58Bi粉末の体積比率が50体積%となるように秤量し、これら秤量物を乳鉢に投入し、乳棒で約15分間攪拌して混合し、試料番号1~6の導電性接合材料を作製した。

[0073] [評価試料の作製]

厚さ0.7mmのアルミナ基板上の所定位置にAg-Pdペーストを塗布し、焼付け処理を施し、アルミナ基板上に間隔が0.8mmの一对のランド電極を形成した。

[0074] 次に、厚さ50 μ mのメタルマスクを使用してランド電極上に上記導電性接合材料を塗布した。

[0075] 次に、外部電極がSnからなる縦:1.6mm、横:0.8mm、厚さ:0.8mmのチップ型抵抗部品を前記導電性接合材料上に載置し、温度200°Cの下、30分間、エアーオーブン中で加熱処理を行い、試料番号1~6の試料を得た。

[0076] [特性評価]

試料番号1~6の各試料について、ミリオームハイテスタ(HIOKI社製:3224型)を使用してランド電極間の接続抵抗の初期値 R_0 を測定し、またボンドテスタ(DAGE社製:シリーズ4000)を使用して固着強度の初期値 S_0 を測定した。

[0077] 次に、温度105°C、湿度100%の高温多湿下、48時間PCT(プレッシャークッカーテスト)を行い、PCT後の抵抗値 R_1 及び固着強度 S_1 を測定し、さらに、下記数式(1)に基づいてPCT後の抵抗変化率 ΔR_1 を算出した。

$$[0078] \quad \Delta R_1 = (R_1 - R_0) / R_0 \times 100 \cdots (1)$$

さらに、試料番号1~6の各試料について、最高温度が270°Cに調整されたリフロー炉に5回通過させてリフロー加熱処理を行った。そして、リフロー加熱処理後の抵抗値 R_2 及び固着強度 S_2 を測定し、リフロー後の抵抗変化率 ΔR_2 を数式(2)に基づ

いて算出した。

$$[0079] \quad \Delta R_2 = (R_2 - R_0) / R_0 \times 100 \cdots (2)$$

表1は試料番号1～6の導電性接合材料の仕様と実験結果を示している。

[0080] [表1]

試料 No.	金属粉末の 総含有量 (重量%)	(Sn-58Bi) の 体積比率 (体積%)	平均粒径		粒径比 D1/D2 (-)	接続抵抗			固着強度			判定
			Sn-58Bi D1 (μm)	Cu D2 (μm)		初期値 R_0 ($\text{m}\Omega$)	PCT後の 抵抗変化率 ΔR_1 (%)	リフロー後の 抵抗変化率 ΔR_2 (%)	初期値 S_0 (N/mm^2)	PCT後 S_1 (N/mm^2)	リフロー後 S_2 (N/mm^2)	
1*	70					470	390	-76	41	14	37	x
2	75					120	16	-15	26	22	22	○
3	83	50	10	5	2.0	58	3	-25	29	21	20	◎
4	86					21	8	5	31	25	20	◎
5	88					96	2	-2	15	10	16	○
6*	93					130	5	-10	7	4	2	x

*は本発明範囲外

- [0081] 評価基準として、接続抵抗の初期値 R_0 が $200\text{m}\Omega$ 以下、抵抗変化率 ΔR_1 、 ΔR_2 が $\pm 200\%$ 以下、及び各固着強度が $10\text{N}/\text{mm}^2$ 以上の全てを満足する試料を良品と判定し、これらの評価基準のうち、いずれか一つでも満足しなかった試料を不良品とした。さらに、良品のうち、接続抵抗の初期値 R_0 が $100\text{m}\Omega$ 以下、抵抗変化率 ΔR_1 、 ΔR_2 が $\pm 100\%$ 以下、各固着強度が $20\text{N}/\text{mm}^2$ 以上の全てを満足する試料を優秀品とした。表1中、判定の欄には、優秀品を◎印、良品を○印、不良品を×印で示している。
- [0082] この表1から明らかなように、試料番号1は金属粉末(Sn-58Bi粉末及びCu粉末)の総含有量が70重量%と75重量%を下回っているため、接続抵抗の初期値 R_0 が $470\text{m}\Omega$ となって $200\text{m}\Omega$ を超え、またPCT後の抵抗変化率 ΔR_1 も 390% となって 200% を超え、さらにPCT後の固着強度も $14\text{N}/\text{mm}^2$ となって $20\text{N}/\text{mm}^2$ 以下に低下した。これは導電性接合材料中の金属粉末の含有量が少ないため、加熱硬化時にSn-58Bi粉末の濡れ拡がり不足し、このため十分な導電パスの生成がなされず、融点が 300°C 以上の高融点反応物を十分に得ることができないため、PCT後の導通性や固着強度が低下し、耐湿性劣化を招いたものと思われる。
- [0083] また、試料番号6は、金属粉末(Sn-58Bi粉末及びCu粉末)の総含有量が93重量%と88重量%を超えているため、固着強度が初期値 S_0 でも $7\text{N}/\text{mm}^2$ と低く、PCT後やリフロー処理後はそれぞれ $4\text{N}/\text{mm}^2$ 、 $2\text{N}/\text{mm}^2$ と更に低くなった。これは接合界面における機械的な接着性を確保するための樹脂成分が相対的に少ないため、固着強度の低下を招いたものと思われる。
- [0084] これに対し試料番号2~5は、金属粉末の総含有量が75~88重量%であり、しかも、Sn-58Bi粉末の平均粒径D1とCu粉末の平均粒径D2との粒径比 $D1/D2$ が2.0と本発明範囲内であり、Sn-58Bi粉末の金属粉末の総量に対する体積比率が50体積%と好ましい範囲であるので、接続抵抗の初期値 R_0 が $21\sim 130\text{m}\Omega$ 、PCT後の抵抗変化率 ΔR_1 が $2\sim 16\%$ 、リフロー後の抵抗変化率 ΔR_2 が $5\sim -25\%$ 、固着強度が初期値で $15\sim 31\text{N}/\text{mm}^2$ 、PCT後で $10\sim 25\text{N}/\text{mm}^2$ 、リフロー後で $16\sim 22\text{N}/\text{mm}^2$ といずれも良好な結果を得た。特に、金属粉末の総含有量が83~86重量%の試料番号3、4は、接続抵抗の初期値 R_0 が $21\sim 58\text{m}\Omega$ 、PCT後の抵抗変化

率 ΔR_1 が3~8%、リフロー後の抵抗変化率 ΔR_2 が5~-25%、固着強度が初期値で29~31N/mm²、PCT後で21~25N/mm²、リフロー後で20N/mm²と極めて良好な結果が得られた。

[0085] 尚、試料番号2の試料を、樹脂に埋め込んだ後、研磨し、ランド電極と外部電極との界面の断面を観察しところ、導電性接合材料中に分散させたSn-58Bi粉末は、外部電極を形成するSnやランド電極を形成するAg-Pd、さらにはCu粉末との間で高融点反応物を形成しており、これにより良好な接続信頼性の得られていることが確認された。

実施例 2

[0086] 高融点金属粉末として、実施例1のCu粉末に代えて、膜厚0.05 μ mのSnで被覆されたCu粉末(比重:8.86)(以下、「SnコートCu粉末」という。)を使用した以外は、[実施例1]と同様の方法で試料番号11~16の導電性接合材料を作製した。

[0087] そして、[実施例1]と同様の方法・手順で接続抵抗の初期値 R_0 及び固着強度の初期値 S_0 を測定し、さらにPCT後及びリフロー処理後の各抵抗変化率 ΔR_1 、 ΔR_2 、及び固着強度 S_1 、 S_2 を算出した。

[0088] 表2は試料番号11~16の導電性接合材料の仕様と実験結果を示している。

[0089] [表2]

試料 No.	金属粉末の 総含有量 (重量%)	(Sn-58Bi) の 体積比率 (体積%)	平均粒径		粒径比 D1/D2 (-)	被覆材		接続抵抗			固着強度			判定
			Sn-58Bi D1 (μm)	Cu D2 (μm)		材質	膜厚 (μm)	初期値 R_0 ($\text{m}\Omega$)	PCT後の 抵抗変化率 ΔR_1 (%)	リフロー後の 抵抗変化率 ΔR_2 (%)	初期値 S_0 (N/mm^2)	PCT後 S_1 (N/mm^2)	リフロー後 S_2 (N/mm^2)	
11*	70	50	10	5	2.0	Sn	0.05	330	260	-53	50	15	48	x
12	75							102	14	-11	33	26	21	o
13	83							33	2	4	31	21	20	o
14	86							36	4	-18	30	28	21	o
15	88							67	10	9	17	14	15	o
16*	93							89	7	-6	16	3	8	x

*は本発明範囲外

- [0090] この表2から明らかなように、試料番号11～16は、試料番号1～6と略同様の傾向が得られた。
- [0091] すなわち、試料番号11は、金属粉末(Sn-58Bi粉末及びSnコートCu粉末)の総含有量が70重量%と75重量%を下回っているため、試料番号1と略同様の理由から、接続抵抗の初期値 R_0 が330m Ω となって200m Ω を超え、またPCT後の抵抗変化率 ΔR_1 が260%となって200%を超え、さらにPCT後の固着強度も15N/mm²となって20N/mm²以下に低下した。
- [0092] また、試料番号16は、金属粉末の総含有量が93重量%と88重量%を超えているため、試料番号6と略同様の理由から、固着強度が初期値 S_0 でも16N/mm²と低く、PCT後やリフロー処理後はそれぞれ3N/mm²、8N/mm²と更に低くなった。
- [0093] これに対し試料番号12～15は、金属粉末の含有量が75～88重量%であり、しかも、Sn-58Bi粉末の平均粒径D1とSnコートCu粉末の平均粒径D2との粒径比D1/D2が2.0と本発明範囲内であり、Sn-58Bi粉末の全金属粉末に対する体積比率が50体積%と好ましい範囲であるので、接続抵抗の初期値 R_0 が33～102m Ω 、PCT後の抵抗変化率 ΔR_1 が2～14%、リフロー後の抵抗変化率 ΔR_2 が4～-18%、固着強度は初期値で17～33N/mm²、PCT後で14～28N/mm²、リフロー後で15～21N/mm²といずれも良好な結果を得た。特に、金属粉末の総含有量が83～86重量%の試料番号13、14は、接続抵抗の初期値 R_0 が33～36m Ω 、PCT後の抵抗変化率 ΔR_1 が2～4%、リフロー後の抵抗変化率 ΔR_2 が4～-18%、固着強度が初期値で30～31N/mm²、PCT後で21～28N/mm²、リフロー後で20～21N/mm²と極めて良好な結果を得た。
- [0094] 尚、[実施例1]との比較では、総体的に接続抵抗及び固着強度の双方で向上することが分かった。これはCu粉末がSn-58Bi粉末に対して濡れ性の高いSnで被覆されているため、導電パスの形成や、高融点反応物の生成が促進されたものと思われる。

実施例 3

- [0095] 低融点金属粉末としてSn-58Bi粉末(比重:8.93)を使用し、高融点金属粉末としてSnコートCu粉末(比重:8.86)を使用し、[実施例1]と同様の方法により、粒径

比D1/D2が0.2～10.0の範囲で異なる試料番号21～25の導電性接合材料を作製した。

[0096] そして、[実施例1]と同様の方法・手順で接続抵抗の初期値 R_0 及び固着強度の初期値 S_0 を測定し、さらにPCT後及びリフロー処理後の各抵抗変化率 ΔR_1 、 ΔR_2 、及び固着強度 S_1 、 S_2 を算出した。

[0097] 表3は試料番号21～25の導電性接合材料の仕様と実験結果を示している。

[0098] [表3]

試料 No.	金属粉末の 総含有量 (重量%)	(Sn-58Bi) の 体積比率 (体積%)	平均粒径		粒径比 D1/D2 (-)	被覆材		接続抵抗			固着強度			判定
			Sn-58Bi D1 (μm)	Cu D2 (μm)		材質	膜厚 (μm)	初期値 R_0 ($\text{m}\Omega$)	PCT後の 抵抗変化率 ΔR_1 (%)	リフロー後の 抵抗変化率 ΔR_2 (%)	初期値 S_0 (N/mm^2)	PCT後 S_1 (N/mm^2)	リフロー後 S_2 (N/mm^2)	
21*			10	50	0.2			129	210	-73	61	20	52	x
22			10	20	0.5			48	18	-5	39	25	33	◎
23	86	50	10	5	2.0	Sn	0.05	36	4	-18	30	23	21	◎
24			30	5	6.0			71	10	-22	32	17	35	○
25*			50	5	10.0			16	29	1070	19	18	9	x

*は本発明範囲外

- [0099] この表3から明らかなように、試料番号21は、粒径比 $D1/D2$ が0.2と0.5未満であるため、PCT後の抵抗変化率 ΔR_1 が210%となって200%を超えている。これはSnコートCu粉末同士の間隔に対しSn-58Bi粉末の平均粒径 $D1$ が小さすぎるため、加熱硬化時にSn-58Bi粉末が濡れ拡がってもSnコートCu粉末同士をSn-58Bi粉末で巧く接続することができない箇所が生じ、このため導電性の良好な導電パスを十分に形成することができず、その結果高温多湿下で長時間晒されると接続抵抗が上昇し、導通性が低下するものと考えられる。
- [0100] また、試料番号25は、粒径比 $D1/D2$ が10.0と6.0を超えているため、リフロー後の抵抗変化率 ΔR_2 が1070%となって200%を大幅に超えることが分かった。また、固着強度が初期値 S_0 でも $19\text{N}/\text{mm}^2$ と低く、PCT後やリフロー処理後はそれぞれ $18\text{N}/\text{mm}^2$ 、 $9\text{N}/\text{mm}^2$ と更に低くなった。これはSnコートCu粉末の平均粒径 $D2$ に対するSn-58Bi粉末の平均粒径 $D1$ が大きすぎるため、加熱硬化時にSn-58Bi粉末同士が融着し、又はSn-58Bi粉末がランド電極や外部電極に濡れ拡がり、SnコートCu粉末間をつなぐ導電パスの形成が不足し、このため、SnコートCu粉末とランド電極及び外部電極との接合強度を十分に得ることができず、固着力が劣化し、さらには耐熱性も劣化したものと思われる。
- [0101] これに対し試料番号21~24は、粒径比 $D1/D2$ が0.5~6.0であり、しかも金属粉末(Sn-58Bi粉末及びSnコートCu粉末)の総含有量が86重量%と本発明範囲内であり、Sn-58Bi粉末の金属粉末の総量に対する体積比率が50体積%と好ましい範囲であるので、接続抵抗の初期値 R_0 が $36\sim 71\text{m}\Omega$ 、PCT後の抵抗変化率 ΔR_1 が $4\sim 18\%$ 、リフロー後の抵抗変化率 ΔR_2 が $-5\sim -22\%$ 、固着強度が初期値で $30\sim 39\text{N}/\text{mm}^2$ 、PCT後で $17\sim 25\text{N}/\text{mm}^2$ 、リフロー後で $21\sim 35\text{N}/\text{mm}^2$ といずれも良好な結果を得た。特に、粒径比 $D1/D2$ が0.5~2.0の試料番号22、23は、接続抵抗の初期値 R_0 が $36\sim 48\text{m}\Omega$ 、PCT後の抵抗変化率 ΔR_1 が $4\sim 18\%$ 、リフロー後の抵抗変化率 ΔR_2 が $-5\sim -18\%$ 、固着強度が初期値で $30\sim 39\text{N}/\text{mm}^2$ 、PCT後で $23\sim 25\text{N}/\text{mm}^2$ 、リフロー後で $21\sim 33\text{N}/\text{mm}^2$ と極めて良好な結果が得られた。

実施例 4

- [0102] Sn-58Bi粉末とSnコートCu粉末を用意し、[実施例1]と同様の方法により、金属粉末(Sn-58Bi粉末及びSnコートCu粉末)の総量に対するSn-58Bi粉末の体積比率が、20~80体積%の範囲で異なる試料番号31~36の導電性接合材料を[実施例1]と同様の方法で作製した。
- [0103] 次に、[実施例1]と同様の方法・手順で接続抵抗の初期値 R_0 及び固着強度の初期値 S_0 を測定し、さらにPCT後及びリフロー処理後の各抵抗変化率 ΔR_1 、 ΔR_2 、及び固着強度 S_1 、 S_2 を算出した。
- [0104] 表4は試料番号31~36の導電性接合材料の仕様と実験結果を示している。
- [0105] [表4]

試料 No.	金属粉末の 総含有量 (重量%)	(Sn-58Bi) の 体積比率 (体積%)	平均粒径		粒径比 D1/D2 (-)	被覆材		接続抵抗			固着強度			判定
			Sn-58Bi D1 (μm)	Cu D2 (μm)		材質	膜厚 (μm)	初期値 R_0 ($\text{m}\Omega$)	PCT後の 抵抗変化率 ΔR_1 (%)	リソ-後の 抵抗変化率 ΔR_2 (%)	初期値 S_0 (N/mm^2)	PCT後 S_1 (N/mm^2)	リソ-後 S_2 (N/mm^2)	
31	86	20	10	5	2.0	Sn	0.05	110	110	-20	36	10	42	○
32		25						46	41	-65	31	20	28	◎
33		50						36	4	-18	30	28	21	◎
34		60						29	14	-28	35	22	26	◎
35		75						98	39	-4	21	20	21	◎
36		80						200	180	150	33	17	10	○

- [0106] この表4から明らかなように、接続抵抗の初期値 R_0 が46~200m Ω 、PCT後の抵抗変化率 ΔR_1 が4~180%、リフロー後の抵抗変化率 ΔR_2 が-65~150%、固着強度が初期値で21~36N/mm²、PCT後で10~28N/mm²、リフロー後で10~42N/mm²といずれも良好な結果が得られた。
- [0107] しかしながら、試料番号31は、金属粉末の総量に対するSn-58Bi粉末の体積比率が20体積%であり、25体積%以下と低いため、Sn-58Bi粉末の占める体積比率が少なくなって導電パスの形成が妨げられ、このため接続抵抗の初期値 R_0 が110m Ω 、PCT後の抵抗変化率 ΔR_1 が110%となり、またPCT後の固着強度が10N/mm²となり、試料番号32~35に比べて実用上問題の無いレベルであるが、電氣的及び機械的強度が比較的劣ることが分かった。
- [0108] また、試料番号36は、金属粉末の総量に対するSn-58Bi粉末の体積比率が80体積%であり、75体積%を超えているため、SnコートCu粉末と反応しないSn-58Bi粉末が未反応状態のまま残留し、このため接続抵抗の初期値 R_0 が200m Ω 、PCT後の抵抗変化率 ΔR_1 が180%、リフロー後の抵抗変化率 ΔR_2 が150%、固着強度がPCT後で17N/mm²、リフロー後で10N/mm²となり、この場合も試料番号32~35に比べて実用上問題の無いレベルであるが、導通性の低下を招いたり、高温での接続信頼性が低下し、電氣的及び機械的強度が比較的劣ることが分かった。
- [0109] 以上より、金属粉末の総量に対するSn-58Bi粉末の体積比率は、25~75体積%が好ましい範囲であることが確認された。

実施例 5

- [0110] 平均粒径D1が10 μ mのSn-58Bi粉末と、平均粒径D2が5 μ mのCu粉末に膜厚0.02 μ mのAuが被覆されたAuコートCu粉末を使用した以外は、[実施例1]と同様の方法・手順で試料番号41の導電性接合材料を作製した。
- [0111] また、上記AuコートCu粉末に代えて、平均粒径D2が5 μ mのCu粉末に膜厚0.01 μ mのInが被覆されたInコートCu粉末を使用した以外は、試料番号41と同様の方法・手順で試料番号42の導電性接合材料を作製した。
- [0112] さらに、導電性接合材料の調製過程で還元性物質を添加しなかった以外は試料番号42と同様の方法・手順で試料番号43の導電性接合材料を作製した。

[0113] 次いで、[実施例1]と同様の方法・手順で接続抵抗の初期値 R_0 及び初期固着強度 S_0 を測定し、さらにPCT後及びリフロー処理後の各抵抗変化率 ΔR_1 、 ΔR_2 、及び固着強度 S_1 、 S_2 を算出した。

[0114] 表5は試料番号41～43の導電性接合材料の仕様と実験結果を示している。

[0115] [表5]

試料 No.	還元剤	金属粉末の 総含有量 (重量%)	(Sn-58Bi) の 体積比率 (体積%)	平均粒径		粒径比 D1/D2 (—)	被覆材		接続抵抗			固着強度			判定
				Sn-58Bi D1 (μm)	Cu D2 (μm)		材質	膜厚 (μm)	初期値 R_0 ($\text{m}\Omega$)	PCT後の 抵抗変化率 ΔR_1 (%)	リフロー後の 抵抗変化率 ΔR_2 (%)	初期値 S_0 (N/mm^2)	PCT後 S_1 (N/mm^2)	リフロー後 S_2 (N/mm^2)	
41	こはく酸			10	10	1.0	Au	0.02	28	4	-10	33	25	30	◎
42	こはく酸	86	50	10	5	2.0	In	0.01	21	6	35	28	20	27	◎
43*	—			5	5	2.0	In	0.01	7300	790	0	51	9	55	×

*は本発明範囲外

- [0116] この表5から明らかなように、試料番号43は、接続抵抗の初期値 R_0 は7300m Ω となって導通性が低下し、またPCT後の抵抗変化率 ΔR_1 も790%と高くなり、PCT後の固着強度も9N/mm²に低下した。これは導電性接合材料中に還元剤が含有されていないため、InコートCu粉末の表面には酸化物が除去されずに残存し、このため熱硬化性樹脂の加熱硬化時にはSn-58Bi粉末がInコートCu粉末の表面に濡れ拡がりやすく、高融点反応物の生成が促進されなくなるためと思われる。
- [0117] これに対し試料番号41及び42は導電性接合材料中に還元性物質としてのこはく酸が含有されており、しかも金属粉末の総含有量が86重量%、粒径比D1/D2が2.0といずれも本発明範囲内であり、さらにSn-58Bi粉末の金属粉末の総量に対する体積比率が50体積%と好ましい範囲であるので、接続抵抗の初期値 R_0 が21~28m Ω 、PCT後の抵抗変化率 ΔR_1 が4~6%、リフロー後の抵抗変化率 ΔR_2 が35~-10%、固着強度が初期値で28~33N/mm²、PCT後で20~25N/mm²、リフロー後で27~30N/mm²といずれも極めて良好な結果が得られることが分かった。

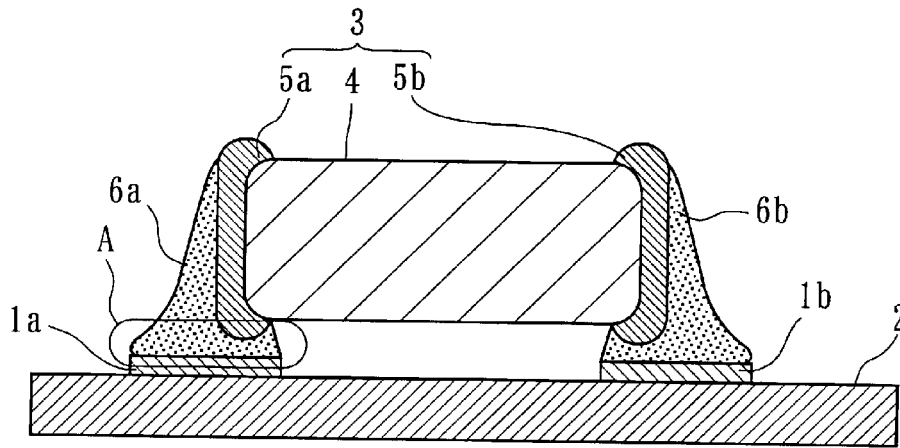
請求の範囲

- [1] 熱硬化性樹脂と、該熱硬化性樹脂の熱硬化温度以下の温度で熔融する第1の金属粉末と、前記熱硬化性樹脂の熱硬化温度以下の温度で熔融せず、かつ前記熱硬化性樹脂の加熱硬化時に前記第1の金属粉末と反応して300°C以上の高融点を有する反応物を生成する第2の金属粉末と、該第2の金属粉末の表面に形成される酸化物を除去する還元性物質とを含有し、
前記第1の金属粉末及び前記第2の金属粉末の含有量が、総計で75～88重量%であり、
かつ、前記第1の金属粉末の平均粒径D1と前記第2の金属粉末の平均粒径D2との粒径比D1/D2が、0.5～6.0であることを特徴とする導電性接合材料。
- [2] 前記第1の金属粉末及び前記第2の金属粉末の総量に対する前記第1の金属粉末の体積比率は、25～75体積%であることを特徴とする請求項1記載の導電性接合材料。
- [3] 前記第2の金属粉末は、前記第2の金属粉末よりも前記第1の金属粉末に対して濡れ性が高く、かつ、前記熱硬化性樹脂の熱硬化温度以下の温度で熔融する低融点金属で被覆されていることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の導電性接合材料。
- [4] 前記第2の金属粉末はCuを主成分とした金属粉末であり、前記低融点金属はSnを含有した金属であることを特徴とする請求項3記載の導電性接合材料。
- [5] 前記第2の金属粉末は、該第2の金属粉末よりも前記第1の金属粉末に対して濡れ性の高い金属で被覆されていることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の導電性接合材料。
- [6] 前記第2の金属粉末はCuを主成分とした金属粉末であり、前記濡れ性が高い金属は貴金属であることを特徴とする請求項5記載の導電性接合材料。
- [7] 前記第1の金属粉末は、Sn-Bi合金粉末であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の導電性接合材料。
- [8] 第1の電極を有する第1の電気構造物と、第2の電極を有する第2の電気構造物とを備えた電子装置であって、

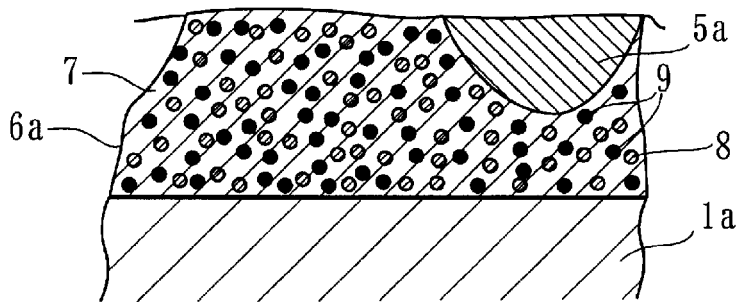
前記第1の電極と前記第2の電極とが、請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の導電性接合材料を介して電氣的に接続されると共に、

前記第1の金属粉末と前記第2の金属粉末との界面、前記第1の金属粉末と前記第1の電極との界面、及び前記第1の金属粉末と前記第2の電極との界面のうち少なくとも1つの界面は、300℃以上の高融点を有する反応物で結合されていることを特徴とする電子装置。

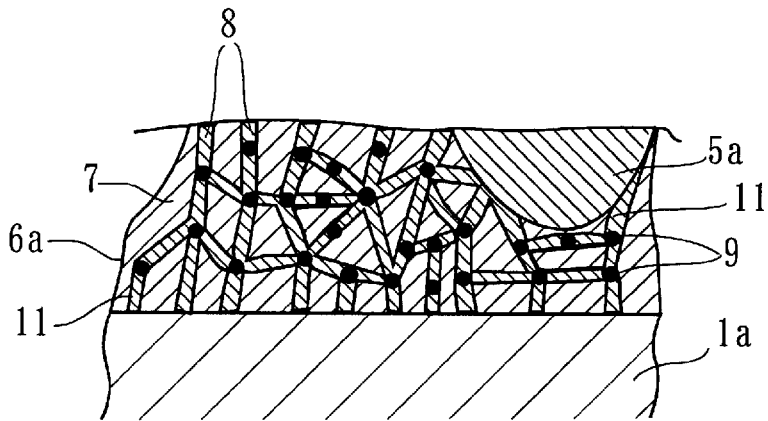
[図1]



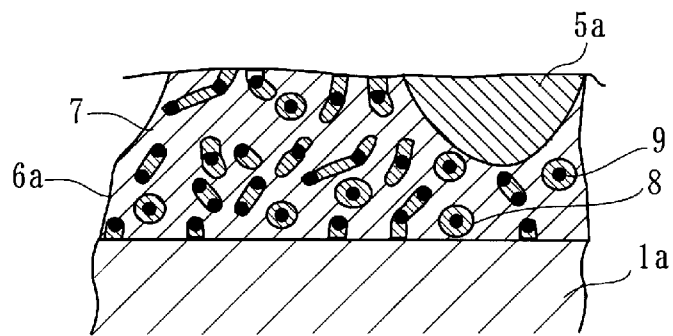
[図2]



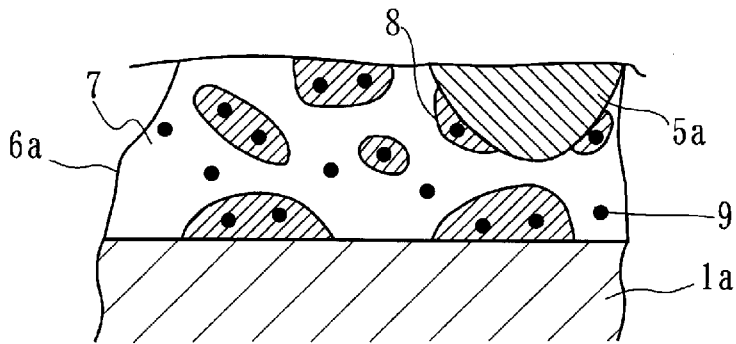
[図3]



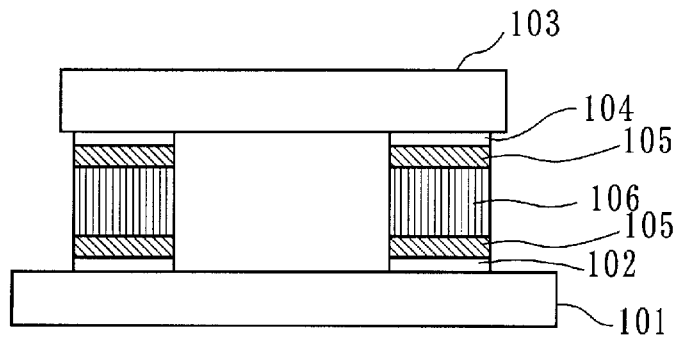
[図4]



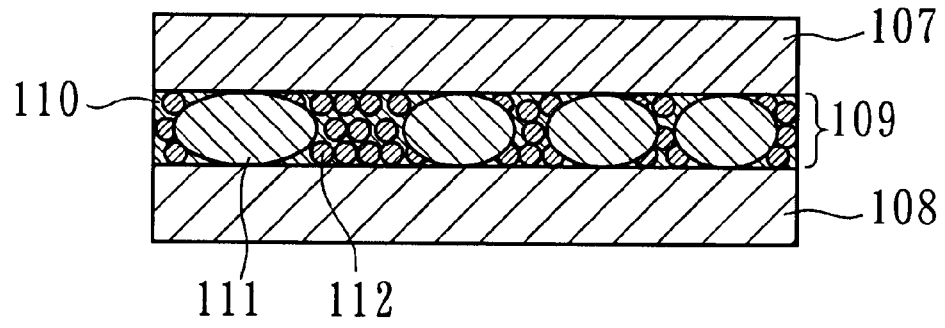
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/066475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H05K3/32(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)

H01B1/22, C09J9/02, C09J11/04, C09J201/00, H01B1/00, H05K3/32

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.
X Y	JP 2004-363052 A (Asahi Kasei Corp.), 24 December, 2004 (24.12.04), Par. Nos. [0015] to [0083]; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-4, 8 5-7
X	JP 2000-517092 A (CRAIG, Hugh, P.), 19 December, 2000 (19.12.00), Claims; page 17, line 1 to page 18, the last line; page 24, line 21 to page 33, line 1; Figs. 1 to 2 & WO 98/08362 A1 & US 7022266 B1	1, 8
Y	JP 4-345701 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 01 December, 1992 (01.12.92), Claims; Par. Nos. [0001] to [0004] (Family: none)	5-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
19 November, 2007 (19.11.07)

Date of mailing of the international search report
27 November, 2007 (27.11.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/066475

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 2004-10828 A (Ricoh Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), (Family: none)	1-8
A	JP 2001-44590 A (Kyocera Corp.), 16 February, 2001 (16.02.01), & US 6207259 B1	1-8

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H05K3/32(2006.01)i</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01B1/22, C09J9/02, C09J11/04, C09J201/00, H01B1/00, H05K3/32</p>															
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2007年														
日本国実用新案登録公報	1996-2007年														
日本国登録実用新案公報	1994-2007年														
<p>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)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2004-363052 A (旭化成株式会社) 2004. 12. 24, 【0015】 ~ 【0083】, 【図1】 ~ 【図2】 (ファミリーなし)</td> <td>1-4, 8 5-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2000-517092 A (クライグ フー ピー) 2000. 12. 19, 特許請求の範囲, 第17頁第1行~第18頁末行, 第24頁第21行~第33頁第1行, Fig. 1~2 & WO 98/08362 A1 & US 7022266 B1</td> <td>1, 8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 4-345701 A (旭化成工業株式会社) 1992. 12. 01, 特許請求の範囲, 【0001】 ~ 【0004】 (ファミリーなし)</td> <td>5-7</td> </tr> </tbody> </table>				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	X Y	JP 2004-363052 A (旭化成株式会社) 2004. 12. 24, 【0015】 ~ 【0083】, 【図1】 ~ 【図2】 (ファミリーなし)	1-4, 8 5-7	X	JP 2000-517092 A (クライグ フー ピー) 2000. 12. 19, 特許請求の範囲, 第17頁第1行~第18頁末行, 第24頁第21行~第33頁第1行, Fig. 1~2 & WO 98/08362 A1 & US 7022266 B1	1, 8	Y	JP 4-345701 A (旭化成工業株式会社) 1992. 12. 01, 特許請求の範囲, 【0001】 ~ 【0004】 (ファミリーなし)	5-7
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													
X Y	JP 2004-363052 A (旭化成株式会社) 2004. 12. 24, 【0015】 ~ 【0083】, 【図1】 ~ 【図2】 (ファミリーなし)	1-4, 8 5-7													
X	JP 2000-517092 A (クライグ フー ピー) 2000. 12. 19, 特許請求の範囲, 第17頁第1行~第18頁末行, 第24頁第21行~第33頁第1行, Fig. 1~2 & WO 98/08362 A1 & US 7022266 B1	1, 8													
Y	JP 4-345701 A (旭化成工業株式会社) 1992. 12. 01, 特許請求の範囲, 【0001】 ~ 【0004】 (ファミリーなし)	5-7													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>19. 11. 2007</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>27. 11. 2007</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>小川 進</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>													
		4 X	8 4 1 4												

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 2004-10828 A (株式会社リコー) 2004.01.15, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-44590 A (京セラ株式会社) 2001.02.16, & US 6207259 B1	1-8