

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/140185 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *H05K 3/32* (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
H01L 21/60 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056042
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 29 日(29.02.2016)
- (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 2015-043245 2015 年 3 月 5 日(05.03.2015) JP
- (71) 出願人: ナミックス株式会社(NAMICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川 3 9 9 3 番地 Niigata (JP).
- (72) 発明者: 梶田 昌志(KAJITA Masashi); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川 3 9 9 3 番地 Niigata (JP). 坂本 孝史(SAKAMOTO Takashi); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川 3 9 9 3 番地 Niigata (JP). 今野 滋子(KONNO Shigeo); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川 3 9 9 3 番地 Niigata (JP). 高橋 友之(TAKAHASHI Tomoyuki); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川 3 9 9 3 番地 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 渡會 祐介(WATARAI Yusuke); 〒2710064 千葉県松戸市上本郷 3 0 4 8 番地 9 号 Chiba (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE COPPER PASTE, ELECTROCONDUCTIVE COPPER PASTE HARDENED FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 導電性銅ペースト、導電性銅ペースト硬化膜および半導体装置

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an electroconductive copper paste that can be hardened in an air atmosphere, the pot life being long, the specific resistance being low even when under high-temperature short-duration hardening conditions, and the specific resistance after hardening not varying greatly according to the copper powder content. An electroconductive copper paste characterized in containing (A) a copper powder, (B) a thermoset resin, (C) a fatty acid in liquid form at room temperature, and (D) triethanolamine. Component (B) is preferably a resol-type phenolic resin and, more preferably, component (B) is present in an amount of 10-20 mass parts per 100 mass parts in total of components (A) and (B).

(57) 要約: 大気雰囲気中で硬化可能で、ポットライフが長く、高温短時間の硬化条件でも比抵抗が低く、銅粉の含有量により硬化後の比抵抗が大きく変化しない導電性銅ペーストを提供することを目的とする。(A) 銅粉、(B) 熱硬化性樹脂、(C) 常温で液状の脂肪酸、および (D) トリエタノールアミンを含むことを特徴とする、導電性銅ペーストである。(B) 成分が、レゾール型フェノール樹脂であると好ましく、(B) 成分が、(A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、10~20 質量部であると、より好ましい。



WO 2016/140185 A1

明 細 書

発明の名称：

導電性銅ペースト、導電性銅ペースト硬化膜および半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、導電性銅ペースト、導電性銅ペースト硬化膜および半導体装置に関し、特に、大気雰囲気化で焼成可能な導電性銅ペースト、この導電性銅ペーストの硬化膜、この導電性銅ペースト硬化膜を有する半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子の電極部と基板の導電部とが接着された半導体装置は、非常に広範に使用されており、半導体素子の電極部と基板の導電部との接着には、導電性接着剤やはんだ付けが使用されている。導電性接着剤は、はんだ付けより低温で接着させることができる、という利点があるが、はんだよりバルク抵抗が高いため、導電性接着剤の低抵抗化が検討されている。

[0003] 従来の導電性接着剤は、導電性フィラーとして、銀を使用している。しかしながら、銀のマイグレーション性や価格高騰のため、銅を導電性フィラーとして使用することが検討されている。また、この銅を使用する導電性接着剤には、酸化しやすい銅を大気雰囲気中で硬化させることも求められている。

[0004] 銅を導電性フィラーとして使用するペーストとして、所定の粒度分布とタック密度の銅粉、熱硬化性樹脂、有機カルボン酸、及びキレート剤、更にポリブタジエンを必須成分とする導電性銅ペーストが開示されている（特許文献1の請求項1、第0013、0022段落）。

[0005] この導電性銅ペーストは、スクリーン印刷が可能で、導電性銀ペーストに匹敵する良好な導電性を有し、かつ耐マイグレーション性を併せ持つファインピッチ対応のスルーホール用として好適な導電性銅ペーストを目的としており（特許文献1の第0008段落）、有機カルボン酸として、具体例とし

ては、サリチル酸、安息香酸、酒石酸、クエン酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、マロン酸等が挙げられている（特許文献１の第００１８段落）。なお、これらの有機カルボン酸は、いずれも常温で固体である。

[0006] また、銅を含む金属粉と、少なくとも２個の（メタ）アクリル基を含有する化合物と、 β -ジカルボニル化合物を含み、実質的にアゾ化合物および過酸化物を含まないことを特徴とする回路基板用導電性ペーストが開示されている（特許文献２の請求項１）。この回路基板用導電性ペーストでは、フラックス活性を有する化合物を含んでよいことが記載されており（特許文献２の第００１４段落）、フラックス活性を有する化合物として、オレイン酸等の脂肪族カルボン酸が挙げられている（特許文献２の第００３８、００４６段落）。

[0007] 他にも、一分子中に少なくとも２個以上の水酸基を持ち、かつ１個以上の３級アミンを含むプレポリマー、銅粉、アミノ樹脂、及び還元剤を含有し、酸性エッチング液によりエッチング可能な導電性銅ペースト組成物が開示されており（特許文献３の請求項１）、還元剤として、オレイン酸、リノール酸等の炭素数１２～２３の不飽和モノカルボン酸が挙げられている（特許文献３の第００１６段落）。

[0008] しかしながら、これらの導電性銅ペーストには、硬化条件が高温短時間（例えば、２１０℃で１０分間）の場合に、比抵抗が高くなる、銅粉の含有量により硬化後の導電性銅ペーストの比抵抗が大きく変化してしまう、という問題があることがわかった。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献１：特開２００８－１３０３０１号公報
特許文献２：特開２００９－２９５８９５号公報
特許文献３：特開平１０－０６４３３３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明者らは、鋭意研究の結果、銅粉と、常温で液状の脂肪酸と、トリエタノールアミンとを併用することにより、大気雰囲気中で硬化可能で、ポットライフが長く、高温短時間の硬化条件でも比抵抗が低く、銅粉の含有量により硬化後の導電性銅ペーストの比抵抗が大きく変化しない導電性銅ペーストを見出した。すなわち、本発明は、大気雰囲気中で硬化可能で、ポットライフが長く、硬化後に比抵抗が低く、銅粉の含有量により硬化後の比抵抗が大きく変化しない導電性銅ペースト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

[0011] 本発明は、以下の構成を有することによって上記問題を解決した導電性銅ペースト、導電性銅ペースト硬化膜、導電性銅ペースト硬化膜の製造方法、および半導体装置に関する。

〔１〕（Ａ）銅粉、（Ｂ）熱硬化性樹脂、（Ｃ）常温で液状の脂肪酸、および（Ｄ）トリエタノールアミンを含有することを特徴とする、導電性銅ペースト。

〔２〕（Ｃ）成分が、オレイン酸、リノール酸、およびリノレン酸から選ばれる少なくとも１種である、上記〔１〕記載の導電性銅ペースト。

〔３〕（Ｂ）成分が、レゾール型フェノール樹脂である、上記〔１〕または〔２〕記載の導電性銅ペースト。

〔４〕（Ｂ）成分が、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計１００質量部に対して、１０～２０質量部である、上記〔１〕～〔３〕のいずれか記載の導電性銅ペースト。

〔５〕（Ｃ）成分が、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計１００質量部に対して、０．８～３質量部である、上記〔１〕～〔４〕のいずれか記載の導電性銅ペースト。

〔６〕（Ｄ）成分が、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計１００質量部に対して、１～５質量部である、上記〔１〕～〔５〕のいずれか記載の導電性銅ペースト。

〔７〕初期粘度が、 $8 \sim 12 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である、上記〔１〕～〔６〕のいずれか記載の導電性銅ペースト。

〔８〕 25°C で保持した時、初期粘度の１．２倍以上の粘度になるまでの時間が、１週間以上である、上記〔１〕～〔７〕いずれか記載の導電性銅ペースト。

〔９〕上記〔１〕～〔８〕のいずれか記載の導電性銅ペーストの硬化物である、導電性銅ペースト硬化膜。

〔１０〕上記〔１〕～〔８〕のいずれか記載の導電性銅ペーストを、基板にスクリーン印刷した後、大気雰囲気下、 $200 \sim 220^\circ\text{C}$ で、 $5 \sim 15$ 分間加熱することを特徴とする、導電性銅ペースト硬化膜の製造方法。

〔１１〕上記〔９〕記載の導電性銅ペースト硬化膜を有する、半導体装置。

発明の効果

[0012] 本発明〔１〕によれば、大気雰囲気中で硬化可能で、ポットライフが長く、高温短時間の硬化条件でも比抵抗値が低く、銅粉の含有量により硬化後の比抵抗が大きく変化しない（比抵抗値が $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満である）導電性銅ペーストを提供することができる。

[0013] 本発明〔９〕によれば、高信頼性の半導体装置を得るための導電性銅ペースト硬化膜を提供することができる。本発明〔１０〕によれば、高信頼性の半導体装置を得るための導電性銅ペースト硬化膜を、大気雰囲気下の加熱で簡便に得ることができる。本発明〔１１〕によれば、例えば、半導体素子の電極部と基板の導電部との間の接続抵抗値が小さい高信頼性の半導体装置を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0014] 〔導電性銅ペースト〕

本発明の導電性銅ペーストは、（Ａ）銅粉、（Ｂ）熱硬化性樹脂、（Ｃ）常温で液状の脂肪酸、および（Ｄ）トリエタノールアミンを含有することを特徴とする。

[0015] （Ａ）である銅粉は、硬化後の導電性銅ペーストに導電性を付与する。（

A) 成分としては、棒状、フレーク状、球状の銅粉が挙げられ、硬化後の導電性銅ペーストの比抵抗の観点から、棒状、フレーク状が好ましい。(A) 成分は、粒子形状の樹枝状銅粉(電解銅粉)を解砕してえられた棒状の銅粉が、より好ましく、脂肪酸、特にオレイン酸で表面処理を行った棒状の銅粉が、さらに好ましい。(A) 成分の市販品としては、三井金属鉱業(株)製の電解銅粉(E C Y)が挙げられ、脂肪酸、特にオレイン酸で表面処理を行った電解銅粉(10%粒子径: $3.4 \mu\text{m}$ 、50%粒子径: $8.1 \mu\text{m}$ 、90%粒子径: $15.2 \mu\text{m}$ 、タップ密度: 4.4 g/cm^3)が、より好ましい。ここで、粒子径は、レーザー回折・散乱式粒子分布測定装置で、タップ密度は、振盪比重測定機(タップマシン)で測定する。(A) 成分は、単独でも2種以上を併用してもよい。

[0016] (B) 成分である熱硬化性樹脂は、導電性銅ペーストに接着性、硬化性を付与する。(B) 成分としては、熱硬化収縮性、密着性の観点から、フェノール樹脂が好ましく、レゾール型フェノール樹脂が、より好ましい。(B) 成分の市販品としては、昭和電工(株)製のレゾール型フェノール樹脂(品名: C K M-918A)が挙げられる。(B) 成分は、単独でも2種以上を併用してもよい。なお、レゾール型フェノール樹脂のような固形の樹脂は、ペーストを作製するにあたり、後述する(E) 成分である溶剤と加熱混合して液状にしたうえで用いてもよい。

[0017] (C) 成分は、銅粉表面の酸化層を溶出させるフラックス成分として機能する。ここで、常温とは、 25°C をいう。(C) 成分は、液状であるため、導電性銅ペーストでの均一性が良くなり、(A) 成分である銅粉の表面への濡れ性も良くなる、と考えられる。(C) 成分は、炭素=炭素の二重結合を含む不飽和脂肪酸が好ましい。(C) 成分としては、
 オレイン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 、シス-9-オクタデセン酸)、
 リノール酸($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 、シス-9, シス-12-オクタデカジエン酸)、

リノレン酸 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 、シス-9, シス-12, シス-15-オクタデカトリエン酸) が挙げられ、オレイン酸が、より好ましい。(C) 成分は、単独でも2種以上を併用してもよい。

[0018] (D) 成分であるトリエタノールアミン (TEA、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$) は、(C) 成分のフラックス効果で溶出した銅イオンを固定化し、かつ室温下 (25℃) での脂肪酸のカルボキシル基の作用を抑制する。

[0019] (A) 成分は、導電性銅ペーストの硬化性と、硬化後の導電性銅ペーストの比抵抗の観点から、(A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、80~90 質量部であると好ましく、87.5 質量部が特に好ましい。

[0020] また、(A) 成分は、導電性銅ペーストの硬化物の場合も、(A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、80~90 質量部であると好ましく、87.5 質量部が特に好ましい。ここで、導電性銅ペーストは、硬化時の質量減少が 1% 未満と少ないため、硬化物中での好ましい (A) 成分の含有量は、硬化前の (A) 成分の含有量と同様である。ここで、(A) 成分の定量分析は、熱重量分析装置で行う。

[0021] (B) 成分は、導電性銅ペーストの硬化性と、硬化後の導電性銅ペーストの比抵抗の観点から、(A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、10~20 質量部であると好ましく、12.5 質量部が特に好ましい。

[0022] また、(B) 成分は、導電性銅ペーストの硬化物の場合も、(A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、10~20 質量部であると好ましく、12.5 質量部が特に好ましい。ここで、(B) 成分の定量分析は、イオンクロマトグラフィー質量分析装置で行う。

[0023] (C) 成分は、(A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、0.8~3 質量部であると好ましく、1 質量部であると、より好ましい。(C) 成分が 0.8 質量部より少ないと、銅ペースト硬化膜の比抵抗値が高くなり易く、3 質量部より多いと、銅ペーストのポットライフが短くなり易くなる。

- [0024] また、(C)成分は、導電性銅ペーストの硬化物の場合も、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、0.8～3質量部であると好ましい。ここで、(C)成分の定量分析は、イオンクロマトグラフー質量分析装置で行う。
- [0025] (D)成分は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、1～5質量部であると好ましく、3質量部であると、より好ましい。(D)成分が1質量部より少ないと、銅ペーストのポットライフが短くなり易く、5質量部より多いと、銅ペースト硬化膜の比抵抗値が高くなり易くなる。
- [0026] 導電性銅ペーストは、さらに、(B)成分が固形である場合の溶融・液状化および導電性銅ペーストの粘度調製の観点から、(E)成分として溶剤を用いることができる。(E)成分は熱硬化性樹脂の溶解性や硬化条件を考慮して適宜選択することができ、具体的には、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどを挙げることができる。(B)成分がフェノール樹脂である場合にはブチルカルビトールを用いることが好ましい。
- [0027] (E)成分は、導電性銅ペースト100質量部に対して、10～20質量部であると好ましい。
- [0028] 本発明の導電性銅ペーストには、本発明の目的を損なわない範囲で、更に必要に応じ、レベリング剤、着色剤、イオントラップ剤、消泡剤、難燃剤、その他の添加剤等を配合することができる。
- [0029] 本発明の導電性銅ペーストは、例えば、(A)成分～(D)成分およびその他添加剤等を同時にまたは別々に、必要により加熱処理を加えながら、攪拌、溶融、混合、分散させることにより得ることができる。これらの混合、攪拌、分散等の装置としては、特に限定されるものではないが、攪拌、加熱装置を備えたライカイ機、3本ロールミル、ボールミル、プラネタリーミキサー、ビーズミル等を使用することができる。また、これら装置を適宜組み

合わせて使用してもよい。

[0030] 導電性銅ペーストの初期粘度は、 $8 \sim 12 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲であると、スクリーン印刷性の観点から好ましい。ここで、導電性銅ペーストの初期粘度は、導電性銅ペーストを作製した後、1時間以内に、ブルックフィールド型（B型）粘度計を用い、 25°C 、50回転で測定する。

[0031] 導電性銅ペーストのポットライフは、室温（ 25°C ）で保持した時、初期粘度の1.2倍以上の粘度になるまでの時間が、6日以上であると好ましい。

[0032] 本発明の導電性銅ペーストは、スクリーン印刷、ディスペンサー等で、基板の導電部や、半導体素子の電極部等の電子部品の所望の位置に形成・塗布される。

[0033] 本発明の導電性銅ペーストの硬化条件は、大気雰囲気下、 $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、5～30分間が好ましく、特に、 $200 \sim 220^{\circ}\text{C}$ で5～15分間での高温短時間が適している。導電性銅ペーストの硬化物である導電性銅ペースト硬化膜は、低比抵抗である。ここで、本発明の導電性銅ペースト硬化膜の製造方法は、導電性銅ペーストを、基板にスクリーン印刷した後、大気雰囲気下、 $200 \sim 220^{\circ}\text{C}$ で、5～15分間加熱することを特徴とする。

[0034] 本発明の導電性銅ペーストは、半導体素子の電極部と基板の導電部等の電子部品用接着剤として適している。

[0035] [半導体装置]

本発明の半導体装置は、導電性銅ペースト硬化膜を有する。半導体装置は、例えば、導電部を有する基板と、電極部を有する半導体素子とを含み、上記導電性銅ペーストの硬化物である導電性銅ペースト硬化膜で、基板の導電部と半導体素子の電極部とが接合される。

[0036] 本発明の半導体装置は、半導体素子の電極部と基板の導電部との間の接続抵抗値が小さく、高信頼性である。

実施例

[0037] 本発明について、実施例により説明するが、本発明はこれらに限定される

ものではない。なお、以下の実施例において、部、%はことわりのない限り、質量部、質量%を示す。

[0038] 実施例、比較例では、

(A) 成分として、三井金属鉱業（株）製オレイン酸表面処理電解銅粉（10%粒子径：3.4 μm 、50%粒子径：8.1 μm 、90%粒子径：15.2 μm 、タップ密度：4.4 g/cm^3 ）を、

(B) 成分として、昭和電工（株）製のレゾール型フェノール樹脂（品名：CKM-918A）を、

(C) 成分として、和光純薬工業（株）製のオレイン酸、リノール酸、リノレン酸を、

(C) 成分の代替成分（室温で固体）として、和光純薬工業（株）製のパルミチン酸（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ （ヘキサデカン酸））、ステアリン酸（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ （オクタデカン酸））を、

(D) 成分として、和光純薬工業（株）製トリエタノールアミン（TEA：品名：2, 2', 2''-ニトリロトリエタノール）を、

(D) 成分の代替成分として、四国化成工業（株）製のイミダゾール（2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、品名：2PHZ-PW）、和光純薬工業（株）製のモノエタノールアミン（MEA、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、品名：2-アミノエタノール）、ジエタノールアミン（DEA、 $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、品名：2, 2'-イミノジエタノール）を、

(E) 成分として、シェルケミカルズジャパン（株）製のブチルカルビトール（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノールまたはジエチレングリコールモノブチルエーテル）を使用した。

[0039] [評価方法]

《初期粘度測定》

導電性銅ペーストを作製した後、1時間以内に、ブルックフィールド型（B型）粘度計を用い、25℃、50回転で、導電性銅ペーストの初期粘度を

測定した。

[0040] 《ポットライフの測定》

導電性銅ペーストを25℃で保持し、24時間毎に、ブルックフィールド型（B型）粘度計を用い、25℃、50回転で粘度を測定し、初期値の1.2倍（20%増加）以上になるまでの時間を測定した。

[0041] 《比抵抗値測定》

アルミナ基板上に、導電性銅ペーストを、スクリーン印刷機で、幅：1 mm、長さ：71 mmのパターンを印刷し、送風定温乾燥機で、大気雰囲気中、210℃×10分間加熱処理して、硬化させた。得られた導電性銅ペースト硬化膜の膜厚は、（株）東京精密製表面粗さ形状測定機（型番：サーフコム1500SD-2）を用いて、抵抗値は、（株）TFFケースレーインストルメンツ製デジタルマルチメーター（型番：2001）を用いて、それぞれ測定し、体積抵抗率を算出し、比抵抗値とした。

[0042] [実施例1]

（A）成分としてオレイン酸表面処理電解銅粉：87.5質量部、（B）成分としてのレゾール型フェノール樹脂12.5部を（E）成分としてブチルカルビトール10.2部に加熱溶解させたもの、（C）成分としてオレイン酸：1部、および（D）成分としてトリエタノールアミン：3部を、三本ロールミルで均一に混練し、導電性銅ペーストを調製した。この導電性銅ペーストのポットライフは、8日間であった。また、この導電性銅ペースト硬化膜の比抵抗値は、 $5.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0043] [実施例2]

オレイン酸表面処理電解銅粉：85質量部、レゾール型フェノール樹脂15部をブチルカルビトール12.3部に加熱溶解させたものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、導電性銅ペーストを調製した。この導電性銅ペースト硬化膜の比抵抗値は、 $9.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。なお、ポットライフの測定は、行わなかった。

[0044] [実施例3]

オレイン酸表面処理電解銅粉：90質量部、レゾール型フェノール樹脂10部をブチルカルビトール8.2部に加熱溶解させたものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、導電性銅ペーストを調製した。この導電性銅ペースト硬化膜の比抵抗値は、 $6.4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。なお、ポットライフの測定は、行わなかった。

[0045] [実施例4]

(C) 成分として、オレイン酸：3部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、導電性銅ペーストを調整した。この導電性銅ペーストのポットライフは、7日間であった。また、この導電性銅ペースト硬化膜の比抵抗値は、 $5.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0046] [実施例5]

(D) 成分として、トリエタノールアミン：1部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、導電性銅ペーストを調整した。この導電性銅ペーストのポットライフは、6日間であった。また、この導電性銅ペースト硬化物の比抵抗値は、 $8.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0047] [実施例6]

(C) 成分として、リノール酸：1部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、導電性銅ペーストを調製した。この導電性銅ペーストのポットライフは、7日間であった。また、この導電性銅ペースト硬化膜の比抵抗値は、 $6.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0048] [実施例7]

(C) 成分として、リノレン酸：1部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、導電性銅ペーストを調製した。この導電性銅ペーストのポットライフは、8日間であった。また、この導電性銅ペースト硬化膜の比抵抗値は、 $5.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0049] [比較例1]

オレイン酸、およびトリエタノールアミンを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、導電性銅ペーストを調製した。この導電性銅ペース

トのポットライフは、8日間であった。また、この導電性銅ペースト硬化膜の比抵抗値は、 $7.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0050] [比較例2]

トリエタノールアミンを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、導電性銅ペーストを調製した。この導電性銅ペーストのポットライフは、1日未満であった。また、この銅ペースト硬化膜の比抵抗値は、 $2.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0051] [比較例3]

オレイン酸を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、導電性銅ペーストを調製した。この導電性銅ペーストのポットライフは、12日間であった。また、この銅ペースト硬化膜の比抵抗値は、 $4.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0052] [比較例4]

(D)成分の代わりに、イミダゾール(2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、品名:2PHZ-PW)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、導電性銅ペーストを調製した。この導電性銅ペーストのポットライフは、1日未満であった。また、この銅ペースト硬化膜の比抵抗値は、 $1.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0053] [比較例5]

(C)成分の代わりに、室温で固体状の脂肪酸であるパルミチン酸:1部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、導電性銅ペーストを調製した。この導電性銅ペーストのポットライフは、4日間であった。また、この導電性銅ペースト硬化膜の比抵抗値は、 $7.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0054] [比較例6]

(C)成分の代わりに、室温で固体状の脂肪酸であるステアリン酸:1部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、導電性銅ペーストを調製した。この導電性銅ペーストのポットライフは、2日間であった。また、この導電性銅ペースト硬化膜の比抵抗値は、 $6.7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0055] [比較例 7]

(D) 成分の代わりに、モノエタノールアミン (MEA) : 3 部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、導電性銅ペーストを調製した。この導電性銅ペーストのポットライフは、1 日未満であった。また、この導電性銅ペースト硬化膜の比抵抗値は、 $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0056] [比較例 8]

(D) 成分の代わりに、ジエタノールアミン (DEA) 3 部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、導電性銅ペーストを調製した。この導電性銅ペーストのポットライフは、1 日間であった。また、この導電性銅ペースト硬化膜の比抵抗値は $9.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0057] [表1]

	(A) 成分 (質量部)	(B) 成分 (質量部)	(C) 成分		(D) 成分		比抵抗値 (単位: $\Omega \cdot \text{cm}$)	ポットライフ
			種類	(質量部)	種類	(質量部)		
実施例 1	87.5	12.5	オレイン酸	1.0	TEA	3.0	5.6×10^{-5}	8日
実施例 2	85.0	15.0	オレイン酸	1.0	TEA	3.0	9.6×10^{-5}	——
実施例 3	90.0	10.0	オレイン酸	1.0	TEA	3.0	6.4×10^{-5}	——
実施例 4	87.5	12.5	オレイン酸	3.0	TEA	3.0	5.9×10^{-5}	7日
実施例 5	87.5	12.5	オレイン酸	1.0	TEA	1.0	8.6×10^{-5}	6日
実施例 6	87.5	12.5	リノール酸	1.0	TEA	3.0	6.0×10^{-5}	7日
実施例 7	87.5	12.5	リノレン酸	1.0	TEA	3.0	5.9×10^{-5}	8日
比較例 1	87.5	12.5	——	0.0	——	0.0	7.1×10^{-4}	8日
比較例 2	87.5	12.5	オレイン酸	1.0	——	0.0	2.9×10^{-4}	1日未満
比較例 3	87.5	12.5	——	0.0	TEA	3.0	4.7×10^{-4}	12日
比較例 4	87.5	12.5	オレイン酸	1.0	イミダゾール	3.0	1.8×10^{-4}	1日未満
比較例 5	87.5	12.5	パルミチン酸	1.0	TEA	3.0	7.5×10^{-5}	4日
比較例 6	87.5	12.5	ステアリン酸	1.0	TEA	3.0	6.7×10^{-5}	2日
比較例 7	87.5	12.5	オレイン酸	1.0	MEA	3.0	1.4×10^{-4}	1日未満
比較例 8	87.5	12.5	オレイン酸	1.0	DEA	3.0	9.2×10^{-5}	1日

[0058] [実施例 8 ~ 10、比較例 9 ~ 11]

本発明と、特許文献 1 に記載された発明との比較試験を行った。表 2 に示す組成にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、導電性銅ペーストを調製した。調製した導電性銅ペースト硬化膜の比抵抗値を、測定した。表 2 に結果を示す。

[0059]

[表2]

		実施例8	比較例9	実施例9	比較例10	実施例10	比較例11
(A)成分	銅粉 ¹⁾	85	85	87.5	87.5	90	90
(B)成分	レゾール型フェノール樹脂 ²⁾	15	15	12.5	12.5	10	10
(C)成分	オレイン酸 ³⁾	1	0	1	0	1	0
(C')成分	安息香酸 ⁴⁾	0	0.70	0	0.70	0	0.70
(D)成分	トリエタノールアミン ⁵⁾	3	0	3	0	3	0
その他	アセチルアセトン ⁶⁾	0	1.74	0	1.74	0	1.74
	エポキシ化ポリブタジエン ⁷⁾	0	0.70	0	0.70	0	0.70
評価	比抵抗値($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	95.7	3614.6	55.7	243.8	63.5	2494.1

1)三井金属鉱業(株)製オレイン酸表面処理電解銅粉(50%粒子径:8.1 μm)

2)昭和電工(株)製レゾール型フェノール樹脂(品名:CKM-918A)

3)和光純薬工業(株)製オレイン酸

4)東京化成工業(株)製安息香酸

5)和光純薬工業(株)製トリエタノールアミン(品名:2, 2', 2''-ニトリロトリエタノール)

6)和光純薬工業(株)アセチルアセトン

7)日本曹達(株)製エポキシ化ポリブタジエン(品名:JP-100、エポキシ当量:190~210g/eq)

[0060] [実施例11~14]

表3に示す組成にしたこと以外は、実施例1と同様にして、導電性銅ペーストを調製し、評価を行った。実施例14の(A)成分-2には、ナミックス製液相還元球状銅粉(特開平9-165606号公報に記載された方法で作製、平均粒径:6 μm)を使用した。表3に、比抵抗とポットライフの結果を示す。

[0061] [表3]

	(A)成分 (質量部)	(A)成分-2 (質量部)	(B)成分 (質量部)	(C)成分		(D)成分		比抵抗値 (単位: $\Omega\cdot\text{cm}$)	ポットライフ
				種類	質量部	種類	質量部		
実施例11	87.5	0	12.5	オレイン酸	0.8	TEA	3.0	8.6×10^{-5}	8日
実施例12	87.5	0	12.5	オレイン酸	0.9	TEA	3.0	8.0×10^{-5}	8日
実施例13	87.5	0	12.5	オレイン酸	1.0	TEA	5.0	7.3×10^{-5}	12日
実施例14	0	90.0	10.0	オレイン酸	1.0	TEA	3.0	9.8×10^{-5}	9日

[0062] 表1からわかるように、実施例1~7の全てで、大気雰囲気中、高温短時間で硬化させたときの比抵抗値が、 $1\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 未満で、ポットライフが6日以上であった。これに対して、(C)成分および(D)成分を含まない比較例1は、比抵抗値が高かった。(D)成分を含まない比較例2は、比抵抗値が高く、ポットライフが短かった。(C)成分を含まない比較例3は、比抵抗値が高かった。(D)成分の代わりにイミダゾールを用いた比較例4は、比抵抗値が高く、ポットライフが短かった。(C)成分の代わりに

パルミチン酸を用いた比較例 5 は、ポットライフが短かった。(C) 成分の代わりにステアリン酸を用いた比較例 6 は、ポットライフが短かった。(D) 成分の代わりに MEA を用いた比較例 7 は、比抵抗値が高く、ポットライフが短かった。(D) 成分の代わりに DEA を用いた比較例 8 は、ポットライフが短かった。

[0063] 表 2 からわかるように、実施例 8～10 では、(A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、(A) 成分が 85～90 部の全てで、比抵抗値が、 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であった。これに対して、比較例 9～11 では、(A) 成分の含有量により、比抵抗が多く変化する、比抵抗が 1 番小さい比較例 10 でも、比抵抗が $2.438 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0064] 表 3 からわかるように、実施例 11～14 の全てで、大気雰囲気中、高温短時間で硬化させたときの比抵抗値が、 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満で、ポットライフが 6 日以上であった。

[0065] 上記のように、本発明の導電性銅ペーストは、大気雰囲気中で硬化可能で、ポットライフが長く、高温短時間の硬化条件でも比抵抗値が低く、銅粉の含有量により硬化後の比抵抗が大きく変化しないため、非常に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 銅粉、(B) 熱硬化性樹脂、(C) 常温で液状の脂肪酸、および(D) トリエタノールアミンを含有することを特徴とする、導電性銅ペースト。
- [請求項2] (C) 成分が、オレイン酸、リノール酸、およびリノレン酸から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載の導電性銅ペースト。
- [請求項3] (B) 成分が、レゾール型フェノール樹脂である、請求項1または2記載の導電性銅ペースト。
- [請求項4] (B) 成分が、(A) 成分と(B) 成分の合計100質量部に対して、10～20質量部である、請求項1～3のいずれか1項記載の導電性銅ペースト。
- [請求項5] (C) 成分が、(A) 成分と(B) 成分の合計100質量部に対して、0.8～3質量部である、請求項1～4のいずれか1項記載の導電性銅ペースト。
- [請求項6] (D) 成分が、(A) 成分と(B) 成分の合計100質量部に対して、1～5質量部である、請求項1～5のいずれか1項記載の導電性銅ペースト。
- [請求項7] 初期粘度が、8～12 Pa・sの範囲である、請求項1～6のいずれか1項記載の導電性銅ペースト。
- [請求項8] 25℃で保持した時、初期粘度の1.2倍以上の粘度になるまでの時間が、1週間以上である、請求項1～7のいずれか1項記載の導電性銅ペースト。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項記載の導電性銅ペーストの硬化物である、導電性銅ペースト硬化膜。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれか1項記載の導電性銅ペーストを、基板にスクリーン印刷した後、大気雰囲気下、200～220℃で、5～15分間加熱することを特徴とする、導電性銅ペースト硬化膜の製造方法。

[請求項11] 請求項9記載の導電性銅ペースト硬化膜を有する、半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i, H05K3/32(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)n

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, H01B13/00, H01L21/60, H05K3/32, H01B5/14

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	JP 2-16172 A (Tatsuta Electric Wire & Cable Co., Ltd.), 19 January 1990 (19.01.1990), example 2 (Family: none)	1-11
A	WO 2006/013793 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), paragraphs [0014], [0027] & JP 2005-317490 A & JP 2005-317491 A & US 2008/0261049 A1 paragraphs [0021], [0041] & KR 10-2007-0028556 A & CN 1993774 A	11

☐ 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
05 April 2016 (05.04.16)

Date of mailing of the international search report
12 April 2016 (12.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i, H05K3/32(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)n

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 (IPC))

Int.Cl. H01B1/22, H01B13/00, H01L21/60, H05K3/32, H01B5/14

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 請求項の番号
X	JP 2-16172 A (タツタ電線株式会社) 1990.01.19, 実施例2 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2006/013793 A1 (日立化成工業株式会社) 2006.02.09, 段落0014、0027 & JP 2005-317490 A & JP 2005-317491 A & US 2008/0261049 A1 段落0021、0041 & KR 10-2007-0028556 A & CN 1993774 A	11

❏ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

05.04.2016

国際調査報告の発送日

12.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

▲辻▼ 弘輔

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 2 3 9