

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-86355
(P2023-86355A)

(43)公開日 令和5年6月22日(2023.6.22)

(51)国際特許分類

F I

G 0 1 N 11/00 (2006.01)

G 0 1 N 11/00

C

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全9頁)

(21)出願番号	特願2021-200809(P2021-200809)	(71)出願人	000006264
(22)出願日	令和3年12月10日(2021.12.10)		三菱マテリアル株式会社
			東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
		(74)代理人	100149548
			弁理士 松沼 泰史
		(74)代理人	100175802
			弁理士 寺本 光生
		(74)代理人	100142424
			弁理士 細川 文広
		(74)代理人	100140774
			弁理士 大浪 一徳
		(72)発明者	費 舒杰
			兵庫県三田市テクノパーク12-6 三
			菱マテリアル株式会社 三田工場内

(54)【発明の名称】 はんだペースト

(57)【要約】

【課題】デispens方式で塗布する場合であっても、安定して供給することが可能なはんだペーストを提供する。

【解決手段】金属粉と樹脂と溶剤とチキソ剤を含むはんだペーストであって、ひずみが0.01%のときの損失正接が0.1以上0.5以下の範囲内とされている。ひずみが0.01%のときの損失正接をN₀としたとき、損失正接がN₀から1.1×N₀までのひずみ領域に対応するせん断応力の幅で定義される線形粘弾性領域の長さが12Pa未満であることが好ましい。また、温度25℃、せん断速度6/sの条件で測定した粘度が、50Pa・s以上100Pa・s以下の範囲内であることが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属粉と樹脂と溶剤とチキソ剤を含むはんだペーストであって、

ひずみが 0.01 % のときの損失正接が 0.1 以上 0.5 以下の範囲内とされていることを特徴とするはんだペースト。

【請求項 2】

ひずみが 0.01 % のときの損失正接を N_0 としたとき、損失正接が N_0 から $1.1 \times N_0$ までのひずみ領域に対応するせん断応力の幅で定義される線形粘弾性領域の長さが 12 Pa 未満であることを特徴とする請求項 1 に記載のはんだペースト。

【請求項 3】

温度 25°C 、せん断速度 6 / s の条件で測定した粘度が、 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のはんだペースト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、第 1 部材と第 2 部材とをはんだ接合する際に用いられるはんだペーストに関するものである。

【背景技術】

【0002】

例えば、LED やパワーモジュールといった半導体装置は、金属部材からなる回路層の上に半導体素子が接合された構造とされている。

半導体素子等の電子部品を回路層上に接合する際には、例えば特許文献 1 - 3 に示すように、はんだペーストを用いた方法が広く使用されている。

ここで、接合面にはんだペーストを供給する方式としては、印刷、ディスペンス、ピン転写等の方法がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2000 - 271782 号公報

【特許文献 2】特許第 6459656 号公報

【特許文献 3】特許第 6428339 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、ディスペンス方式においては、シリンダによってはんだペーストを押し出すことから、多様な形状の接合面であってもはんだペーストを塗布することが可能となるといった利点を有している。

しかしながら、ディスペンス方式においては、はんだペーストの吐出量が不安定となりやすく、はんだペーストを十分に吐出できずに、いわゆる空打ちが発生するおそれがあった。

【0005】

この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、ディスペンス方式で塗布する場合であっても、安定して供給することが可能なはんだ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】

【0006】

上記課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討した結果、はんだペーストの流動特性は、はんだペーストの弾性（動的粘弾性測定における貯蔵弾性率 G'' ）と粘性（動的粘弾性測定における損失弾性率 G' ）の比である損失正接 $\tan \delta = G'' / G'$ に大きく影響

10

20

30

40

50

を受けることから、この損失正接を適切に制御することにより、ディスペンス方式であっても、シリンダから安定して吐出することが可能であるとの知見を得た。

【0007】

本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明のはんだペーストは、金属粉と樹脂と溶剤とチキソ剤を含むはんだペーストであって、ひずみが0.01%のときの損失正接が0.1以上0.5以下の範囲内とされていることを特徴としている。

【0008】

この構成のはんだペーストによれば、ひずみが0.01%のときの損失正接が0.1以上とされているので、ディスペンス開始時に必要な応力が低くなり、安定して吐出することができる。一方、ひずみが0.01%のときの損失正接が0.5以下とされているので、塗布したはんだペーストの形状を維持することができ、はんだペーストを安定して塗布することができる。

【0009】

ここで、本発明のはんだペーストにおいては、ひずみが0.01%のときの損失正接を N_0 としたとき、損失正接が N_0 から $1.1 \times N_0$ までのひずみ領域に対応するせん断応力の幅で定義される線形粘弾性領域の長さが12Pa未満であることが好ましい。

この場合、線形粘弾性領域の長さが12Pa未満に抑制されているので、ディスペンス開始時に必要な応力がさらに低くなり、さらに安定して吐出することができる。

【0010】

また、本発明のはんだペーストにおいては、温度25℃、せん断速度6/sの条件で測定した粘度が、50Pa・s以上100Pa・s以下の範囲内であることが好ましい。

この場合、温度25℃、せん断速度6/sの条件で測定した粘度が、50Pa・s以上100Pa・s以下の範囲内とされているので、ディスペンス方式によってさらに安定して吐出することが可能となる。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、ディスペンス方式で塗布する場合であっても、安定して供給することが可能なはんだペーストを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一実施形態に係るはんだペーストの動粘弾性測定を示すグラフである。

【図2】実施例における本発明例3のはんだペーストの損失正接とひずみとの関係を示すグラフである。

【図3】実施例における比較例のはんだペーストの損失正接とひずみとの関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に、本発明の実施形態であるはんだペーストについて説明する。

本実施形態であるはんだペーストは、第1部材と第2部材とをはんだ接合する際に使用されるものである。例えば、絶縁回路基板の回路層（第1部材）に、電子部品として半導体素子（第2部材）をはんだ接合する際に用いられるものである。

【0014】

本実施形態であるはんだペーストは、金属粉と樹脂と溶剤とチキソ剤を含んでいる。なお、必要に応じて活性剤を含んでいてもよい。

【0015】

そして、本実施形態であるはんだペーストにおいては、動粘弾性測定において、ひずみが0.01%のときの損失正接が0.1以上0.5以下の範囲内とされている。本実施形態であるはんだペーストの動粘弾性測定した結果を図1に示す。

損失正接は、ペーストの弾性（動的粘弾性測定における貯蔵弾性率 G' ）と粘性（動的粘弾性測定における損失弾性率 G'' ）の比となる。

10

20

30

40

50

損失正接 $\tan \delta = G'' / G'$

【0016】

ここで、ひずみが0.01%のときの損失正接が0.1未満の場合には、ディスペンスを開始する際に必要な応力が大きくなり、はんだペーストを安定して吐出することができなくなるおそれがある。一方、ひずみが0.01%のときの損失正接が0.5を超える場合には、塗布したはんだペーストの形状を維持することができず、塗布したはんだペーストのばらつきが大きくなるおそれがある。

このことから、本実施形態では、ひずみが0.01%のときの損失正接を0.1以上0.5以下の範囲内に設定している。

ここで、ひずみが0.01%のときの損失正接は、0.2以上であることがさらに好ましい。また、ひずみが0.01%のときの損失正接は、0.3以下であることがさらに好ましい。

10

なお、はんだペーストを吐出するシリンダの吐出口の円相当径が1.0mm以下の場合には、ひずみが0.01%のときの損失正接を0.3以下とすることが好ましい。

【0017】

ここで、本実施形態のはんだペーストにおいては、ひずみが0.01%のときの損失正接を N_0 としたとき、損失正接が N_0 から $1.1 \times N_0$ までのひずみ領域に対応するせん断応力の幅で定義される線形粘弾性領域の長さが 12 Pa 未満であることが好ましい。

本実施形態のはんだペーストにおいて、上述の線形粘弾性領域の長さを 12 Pa 未満とすることにより、ディスペンスを開始する際に必要な応力をさらに低くすることができ、はんだペーストを安定して吐出することが可能となる。

20

なお、上述の線形粘弾性領域の長さは 10 Pa 以下とすることがさらに好ましい。

【0018】

また、本実施形態のはんだペーストにおいては、温度 25°C 、せん断速度 $6 / \text{s}$ の条件で測定した粘度が、 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲内であることが好ましい。

本実施形態のはんだペーストにおいて、上述の粘度を $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲内とすることにより、ディスペンス方式によってさらに安定して吐出することが可能となる。

【0019】

30

本実施形態のはんだペーストに含まれる金属粉としては、 Sn-Ag-Cu 、 Au-Sn 、 Sn-Cu が挙げられる。これらの金属粉は、合金粉末であってもよいし、混合粉末であってもよい。本実施形態においては、金属粉は、 Au 粉末と Sn 粉末の混合粉末とされている。

【0020】

本実施形態のはんだペーストに含まれる樹脂としては、例えば、重合ロジン、天然ロジン、精製ロジン、イソボルニルシクロヘキサノール、ロジンエステル等が用いられる。

【0021】

本実施形態のはんだペーストに含まれる溶剤としては、例えば、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、芳香族系、炭化水素類、テルペン系及びテルペノイド系等の溶剤が用いられる。具体的には、ベンジルアルコール、エタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ジエチレングリコール、エチレングリコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸ブチル、アジピン酸ジエチル、ドデカン、テトラデセン、 α -エテルピネオール、2-メチル2,4-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、トルエン、キシレン、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジイソブチルアジペート、ヘキシレングリコール、シクロヘキサジメタノール、2-ターピニルオキシエタノール、2-ジヒドロターピニルオキシエタノール、シトラール、リナロール、リモネン、カルバクロール、ピネン、フ

40

50

アルネセン、ミリスチン酸エチルなどが単独又はこれらを混合して用いられる。

【0022】

本実施形態のはんだペーストに含まれるチキソ剤としては、例えば、硬化ヒマシ油、水素添加ひまし油、カルナバワックス、アミド類、ヒドロキシ脂肪酸類、ジベンジリデンソルビトール、ビス（p-メチルベンジリデン）ソルビトール類、蜜蝋、ステアリン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸エチレンビスアミド等が単独又はこれらを混合して用いられる。

【0023】

本実施形態のはんだペーストが活性剤を含む場合には、活性剤として、例えば、アジピン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸のような脂肪酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸のようなヒドロキシ脂肪酸、酸化防止剤、界面活性剤、アミン類等を添加して用いることができる。

【0024】

ここで、金属粉の含有量は、75mass%以上95mass%以下の範囲内とすることが好ましい。

樹脂の含有量は、1.0mass%以上10.0mass%以下の範囲内とすることが好ましい。

溶剤の含有量は、1.0mass%以上10.0mass%以下の範囲内とすることが好ましい。

チキソ剤の含有量は、0.1mass%以上2.0mass%以下の範囲内とすることが好ましい。

活性剤の含有量は、0mass%以上3.0mass%以下の範囲内とすることが好ましい。

なお、各含有量は、はんだペーストを100mass%としたときの値である。

【0025】

次に、本実施形態のはんだペーストの製造方法について説明する。

まず、チキソ剤の一部を溶剤に添加して攪拌し、チキソ剤の溶解温度よりも高い温度まで加熱する。その後、樹脂および活性剤を添加し、攪拌混合して混合物を得る。そして、得られた混合物を冷却する過程で、残りのチキソ剤を添加する。

加熱前に添加したチキソ剤においては、加熱過程で結晶核が成長し、チキソ剤の結晶粒が粗大化する。一方、冷却時に添加したチキソ剤の結晶粒は粗大化しない。このように、はんだペーストに含まれるチキソ剤の結晶粒の状態を制御することにより、はんだペーストの粘弾性特性（損失正接）を調整することが可能となる。

なお、加熱前に添加するチキソ剤の割合は、使用する全チキソ剤量を100%としたときに、40%以上95%以下の範囲内とすることが好ましく、冷却時に添加するチキソ剤の割合は、5%以上60%以下の範囲内とすることが好ましい。

【0026】

以上のような構成とされた本実施形態であるはんだペーストによれば、ひずみが0.01%のときの損失正接が0.1以上とされているので、ディスペンス開始時に必要な応力が低くなり、安定して吐出することができる。一方、ひずみが0.01%のときの損失正接が0.5以下とされているので、塗布したはんだペーストの形状を維持することができる、はんだペーストを安定して塗布することができる。

【0027】

本実施形態であるのはんだペーストにおいては、ひずみが0.01%のときの損失正接を N_0 としたとき、損失正接が N_0 から $1.1 \times N_0$ までのひずみ領域に対応するせん断応力の幅で定義される線形粘弾性領域の長さが12Pa未満であることが好ましい。

この場合、線形粘弾性領域の長さが12Pa未満に抑制されているので、ディスペンス開始時に必要な応力がさらに低くなり、さらに安定して吐出することができる。

【0028】

また、本実施形態であるのはんだペーストにおいては、温度25℃、せん断速度6／

10

20

30

40

50

s の条件で測定した粘度が、 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲内であることが好ましい。

この場合、温度 25°C 、せん断速度 $6 / \text{s}$ の条件で測定した粘度が、 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲内とされているので、ディスペンス方式によってさらに安定して吐出することが可能となる。

【0029】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、本実施形態では、絶縁回路基板の回路層（第1部材）に、電子部品として半導体素子（第2部材）を接合するものとして説明したが、これに限定されることはなく、第1部材および第2部材に特に限定はない。

【実施例】

【0030】

以下に、本発明に係るはんだペーストの作用効果について評価した評価試験の結果を説明する。

【0031】

まず、表1に示すように、樹脂と溶剤とチキソ剤を混合して、 150°C まで加熱して攪拌し、その後、室温まで冷却して金属粉と混合し、各種はんだペーストを作製した。

なお、表1に示すように、チキソ剤は、加熱前と加熱後の冷却開始時との2回に分けて添加した。

【0032】

得られた各種はんだペーストについて、損失正接、線形粘弾性領域の長さ、粘度、ディスペンス性を、以下のように評価した。

【0033】

（損失正接および線形粘弾性領域の長さ）

得られたはんだペーストについて、粘弾性測定装置を用いて、以下の条件で粘弾性特性を測定し、ひずみ 0.01% のときの損失正接 N_0 、線形粘弾性領域の長さ（損失正接が N_0 から $1.1 \times N_0$ までのせん断応力値）を算出した。本発明例3の測定結果を図2に、比較例の測定結果を図3に示す。

粘弾性測定装置：Anton Paar社製 レオメータ（型番：MCR 301）

粘弾性測定装置の測定部温度： 25°C

粘弾性測定装置のプレートの回転速度（周波数）： 1 Hz

測定治具：PP25

ギャップ： 0.3 mm

試料体積： 0.15 mL

測定モード：ひずみ分散

【0034】

（粘度）

得られたはんだペーストについて、粘度計を用いて、以下の条件で粘度を測定した。

測定装置：マルコム社製微量スパイラル粘度計PCU-02V

測定時温度： $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$

測定速度： 10 rpm （せん断速度 $6 / \text{s}$ ）

測定前待機時間： 600 s

試料体積： 0.2 mL

【0035】

（ディスペンス性）

得られたはんだペーストについて、以下に示す装置を用いて、ディスペンス法により、Si基板表面に対して塗布径 $800 \mu\text{m}$ を目標として、 1000 点塗布した。塗布したペーストの直径をワンショット3D形状測定機（VR-5000 KEYENCE社製）で測定し、 1000 点の直径の標準偏差 σ を算出した。

10

20

30

40

50

ディスペンサー：ML-606GX（MUSASHI ENGINEERING, Inc. 製）

ロボット：SHOTMASTER 300ΩX

ペレート容器：MUSASHI ENGINEERING, Inc. 製シリンジ5cc（PSY-5E）

【0036】

1000点の連続塗布中にペーストが吐出されなくなり、1000点の塗布が出来なかった場合を「×」、1000点の直径の標準偏差σが20μm以上の場合を「△」、1000点の直径の標準偏差σが10μm以上20μm未満の場合を「○」、1000点の直径の標準偏差σが10μm未満の場合を「◎」とした。

【0037】

【表1】

	金属粉		樹脂		溶剤		活性剤		チキン剤		
	材質	含有量 (mass%)	材質	含有量 (mass%)	材質	含有量 (mass%)	材質	含有量 (mass%)	材質	含有量 (mass%)	添加割合 加熱 冷却 前 開始時
1	SAC305	88.0	イソボルニル シクロ ヘキサノール	5.8	α-テルピネオール	5.8	無し	0.0	ビス (p-メチルベンジリデン) ソルビトール	0.4	80.0 20.0
2	Au- 22mass%Sn	85.0	重合ロジン	6.5	ミリスチン酸エチル	6.0	アジピン酸	1.0	ステアリン酸アミド	1.5	66.7 33.3
3	Sn- 0.7mass%Cu	82.0	ロジン エステル	9.6	2-エチル-1,3- ヘキサジジオール	7.6	無し	0.0	ビス (p-メチルベンジリデン) ソルビトール	0.8	50.0 50.0
4	Pb- 5mass%Sn	83.0	ロジン エステル	9.0	2-エチル-1,3- ヘキサジジオール	7.4	無し	0.0	ビス (p-メチルベンジリデン) ソルビトール	0.6	75.0 25.0
5	Sn- 0.7mass%Cu	82.0	ロジン エステル	9.6	2-エチル-1,3- ヘキサジジオール	7.6	無し	0.0	ビス (p-メチルベンジリデン) ソルビトール	0.8	40.0 60.0
6	SAC305	91.0	重合ロジン	4.0	α-テルピネオール	3.7	アジピン酸	0.5	ステアリン酸アミド	0.8	66.3 33.7
7	Au- 20mas%Sn	91.0	ロジン エステル	4.0	2-エチル-1,3- ヘキサジジオール	4.0	ステア リン酸	0.5	硬化ヒマシ油	0.5	66.0 34.0
8	Au- 12mass%Ge	90.0	イソボルニル シクロ ヘキサノール	5.0	ミリスチン酸エチル	4.5	無し	0.0	ステアリン酸アミド	0.5	90.0 10.0
9	Au- 12mass%Ge	90.0	イソボルニル シクロ ヘキサノール	5.0	ミリスチン酸エチル	4.5	無し	0.0	ステアリン酸アミド	0.5	95.0 5.0
比較 例	Au- 22mass%Sn	88.0	重合ロジン	6.0	ジエチレングリコール モノヘキシルエーテル	4.0	ステア リン酸	1.0	硬化ヒマシ油	1.0	100.0 0.0

SAC305 : Sn-3.0mass%Ag-0.5mass%Cu

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

【 表 2 】

	損失正接	線形粘弾性領域の長さ (Pa)	粘度 (Pa・s)	ディスペンス性
本発明例1	0.27	5.2	52.5	◎
本発明例2	0.48	9.4	85.5	○
本発明例3	0.26	11.7	75.2	○
本発明例4	0.16	11.5	75.7	○
本発明例5	0.31	10.6	74.6	△
本発明例6	0.32	14.0	110.0	△
本発明例7	0.25	5.9	108.0	△
本発明例8	0.19	28.2	94.2	△
本発明例9	0.14	28.7	91.5	△
比較例	0.60	10.4	90.0	×

10

20

【 0 0 3 9 】

比較例においては、ひずみが0.01%のときの損失正接が0.60とされており、空打ちが生じ、ディスペンス性が「×」となった。

これに対して、本発明例1～7においては、ひずみが0.01%のときの損失正接が0.1以上0.5以下の範囲内とされており、空打ちは生じず、ディスペンス性が「△～◎」となった。

また、線形粘弾性領域の長さが12Pa未満、粘度を50Pa・s以上100Pa・s以下の範囲内とした本発明例1～4においては、塗布後のペーストの直径のばらつきが抑制されており、ディスペンス性が「○～◎」となった。

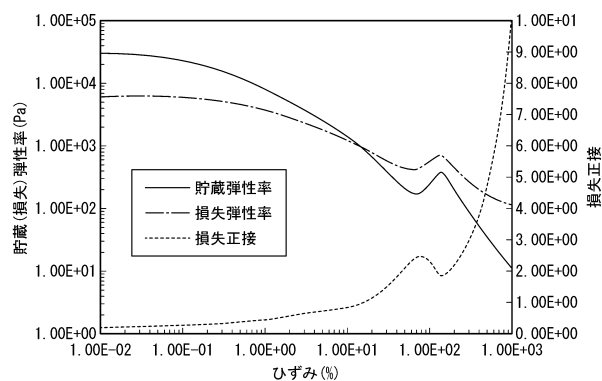
30

【 0 0 4 0 】

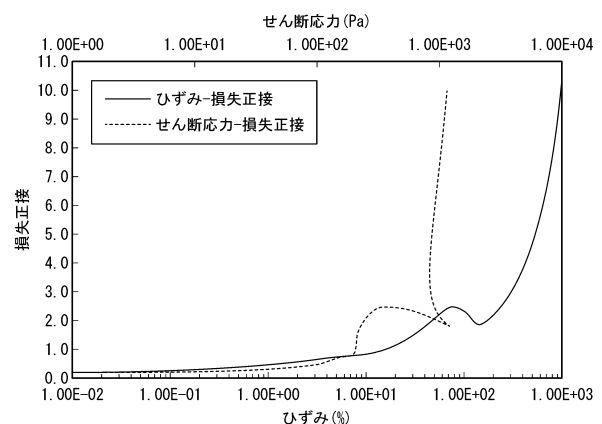
以上のことから、本発明例によれば、ディスペンス方式で塗布する場合であっても、安定して供給することが可能なはんだペーストを提供可能であることが確認された。

【 図 面 】

【 図 1 】



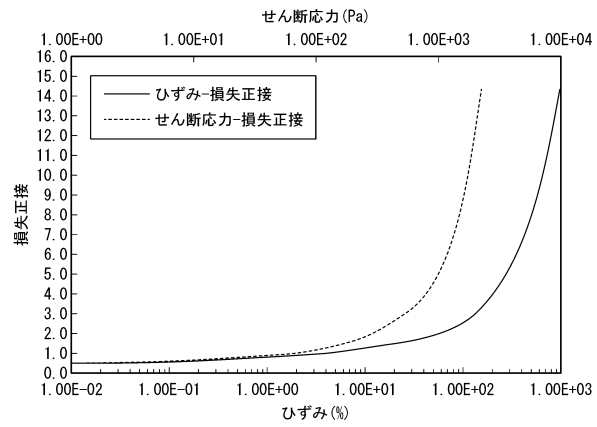
【 図 2 】



40

50

【図 3】



10

20

30

40

50