



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202334367 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：111144137

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 18 日

(51)Int. Cl.：

*C09J163/00 (2006.01)**C09J11/04 (2006.01)**C09J11/06 (2006.01)**C09J9/02 (2006.01)**H01B1/00 (2006.01)**H01B1/22 (2006.01)**H05K1/09 (2006.01)**H05K3/46 (2006.01)*

(30)優先權：2022/02/21 日本

2022-024897

(71)申請人：日商拓自達電線股份有限公司 (日本) TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：中園元 NAKAZONO, HAJIME (JP)；津田剛志 TSUDA, TSUYOSHI (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：1 共 24 頁

(54)名稱

導電性糊及多層基板

(57)摘要

本發明提供一種導電性糊，該導電性糊能形成一種兼顧高導電性與長期可靠性之硬化物。本發明之導電性糊，含有液狀環氧化合物、金屬粒子、硬化劑及助熔劑，並且，相對於液狀環氧化合物 100 質量份，金屬粒子為 1700 質量份~3300 質量份，硬化劑為 1 質量份~30 質量份，助熔劑為 20 質量份~200 質量份；前述金屬粒子包含：高熔點金屬粒子(B1)，其含有銀及/或銅且熔點 800℃ 以上；低熔點金屬粒子(B2)，其為熔點 130℃~150℃之合金；以及，低熔點金屬粒子(B3)，其為選自於由錫、銀、銅、鈹及鈮所構成群組中之 2 種以上之合金，且熔點 200℃~240℃。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

導電性糊及多層基板

【中文】

本發明提供一種導電性糊，該導電性糊能形成一種兼顧高導電性與長期可靠性之硬化物。

本發明之導電性糊，含有液狀環氧化合物、金屬粒子、硬化劑及助熔劑，並且，相對於液狀環氧化合物100質量份，金屬粒子為1700質量份~3300質量份，硬化劑為1質量份~30質量份，助熔劑為20質量份~200質量份；前述金屬粒子包含：高熔點金屬粒子(B1)，其含有銀及/或銅且熔點800℃以上；低熔點金屬粒子(B2)，其為熔點130℃~150℃之合金；以及，低熔點金屬粒子(B3)，其為選自於由錫、銀、銅、鉍及銮所構成群組中之2種以上之合金，且熔點200℃~240℃。

【指定代表圖】 (無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

導電性糊及多層基板

【技術領域】

【0001】 發明領域

本發明是有關於導電性糊及使用該導電性糊之多層基板。

【先前技術】

【0002】 背景技術

用於基板之孔填充等的導電性糊是使用金屬熔融糊，其係添加助熔劑、硬化劑、熱硬化性樹脂及導電性填料，且於一定條件下加熱會使樹脂硬化，同時使金屬粒子熔解而金屬化(即，形成金屬粒子彼此的金屬間化合物)。

【0003】 於此種導電性糊中，為了發揮長期連接穩定性，已知的方法是在導電性填料中組合使用高熔點金屬粒子與低熔點金屬粒子(專利文獻1、2)。

【0004】 然而，以今日要求高機能化、小型化之半導體裝置而言，若使用該等方法所製得之導電性糊，其作成硬化物時之比電阻高，導電性不足。

【0005】 又，為了改善導電性，亦有一發明報導使用氟系界面活性劑來改善導電性糊之潤濕性並提升連接性(專利文獻3)。

【0006】 先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本特開2008-108629號公報

專利文獻2：國際公開第2016/136204號

專利文獻3：日本特開2020-152778號公報

【發明內容】

【0007】 發明概要

發明欲解決之課題

然而，雖然可藉由使用氟系界面活性劑來提升導電性糊之接著性，但是在作成硬化物時比電阻並未減低，導電性不足，而且長期可靠性未經評價，效果不明。

【0008】 因此，如今仍未獲得在作成硬化物時能高水平地兼顧高導電性與長期可靠性之導電性糊。

【0009】 本發明是用以解決此種課題者，目的在於提供一種導電性糊，該導電性糊能形成一種兼顧高導電性與長期可靠性之硬化物。

【0010】 用以解決課題之手段

本案發明人等為了達成上述目標一心一意地努力，結果發現若利用以下導電性糊，在作成硬化物時便具有高導電性與長期可靠性，即：一種導電性糊，其含有液狀環氧樹脂、金屬粒子、硬化劑及助熔劑，並且，相對於液狀環氧樹脂100質量份，金屬粒子為1700質量份~3300質量份，硬化劑為1質量份~30質量份，助熔劑為20質量份~200質量份；前述金屬粒子包含：高熔點金屬粒子(B1)，其含有銀及/或銅且熔點800℃以上；低熔點金屬粒子(B2)，其為熔點130℃~150℃之合金；以及，低熔點金屬粒子(B3)，其為選自於由錫、銀、銅、鉍及銮所構成群組中之2種以上之合金，且熔點200℃~240℃。本發明是根據該等見解而完成。

【0011】 即，本發明提供一種導電性糊，其含有液狀環氧化合物、金屬粒子、硬化劑及助熔劑，並且，相對於液狀環氧化合物100質量份，金屬粒子為1700質量份~3300質量份，硬化劑為1質量份~30質量份，助熔劑為20質量份~200質量份；前述金屬粒子包含3種以上金屬粒子：高熔點金屬粒子(B1)，其含有銀及/或銅且熔點800℃以上；低熔點金屬粒子(B2)，其為熔點130℃~150℃之合金；以及，低熔點金屬粒子(B3)，其為選自於由錫、銀、銅、鉍及銮所構成群組中之2種以上之合金，且熔點200℃~240℃。

【0012】 上述導電性糊可藉由使用上述液狀環氧化合物而大量摻合金屬粒

子，其結果可提升導電性。藉由組合含有上述高熔點金屬粒子(B1)與上述低熔點金屬粒子(B2)，作成硬化物時之導電性優異。藉由含有上述低熔點金屬粒子(B3)，可提升作成硬化物時之長期可靠性。又，相對於上述液狀環氧化合物100質量份，包含上述高熔點金屬粒子(B1)、上述低熔點金屬粒子(B2)及上述低熔點金屬粒子(B3)之金屬粒子含有1700重量份~3300重量份，藉此，可減低上述導電性糊之硬化物之比電阻，提升導電性，並且可抑制裂痕產生，因此可提升長期連接可靠性。藉由含有1質量份~30質量份之硬化劑，可抑制作成硬化物時裂痕產生，提升長期可靠性。藉由含有20質量份~200質量份之助熔劑，可於上述導電性糊之硬化物中減低比電阻，提升導電性。

【0013】 本發明之導電性糊宜為：上述低熔點金屬粒子(B2)與上述低熔點金屬粒子(B3)之質量比率為 $(B2)/(B3)=0.9\sim 40$ 。藉由上述低熔點金屬粒子(B2)與上述低熔點金屬粒子(B3)之質量比率為0.9以上，比電阻會減低而導電性更趨優異。又，藉由上述低熔點金屬粒子(B2)與上述低熔點金屬粒子(B3)之質量比率為40以下，便容易抑制裂痕產生而兼顧長期連接可靠性。

【0014】 又，上述硬化劑宜為含羥基之芳香族化合物。

【0015】 又，上述硬化劑宜為苯酚系硬化劑及/或萘酚系硬化劑。

【0016】 又，本發明提供一種多層基板，其係由複數層導電層與介於上述複數層導電層間之絕緣層所構成，且貫通上述絕緣層的孔被本發明之導電性糊之硬化物填充，透過上述導電性糊之硬化物，接在上述絕緣層兩面的導電層彼此相互導通。

【0017】 又，於上述導電性糊硬化物中，宜為上述高熔點金屬粒子(B1)、低熔點金屬粒子(B2)及低熔點金屬粒子(B3)溶解而相互一體化並合金化。

【0018】 發明效果

本發明之導電性糊能形成一種兼顧高導電性與長期可靠性之硬化物。

【圖式簡單說明】

【0019】 圖1為顯示多層基板製造例之示意截面圖，該多層基板使用了本發明之導電性糊。

【實施方式】

【0020】 用以實施發明之形態

[導電性糊]

本發明之導電性糊至少包含液狀環氧化合物、金屬粒子、硬化劑及助熔劑。上述導電性糊亦可包含上述各成分以外的其他成分。

【0021】 (液狀環氧化合物)

上述液狀環氧化合物為分子內(一分子中)至少具有1個以上環氧基(環氧乙烷基)之化合物。上述液狀環氧化合物意指於常溫下為液體的環氧化合物。另，所謂「於常溫下為液體」，意指於25℃下且在無溶劑狀態下顯現流動性之狀態。本發明之導電性糊可藉由含有高流動性之上述液狀環氧化合物而大量摻合金屬粒子，其結果可提升導電性。上述液狀環氧化合物可以僅使用一種，亦可使用二種以上。

【0022】 上述液狀環氧化合物並無特殊限制，可舉例如：雙酚型環氧化合物、螺環型環氧化合物、萘型環氧化合物、聯苯型環氧化合物、萘烯型環氧化合物、酚醛清漆型環氧化合物、二聚物酸改質環氧化合物、環氧丙基胺型環氧化合物、環氧丙基醚型環氧化合物、橡膠改質環氧樹脂或螯合物改質環氧樹脂等。其中，從可降低電阻值且保存穩定性優異之觀點來看，又以二聚物酸改質環氧化合物為佳。

【0023】 上述雙酚型環氧化合物可舉例如：雙酚A型環氧化合物、雙酚F型環氧化合物、雙酚S型環氧化合物或四溴雙酚A型環氧化合物等。

【0024】 上述酚醛清漆型環氧化合物可舉例如：甲酚酚醛清漆型環氧化合

物、苯酚酚醛清漆型環氧化合物、 α -萘酚酚醛清漆型環氧化合物或溴化苯酚酚醛清漆型環氧化合物等。

【0025】所謂上述二聚物酸改質環氧化合物，係經二聚物酸改質之環氧化合物，即，二聚物酸結構中至少一個羧基已與多官能環氧化合物反應之物。在此，所謂二聚物酸，係不飽和脂肪酸之二聚物。原料之不飽和脂肪酸並無特殊限制，例如可使用以油酸或亞麻油酸等碳數18之不飽和脂肪酸作為主成分之源自植物之油脂。二聚物酸之結構可為環狀、非環狀中任一者。

【0026】進行二聚物酸改質之環氧化合物並無特殊限制，可舉例如就上述環氧化合物所例示的環氧化合物等。上述二聚物酸改質環氧化合物中所含環氧化合物可以僅使用一種，亦可使用二種以上。例如，可使用將雙酚型、醃酯型、酚醛清漆環氧型、酯型、脂肪族型、芳香族型等各種環氧化合物以二聚物酸改質之公知二聚物酸改質環氧化合物。

【0027】上述環氧丙基胺型環氧化合物可舉例如：四環氧丙基二胺基二苯甲烷、N,N-雙(2,3-環氧基丙基)-4-(2,3-環氧基丙氧基)苯胺等胺基酚型環氧化合物等。

【0028】上述環氧丙基醃型環氧化合物可舉例如：參(環氧丙氧基苯基)甲烷、肆(環氧丙氧基苯基)乙烷、環氧丙基烷基醃等。

【0029】上述橡膠改質環氧樹脂係於環氧樹脂中包含橡膠成分。上述橡膠成分可舉例如：丁二烯橡膠、丙烯酸橡膠、聚矽氧橡膠、丁基橡膠、異戊二烯橡膠、苯乙烯橡膠、氯丁二烯橡膠、NBR、SBR、IR、EPR等。上述橡膠成分可以僅使用一種，亦可使用二種以上。

【0030】(金屬粒子)

本發明之導電性糊在金屬粒子方面包含：高熔點金屬粒子(B1)，其含有銀及/或銅且熔點800℃以上；低熔點金屬粒子(B2)，其為熔點130℃~150℃之合金；以

及，低熔點金屬粒子(B3)，其為選自於由錫、銀、銅、鈹及鈮所構成群組中之2種以上之合金，且熔點 200°C ~ 240°C 。

【0031】 <高熔點金屬粒子(B1)>

上述高熔點金屬粒子(B1)為包含銅(熔點： 1083°C)及/或銀(熔點： 961°C)之金屬粒子。本發明之導電性糊可藉由組合上述高熔點金屬粒子(B1)與上述低熔點金屬粒子(B2)而發揮充分之導電性。又，上述高熔點金屬粒子(B1)亦可含有銅及銀以外的金屬，例如可列舉以下諸等：金(熔點： 1064°C)、鎳(熔點： 1455°C)、鋅(熔點： 420°C)、或包含該等中之一種以上之合金且為熔點 800°C 以上者。又，上述高熔點金屬粒子(B1)可以僅使用一種，亦可使用二種以上。

【0032】 又，上述高熔點金屬粒子(B1)亦可為金屬包金屬粒子，例如可列舉：銀包銅粒子、金包銅粒子、銀包鎳粒子或銀包合金粒子等。上述銀包合金粒子可舉例如：含銅之合金(例如由銅、鎳及鋅之合金構成的銅合金)被銀包覆之銀包銅合金粒子等。

【0033】 上述高熔點金屬粒子(B1)之熔點為 800°C 以上，且宜為 900°C 以上，較佳為 1000°C 以上。藉由上述高熔點金屬粒子(B1)之熔點為 800°C 以上，於金屬粒子中可大量含有高導電性之金屬，作成硬化物時之導電性更趨優異。又，上述高熔點金屬粒子(B1)之熔點宜為 1300°C 以下，較佳為 1200°C 以下。藉由上述高熔點金屬粒子(B1)之熔點為 1300°C 以下，將上述導電性糊作成硬化物時則更趨容易合金化。

【0034】 上述高熔點金屬粒子(B1)之含量宜相對於上述液狀環氧化合物100質量份為400質量份~1800質量份，較佳為500質量份~1500質量份，更佳為600質量份~1400質量份，尤宜為700質量份~1300質量份。藉由相對於上述液狀環氧化合物100質量份而含有400質量份以上之上述高熔點金屬粒子(B1)，在作成硬化物時容易降低比電阻，並發揮充分之導電性。又，藉由上述高熔點金屬粒子(B1)

之含量為1800質量份以下，可使埋孔性優異，並抑制作成硬化物時裂痕產生而提升長期可靠性。

【0035】 <低熔點金屬粒子(B2)>

上述低熔點金屬粒子(B2)為熔點130℃~150℃之合金之金屬粒子。本發明之導電性糊可藉由組合上述高熔點金屬粒子(B1)與上述低熔點金屬粒子(B2)而發揮充分之導電性。上述低熔點金屬粒子(B2)可以僅使用一種，亦可使用二種以上。

【0036】 上述低熔點金屬粒子(B2)宜為含有錫(熔點：232℃)及鉍(熔點：271℃)之合金，除了錫及鉍外，其他金屬只要是熔點能成為130℃~150℃則亦可含有。又，上述低熔點金屬粒子(B2)中錫：鉍之質量比率宜為80：20~40：60。藉由錫：鉍為上述質量比率，便容易使上述熔點金屬粒子(B2)之熔點在130℃~150℃之範圍內。

【0037】 上述低熔點金屬粒子(B2)之熔點為130℃~150℃，且宜為135℃~145℃。藉由熔點在上述範圍內，便容易在上述導電性糊之硬化反應時進行金屬化。

【0038】 上述低熔點金屬粒子(B2)之含量宜相對於上述液狀環氧化合物100質量份為300質量份~2400質量份，較佳為400質量份~2300質量份，更佳為500質量份~2200質量份，尤宜為600質量份~2000質量份。藉由上述低熔點金屬粒子(B2)之含量相對於上述液狀環氧化合物100質量份為300質量份以上，在作成硬化物時可發揮充分之導電性。又，藉由上述低熔點金屬粒子(B2)之含量為2400質量份以下，可使埋孔性優異，並抑制作成硬化物時裂痕產生而提升長期可靠性。

【0039】 <低熔點金屬粒子(B3)>

上述低熔點金屬粒子(B3)為選自於由錫、銀、銅、鉍及銻所構成群組中之2種以上之合金，且熔點為200℃~240℃。本發明之導電性糊可藉由含有上述低熔點金屬粒子(B3)而提升導電性糊之長期可靠性。上述低熔點金屬粒子(B3)可以僅

使用一種，亦可使用二種以上。

【0040】 上述低熔點金屬粒子(B3)宜為以錫作為主成分之合金。又，只要熔點在200°C~240°C之範圍內，便可含有上述金屬以外的金屬。上述合金之總量(100質量%)中，錫之含有比例宜為80質量%以上，較佳為85質量%以上，尤宜為90質量%以上。上述低熔點金屬粒子(B3)藉由含有錫作為主成分而容易使熔點為200°C~240°C。

【0041】 上述低熔點金屬粒子(B3)之熔點為200°C~240°C，且宜為205°C~235°C。藉由上述低熔點金屬粒子(B3)之熔點在上述範圍內，就容易提升長期可靠性。

【0042】 上述低熔點金屬粒子(B3)之含量宜相對於液狀環氧化合物100質量份為40質量份~700質量份，較佳為50質量份~600質量份，尤宜為60質量份~500質量份。藉由上述低熔點金屬粒子(B3)之含量相對於上述液狀環氧化合物100質量份為40質量份以上，作成硬化物時可提升長期連接可靠性。又，藉由上述低熔點金屬粒子(B3)之含量為700質量份以下，可發揮適度之填充性。

【0043】 又，本發明之導電性糊亦可含有上述高熔點金屬粒子(B1)、上述低熔點金屬粒子(B2)及上述低熔點金屬粒子(B3)以外的金屬粒子。

【0044】 從令本發明之導電性糊發揮導電性與長期可靠性之觀點來看，上述導電性糊中所含上述高熔點金屬粒子(B1)、上述低熔點金屬粒子(B2)及上述低熔點金屬粒子(B3)之合計量宜為金屬粒子總量(100質量%)中之90質量%以上，較佳為95質量%以上，尤宜為99質量%以上。

【0045】 上述金屬粒子之形狀可列舉：球狀、小片狀(鱗片狀)、樹枝狀、纖維狀、無定形(多面體)等。上述高熔點金屬粒子(B1)、上述低熔點金屬粒子(B2)及上述低熔點金屬粒子(B3)之粒子形狀可各自不同亦可相同。其中，從導電性糊之埋孔性、填充性、塗佈穩定性更高且導電性更優異之觀點來看，又以球狀為佳。

又，關於上述金屬粒子之平均粒徑(D50)，上述高熔點金屬粒子(B1)、上述低熔點金屬粒子(B2)及上述低熔點金屬粒子(B3)各自宜為 $0.5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ，較佳為 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

【0046】 使用於本發明之導電性糊的金屬粒子之合計量相對於上述液狀環氧化合物100質量份為1700質量份~3300質量份，且宜為1800質量份~3200質量份，較佳為1900質量份~3000質量份。藉由上述金屬粒子之含量相對於上述液狀環氧化合物100質量份為1700質量份以上，作成硬化物時可減低比電阻而提升導電性。又，藉由上述金屬粒子之含量為3300質量份以下，可提升填充性並提升長期可靠性。

【0047】 又，上述低熔點金屬粒子(B2)與上述低熔點金屬粒子(B3)之質量比率宜為 $(B2)/(B3)=0.9\sim 40$ ，較佳為 $1.3\sim 35$ 。藉由上述低熔點金屬粒子(B2)與上述低熔點金屬粒子(B3)之質量比率為0.9以上，上述導電性糊在作成硬化物時比電阻會減低而導電性優異，並且愈加可兼顧長期可靠性。又，藉由上述低熔點金屬粒子(B2)與上述低熔點金屬粒子(B3)之質量比率為40以下，作成硬化物時將具有充分之回流耐性及熱循環耐性，長期可靠性更趨優異。

【0048】 (硬化劑)

上述硬化劑宜為令本發明之導電性糊中所含液狀環氧化合物硬化之物。因此，上述硬化劑宜具有與環氧基具反應性之官能基。上述硬化劑可以僅使用一種，亦可使用二種以上。

【0049】 上述硬化劑可舉例如：異氰酸酯系硬化劑、苯酚系硬化劑、萘酚系硬化劑、咪唑系硬化劑及胺系硬化劑等。又，從與環氧化合物之反應性之觀點來看，上述硬化劑宜為含羥基之芳香族化合物。上述含羥基之芳香族化合物例如宜為苯酚系硬化劑及萘酚系硬化劑等。

【0050】 上述苯酚系硬化劑可舉例如：具有酚醛清漆結構之苯酚系硬化劑、

含氮苯酚系硬化劑及含三吡啶骨架之苯酚系硬化劑等。

【0051】 上述萘酚系硬化劑可舉例如：具有酚醛清漆結構之萘酚系硬化劑、含氮萘酚系硬化劑及含三吡啶骨架之萘酚系硬化劑等。

【0052】 上述硬化劑之含量相對於上述液狀環氧化合物100質量份為1質量份~30質量份，且宜為2質量份~27質量份，較佳為3~25質量份。若上述含量為1質量份以上，上述導電性糊中之硬化性化合物將會充分硬化而長期可靠性更趨優異。若上述含量為30質量份以下，作成硬化物時硬化劑不會阻礙導通而導電性更趨良好。

【0053】 (助熔劑)

上述助熔劑具有促進上述金屬粒子金屬化之作用。上述助熔劑可舉例如多元羧酸化合物或其以外的化合物。上述助熔劑可以僅使用一種，亦可使用二種以上。

【0054】 作為上述多元羧酸化合物，以二羧酸為例，可列舉：草酸、戊二酸、己二酸、琥珀酸、癸二酸、丙二酸、馬來酸、延胡索酸、酞酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、對酞酸、檸康酸、 α -酮戊二酸、縮二羧乙酸(diglycolic acid)、硫基二乙酸(thiodiglycolic acid)、二硫二乙酸(dithiodiglycolic acid)、4-環己烯-1,2-二羧酸、十二烷二酸、二苯基醚-4,4'-二羧酸、吡啶-2,6-二羧酸、四氫羧酸、六氫羧酸、四氫酞酸、六氫酞酸等；三羧酸可舉例如：偏苯三甲酸、檸檬酸、異檸檬酸、丁烷-1,2,4-三羧酸、環己烷-1,2,4-三羧酸、苯-1,2,4-三羧酸、1,2,3-丙烷三羧酸等；四羧酸可舉例如：乙烯四甲酸(ethylenetetracarboxylic acid)、1,2,3,4-丁烷四羧酸、環丁烷-1,2,3,4-四羧酸、苯-1,2,4,5-四羧酸等。

【0055】 上述其等以外的化合物可列舉：氯化鋅、乳酸、油酸、硬脂酸、麩胺酸、苯甲酸、麩胺酸鹽酸鹽、苯胺鹽酸鹽、溴化鯨蠟基吡啶、脲、三乙醇胺、丙三醇、蒔及松香等。

【0056】 上述助熔劑之含量相對於上述液狀環氧化合物100質量份為20質量份~200質量份，且宜為30質量份~180質量份，較佳為40質量份~160質量份。若上述助熔劑之含量為20質量份以上，作成硬化物時可充分促進上述金屬粒子金屬化。若上述含量為200質量份以下，作成硬化物時助熔劑不會妨礙導通而導電性更趨良好。

【0057】 (其他成分)

本發明之導電性糊亦可在無損本發明效果之範圍內含有上述各成分以外的其他成分。上述其他成分可舉如公知或慣用之組成物中可含有之成分。上述其他成分可舉例如：上述液狀環氧化合物以外的其他黏結劑成分、溶劑、消泡劑、調平劑、增稠劑、黏著劑、填充劑、阻燃劑、著色劑等。上述其他成分可以僅使用一種，亦可使用二種以上。

【0058】 上述其他黏結劑成分可舉如上述液狀環氧化合物以外的其他熱硬化性化合物。上述熱硬化性化合物可舉例如：於常溫下為固體的環氧化合物、丙烯酸酯化合物、酚系樹脂、胺甲酸乙酯系樹脂、三聚氰胺系樹脂、醇酸系樹脂等。另，所謂「於常溫下為固體」，意指於25℃下且在無溶劑狀態下未顯現流動性之狀態。上述其他黏結劑成分可以僅使用一種，亦可使用二種以上。

【0059】 本發明之導電性糊可含有上述其他黏結劑成分，亦可不含有。又，當含有上述其他黏結劑成分時，從降低導電性糊之黏度並提升處理性之觀點來看，其含量宜相對於上述液狀環氧化合物100質量份為50質量份以下，較佳為30質量份以下，尤宜為10質量份以下。

【0060】 上述溶劑可舉以下公知或慣用之有機溶劑為例：甲基乙基酮、丙酮、苯乙酮等酮；甲賽璐蘇、甲卡必醇、二乙二醇二甲基醚、四氫呋喃等醚；乙酸甲賽璐蘇、乙酸丁酯、乙酸甲酯等酯等。

【0061】 本發明之導電性糊中溶劑之含有比例並無特殊限制，宜相對於本

發明之導電性糊之總量100質量%為10質量%以下，較佳為5質量%以下。

【0062】 本發明之導電性糊利用BH型黏度計轉子No.7(旋轉速度：10rpm)測定之25℃下的黏度宜為300dPa·s~2500dPa·s，較佳為500dPa·s~2000dPa·s。若上述黏度在上述範圍內，則填充性更趨優異。

【0063】 本發明之導電性糊可作為半導體封裝體之通孔或貫穿孔等的孔填充用途。尤其是從導電性及長期可靠性優異之觀點來看，可作為多層基板之孔填充用途。

【0064】 將本發明之導電性糊用於多層基板之貫穿孔填充時，藉由熱硬化，液狀環氧化合物等熱硬化性化合物會硬化，同時，包含上述高熔點金屬粒子(B1)、上述低熔點金屬粒子(B2)及上述低熔點金屬粒子(B3)之金屬粒子會熔解而金屬化，且上述金屬粒子會與設置於貫穿孔上端部與下端部之導電層之接觸部一體化。在此情形下，相較於上述金屬粒子與上述導電層只是單純接觸之情形，可獲得更高之導電性，而且導電性糊與導電層之接合可靠性明顯提升。又，上述導電性糊與多層基板之絕緣層之接著性亦優異，因此可製得具有高長期可靠性之多層基板。

【0065】 [導電性糊之製造方法]

本發明之導電性糊並無特殊限制，可利用公知或慣用之方法來製造。例如，可將上述各成分混合，並利用三輥研磨機、行星式攪拌裝置、行星式混合機、均質機、槳式混合機等進行攪拌來製造。

【0066】 [多層基板]

本發明之多層基板宜為以下多層基板：由複數層導電層與介於上述複數層導電層間之絕緣層所構成，且貫通上述絕緣層的孔被導電性糊硬化物填充，透過上述導電性糊硬化物，接在上述絕緣層兩面的導電層彼此相互導通。

【0067】 上述導電層只要是能發揮導電性之物即無特殊限制，可舉例如：

金、銀、銅、鈮、鎳、鋁或包含該等中之一種以上金屬之合金等。又，上述導電層可為單層，亦可為同種或不同種之積層體。

【0068】 上述導電層之厚度宜為 $5\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 。另，當導電層為複層構造時，上述導電層之厚度為所有層厚度之合計。

【0069】 上述絕緣層只要是能發揮絕緣性之物即無特殊限制，可舉例如：塑膠基材(尤其是塑膠膜)、玻璃板等。上述絕緣層可為單層，亦可為同種或不同種之積層體。

【0070】 上述絕緣層之厚度宜為 $1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 。另，當絕緣層為複層構造時，上述絕緣層之厚度為所有層厚度之合計。

【0071】 上述多層基板宜為上述絕緣層之兩面形成有上述導電層之結構積層有2層以上者，較佳為積層有2層~10層者。

【0072】 又，使用於上述多層基板的上述導電性糊硬化物中，上述高熔點金屬粒子(B1)、上述低熔點金屬粒子(B2)及上述低熔點金屬粒子(B3)宜溶解而相互一體化並合金化。另，上述合金化意指當用於多層基板之孔填充時，進行鄰接的金屬粒子彼此相連而一體化的金屬化，同時金屬粒子還與在孔上端部及下端部接觸之導電層相連而一體化。

【0073】 [多層基板之製造方法]

圖1為顯示多層基板製造例之示意截面圖，該多層基板使用了本發明之導電性糊。於圖1中，符號1表示絕緣層，符號2表示填充於絕緣層1之貫穿孔中的導電性糊，符號3表示導電層，符號2'表示導電性糊2之硬化物，符號3'表示經圖案化之導電層。另，本圖是顯示在未對基板之貫穿孔施以貫穿孔鍍敷之情形下，填充物直接接觸貫穿孔內壁的例子。

【0074】 為了製得本發明之多層基板，例如，如圖1(a)所示，利用鑽機或雷射在已預先加熱之絕緣層1形成貫穿孔後，將導電性糊2填充於貫穿孔內，且如(b)

所示，於該絕緣層1之上下兩面配置導電層3進行壓製而一體化，並於預定條件下加熱。藉由該加熱使液狀環氧化合物硬化並且使金屬粒子熔解，藉此，會進行鄰接的金屬粒子彼此相連的金屬化，同時導電層之端面與金屬粒子牢固接合。硬化後，例如如(c)所示，可以視需要於導電層進行圖案化。

【0075】導電性糊之加熱條件係選擇適合液狀環氧化合物硬化與金屬粒子金屬化兩者之條件，因此，具體條件會依照糊組成而不同，但大致標準是在約150℃~180℃之溫度範圍內加熱約30分~120分鐘左右即可。另，本圖中顯示導電層為2層、絕緣層為1層之情形，但若為3層以上導電層與2層以上絕緣層交互積層的多層基板也能依循上述來製造。

【0076】實施例

以下，根據實施例，更詳細說明本發明一實施形態。

【0077】<製作導電性糊>

摻合表1、表2所記載之各成分進行混合，調製出實施例及比較例之各導電性糊(表中的數值表示質量份)。所用各成分之詳情如下。

【0078】液狀環氧化合物：商品名「jER871」，三菱化學公司製

高熔點金屬粒子(B1)1：銀包銅粉(熔點990℃、平均粒徑3μm)，同和電子(DOWA ELECTRONICS)公司製

高熔點金屬粒子(B1)2：銀粉(熔點961℃、平均粒徑3μm)，同和電子(DOWA ELECTRONICS)公司製

高熔點金屬粒子(B1)3：銅粉(熔點1083℃、平均粒徑3μm)，福田金屬粒子箔粉工業公司製

低熔點金屬粒子(B2)：Sn-Bi合金金屬粒子(Sn：Bi=42：58、熔點138℃、平均粒徑6μm)

低熔點金屬粒子(B3)：Sn96.5-Ag3.0-Cu0.5金屬粒子(Sn：Ag：Cu=96.5：3.0：

0.5、熔點217℃、平均粒徑6μm)

硬化劑：苯酚系硬化劑，商品名「TAMANOL758」，荒川化學工業公司製

助熔劑：8-乙基十八烷二酸，岡村製油公司製

【0079】<製作評價用基板>

使用CO₂雷射，於厚度約100μm之絕緣層(松下電器(Panasonic)公司製，商品名「R-1551」)形成φ100μm之169孔連結圖案，並利用印刷法，將上述導電性糊填充於孔內後，使用真空壓製機，於以下壓力條件及溫度條件下進行壓製，藉此製作出評價用基板。

壓力：用17分鐘從0kg/cm²升壓至表面壓力10.2kg/cm²，並且於該狀態下保持10分鐘。接著，用24分鐘升壓至表面壓力30.6kg/cm²，並且於該狀態下保持46分鐘後，用23分鐘減壓至0kg/cm²。

溫度：用17分鐘從30℃升溫至130℃，並且於該狀態下保持10分鐘。接著，用24分鐘升溫至180℃，並且於該狀態下保持46分鐘後，用23分鐘冷卻至30℃。

【0080】[評價]

使用上述導電性糊或上述評價用基板，實施各種物性值之評價。

【0081】(1)比電阻

使用金屬印版，將實施例及比較例所製得之上述導電性糊線性印刷(長度60mm、寬度1mm、厚度約100μm)於玻璃環氧基板上，於180℃下加熱60分鐘，藉此使其正式硬化，製作出已形成導電性圖案的評價用基板。接著，使用測試器，測定導電性圖案兩端間的電阻值，並利用下述式(1)，從截面積(S，cm²)與長度(L，cm)計算出比電阻。另，對3片玻璃環氧基板施以各5條線性印刷，形成合計15條導電性圖案，並求出該等之比電阻之平均值，按下述進行評價。

$$\text{比電阻} = (S/L) \times R \quad (1)$$

○：比電阻小於 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$

×：比電阻為 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上

【0082】 (2)填充性

使用X射線穿透裝置(商品名「Y.Cheetah μ HD」，依科視朗國際(Yxlon International)公司製)，於以下測定條件下對上述評價用基板觀察通孔(Via)部分，評價出填充性。

<測定條件>電壓：50kV、電流：80 μ A、電力：4W

○：印刷性良好

×：硬化時發生糊未填充、裂痕

【0083】 (3)初始通孔(Via)電阻值

上述評價用基板之初始通孔電阻值之測定是測定上述連結圖案兩端間的電阻值，且將該電阻值除以各孔數，求出每一孔之電阻值並算出平均值，按下述進行評價。

○：小於4.0m Ω /Via

×：4.0m Ω /Via以上

【0084】 (4)長期可靠性1(回流耐性)

對上述評價用基板反覆進行5次260℃、10秒鐘之回流爐處理後測定其通孔電阻值，評價出以試驗前評價用基板為基準的通孔電阻值變化率。另，通孔電阻值之測定方法與上述初始通孔電阻值之測定方法相同。又，關於以下長期可靠性2~4方面，亦進行相同之評價。

○：電阻值變化率為 $\pm 10\%$ 以內之情形

×：電阻值變化率大於 $\pm 10\%$ 之情形

【0085】 (5)長期可靠性2(熱循環耐性)

對上述評價用基板進行以-60℃處理30分鐘及以125℃處理30分鐘的熱循環試驗1000循環後，測定導電性糊之電阻值，並算出以試驗前評價用基板為基準的

通孔電阻值變化率，按上述進行評價。

【0086】 (6)長期可靠性3(耐熱試驗)

測定上述評價用基板於100℃下靜置1000小時後的導電性糊之電阻值，並算出以試驗前評價用基板為基準的通孔電阻值變化率，按上述進行評價。

【0087】 (7)長期可靠性4(耐濕試驗)

測定上述評價用基板於溫度85℃、濕度85%之環境下靜置1000小時後的導電性糊之電阻值，並算出以試驗前評價用基板為基準的通孔電阻值之變化率之變化率，按上述進行評價。

|(0088)| [表1]

1. The first part of the document is a header section containing the following information:
 a. Title: "RESEARCH REPORT"
 b. Author: "John Doe"
 c. Date: "10/26/2023"
 d. Version: "1.0"

2. The second part of the document is a table of contents, listing the following sections and their corresponding page numbers:
 a. Introduction: 1
 b. Methodology: 2
 c. Results: 3
 d. Discussion: 4
 e. Conclusion: 5

3. The third part of the document is the main body of the report, which is divided into five sections:
 a. Introduction: This section provides an overview of the research and its objectives.
 b. Methodology: This section describes the methods used to collect and analyze data.
 c. Results: This section presents the findings of the research, including statistical analysis and graphs.
 d. Discussion: This section discusses the implications of the results and compares them to existing literature.
 e. Conclusion: This section summarizes the key findings and provides recommendations for future research.

4. The fourth part of the document is a list of references, citing the following sources:
 a. Smith, J. (2020). "The Impact of Climate Change on the Environment." *Environmental Science*, 15(1), 1-10.
 b. Doe, J. (2021). "The Role of Technology in Modern Society." *Technology Today*, 20(2), 1-15.
 c. Brown, A. (2022). "The Future of Artificial Intelligence." *AI Research*, 10(3), 1-20.

5. The fifth part of the document is a list of appendices, including the following:
 a. Appendix A: Raw data from the experiments.
 b. Appendix B: Detailed description of the experimental setup.
 c. Appendix C: Additional statistical analysis results.

【0090】實施例1~7可確認導電性及長期可靠性優異。不含低熔點金屬粒子(B3)之比較例1，其長期可靠性不足。金屬粒子含量未達1700質量份之比較例3，則導電性、長期可靠性不足。金屬粒子含量大於3300質量份之比較例2及4則缺乏填充性與回流耐性，長期可靠性不足。又，硬化劑小於1質量份之比較例5有缺乏長期可靠性之結果，硬化劑大於30質量份之比較例6則是導電性不足。再者，助熔劑小於20質量份之比較例7為缺乏長期可靠性之結果，助熔劑大於200質量份之比較例8則是導電性不足。

【符號說明】

【0091】

1:絕緣層

2:導電性糊

2':導電性糊之硬化物

3:導電層

3':經圖案化之導電層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種導電性糊，含有液狀環氧化合物、金屬粒子、硬化劑及助熔劑，並且，相對於液狀環氧化合物100質量份，金屬粒子為1700質量份~3300質量份，硬化劑為1質量份~30質量份，助熔劑為20質量份~200質量份；

前述金屬粒子包含：

高熔點金屬粒子(B1)，其含有銀及/或銅且熔點800℃以上；

低熔點金屬粒子(B2)，其為熔點130℃~150℃之合金；以及

低熔點金屬粒子(B3)，其為選自於由錫、銀、銅、鉍及銮所構成群組中之2種以上之合金，且熔點200℃~240℃。

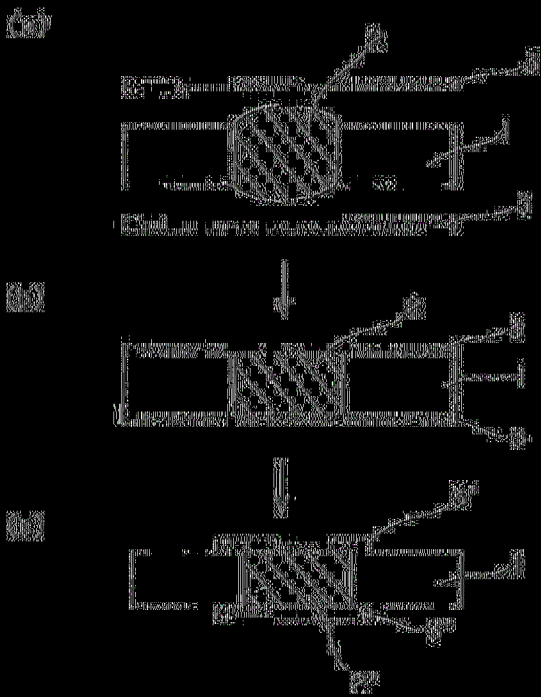
【請求項2】 如請求項1之導電性糊，其中前述低熔點金屬粒子(B2)與前述低熔點金屬粒子(B3)之質量比率為(B2)/(B3)=0.9~40。

【請求項3】 如請求項1或2之導電性糊，其中前述硬化劑為含羥基之芳香族化合物。

【請求項4】 如請求項1至3中任一項之導電性糊，其中前述硬化劑為苯酚系硬化劑及/或萘酚系硬化劑。

【請求項5】 一種多層基板，係由複數層導電層與介於前述複數層導電層間之絕緣層所構成，且貫通前述絕緣層的孔被導電性糊硬化物填充，透過前述導電性糊硬化物，接在前述絕緣層兩面的導電層彼此相互導通；前述導電性糊硬化物為如請求項1至4中任一項之導電性糊之硬化物。

【請求項6】 如請求項5之多層基板，其中於前述導電性糊硬化物中，前述高熔點金屬粒子(B1)、前述低熔點金屬粒子(B2)及前述低熔點金屬粒子(B3)已溶解而相互一體化並合金化。



$$\left| \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & q \end{pmatrix} 1 \right|$$