

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5492002号
(P5492002)

(45) 発行日 平成26年5月14日 (2014. 5. 14)

(24) 登録日 平成26年3月7日 (2014. 3. 7)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 63/00 (2006. 01)

C O 8 L 63/00

B

C O 8 G 59/62 (2006. 01)

C O 8 G 59/62

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2010-168655 (P2010-168655)
 (22) 出願日 平成22年7月27日 (2010. 7. 27)
 (65) 公開番号 特開2012-25918 (P2012-25918A)
 (43) 公開日 平成24年2月9日 (2012. 2. 9)
 審査請求日 平成25年2月13日 (2013. 2. 13)

(73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100087767
 弁理士 西川 恵清
 (74) 代理人 100155745
 弁理士 水尻 勝久
 (74) 代理人 100155756
 弁理士 坂口 武
 (74) 代理人 100161883
 弁理士 北出 英敏
 (72) 発明者 福原 康雄
 大阪府門真市大字門真1048番地 パナ
 ソニック電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

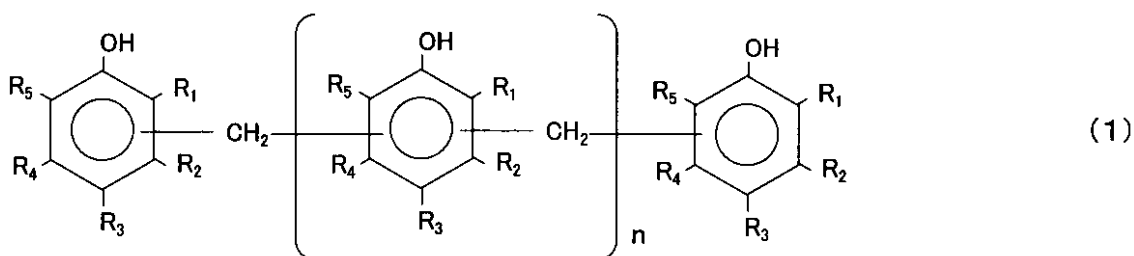
【請求項 1】

融点が240 以下のはんだ粒子、熱硬化性樹脂バインダー、及びフラックス成分を含む熱硬化性樹脂組成物であって、前記熱硬化性樹脂バインダーが液状のエポキシ樹脂と液状のフェノール樹脂硬化剤とを含有し、前記液状のフェノール樹脂硬化剤の含有量が前記液状のエポキシ樹脂に対して5～30質量%であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記液状のフェノール樹脂硬化剤が、下記構造式(1)で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化 1】



(nは0～3の整数を示す。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は、それぞれ独立して、H又

は A l l y l を示す。)

【請求項 3】

前記はんだ粒子の含有量が、熱硬化性樹脂組成物全量に対して 70 ~ 95 質量%であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を製造する方法であって、融点が 240 以下のはんだ粒子、液状のエポキシ樹脂の一部又は全部、及びフラックス成分を混合した後、液状のエポキシ樹脂の残余及び液状のフェノール樹脂硬化剤を添加して混合することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、部品実装のための導電ペースト、特に熱硬化性はんだペーストとして使用される熱硬化性樹脂組成物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、配線板等に半導体チップ等の電子部品を実装するにあたって、クリームはんだと呼ばれる材料が使用されている（例えば特許文献 1 参照）。

【0003】

クリームはんだは、はんだ粒子、フラックス成分及び溶剤を含む組成物である。このクリームはんだを使用した部品実装では、クリームはんだがリフロー炉中ではんだ粒子の融点以上の温度に加熱されることで、はんだ粒子が溶融する。それと共に、高温でフラックス成分によりはんだ粒子表面の酸化層が除去されて、はんだ粒子が一体化し、これにより配線板等の導体配線と電子部品との間の導通が確保される。このようなクリームはんだを使用した部品実装プロセス（はんだリフロープロセス）では多くの部品を一括して接続でき、生産性が高いものである。

20

【0004】

ところで、昨今の Pb を排除するトレンドにしたがって、従来の代表的なはんだである Pb 共晶はんだに置き換わって、いわゆる“Pb フリーはんだ”が使用され始めている。Pb フリーはんだとしては、例えば、Sn - Ag - Cu 系はんだや、Bi のような低融点金属を用いたはんだなどが知られている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2006 - 75875 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本出願人は、樹脂成分としてエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を配合し、はんだ溶融とともに樹脂を熱硬化させる樹脂組成物を現在開発している。この樹脂組成物はクリームはんだとして機能するものである。しかしながら、エポキシ樹脂を用いたとき、硬化剤によっては、はんだ溶融性と樹脂組成物の保存安定性とをともに満足しにくくなる場合があるということが分かった。

40

【0007】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、はんだが溶融一体化してリフロープロセスによる部品実装が可能であり、且つ保存安定性が良好な導電性の熱硬化性樹脂組成物およびその製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

第 1 の発明は、融点が 240 以下のはんだ粒子、熱硬化性樹脂バインダー、及びフラ

50

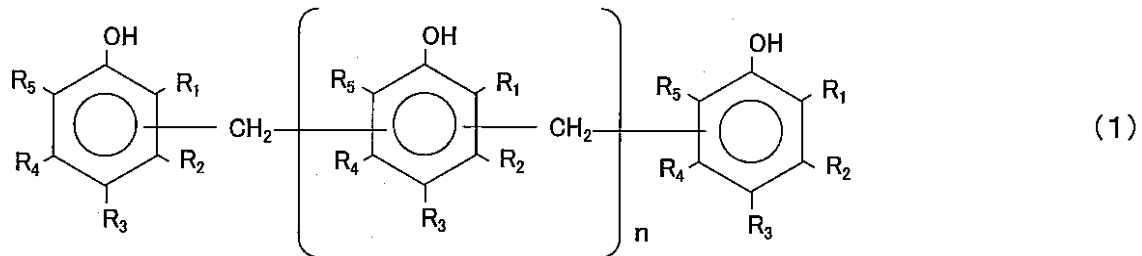
ックス成分を含む熱硬化性樹脂組成物であって、前記熱硬化性樹脂バインダーが液状のエポキシ樹脂と液状のフェノール樹脂硬化剤とを含有し、前記液状のフェノール樹脂硬化剤の含有量が前記液状のエポキシ樹脂に対して5～30質量%であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物である。

【0009】

第1の発明にあつては、前記液状のフェノール樹脂硬化剤が、下記構造式(1)で示される化合物であることが好ましい。

【0010】

【化1】



10

(nは0～3の整数を示す。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は、それぞれ独立して、H又はAllylを示す。)

第1の発明にあつては、前記はんだ粒子の含有量が、熱硬化性樹脂組成物全量に対して70～95質量%であることが好ましい。

20

【0011】

第2の発明は、第1の発明の熱硬化性樹脂組成物を製造する方法であつて、融点が240以下のはんだ粒子、液状のエポキシ樹脂の一部又は全部、及びフラックス成分を混合した後、液状のエポキシ樹脂の残余及び液状のフェノール樹脂硬化剤を添加して混合することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物の製造方法である。

【発明の効果】

【0012】

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、部品実装に使用した場合、優れた機械的接合性と電気的接合性とを発揮すると共に、粘度上昇が抑制されて保存安定性が高く、取扱性に優れている。また、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の製造方法によれば、部品実装に使用した場合、優れた機械的接合性と電気的接合性とを発揮すると共に、粘度上昇が抑制されて保存安定性が高く、取扱性に優れた熱硬化性樹脂組成物を製造することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0014】

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、はんだ粒子、熱硬化性樹脂バインダー、及びフラックス成分を含有する。

【0015】

はんだ粒子としては、融点が240以下のはんだ粒子が用いられる。このはんだ粒子の融点の下限は、130であることが好ましい。はんだ粒子としては適宜のものが使用されるが、例えばSnをベースとした合金が挙げられ、具体的は、SnとAg、Cu、Bi、Zn、In等の金属との合金が挙げられる。なお、はんだ粒子の融点は180より高くてもよい。

40

【0016】

熱硬化性樹脂組成物中のはんだ粒子の含有量は、70～95質量%の範囲であることが好ましい。この含有量が70質量%に満たないと熱硬化性樹脂組成物中のはんだ粒子の割合が少なくなり、熱硬化性樹脂組成物の硬化物による部品の電気的接合性が十分に発揮されなくなるおそれがある。また、この含有量が95質量%より大きいと組成物が高粘度化してしまい、塗布作業性に支障をきたすおそれがある。

50

【0017】

本発明では、熱硬化性樹脂バインダーは、エポキシ樹脂と、フェノール樹脂硬化剤とを含有するものである。熱硬化性樹脂バインダーは、低い加熱温度でも十分な補強性（機械的接合性）を発揮して部品実装を可能にするために、240 以下の加熱温度でも十分な硬化性を有する必要がある。そこで、エポキシ樹脂とフェノール樹脂硬化剤を用いるのである。それにより、優れた低温硬化性と接着性を発揮することができる。

【0018】

エポキシ樹脂は、熱硬化性樹脂バインダーの樹脂主成分となるものである。エポキシ樹脂を用いることにより強固な樹脂硬化物を形成することができる。エポキシ樹脂としては、液状のエポキシ樹脂が好適に使用される。液状のエポキシ樹脂を用いた場合、はんだ粒子など他の成分を容易に分散することができる。

10

【0019】

フェノール樹脂硬化剤としては、フェノールノボラック樹脂、ナフタレン骨格含有フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂などが挙げられる。フェノール樹脂硬化剤の含有量は、エポキシ樹脂に対して5～30質量%となるようにする。それにより、樹脂の硬化性と保存安定性とをバランスよく得ることができる。また、エポキシ樹脂のエポキシ当量に対する硬化性官能基の化学量論上の当量比が0.8～1.2の範囲となるようにフェノール樹脂硬化剤を配合してもよい。

【0020】

フェノール樹脂硬化剤は、上記の構造式(1)で示される化合物であることが好ましい。構造式(1)で示される化合物を硬化剤として用いることにより、さらに樹脂の硬化性と保存安定性とをバランスよく得ることができる。また、液状のフェノール樹脂硬化剤を用いてもよい。液状のフェノール樹脂硬化剤を用いた場合、はんだ粒子など他の成分を容易に分散することができる。なお、構造式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 のいずれかはフェノール樹脂硬化剤の主鎖(CH_2)と結合してよい。

20

【0021】

熱硬化性樹脂バインダーは、エポキシ樹脂とフェノール樹脂硬化剤とからなるものであってもよいが、熱硬化性樹脂バインダーには、さらに必要に応じて硬化促進剤が含有されていてもよい。硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等の各種イミダゾール類、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリエタノールアミン、ベンジルジメチルアミン等の3級アミン類をはじめとする各種アミン類、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン等の各種リン化合物などが挙げられる。

30

【0022】

フラックス成分としては、特に限定されるものではなく、アビエチン酸に代表されるロジン成分材料、各種アミン及びその塩、セバシン塩、アジピン酸、グルタル酸等の有機酸などを用いることができる。これらのフラックス成分は、一種類の成分であってもよく、二種類以上の成分を混合してもよい。そしてこれらのフラックス成分の中でも、アビエチン酸、アジピン酸、グルタル酸は、フラックス活性が高く、化合物としての安定性が高いことからより好ましい。

40

【0023】

フラックス成分の含有量は、フラックス成分と熱硬化性樹脂バインダーとの合計量に対して1～50質量%であることが好ましい。この場合、フラックス成分が優れたフラックス作用を発揮すると共に、熱硬化性樹脂組成物の硬化物による機械的接合性と電気的接合性を更に向上することができる。

【0024】

熱硬化性樹脂組成物は、本発明の目的に反しない限り、上記以外の、通常用いられる改質剤、添加剤、チクソ性付与剤等を含有してもよい。例えばこの熱硬化性樹脂組成物は、粘度低減や流動性付与等のため、低沸点の溶剤や可塑剤を含有してもよい。

【0025】

50

熱硬化性樹脂組成物を製造するにあたっては、まず、融点が240 以下のはんだ粒子、エポキシ樹脂の一部又は全部、及びフラックス成分を混合する。そしてその混合物に、先にエポキシ樹脂の一部を用いた場合にはその残余と、フェノール樹脂硬化剤とを添加して混合する。このとき、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤といった熱硬化性樹脂バインダーに含まれる成分が液状である場合、容易に各成分を混合することが可能となる。そして、このように製造すれば、はんだ粒子の周囲にフラックス成分を混合させて熱硬化性樹脂組成物を得ることができ、室温下での保存安定性と加熱時のフラックス作用とを効率よく発現することができる。

【0026】

こうして得られた熱硬化性樹脂組成物は、上記のとおり熱硬化性樹脂バインダーとしてエポキシ樹脂とフェノール樹脂硬化剤とを含有しているため、室温下における粘度上昇が抑制される。このため、保存安定性が高いものである。

【0027】

本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いて、導体配線を有する基板等に電子部品を実装することができる。例えば電子部品として表面実装用のチップ部品を用い、基板としてプリント配線板を用いる場合に、熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷法等によりプリント配線板上のパッドに塗布し、このプリント配線板上にチップ部品を、このチップ部品の端子と前記パッドの位置が合致するように配置する。この状態で、チップ部品が配置されたプリント配線板をリフロー炉内で加熱するはんだリフロープロセス等により、熱硬化性樹脂組成物を所定の加熱温度まで加熱する。この加熱温度は、はんだ粒子が十分に溶融し、且つ熱硬化性樹脂バインダーの硬化反応が十分に進行する適宜の温度に設定される。また、この加熱温度は、はんだ粒子が溶融しきる前にエポキシ樹脂の硬化反応が進行してはんだ粒子の凝集が阻害されるようなことがないように設定されることが好ましい。そのための好ましい加熱温度は、はんだ粒子の融点よりも10 高い温度以上であり、且つはんだ粒子の融点よりも60 高い温度以下である。例えば、はんだ粒子がJIS Z3282で規定されるSn96.5Ag3.0Cu0.5のはんだ組成を有する場合、その融点は218 であり、この場合の加熱温度は230～290 の範囲が好ましく、230～260 の範囲が特に好ましい。

【0028】

熱硬化性樹脂組成物が加熱されると、はんだ粒子が溶融すると共に、熱硬化性樹脂組成物中のフラックス成分がフラックス作用を発揮する。このフラックス作用によりはんだ粒子の表面の酸化層が除去され、はんだ粒子の一体化が促進されると共にはんだ粒子がパッド及び端子とも溶融接合し、チップ部品の端子とプリント配線板のパッドとの間の電氣的接合がなされる。さらに、熱硬化性樹脂バインダーとして含まれるエポキシ樹脂とフェノール樹脂硬化剤の熱硬化反応が進行し、チップ部品とプリント配線板との機械的接合がなされる。これにより、プリント配線板にチップ部品が実装され、プリント回路板が作製される。

【0029】

このように、本発明の熱硬化性樹脂組成物にあっては、室温下では、粘度上昇が抑制され保存安定性が高まる。そして、この熱硬化性樹脂組成物を用い、加熱して部品実装を行うと、はんだ粒子が溶融すると共に、フラックス成分がフラックス作用を発揮し、はんだ粒子の表面の酸化層が除去されてはんだ粒子の一体化が促進され、これにより電氣的な接合性を確保することができる。また、熱硬化性樹脂バインダーにおけるエポキシ樹脂とフェノール樹脂硬化剤が熱硬化し、その硬化物により機械的な接合性を確保することができる。したがって、保存安定性、はんだ一体化による電気接合性、部品の接着性に優れた熱硬化性樹脂組成物を得ることができるものである。

【実施例】

【0030】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0031】

(実施例 1)

J I S Z 3 2 8 2 に規定された「S n 9 6 . 5 A g 3 . 0 C u 0 . 5」のはんだ組成を有するはんだ合金を用い、このはんだ合金から、定法に従い、はんだ粒子を作製した。はんだ粒子の平均粒径は、3 0 μ m、融点は 2 1 8 であつた。

【 0 0 3 2 】

このはんだ粒子 8 5 . 0 質量部、熱硬化性樹脂バインダーとして液状エポキシ樹脂（東都化成製「Y D 1 2 8」）1 2 . 3 質量部、フラックス成分としてアビエチン酸 2 . 0 質量部を配合し、ディスパーを用いて均一に混合した。次に、この混合物に、フェノール樹脂硬化剤として液状フェノールノボラック「M E H - 8 0 0 0 H」（構造式（1）で示されるもの）0 . 7 質量部を配合し、ディスパーを用いて均一に混合して、ペースト状の熱硬化性樹脂組成物を調製した。

10

【 0 0 3 3 】

(実施例 2)

液状エポキシ樹脂の含有量（合計量）を 1 1 . 0 質量部とし、フェノール樹脂硬化剤の含有量を 2 . 0 質量部とした。それ以外の条件は、実施例 1 と同一にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。

【 0 0 3 4 】

(実施例 3)

液状エポキシ樹脂の含有量（合計量）を 1 0 . 1 質量部とし、フェノール樹脂硬化剤の含有量を 2 . 9 質量部とした。それ以外の条件は、実施例 1 と同一にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。

20

【 0 0 3 5 】

(比較例 1)

フラックス成分を配合しなかった。それ以外の条件は、実施例 2 と同一にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。

【 0 0 3 6 】

(比較例 2)

実施例 1 で用いたはんだ粒子 7 0 質量部、熱硬化性樹脂バインダーとして液状エポキシ樹脂（東都化成製「Y D 1 2 8」）2 4 . 0 質量部、硬化剤として変性脂肪族ポリアミン（富士化成工業製「フジキュア F X R - 1 0 8 0」）4 . 0 質量部、フラックス成分としてアビエチン酸 2 . 0 質量部を配合し、ディスパーを用いて均一に混合して、ペースト状の熱硬化性樹脂組成物を調製した。

30

【 0 0 3 7 】

(比較例 3)

銀粒子を用いた熱硬化性樹脂組成物を次のようにして調製した。

【 0 0 3 8 】

銀粒子（平均粒径 3 0 μ m、融点 9 6 2 ）8 5 質量部、熱硬化性樹脂バインダーとして液状エポキシ樹脂（東都化成製「Y D 1 2 8」）1 1 質量部、フェノール樹脂硬化剤として液状フェノールノボラック「M E H - 8 0 0 0 H」2 . 0 質量部、フラックス成分としてアビエチン酸 2 . 0 質量部を配合し、ディスパーを用いて均一に混合して、ペースト状の熱硬化性樹脂組成物を調製した。

40

【 0 0 3 9 】

(比較例 4)

液状エポキシ樹脂の含有量（合計量）を 1 2 . 5 質量部とし、フェノール樹脂硬化剤の含有量を 0 . 5 質量部とした。それ以外の条件は、実施例 1 と同一にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。

【 0 0 4 0 】

(比較例 5)

液状エポキシ樹脂の含有量（合計量）を 9 . 9 質量部とし、フェノール樹脂硬化剤の含有量を 3 . 1 質量部とした。それ以外の条件は、実施例 1 と同一にして熱硬化性樹脂組成

50

物を調製した。

【 0 0 4 1 】

（ 保存安定性 ）

各実施例及び各比較例により調製された直後の熱硬化性樹脂組成物の粘度を B 型粘度計で測定した。この熱硬化性樹脂組成物を室温（ 2 0 ～ 2 5 ）で 2 4 時間放置した後、再びその粘度を B 型粘度計で測定した。測定時の温度はともに室温とした。そして下記式により粘度上昇率（ % ）を算出した。

【 0 0 4 2 】

$$\text{粘度上昇率} = (24 \text{ 時間後の粘度} / \text{製造直後の粘度}) \times 100$$

10

（ はんだ溶融性 ）

配線板（ F R - 4 グレード ）の表面に A u メッキが施された端子（ パッド ）を形成し、このパッドの表面に、上記熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷法により塗布した。塗布後の熱硬化性樹脂組成物の塗膜厚みは約 7 0 μ m であった。この配線板をリフロー炉で 2 4 0 で 1 0 分間加熱することによって、熱硬化性樹脂組成物を硬化させた。硬化物（硬化した熱硬化性樹脂組成物）の外観を光学顕微鏡で観察し、下記評価基準で評価した。

【 0 0 4 3 】

「 」：全てのはんだ粒子が一体化して球体となっており、この球体の周りに形成された樹脂層にははんだ粒子は全く観察されない

「 ○ 」：ほとんどののはんだ粒子が一体化して球体となっているが、この球体の周りに形成された樹脂層には若干のはんだ粒子が観察される

20

「 × 」：一体化したはんだ粒子が観察されない。

【 0 0 4 4 】

（ 評価結果 ）

以上の評価試験の結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

フラックス成分を含んでいない比較例 1 では、はんだ溶融性が悪い。硬化剤としてフェノール樹脂硬化剤を用いていない比較例 2 では、保存安定性が悪い。2 4 0 では溶融しない金属である銀を用いた比較例 3 では、はんだ溶融性が悪い。フェノール樹脂硬化剤の含有量が少ない比較例 4 は、保存安定性が悪く、はんだ溶融性が低下する傾向にある。フェノール樹脂硬化剤の含有量が多い比較例 5 は、リフロー処理によっても樹脂が硬化しなかった。

30

【 0 0 4 6 】

それに対し、各実施例の熱硬化性樹脂組成物は、保存安定性とはんだ溶融性と樹脂硬化性とがすべて良好であった。

【 0 0 4 7 】

【 表 1 】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
はんだ粒子 (金属粒子)		85.0	85.0	85.0	85.0	70.0		85.0	85.0
	銀粒子						85.0		
熱硬化性樹脂 バインダー	樹脂主成分	12.3	11.0	10.1	11.0	24.0	11.0	12.5	9.9
	硬化剤	0.7	2.0	2.9	2.0		2.0	0.5	3.1
						4.0			
フラックス成分		2.0	2.0	2.0		2.0	2.0	2.0	2.0
エポキシ樹脂に対する硬化剤の量 (硬化剤／樹脂主成分)×100 [%]		5.7	18.2	28.7	18.2	16.7	18.2	4.0	31.3
保存安定性 (粘度上昇率: %)		110%	103%	100%	105%	130%	103%	130%	100%
はんだ溶解性		◎	◎	◎	×	○	×	○	◎※)

※) 比較例5は、リフロー処理で樹脂未硬化であった。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 日野 裕久

大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 パナソニック電工株式会社内

審査官 赤澤 高之

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 8 / 0 2 3 4 5 2 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 0 7 / 1 2 5 6 5 0 (W O , A 1)

特表 2 0 0 8 - 5 1 0 6 2 0 (J P , A)

特表 2 0 0 8 - 5 1 0 6 2 1 (J P , A)

特開 2 0 0 9 - 1 0 2 5 4 5 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 5 1 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 0 3 4 7 4 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2

C 0 8 G 4 / 0 0 - 1 6 / 0 6

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8