(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3598631号

(P3598631)

(45)発行日　平成16年12月8日(2004.12.8)　(24)登録日　平成16年9月24日(2004.9.24)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01B 1/22	H01B	1/22	A
H01B 1/00	H01B	1/00	C
	H01B	1/00	H
H01B 13/00	H01B	13/00	503C
H05K 1/09	H05K	1/09	A

請求項の数 8　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平8-20763
(22)出願日　平成8年2月7日(1996.2.7)
(65)公開番号　特開平9-69313
(43)公開日　平成9年3月11日(1997.3.11)
審査請求日　平成14年6月11日(2002.6.11)
(31)優先権主張番号　特願平7-23259
(32)優先日　平成7年2月13日(1995.2.13)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平7-157255
(32)優先日　平成7年6月23日(1995.6.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目１番１号
(74)代理人　100083806
弁理士　三好　秀和
(72)発明者　菊池　純一
茨城県日立市鮎川町三丁目３番１号　日立化成工業株式会社　山崎工場内
(72)発明者　山名　章三
茨城県日立市鮎川町三丁目３番１号　日立化成工業株式会社　山崎工場内
(72)発明者　平井　圭三
茨城県日立市東町四丁目１３番１号　日立化成工業株式会社　茨城研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性ペースト、その製造法及び導電性ペーストを用いた電気回路装置、その製造法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

偏平状非貴金属粉の表面の一部を露出させて全表面積の５０％以上が、該偏平状非貴金属粉に対して２～３０重量％の貴金属で被覆され、かつ表面貴金属層と非貴金属層との間に貴金属と非貴金属とが混在する層を介在した導電性金属複合粉及び結合剤を含有してなる導電性ペーストであって、貴金属と非貴金属とが混在する層が、表面貴金属層の厚さの１／２～１／５０である導電性ペースト。

【請求項２】

貴金属と非貴金属とが混在する層が、貴金属が８０～２０原子数％に対し非貴金属が２０～８０原子数％である請求項１記載の導電性ペースト。

【請求項３】

表面貴金属層の厚さが、０．０１～０．２μｍである請求項１又は２記載の導電性ペースト。

【請求項４】

導電性金属複合粉の長径／厚さが、２～３０である請求項１、２、又は３記載の導電性ペースト。

【請求項５】

非貴金属粉の表面の一部を露出させて全表面積の５０％以上に、該非貴金属粉に対して２～３０重量％の貴金属を被覆した後、機械的エネルギーを加えて、偏平状の変形及び表面貴金属層と非貴金属層との間に、貴金属と非貴金属とが混在する層の形成を行った後、結

合剤を加えて均一に混合することを特徴とする導電性ペーストの製造法。
【請求項６】
非貴金属粉及び貴金属粉の混合粉体に機械的エネルギーを加えて、該混合粉体を偏平状に変形しながら該非貴金属粉の表面の一部を露出させて全表面積の５０％以上に、該非貴金属粉に対して２～３０重量％の貴金属を被覆し、かつ表面貴金属層と非貴金属層との間に、貴金属と非貴金属とが混在する層の形成を行った後、結合剤を加えて均一に混合することを特徴とする導電性ペーストの製造法。
【請求項７】
絶縁基材上に請求項１、２、３、又は４記載の導電性ペーストにより配線導体が形成され、その上面に電子部品が搭載された電気回路装置。
【請求項８】
絶縁基材上に請求項１、２、３、又は４記載の導電性ペーストを塗布、印刷又はポッティングして配線導体を形成し、次いで配線導体の上面に、電子部品を搭載することを特徴とする電気回路装置の製造法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、導電性ペースト、その製造法及び導電性ペーストを用いた電気回路装置、その製造法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、配線板、電子部品を搭載するための絶縁基材等に配線導体を形成する方法として、金、銀、パラジウム、銅、アルミニウム等の導電性金属粉に、樹脂、ガラスフリット等の結合剤及び溶剤を加えてペースト状にした導電性ペーストを塗布又は印刷して形成する方法が一般的に知られており、スルホール導通用、電極形成用、ジャンパ線用、ＥＭＩシールド用等に応用されている。
【０００３】
一方、抵抗素子、チップ抵抗、チップコンデンサ等の電子部品を配線導体上に搭載する表面実装法として、はんだ粒子と結合剤からなるはんだペーストを塗布又は印刷し、はんだの融点以上の温度に加熱処理して電子回路装置を得る方法がある。
各種導電性金属粉のうち、金は極めて高価であるため、高い導電性が要求される分野では銀が、それ以外の分野では銅が導電性金属粉として用いられることが多い。
【０００４】
しかしながら、銀は金やパラジウムについで高価であり、また水分の存在下で直流電圧が印加されると、電極や配線導体にマイグレーションと称する銀の電析が生じ、電極間又は配線間が短絡するという重大な問題点が生じる。
銀のマイグレーションを防止するため、銀とパラジウムとの合金を導電性金属粉とする導電性材料が市販されているが、やはり極めて高価であるという問題点がある。
【０００５】
一方、銅は安価であり、マイグレーションが比較的生じにくいが、導電性ペーストを加熱する際、空気及び結合剤中の酸素により銅粒子表面に酸化膜を形成して導電性を悪化させるという問題点がある。このため、導体の表面に防湿塗料を塗布したり、導電性材料に腐食、酸化防止剤を添加するなどの方策が検討されているが、十分な効果が得られるものではなかった。
【０００６】
銅の耐酸化性と銀の耐マイグレーション性を改善するため、銀めっき銅粉を使用する方法が特開昭５６－８８９２号公報に示されるが、この方法では銀粉に比較して導電性が悪く、銀粉の一部を銅粉に置き換えただけにすぎない。また特開平３－２４７７０２号公報、特開平４－２６８３８１号公報等に提案されているように、銅の表面に銀の粒子をアトマイズ法で作製する方法があるが、この方法では工程が複雑であるためコスト高となり、ま

た得られた粉体は略球形粒子であるため偏平状や樹枝状の粉体に比べて粉体同士の接触面積が小さく、高抵抗になるという問題点がある。
またはんだペーストに関しては、加熱処理温度の低温化と鉛レスという緊急かつ重大な要求があるにもかかわらず、融点や作業性の点で十分な鉛レスはんだはまだ得られてはいない。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
請求項１記載の発明は、高導電性で、導電性と耐マイグレーション性に優れる導電性ペーストを提供するものである。
請求項２記載の発明は、請求項１記載の発明に加えて、特に耐マイグレーション性に優れた導電性ペーストを提供するものである。
請求項３記載の発明は、請求項１記載の発明に加えて、特に導電性と耐マイグレーション性に優れた導電性ペーストを提供するものである。
請求項４記載の発明は、請求項１記載の発明に加えて、特に導電性に優れた導電性ペーストを提供するものである。
請求項５及び６記載の発明は、安価で、かつ高導電性で、耐マイグレーション性に優れる導電性ペーストの製造法を提供するものである。
請求項７記載の発明は、鉛レス、はんだ代替材として電子部品を接着（接続）できる電気回路装置を提供するものである。請求項８記載の発明は、鉛レス、はんだ代替材として電子部品を接着（接続）できる電気回路装置の製造法を提供するものである。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本発明は、偏平状非貴金属粉の表面の一部を露出させて全表面積の５０％以上が、該偏平状非貴金属粉に対して２～３０重量％の貴金属で被覆され、かつ表面貴金属層と非貴金属層との間に貴金属と非貴金属とが混在する層を介在した導電性金属複合粉及び結合剤を含有してなる導電性ペーストであって、貴金属と非貴金属とが混在する層が、表面貴金属層の厚さの１／２～１／５０である導電性ペーストに関する。
また、本発明は、この導電性ペーストにおいて、導電性金属複合粉における貴金属と非貴金属とが混在する層が、貴金属が８０～２０原子数％に対し非貴金属が２０～８０原子数％である導電性ペーストに関する。
また、本発明は、この導電性ペーストにおいて、導電性金属複合粉におけ表面貴金属層の厚さが、０．０１～０．２μｍである導電性ペーストに関する。
また、本発明は、この導電性ペーストの導電性金属複合粉における長径／厚さが、２～３０である導電性ペーストに関する。
また、本発明は、非貴金属粉の表面の一部を露出させて全表面積の５０％以上に、該非貴金属粉に対して２～３０重量％の貴金属を被覆した後、機械的エネルギーを加えて、偏平状への変形及び表面貴金属層と非貴金属層との間に、貴金属と非貴金属とが混在する層の形成を同時に行った後、結合剤を加えて均一に混合することを特徴とする導電性ペーストの製造法に関する。
また、本発明は、非貴金属粉及び貴金属粉の混合粉体に機械的エネルギーを加えて、該混合粉体を偏平状に変形しながら該非貴金属粉の表面の一部を露出させて全表面積の５０％以上に、該非貴金属粉に対して２～３０重量％の貴金属を被覆し、かつ表面貴金属層と非貴金属層との間に、貴金属と非貴金属とが混在する層の形成を行った後、結合剤を加えて均一に混合することを特徴とする導電性ペーストの製造法に関する。
また、本発明は、絶縁基材上に上記の導電性ペーストにより配線導体が形成され、その上面に電子部品が搭載された電気回路装置に関する。
さらに、本発明は、絶縁基材上に上記の導電性ペーストを塗布、印刷又はポッティングして配線導体を形成し、次いで配線導体の上面に、電子部品を搭載することを特徴とする電気回路装置の製造法に関する。
【０００９】

【発明の実施の形態】
本発明における偏平状とは、球状、塊状等の立体形状のものを一方向に押し潰した形状のものであり、例えば一般的にフレーク状と称するものもこれに含まれる。
【００１０】
本発明において用いられる非貴金属粉としては、低価格という観点から、導電性を有する非貴金属で、例えば銅、銅合金、ニッケル等が用いられる。また非貴金属粉の表面に被覆される貴金属は、耐酸化性と高導電性という観点から、金、銀、白金等の貴金属を用いることが好ましい。
【００１１】
非貴金属粉への表面に貴金属を被覆する方法については特に制限はなく、めっき法、蒸着法、機械的エネルギーで被覆するメカノフュージョン法等の方法で行うことが好ましい。また、微細、例えば２μｍ以下の貴金属粉と比較的粒径の大きな、例えば５μｍ以上の非貴金属粉の混合粉をボールミル、メカニカルアロイング装置等で混合することによっても非貴金属粉への表面に貴金属を被覆することができる。偏平状非貴金属粉が貴金属により被覆される面積（以下、単に被覆面積という）は偏平状非貴金属粉の全表面積に対して５０％以上であり、また、この被覆に使用される貴金属の量（以下、単に被覆量という）は、偏平状非貴金属粉に対して２～３０重量％であることが必要である。被覆面積が５０％未満又は被覆量が２重量％未満であると、導電性ペーストにして基板などに塗布して加熱処理したとき下地の偏平状非貴金属粉が酸化して導電性が悪くなる。また被覆量が３０重量％を超えると耐マイグレーション性が悪くなる。
被覆面積は、次のようにして決定される。すなわち、無作為に導電性金属複合粉の粒子を５個以上取り出し、オージェ分光分析装置で貴金属及び非貴金属を定量分析し、貴金属の占める割合を算出し、その平均値を求め、この平均値を被覆面積とする。
また、非貴金属と貴金属との割合は、例えば導電性金属複合粉を１ｇ取り出し、これを硝酸で溶解し、この溶解液を化学定量分析、原子吸光分析装置等を用いて測定する。
上記の被覆面積は５０％以上とされるが、非貴金属粉の粒子に局部電池が形成され貴金属の溶出が抑制できる点で非貴金属粉の表面の一部が露出することが必要とされる。特に貴金属が銀である場合、銅、ニッケル等の非貴金属粉を組み合わせて用いることにより、銀のマイグレーション性が改善され優れた効果を示すので好ましい。また被覆量は７～２５重量％が好ましく、１５～２０重量％であればさらに好ましい。
【００１２】
本発明でいう貴金属と非貴金属とが混在する層とは、被覆層を形成するのに使用される貴金属と基材層の非貴金属成分の両者が混合された状態にあり、本発明では貴金属と非貴金属が混在する層の厚さが、表面貴金属層の厚さに対して１／２～１／５０の場合に優れた導電性と耐マイグレーション性を示す。貴金属と非貴金属が混在する層の厚さが表面貴金属層の厚さの１／２を超えるか又は１／５０未満の場合は導電性が著しく悪化する傾向がある。貴金属と非貴金属が混在する層の厚さは、表面貴金属層の厚さに対して１／２～１／４０であることがより好ましく、１／２～１／３０であることがさらに好ましい。
表面貴金属層の厚さ及び貴金属と非貴金属とが混在する層の厚さは、それぞれ無作為に導電性金属複合粉の粒子を５個以上取り出し、イオンスパッタリングで表面を削っていくと同時に元素定量分析するオージェ分光分析装置などを用いて１個の粒子について３点以上測定し、それぞれの厚さについての平均値を求め、この平均値をそれぞれの厚さと決定する。
【００１３】
本発明で用いられる導電性金属複合粉の貴金属と非貴金属とが混在する層は、貴金属８０～２０原子数％に対し非貴金属２０～８０原子数％を含むものであることが、優れた導電性と耐マイグレーション性を示す点で好ましい。
また、本発明で用いられる導電性金属複合粉は、ペースト化し、さらにスクリーン印刷して使用する場合、表面貴金属層の厚さが、０．０１～０．２μｍであることが、導電性と耐マイグレーション性に優れるので好ましい。厚さが０．０１μｍ未満であると導電性が

悪くなる傾向があり、厚さが０．２μｍを超えると耐マイグレーション性が悪くなる傾向がある。

【００１４】

本発明で用いられる導電性金属複合粉において、偏平状非貴金属粉の長径／厚さが、２～３０であることが、優れた導電性と耐酸化性を示す点で好ましく、５～２０であることがより好ましく、７～１５であることがさらに好ましい。偏平状非貴金属粉の長径／厚さが２未満であると粉同士の接触がほとんど点接触となるため高抵抗となる傾向があり、３０を超えると貴金属を３０重量％被覆しても全表面積の５０％以上が被覆されたものを作製することが困難となり、導電性ペーストを基板などに塗布して加熱処理したとき、下地の非貴金属粉が酸化し導電性が悪化する傾向がある。

なお、長径については絶対値で１００μｍ以下が好ましく、５０μｍ以下であることがより好ましく、３０μｍ以下であることがさらに好ましい。導電性金属複合粉の長径／厚さは、走査型電子顕微鏡を用いて導電性金属複合粉のＳＥＭ写真をとり、この中から無作為に導電性金属複合粉の粒子を３０個以上選び、それの長径／厚さを測定し、その平均値を求め、この平均値を導電性金属複合粉の長径／厚さとする。

【００１５】

導電性金属複合粉の製造法について、基材となる非貴金属粉の平均粒径や形状については特に制限はない。また貴金属の被覆方法についても既述したように特に制限はないが、コストと特性のバランスの点から、レーザー法、沈降法等の一般的な粒度分布測定法で求めた平均粒径が１～３０μｍ以下の銅粉に銀をめっき又は蒸着する方法が好ましい。

【００１６】

導電性金属複合粉は、非貴金属粉の表面に貴金属を被覆した後、メカニカルアロイング装置、乾式ボールミリング装置、ロール等による圧縮装置又は高速で固い物質に粉体を吹き付ける装置等を用いて機械的エネルギーを加えるか、非貴金属粉及び貴金属粉の混合粉体に上記に示すような機械的エネルギーを加えることにより製造することができる。

貴金属で表面が被覆された非貴金属粉に機械的エネルギーを加えるか、非貴金属粉及び貴金属粉の混合粉体に上記に示すような機械的エネルギーを加えることにより、貴金属中又は表面貴金属層と非貴金属層との間に存在したボイド（空隙）がなくなり、これによって被覆される貴金属層が緻密化され、その導電性が高められる。また、このとき、表面貴金属層と非貴金属層との間に貴金属と非貴金属とが混在する薄い領域が形成され、これにより表面貴金属層と非貴金属層間の接触抵抗を小さくすることができる。

【００１７】

本発明になる導電性ペーストは、導電性金属複合粉に、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、アクリル樹脂等の有機結合剤又はガラスフリットなどの無機結合剤を加え、さらに必要に応じて、イミダゾール、アミン類等の硬化促進剤及びブチルセロソルブ、テルピネオール、エチレンカルビトール、カルビトールアセテート等の溶剤を加えて、らいかい機、ロール、ニーダ等で均一に混合して得られる。結合剤の含有量は、導電性ペーストに対して５～３０重量％が好ましく、８～１６重量％であればさらに好ましい。硬化促進剤及び溶剤は必要に応じて添加されるが、もし添加する場合その含有量は、それぞれ硬化促進剤は導電性ペーストに対して０．０１～１重量％が好ましく、０．０２～０．０５重量％であることがさらに好ましい。また溶剤は導電性ペーストに対して３～５０重量％が好ましく、１０～３０重量％であることがさらに好ましい。

【００１８】

本発明で用いられる絶縁基材としては、各種基板、各種フィルム等が用いられ、このうち各種基板としては、紙フェノール基板、ガラスエポキシ基板、ホウロウ基板、セラミック基板等が挙げられ、また各種フィルムとしては、ポリエチレン、ポリカーボネート、塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリイミド等フレキシブルな樹脂製のフィルムが

挙げられる。また配線導体の上面に搭載される電子部品としては、抵抗素子、チップ抵抗、チップコンデンサ等が挙げられる。
なお本発明においては、上記の絶縁基材の表面やスルホールに、予め、めつき、印刷、蒸着、エッチング等の方法で導体や抵抗の一部を形成したものを用いても差し支えない。
【００１９】
本発明になる導電性ペーストは、配線導体の他にスルーホール導通用、電極形成用、ジャンパ線用、ＥＭＩシールド用等の形成に用いることができ、また上記の電子部品と絶縁基材を接続する導電性接着剤、鉛レスはんだ代替材としても使用できる。
【００２０】
【実施例】
以下本発明の実施例を説明する。
実施例１
平均粒径が５μｍの球形銅粉（日本アトマイズ加工（株）製、商品名ＳＦ－Ｃｕ）を酸性クリーナ（日本マクダーミッド（株）製、商品名Ｌ－５Ｂ）で脱指、水洗し、水１リットルあたりＡｇＣＮを２０ｇ及びＮａＣＮを１０ｇ含むめっき浴で球形銅粉に対して銀の量が２０重量％になるように置換めっきを行い、水洗、乾燥して銀めっき銅粉を得た。
【００２１】
次に、この銀めっき銅粉をＭＡ（メカニカルアロイング）装置に投入して以下の条件で変形処理した。本装置はスクリューの回転でボールを運動させる方式であり、ボール及び被処理粉体を投入する容器の有効容積は１．１リットルである。本装置に４ｋｇのジルコニアボール（直径１０ｍｍ）と２００ｇの銀めっき銅粉を投入し、スクリューの回転数９０ｒｐｍ及び容器内圧力2×10^{-5}ｔｏｒｒの条件で２時間回転して導電性金属複合粉（偏平状銀めっき銅粉）を得た。
【００２２】
次いで走査型電子顕微鏡を用いて上記で得た導電性金属複合粉のＳＥＭ写真をとり、該導電性金属複合粉の粒子を３０個選び、長径／厚さを測定したところ２～１５の範囲で平均が６であった。なお長径は、２～３０μｍの範囲で平均が１５μｍであった。
また無作為に導電性金属複合粉の粒子を５個取り出し、走査型オージェ電子分光分析装置で貴金属及び非貴金属を定量分析して銀被覆面積について調べたところ、全表面積に対して４５～８５％の範囲で平均が７０％であった。
さらに無作為に導電性金属複合粉の粒子を５個取り出し、イオンスパッタリングで表面を削っていくと同時に元素定量分析する走査型オージェ電子分光分析装置で１個の粒子につき３点測定したところ、銀層の厚さは０．０２～０．１５μｍの範囲で平均が０．０４５μｍ及び貴金属（銀）の割合が８０～２０原子数％である貴金属と非貴金属（銅）とが混在する層の厚さは０．００１～０．０５μｍの範囲で平均が０．０１μｍであり、表面貴金属層の厚さの１／２０～１／２の範囲で平均が１／４．５であった。
以下の実施例及び比較例においても上記と同様の方法で測定した。
【００２３】
次に上記の導電性金属複合粉１００重量部に対し、ノボラツク型フェノール樹脂（群栄化学工業（株）製、商品名ＰＳ－２６０７）１５重量部及び溶剤としてブチルセロソルブ１５重量部を加えて均一に混合して導電性ペーストを得た。
【００２４】
次いで導電性ペーストを厚さが１．６ｍｍの紙フェノール銅張積層板（日立化成工業（株）製、商品名ＭＣＬ－４３７Ｆ）の銅箔を除去した積層板の上面に２００メッシュのスクリーンを通して幅０．４ｍｍ及び長さ１００ｍｍのテストパターンを印刷し、大気中で１５０℃で３０分の条件で加熱処理して配線導体を得た。得られた配線導体における導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均７５μΩＣｍであり、後述する銀ペーストと比べて遜色のない導電性を示した。
【００２５】
一方上記とは別に導電性ペーストをガラス板上に幅２ｍｍの電極を互いに２ｍｍ間隔とな

るように上記と同様の方法で印刷し、大気中で１５０℃で３０分の条件で加熱処理して硬化させて電極を得た。次いで電極間に幅２ｍｍに切断したろ紙を配置し、イオン交換水０．５ｃｃをろ紙上に滴下して電極間に２０Ｖの直流電圧を印加し、経過時間と電極間漏洩電流を測定することによって耐マイグレーション性を評価した。その結果、２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均８０分であり、耐マイグレーション性に優れていた。

上記における比抵抗の測定及び耐マイグレーション性の評価については５個の試料の平均値を求めた。以下の実施例及び比較例についても同じである。

【００２６】

比較例１

実施例１で得た球形銀めっき銅粉を用い、偏平状への変形を省略した以外は実施例１と同様の工程を経て導電性ペーストを得た。球形銀めっき銅粉の長径／厚さは１、銀被覆面積は全表面積に対して全て９５％以上、銀層の厚さは０．１～０．１５μｍの範囲で平均が０．１２μｍ及び貴金属（銀）の割合が８０～２０原子数％である貴金属と非貴金属（銅）とが混在する層は明確に検知出来なかった。以下実施例１と同様の方法で特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均１２００μΩＣｍと極めて高く、２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均１０分と短く、耐マイグレーション性に劣っていた。

【００２７】

比較例２

平均粒径が５μｍの球形銅粉（日本アトマイズ加工（株）製、商品名ＳＦ－Ｃｕ）をあらかじめ長径／厚さが６になるように実施例１と同様の方法で変形し、しかる後実施例１と同様のめっき法で２０重量％の銀を被覆した。この銀めっき銅粉の銀被覆面積は全表面積に対して全て８５％以上、銀層の厚さは０．０３～０．２μｍの範囲で平均が０．０８μｍ、貴金属（銀）の割合が８０～２０原子数％である貴金属と非貴金属（銅）とが混在する層は明確に検知出来なかった。以下実施例１と同様の工程を経て導電性ペーストを作製して特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は８００μΩＣｍと高く、２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は１０分と短く、耐マイグレーション性に劣っていた。

【００２８】

比較例３

実施例１で用いた導電性金属複合粉に代えて長径／厚さが平均３０の銀粉（徳力化学研究所製、商品名ＴＣＧ－１）を用いた以外は実施例１と同様の工程を経て導電性ペーストを作製して特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均８０μΩＣｍであったが、２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均３０秒と極めて短く、耐マイグレーション性に劣っていた。

【００２９】

比較例４

市販のＥＭＩシールド用銅ペーストを用いて実施例１と同様の特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均５００μΩＣｍと高く、２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均４５分であった。

【００３０】

実施例２

平均粒径が６μｍの球形銅粉（日本アトマイズ加工（株）製、商品名ＳＦ－Ｃｕ）に実施例１と同様のめっき法で３０重量％の銀を被覆して銀めっき銅粉を得、その後のＭＡ装置での処理時間を１時間とした以外は実施例１と同様の工程を経て導電性金属複合粉を得た。得られた導電性金属複合粉の粒子の長径は３～１５μｍの範囲で平均が７μｍであり、また長径／厚さは２～９の範囲で平均が２．５、銀被覆面積は全表面積に対して７５～１００％の範囲で平均が９５％、銀層の厚さは０．０５～０．２μｍの範囲で平均が０．１μｍ及び貴金属（銀）の割合が８０～２０原子数％である貴金属と非貴金属（銅）とが混

在する層の厚さは０．００１～０．０１μｍの範囲で平均が０．００６μｍであり、表面貴金属層の厚さの１／５０～１／８の範囲で平均が１／１６．７であった。以下実施例１と同様の工程を経て導電性ペーストを作製して特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均８０μΩＣｍ及び２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均４０分であった。

【００３１】

実施例３

平均粒径が６μｍの球形銅粉（日本アトマイズ加工（株）製、商品名ＳＦ－Ｃｕ）に実施例１と同様のめっき法で１０重量％の銀を被覆した以外は実施例１と同様の工程を経て導電性金属複合粉を得た。得られた導電性金属複合粉の粒子の長径は２～３０μｍの範囲で平均が１５μｍであり、また長径／厚さは２～１５の範囲で平均が６、銀被覆面積は全表面積に対して３０～７０％の範囲で平均が５１％、銀層の厚さは０．０１～０．０３μｍの範囲で平均が０．０２μｍ及び貴金属（銀）の割合が８０～２０原子数％である貴金属と非貴金属（銅）とが混在する層の厚さは０．００１～０．０２μｍの範囲で平均が０．０１μｍであり、表面貴金属層の厚さの１／１０～２／３の範囲で平均が１／２であった。以下実施例１と同様の工程を経て導電性ペーストを作製して特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均１３５μΩＣｍ及び２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均６０分であった。

【００３２】

実施例４

平均粒径が６μｍの球形銅粉（日本アトマイズ加工（株）製、商品名ＳＦ－Ｃｕ）に実施例１と同様のめっき法で２重量％の銀を被覆して銀めっき銅粉を得、その後のＭＡ装置での処理時間を１時間とした以外は実施例１と同様の工程を経て導電性金属複合粉を得た。得られた導電性金属複合粉の粒子の長径は２～２０μｍの範囲で平均が９μｍであり、また長径／厚さは２～１３の範囲で平均が４、銀被覆面積は全表面積に対して１５～７０％の範囲で平均が５５％、銀層の厚さは０．０００１～０．０２μｍの範囲で平均が０．０１μｍ及び貴金属（銀）の割合が８０～２０原子数％である貴金属と非貴金属（銅）とが混在する層の厚さは０．０００１～０．００３μｍの範囲で平均が０．００２μｍであり、表面貴金属層の厚さの１／１５～１の範囲で平均が１／５であった。以下実施例１と同様の工程を経て導電性ペーストを作製して特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均１１０μΩＣｍ及び２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均１００分であった。

【００３３】

比較例５

平均粒径が６μｍの球形銅粉（日本アトマイズ加工（株）製、商品名ＳＦ－Ｃｕ）に実施例１と同様のめっき法で１．５重量％の銀を被覆した以外は実施例１と同様の工程を経て導電性金属複合粉を得た。得られた導電性金属複合粉の粒子の長径は２～３０μｍの範囲で平均が１５μｍであり、また長径／厚さは４～１８の範囲で平均が６、銀被覆面積は全表面積に対して５～３５％の範囲で平均が２０％、銀層の厚さは０．０００００５～０．００５μｍの範囲で平均が０．００３μｍ及び貴金属（銀）の割合が８０～２０原子数％である貴金属と非貴金属（銅）とが混在する層の厚さは０．０００００５～０．００５μｍの範囲で平均が０．００３μｍであり、表面貴金属層の厚さの１／２～１の範囲で平均が４／５であった。以下実施例１と同様の工程を経て導電性ペーストを作製して特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均４５０μΩＣｍと高く、２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均９０分であった。

【００３４】

比較例６

平均粒径が６μｍの球形銅粉（日本アトマイズ加工（株）製、商品名ＳＦ－Ｃｕ）に実施例１と同様のめっき法で３５重量％の銀を被覆した以外は実施例１と同様の工程を経て導電性金属複合粉を得た。得られた導電性金属複合粉の粒子の長径は２～２５μｍの範囲で

平均が１０μｍであり、また長径／厚さは３～２０の範囲で平均が５、銀被覆面積は全表面積に対して６５～９５％の範囲で平均が８０％、銀層の厚さは０．０３～０．２μｍの範囲で平均が０．０６μｍ及び貴金属（銀）の割合が８０～２０原子数％である貴金属と非貴金属（銅）とが混在する層の厚さは０．０００１～０．００３μｍの範囲で平均が０．００１μｍであり、表面貴金属層の厚さの１／５００～１／５０の範囲で平均が１／６０であった。以下実施例１と同様の工程を経て導電性ペーストを作製して特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均１３０μΩＣｍ及び２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均１０分と短く耐マイグレーション性に劣っていた。

【００３５】

実施例５

実施例２で得た銀めっき銅粉（銀被覆量３０重量％）を２本のロール間で圧縮して粒子の長径が５～５５μｍの範囲で平均が３０μｍであり、また長径／厚さは１５～５０の範囲で平均が２７の導電性金属複合粉を得た。得られた導電性金属複合粉の銀被覆面積は全表面積に対して３５～８０％の範囲で平均が５０％、銀層の厚さは０．００２～０．０２μｍの範囲で平均が０．０１２５μｍ及び貴金属（銀）の割合が８０～２０原子数％である貴金属と非貴金属（銅）とが混在する層の厚さは０．０００１～０．０００５μｍの範囲で平均が０．０００２５μｍであり、表面貴金属層の厚さの１／２０～１／１００の範囲で平均が１／５０であった。以下実施例１と同様の工程を経て導電性ペーストを作製して特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均１１５μΩＣｍ及び２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均５０分であった。

【００３６】

実施例６

平均粒径が５μｍの球形銅粉（日本アトマイズ加工（株）製、商品名ＳＦ－Ｃｕ）を蒸着装置内の皿状容器に保持し、皿状容器を回転させながら銀の量が２０重量％になるように銀の蒸着を行い銀蒸着銅粉を得た。

次にこの銀蒸着銅粉を実施例１と同様の工程を経て導電性金属複合粉を得た。得られた導電性金属複合粉の粒子の長径は３～１５μｍの範囲で平均が７μｍであり、また長径／厚さは２～１５の範囲で平均が６、銀被覆面積は全表面積に対して７５～１００％の範囲で平均が９０％、銀層の厚さは０．０２～０．１８μｍの範囲で平均が０．０４μｍ及び貴金属（銀）の割合が８０～２０原子数％である貴金属と非貴金属（銅）とが混在する層の厚さは０．００１～０．０５μｍの範囲で平均が０．０１５μｍであり、表面貴金属層の厚さの１／２０～４／５の範囲で平均が１／２．７であった。以下実施例１と同様の工程を経て導電性ペーストを作製して特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均５５μΩＣｍ及び２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均９０分であった。

【００３７】

実施例７

ビスフェノールＡ型液状エポキシ樹脂（油化シェル（株）製、商品名エピコート８２８）１００重量部及びノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂（日立化成工業（株）製、商品名ＨＰ－６０７Ｎ）５５．８重量部を１１０℃で加熱混合して無溶剤の混合樹脂を得た。

次に実施例１で得た導電性金属複合粉１００重量部に対し、上記で得た無溶剤の混合樹脂８重量部及び硬化促進剤としてベンジルジメチルアミン０．０４重量部を加えて均一に混合して導電性ペーストを得た。以下実施例１と同様の方法で特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均８５μΩＣｍ及び２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均８０分であった。

【００３８】

実施例８

平均粒径が６μｍの球形銅粉（日本アトマイズ加工（株）製、商品名ＳＦ－Ｃｕ）８０重量部（１６０ｇ）及び平均粒径が１μｍの微細球形銀粉（日本アトマイズ加工（株）製、

微粉）２０重量部（４０ｇ）をＭＡ装置に投入し、以下実施例１と同様の工程を経て銀被覆量が２０重量％の導電性金属複合粉を得た。得られた導電性金属複合粉の粒子の長径は２～３０μｍの範囲で平均が１５μｍであり、また長径／厚さは２～１５の範囲で平均が６、銀被覆面積は全表面積に対して４０～６５％の範囲で平均が５５％、銀層の厚さは０．００５～０．１μｍの範囲で平均が０．０３μｍ及び貴金属（銀）の割合が８０～２０原子数％である貴金属と非貴金属（銅）とが混在する層の厚さは０．００３～０．０５μｍの範囲で平均が０．０１μｍであり、表面貴金属層の厚さの１／１０～１／２の範囲で平均が１／５であった。以下実施例１と同様の工程を経て導電性ペーストを作製して特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均１４０μΩＣｍ及び２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均４０分であった。

【００３９】

実施例９

平均粒径が２．０μｍの微細球形銅粉（日本アトマイズ加工（株）製、試作品）８０重量部（１６０ｇ）及び実施例８で用いた微細球形銀粉２０重量部（４０ｇ）を配合し、以下直径が５ｍｍのジルコニアボールを用いた以外は実施例１と同様の工程を経て銀被覆量が２０重量％の導電性金属複合粉を得た。得られた導電性金属複合粉の粒子の長径は５～２０μｍの範囲で平均が１０μｍであり、また長径／厚さは２～２０の範囲で平均が５、銀被覆面積は全表面積に対して４０～６０％の範囲で平均が５２％、銀層の厚さは０．００５～０．０７μｍの範囲で平均が０．０３μｍ及び貴金属（銀）の割合が８０～２０原子数％である貴金属と非貴金属（銅）とが混在する層の厚さは０．０１～０．０５μｍの範囲で平均が０．０１５μｍであり、表面貴金属層の厚さの１／７～２／３の範囲で平均が１／２であった。以下実施例１と同様の工程を経て導電性ペーストを作製して特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均１３０μΩＣｍ及び２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均３０分であった。

【００４０】

実施例１０

実施例８で得た導電性金属複合粉５０重量％及び比較例３で用いた銀粉５０重量％をＶ型混合機で均一に混合した混合粉体１００重量部に対し、ノボラック型フェノール樹脂（群栄化学工業（株）製、商品名ＰＳ－２６０７）１２重量部、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、商品名エピコート８２８）２重量部及び溶剤としてブチルセロソルブ１５重量部を加えて均一に混合して導電性ペーストを作製して特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均７０μΩＣｍ及び２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均１５分であった。

【００４１】

実施例１１

平均粒径が２５μｍの球形銅粉（日本アトマイズ加工（株）製、商品名ＳＦ－Ｃｕから分級して得た）５０重量部（１００ｇ）及び実施例８で用いた微細球形銀粉５０重量部（１００ｇ）を配合した以外は、実施例１と同様の工程を経て銀被覆量が３０重量％の導電性金属複合粉を得た。得られた導電性金属複合粉の粒子の長径は２～３０μｍの範囲で平均が１５μｍであり、また長径／厚さは２～１５の範囲で平均が６、銀被覆面積は全表面積に対して４５～７５％の範囲で平均が６５％、銀層の厚さは０．０１～０．２μｍの範囲で平均が０．０５μｍ及び貴金属（銀）の割合が８０～２０原子数％である貴金属と非貴金属（銅）とが混在する層の厚さは０．０１～０．０６μｍの範囲で平均が０．０２μｍであり、表面貴金属層の厚さの１／５～１／２の範囲で平均が１／３であった。以下実施例１と同様の工程を経て導電性ペーストを作製して特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均６０μΩＣｍ及び２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均１０分であった。

【００４２】

実施例１２

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、商品名エピナール８３

４）６０重量部及びビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、商品名エピナール８２８）４０重量部を予め加温溶解させ、次いで室温（２０℃）に冷却した後、２エチル４メチルイミダゾール５重量部、エチルカルビトール２０重量部及びブチルセロソルブ２０重量部を加えて均一に混合して樹脂組成物とした。

【００４３】

平均粒径が７．２μｍの球形銅粉（日本アトマイズ加工（株）製、商品名ＳＦ－Ｃｕ）を希塩酸中に浸漬し、純水で洗浄した後、ＡｇＣＮ８０ｇ／水１ｋｇの混合液中で２５±５℃で２０分間撹拌しながら銀を置換めっきし、水洗、乾燥して銀めっき銅粉を得た。

【００４４】

次いで2リットルボールミル容器内に上記で得た銀めっき銅粉４００ｇと直径が５ｍｍのジルコニアボール３ｋｇを投入し、毎分６０回転の条件で３０分間回転させて該銀めっき銅粉を変形処理して導電性金属複合粉を得た。得られた導電性金属複合粉の粒子の長径は２～２４μｍの範囲で平均が１１．５μｍであり、また長径／厚さは３～１４の範囲で平均が9、銀被覆面積は全表面積に対して６０～８５％の範囲で平均が７５％であった。

この後上記で得た樹脂組成物１４５ｇに上記で得た導電性金属複合粉２１５ｇを加えてらいかい機及び三本ロールで均一に混合分散して導電性ペーストを得た。なお導電性金属複合粉の含有量は、導電性ペーストの固形分に対して６０重量％であった。

【００４５】

次に上記で得た導電性ペーストで、厚さが１．６ｍｍで直径が０．８ｍｍのスルーホールを形成した紙フェノール銅張積層板（日立化成工業（株）製、商品名ＭＣＬ－４３７Ｆ）に図１に示すテストパターンを印刷すると共に、これをスルーホール１に充填したものを大気中で６０℃、３０分間さらに１６０℃、３０分間の条件で加熱処理して配線導体３を得た。なお図１において２は紙フェノール銅張積層板である。

【００４６】

得られた配線導体の抵抗を測定した結果、銅箔の抵抗を除いたスルーホール１の抵抗は５４穴の平均で２２ｍΩ／穴であり、平面に印刷して測定した比抵抗は９５μΩｃｍであった。また、隣り合うスルーホール１間の絶縁抵抗は10^8 Ω以上であった。該配線導体の冷熱衝撃試験を実施した結果、スルーホール１の抵抗は平均で２６．２ｍΩ／穴であった。また該配線導体の湿中負荷試験を実施した結果、スルーホール１間の絶縁抵抗は10^8 Ω以上であった。なお、冷熱衝撃試験は１２５℃、３０分～－６５℃、３０分を１００サイクル行い、湿中負荷試験は４０℃、９０％ＲＨ中、隣り合うライン間に５０Ｖの電圧を印加して２０００時間保持した。さらに耐はんだ試験（２６０℃、１０秒、５回）を行ったが、抵抗変化率は３０％以内であった。

【００４７】

実施例１３

実施例１２で得た銀めっき銅粉２５０ｇと直径が５ｍｍのジルコニアボール５ｋｇを円筒状の2リットル容器内に投入し、振動ミルで１０分間振動させ、該銀めっき銅粉を変形処理して導電性金属複合粉を得た。得られた導電性金属複合粉の粒子の長径は３～２５μｍの範囲で平均が１１．５μｍであり、また長径／厚さは２～１２の範囲で平均が7、銀被覆面積は全表面積に対して６０～８５％の範囲で平均が７０％であった。

この後実施例１２で得た樹脂組成物１４５ｇに上記で得た導電性金属複合粉２４０ｇを加え、以下実施例１２と同様の工程を経て導電性ペーストを得た。なお導電性金属複合粉の含有量は、導電性ペーストの固形分に対して６３重量％であった。

【００４８】

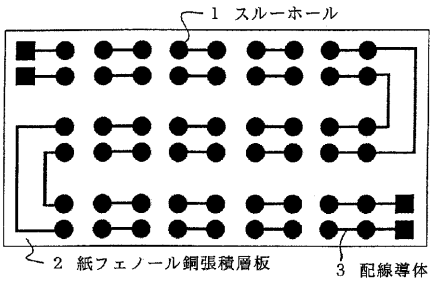
以下実施例１２と同様の工程を経て配線導体を作製して特性を評価した。その結果、スルーホールの抵抗は５４穴の平均で２１．５ｍΩ／穴であり、平面に印刷して測定した比抵抗は１０２μΩｃｍであった。また、隣り合うスルーホール間の絶縁抵抗は10^8 Ω以上であった。該配線導体の冷熱衝撃試験を実施した結果、スルーホールの抵抗は平均で２４．５ｍΩ／穴であり、湿中負荷試験の結果では、スルーホール間の絶縁抵抗は10^8 Ω以上であった。さらに実施例１２と同様の耐はんだ試験を行ったが、抵抗変化率は３０％以

内であった。
【００４９】
比較例７
実施例１２で得た樹脂組成物１４５ｇに実施例１２で得た銀めっき銅粉１９５ｇを加え、以下実施例１２と同様の工程を経て導電性ペーストを得た。なお銀被覆面積は全表面積に対して９３～９９％の範囲で平均が９７％であった。また導電性金属複合粉の含有量は、導電性ペーストの固形分に対して５７重量％であった。
【００５０】
以下実施例１２と同様の工程を経て配線導体を作製して特性を評価した。その結果、スルーホールの抵抗は５４穴の平均で２２８ｍΩ／穴であり、平面に印刷して測定した比抵抗は３５０μΩｃｍであり、隣り合うスルーホール間の絶縁抵抗は10^{8}Ω以上であった。また該配線導体の冷熱衝撃試験を実施した結果、スルーホールの抵抗は平均で２５１ｍΩ／穴であり、湿中負荷試験の結果では、スルーホール間の絶縁抵抗は10^{8}Ω以上であった。さらに実施例１２と同様の耐はんだ試験を行ったところ、抵抗変化率は２００％であった。
【００５１】
実施例１４
実施例１２で得た樹脂組成物１４５ｇに実施例１２で得た導電性金属複合粉１９５ｇを加えてらいかい機及び三本ロールで均一に混合分散して導電性ペーストを得た。なお導電性金属複合粉の含有量は、導電性ペーストの固形分に対して６６．１重量％であった。
次に上記で得た導電性ペーストで、厚さが１．６ｍｍの紙フェノール銅張積層板（日立化成工業（株）製、商品名ＭＣＬ－４３７Ｆ）に図２に示すテストパターンを印刷し、これを大気中で６０℃、３０分間さらに１６０℃、３０分間の条件で加熱処理して配線導体３を形成した電磁波シールド材を得た。得られた電磁波シールド材の抵抗を測定した。その結果、比抵抗は３５μΩＣｍであり、シート抵抗は１３ｍΩ／□であった。また、冷熱試験を１２５℃、３０分～－６５℃、３０分を１００サイクルの条件で行うと共に耐はんだ試験（２６０℃、１０秒、５回）を行ったが、ともに抵抗変化率は１０％以内であった。また、６０℃、９５％相対湿度で１０００時間保持した場合の抵抗変化率も１０％以内であった。
【００５２】
実施例１５
実施例１で得た導電性金属複合粉１００重量部に対し、ビスフェノールＡ型液状エポキシ樹脂（油化シェル（株）製、商品名エピコート８２８）１０重量部、硬化剤としてイミダゾール０．３重量部及び溶剤としてブチルセロソルブ５重量部を加えて均一に混合して導電性ペーストを得た。以下実施例１と同様の方法で特性を評価した。その結果、導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均９０μΩＣｍ及び２００μＡの漏洩電流が流れるまでに要した時間は平均８０分であった。
一方上記とは別に導電性ペーストを厚さが１．６ｍｍの紙フェノール銅張積層板（日立化成工業（株）製、商品名ＭＣＬ－４３７Ｆ）の銅箔を除去した積層板の上面に４×４ｍｍの寸法で、かつ１６０μｍの厚さのテストパターンを印刷し、次いでその上面に寸法が５×５ｍｍのチップコンデンサ（電子部品）を搭載して処理した。圧着後の導電性ペースト硬化物の比抵抗は平均３０μΩＣｍであった。またチップコンデンサの接着強度は、電子部品の接着強度として十分な１．５ｋｇ／１チップであった。
【００５３】
【発明の効果】
請求項１記載の導電性ペーストは、高導電性で、導電性とマイグレーション性に優れる。
請求項２記載の導電性ペーストは、請求項１記載の導電性ペーストの効果を奏し、特に耐マイグレーション性に優れる。
請求項３記載の導電性ペーストは、請求項１記載の導電性ペーストの効果を奏し、特に導電性と耐マイグレーション性に優れる。

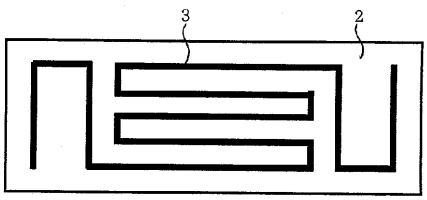
請求項４記載の導電性ペーストは、請求項１記載の導電性ペーストの効果を奏し、特に導電性に優れる。
請求項５記載の方法により、導電性ペーストを安価に製造することができ、得られる導電性ペーストは、高導電性で、耐マイグレーション性に優れる。
請求項６記載の方法により導電性ペーストを安価に製造することができ、得られる導電性ペーストは、高導電性で、耐マイグレーション性に優れる。
請求項７記載の電気回路装置は、鉛レス、はんだ代替材として電子部品との接着性に優れる。
請求項８記載の方法により得られる電気回路装置は、鉛レス、はんだ代替材として電子部品を接着することができる。

【図面の簡単な説明】
【図１】紙フェノール銅張積層板に導電性ペーストを印刷すると共にスルーホールに充填した状態を示す平面図である。
【図２】紙フェノール銅張積層板に導電性ペーストを印刷した電磁波シールド材の平面図である。
【符号の説明】
１　スルーホール
２　紙フェノール銅張積層板
３　配線導体

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　▲くわ▼島　秀次
茨城県日立市鮎川町三丁目３番１号　日立化成工業株式会社　山崎工場内
(72)発明者　和田　弘
茨城県日立市東町四丁目１３番１号　日立化成工業株式会社　茨城研究所内

審査官　小川　進

(56)参考文献　特公平０６－０７２２４２（ＪＰ，Ｂ２）
特開平０８－３３５４０６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01B　1/22
H01B　1/00
H01B 13/00　503
H05K　1/09