

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4662483号
(P4662483)

(45) 発行日 平成23年3月30日 (2011.3.30)

(24) 登録日 平成23年1月14日 (2011.1.14)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 B 5/00 (2006.01)	H O 1 B 5/00 L
H O 1 B 1/00 (2006.01)	H O 1 B 1/00 L
B 2 3 K 35/26 (2006.01)	B 2 3 K 35/26 3 1 O A
B 2 3 K 35/363 (2006.01)	B 2 3 K 35/363 E
C 2 2 C 13/00 (2006.01)	C 2 2 C 13/00

請求項の数 2 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-195086 (P2006-195086)	(73) 特許権者	309002329 旭化成イーマテリアルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(22) 出願日	平成18年7月18日 (2006.7.18)	(74) 代理人	100103436 弁理士 武井 英夫
(65) 公開番号	特開2008-27588 (P2008-27588A)	(74) 代理人	100108693 弁理士 鳴井 義夫
(43) 公開日	平成20年2月7日 (2008.2.7)	(74) 代理人	100151965 弁理士 松井 佳章
審査請求日	平成19年7月30日 (2007.7.30)	(72) 発明者	田中 軌人 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成エレクトロニクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性フィラー、及び中温はんだ材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の金属粒子と第2の金属粒子との混合体からなる導電性フィラーであって、該混合体は示差走査熱量測定(DSC)で発熱ピークとして観測される準安定合金相を110~130に少なくとも1つと、吸熱ピークとして観測される融点を120~140と170~200の2箇所にも少なくとも1つずつ有しており、該混合体を180~200で熱処理することにより、第1の金属粒子と第2の金属粒子を溶融接合させた後の最低融点が160~200にある導電性フィラーであり、該混合体が第1の金属粒子100質量部と第2の金属粒子20~100質量部からなり、該第1の金属粒子は、Ag25~40質量%、Cu5~15質量%、Bi2~8質量%、In2~8質量%、及びSn29~66質量%の組成を有する合金からなり、該第2の金属粒子は、In30~45質量%、Ag5~15質量%、Cu10~20質量%、及びSn20~55質量%の組成を有する合金からなることを特徴とする導電性フィラー。

【請求項2】

請求項1に記載の導電性フィラーを含有することを特徴とするはんだペースト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気・電子機器の接合材料に使用される導電性フィラーに関するものであり、特に鉛フリーのはんだ材料、及び導電性接着剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

はんだは、一般的に金属材料の接合に用いられ、熔融温度域（固相線温度から液相線温度の範囲）が450以下合金材料からなる。従来、電子部品をプリント基板上に実装する場合には、融点183のSn-37Pb共晶はんだが用いられ、リフロー熱処理として200から230程度の温度範囲が主流となっていた。一般に、リフロー熱処理条件は、はんだ合金融点+10~50で設定される。

しかしながら、近年、EUの環境規制（RoHS指令）にあるように、Pbの有害性が問題となり、環境、人体汚染を防止する観点から、はんだの鉛フリー化が急速に進んでいる。このような状況の中で、現在、上記Sn-37Pb共晶はんだの代替としては、融点220程度のSn-3.0Ag-0.5Cuからなる鉛フリーはんだ（特許文献1参照）が用いられ、リフロー熱処理として240から260程度の温度範囲のものが一般的となりつつある。

10

ところで、上述した融点220程度のSn主成分の鉛フリーはんだは、Sn-37Pb共晶はんだと比べ、合金の融点が高いことから、当然、使用時に必要なリフロー熱処理条件もより高温になる。そこで、最近では、電気・電子機器の熱損傷を抑制するため、出来るだけ低温でのはんだ付けが要望されており、従来のSn-37Pb共晶はんだに相当するリフロー熱処理条件と耐熱性能の接合材料が検討されている。

【0003】

鉛フリーはんだ合金の融点を下げる成分としては、Bi、In、Zn等の効果が確認されているが、量比により融点低下が不十分だったり、Biは、合金の基材に対する濡れ性を改善するが、凝固時に偏析し易く、その結晶組織は脆く、延性が悪いので、一定量以上の添加は、機械的強度を著しく損なう（特許文献2、3参照）。Inは、希少資源であり、非常に高価な材料であるため、多量に添加すれば大幅なコスト増となる（特許文献4参照）。Znは、安価で、機械的性質も良好であることから、実用化が期待されるが、非常に活性が高く、反応し易い、酸化し易いといった特性を有しているため、ペースト安定性が悪く、耐食性が低い。また、Cuとの接合では、界面にCu-Sn系の化合物層ではなく、Cu-Zn系の化合物層を形成する。Cu-Zn系の化合物層は、高温や高湿環境下で強度劣化が著しい等の問題がある（特許文献5参照）。

20

本発明者らは、以前Sn-37Pb共晶はんだより低い熱処理温度で接続可能な鉛フリーの導電性材料を提案した（特許文献6、7、8参照）。しかしながら、この導電性材料は加熱処理による接続後に最低融点が300以上に上昇し接続安定性を発現することに特徴を有するものであり、Sn-37Pb共晶はんだ材料と同等のリペア性を有するものではなかった。

30

【0004】

【特許文献1】特開平05-050286号公報

【特許文献2】特開平05-228685号公報

【特許文献3】特開平08-206874号公報

【特許文献4】特開平08-187591号公報

【特許文献5】特開平06-238479号公報

40

【特許文献6】特開2004-223559号公報

【特許文献7】特開2004-363052号公報

【特許文献8】特開2005-005054号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記の事情を鑑みてなされたもので、Sn-37Pb共晶はんだのリフロー熱処理条件よりも低温条件（ピーク温度181以上）で熔融接合でき、Sn-37Pb共晶はんだと同等の耐熱用途（耐熱要求150~160）、リペア温度で使用できる導電性フィラーを提供することを目的とする。また、前記導電性フィラーを用いたはんだペ

50

ーストを提供することも本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を成すに至った。

即ち、本発明の第一は、第1の金属粒子と第2の金属粒子との混合体からなる導電性フィラーであって、該混合体は示差走査熱量測定(DSC)で発熱ピークとして観測される準安定合金相を110~130に少なくとも1つと、吸熱ピークとして観測される融点を120~140と170~200の2箇所にも少なくとも1つずつ有しており、該混合体を180~200で熱処理することにより、第1の金属粒子と第2の金属粒子を溶解接合させた後の最低融点が160~200にある導電性フィラーであり、該混合体が第1の金属粒子100質量部と第2の金属粒子20~100質量部からなり、該第1の金属粒子は、Ag25~40質量%、Cu5~15質量%、Bi2~8質量%、In2~8質量%、及びSn29~66質量%の組成を有する合金からなり、該第2の金属粒子は、In30~45質量%、Ag5~15質量%、Cu10~20質量%、及びSn20~55質量%の組成を有する合金からなることを特徴とする導電性フィラーである。

10

本発明の第二は、上記の導電性フィラーを含有するはんだペーストである。

【発明の効果】

【0007】

本発明の導電性フィラーは、Sn-37Pb共晶はんだのリフロー熱処理条件よりも低温条件(ピーク温度181以上)で溶解接合でき、Sn-37Pb共晶はんだと同等の耐熱用途(耐熱要求150~160)、リペア温度の接合材料として使用できるので、実装時の部品や基材、周辺機器への熱損傷を低減できると共に、製造コスト、環境負荷を低減できるという利点がある。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の導電性フィラーは、第1の金属粒子と第2の金属粒子との混合体からなり、該混合体は、示差走査熱量測定(DSC)で発熱ピークとして観測される準安定合金相を110~130に少なくとも1つと、吸熱ピークとして観測される融点を120~140と170~200の2箇所にも少なくとも1つずつ有しており、該混合体を180~200で熱処理することにより、第1の金属粒子と第2の金属粒子を溶解接合させた後の最低融点が160~200にあることを特徴とするものである。

30

尚、本発明における示差走査熱量測定(DSC)の測定温度範囲は、30~600とし、発熱量又は吸熱量が ± 1.5 J/g以上あるものを測定対象物由来のピークとして定量し、それ未満のピークは、分析精度の観点から除外するものとする。

尚、本発明でいう「融点」とは、融解開始温度のことであり、示差走査熱量測定(DSC)において固相線温度を指す。

【0009】

本発明の導電性フィラーとして好ましい第1の金属粒子と第2の金属粒子との混合体を例示すると、示差走査熱量測定(DSC)で発熱ピークとして観測される準安定合金相を110~130に少なくとも1つと、吸熱ピークで観測される融点を170~200と320~380の2箇所にも少なくとも1つずつ有する第1の金属粒子と、前記発熱ピークを有さず、吸熱ピークで観測される融点を120~140に少なくとも1つ有する第2の金属粒子との混合体が挙げられる。

40

熱処理により、第2の金属粒子の融点以上の熱履歴が与えられると、該第2の金属粒子が溶解し、第1の金属粒子と接合する。これにより、金属粒子間の熱拡散反応が加速的に進み、準安定合金相が消失して、新たな安定合金相が形成される。即ち、DSCで発熱ピークとして観測される準安定合金相の存在が、該熱拡散反応を助長する効果がある。この新たに形成された安定合金相は、融点が160~200なので、熱処理後の最低融点は160~200となる。

【0010】

50

本発明の導電性フィラーに使用される第1の金属粒子は、前述のように示差走査熱量測定(DSC)で発熱ピークとして観測される準安定合金相を110~130に少なくとも1つと、吸熱ピークで観測される融点を170~200と320~380の2箇所に少なくとも1つずつ有する金属粒子が例示される。

このような熱特性を示す金属粒子としては、Ag25~40質量%、Cu5~15質量%、Bi2~8質量%、In2~8質量%、及びSn29~66質量%の組成を有する合金からなる金属粒子が好ましく、Ag30~35質量%、Cu8~12質量%、Bi2~8質量%、In2~8質量%、残部Snの組成を有する合金からなる金属粒子がより好ましい。

第2の金属粒子は、前述のように示差走査熱量測定(DSC)で発熱ピークとして観測される準安定合金相を有さず、吸熱ピークで観測される融点を120~140に少なくとも1つ有する金属粒子が例示される。

【0011】

このような熱特性を示す金属粒子としては、In30~45質量%、Ag5~15質量%、Cu10~20質量%、及びSn20~55質量%の組成を有する合金からなる金属粒子が好ましく、In35~40質量%、Ag8~12質量%、Cu12~18質量%、残部Snの組成を有する合金からなる金属粒子がより好ましい。

第1の金属粒子と第2の金属粒子の混合比は、第1の金属粒子100質量部に対して、第2の金属粒子20~100質量部が好ましい。

上記金属粒子の粒子サイズは、用途に応じて定めることができる。例えば、はんだペースト用途では、印刷性を重視して、平均粒径で2~40 μm の比較的真球度の高い粒子を使うことが好ましい。また、導電性接着剤用途としては、ビア充填では、穴埋め性を重視して、比較的真球度の高い粒子を使うことが好ましく、部品等の表面実装では、接触面積を増やすため、異形粒子を使うことが好ましい。

尚、通常、微細な金属粒子は表面酸化されていることが多い。従って、上述の用途における熱処理による溶融、熱拡散を促進するためには、酸化膜を除去する活性剤を配合すること、または、加圧することの少なくとも片方を行うことが好ましい。

【0012】

本発明の導電性フィラーを構成する第1及び第2の金属粒子の製造方法としては、該金属粒子内に準安定合金相や安定合金相を形成させるために、急冷凝固法である不活性ガスアトマイズ法を採用することが望ましい。ガスアトマイズ法では、通常、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスが使用されるが、本発明に関しては、比重の軽いヘリウムガスを用いることが好ましく、冷却速度は、500~5000 /秒が好ましい。

本発明のはんだペーストは、本発明の導電性フィラー、並びにロジン、溶剤、活性剤、及びチクソ剤等の成分からなるフラックスで構成される。はんだペーストにおける該導電性フィラーの含有率としては、85~95質量%が好ましい。フラックスは、金属粒子からなる導電性フィラーの表面処理に最適であり、該金属粒子の溶融、及び熱拡散を促進する。フラックスとしては、公知の材料が使用できるが、更に有機アミンを酸化膜除去剤として加えるとより効果的である。また、必要に応じて、公知のフラックスに溶剤を加えて粘度を調整して使用しても良い。

【実施例】

【0013】

以下、本発明を実施例、比較例に基づいて更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

尚、示差走査熱量測定は、島津製作所(株)製「DSC-50」を用い、窒素雰囲気下、昇温速度10 /分の条件で、30~600の範囲において行った。

[実施例1~3]

(1)第1の金属粒子の製造

Cu粒子1.0kg(純度99質量%以上)、Sn粒子4.8kg(純度99質量%以

10

20

30

40

50

上)、Ag粒子3.2kg(純度99質量%以上)、Bi粒子0.5kg(純度99質量%以上)、In粒子0.5kg(純度99質量%以上)を黒鉛坩堝に入れ、99体積%以上のヘリウム雰囲気、高周波誘導加熱装置により1400℃まで加熱、融解した。次に、この熔融金属を坩堝の先端より、ヘリウムガス雰囲気の噴霧槽内に導入した後、坩堝先端付近に設けられたガスノズルから、ヘリウムガス(純度99体積%以上、酸素濃度0.1体積%未満、圧力2.5MPa)を噴出してアトマイズを行い、第1の金属粒子を作製した。この時の冷却速度は2600℃/秒とした。

【0014】

得られた第1の金属粒子を走査型電子顕微鏡(日立製作所(株)製:S-2700)で観察したところ球状であった。この金属粒子を気流式分級機(日清エンジニアリング(株)製:TC-15N)を用いて、5μmの設定で分級した後に、そのオーバーカット粉を15μmの設定で、もう一度分級して得られたアンダーカット粉を回収した。この回収された第1の金属粒子の体積平均粒径は4.9μmであった。

このようにして得られた第1の金属粒子を試料とし、示差走査熱量測定を行った。その結果、得られた第1の金属粒子には、196℃、359℃、415℃の吸熱ピークが存在し、複数の融点を有することが確認できた。また、120℃の発熱ピークが存在し、準安定合金相を有することが確認できた。

【0015】

(2)第2の金属粒子の製造

Cu粒子1.5kg(純度99質量%以上)、Sn粒子3.75kg(純度99質量%以上)、Ag粒子1.0kg(純度99質量%以上)、In粒子3.75kg(純度99質量%以上)を黒鉛坩堝に入れ、99体積%以上のヘリウム雰囲気、高周波誘導加熱装置により1400℃まで加熱、融解した。次に、この熔融金属を坩堝の先端より、ヘリウムガス雰囲気の噴霧槽内に導入した後、坩堝先端付近に設けられたガスノズルから、ヘリウムガス(純度99体積%以上、酸素濃度0.1体積%未満、圧力2.5MPa)を噴出してアトマイズを行うことにより、第2の金属粒子を作製した。この時の冷却速度は2600℃/秒とした。

【0016】

得られた第2の金属粒子を走査型電子顕微鏡(日立製作所(株)製:S-2700)で観察したところ球状であった。この金属粒子を気流式分級機(日清エンジニアリング(株)製:TC-15N)を用いて、5μmの設定で分級した後に、そのオーバーカット粉を15μmの設定で、もう一度分級して得られたアンダーカット粉を回収した。この回収された第2の金属粒子の体積平均粒径は5.0μmであった。

このようにして得られた第2の金属粒子を試料とし、示差走査熱量測定を行った。その結果、得られた第2の金属粒子には、136℃に吸熱ピークが存在することが確認できた。また、特徴的な発熱ピークは存在しなかった。

【0017】

(3)金属粒子混合体、はんだペーストの製造

上記第1の金属粒子、第2の金属粒子を重量比100:91で混合した導電性フィラー(平均粒径4.9μm)を試料とし、示差走査熱量測定を行った。この測定により得られたDSCチャートを図1に示す。この図に示すように、134℃、195℃に吸熱ピークが存在することが確認された。134℃吸熱ピークは、融点128℃(融解開始温度:固相線温度)である。また、特徴的に120℃に発熱ピークが存在していた。

次に、該導電性フィラー90.0質量%、ロジン系フラックス6.4質量%、トリエタノールアミン(酸化膜除去剤)1.6質量%、ステアリン酸(活性剤)0.4質量%、及びエチレングリコールモノヘキシルエーテル(溶剤)1.6質量%を混合し、ソルダーソフナー((株)マルコム製:SPS-1)、脱泡混練機(松尾産業(株)製:SNB-350)に順次かけてはんだペーストを作製した。

【0018】

(4)融点、接合強度の確認

10

20

30

40

50

上記はんだペーストをアルミナ基板に載せ、窒素雰囲気にて、ピーク温度181 でリフロー熱処理した。

熱処理装置は、光洋サーモシステム(株)製のメッシュベルト式連続熱処理装置を使用した。温度プロファイルは、全工程が5分で、熱処理開始から1分30秒で108 に達し、その後は徐々に昇温、3分15秒でピーク温度181 に到達後、徐々に温度が低下、熱処理終了時は、146 になる条件を採用した(以下「ピーク181 熱処理」ともいう)。

この熱処理後のはんだペーストを試料とし、示差走査熱量測定を行った。この測定により得られたDSCチャートを図2に示す。この図に示すように、186 、384 に吸熱ピークが存在することが確認された。186 吸熱ピークは、融点164 である。

10

【0019】

また、上記はんだペーストをCu基板に2mm×3.5mmで印刷し、チップを搭載後、窒素雰囲気にて、前記の熱処理方法で、ピーク181 熱処理してサンプルを作製した。印刷パターン形成は、マイクロテック(株)製の印刷機「MT-320TV」を用い、マスクはメタルマスクで、スキージはウレタン製のものを用いた。マスクの開孔は、2mm×3.5mmであり、厚みは100μmである。印刷条件は、印刷速度10mm/秒、印圧0.1MPa、スキージ圧0.2MPa、背圧0.1MPa、アタック角度20°、クリアランス0mm、印刷回数1回とした。また、チップは、2mm×2mmで、厚みが0.5mmのCuチップを用いた。

更に、常温(25)で、前記作製サンプルの剪断方向のチップ接合強度をプッシュ・プルゲージにより、押し速度10mm/minで測定し、単位面積で換算したところ13.7MPaであった。

20

【0020】

次に上記はんだペーストをアルミナ基板に載せ、窒素雰囲気にて、ピーク温度204 でリフロー熱処理した。熱処理装置は、前記同様で、温度プロファイルは、全工程が5分で、熱処理開始から1分30秒で111 に達し、その後は徐々に昇温、3分15秒でピーク温度204 に到達後、徐々に温度が低下、熱処理終了時は、162 になる条件を採用した(以下「ピーク204 熱処理」ともいう)。この温度プロファイルは、一般的なSn-37Pb共晶はんだの接合で使用されるリフロー条件を想定している。

この熱処理後のはんだペーストを試料とし、示差走査熱量測定を行った。その結果、184 、384 に吸熱ピークが存在することが確認された。184 吸熱ピークは、融点164 である。

30

【0021】

また、上記はんだペーストを上記と同じ方法で、Cu基板に2mm×3.5mmで印刷し、チップを搭載後、窒素雰囲気にて、前記熱処理方法で、ピーク204 熱処理してサンプルを作製した。

更に、常温(25)で、前記作製サンプルの剪断方向のチップ接合強度をプッシュ・プルゲージにより、押し速度10mm/minで測定し、単位面積で換算したところ19.4MPaであった。

上記の実施例を実施例3とし、第1の金属粒子、第2の金属粒子の混合比を変えた導電性フィラーを実施例1及び実施例2とし、これらを上記と同じ方法によりペースト化、熱処理した後、示差走査熱量、チップ接合強度を測定した結果を実施例1、2として表1に示す。

40

【0022】

[比較例1~5]

また、表1には、比較例として第1の金属粒子が単独の場合(比較例1)、第2の金属粒子の混合比が上限を超えた場合(比較例2)及び第2の金属粒子が単独の場合(比較例3)、並びに従来のはんだ材料を測定した結果も示す。比較例4は、Sn-37Pb共晶はんだ、比較例5は、Sn-3.0Ag-0.5Cu鉛フリーはんだである。

【表 1】

表 1

	組成 (重量比)		ピーク 181℃熱処理		ピーク 204℃熱処理	
	第 1 の 金属粒子	第 2 の 金属粒子	最低融点 (℃)	接合強度 (MPa)	最低融点 (℃)	接合強度 (MPa)
比較例 1	100	0	176	6.9	174	14.1
実施例 1	100	23	171	9.6	167	14.6
実施例 2	100	46	170	11.2	167	17.4
実施例 3	100	91	164	13.7	164	19.4
比較例 2	100	183	146	11.5	144	19.5
比較例 3	0	100	126	10.3	130	12.6
比較例 4	Sn-37Pb 共晶はんだ		183	1.1	183	19.0
比較例 5	Sn-3.0Ag-0.5Cu 非鉛はんだ		220	0.9	220	3.0

【0023】

表 1 の結果から明らかなように、実施例 3 では、ピーク温度 204℃ 熱処理において、Sn-37Pb 共晶はんだを上回る接合強度を示している。また、実施例 1 及び実施例 2 においても、十分に実用可能なレベルの接合強度である。

また、熱処理後の最低融点に関しては、実施例 1、2、3 では、160℃ 以上となっており、Sn-37Pb 共晶はんだが使用されるような耐熱要求 150~160℃ の表面実装の用途では、問題なく適用できると考えられる。

以上、説明したように本発明の導電性フィラーを用いることで、Sn-37Pb 共晶はんだのリフロー熱処理条件よりも低温条件（ピーク温度 181℃ 以上）で熔融接合でき、Sn-37Pb 共晶はんだと同等の耐熱用途（耐熱要求 150~160℃）で使用できる接合材料を提供することができる。

【産業上の利用可能性】

【0024】

本発明の導電性フィラーは、Sn-37Pb 共晶はんだのリフロー熱処理条件よりも低温条件（ピーク温度 181℃ 以上）で熔融接合でき、かつ同等の耐熱用途（耐熱要求 150~160℃）にて接合材料としての活用が期待できる。

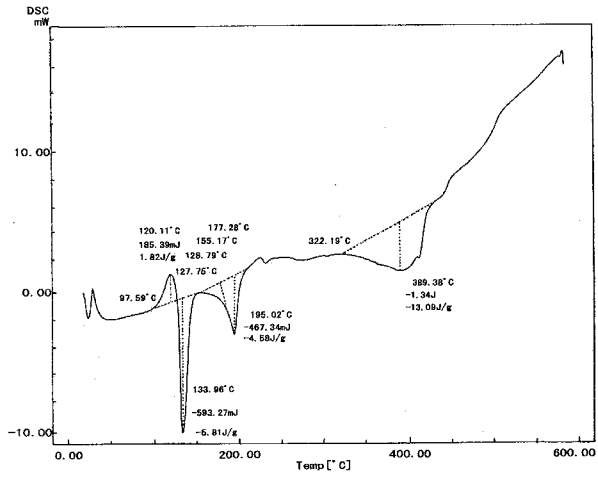
【図面の簡単な説明】

【0025】

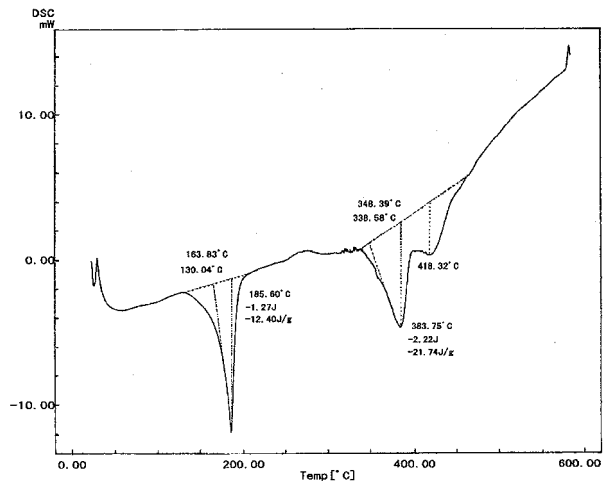
【図 1】実施例 3 で作製した第 1 の金属粒子、第 2 の金属粒子を重量比 100:91 で混合した導電性フィラーを試料とした示差走査熱量測定により得られた DSC チャートである。

【図 2】実施例 3 で作製したはんだペーストを窒素雰囲気にて、ピーク温度 181℃ でリフロー熱処理したものを試料とした示差走査熱量測定により得られた DSC チャートである。

【 1】



【 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 2 F 1/00 (2006.01) B 2 2 F 1/00 Z

(72)発明者 白鳥 剛
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成エレクトロニクス株式会社内

審査官 原 賢一

(56)参考文献 特開2004-009106(JP,A)
特開2004-223559(JP,A)
特開2004-363052(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 B 5 / 0 0 , 1 / 0 0 , 1 / 2 0 - 1 / 2 2
B 2 2 F 1 / 0 0
B 2 3 K 3 5 / 2 6 , 3 5 / 3 6 3
C 2 2 C 1 3 / 0 0