明　細　書

発明の名称 ： 銀被覆樹脂粒子、および、フィラー含有ペースト

技術分野

[0001]　この発明は、銀被覆樹脂粒子、および、フィラー含有ペーストに関するものである。

本願は、２０２４年４月４日に、日本に出願された特願２０２４－０６１０５３号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002]　例えば、鉛はんだ又は非鉛はんだを代替する導電性材料として、樹脂粒子に銀を被覆した銀被覆樹脂粒子と樹脂とを混合した導電性ペーストや導電性フィルム等の導電性接着剤が知られている。導電性接着剤は、例えば、太陽電池パネル、液晶ディスプレイ、タッチパネル等の電子機器を構成する電極や電気配線等の形成材料として用いられている。

また、上述の銀被覆樹脂粒子と樹脂とを混合したペーストやフィルム等においては、熱伝導性にも優れていることから、ＴＩＭ（Thermal Interface Material）材料としても利用されている。

[0003]　上述の銀被覆樹脂粒子として、例えば、特許文献１には、前処理として樹脂粒子にＳｎ（スズ）を用いて触媒化処理を行い、この前処理を施した樹脂粒子に対して、銀の無電解めっきを施すことにより、樹脂粒子と銀被覆層との密着性を高めた銀被覆樹脂粒子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開２０１５－１９９９７０号公報（Ａ）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　ところで、最近では、風力発電、電気自動車、ハイブリッド自動車等を制御するために用いられる大電力制御用のパワーエレクトロニクス用半導体素

子は、動作時の発熱量が多く、かつ、大面積であることから、これを接合する際には、熱サイクル負荷時においても高い接合信頼性を確保する必要がある。

よって、フィラーとして上述の銀被覆樹脂粒子を含有するフィラー含有ペーストにおいては、接合層の熱サイクル信頼性を向上させるために、樹脂粒子と銀被覆層との密着性が特に優れた銀被覆樹脂粒子が求められている。

[0006] 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、樹脂粒子と銀被覆層との密着性に優れ、耐熱サイクル性に優れた銀被覆樹脂粒子、および、この銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含むフィラー含有ペースト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

[0007] 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、めっきの前処理（触媒化処理）として使用したＳｎを多く含有すると、熱サイクル負荷時に銀被覆層が剥離しやすくなるため、Ｓｎの含有量を低減する必要があるとの知見を得た。また、樹脂粒子の表面に酸化チタンを配設することで、樹脂粒子の表面に銀を良好にめっきすることが可能となるとの知見を得た。

[0008] 本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明の態様１の銀被覆樹脂粒子は、樹脂組成物からなる樹脂粒子と、この樹脂粒子の表面に形成された銀被覆層と、を備えた銀被覆樹脂粒子であって、酸化チタンを０．０５質量％以上１２．００質量％以下の範囲内で含むとともに、Ｓｎの含有量が０．２０質量％以下とされていることを特徴としている。

[0009] 本発明の態様１の銀被覆樹脂粒子によれば、酸化チタンを０．０５質量％以上１２．００質量％以下の範囲内で含んでいるので、樹脂粒子の表面に銀を良好にめっきすることが可能となり、触媒化処理におけるＳｎの使用量を低減することができる。そして、Ｓｎの含有量が０．２０質量％以下に制限されているので、熱サイクル負荷時に銀被覆層が剥離することを抑制できる。

よって、樹脂粒子と銀被覆層との密着性に優れ、耐熱サイクル性に優れた

銀被覆樹脂粒子を提供することができる。

[0010] 本発明の態様２の銀被覆樹脂粒子は、本発明の態様１の銀被覆樹脂粒子において、５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）が０．２ＧＰａ以上３．５ＧＰａ以下の範囲内であることを特徴としている。

本発明の態様２の銀被覆樹脂粒子によれば、５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）が０．２ＧＰａ以上３．５ＧＰａ以下の範囲内とされており、フィラー添加による十分な保形性を維持しているとともに、十分に軟らかく容易に変形するため、例えば、この銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有したペーストのペースト硬化物におけるクラックの発生を抑制することができる。

[0011] 本発明の態様３の銀被覆樹脂粒子は、本発明の態様１または態様２の銀被覆樹脂粒子において、前記樹脂組成物が、アクリル樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂から選択される一種または二種以上であることを特徴としている。

本発明の態様３の銀被覆樹脂粒子によれば、前記樹脂組成物が、アクリル樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂から選択される一種または二種以上とされているので、樹脂粒子の柔軟性に優れており、フィラーとして特に適している。

[0012] 本発明の態様４の銀被覆樹脂粒子は、本発明の態様１から態様３のいずれかひとつの銀被覆樹脂粒子において、粒子径が２μｍ以上５０μｍ以下の範囲内であることを特徴としている。

本発明の態様４の銀被覆樹脂粒子によれば、粒子径が２μｍ以上５０μｍ以下の範囲内とされているので、高価な銀の使用量を抑えて低コスト化を図ることができるとともに、微細パターンを形成するペースト等のフィラーとして用いることができる。

[0013] 本発明の態様５のフィラー含有ペーストは、バインダー樹脂と、フィラーとして本発明の態様１から態様３のいずれかひとつの銀被覆樹脂粒子と、を含むことを特徴としている。

本発明の態様５のフィラー含有ペーストによれば、フィラーとして本発明

の態様１から態様４のいずれかひとつの銀被覆樹脂粒子を含んでいるので、このフィラー含有ペーストの硬化物の熱サイクル信頼性を向上することができ、過酷な熱サイクルが負荷される使用用途であっても、導電性接着剤や伝熱材料として安定して使用することができる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、樹脂粒子と銀被覆層との密着性に優れ、耐熱サイクル性に優れた銀被覆樹脂粒子、および、この銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含むフィラー含有ペーストを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態に係る銀被覆樹脂粒子の断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る銀被覆樹脂粒子の製造方法を示すフロー図である。

[図3]本発明の一実施形態に係るペースト硬化物を用いた半導体装置の説明図である。

[図4A]実施例における本発明例１の銀被覆樹脂粒子のＳＥＭ観察結果を示す写真である。

[図4B]実施例における本発明例１の銀被覆樹脂粒子のＳＥＭ観察結果を示す写真である。

[図5]実施例における本発明例６の銀被覆樹脂粒子のＳＥＭ観察結果を示す写真である。

[図6A]実施例における比較例２の銀被覆樹脂粒子のＳＥＭ観察結果を示す写真である。

[図6B]実施例における比較例２の銀被覆樹脂粒子のＳＥＭ観察結果を示す写真である。

[図7]実施例における比較例４の銀被覆樹脂粒子のＳＥＭ観察結果を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明の実施形態である銀被覆樹脂粒子、フィラー含有ペースト

について、添付した図面を参照して説明する。なお、以下に示す各実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0017] 図１に、本発明の一実施形態である銀被覆樹脂粒子１０を示す。本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０は、例えば、図１に示すように、樹脂組成物からなる樹脂粒子１１と、この樹脂粒子１１の表面に形成された銀被覆層１２と、を備えている。

そして、銀被覆樹脂粒子１０は、酸化チタンを０．０５質量％以上１２．００質量％以下の範囲内で含むとともに、Ｓｎの含有量が０．２０質量％以下とされている。

なお、銀被覆樹脂粒子１０は、酸化ケイ素を含有していてもよい。酸化ケイ素の含有量は３．００質量％以下とすることが好ましい。

[0018] ここで、本実施形態においては、銀被覆樹脂粒子１０における酸化チタンの含有量は、銀被覆樹脂粒子１０から測定試料を採取して元素分析を行い、測定されたＴｉ含有量から酸化チタン（TiO_2）として換算することで算出したものである。

また、銀被覆樹脂粒子１０におけるＳｎの含有量は、銀被覆樹脂粒子１０から測定試料を採取して元素分析を行い、測定されたＳｎ量となる。

[0019] また、本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０においては、５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）が０．２ＧＰａ以上３．５ＧＰａ以下の範囲内であることが好ましい。

さらに、本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０においては、粒子径が２μｍ以上５０μｍ以下の範囲内であることが好ましい。

また、本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０においては、樹脂粒子１１を構成する樹脂組成物が、アクリル樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂から選択される一種または二種以上であることが好ましい。

本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０においては、柔軟性が付与されるこ

とにより、膨張、収縮に対する干渉効果が増すため、特に柔軟性に優れたウレタン樹脂、アクリル樹脂を使用することがより好ましい。

[0020] 以下に、本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０において、上述のように規定した理由について説明する。

[0021]（酸化チタン）

本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０においては、酸化チタンを含むことにより、樹脂粒子１１の表面に銀を良好にめっきすることが可能となり、樹脂粒子１１と銀被覆層１２の密着性が向上することになる。また、一部の酸化チタンを樹脂粒子内に内包することにより粒子の強度が向上し、機械的変形や分散時の高シェアに耐えられることが可能となる。

ここで、銀被覆樹脂粒子１０における酸化チタンの含有量が０．０５質量％未満では、樹脂粒子１１と銀被覆層１２の密着性を十分に向上させることができないおそれがあるとともに、銀被覆樹脂粒子の硬度が不足することがある。一方、酸化チタンの含有量が１２．００質量％を超えると、銀被覆樹脂粒子１０の柔軟性が低下してしまうおそれがある。

このため、本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０においては、酸化チタンの含有量を０．０５質量％以上１２．００質量％以下の範囲内に設定している。

[0022] なお、樹脂粒子１１と銀被覆層１２の密着性をさらに向上させるためには、銀被覆樹脂粒子１０における酸化チタンの含有量を１．５０質量％以上とすることが好ましく、３．００質量％以上とすることがより好ましい。

また、銀被覆樹脂粒子１０の柔軟性をさらに確保するためには、銀被覆樹脂粒子１０における酸化チタンの含有量を１０．００質量％以下とすることが好ましく、７．５０質量％以下とすることがより好ましく、５．００質量％以下とすることがさらに好ましい。

[0023]（Ｓｎ含有量）

本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０においては、樹脂粒子１１の表面にめっきをする前処理としてＳｎを用いた触媒化処理を行った場合には、銀被

覆樹脂粒子１０にＳｎが含有されることになる。ここで、Ｓｎの含有量が０．２０質量％を超えると、熱サイクル負荷時に銀被覆層１２が剥離しやすくなるおそれがある。

このため、本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０においては、Ｓｎの含有量を０．２０質量％以下に制限している。

[0024] なお、熱サイクル負荷時に銀被覆層１２が剥離することがさらに確実に抑制するためには、銀被覆樹脂粒子１０におけるＳｎの含有量を０．２０質量％以下とすることが好ましく、０．１０質量％以下とすることがより好ましい。

また、銀被覆樹脂粒子１０におけるＳｎの含有量に特に制限はないが、密着性を確実に向上させるためには、Ｓｎの含有量を０．００質量％以上とすることが好ましく、０．０５質量％以上とすることがより好ましい。

[0025] （５％圧縮弾性率（５％Ｋ値））

本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０において、５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）が３．５ＧＰａ以下である場合には、銀被覆樹脂粒子１０の柔軟性が十分に確保されているので、この銀被覆樹脂粒子１０をフィラーとして含有したペーストのペースト硬化物におけるクラックの発生を抑制することができる。

一方、５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）が０．２ＧＰａ以上である場合には、銀被覆樹脂粒子１０の弾性が確保されており、ペーストの保形性、塗膜強度を維持することができる。

[0026] なお、柔軟性をさらに確保するためには、銀被覆樹脂粒子１０の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）の上限を１．５ＧＰａ以下とすることがより好ましく、０．５ＧＰａ以下とすることがさらに好ましい。

また、ペーストの保形性、塗膜強度を確実に維持するためには、銀被覆樹脂粒子１０の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）の下限を０．３ＧＰａ以上することがより好ましい。

[0027] （粒子径）

本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０において、粒子径が２μｍ以上の場合には、比表面積が必要以上に大きくならず、銀被覆層１２を構成する銀の使用量を抑えることができ、製造コストを低く抑えることが可能となる。一方、本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０において、粒子径が５０μｍ以下の場合には、この銀被覆樹脂粒子１０をフィラーとして含有したペーストを微細なパターンで塗布することができ、高集積度または高精密度の半導体装置等に適用することができる。

[0028] なお、銀被覆層１２を構成する銀の使用量をさらに抑えるためには、銀被覆樹脂粒子１０の粒子径を４μｍ以上とすることがより好ましく、６μｍ以上とすることがさらに好ましい。

また、さらに微細なパターンに対応するためには、銀被覆樹脂粒子１０の粒子径を１５μｍ以下とすることがより好ましく、１０μｍ以下とすることがさらに好ましい。

[0029]（樹脂組成物）

本実施形態において、樹脂粒子１１を構成する樹脂組成物が、アクリル樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂から選択される一種または二種以上である場合には、樹脂粒子１１の柔軟性に優れるとともに、銀被覆層１２を安定して形成することができる。

[0030] 次に、本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０の製造方法の一例について、図２のフロー図を用いて説明する。

[0031]（酸化チタン配設工程Ｓ０１）

まず、樹脂粒子１１の表面に酸化チタンを配設する。酸化チタンを配設する方法としては、樹脂粒子１１の表面にチタネート膜を形成する方法（製法１）、樹脂粒子１１の表面に酸化チタン粒子を物理的に付着させる方法（製法２）等が挙げられる。なお、酸化チタンとともに、微量の酸化ケイ素を配設してもよい。

[0032] 製法１として、例えば樹脂粒子１１を水とエタノールの混合溶剤に分散させ、イソプロポキシチタンを所定量添加するとともに触媒として水等を微量

添加することで、樹脂粒子１１の表面にチタネート膜を形成することができる。

製法２として、例えば、樹脂粒子１１と酸化チタン粒子を所定量混合し、遊星ボールミル等にかけることで、樹脂粒子１１の表面に酸化チタン粒子を付着させることができる。酸化チタン粒子としては、数ｎｍの微細なものから数μｍの大きさのものが使用でき、形状は球状、針状、や数珠状のものを使用することが可能である。樹脂粒子への密着性、均一性を高めるために、無機化合物、有機化合物、樹脂などで表面被覆された酸化チタン粒子を使用することも可能である。

さらに、当該酸化チタンはコア樹脂粒子の合成工程（モノマーの重合工程）の中で、粒子、または無期／有機チタン化合物として添加し、表面のみならず、樹脂粒子に内包させることも可能である。樹脂粒子に内容させることにより、銀被覆樹脂粒子の対変形性を向上させ、銀膜の剥離を防止することが可能となる。

[0033]（触媒化処理工程Ｓ０２）

次に、表面に酸化チタンが配設された樹脂粒子１１に触媒となる錫（２価の錫イオン）を吸着させる。

錫化合物の水溶液に、上述の樹脂粒子１１を添加して攪拌する。ここで、錫化合物としては、例えば、塩化第一錫、フッ化第一錫、臭化第一錫、ヨウ化第一錫等を用いることができる。

[0034]（銀被覆工程Ｓ０３）

次に、樹脂粒子１１の表面に銀を無電解めっきすることで銀被覆層１２を形成する。　無電解めっきによって銀被覆層１２を形成する方法としては、（１）錯化剤、還元剤等を含む水溶液中に、樹脂粒子１１を投入してスラリーを調製し、このスラリーに銀塩水溶液を滴下する方法、（２）錯化剤を含む銀塩水溶液中に、樹脂粒子１１を投入してスラリーを調製し、このスラリーに還元剤水溶液を滴下する方法、（３）錯化剤と還元剤とを含む銀塩水溶液に、樹脂粒子１１を投入してスラリーを調製し、このスラリーに苛性アル

カリ水溶液を滴下する方法が挙げられる。

[0035] 銀塩としては、硝酸銀あるいは銀を硝酸に溶解したもの等を用いることができる。錯化剤としては、アンモニア、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム、ニトロ三酢酸、トリエチレンテトラアンミン六酢酸、チオ硫酸ナトリウム、コハク酸塩、コハク酸イミド、クエン酸塩又はヨウ化物塩等の塩類を用いることができる。還元剤としては、ホルマリン、ブドウ糖、イミダゾール、ロッシェル塩（酒石酸ナトリウムカリウム）、ヒドラジン及びその誘導体、ヒドロキノン、Ｌ－アスコルビン酸又はギ酸等を用いることができる。還元剤としては、ホルムアルデヒドが好ましく、少なくともホルムアルデヒドを含む２種以上の還元剤の混合物がより好ましく、ホルムアルデヒドとブドウ糖を含む還元剤の混合物が最も好ましい。

[0036] なお、触媒化処理工程Ｓ０２によって、樹脂粒子１１の表面に２価の錫イオンが吸着している場合には、錫の２価のイオンが４価のイオンとなって溶解し、２価の電子を放出する。そして、銀のイオンが２価の電子を受け取り、金属の銀として析出することになる。これにより、銀被覆層１２が効率的に形成されることになる。

しかしながら、触媒化処理工程Ｓ０２によってＳｎの含有量が多くなると、熱サイクル負荷時に樹脂粒子１１と銀被覆層１２とが剥離するおそれがある。このため、Ｓｎの含有量を考慮して、触媒化処理工程Ｓ０２の実施状況を検討する必要がある。なお、本実施形態においては、樹脂粒子１１の表面に酸化チタンを配設していることから、触媒化処理工程Ｓ０２によるＳｎの含有量を低減しても、樹脂粒子１１の表面に銀を良好にめっきすることが可能となる。

なお、表面に酸化チタンが形成されると銀の密着性が向上する理由は明確ではないが、銀析出粒子との親和性に優れている点、Ｓｎの吸着効果が向上する点が考えられる。

[0037] 以上のような工程により、本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０が製造されることになる。

[0038] 本実施形態であるフィラー含有ペーストは、バインダー樹脂と、フィラーとして上述の銀被覆樹脂粒子１０と、を含むものとされている。バインダー樹脂は、特に限定されず、例えば、熱可塑性樹脂や、硬化性樹脂組成物などの熱や光によって硬化する組成物などが挙げられる。熱可塑性樹脂としては、スチレン－ブタジエンブロック共重合体、アクリル樹脂、エチレン－酢酸ビニル樹脂、フェノキシ樹脂などが挙げられる。熱硬化性樹脂組成物としては、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂又はそれらの混合物を主成分として含む樹脂組成物が挙げられる。密着性、硬度、電気特性、電熱特性などを適合するため、銀被覆樹脂粒子とのなじみのよいものが適している。

バインダー樹脂との親和性（なじみ性）改善のため、銀被覆樹脂粒子の表面に、有機酸などの表面処理を施すことも可能である。表面処理としては、ステアリン酸、イソステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸などの脂肪酸、マレイン酸、コハク酸などのジカルボン酸、ポリアクリル酸などのカルボン酸系高分子、ドデシルアミン、オクタデシルアミンなどのアミン化合物、ポリエーテルアミンなどのアミン系高分子、オクタデシルジスルフィドなどのスルフィド化合物、ドデカンチオールなどのチオール化合物、シランカップリング剤等が挙げられる。

なお、必要に応じて溶剤、添加剤を含有していてもよい。

また、より高い導電性、熱伝導性を得るために、銀被覆樹脂粒子１０以外の導電性フィラー（以下、他導電性フィラーと称す）を添加してもよい。他導電性フィラーとしては、銀粉、銅粉、ニッケル粉などの金属粒子、カーボンなどの有機物粒子、導電性セラミックス粒子などがあげられるが、導電性、熱伝導特性に優れた銀粉が好ましい。また、粒子形状は球状のみならず、フレーク（扁平）状のものを使用することがより好ましい。添加する割合については、目的とする電気伝導度、熱伝導度に応じて、銀被覆樹脂粒子１０：他導電フィラー＝５～９５質量％：９５～５質量％とすることができる。

本実施形態であるフィラー含有ペーストは、バインダー樹脂（例えば、エポキシ樹脂）と上述の銀被覆樹脂粒子１０とを所定量秤量し、遊星攪拌、三

本ロール等を用いて混錬することによって製造される。

[0039] 本実施形態であるフィラー含有ペーストは、例えば図３に示すように、半導体装置１において、絶縁回路基板の回路層２と半導体素子３とを接合する接合層４を形成するものである。すなわち、本実施形態であるフィラー含有ペーストを回路層２の搭載面に塗布し、半導体素子３を積層して加熱処理することにより、本実施形態であるフィラー含有ペーストの硬化物で構成された接合層４を形成し、回路層２と半導体素子３とが接合される。

[0040] ここで、本実施形態であるフィラー含有ペーストは、フィラーとして上述の銀被覆樹脂粒子１０を含んでいることから、電気伝導性、熱伝導性に優れており、半導体素子３と回路層２とを電気的に接続できるとともに、半導体素子３で発生した熱を絶縁回路基板側に効率良く放熱することが可能となる。また、接合層４の熱サイクル信頼性に優れていることから、熱サイクルを負荷した場合であっても、半導体素子３と回路層２との剥離を抑制することが可能となる。

[0041] 以上のような構成とされた本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０によれば、酸化チタンを０．０５質量％以上１２．００質量％以下の範囲内で含んでいるので、樹脂粒子１１の表面に銀を良好にめっきすることが可能となり、触媒化処理工程Ｓ０２におけるＳｎの使用量を低減することができる。

そして、Ｓｎの含有量が０．２０質量％以下に制限されているので、熱サイクル負荷時に銀被覆層１２が剥離することを抑制できる。

[0042] 本実施形態において、銀被覆樹脂粒子１０の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）が０．２ＧＰａ以上３．５ＧＰａ以下の範囲内である場合には、銀被覆膜の保形性、機械的強度が維持されるとともに、十分に軟らかく容易に変形することから、例えば、この銀被覆樹脂粒子１０をフィラーとして含有したフィラー含有ペーストのペースト硬化物におけるクラックの発生を抑制することができる。

[0043] 本実施形態において、樹脂粒子１１を構成する樹脂組成物が、アクリル樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂から選

択される一種または二種以上である場合には、樹脂粒子１１の柔軟性に優れており、フィラーとして特に適している。

[0044] 本実施形態において、銀被覆樹脂粒子１０の粒子径が２μｍ以上５０μｍ以下の範囲内である場合には、高価な銀の使用量を抑えて低コスト化を図ることができるとともに、微細パターンを形成するペースト等のフィラーとして用いることができる。

[0045] 本実施形態であるフィラー含有ペーストによれば、フィラーとして本実施形態である銀被覆樹脂粒子１０を含んでいるので、耐熱サイクル性に優れており、過酷な熱サイクルが負荷される使用用途であっても、導電性接着剤や伝熱材料として安定して使用することができる。

[0046] 以上、本発明の一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。

本実施形態では、半導体装置の回路層と半導体素子を接合する接合層を形成する際に用いられるフィラー含有ペーストに適用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、その他の用途に使用されるものであってもよい。

実施例

[0047] 本発明の有効性を確認するために行った確認実験について説明する。

[0048]（本発明例１－５，比較例２，３）

表１に示す樹脂粒子をエタノール溶剤に分散して、固形分濃度が５質量％のスラリーを得た。

このスラリーに酸化チタン濃度が表１に記載の数値となるようにチタンイソプロポキシドを加え、ごく少量の水を滴下することでチタニア被覆ウレタン粒子を作製した。

ろ過、洗浄したのち水に分散、塩化第一錫をスズ濃度が表１に記載の数値になるように加え、４０℃で１Ｈｒ攪拌し、再度ろ過した。得られたケークを水に分散し、２価の錫イオンを表面に吸着させた樹脂粒子（触媒化処理を

した樹脂粒子）を得た。

その後、樹脂粒子の表面に、無電解めっきによって、Ａｇ濃度が表１に記載の数値となるように銀被覆層を形成した。

[0049]（本発明例６－８，比較例４－６）

表１に示す樹脂粒子と平均粒径２００ｎｍの酸化チタン粒子とを、酸化チタン粒子の含有量が表１に記載の数値となるように混合し、遊星ボールミルをかけることにより、樹脂粒子の表面に酸化チタン粒子を付着させた。

表面に酸化チタン粒子を付着させた樹脂粒子に、本発明例１－５，比較例２，３と同様に、触媒化処理および無電解めっきを行うことにより、銀被覆層を形成した。

[0050]（比較例１）

平均粒径１５μｍのウレタン粒子（樹脂粒子）を水に分散し、塩化第一錫をＳｎ濃度が０．１質量％になるように加え、４０℃で１Ｈｒ攪拌し、ろ過した。得られたケークを水に分散し、２価の錫イオンを表面に吸着させた樹脂粒子（触媒化処理をした樹脂粒子）を得た。

この樹脂粒子の表面に、無電解めっきによって、Ａｇ濃度が４５質量％となるように銀被覆層を形成した。

[0051] 上述のようにして得られた本発明例１－８，比較例１－６の銀被覆樹脂粒子について以下のようにして評価した。

[0052]（銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値））

まず、微小圧縮試験機（フィッシャーインストルメンツ社製、型番：ＨＭ５００）を用いて、平面圧子により１つの銀被覆樹脂粒子に対して荷重変化速度０．３ｍＮ／ｓ、２０℃の条件で圧縮試験を実施し、銀被覆樹脂粒子の長径に対して５％圧縮した際の変位と荷重を測定した。このとき、変位の測定開始点（ゼロ点）は、微小圧縮試験機が銀被覆樹脂粒子との接触を認識した点ではなく、微小圧縮試験機が銀被覆樹脂粒子に付与する荷重を変化させた点とした。次に測定した変位と荷重を、下記（１）に代入して、５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を算出した。評価結果を表１に示す。

[0053] 式（１）：５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）［ＧＰａ］＝３Ｆ／（２S^3R）$^{1/2}$

Ｆ：銀被覆樹脂粒子が５％圧縮されたときの荷重[Ｎ]

Ｓ：銀被覆樹脂粒子が５％圧縮されたときの変位［ｍｍ］

Ｒ：圧縮前の銀被覆樹脂粒子の半径［ｍｍ］

[0054]（熱サイクル負荷後の銀被覆層の剥離の有無）

また、得られた本発明例１－８，比較例１－６の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察し、銀被覆層の剥離の有無を確認した。評価結果を表１に示す。また、本発明例１

[0055]（塗膜の体積抵抗率）

上述の銀被覆樹脂粒子について、自転公転ミキサーにより、フィラー率６０ｖｏｌ％のエポキシ樹脂ベースのフィラー含有ペーストを作製した。このフィラー含有ペーストを用いて厚さ５０μｍの塗膜を形成した。この塗膜の体積抵抗率を四探針法（ＪＩＳ-Ｋ-７１９４）で測定した。評価結果を表１に示す。

[0056]

[表1]

		銀被覆樹脂粒子						評価		
		樹脂粒子		酸化チタンの配設方法	酸化チタン含有量（質量%）	錫含有量（質量%）	銀被覆量（質量%）	5%圧縮弾性率（GPa）	冷熱サイクル試験後の剥離	塗膜の体積抵抗率（Ω・cm）
		材質	粒径（μm）							
本発明例	1	ウレタン	15	湿式	5.00	0.10	45	0.5	無し	2.0×10^{-4}
	2	ウレタン	6	湿式	3.50	0.12	65	1.9	無し	1.0×10^{-4}
	3	スチレン	20	湿式	0.05	0.15	40	2.0	無し	9.0×10^{-5}
	4	ウレタン	50	湿式	0.33	0.10	24	0.4	無し	1.0×10^{-3}
	5	フェノール	10	湿式	1.50	0.20	50	2.5	無し	5.0×10^{-4}
	6	ウレタン	15	乾式	1.50	0.10	45	0.3	無し	2.0×10^{-4}
	7	アクリル	2	乾式	2.70	0.09	80	2.5	無し	3.0×10^{-3}
	8	アクリル	35	乾式	12.00	0.05	30	0.7	無し	1.0×10^{-3}
比較例	1	ウレタン	15	なし	0.00	0.10	45	0.5	有り	2.0×10^{-3}
	2	スチレン	10	湿式	0.10	0.35	50	2.6	有り	1.0×10^{-1}
	3	フェノール	20	湿式	0.00	0.20	40	3.9	有り	3.0×10^{-2}
	4	アクリル	50	乾式	7.50	0.00	24	2.0	有り	4.0×10^{-3}
	5	ウレタン	15	乾式	5.00	0.35	45	2.8	有り	1.0×10^{-1}
	6	ウレタン	6	乾式	15.00	0.40	65	5.0	有り	1.0×10^{-2}

[0057] 本発明例１の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結果、０．５ＧＰａであった。

本発明例１の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。観察結果を図４Ａと図４Ｂに示す。熱サイクル試験後においても、銀被覆層の剥離は認められなかった。

本発明例１の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が２．０×１０$^{-4}$Ω・ｃｍであった。

[0058] 本発明例２の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結果、１．９ＧＰａであった。

本発明例２の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。熱サイクル試験後においても、銀被覆層の剥離は認められなかった。

本発明例２の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が１．０×１０$^{-4}$Ω・ｃｍであった。

[0059] 本発明例３の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結果、２．０ＧＰａであった。

本発明例３の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。熱サイクル試験後においても、銀被覆層の剥離は認められなかった。

本発明例３の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が９．０×１０$^{-5}$Ω・ｃｍであった。

[0060] 本発明例４の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結果、０．４ＧＰａであった。

本発明例４の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。熱サイクル試験後においても、銀被覆層の剥離は認められなかった。

本発明例４の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が１．０×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

[0061] 本発明例５の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結果、２．５ＧＰａであった。

本発明例５の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。熱サイクル試験後においても、銀被覆層の剥離は認められなかった。

本発明例５の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が５．０×１０$^{-4}$Ω・ｃｍであった。

[0062] 本発明例６の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結果、０．３ＧＰａであった。

本発明例６の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。観察結果を図５に示す。熱サイクル試験後においても、銀被覆層の剥離は認められなかった。

本発明例６の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が２．０×１０$^{-4}$Ω・ｃｍであった。

[0063] 本発明例７の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結果、２．５ＧＰａであった。

本発明例７の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。熱サイクル試験後においても、銀被覆層の剥離は認められなかった。

本発明例７の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が３．０×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

[0064] 本発明例８の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結

果、０．７ＧＰａであった。

本発明例８の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。熱サイクル試験後においても、銀被覆層の剥離は認められなかった。

本発明例８の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が１．０×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

[0065] 本発明例８の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結果、０．７ＧＰａであった。

本発明例８の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。熱サイクル試験後においても、銀被覆層の剥離は認められなかった。

本発明例８の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が１．０×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

[0066] 比較例１の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結果、０．５ＧＰａであった。

比較例１の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。熱サイクル試験後において、銀被覆層の剥離が確認された。

比較例１の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が２．０×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

[0067] 比較例２の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結果、２．６ＧＰａであった。

比較例２の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。観察結果を図６Ａと図６Ｂに示す。熱サイクル試験後において、銀被覆層の剥離が確認された。

比較例２の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が１．０×１０$^{-1}$Ω・ｃｍであった。

[0068] 比較例３の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結果、３．９ＧＰａであった。

比較例３の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。熱サイクル試験後において、銀被覆層の剥離が確認された。

比較例３の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が３．０×１０$^{-2}$Ω・ｃｍであった。

[0069] 比較例４の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結果、２．０ＧＰａであった。

比較例４の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。観察結果を図７に示す。熱サイクル試験後において、銀被覆層の剥離が確認された。

比較例４の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が４．０×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

[0070] 比較例５の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結果、２．８ＧＰａであった。

比較例５の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。熱サイクル試験後において、銀被覆層の剥離が確認された。

比較例５の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が１．０×１０$^{-1}$Ω・ｃｍであった。

[0071] 比較例６の銀被覆樹脂粒子の５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）を測定した結果

、５．０ＧＰａであった。

比較例６の銀被覆樹脂粒子において、－２０℃←→８０℃の熱サイクル試験を実施した後、その断面をＳＥＭ観察した。熱サイクル試験後において、銀被覆層の剥離が確認された。

比較例６の銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含有するフィラー含有ペーストを用いて成膜された塗膜の体積抵抗率が１．０×１０$^{-2}$Ω・ｃｍであった。

[0072] 以上のように、本発明によれば、樹脂粒子と銀被覆層との密着性に優れ、耐熱サイクル性に優れた銀被覆樹脂粒子、および、この銀被覆樹脂粒子をフィラーとして含むフィラー含有ペーストを提供可能であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明の銀被覆樹脂粒子、および、フィラー含有ペーストは、液晶ディスプレイ、タッチパネルなどで使用される異方性導電膜形成剤（ＡＣＦ，ＡＣＰ）、タッチパネルなどで使用される導電性ペースト、ダイボンディング用導電性ペーストやフィルム、ＴＩＭ材として利用可能である。

符号の説明

[0074] １０ 銀被覆樹脂粒子

１１ 樹脂粒子

１２ 銀被覆層

請求の範囲

[請求項1] 樹脂組成物からなる樹脂粒子と、この樹脂粒子の表面に形成された銀被覆層と、を備えた銀被覆樹脂粒子であって、

酸化チタンを０．０５質量％以上１２．００質量％以下の範囲内で含むとともに、Ｓｎの含有量が０．２０質量％以下とされていることを特徴とする銀被覆樹脂粒子。

[請求項2] ５％圧縮弾性率（５％Ｋ値）が０．２ＧＰａ以上３．５ＧＰａ以下の範囲内であることを特徴とする請求項１に記載の銀被覆樹脂粒子。

[請求項3] 前記樹脂組成物が、アクリル樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂から選択される一種または二種以上であることを特徴とする請求項１に記載の銀被覆樹脂粒子。

[請求項4] 粒子径が２μｍ以上５０μｍ以下の範囲内であることを特徴とする請求項１に記載の銀被覆樹脂粒子。

[請求項5] バインダー樹脂と、フィラーとして請求項１から請求項４のいずれか一項に記載の銀被覆樹脂粒子と、を含むことを特徴とするフィラー含有ペースト。