

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5435549号
(P5435549)

(45) 発行日 平成26年3月5日(2014.3.5)

(24) 登録日 平成25年12月20日(2013.12.20)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 B	1/02	(2006.01)	HO 1 B	1/02	Z
HO 1 R	4/04	(2006.01)	HO 1 R	4/04	
HO 1 B	13/00	(2006.01)	HO 1 B	13/00	Z

請求項の数 8 (全 10 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2009-104089 (P2009-104089)</p> <p>(22) 出願日 平成21年4月22日 (2009.4.22)</p> <p>(65) 公開番号 特開2010-257643 (P2010-257643A)</p> <p>(43) 公開日 平成22年11月11日 (2010.11.11)</p> <p>審査請求日 平成24年4月18日 (2012.4.18)</p> <p>(出願人による申告) 平成21年度、文部科学省、科学技術総合研究委託事業、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(73) 特許権者 504180239 国立大学法人信州大学 長野県松本市旭三丁目1番1号</p> <p>(74) 代理人 100088306 弁理士 小宮 良雄</p> <p>(74) 代理人 100126343 弁理士 大西 浩之</p> <p>(72) 発明者 石渡 勉 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立大学法人信州大学繊維学部内</p> <p>審査官 森井 隆信</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気伝導体およびその形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電気部品または電子部品を連結する電気配線材料であって、該電気部品または該電子部品の金属間を金属メルカプチドで結合した接合部が、加熱され溶媒除去、還元されることで金属化していることにより、該電気部品または該電子部品の金属間が、直接接着されていることを特徴とする電気伝導体。

【請求項2】

前記金属メルカプチドが、塩化金酸、硝酸銀、塩化銅、塩化白金酸から選ばれる金属塩とメルカプタンとを含有していることを特徴とする請求項1に記載の電気伝導体。

【請求項3】

前記メルカプタンが、アルカンチオール、水酸基含有チオール、ケトン基含有チオール、カルボキシル基含有チオール、ピリジル基含有チオール、スルフィド基含有チオール、エーテル基含有チオール、アミノ基含有チオール、メルカプト基含有アゾール化合物から選ばれる疎水性チオール化合物であることを特徴とする請求項2に記載の電気伝導体。

【請求項4】

前記メルカプタンが、水酸基含有チオール、ケトン基含有チオール、カルボキシル基含有チオール、ピリジル基含有チオール、スルフィド基含有チオール、エーテル基含有チオール、アミノ基含有チオール、メルカプト基含有アゾール化合物から選ばれる親水性チオール化合物であることを特徴とする請求項2に記載の電気伝導体。

【請求項5】

電気部品または電子部品の金属間を金属メルカプチドで結合し、加熱して溶媒除去、還元することにより金属化して、該電気部品または該電子部品の金属間を直接接着することを特徴とする電気伝導体の形成方法。

【請求項 6】

前記金属メルカプチドが、塩化金酸、硝酸銀、塩化銅、塩化白金酸から選ばれる金属塩とメルカプタンとを含有していることを特徴とする請求項 5 に記載の電気伝導体の形成方法。

【請求項 7】

前記メルカプタンが、アルカンチオール、水酸基含有チオール、ケトン基含有チオール、カルボキシル基含有チオール、ピリジル基含有チオール、スルフィド基含有チオール、エーテル基含有チオール、アミノ基含有チオール、メルカプト基含有アゾール化合物から選ばれる疎水性チオール化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載の電気伝導体の形成方法。

10

【請求項 8】

前記メルカプタンが、水酸基含有チオール、ケトン基含有チオール、カルボキシル基含有チオール、ピリジル基含有チオール、スルフィド基含有チオール、エーテル基含有チオール、アミノ基含有チオール、メルカプト基含有アゾール化合物から選ばれる親水性チオール化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載の電気伝導体の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、電気配線材料として使用可能であって、金属材料の金属間を接合する電気伝導体およびその形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

エレクトロニクス産業の発達に伴い、パーソナルコンピューター、携帯情報端末、テレビなどの様々な電子機器が生産されており、それらの電子機器には電子回路が内蔵されている。

【0003】

電子回路は、電子素子などの電子部品を電気伝導体で接着して形成されているものであり、例えば、プリント配線板やモジュール基板などの電子回路基板である。

30

【0004】

電気伝導体として、電気部品または電子部品を強固に接着させることができ、かつ優れた導電性を有することから Pb - Sn 系はんだが汎用されている。しかし、電子回路基板などを内蔵している電子機器を屋外に放置、または廃棄処分した際に、酸性雨により電子部品のはんだ付け材料から鉛が溶出し、地下水を汚染するなどの問題を生じた。

【0005】

現在、鉛を含有しない、SnAgCu系、SnZnBi系、SnCu系などの鉛フリーはんだが開発されており、鉛含有はんだから鉛フリーはんだへの切り替えが進んでいる。鉛フリーはんだは、鉛による環境汚染を防止することができるが、鉛含有のはんだ付けに比べて高い融点であるため、素子の破壊や劣化などの問題を有している。

40

【0006】

また、電気伝導体として、はんだ以外に、固着させる樹脂と導電性金属粒子とを混合させた導電性接着剤が使用されている（特許文献 1）。一般的に、導電性接着剤は、はんだ付けに比べて接合温度が低いため、熱による電気部品または電子部品への影響を抑えることができる利点を有するが、その接合力が弱いことや導電性が低いことなどの問題も有する。

【0007】

耐熱性の低い電気部品または電子部品に対する熱影響が少なく、さらに優れた導電性を有し、堅固な接合力を有する電気伝導体が望まれている。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2009-7453号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、簡便な方法で電気部品または電子部品の金属箇所同士を連結することができ、その連結されている金属間が、堅固な接合であって、低温加熱処理による金属化によって優れた導電性を有する電気伝導体およびその形成方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記の目的を達成するためになされた、特許請求の範囲の請求項1に記載された電気伝導体は、電気部品または電子部品を連結する電気配線材料であって、該電気部品または該電子部品の金属間を金属メルカプチドで結合した接合部が、加熱され溶媒除去、還元されることにより、該電気部品または該電子部品の金属間が、直接接着されていることを特徴とする。

【0011】

請求項2に記載の電気伝導体は、請求項1に記載されたものであって、塩化金酸、硝酸銀、塩化銅、塩化白金酸から選ばれる金属塩とメルカプタンとを含有していることを特徴とする。

20

【0012】

請求項3に記載の電気伝導体は、請求項2に記載されたものであって、前記メルカプタンが、アルカンチオール、水酸基含有チオール、ケトン基含有チオール、カルボキシル基含有チオール、ピリジル基含有チオール、スルフィド基含有チオール、エーテル基含有チオール、アミノ基含有チオール、メルカプト基含有アゾール化合物から選ばれる疎水性チオール化合物であることを特徴とする。

【0013】

請求項4に記載の電気伝導体は、請求項2に記載されたものであって、前記メルカプタンが、水酸基含有チオール、ケトン基含有チオール、カルボキシル基含有チオール、ピリジル基含有チオール、スルフィド基含有チオール、エーテル基含有チオール、アミノ基含有チオール、メルカプト基含有アゾール化合物から選ばれる親水性チオール化合物であることを特徴とする。

30

【0014】

請求項5に記載の電気伝導体の形成方法は、電気部品または電子部品の金属間を金属メルカプチドで結合し、加熱して溶媒除去、還元することにより金属化して、該電気部品または該電子部品の金属間を直接接着することを特徴とする。

【0015】

請求項6に記載の電気伝導体の形成方法は、請求項5に記載されたものであって、前記金属メルカプチドが、塩化金酸、硝酸銀、塩化銅、塩化白金酸から選ばれる金属塩とメルカプタンとを含有していることを特徴とする。

40

【0016】

請求項7に記載の電気伝導体の形成方法は、請求項6に記載されたものであって、前記メルカプタンが、アルカンチオール、水酸基含有チオール、ケトン基含有チオール、カルボキシル基含有チオール、ピリジル基含有チオール、スルフィド基含有チオール、エーテル基含有チオール、アミノ基含有チオール、メルカプト基含有アゾール化合物から選ばれる疎水性チオール化合物であることを特徴とする。

【0017】

請求項8に記載の電気伝導体の形成方法は、請求項6に記載されたものであって、前記

50

メルカプタンが、水酸基含有チオール、ケトン基含有チオール、カルボキシル基含有チオール、ピリジル基含有チオール、スルフィド基含有チオール、エーテル基含有チオール、アミノ基含有チオール、メルカプト基含有アゾール化合物から選ばれる親水性チオール化合物であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明の電気伝導体は、電気部品または電子部品の金属箇所同士を化学的に結合することができるため、その金属間を強固に接着することができ、電気部品または電子部品を連結することができる。さらに、電気伝導体は、その接合部で金属化されているため、優れた導電性を有する電気配線材料となる。また、金属間での化学的な結合を常温で形成することができるため、金属化に伴う加熱処理の温度で足り、比較的低温での処理が可能である。このため、耐熱性の低い電気部品を使用した場合における熱影響を抑制し、かつ安定した接合が可能である。

10

【0019】

本発明の電気伝導体は、メルカプチドとなる金属塩をそれぞれ換えることで、電気伝導体の抵抗値を変えることができる。金属塩を選択することで、電気部品（以下、電子部品を含む）の金属材料と金属化された接合部とを同種の金属とすることが可能である。これより、異種金属による抵抗を軽減することが可能である。

【0020】

本発明の電気伝導体は、微細な金属を扱うことが可能であり、ボトムアップ法として金属構造を組立てることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明を適用する実施例1の各メルカプチド溶液の熱処理前後における透過型電子顕微鏡の写真である。

【図2】微細銀ワイヤーの透過型電子顕微鏡および走査型電子顕微鏡の写真である。

【図3】本発明を適用する1-ドデカンチオールと塩化金酸との組合せによる電気伝導体の透過型電子顕微鏡および走査型電子顕微鏡の写真である。

【図4】本発明を適用するメルカプタンと金属塩による各電気伝導体の透過型電子顕微鏡の写真である。

30

【図5】本発明を適用する実施例3の熱処理後の走査型電子顕微鏡の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の実施するための形態を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの形態に限定されるものではない。

【0023】

本発明の電気伝導体は、金属メルカプチドを用いて電気部品の金属同士を接合させ、その接合部を金属化させた電気配線材料であって、以下の一形態で形成される。

【0024】

まず、メルカプタンとエタノールとの混合溶液中に金属塩溶液を加え、攪拌して反応させ、沈殿物を得る。その沈殿物を遠心分離しあるいは遠心分離せずに、エタノールで数回洗浄することでメルカプチド溶液を得る。

40

【0025】

続いて、合成したメルカプチド溶液を接合させたい電気部品の接合部に滴下し、メルカプチドで結合する。その後、加熱することで溶媒を除去し、加熱還元することで、接合部を金属化することで電気伝導体を形成する。

【0026】

メルカプチド溶液を合成するためのメルカプタンを混合する溶液は、エタノールに限られず、メタノール、水であってもよく、熱処理によって蒸発させやすいものであればよい。また、メルカプチド溶液を合成するための試薬、試料を加える順番は特に限られず、メ

50

ルカプタンと金属塩とがメルカプチドとして金属錯体を形成していればよい。

【0027】

メルカプチド溶液を滴下する方法として、ディップペン方式またはインクジェット方式が挙げられる。

【0028】

上記の滴下する方法は、用いるメルカプチド溶液の性質、例えば粘性の違いにより、メルカプチド溶液の合成後に滴下する方法が適さない場合がある。この際、金属間の接合部に直接、メルカプタンと金属塩とをそれぞれ滴下することで、金属メルカプチドとすることが可能である。

【0029】

熱処理の温度範囲は、用いる金属塩の種類に応じて異なり、200 ~ 300 であると好ましい。

【0030】

また別の形態として、接合部が特別限定されていない場合においては、溶液中で金属間を結合させて電気伝導体を形成することができる。

【0031】

以下に別な一例を挙げる。

【0032】

メルカプタンとエタノールとの混合溶液中に、電気部品となる金属材料として微細金属ワイヤーを加えて攪拌し、その微細金属ワイヤーにメルカプタンを吸着させ、微細金属ワイヤーの金属表面を安定化させる。そこへ、金属塩溶液を添加して攪拌し、反応させて沈殿物を生成する。この沈殿物を加熱して溶媒除去し、金属化することで電気伝導体を形成する。

【0033】

溶液中で電気伝導体を形成する際に、金属材料と金属塩との金属物質が別種類であると金属置換反応を生じる場合がある。このため、メルカプタンで金属材料の表面を化学修飾することで金属置換反応を防止し、さらに、メルカプタンと金属塩との反応によって生じた金属メルカプチドによって、金属材料の金属と金属との間の金属間を結合させて電気伝導体を形成する。

【0034】

本発明の電気伝導体は、常温で金属間をメルカプチドで結合しており、その接合部が熱処理により結晶化されて金属化されたものである。

【0035】

電気伝導体の形態は、メルカプタンの種類により異なり、薄片状および線状の構造である。

【0036】

本発明の電気伝導体を形成する金属メルカプチドは、金属塩とメルカプタンとを含有するものである。金属塩とメルカプタンとの配合比は、当量比において1 : 1であり、モル比で金属 : メルカプタン = 1 : 金属イオンの価数である。従って、金 : チオールは1 : 3で、銀 : チオールは1 : 1であると好ましい。

【0037】

金属塩は、具体的に、塩化金酸、硝酸銀、塩化銅、塩化白金酸が挙げられる。金属塩は、結合される金属材料と同じ金属由来のものであると好ましい。

【0038】

メルカプタンは、疎水性チオール化合物または親水性チオール化合物であって、アルカンチオール、水酸基含有チオール、ケトン基含有チオール、カルボキシル基含有チオール、ピリジル基含有チオール、スルフィド基含有チオール、エーテル基含有チオール、アミノ基含有チオール、メルカプト基含有アゾール化合物が挙げられる。

【0039】

アルカンチオールは、具体的に、1 - プロパンチオール、1 - ブタンチオール、1 - ペ

10

20

30

40

50

ンタンチオール、1 - ヘキサチオール、1 - ヘプタンチオール、1 - オクタンチオール、1 - ノナンチオール、1 - デカンチオール、1 - ウンデカンチオール、1 - ドデカンチオール、2 - プロパンチオール、1, 3 - プロパンジチオール、1, 4 - ブタンジチオール、2, 3 - ブタンジチオール、2 - ブタンチオール、1, 6 - ヘキサジチオール、1, 5 - ペタンジチオール、1, 8 - オクタンジチオール、1, 10 - デカンジチオール、t - ドデカンチオール、シクロヘキサチオール、ベンゼンチオール、1, 2 - ベンゼンジチオール、1, 4 - ベンゼンジチオールが挙げられる。

【0040】

水酸基含有チオールは、具体的に、4 -メルカプト - 1 - ブタノール、3 -メルカプト - 2 - ブタノール、2 -メルカプトエタノール、3 -メルカプト - 1 - ヘキサノール、p -メルカプトフェノール、3 -メルカプト - 1, 2 - プロパンジオール、2 -メルカプトベンジルアルコール、6 -メルカプト - 1 - ヘキサノール、1 -メルカプト - 2 - プロパノール、3 -メルカプト - 1 - プロパノール、2 -メルカプトベンジルアルコール、1 1 -メルカプト - 1 - ウンデカノールが挙げられる。

10

【0041】

ケトン基含有チオールは、具体的に、3 -メルカプト - 2 - ブタノン、3 -メルカプト - 2 - ペンタノンが挙げられる。

【0042】

カルボキシル基含有チオールは、具体的に、メルカプト酢酸、o -メルカプト安息香酸、m -メルカプト安息香酸、p -メルカプト安息香酸、4 -メルカプト桂皮酸、メルカプトエタンスルホン酸ナトリウム、オクタン酸 2 -メルカプトエチル、2 -メルカプトニコチン酸、6 -メルカプトニコチン酸、3 -メルカプト - 1 - プロパンスルホン酸、2 -メルカプトプロピオン酸、3 -メルカプトプロピオン酸、メルカプトコハク酸、メルカプトピルビン酸ナトリウム、メルカプトシュウ酸、1 1 -メルカプトウンデカン酸、1 6 -メルカプトヘキサデカン酸が挙げられる。

20

【0043】

ピリジル基含有チオールは、具体的に、2 -メルカプトピリジン、4 -メルカプトピリジンが挙げられる。

【0044】

スルフィド基含有チオールは、具体的に、2 -メルカプトエチルスルフィドが挙げられる。

30

【0045】

エーテル基含有チオールは、具体的に、2 -メルカプトエチルエーテルが挙げられる。

【0046】

アミノ基含有チオールは、具体的に、2 -アミノエタンチオールが挙げられる。

【0047】

メルカプト基含有アゾール化合物は、具体的に、6 -アミノ - 2 -メルカプトベンゾチアゾール、4 -アミノ - 5 -フェニル - 4H - 1, 2, 4 -トリアゾール - 3 -チオール、2 -メルカプトベンゾオキサゾール、2 -メルカプトベンゾチアゾール、2 -メルカプト - 1 -メチルイミダゾール、2 -メルカプトイミダゾール、2 -メルカプト - 2 -チアゾリンが挙げられる。

40

【0048】

金属塩とメルカプタンは、それぞれ選択可能であって、それぞれの組合せが可能である。

【0049】

電気部品となる金属材料は、導電性の高い金属物質であることが好ましく、具体的に、銀、金、銅が挙げられる。

【0050】

その金属材料の形態は、ワイヤーや球状、筒状および板状の粒子であってもよい。

【実施例】

50

【0051】

以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0052】

本発明に適用するメルカプチド溶液の合成を実施例1に示し、本発明の電気伝導体を実施例2～3に示す。

【0053】

(実施例1)

10 mMの1-ドデカンチオール・エタノール溶液10 mlを反応溶液に入れて、10 mMの塩化金酸(HAuCl_4)溶液0.3 mlを加え10～60 min攪拌して反応させた。生じた沈澱物を3500 rpm、10 min遠心分離し、エタノールで数回洗浄したのち、超音波処理を行いエタノール中に保存した。

10

【0054】

合成したAu-メルカプチド溶液を透過型電子顕微鏡(TEM)用の銅グリッド上に載せた後、40℃で2 h真空乾燥を行った。真空乾燥後の試料をスライドガラス上に載せて、電気マuffle炉で270℃、5 min熱処理を行った。

【0055】

メルカプタンである1-ドデカンチオールを、1-オクタンチオール、1-プロパンチオールおよび3-メルカプト-1-ヘキサノールに換えてそれぞれ同様の実験方法で、Au-メルカプチド溶液を合成した。

20

【0056】

金属塩である塩化金酸溶液を硝酸銀(AgNO_3)溶液に変えて、上記4種類のメルカプタンをそれぞれの組合せで同様の実験方法を用いて、Ag-メルカプチド溶液を合成した。

【0057】

得られたサンプルを透過型電子顕微鏡(TEM、JEOL-2010)および走査型電子顕微鏡(SEM、日立S-5000)を用いて形態観察を行った。

【0058】

1-ドデカンチオールと塩化金酸との組合せの熱処理前および熱処理後を(a)、
1-オクタンチオールと硝酸銀との組合せの熱処理前および熱処理後を(b)、
1-プロパンチオールと硝酸銀との組合せの熱処理前および熱処理後を(c)、
3-メルカプト-1-ヘキサノールと硝酸銀との組合せの熱処理前および熱処理後を(d)

30

として、それぞれのTEM像を図1に示す。

【0059】

3種類のアルカンチオールを用いた場合ではそれぞれ同様の構造が観察されたが、3-メルカプト-1-ヘキサノールを用いた場合では線状構造が観察された。メルカプタンの種類によって構造の形態が異なることがわかった。熱処理後では、粒子が観察されており、高倍率の画像での格子線の存在、また電子回折象(SAED pattern)より、この粒子が結晶性であることが明らかとなった。

40

【0060】

(実施例2)

10 mMの1-ドデカンチオール・エタノール溶液10 mlに、蒸留水中に保存した微細な銀ワイヤーを超音波処理して分散させた分散液を銀とチオールのモル比が1:10になるように加え、20 min攪拌を行った。続いて、10 mMの塩化金酸水溶液を0.3 ml加え、反応のため10 min攪拌を行った。塩化金酸溶液を加えて攪拌すると、淡黄色の沈澱物が生じた。その後、得られた沈澱物を3000 rpm、10 min遠心分離して取り出し、エタノールで数回洗浄したのち、超音波処理を施しエタノール中に保存した。

【0061】

50

メルカプタンである 1 - ドデカンチオールを、1 - オクタンチオール、および 1 - プロパンチオールに換えてそれぞれ同様の方法を用いて反応を行った。

【0062】

また、上記の塩化金酸溶液を硝酸銀 (AgNO_3) 溶液および塩化銅 (CuCl_2) 溶液に換え、それらの金属塩と、さらに上記の 3 種類のアルカンチオールとをそれぞれの組合せで、同様の方法を用いて、反応を行った。

【0063】

得られた生成物を TEM、および SEM を用いて形態観察を行った。

【0064】

微細な銀ワイヤーの TEM 像および SEM 像を図 2、また、微細銀ワイヤーに 1 - ドデカンチオールと塩化金酸との組合せの TEM 像および SEM 像を図 3 に示す。別の組合せで、1 - オクタンチオールと塩化金酸との組合せを (e)、1 - プロパンチオールと塩化金酸との組合せを (f)、1 - ドデカンチオールと硝酸銀との組合せを (g)、1 - ドデカンチオールと塩化銅との組合せを (h)、として TEM 像を図 4 に示す。

10

【0065】

TEM 像および SEM 像から、微細銀ワイヤー間に塩化金酸と 1 - ドデカンチオールからなるメルカプチドが広がっているのが確認された。また、微細銀ワイヤー間をメルカプチドが架橋したような構造も確認された。メルカプチドを形成しているメルカプタンと金属塩との組合せを変えた結果においても、同様に接着した構造が観察された。しかし、そのメルカプタンの種類により、構造の形態が異なり、1 - プロパンチオールを用いた場合

20

では、薄片状の構造が観察された。

【0066】

(実施例 3)

10 mM の 1 - プロパンチオール・エタノール溶液 20 ml に、10 mM の硝酸銀溶液 0.6 ml を加えて 10 min 攪拌して反応させた。生じた沈澱物を 3500 rpm、10 min 遠心分離し、エタノールで数回洗浄してメルカプチド溶液を合成した。微細銀ワイヤー水溶液を TEM 用の銅グリッド上に載せた後、40 で 1 h 真空乾燥させ、そこに合成したメルカプチド溶液を滴下し、電気マuffle 炉で 270、5 min 熱処理した。

【0067】

得られたサンプルを、SEM を用いて形態観察を行った。熱処理後の SEM 像を図 5 に示す。

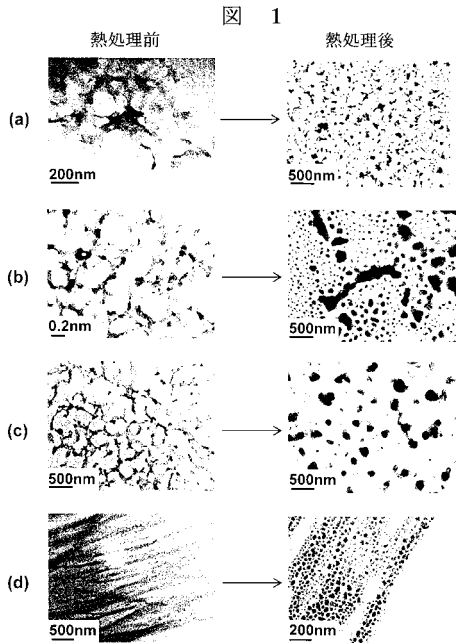
30

【産業上の利用可能性】

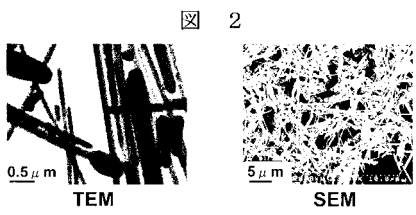
【0068】

本発明の電気伝導体は、エレクトロニクス分野における電気部品を接合するための接着剤または電気配線材料として用いられる。

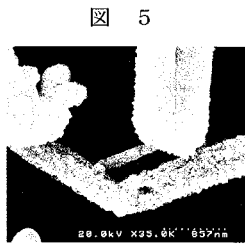
【 図 1 】



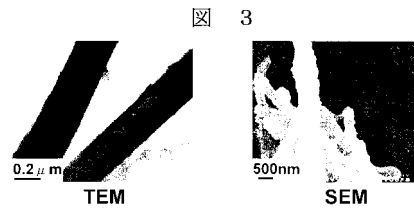
【 図 2 】



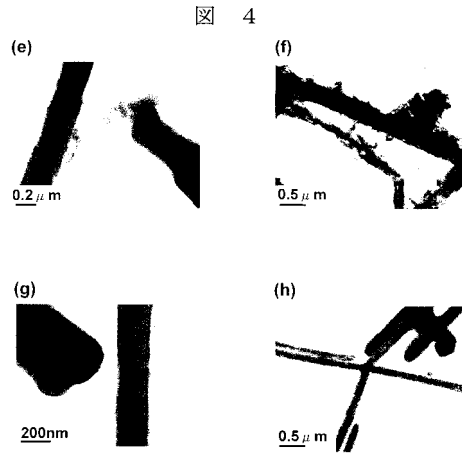
【 図 5 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平04 - 206679 (JP, A)
特開平03 - 165089 (JP, A)
特開平03 - 234085 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 1/02
H01R 4/04
H01B 13/00