



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120129577 A

(43) 申请公布日 2025. 06. 10

(21) 申请号 202380075345.0

(22) 申请日 2023.10.24

(30) 优先权数据

2022-173878 2022.10.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/038294 2023.10.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/095821 JA 2024.05.10

(71) 申请人 田中贵金属工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 中村纪章 小川晃平 井上谦一

村井博 牧田勇一 小泉辉明

冈田洋平 白鸟阳纪 神谷秀博

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 满凤 金龙河

(51) Int.Cl.

B22F 1/065 (2022.01)

B22F 1/00 (2022.01)

B22F 1/052 (2022.01)

B22F 1/102 (2022.01)

B22F 1/107 (2022.01)

B22F 9/00 (2006.01)

B22F 9/24 (2006.01)

权利要求书2页 说明书14页 附图3页

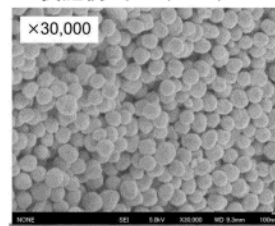
(54) 发明名称

金属粉末和该金属粉末的制造方法以及金属糊

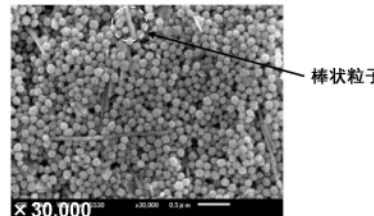
(57) 摘要

本发明涉及平均粒径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下、包含纯度99.9质量%以上的Au、Ag、Cu中的金属或它们的合金的金属粉末。该金属粉末中，短径a与长径b之比为3以上的非球形金属粉末的粒子数基准的存在比率为1%以下。另外，作为优选的方式，粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上的粗大粒子的粒子数基准的存在比率为10%以下。作为该金属粉末的制造方法，在由金属胶体合成工序和将金属胶体粒子造粒而制成金属粉末的金属粉末造粒工序构成的湿式还原法中，优选在金属胶体合成工序和金属粉末造粒工序中使用的第一分散剂/第二分散剂使用具有规定范围的碳原子数的烷基的表面活性剂。

实施例1(C18/C12)



比较例(C18/C18)



1. 一种金属粉末,其是平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $0.4\mu\text{m}$ 以下、包含纯度99.9质量%以上的Au、Ag、Cu中的金属或它们的合金的金属粉末,其特征在于,

短径a与长径b之比(b/a)为3以上的非球形金属粉末的粒子数基准的存在比率为1%以下。

2. 根据权利要求1所述的金属粉末,其在表面的至少一部分结合有具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂。

3. 根据权利要求2所述的金属粉末,其中,表面活性剂为烷基胺盐、季铵盐。

4. 一种金属糊,其包含权利要求1~权利要求3中任一项所述的金属粉末和有机溶剂。

5. 一种金属粉末的制造方法,其包括:

金属胶体合成工序,其中,通过在含有第一分散剂的第一溶剂中使金属盐与还原剂反应来合成金属胶体粒子;以及

金属粉末造粒工序,其中,向含有所述金属胶体合成工序中合成的所述金属胶体粒子的第二溶剂中添加金属盐、还原剂和任选的第二分散剂,将所述金属胶体粒子制成金属粉末,

所述金属粉末的制造方法中,

所述金属胶体合成工序的第一溶剂至少含有具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂作为所述第一分散剂,

所述金属粉末造粒工序的第二溶剂含有具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂作为所述第二分散剂。

6. 根据权利要求5所述的金属粉末的制造方法,其中,金属粉末造粒工序的第二溶剂包含金属胶体合成工序中生成的反应液的一部分或全部。

7. 根据权利要求5或权利要求6所述的金属粉末的制造方法,其中,

在金属胶体合成工序中,在第一溶剂中混合具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂作为第一分散剂,

在金属粉末造粒工序中,向第二溶剂中添加具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂作为第二分散剂。

8. 根据权利要求5或权利要求6所述的金属粉末的制造方法,其中,在金属胶体合成工序中,在第一溶剂中混合含有具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂和具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂的混合分散剂作为第一分散剂。

9. 根据权利要求8所述的金属粉末的制造方法,其中,在金属粉末造粒工序中,在第二溶剂中混合含有具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂和具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂的混合分散剂作为第二分散剂。

10. 根据权利要求8所述的金属粉末的制造方法,其中,混合分散剂含有以质量%计为50%以上且80%以下的具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂、含有以质量%计为20%以上且50%以下的具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂、并且余量为具有碳原子数10以上且小于12的烷基的表面活性剂。

11. 根据权利要求9所述的金属粉末的制造方法,其中,混合分散剂含有以质量%计为50%以上且80%以下的具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂、含有以质量%计为20%以上且50%以下的具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂、并且余量为具

有碳原子数10以上且小于12的烷基的表面活性剂。

12. 根据权利要求5或权利要求6所述的金属粉末的制造方法,其中,表面活性剂为烷基胺盐、季铵盐。

13. 根据权利要求7所述的金属粉末的制造方法,其中,表面活性剂为烷基胺盐、季铵盐。

14. 根据权利要求8所述的金属粉末的制造方法,其中,表面活性剂为烷基胺盐、季铵盐。

15. 根据权利要求9所述的金属粉末的制造方法,其中,表面活性剂为烷基胺盐、季铵盐。

金属粉末和该金属粉末的制造方法以及金属糊

技术领域

[0001] 本发明涉及供于半导体器件、半导体元件等电子领域中的电极/布线形成、接合、密封等用途的金属粉末及其制造方法。特别是涉及降低了非球形粒子的存在比率的金属粉末及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,在电气/电子部件、半导体器件、半导体元件、功率器件、MEMS等各种用途中的元件接合、电极/布线的形成、气密密封各工艺中,金属糊的利用正在扩大。关于这样的用途的金属糊,本申请发明人以往提出了:将由高纯度(99.9质量%以上)的金属(金、银、钯、铜等)构成且亚微米级(1 μ m以下)的金属粉末混合在有机溶剂中而成的金属糊在上述用途中是有用的。(例如,专利文献1~3)。

[0003] 例如,在半导体器件的制造工序中,在将半导体芯片与基材(基板、IC驱动器等)接合时的固晶、倒装芯片接合等接合工艺中,以利用光刻法等基材上形成期望的形状/图案的方式涂布金属糊。然后,将上述金属糊干燥并适当地进行预烧结而形成凸点,在该凸点上载置半导体芯片。然后,通过加热/加压使构成凸点的金属粉末烧结,成为作为接合介质的金属粉末烧结体。在这样的接合工艺中,本申请发明人得到的金属糊通过如上述那样规定金属粉末的纯度和平均粒径来确保低温烧结性而有助于接合工艺的低温化。应用于金属糊的金属粉末的烧结温度与金属粉末的粒径具有相关关系,存在随着粒径变粗大而烧结温度升高的倾向。另外,金属粉末的纯度影响烧结时金属粉末的塑性变形能力,从而影响烧结后的金属粉末烧结体的致密性。因此,通过应用规定平均粒径并且高纯度的金属粉末,确保低温烧结性,并且抑制作为导电体的接合介质的电阻升高。

[0004] 而且,作为这样在控制平均粒径的同时制造金属粉末的方法,基于湿式还原法的方法也是公知的。例如,在专利文献4的基于湿式还原法的金属粉末(金粉末)的制造方法中,向分散有金的超微粒子(胶体粒子)作为核粒子的溶液中供给还原剂和金属盐,使金在核粒子的表面上析出而制成金粉末。在该方法中,通过调整核粒子的粒径和个数以及供给的金化合物溶液的浓度、量,能够制造亚微米级的金粉末。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第5613253号说明书

[0008] 专利文献2:日本特开2013-206765号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2021-025091号公报

[0010] 专利文献4:日本特开平9-20903号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 如上所述,迄今为止已知的金属糊和金属粉末具备低温烧结性、导电性(低电阻

性)这样的基本要求特性。但是,在电子领域中的金属糊的利用扩大的状况下,还要求更高品质/富有多多样性的金属糊和金属粉末。例如,涂布金属糊时的金属粉末的行为不直接影响所形成的凸点/接合部的电阻等特性可以说是重要的事项,应研究的方面很多。因此,本发明中,对于供于电子领域中的接合/电极形成/密封等各种工艺的金属粉末和金属糊,明确了更高品质的金属粉末和金属糊以及其制造方法。

[0013] 用于解决问题的方法

[0014] 关于上述课题,作为通过湿式还原法制造的金属粉末的构成,本发明人出于以下理由对金属粉末的粒径分布的改善进行了研究。即,即使在要求低温接合的电子领域的接合工艺中,也不应该仅评价金属粉末的平均粒径的大小。在本发明人的研究中发现,通过湿式还原法制造的金属粉末是其大部分为球状且整齐的形状的金属粒子,但有时包含一部分非球形(棒状、板状、矩形等)的粒子。认为这样的异形粒子不会对平均粒径带来影响,对烧结温度等的影响也少。但是,如果与周围的球状粒子形状不同的非球形粒子的存在比率变大,则在金属粉末整体的电子显微镜拍摄图像中判定为外观异常。而且,除了外观上的问题以外,也有可能金属糊的涂布/烧结过程中对金属粉末的行为带来影响。例如,在向具有孔/沟槽的基材涂布金属糊时,有时异形粒子妨碍金属粉末向孔/沟槽的填充。另外,也有对由金属粉末形成的电极、凸点等的形状的影响、棒状的粒子将凸点等桥接所导致的不适合的可能性。

[0015] 根据以上的研究,本发明人可以列举抑制非球形粒子的生成而由球状粒子构成作为更高品质的金属糊/金属粉末的构成要素。因此,本发明人基于该方针,对基于以往的湿式还原法的金属粉末的制造方法进行了原料、制造条件等的最优化。而且,其结果是发现了适当地抑制了非球形粒子的存在比率的金属粉末,从而想到了本发明。

[0016] 解决上述课题的本发明是一种金属粉末,其是平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $0.4\mu\text{m}$ 以下、包含纯度99.9质量%以上的Au、Ag、Cu中的金属或它们的合金的金属粉末,其特征在于,短径a与长径b之比(b/a)为3以上的非球形金属粉末的粒子数基准的存在比率为1%以下。以下,对本发明的金属粉末及其制造方法、以及应用该金属粉末的金属糊更详细地进行说明

[0017] A. 本发明的金属粉末的构成

[0018] 如上所述,本发明的金属粉末包含高纯度(99.9质量%以上)的Au、Ag、Cu中的金属或它们的合金。将金属粉末的构成金属设定为Au、Ag、Cu是因为它们是通过制成微细粉末而能够在较低温度下烧结的金属、并且均是具有良好的导电性的金属。金属粉末也可以包含上述金属的合金,可以应用包含Au、Ag、Cu相互合金化的合金、以Au、Ag、Cu作为主要成分(80质量%以上)的合金的金属粉末。特别优选的是Au。Au比较软质且通过烧结时的塑性变形能够形成致密的烧结体,导电性优良,因此能够形成低电阻的接合部/凸点等。

[0019] 将金属粉末的纯度设定为99.9质量%以上是因为,含有杂质的低纯度金属的硬度变高,形成作为接合材料等的烧结体时的塑性变形难以进行。需要说明的是,关于此处的纯度,对于包含Au、Ag、Cu中的任一种金属的金属粉末而言是指该金属元素浓度,对于包含Au、Ag、Cu的合金的金属粉末而言是指该金属和合金元素的浓度。

[0020] 将金属粉末的平均粒径设定为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $0.4\mu\text{m}$ 以下是为了实现金属粉末的烧结温度的最优化。金属粉末的烧结温度具有随着其平均粒径的增大而升高的倾向。在本发明中,特别是作为低温烧结性良好的范围,将平均粒径的上限设定为 $0.4\mu\text{m}$ 。另一方面,将

0.1 μm 作为下限是因为,平均粒径小于该值的金属粉末在制成糊时容易聚集。而且,在本发明中,将粒径为超过平均粒径的上限值(0.4 μm)的0.5 μm 以上的金属粉末判定为粗大粒子。

[0021] 需要说明的是,本发明中的金属粉末的平均粒径是个数平均粒径(M_n)。关于金属粉末的平均粒径的测定,通过显微镜(光学显微镜、电子显微镜(SEM、TEM)等)观察和拍摄金属粉末,任意地选择多个该照片/图像中的金属粉末来测定粒径。在该观察/粒径测定中,优选设定多个观察区域(优选5处以上)、并在各区域对多个(优选N=100个以上)金属粉末进行观察、测定。观察倍率优选为10000倍以上,更优选设定为20000倍以上且30000倍以下。金属粉末的粒径的测定可以测定照片/图像中的各个金属粉末的粒径,也可以使用图像分析软件等计算机软件。粒径可以采用根据图像中的粒子的长轴和短轴计算出的基于双轴法的粒径、基于与图像中的粒子外接的长方形的边的长度的费雷特直径(卡尺直径)等。关于费雷特直径,优选求出最小费雷特直径、最大费雷特直径、平均费雷特直径中的至少任一个。

[0022] 而且,在本发明中,非球形粒子的存在比率为规定的值以下。在本发明中,将粒子的短径a与长径b之比(b/a)为3以上的金属粉末定义为非球形粒子。本发明的金属粉末中,非球形粒子的粒子数基准的存在比率为1%以下。即使是1%这样微小的存在比率,非球形粒子也导致金属粉末整体的外观上的不良、并且会在金属糊的涂布/烧结过程中产生问题。利用短径a与长径b之比的测定的非球形粒子的判定可以配合上述金属粉末的粒径的测定和平均粒径的测定来进行。此时,在应用双轴法作为金属粉末的粒径的计算方法的情况下,将测定的短轴和长轴分别设为短径a和长径b。另外,在将费雷特直径作为粒径的情况下,将最小费雷特直径和最大费雷特直径分别设为短径a和长径b。

[0023] 另外,本发明的金属粉末优选除了非球形粒子以外也对粗大的金属粉末的存在比率进行限制。在规定了平均粒径的本发明的金属粉末中,当然也包含该平均值以上的粒径的金属粉末,因此,难以完全排除粗大粒子的存在。但是,显著偏离平均粒径的粗大的金属粉末的存在比率变大时,会对烧结性带来影响。因此,作为会影响金属粉末的品质的因素,优选除了异形粒子以外也考虑粗大粒子的存在。在本发明中,粗大粒子是指0.5 μm 以上的粒子,该粗大粒子的粒子数基准的存在比率优选为10%以下。需要说明的是,粗大粒子的粒径的计算可以应用与上述相同的方法。

[0024] 另外,本发明的金属粉末在经过了基于后述的湿式还原法的本发明的制造工序的情况下,有时在表面结合有来源于作为分散剂表面活性剂的化合物/衍生物。该表面材料活性从将金属粉末制成金属糊之前的阶段起存在于粉末表面。具体而言,具有碳原子数为14以上且18以下的烷基的烷基胺盐或季铵盐有时与金属粉末表面的至少一部分结合。另外,具有碳原子数为12以上且小于14的烷基的烷基胺盐或季铵盐有时也与金属粉末表面的至少一部分结合。这些化合物虽然不影响金属粉末的烧结特性,但表明在其制造过程(后述的金属胶体合成工序)中应用了规定的表面活性剂。在金属粉末上结合有这些表面活性剂的情况下,其量以质量比计优选为0.01%以上且5%以下、更优选为0.03%以上且3%以下。这是因为,过量的化合物的附着有可能对之后的金属粉末的烧结产生影响。

[0025] B. 本发明的金属粉末的制造方法

[0026] 如上所述,本发明人针对发现比以往更高品质的金属粉末这样的课题,谋求作为其制造方法的湿式还原法的改良。在基于湿式还原法的金属粉末的制造方法中,向分散有金属的胶体粒子作为核粒子的溶液中供给还原剂和金属盐,使晶粒生长而形成金属粉末

(造粒)。另外,金属胶体粒子的合成也基本上基于湿式还原法,将作为原料的金属盐在溶剂中与还原剂混合而使金属还原析出,制成金属胶体粒子。并且,在金属胶体粒子的合成工序中,将分散剂与金属盐和还原剂一起混合。分散剂是与还原析出的金属胶体粒子的表面结合而抑制由粒子的过量聚集引起的粗大化的添加剂。在本发明中,考虑对各种金属的结合性等,应用具有烷基的表面活性剂(阳离子型表面活性剂)作为分散剂。

[0027] 在基于湿式还原法的金属粉末的制造方法中,在金属胶体合成工序中分散剂是必需的添加剂,与还原析出而生成的金属胶体粒子结合,在该状态下供于之后的金属粉末造粒工序。另外,在金属粉末造粒工序中,在抑制生长过程的金属粉末的聚集的基础上,也大多添加与金属胶体合成工序中要用的分散剂相同或不同的分散剂。此外,如后所述,设想在金属胶体粒子的合成工序中得到的反应液使用其全部或一部分。这种情况下,在金属胶体合成工序中未与金属胶体粒子结合的分散剂残留在金属粉末造粒工序的反应液中。

[0028] 因此,可以说在金属的胶体粒子的合成工序和金属粉末的造粒工序这两个工序的反应液中含有分散剂。本发明人对金属胶体合成工序和金属粉末造粒工序各自工序中的作为分散剂的表面活性剂的烷基的碳原子数对金属胶体粒子和金粉末带来的影响进行了研究,得到了以下的(i)、(ii)的见解。

[0029] (i)在金属胶体合成工序中,在使用烷基的碳原子数小的表面活性剂的情况下,容易生成粗大的金属胶体粒子,具有粒度分布变宽的倾向。

[0030] 而且,存在随着所使用的表面活性剂的烷基的碳原子数变大而金属胶体粒子的粒径变小的倾向。另外,随着碳原子数的增大,粒径分布变窄,生成粒径的不均小的金属胶体粒子。生成的金属胶体粒子的粒径小意味着其粒子数增加。认为由于生成大量小粒径的金属胶体粒子,在之后的金属粉末造粒工序中金属胶体粒子有效地发挥催化作用,促进均匀的晶粒生长而形成良好形状的金属粉末。

[0031] (ii)另一方面,如果在金属粉末造粒工序中使用烷基的碳原子数大的表面活性剂,则对金属粉末的形状带来影响,促进非球形粒子的生长。

[0032] 与此相对,在金属粉末造粒工序中使用烷基的碳原子数小的表面活性剂,对金属粉末的粒子形状带来的影响也小。

[0033] 本发明的金属粉末中,非球形粒子的存在比率降低,优选粗大粒子的存在比率也降低。为了制造这样的金属粉末,需要在减小粒度分布的不均的同时抑制非球形粒子的生长。如果参照上述两个见解,则认为优选在金属胶体合成工序中应用具有碳原子数大的烷基的表面活性剂作为分散剂、在金属粉末造粒工序中应用具有碳原子数小的烷基的表面活性剂作为分散剂。

[0034] 本发明人基于上述考察发现:作为区分改善粒度分布和抑制粗大粒子生成的作用与抑制非球形粒子生成的作用的表面活性剂的烷基的碳原子数的阈值,碳原子数14是合适的。而且,通过在金属胶体合成工序中将具有碳原子数为14以上的烷基的表面活性剂作为必需的分散剂,另一方面在金属粉末造粒工序中含有具有碳原子数小于14的烷基的表面活性剂,能够制造本发明的金属粉末。

[0035] 即,本发明的金属粉末的制造方法包括:金属胶体合成工序,其中,在含有第一分散剂的第一溶剂中使金属盐与还原剂反应来合成金属胶体粒子;以及金属粉末造粒工序,其中,向含有上述金属胶体合成工序中合成的上述金属胶体粒子的第二溶剂中添加金属

盐、还原剂和任选的第二分散剂,将上述金属胶体粒子制成金属粉末,所述制造方法中,上述金属胶体合成工序的第一溶剂至少含有具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂作为上述第一分散剂,上述金属粉末造粒工序的第二溶剂含有具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂作为上述第二分散剂。以下,对本发明的金属粉末的制造方法的各工序进行说明。

[0036] (a-1) 金属胶体合成工序

[0037] 如上所述,金属胶体合成工序是基于湿式还原法合成成为金属粉末的核的金属胶体粒子的工序。在金属胶体合成工序中,在第一溶剂中在分散剂共存下使金属盐与还原剂反应而使金属还原析出。作为原料的金属盐,关于Au,可以列举氯金酸盐、亚硫酸金、氰化金等。另外,关于Ag,可以列举氯化银、硝酸银、乙酸银,关于Cu,可以列举氯化铜、硝酸铜、硫酸铜。另外,作为还原剂,可以应用盐酸羟胺、硼氢化钠、二甲胺硼烷、柠檬酸三钠二水合物等。它们可以以溶液的形态混合。第一溶剂只要是能够溶解金属盐、还原剂、分散剂的溶剂就没有限制。优选使用极性溶剂,具体而言,水或醇等有机溶剂、或者水与有机溶剂的混合溶剂是优选的溶剂。

[0038] 而且,在金属胶体合成工序中,在溶剂(反应液)中,作为第一分散剂,必须含有分散剂,该分散剂含有具有碳原子数为14以上且18以下的烷基的表面活性剂。具有碳原子数小于14的烷基的表面活性剂在金属胶体合成工序中使金属胶体粒子的粒径的不均变大,还会导致粒径的粗大化。如果使这样金属胶体粒子在金属粉末造粒工序中生长,则有可能使非球形金属粉末的存在比率升高。另一方面,如果在金属胶体合成工序中将具有碳原子数超过18的烷基的表面活性剂作为分散剂,则在该分散剂存在于金属粉末造粒工序的反应液中的情况下,促进棒状粒子等非球形粒子的生长,使非球形粒子的存在比率升高。出于这些理由,在本发明中,首先,作为金属胶体合成工序中的第一分散剂,应用含有具有碳原子数为14以上且18以下的烷基的表面活性剂的分散剂。关于该第一分散剂的具体构成,之后与第二分散剂的构成一起详细地进行说明。

[0039] 需要说明的是,在金属胶体粒子合成工序的反应液中,只要含有第一分散剂(具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂)即可,不仅如此,也可以存在具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂。

[0040] 通过在第一溶剂中混合金属盐、还原剂和第一分散剂来合成金属胶体粒子。它们的混合顺序没有特别限定,例如可以在分散剂与还原剂的混合溶液中添加金属盐(溶液)。

[0041] 作为金属胶体合成工序中的优选的反应液的构成,优选将反应液中所含的金属浓度设定为0.01g/L以上且1g/L以下、更优选设定为0.01g/L以上且0.1g/L以下。通过降低反应液的金浓度,能够形成均匀的金属胶体粒子,但金属浓度过低时,胶体生成反应难以进行,因此优选上述范围。另外,关于还原剂的量,优选设定为相对于反应液中的金属的摩尔浓度为2.5倍以上且10倍以下。关于还原剂浓度,虽然具有通过设定为高浓度能够合成均匀的金属胶体粒子的倾向,但如果浓度过高,则有可能产生未反应的还原剂而引起粒子的聚集。而且,分散剂的浓度优选设定为0.1g/L以上且10g/L以下。小于0.1g/L时,不发挥作为分散剂的作用,即使超过10g/L,也不影响作为分散剂的作用。分散剂的浓度更优选设定为1g/L以上且10g/L以下。

[0042] 另外,关于金属胶体粒子合成的反应条件,反应温度优选设定为80°C以上且90°C

以下。低于80°C时,金属胶体粒子的生成反应难以进行,即使超过90°C,反应性也没有变化,有可能产生反应液的蒸发变得显著等制造上的问题。

[0043] (a-2) 金属粉末造粒工序

[0044] 金属粉末造粒工序是使在上述金属胶体合成工序中合成的金属胶体粒子生长而生成金属粉末的工序。在金属粉末造粒工序中,在含有金属胶体粒子的第二溶剂中添加金属盐和还原剂,使金属胶体粒子生长,造粒出金属粉末。该工序中添加的金属盐和还原剂可以使用与作为上述金属胶体合成工序中使用的金属盐和还原剂相同的物质。但是,也可以不是相同种类(组成)的金属盐和还原剂。

[0045] 在金属粉末造粒工序中使金属胶体粒子分散在第二溶剂中时,可以在金属胶体合成工序中合成的反应液直接全部用在金属粉末造粒工序中。另外,也可以将金属胶体合成工序中合成的反应液的一部分取出,将取出的反应液供于金属粉末造粒工序。这种情况下,第二溶剂与第一溶剂相同。

[0046] 另外,也可以在使用在金属胶体合成工序中合成的反应液的一部分或全部的同时向其中追加添加新的溶剂。这样的溶剂的追加添加可以以金属盐、还原剂等的浓度调整、用于确保反应液的操作性的液量调整等为目的来进行。作为这种情况下添加的溶剂,可以使用与上述第一溶剂相同种类的溶剂,也可以使用与第一溶剂相同的溶剂。在此,添加的溶剂与第一溶剂的混合溶剂成为第二溶剂。在此,当然也可以添加与第一溶剂相同的溶剂。进而,也可以从在金属胶体合成工序中合成的反应液中仅分离回收金属胶体粒子,使该金属胶体粒子分散在新的溶剂中。这种情况下的第二溶剂也与第一溶剂相同,优选水、醇等极性溶剂。

[0047] 而且,在金属粉末造粒工序中,需要在第二溶剂中含有具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂作为第二分散剂。如上所述,具有碳原子数大的烷基的表面活性剂具有促进非球形粒子的生长的作用,因此不主动地使用碳原子数超过14的表面活性剂。但是,优选在使金属胶体粒子生长为金属粉末的过程中使分散剂共存。如果是具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂,则不会促进非球形粒子的生长,作为金属粉末的分散剂发挥作用,因此作为该工序中必需的分散剂(第二分散剂)。

[0048] 但是,在金属粉末造粒工序中,第二分散剂(具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂)的添加不是必须的。在金属粉末造粒工序中使用金属胶体合成工序的反应液的一部分或全部的情况下,在该反应液中含有具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂时,该表面活性剂作为第二分散剂发挥作用。这种情况下,不需要第二分散剂的添加操作。特别是在使用后述的混合分散剂的情况下,有时不需要第二分散剂的添加操作。在本发明中,将在金属粉末造粒工序中在反应液中含有具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂的状态作为必要条件。关于该第二分散剂的详细,与第一分散剂一起之后进行详细说明。

[0049] 另外,在金属粉末造粒工序的反应液中,只要含有第二分散剂(具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂)即可,不仅如此,也可以存在具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂。

[0050] 通过在以上说明的第二溶剂中混合金属盐、还原剂和任意的第二分散剂来生成金属粉末。它们的混合顺序没有特别限定。关于金属粉末造粒工序中的反应液的优选构成,优

选金属浓度设定为10g/L以上且150g/L以下。在金属粉末造粒工序中添加的金属盐是用于使微细的金属胶体粒子生长为规定的平均粒径的金属粉末的前体。因此,金属粉末造粒工序中的金属浓度可以根据制造目标的金属粉末的平均粒径来设定。但是,过量的金属浓度有可能产生不均匀的成核,因此优选上述范围。需要说明的是,金属粉末造粒工序的反应液中的金属浓度是指在金属粉末造粒工序中添加的金属盐中的金属的质量和成为核的金属胶体粒子的质量的合计。另外,关于还原剂量,优选相对于反应液中的金属的摩尔浓度以2.5倍以上且5倍以下混合。还原剂过少时,有可能残留未反应的金属盐。另外,还原剂过多时,容易发生急剧的反应,不仅难以控制粒径,而且有时也会妨碍安全且稳定的制造。

[0051] 而且,关于金属粉末造粒工序的反应液中的分散剂的浓度,优选设定为相对于反应液中的金属浓度为1/80倍以上且1/6倍以下。另外,在以金属胶体合成工序的反应液中的分散剂的浓度值为基准的情况下,优选设定为相对于其为1/50倍以上且2倍以下。与抑制粒子聚集的效果相比,金属粉末造粒工序中的分散剂更能够维持粒度分布,分散剂的浓度不需要超过金属浓度。关于这一点,与金属胶体合成工序中的分散剂浓度不同。但是,为了维持粒度分布,需要一定程度的分散剂浓度。特别是在金属粉末造粒工序中,为了使微细的金属胶体粒子生长为亚微米级的金属粉末,添加相当量的金属盐来提高金属浓度,因此优选添加分散剂。而且,本发明中特定的碳原子数14以上且16以下的烷基的表面活性剂能够抑制非球形粒子/粗大粒子,因此允许在金属粉末造粒工序中主动地添加。出于这些理由,优选将反应液中的分散剂浓度设定为上述范围。

[0052] 需要说明的是,金属粉末造粒工序的反应液中的分散剂的浓度是以反应液中所含的分散剂的总量为基准计算出的,与有无与金属胶体粒子的结合无关。

[0053] 金属粉末造粒工序的反应温度优选设定为80°C以上且90°C以下。其理由是因为,低于80°C时,即使金属盐、还原剂的量等条件合适,有时也会残留未反应的金属盐。在90°C以上的温度下,容易发生急剧的反应,有时会妨碍稳定的金属粉末的制造。

[0054] (b) 第一分散剂、第二分散剂的具体构成

[0055] 如上所述,在本发明的金属粉末的制造方法中,对于金属胶体合成工序和金属粉末造粒工序,分别特定反应液中必须含有的第一分散剂、第二分散剂(表面活性剂)的烷基的碳原子数。

[0056] 在本发明中,关于具有烷基的表面活性剂,作为具体优选的物质,可以列举作为阳离子型表面活性剂的烷基胺盐、季铵盐。

[0057] 关于作为第一分散剂优选的表面活性剂,如果基于其烷基的碳原子数(14以上且18以下),作为烷基胺盐,可以列举十四烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数14)、十五烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数15)、十六烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数16)、十七烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数17)、十八烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数18)、十四烷基胺盐酸盐(烷基碳原子数14)、十五烷基胺盐酸盐(烷基碳原子数15)、十六烷基胺盐酸盐(烷基碳原子数16)、十七烷基胺盐酸盐(烷基碳原子数17)、十八烷基胺盐酸盐(烷基碳原子数18)等。另外,作为季铵盐,可以列举十四烷基三甲基铵盐(烷基碳原子数14)、十五烷基三甲基铵盐(烷基碳原子数15)、十六烷基三甲基铵盐(烷基碳原子数16)、十七烷基三甲基铵盐(碳原子数17)、十八烷基三甲基铵盐(碳原子数18)等。

[0058] 另外,关于作为第二分散剂优选的表面活性剂,如果基于其烷基的碳原子数(12以

上且小于14),作为烷基胺盐,可以列举十二烷基胺乙酸盐(碳原子数12)、十三烷基胺乙酸盐(碳原子数13)、十二烷基胺盐酸盐(碳原子数12)、十三烷基胺盐酸盐(碳原子数13)等,另外,作为季铵盐,可以列举十二烷基三甲基铵盐(烷基碳原子数12)、十三烷基三甲基铵盐(烷基碳原子数13)。

[0059] 在本发明中,金属胶体合成工序的第一溶剂含有具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂是指含有具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂中的至少任一种即可,无需含有全部。可以在上述碳原子数的范围内含有两种以上表面活性剂。例如,可以含有碳原子数为14的烷基的表面活性剂(十四烷基胺乙酸盐等)和碳原子数为16的烷基的表面活性剂(十六烷基胺乙酸盐等)这两种。以同样的主旨,金属粉末造粒工序的第二溶剂含有具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂中的至少任一种即可。需要说明的是,关于与第一分散剂、第二分散剂有关的上述烷基的碳原子数的范围,优选在第一分散剂中碳原子数为14以上且16以下、在第二分散剂中碳原子数为12。

[0060] 作为这些第一分散剂、第二分散剂(表面活性剂)的使用方式,可以列举:在金属胶体合成工序中,将上述具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂作为第一分散剂混合在第一溶剂中。然后,在金属粉末造粒工序中,将具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂作为第二分散剂添加到第二溶剂中。

[0061] 另外,作为在本发明中有用的分散剂的形态,可以列举将具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂与具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂混合而成的混合分散剂。而且,可以将该混合分散剂仅用在金属胶体合成工序中、或者用在金属胶体合成工序和金属粉末造粒工序这两个工序中。如上所述,将金属胶体合成工序的反应液的一部分或全部供于金属粉末造粒工序时,在金属粉末造粒工序中也含有金属胶体合成工序的分散剂。在金属胶体合成工序中,虽然必须添加具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂,但如果该阶段的分散剂含有具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂,则该表面活性剂包含在金属粉末造粒工序的反应液中而有效地发挥作用。由此,可以不需要在金属粉末造粒工序中添加分散剂。另外,在金属粉末造粒工序中添加分散剂的情况下,也不需要每个工序分开使用分散剂,能够实现方便的试剂管理。

[0062] 但是,在金属粉末造粒工序中,具有碳原子数多的烷基的表面活性剂有可能促进非球形粒子的生长,因此优选使混合分散剂的组成适当。具体而言,混合分散剂优选含有以质量%计为50%以上且80%以下的具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂、含有以质量%计为20%以上且50%以下的具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂。在考虑各碳原子数范围对表面活性剂带来的影响时,优选提高混合分散剂中具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂的比例。

[0063] 需要说明的是,混合分散剂中除了具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂和具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂以外还可以含有具有碳原子数10以上且小于12的烷基的表面活性剂。具有碳原子数10以上且小于12的烷基的表面活性剂是在金属胶体合成工序中不优选的分散剂,但在金属粒子造粒工序中可作为分散剂发挥功能。另外,具有碳原子数10以上且小于12的烷基的表面活性剂在各种溶剂中的溶解度高,在金属糊烧成时容易在更低温度下消失。出于这些原因,具有碳原子数10以上且小于12的烷基的表面活性剂在调整混合分散剂在溶剂中的溶解性、挥发性的方面是有用的,仅在使用

混合分散剂的情况下可以作为分散剂使用。混合分散剂含有具有碳原子数10以上且小于12的烷基的表面活性剂时,其含量以质量%计优选设定为10%以下。

[0064] 进而,在上述混合分散剂中,更优选含有以质量%计为50%以上且80%以下的具有碳原子数12以上且小于14的烷基的表面活性剂、含有以质量%计为20%以上且50%以下的具有碳原子数14以上且16以下的烷基的表面活性剂。这是因为,具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂中,具有碳原子数为18以上的烷基的表面活性剂具有在金属粉末造粒工序中使非球形粒子生长的倾向,因此限制其含量。

[0065] 需要说明的是,使用混合分散剂制造金属粉末时,在所制造金属粉末上结合有具有碳原子数14以上且18以下的烷基的表面活性剂,但与金属粉末结合的表面活性剂中的各碳原子数的表面活性剂的存在比率大多与混合分散剂中的各碳原子数的表面活性剂的混合比不同。这是因为,在金属粉末造粒工序中,具有碳原子数小的表面活性剂比碳原子数大的表面活性剂更优先地与金属粉末结合的倾向。

[0066] 通过以上的金属粉末造粒工序,制造作为目标的平均粒径/粒度分布的金属粉末。然后,回收金属粉末,用醇等适当清洗,由此可以得到金属粉末。另外,对于该金属粉末,也可以进行专利文献2中记载的用于去除氯的利用氰溶液进行的处理之类的后处理。

[0067] C.由本发明的金属粉末得到的金属糊

[0068] 通过将上述金属粉末与作为分散介质的有机溶剂混合,形成本发明的金属糊。在金属糊的制造中,金属粉末与有机溶剂的混合可以在室温下进行。另外,在添加上述添加剂的情况下,可以与金属粉末和有机溶剂同时添加、或者在将金属粉末与有机溶剂混合后添加。

[0069] 金属糊中的金属粉末的含量以质量基准(以糊整体的质量作为基准)计优选为80质量%以上且99质量%以下。小于80质量%时,在糊涂布时等工序中有可能发生溶剂从糊渗出这样的渗出,此外,由于在升温中产生空隙,难以得到合适的结合状态的接合部。另外,超过99质量%时,有时产生金属粉末的聚集。金属粉末的含量更优选为87~96质量%。

[0070] 作为成为分散介质的有机溶剂,优选沸点为200~400°C(大气压下)的有机溶剂。有机溶剂的沸点低于200°C时,有可能蒸发速度过快而金属粒子聚集,另外,有可能从糊涂布的阶段开始挥发,处理变得困难。另一方面,沸点超过400°C的有机溶剂即使在加热后也有可能残留在接合部。

[0071] 作为在本发明中能够使用的有机溶剂的具体例,优选支链状饱和脂肪族二元醇类、单萜醇类。更具体而言,作为支链状饱和脂肪族二元醇,可以使用丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2,3-戊二醇、2,4-戊二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、1,4-己二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇和2,4-二乙基-1,5-戊二醇以及它们的衍生物等。另外,作为单萜醇,可以使用香茅醇、香叶醇、橙花醇、薄荷醇、萜品醇(α 、 β)、香芹醇、侧柏醇、松萜醇、 β -苯乙醇、二甲基辛醇、羟基香茅醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、三甲基戊二醇单异丁酸酯以及它们的衍生物等。另外,通过一元羧酸与多元醇的缩合反应得到的化合物也是有效的,例如三乙二醇/二-2-乙基己酸酯、三乙二醇/二-2-乙基丁酸酯。需要说明的是,有机溶剂的沸点具有依赖于其碳原子数的倾向,因此,所应用的溶剂优选分别为碳原子数5~20的溶剂。从该观点出发,可以为芳香族烃,例如烷基苯在功能上也没有问题。

[0072] 有机溶剂可以应用一种有机溶剂,也可以应用将沸点不同的两种以上有机溶剂混合而成的溶剂。这是因为,通过由低沸点和高沸点的溶剂构成有机溶剂,在金属粒子的含有率调整的处理中,能够使低沸点侧的有机溶剂挥发除去,使调整变得容易。

[0073] 需要说明的是,关于本发明的金属糊,作为基本构成,由金属粉末和有机溶剂这两个构成要素构成,但也可以适当地含有添加剂。作为添加剂,有时含有选自丙烯酸类树脂、纤维素类树脂、醇酸树脂中的一种以上。进一步添加这些树脂等时,能够防止糊中的金属粉末的聚集,形成更均质的接合部。需要说明的是,分别地,作为丙烯酸类树脂,可以列举甲基丙烯酸甲酯聚合物,作为纤维素类树脂,可以列举乙基纤维素,作为醇酸树脂,可以列举邻苯二甲酸酐树脂。而且,其中特别优选乙基纤维素。

[0074] 本发明的金属糊在电子领域等中的接合、密封、电极/凸点/布线形成的各种用途中是有效的。供于这些用途时,将本发明的金属糊涂布于基板、被接合材料等对象物并进行干燥。由该金属粉末构成的干燥体成为接合材料、密封材料、凸点的前体。

[0075] 然后,将金属粉末的干燥体制成适合于该用途的状态后,进行加热/加压,由此使金属粉末烧结。例如,通过金属糊的涂布/干燥形成凸点状的接合材料,在其上载置半导体元件/芯片,进行加热/加压,由此形成由金的烧结体得到的接合部。用于该烧结的加热温度优选设定为150°C以上且300°C以下。

[0076] 发明效果

[0077] 如以上说明的那样,本发明的金属粉末是降低了棒状/板状等的非球形粒子的存在比率的金属粉末。根据本发明,能够使制成金属糊后的特性、供于接合/密封等用途时所需的烧结性良好。本发明的金属粉末能够通过湿式还原法中的分散剂的最优化来制造。

附图说明

[0078] 图1是示出第一实施方式中由烷基的碳原子数不同的表面活性剂合成的金胶体粒子的外观的SEM图像。

[0079] 图2是示出第一实施方式中制造的实施例1和比较例的金粉末的外观的SEM图像。

[0080] 图3是示出第二实施方式的实施例2、3中使用混合分散剂制造的金粉末的外观的SEM图像。

具体实施方式

[0081] 第一实施方式:以下,对本发明的优选的实施方式进行说明。在本实施方式中,通过湿式还原法(金属胶体合成工序和金属粉末造粒工序)制造金(Au)粉末作为金属粉末。在此,在金属胶体合成工序中发现作为分散剂表面活性剂的烷基的碳原子数的适当范围后,对金属粉末造粒工序中应用碳原子数不同的表面活性剂时的非球形粒子的含量进行评价。

[0082] [金胶体合成工序中的适当条件的研究]

[0083] 在纯水20mL中混合作为分散剂的烷基胺乙酸盐。在该分散剂溶液中,添加作为还原剂的盐酸羟胺2mg,在80°C下加热/搅拌来进行溶解。然后,在该含有分散剂和还原剂的溶液中混合氯金酸水溶液0.45mL(Au量0.32mg(3.6mM)),保持80°C搅拌2小时,合成金胶体粒子。

[0084] 在上述胶体合成工序中,在本实施方式中,关于作为分散剂的烷基胺乙酸盐,使用癸基胺乙酸盐(烷基碳原子数10)、十二烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数12)、十四烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数14)、十六烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数16)、十八烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数18)这五种烷基胺乙酸盐。按照上述制作分散剂溶液时,混合各烷基胺乙酸0.13mmol。

[0085] 然后,对于使用各烷基胺乙酸盐合成的金胶体粒子,进行SEM观察和粒度分布以及平均粒径(M_n)的测定。分取制作的金胶体粒子的溶液5 μ L并载置于栅格上干燥后,用TEM(透射电子显微镜(日本电子株式会社制造的JEM-1400))进行观察(加速电压120V、倍率150000倍)。然后,基于TEM观察时拍摄的多张照片,对每个样品各测定200个垂直费雷特直径,制作粒度分布。金胶体粒子的平均粒径应用中值径。需要说明的是,对于癸基胺乙酸盐(烷基碳原子数10),存在沉淀产生和析出粒子贴附在反应容器壁面,难以回收,因此不能进行SEM观察和粒度分布的测定。图1中示出由各烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数12、14、16、18)合成的金胶体粒子的SEM图像。另外,关于由各烷基胺乙酸盐合成的金胶体粒子的粒度分布,将粒径10nm以下的金胶体粒子的比例和平均粒径的测定结果示于表1中。

[表1]

[0086]

分散剂 (烷基碳原子数)	平均粒径 (nm)	微小粒子 比例
C12	14.6	16.5%
C14	12.0	45.0%
C16	10.3	63.0%
C18	9.4	93.0%

[0087] 参照图2和表1,存在随着作为分散剂的烷基胺的碳原子数变大而金胶体粒子的平均粒径减小的倾向。而且确认到,随着碳原子数的增加,小粒径侧(10nm以下)的金胶体粒子的比例增大,粒度分布变窄。这些倾向良好地符号上述(i)、(ii)的见解。而且,关于烷基胺的碳原子数,将碳原子数12与碳原子数14进行对比时,在碳原子数14的情况下发现了小粒径侧的金胶体粒子的比例的急增,因此认为将碳原子数的阈值设定为14是适当的。如上所述,为了在金属胶体合成工序后的金属粉末造粒工序中生长成金属粉末,认为减小粒度分布的不均是优选的。根据以上的研究结果确认到,在金属胶体合成工序中,碳原子数大的烷基的表面活性剂是优选的。

[0088] [金粉末造粒工序中的适当条件的研究]

[0089] 因此,基于上述金胶体合成工序中使用具有碳原子数为18的烷基的分散剂(十八烷基胺乙酸盐)合成的金胶体粒子,进行金粉末的造粒(实施例1)。

[0090] 分取上述金胶体合成工序后的反应液3mL(15%),添加将分散剂溶解于70mL的纯水中而成的分散剂溶液,进一步添加将作为还原剂的盐酸羟胺5g溶解于8mL纯水中而成的溶液。然后,在液温稳定在80 $^{\circ}$ C的状态下,添加作为造粒用的金盐的氯金酸水溶液20mL(Au量2.25g(571mM)),搅拌30分钟,制造金粉末。然后,回收金粉末。

[0091] 在上述金粉末造粒工序中,在本实施方式中,作为分散剂,使用十二烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数12)、十八烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数18)这两种烷基胺乙酸盐。按照上述制作分散剂溶液时,混合各烷基胺乙酸1mmol。

[0092] 通过金粉末造粒工序制造金粉末后,利用离心分离回收金粉末,进行SEM观察,并且测定粒度分布和平均粒径。此时,将SEM图像通过图像分析软件(使用软件:株式会社LightStone制造的MIPAR)测定图像内的金粉末粒子(400个以上)的粒径(最大费雷特直径)。然后,计算出金粉末的数均粒径(M_n)。另外,同时将最小费雷特直径设为短径a、将最大费雷特直径设为长径b来进行非球形粒子的判定,计算出非球形粒子的存在比率。

[0093] 将使用十二烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数12)作为金粉末造粒工序中的分散剂制造的金粉末(实施例1)和使用十八烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数18)作为金粉末造粒工序中的分散剂制造的金粉末(比较例)的SEM图像示于图2中。参照图2的SEM图像可知,由十二烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数12)制造的金粉末大部分具有球形这样良好的形状。与此相对,使用十八烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数18)制造的金粉末可散见非球形(棒状)的粒子。对这些金粉末测定非球形粒子的存在比率的结果是,对于在金粉末造粒工序中使用了十二烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数12)的金粉末而言为0%,对于由十八烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数18)制造的金粉末而言为8.15%。

[0094] 根据以上说明的本实施方式的结果确认到:在由金属胶体合成工序和金属粉末造粒工序构成的金属粉末的制造方法中,优选在前一工序中应用具有碳原子数大的烷基的表面活性剂、在后一工序中应用具有碳原子数小的烷基的表面活性剂。

[0095] 第二实施方式:在本实施方式中,在金属胶体合成工序和金属粉末造粒工序这两个工序中使用两种混合分散剂作为分散剂来制造金粉末(实施例2、3)。在本实施方式中使用的分散剂是癸基胺盐酸盐(烷基碳原子数10)、十二烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数12)与十四烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数14)、十六烷基胺盐酸盐(烷基碳原子数16)的混合分散剂,构成如下。

[0096] • 实施例2的混合分散剂

[0097] 十四烷基胺乙酸盐(碳原子数14):27质量%

[0098] 十二烷基胺乙酸盐(碳原子数12):余量

[0099] • 实施例3的混合分散剂

[0100] 癸基胺盐酸盐(烷基碳原子数10):5质量%

[0101] 十二烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数12):60质量%

[0102] 十四烷基胺乙酸盐(烷基碳原子数14):25质量%

[0103] 十六烷基胺盐酸盐(烷基碳原子数16):10质量%

[0104] [金胶体合成工序]

[0105] 在纯水147.2mL中添加将上述混合分散剂0.32g溶解于纯水12.8mL中而得到的物质。然后,在该分散剂溶液中,添加将作为还原剂的盐酸羟胺0.016g溶解于5.0mL纯水中而得到的物质,在80°C下加热/搅拌来进行溶解。在该溶液中混合氯金酸的水溶液4.5mL(Au量0.0064g(7.2mM)),保持80°C搅拌1小时。由此,得到红色透明的金胶体粒子的溶液。

[0106] [金粉末造粒工序]

[0107] 在上述金胶体粒子的溶液(反应液)总量中,添加将作为分散剂的与上述相同的表

面活性剂的混合物2.56g溶解于102.4mL纯水中而得到的溶液,将作为还原剂的盐酸羟胺20g溶解于约200mL纯水中后进行添加。然后,在液温稳定在80°C的状态下,添加作为造粒用的金盐的氯金酸的水溶液100mL (Au量22g (1120mM)),搅拌30分钟,制造金粉末。然后,回收金粉末。

[0108] 对于回收的金粉末,与第一实施方式同样地进行SEM观察,测定平均粒径,并且计算出非球形粒子的存在比率。在本实施方式中,还进一步测定/计算出粗大粒子的存在比率。图3是本实施方式中制造的实施例2、3的金粉末的SEM图像。而且,将平均粒径等的测定结果示于表1中。表1中一并示出第一实施方式(实施例1)的结果。

[表2]

	表面活性剂的烷基碳原子数		平均粒径 (M_n :nm)	非球形粒子 存在比率	粗大粒子 存在比率
	胶体合成	金属粉末造粒			
实施例1	C18	C12	230	0%	0%
[0109] 实施例2	混合分散剂 (C14+C12)		216	0%	0.8%
实施例3	混合分散剂 (C16+C14+C12+C10)		210	0%	0.2%
比较例	C18	C18	127	8.15%	0%

[0110] 由表2可知,使用将烷基碳原子数的范围不同的表面活性剂混合而得到的混合分散剂也能够制造没有非球形粒子的适当的金粉末。实施例2、3中,在金属胶体合成工序和金属粉末造粒工序这两个工序中使用了相同的混合分散剂。认为混合分散剂中的各碳原子数的分散剂在各工序中有效地发挥了作用。另外还确认到,在使用混合分散剂的情况下,可以混合烷基碳原子数为10的烷基胺盐。

[0111] 需要说明的是,从粗大粒子的存在比率的观点出发,如实施例1~3那样通过使作为分散剂表面活性剂的烷基的碳原子数适当,能够抑制粗大粒子的生成。

[0112] [金属糊的特性评价]

[0113] 接着,使用第二实施方式的实施例2、3中制造的金粉末制造金糊。金糊是通过将作为有机溶剂的薄荷醇(二氢萜品醇)混合在金粉末中而制造的。有机溶剂的配合比例设定为10重量%。然后,将制作的金糊涂布在基板上并使其烧结,形成凸点,进行其形态和电阻值测定。在金糊的涂布中,使用直径2英寸的圆盘状的 Al_2O_3 板作为基板,在该基板上被覆厚度350 μm 且具备5mm \times 20mm的矩形的孔的金属掩模(不锈钢制)后,涂布在基板整个面上。在该涂布工序中,在金属掩模上滴加金糊并用刮板涂开,使金糊填充金属掩模的孔内部。涂布金糊后,擦拭多余的糊,取下金属掩模后在100°C下加热1小时使其干燥,然后在230°C下加热30分钟进行烧结。

[0114] 对于烧结后的金凸点,用金属显微镜观察截面,结果为追随金属掩模的孔形状的矩形,凸点表面也是没有粗糙的良好形状。对于该金凸点,使用电阻率计(日东精工分析科技株式会社制造的Loresta GP MCP-T610)测定体积电阻值,结果确认到:在任一实施例中都为约7.0 $\mu\Omega/cm$,是良好的导电材料。并且确认到:通过应用排除了非球形粒子和粗大粒

子的金粉末,涂布特性变得良好,烧结时也成为均质的烧结体。

[0115] 产业上的可利用性

[0116] 本发明的金粉末由抑制了非球形粒子的存在比率的球形粒子的金粉末构成。本发明的金粉末通过粒子形状和粗大粒子的排除,除了显微镜观察时的外观性良好以外,金属糊涂布时的稳定性/填充性也优良。而且,本发明的金粉末的制造方法通过合成成为金粉末的核的金胶体粒子时的分散剂的优化来实现。本发明的金糊在维持低温烧结性的同时具有上述特性。而且,本发明的金糊在电气/电子部件、半导体器件、半导体元件、功率器件、MEMS等各种用途中的接合/密封/电极/布线形成各工艺中是有用的。

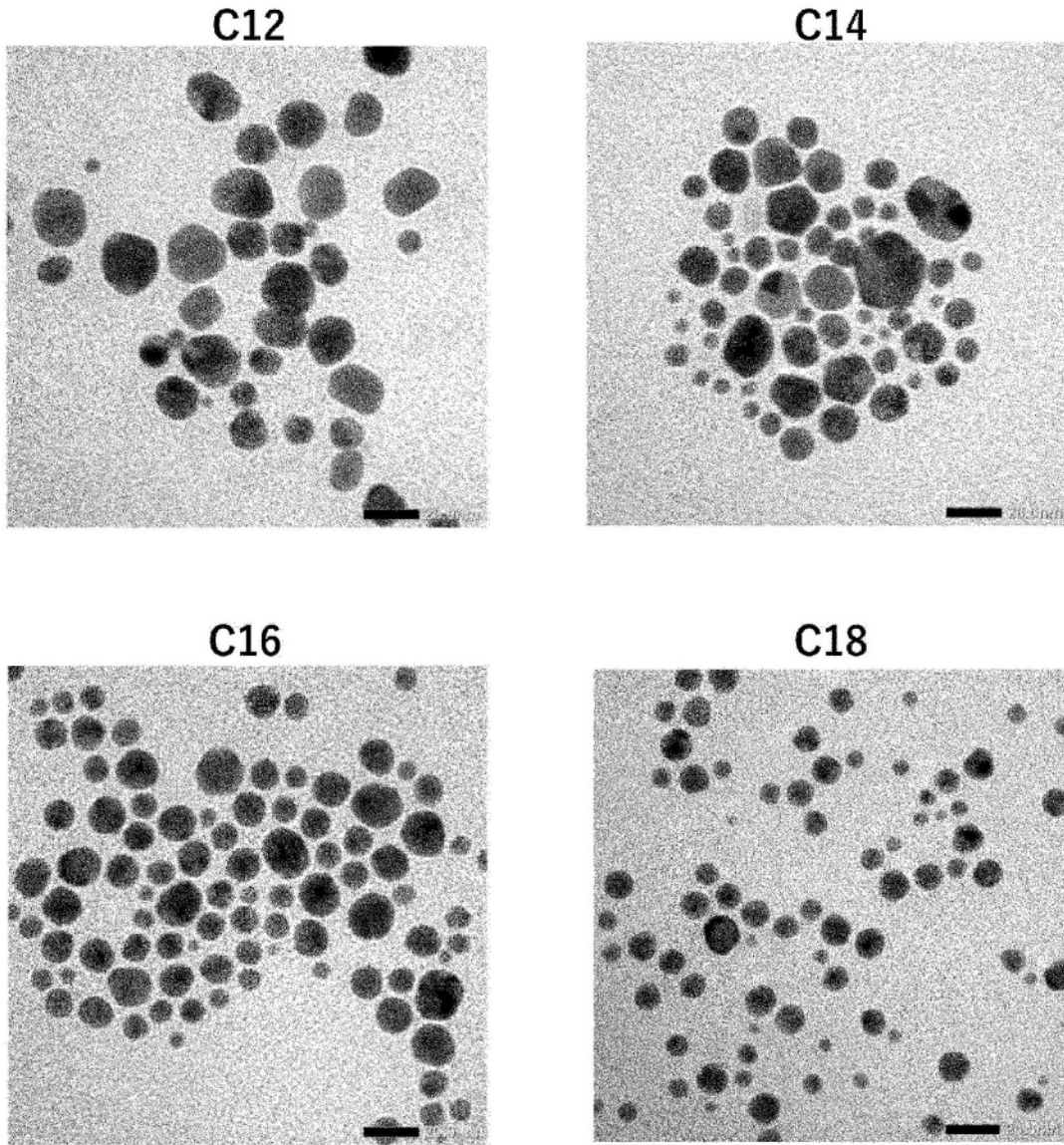
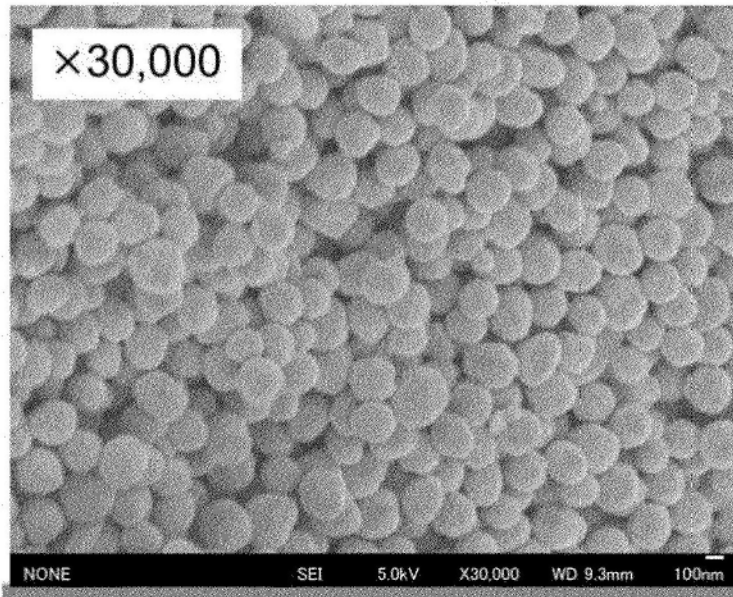


图1

实施例1(C18/C12)



比较例(C18/C18)

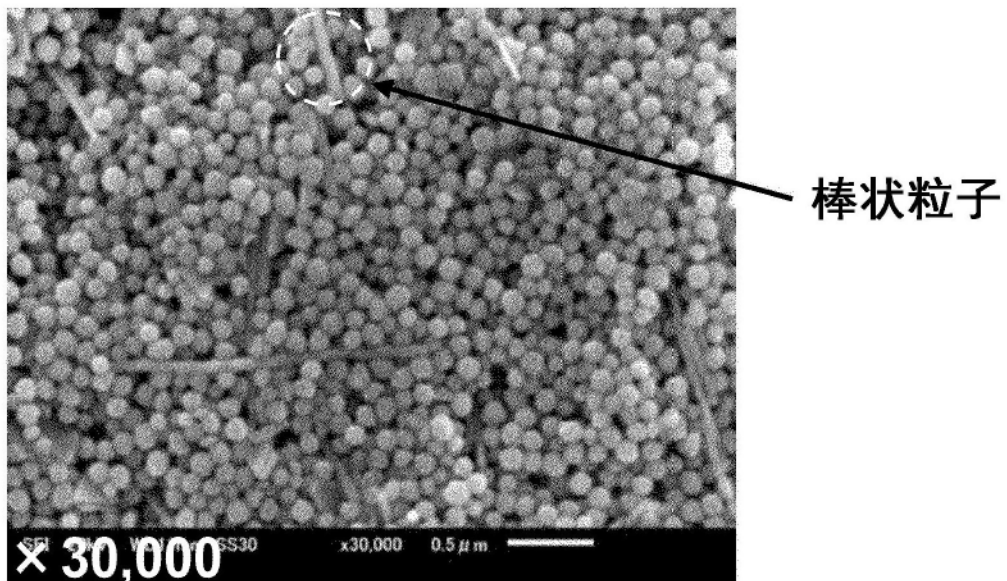
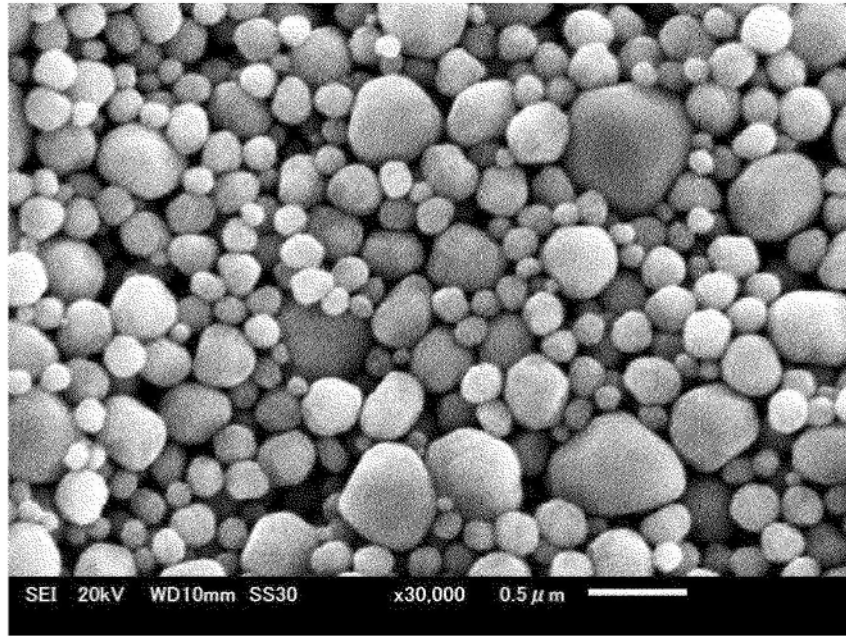


图2

实施例2(C14+C12)



实施例3(C16+ C14+ C12+ C10)

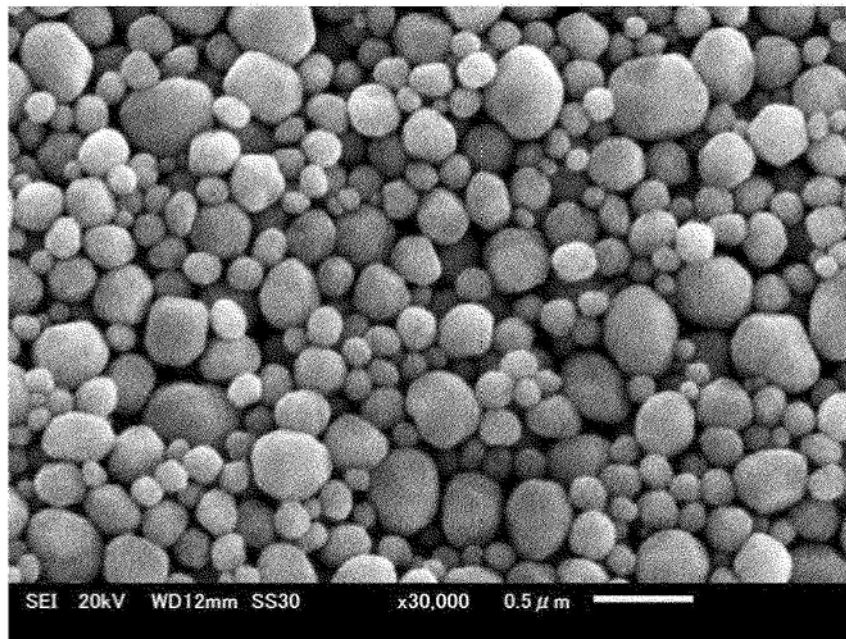


图3