



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0135501
(43) 공개일자 2019년12월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B23K 35/30 (2006.01) B22F 1/02 (2006.01)
B23K 35/40 (2006.01) C22C 9/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B23K 35/302 (2013.01)
B22F 1/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7031526
- (22) 출원일자(국제) 2018년03월07일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년10월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/008743
- (87) 국제공개번호 WO 2018/180306
국제공개일자 2018년10월04일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-071961 2017년03월31일 일본(JP)

- (71) 출원인
미쓰비시 마테리알 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 2방 3고
- (72) 발명자
히가미 아키히로
일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002반치 14 미쓰비시 마테리알 가부시키키가이샤 주오겐큐쇼 나이 무라오카 히로키
일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002반치 14 미쓰비시 마테리알 가부시키키가이샤 주오겐큐쇼 나이 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

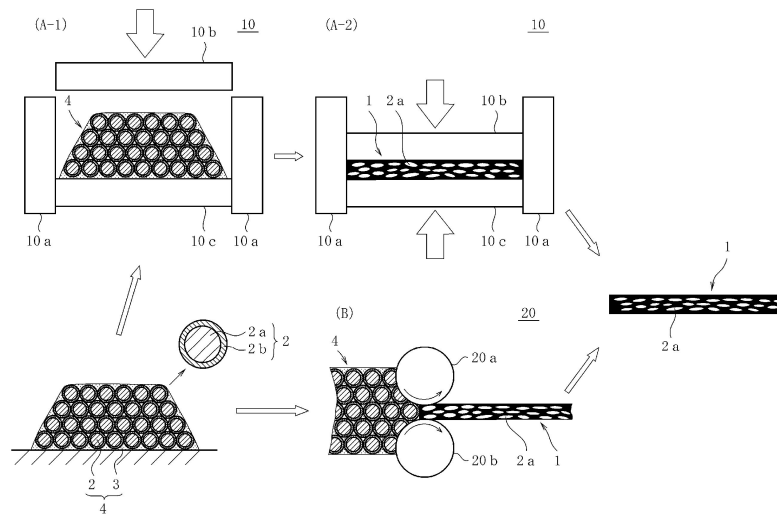
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **접합용 성형체 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, Cu 코어 Sn 셸 분말이 압축된 집합체에 의해 구성된 접합용 성형체 (1) 이고, 당해 접합용 성형체는, 내부의 폐공공 및 개공공의 쌍방에 상기 분말 표면의 산화물을 제거하기 위한 활성제 함유물 (3) 이 존재하고, Cu 를 55 ~ 95 질량% 의 비율로 또한 Sn 을 45 ~ 5 질량% 의 비율로 각각 함유하고, 활성제 함유물 중의 활성제가 접합용 성형체 100 질량% 에 대해 0.01 ~ 2 질량% 의 비율로 함유되고, 두께가 20 ~ 400 μm 이다.

대표도



(52) CPC특허분류

B23K 35/40 (2013.01)

C22C 9/10 (2013.01)

(72) 발명자

이와타 고타로

일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002반치 14 미
쓰비시 마테리알 가부시카가이샤 줘오켄큐쇼 나이

야마구치 도모히코

일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002반치 14 미
쓰비시 마테리알 가부시카가이샤 줘오켄큐쇼 나이

명세서

청구범위

청구항 1

Cu 코어 Sn 셸 분말이 압축된 집합체에 의해 구성된 집합용 성형체로서,
 상기 집합용 성형체 내부의 폐공공 및 개공공의 쌍방에 상기 분말 표면의 산화물을 제거하기 위한 활성제 함유물이 존재하고,
 상기 집합용 성형체가 Cu 를 55 ~ 95 질량% 의 비율로 또한 Sn 을 45 ~ 5 질량% 의 비율로 각각 함유하고,
 상기 활성제 함유물 중의 활성제가 상기 집합용 성형체 100 질량% 에 대해 0.01 ~ 2 질량% 의 비율로 함유되고,
 상기 집합용 성형체가 20 ~ 400 μm 의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 집합용 성형체.

청구항 2

평균 입경이 0.5 ~ 50 μm 인 Cu 코어 Sn 셸 분말에 상기 분말 표면의 산화물을 제거하기 위한 활성제 함유물을 불활성 가스 분위기 하에서 균일하게 혼합하여 혼합물을 조제하는 공정과,
 상기 혼합물을 불활성 가스 분위기 하에서 10 ~ 1000 MPa 의 압력으로 프레스 성형 또는 물 압연 성형하여 두께 20 ~ 400 μm 의 펠릿상 또는 시트상의 성형체를 얻는 공정을 포함하고,
 상기 Cu 코어 Sn 셸 분말이 Cu 를 55 ~ 95 질량% 의 비율로 또한 Sn 을 45 ~ 5 질량% 의 비율로 각각 함유하고, 상기 활성제 함유물을 상기 혼합물 중, 0.01 ~ 2 질량% 의 비율로 함유하도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 집합용 성형체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 피접합 부재인 반도체 칩 소자, LED 칩 소자 등의 전자 부품과 기판 사이에 개재시켜, 피접합 부재인 전자 부품을 기판에 실장하는 데에 바람직하게 사용되는 집합용 성형체 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 국제출원은, 2017년 3월 31일에 출원한 일본 특허출원 제71961호 (일본 특허출원 2017-71961호) 에 기초하는 우선권을 주장하는 것으로, 일본 특허출원 2017-71961호의 전체 내용을 본 국제출원에 원용한다.

배경 기술

[0002] 최근, 200 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하는 고온에서도 동작하는, SiC 와 같은 와이드 갭 반도체가 주목되고 있다. 고온에서 동작하는 반도체 칩 소자의 접합 방법으로서, Cu 와 Sn 을 함유하는 접합 재료를 반도체 칩 소자와 기판 사이에 개재시키고, Sn 의 용점보다 높은 온도에서 가열하여, 상기 접합체를 Cu_6Sn_5 나 Cu_3Sn 으로 이루어지는 조성의 금속간 화합물 (Inter-Metallic Compound : IMC) 로 하는 천이적 액상 소결법 (Transient Liquid Phase Sintering : TLP 법) 으로 불리는 접합 방법이 주목되고 있다. 이 접합 방법에 기초한 고온 용도용의 Cu 코어 Sn 셸 분말 성형체가 개시되어 있다 (예를 들어, 비특허문헌 1 참조).

[0003] 비특허문헌 1 의 Cu 코어 Sn 셸 분말 성형체는, 입경 30 μm 의 Cu 입자를 무전해 Sn 도금액에 적하하고 약 2 ~ 3 μm 두께의 Sn 층으로 피복한 후, 이들의 입자를 프레스하여 다음의 용도용의 성형체로 하고 있다. 성형체 중의 각 Cu 입자는 Sn 층으로 피복되어 Cu 코어 Sn 셸 분말 구조를 형성한다. 성형체를 232 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하면, 외각 (外殼) 의 Sn 층이 용융되어 근방 입자의 용융 Sn 과 일체화되고, 입자간의 간극에 존재하고 있던 공극은 접합층 외로 배출되어 치밀화된다. 이 방법으로 Cu 입자는 접합면에 균일하게 분포된다. 리플로 시간을 연장하면, Cu 코어와 Sn 셸의 상호 확산에 의해 Cu_6Sn_5 및 Cu_3Sn 화합물이 형성된다. 최종적으로 외각의 Sn 은 완전히 소비되어 금속간 화합물 (IMC) 이 된다. Cu 입자는 Cu-Sn 금속간 화합물 (Cu_6Sn_5 나 Cu_3Sn) 로 둘러싸이고, Cu_6Sn_5 및 Cu_3Sn 의 용점이 각각 415 $^{\circ}\text{C}$ 및 676 $^{\circ}\text{C}$ 이기 때문에, 적어도 415 $^{\circ}\text{C}$ 까지의

고온에 견딜 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0004] (비특허문헌 0001) Tianqi Hu et al., "Cu@SnCore-Shell Structure Powder Preform for High-Temperature Applications Based on Transient Liquid Phase Bonding", IEEE Transactions on Power Electronics, February 2016

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 그러나, 비특허문헌 1 에 기재된 Cu 코어 Sn 셸 분말 성형체는, 성형 전의 Cu 코어 Sn 셸 분말의 표면에 자연 산화막이 형성되어 있는 경우에는, 이 성형체를 피접합 부재인 반도체 칩 소자와 기판 사이에 배치하여, 리플로 해도, 외각의 Sn 이 Cu 입자 표면에 젖기 어렵고, 높은 강도로 반도체 칩 소자를 기판에 접합하는 것이 곤란하였다.

- [0006] 본 발명의 목적은, 상기 과제를 해결하여, 초기 접합 강도가 높고, 또한 냉열 사이클 시험 후에도 높은 접합 강도를 유지하는 접합을 실현하는 접합용 성형체 및 그 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 제 1 관점은, Cu 코어 Sn 셸 분말이 압축된 집합체에 의해 구성된 접합용 성형체로서, 상기 접합용 성형체 내부의 폐공공(閉空孔) 및 개공공(開空孔)의 쌍방에 상기 분말 표면의 산화물을 제거하기 위한 활성제 함유물이 존재하고, 상기 접합용 성형체가 Cu 를 55 ~ 95 질량% 의 비율로 또한 Sn 을 45 ~ 5 질량% 의 비율로 각각 함유하고, 상기 활성제 함유물 중의 활성제가 상기 접합용 성형체 100 질량% 에 대해 0.01 ~ 2 질량% 의 비율로 함유되고, 상기 접합용 성형체가 20 ~ 400 μm 의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 접합용 성형체이다. 본 명세서에서, 「개공공」이란, 접합용 성형체 내부에 존재하는 공공 중, 접합용 성형체의 외표면에 연통하는 공공 (open pore) 을 말하고, 「폐공공」이란, 상기 공공 중, 접합용 성형체의 외표면에 연통하지 않는 공공 (closed pore) 을 말한다.

- [0008] 본 발명의 제 2 관점은, 평균 입경이 0.5 ~ 50 μm 인 Cu 코어 Sn 셸 분말에 상기 분말 표면의 산화물을 제거하기 위한 활성제 함유물을 불활성 가스 분위기 하에서 균일하게 혼합하여 혼합물을 조제하는 공정과, 상기 혼합물을 불활성 가스 분위기 하에서 10 ~ 1000 MPa 의 압력으로 프레스 성형 또는 물 압연 성형하여 두께 20 ~ 400 μm 의 펠릿상 또는 시트상의 성형체를 얻는 공정을 포함하고, 상기 Cu 코어 Sn 셸 분말이 Cu 를 55 ~ 95 질량% 의 비율로 또한 Sn 을 45 ~ 5 질량% 의 비율로 각각 함유하고, 상기 활성제 함유물을 상기 혼합물 중, 0.01 ~ 2 질량% 의 비율로 함유하도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 접합용 성형체의 제조 방법이다.

발명의 효과

- [0009] 본 발명의 제 1 관점의 접합용 성형체는, Cu 코어 Sn 셸 분말이 압축된 집합체에 의해 구성된 접합용 성형체의 내부의 폐공공 및 개공공의 쌍방에 상기 분말 표면의 산화물을 제거하기 위한 활성제 함유물이 존재한다. 이 구조적 특징에 의해, 접합용 성형체를 보존할 때에, Cu 코어 Sn 셸 분말의 외각의 Sn 의 산화를 방지할 수 있다. 또 외각의 Sn 층의 표면에 자연 산화막이 형성되었다고 하더라도, 전자 부품과 기판과 같은 피접합 부재의 접합면에 이 접합용 성형체를 배치하여 접합하기 위한 가열 (이하, 접합 가열이라고 한다) 을 하면, 활성제 함유물 중의 활성제가 외각의 Sn 층의 산화물을 제거할 수 있고, 이로써, Sn 이 단시간에 용융되어 Cu 코어 입자 표면에 젖어 액상 소결이 신속하게 진행됨과 함께, Sn 은 인접하는 Cu 코어 Sn 셸 분말의 외각의 Sn 과 이어져, 일체화된 접합층으로 할 수 있다. 접합 가열을 계속하면, 코어의 Cu 와 셸의 Sn 의 상호 확산이 발생하여 Cu 코어 입자가 Cu_6Sn_5 및 Cu_3Sn 화합물로 둘러싸여 이루어지는 고온 내성이 있는 치밀한 접합층이 형성되어, 초기 접합 강도가 높고, 또한 냉열 사이클 시험 후에도 높은 접합 강도를 유지하는 접합을 실현할 수 있다. 또 접합용 성형체 내부에 Cu 가 잔존함으로써, 이 접합용 성형체를 사용하여 접합층을 형성한 경우에는, 접합층에 높은 열전도성이나 전기 전도성도 얻어진다.

[0010] 본 발명의 제 2 관점의 접합용 성형체의 제조 방법에서는, 프레스 성형 또는 롤 압연 성형함으로써, 접합 가열 전의 단계에서 내부에 공극이 적은 성형체로 할 수 있고, 이 결과, 접합 가열시에 접합층을 치밀화시키기 쉬워진다. 또 비특허문헌 1 과 같이, Cu 코어 Sn 셸 분말만을 프레스하여 성형체를 제조하는 것이 아니라, 성형체를 제조하기 전에, Cu 코어 Sn 셸 분말에 활성제 함유물을 균일하게 혼합하기 때문에, 비특허문헌 1 의 방법에서는 Cu 코어 Sn 셸 분말간에 간극, 즉 폐공공 및 개공공의 쌍방이 형성되어 있던 것이, 이 방법에 의해 상기 폐공공 및 개공공의 각 내벽은 활성제 함유물로 피복되고, 이들의 공공에 활성제 함유물이 존재하게 된다. 이 Cu 코어 Sn 셸 분말과 활성제 함유물의 혼합물을 프레스 성형 또는 롤 압연 성형함으로써, 분말끼리의 접점이 많고 또한 활성제 함유물이 Cu 코어 Sn 셸 분말간에 균일하게 분산하여 이루어지는 접합용 성형체를 제조할 수 있다. 특히 상기 개공공에 있어서 대기와의 접촉이 없어져, 접합용 성형체를 보존할 때의 산화를 방지함과 함께, 접합 가열시에 상기 개공공 표면의 산화물을 활성제가 제거되어, 액상 소결이 신속하게 진행되게 된다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1 은 본 발명의 실시형태의 접합용 성형체를 제조하는 공정을 나타내는 도면이다. 도 1(A-1) 은 프레스 성형하기 전의 1 축 프레스기를, 도 1(A-2) 는 프레스 성형 후의 1 축 프레스기를 각각 모식적으로 나타내는 도면이다. 도 1(B) 는 롤 압연 중의 압연기를 모식적으로 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 다음으로 본 발명을 실시하기 위한 형태를 도면에 기초하여 설명한다.

[0013] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 본 실시형태의 접합용 성형체 (1) 는, Cu 코어 Sn 셸 분말 (2) 에 활성제 함유물 (3) 을 균일하게 혼합한 혼합물 (4) 을 프레스 성형 또는 롤 압연 성형하여 두께 20 ~ 400 μm 의 펠릿상 또는 시트상으로 제조된다. 도 1(A-1) 및 도 1(A-2) 는 1 축 프레스기 (10) 를 나타내고, 도 1(B) 는 압연기 (20) 를 나타낸다.

[0014] [Cu 코어 Sn 셸 분말]

[0015] 접합용 성형체의 원료가 되는 Cu 코어 Sn 셸 분말 (2) 은, 도 1 의 확대도에 나타내는 바와 같이, Cu 로 이루어지는 코어 (2a) 와, 이 코어 (2a) 를 피복하는 Sn 으로 이루어지는 셸 (2b) 에 의해 구성된다. 이 Cu 코어 Sn 셸 분말 (2) 의 평균 입경은 0.5 ~ 50 μm, 바람직하게는 1.0 ~ 20 μm 이다. 평균 입경이 하한치인 0.5 μm 미만에서는, 프레스 성형 또는 롤 압연 성형을 할 때에, 균일한 밀도의 성형체를 만드는 것이 곤란할 뿐만 아니라, 25 °C 등의 통상적인 재료를 취급하는 온도 하에서는 2 층 구조 입자의 Cu 와 Sn 계면에서 Cu 의 확산이 수 시간 동안 진행되는 것이 알려져 있고, 접합 가열시에 Sn 액상이 생성되기 전의 승온 도중에 외각의 Sn 의 거의 전체량이 Cu₆Sn₅ 가 되어, 접합 성능이 악화되는 문제가 있다. 한편, 평균 입경이 상한치인 50 μm 를 초과하면, 접합 가열시에 Sn 이 용융되어 일체화되기 쉬워지지만, Cu 와 Sn 이 상호 확산되어 금속간 화합물을 형성하는 데에 많은 시간을 필요로 하여, 본 발명의 효과 중 하나인 단시간 접합을 실현할 수 없게 되는 문제가 있다. 또, 2 층 구조의 분말의 중심에 배치되는 Cu 의 입경보다 얇은 성형체 전구체를 얻는 경우에는, 외각의 Sn 뿐만 아니라 Cu 도 변형시킬 필요가 있지만, Cu 는 Sn 보다 딱딱하여 변형되기 어렵기 때문에, 평균 입경이 상한치인 50 μm 를 초과하면, 최표면에 Cu 가 노출되어, Cu 가 산화되어 젖음성이 나빠지고, 또 표면부의 Sn 의 존재 비율이 감소하기 때문에, 접합에 관여하는 액상의 Sn 이 접합면에 나오기 어려워, 접합성을 악화시키는 문제가 있다. 여기서, 분말의 평균 입경 (체적 기준) 은 레이저 회절 산란법 (호리바 제작소사 제조, LA960) 에 의해 측정된 값이다.

[0016] 또 Cu 코어 Sn 셸 분말 (2) 은, Cu 코어 Sn 셸 분말을 100 질량% 로 할 때, Cu 를 55 ~ 95 질량% 의 비율로, Sn 을 45 ~ 5 질량% 의 비율로 각각 함유한다. 바람직한 함유량은 Cu 가 60 ~ 85 질량% 이고, Sn 이 40 ~ 15 질량% 이다. Cu 의 함유량이 95 질량% 를 초과하고 Sn 의 함유량이 5 질량% 미만에서는, 접합 가열시의 소결성이 낮고, 접합층이 일체화되지 않아 접합 강도가 낮고 열저항이 커지는 문제가 있다. 또 Cu 의 함유량이 55 질량% 미만이고 Sn 의 함유량이 45 질량% 를 초과하면, 접합층의 최종 조성물의 고온 내열성이 낮아 기대하는 성능이 얻어지지 않게 되는 문제가 있다.

[0017] Cu 코어 Sn 셸 분말 (2) 을 제조하는 방법으로는, 코어와 셸의 쌍방을 습식법으로 제조하는 방법과, 코어에 Cu 미세 분말을 사용하여, 셸만을 습식법으로 제조하는 방법을 들 수 있다. 전자의 제조 방법에서는, 먼저 Cu 이온 및 Sn 이온이 공존하는 수용액에 환원제를 투입하고, 산화 환원 전위의 귀(貴) Cu 를 환원 석출시키고, 계

속해서 이 Cu 를 덮도록 산화 환원 전위의 비(卑) Sn 을 환원 석출시킴으로써 Cu 코어 Sn 셸 구조의 분말 전구체를 제조한다. 환원제는 Cu 만을 환원하는 약환원제와 Sn 도 환원하는 강환원제를 단계적으로 투입하여, Cu 의 환원 석출 반응과 Sn 의 환원 석출 반응을 분리한 조작으로 해도 된다. 또 후자의 제조 방법에서는, Cu 미세 분말을 미리 준비하고, 이것을 Sn 이온이 함유하는 수용액에 고분산시키고, 여기에 환원제를 투입하여 분산 Cu 미세 분말 표면에 Sn 을 환원 석출시켜도 된다. 또 수용액에는, 합성한 Cu 코어 Sn 셸 구조의 분말 전구체의 응집을 방지할 목적에서, 수용액 조제시에 하이드록시프로필메틸셀룰로오스나 폴리비닐피롤리돈 등의 분산제를 투입해도 된다. 합성한 Cu 코어 Sn 셸 구조의 분말 전구체를 세정한 후, 회수하여 건조시킴으로써, Cu 코어 Sn 셸 구조의 미세한 분말이 얻어진다.

[0018] [활성제 함유물]

[0019] 접합용 성형체의 또 하나의 원료가 되는 활성제 함유물 (3) 은, 활성제 성분을 함유하는 플릭스이거나, 또는 활성제 성분을 함유하는 용제이다. 활성제로는, 할로겐화수소산아민염이 바람직하고, 구체적으로는, 트리에탄올아민, 디페닐구아니딘, 에탄올아민, 부틸아민, 아미노프로판올, 폴리옥시에틸렌올레일아민, 폴리옥시에틸렌라우릴아민, 폴리옥시에틸렌스테아릴아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 메톡시프로필아민, 디메틸아미노프로필아민, 디부틸아미노프로필아민, 에틸헥실아민, 에톡시프로필아민, 에틸헥실옥시프로필아민, 비스프로필아민, 이소프로필아민, 디이소프로필아민, 피페리딘, 2,6-디메틸피페리딘, 아닐린, 메틸아민, 에틸아민, 부틸아민, 3-아미노-1-프로펜, 이소프로필아민, 디메틸헥실아민, 시클로헥실아민 등의 아민의 염화수소산염 또는 브롬화수소산염을 들 수 있다. 이 중에서 시클로헥실아민, 브롬화수소산염이 바람직하다.

[0020] 상기 용제로는, 디에틸렌글리콜모노헥실에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 테트라에틸렌글리콜, 2-에틸-1,3-헥산디올, α-테르피네올 등의 비점이 180 °C 이상인 유기 용제를 들 수 있다. 이 중에서 α-테르피네올이 바람직하다. 활성제 성분을 함유하는 용제로 이루어지는 활성제 함유물에는, 예를 들어, 세바크산을 5 질량% 의 농도로 α-테르피네올에 용해시킨 용제에 활성제 성분을 함유시킨 것을 들 수 있다.

[0021] 또 플릭스에는, 활성제 외에, 상기 용제, 로진, 틱소제를 함유해도 된다. 활성제 성분을 함유하는 플릭스로 이루어지는 활성제 함유물에는, 예를 들어, 무연 솔더용의 범용 플릭스 (92MS, 아라카와 화학 제조) 를 들 수 있다. 플릭스 또는 용매에 함유되는 활성제의 함유 비율은, 후술하는 혼합물 100 질량% 에 대해 0.01 ~ 2 질량%, 바람직하게는 0.5 ~ 1 질량% 가 되도록 결정된다. 이 활성제의 함유 비율은, 최종적으로 접합용 성형체가 되었을 때의 접합용 성형체 내의 함유 비율과 동일하다.

[0022] [접합용 성형체의 제조 방법]

[0023] 접합용 성형체의 제조는, 먼저 Cu 코어 Sn 셸 분말 (2) 과 활성제 성분을 함유하는 활성제 함유물 (3) 을 질소, 아르곤과 같은 불활성 가스 분위기 하에서, 막자 사발, V 블렌더, 볼 밀, 셰이커 밀 등을 사용하여 충분히 시간을 들여 혼합하고, 2 층 구조 분말인 Cu 코어 Sn 셸 분말과 활성제 함유물을 대략 균일한 조성의 혼합물 (4) 로 조제한다. 이 혼합에 의해, Cu 코어 Sn 셸 분말간의 간극, 즉 폐공공 및 개공공의 각 내벽이 활성제 함유물로 피복되어, 분말간에 활성제 함유물이 존재하게 된다.

[0024] 도 1(A-1) 및 (A-2) 에 나타내는 바와 같이, 얻어진 혼합물 (4) 을 1 축 프레스기 (10) 에서 1 축 프레스 성형을 실시하거나, 도 1(B) 에 나타내는 바와 같이, 얻어진 혼합물 (4) 을 압연기 (20) 에서 롤 압연 성형을 실시한다. 1 축 프레스 성형도 롤 압연 성형도 질소, 아르곤과 같은 불활성 가스 분위기 하에서 실시된다.

[0025] 먼저 1 축 프레스 성형에 대해 설명한다. 1 축 프레스기 (10) 는, 금형이 되는 다이 (10a), 상측 펀치 (10b) 및 하측 펀치 (10c) 를 갖는다. 이 1 축 프레스기 (10) 에 의해, 접합용 성형체를 제조하려면, 먼저 다이 (10a) 에 하측 펀치 (10c) 를 조합시킨 상태에서, 혼합물 (4) 을 소정량 칭량하고, 다이 (10a) 의 상측 펀치 삽입공으로부터 하측 펀치 (10c) 상에 투입한다 (도 1(A-1)). 도시되지 않지만, 지그로 혼합물 (4) 을 위로부터 태핑하여 대략 균등한 두께로 한다. 다음으로 상측 펀치 (10b) 를 다이 (10a) 에 삽입하여 하강시킨다 (도 1(A-2)). 이 상측 펀치 (10b) 의 가압력에 의해, 혼합물 (4) 중의 Cu 코어 Sn 셸 분말 (2) 은 변형되어, 분말간의 낙함이나 접착이 일어나 독립적인 성형체가 된다. 이 때, 혼합물 (4) 중의 활성제 함유물 (3) 은 분말간의 폐공공 및 개공공의 각 내벽을 피복하고, 폐공공 및 개공공에 존재한다. 압축된 접합체인 성형체 중, 코어의 Cu 를 부호 2a 로 나타낸다 (도 1(A-2)). 이와 같이 하여, 1 축 프레스기 (10) 에서 혼합물 (4) 을 1 축 프레스하여 20 ~ 400 μm 의 소정의 두께가 되도록 성형한다. 성형 압력은, Cu 코어 Sn 셸 분말 (2) 의 입경이나 조성으로 변화되기 때문에, 각각의 미세 분말의 입경, 조성, 형상에 따른 압력으로 하

기 때문에, 개별적으로 한정할 수 없지만, 10 ~ 1000 Mpa 의 범위에서 프레스 성형한다. 이 때, 성형물의 단면을 관찰하여 Cu 와 Sn 의 금속 성분 이외로 구성되는 공극부의 면적이 5 % ~ 0.1 % 가 되도록 투입 분말량을 결정하고, 상기 소정의 두께가 되도록 압력 조정한다. 도시되지 않지만, 상기 공극부의 내벽은 1 축 프레스 성형 후에는, 활성제 함유물로 피복된다.

[0026] 다음으로 롤 압연 성형에 대해 설명한다. 압연기 (20) 는 1 쌍의 원주상의 상측 롤 (20a) 과 하측 롤 (20b) 을 갖는다. 상측 롤 (20a) 과 하측 롤 (20b) 은 서로 역방향으로 회전하고, 도 1 에서는 좌측으로부터 공급되는 혼합물 (4) 을 우방향으로 압연하도록 구성된다. 이들의 롤간의 갭을 조정된 후에, 도시되지 않은 전용의 피더를 사용하여 혼합물 (4) 을 투입하여 롤 압연한다. 롤 압연의 경우에는, 선압이 되어, 실제로 압연 성형되는 Cu 코어 Sn 셸 분말에 인가되는 압력의 확인 및 관리가 어렵기 때문에, 압력은 한정할 수는 없지만, 1 축 프레스 성형과 마찬가지로 20 ~ 400 μm 의 소정의 두께가 되도록 롤간 갭을 조정함과 함께 성형물의 단면을 관찰하여 공극부가 5 % ~ 0.1 % 가 되도록 피더에 의한 혼합물 (4) 의 투입량을 조정한다. 도시되지 않지만, 상기 공극부의 내벽은 롤 압연 성형 후에는, 활성제 함유물로 피복된다.

[0027] 1 축 프레스 성형에서는, 성형 후, 상측 펀치 (10b) 를 탈형하여, 접합용 성형체 (1) 를 취출한다. 금형의 형상에 의해, 펠릿상 또는 시트상의 접합용 성형체가 얻어진다. 롤 압연 성형에서는, 압연된 성형체를 소정의 사이즈로 절단함으로써 접합용 성형체 (1) 가 얻어진다. 절단 방법에 따라, 시트상 또는 펠릿상의 접합용 성형체가 얻어진다. 이 접합용 성형체의 형상 및 사이즈는, 피접합 부재인 전자 부품의 접합면의 형상 및 사이즈에 따라 결정된다. 1 축 프레스 성형 또는 롤 압연 성형으로 얻어진 접합용 성형체는, Cu 코어 Sn 셸 분말이 압축된 집합체에 의해 구성되고, 그 내부의 폐공공 및 개공공의 쌍방에 상기 분말 표면의 산화물을 제거하기 위한 활성제 함유물이 존재한다. 접합용 성형체 내의 Cu 는 55 ~ 95 질량% 의 비율로 Sn 은 45 ~ 5 질량% 의 비율로 각각 함유된다.

[0028] [접합용 성형체를 사용한 접합 방법]

[0029] 다음으로 상기 방법으로 제조된 접합용 성형체를 사용하여 실리콘 칩 소자를 구리판의 기관에 접합하여, 실리콘 칩 소자를 기관에 실장하는 일례에 대해 설명한다. 먼저 상기 접합용 성형체를 구리판 상에 배치하고, 접합용 성형체 위에 2.5 mm□ 의 이면을 Au 스퍼터한 실리콘 칩 소자를 탑재한다. 다음으로 접합로, 예를 들어 말콤사 제조, SRS-1C 를 사용하고, 질소 가스 분위기 하에서, 0.1 ~ 100 Mpa 의 하중을 가하면서, 최고 온도 250 ~ 350 °C 조건에서 1 ~ 15 분간 가열 유지 처리한다. 이 접합 가열에 의해 접합용 성형체 중의 활성제가 분말의 외각의 Sn 층의 산화물을 제거함으로써, Sn 이 단시간에 용융되고, Cu 와 Sn 의 상호 확산에 의해 코어의 Cu 를 둘러싸도록 Cu-Sn 의 금속간 화합물 (IMC) 이 형성되어, 실리콘 칩 소자와 구리판이 높은 접합 강도로 접합된다.

[0030] 이 접합 가열의 조건은 접합용 성형체 내의 Cu 코어 Sn 셸 분말의 평균 입경에 따라, 상기 가열 온도 및 가열 시간이 상기 범위로부터 결정된다. Cu 코어 Sn 셸 분말의 평균 입경이 작을수록, 상기 범위 내에서 낮은 가열 온도 및 짧은 가열 시간이 결정되고, Cu 코어 Sn 셸 분말의 평균 입경이 클수록, 상기 범위 내에서 높은 가열 온도 및 긴 가열 시간이 결정된다. 가열 온도가 250 °C 미만 또는 가열 시간이 1 분 미만에서는, 평균 입경이 0.5 μm 여도, Sn 이 용융되기 어려워 Cu-Sn 의 금속간 화합물 분말이 형성되지 않고, 접합 강도가 높아지지 않는다. 또 가열 온도가 350 °C 를 초과하는 경우 또는 가열 시간이 15 분을 초과하는 경우에는, 피접합 부재인 실리콘 칩 소자에 열손상을 주는 문제가 있다.

[0031] 실시예

[0032] 다음으로 본 발명의 실시예를 비교예와 함께 상세하게 설명한다.

[0033] <실시예 1>

[0034] 평균 입경이 0.5 μm 로서, Cu 비율이 75 질량% 또한 Sn 의 비율이 25 질량% 인 Cu 코어 Sn 셸 분말을 준비하였다. 여기서 Cu 코어 Sn 셸 분말의 Cu 와 Sn 의 조성 비율은, ICP 발광 분광법 (Thermo Fisher Scientific 사 제조, iCAP-6500 Duo) 에 의해 측정하였다. 또 코어 셸 구조의 결정 구조가 주로 Cu 및 Sn 으로 구성되는 것은, 분말 X 선 회절법 (PANalytical 사 제조, 다목적 X 선 회절 장치 Empyrean) 에 의해 확인하였다. 이어서 질소 분위기 하, Cu 코어 Sn 셸 분말을 막자 사발에 넣고, Cu 코어 Sn 셸 분말에 범용 플럭스 (아라카와 화학 제조 92MS) 를 첨가하고, 30 분간 균일하게 혼합하여 혼합물을 얻었다. 이 혼합물에서는 Cu 코어 Sn 셸 분말간에 간극, 즉 폐공공 및 개공공의 각 내벽이 활성제 함유물로 피복되었다. 이 때의 Cu 코어 Sn 셸 분말과 범용 플럭스의 혼합 비율은, Cu 코어 Sn 셸 분말이 99 질량%, 범용 플럭스 중의 활성제 성

분이 1 질량% 였다. 얻어진 혼합물을 도 1 에 나타내는 1 축 프레스기 (10) 를 사용하여 성형 하중 500 MPa 에서 300 초간 1 축 프레스 성형하고, 두께 100 μm 에서 3 mm□ 의 펠릿상의 접합용 성형체를 얻었다.

[0035] <실시예 2 ~ 5 및 비교예 1, 2>

[0036] 실시예 2 ~ 5 및 비교예 1, 2 에서는, 표 1 에 나타내는 바와 같이, 접합용 성형체를 제조하기 위한 Cu 코어 Sn 셸 분말의 평균 입경에 대해, 실시예 1 과는 상이한 평균 입경의 Cu 코어 Sn 셸 분말을 사용하여, 실시예 1 과 동일하게 하여 접합용 성형체를 얻었다.

[0037] <실시예 6 ~ 9 및 비교예 3, 4>

[0038] 실시예 6 ~ 9 및 비교예 3, 4 에서는, 표 1 에 나타내는 바와 같이, 접합용 성형체를 제조하기 위한 Cu 코어 Sn 셸 분말의 Cu 와 Sn 의 조성에 대해, 실시예 1 과는 상이한 Cu 와 Sn 의 조성의 Cu 코어 Sn 셸 분말을 사용하여, 실시예 1 과 동일하게 하여 접합용 성형체를 얻었다.

[0039] <실시예 10 ~ 12 및 비교예 5, 6>

[0040] 실시예 10 ~ 12 및 비교예 5, 6 에서는, 표 1 에 나타내는 바와 같이, 접합용 성형체를 제조하기 위한 혼합물의 Cu 와 Sn 을 합제한 성분 (Cu · Sn 성분) 과 활성제 함유물 중의 활성제 성분의 질량 비율에 대해, 실시예 1 과는 상이한 질량 비율의 혼합물을 사용하여, 실시예 1 과 동일하게 하여 접합용 성형체를 얻었다.

표 1

	Cu코어Sn 셸 분말			혼합물		성형 조건			접합 평가	
	평균 입경 (μ m)	조성		Cu·Sn 성분 (질량%)	활성제 성분 (질량%)	성형 방법 (-)	성형 하중 (MPa)	성형체 두께 (μ m)	초기 접합 강도 (MPa)	냉열 사이클 (-)
		Cu (질량%)	Sn (질량%)							
실시예 1	0.5	75	25	99.0	1.0	1축프레스	500	100	38	0.78
실시예 2	1.0	75	25	99.0	1.0	1축프레스	500	100	50	0.89
실시예 3	5.0	75	25	99.0	1.0	1축프레스	500	100	55	0.98
실시예 4	20	75	25	99.0	1.0	1축프레스	500	100	48	0.86
실시예 5	50	75	25	99.0	1.0	1축프레스	500	100	40	0.84
비교예 1	0.3	75	25	99.0	1.0	1축프레스	500	100	18	0.49
비교예 2	60	75	25	99.0	1.0	1축프레스	500	100	22	0.39
실시예 6	5.0	55	45	99.0	1.0	1축프레스	500	100	58	0.62
실시예 7	5.0	60	40	99.0	1.0	1축프레스	500	100	55	0.71
실시예 8	5.0	85	15	99.0	1.0	1축프레스	500	100	48	0.89
실시예 9	5.0	95	5	99.0	1.0	1축프레스	500	100	44	0.90
비교예 3	5.0	50	50	99.0	1.0	1축프레스	500	100	50	0.23
비교예 4	5.0	97	3	99.0	1.0	1축프레스	500	100	접합불능	-
실시예 10	5.0	75	25	99.99	0.01	1축프레스	500	100	40	0.80
실시예 11	5.0	75	25	99.5	0.5	1축프레스	500	100	48	0.83
실시예 12	5.0	75	25	98.0	2.0	1축프레스	500	100	39	0.79
비교예 5	5.0	75	25	99.995	0.005	1축프레스	500	100	18	0.35
비교예 6	5.0	75	25	97.5	2.5	1축프레스	500	100	15	0.42

[0041]

[0042] <실시예 13 ~ 16 및 비교예 7, 8>

[0043] 실시예 13 ~ 16 및 비교예 7, 8 에서는, 표 2 에 나타내는 바와 같이, 접합용 성형체를 제조할 때의 1 축 프레스 성형할 때의 성형 하중에 대해, 실시예 1 과는 상이한 성형 하중으로, 실시예 1 과 동일하게 하여 접합용 성형체를 얻었다. 하중을 가한 시간은 실시예 1 과 동일한 300 초간이었다.

[0044] <실시예 17 ~ 20 및 비교예 9, 10>

[0045] 실시예 17 ~ 20 및 비교예 9, 10 에서는, 표 2 에 나타내는 바와 같이, 혼합물의 금형에 투입하는 양을 바꾸고, 얻어지는 접합용 성형체의 두께에 대해, 실시예 1 과는 상이한 두께가 되도록 하였다. 그것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 접합용 성형체를 얻었다.

[0046] <실시예 21 ~ 25 및 비교예 11, 12>

[0047] 실시예 17 ~ 25 및 비교예 11, 12 에서는, 표 2 에 나타내는 바와 같이, 성형 방법을 롤 압연 성형으로 변경하고, 압연기의 롤간 갭을 조정하여, 얻어지는 접합용 성형체의 두께에 대해, 실시예 1 과는 상이한 두께가 되도록 하였다. 그것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 접합용 성형체를 얻었다.

표 2

	Cu 코어 Sn 쉘 분말			혼합물		성형 조건			접합 평가	
	평균 입경 (μm)	조성		Cu·Sn 성분 (질량%)	활성제 성분 (질량%)	성형 방법 (-)	성형 하중 (MPa)	성형체 두께 (μm)	초기 접합 강도 (MPa)	냉열 사이클 (-)
		Cu (질량%)	Sn (질량%)							
실시예 13	5.0	75	25	99.0	1.0	1축프레스	10	100	38	0.78
실시예 14	5.0	75	25	99.0	1.0	1축프레스	50	100	44	0.80
실시예 15	5.0	75	25	99.0	1.0	1축프레스	100	100	52	0.93
실시예 16	5.0	75	25	99.0	1.0	1축프레스	1000	100	48	0.92
비교예 7	5.0	75	25	99.0	1.0	1축프레스	5	100	21	0.15
비교예 8	5.0	75	25	99.0	1.0	1축프레스	2000	100	30	0.34
실시예 17	5.0	75	25	99.0	1.0	1축프레스	500	20	38	0.82
실시예 18	5.0	75	25	99.0	1.0	1축프레스	500	50	45	0.89
실시예 19	5.0	75	25	99.0	1.0	1축프레스	500	200	54	0.92
실시예 20	5.0	75	25	99.0	1.0	1축프레스	500	400	48	0.88
비교예 9	5.0	75	25	99.0	1.0	1축프레스	500	15	19	0.48
비교예 10	5.0	75	25	99.0	1.0	1축프레스	500	450	40	0.32
실시예 21	5.0	75	25	99.0	1.0	롤 압연	—	20	40	0.79
실시예 22	5.0	75	25	99.0	1.0	롤 압연	—	50	48	0.88
실시예 23	5.0	75	25	99.0	1.0	롤 압연	—	100	58	0.98
실시예 24	5.0	75	25	99.0	1.0	롤 압연	—	200	50	0.85
실시예 25	5.0	75	25	99.0	1.0	롤 압연	—	400	48	0.81
비교예 11	5.0	75	25	99.0	1.0	롤 압연	—	15	22	0.48
비교예 12	5.0	75	25	99.0	1.0	롤 압연	—	450	40	0.35

[0048]

[0049] <비교 평가>

[0050] 실시예 1 ~ 25 및 비교예 1 ~ 12 에서 얻어진 37 종류의 접합용 성형체를 각각 구리판 상에 싣고, 여기에 이면을 Au 스퍼터한 2.5 mm² 의 실리콘 칩 소자를 탑재하였다. 실리콘 칩 소자에 1 MPa 의 하중을 가하여 구리판에 밀착시킨 상태에서, 리플로 노를 사용하여, 질소 분위기 하, 최고 온도 300 °C 에서 5 분간 유지하여, 구리판과 실리콘 칩 소자를 접합하고, 37 종류의 접합 샘플을 얻었다. 이들의 접합 샘플에 대해, 다음에 서술하는 방법에 의해, 초기 접합 강도 시험과 냉열 사이클 시험을 실시하고, 평가하였다. 그 평가 결과를 표 1 및 표 2 에 나타낸다.

[0051] (1) 초기 접합 강도

[0052] 접합 강도는 다이 시어 테스터 (에이·앤드·디사 제조, 텐실론 만능 시험기 RTF-1310) 에 의해, 37 종류의 접합 샘플의 구리판을 각각 고정시키고, 실리콘 칩 소자 측면으로부터 구리판과 평행 방향으로 힘을 가하고, 실리콘 칩 소자가 박리될 때의 힘 또는 파괴되었을 때의 힘 (단위는 뉴턴, N) 을 측정하고, 이 값을 접합 면적 2.5 mm × 2.5 mm = 6.25 mm² 로 나눈 값을 접합 강도 (단위는 MPa) 로 하였다.

[0053] (2) 냉열 사이클

[0054] 37 종류의 접합 샘플을 냉열 사이클 시험기 (에스펙사 제조, 냉열 충격 시험 장치 TSA-73ES) 에 각각 넣고, 하한 온도 -40 °C, 상한 온도 200 °C 로 설정하고, 강온과 승온을 1000 회 반복하여, 상기 (1) 의 초기 접합 강도와 동일한 방법으로 접합 강도를 측정하고, 초기 접합 강도로 나눈 것을 냉열 사이클 특성으로 하였다. 이것은 1.00 이면 초기 강도를 유지한 것을 의미하고, 0.50 이면 초기 강도의 절반으로 저하되어 있는 것을 의미한다.

- [0055] 표 1 및 표 2 로부터 실시예 1 ~ 25 와 비교예 1 ~ 12 를 비교하면 다음을 알 수 있다.
- [0056] 비교예 1 에서는, 평균 입경이 0.3 μm 인 지나치게 미세한 Cu 코어 Sn 셸 분말을 사용하기 때문에, 프레스 성형한 성형체의 두께 편차가 커, 성형체가 구리판과 실리콘 칩 소자 (이하, 기판과 소자라고 한다) 의 각 면에서 충분히 접촉할 수 없어 충분한 접합을 실현할 수 없었다.
- [0057] 비교예 2 에서는, 평균 입경이 60 μm 인 지나치게 조대한 Cu 코어 Sn 셸 분말을 사용하기 때문에, 액상의 Sn 이 나와, 기판과 소자의 초기 접합은 걸맞게 얻어졌지만, Cu 가 Sn 으로 확산하는 데에 시간을 필요로 하기 때문에, 5 분간의 열처리로는 충분히 금속간 화합물이 생성되지 않아, 냉열 사이클 시험 중에도 체적 변화를 수반하는 반응이 진행되어, 접합 강도를 충분히 유지할 수 없었다.
- [0058] 비교예 3 에서는, Cu 코어 Sn 셸 분말 중의 Cu 의 함유량이 50 질량% 로 지나치게 적고, Sn 의 함유량이 50 질량% 로 지나치게 많았기 때문에, Cu 코어가 소멸되어, 냉열 사이클 시험에 있어서 발생하는 응력을 완화하는 것을 충분히 할 수 없어 접합 강도를 충분히 유지할 수 없었다.
- [0059] 비교예 4 에서는, Cu 코어 Sn 셸 분말 중의 Cu 의 함유량이 97 질량% 로 지나치게 많고, Sn 의 함유량이 3 질량% 로 지나치게 적었기 때문에, Sn 액상의 생성량이 불충분하여 기판이나 소자와의 계면에 젖어 번질 수 없어 접합시킬 수 없었다. 이 때문에 초기 접합 강도 시험과 냉열 사이클 시험을 실시할 수 없었다.
- [0060] 비교예 5 에서는, 혼합물 중의 Cu 와 Sn 의 금속 성분의 함유량이 99.995 질량% 로 지나치게 많고, 활성제 함유물의 함유량이 0.005 질량% 로 지나치게 적었기 때문에, 분말 표면의 산화물을 충분히 제거할 수 없을 뿐만 아니라, 기판이나 소자의 각 표면의 산화물의 제거도 불충분해져, 액상의 Sn 이 젖어 번지지 않아 초기 접합 강도도 낮고, 냉열 사이클 시험 후의 접합 강도도 초기치를 유지할 수 없었다.
- [0061] 비교예 6 에서는, 혼합물 중의 Cu 와 Sn 의 금속 성분의 함유량이 97.5 질량% 로 지나치게 적고, 활성제 함유물의 함유량이 2.5 질량% 로 지나치게 많았기 때문에, 용융된 Sn 끼리의 접촉을 방해하여, 일체화된 접합층이 되기 어려워 원하는 초기 접합 강도가 얻어지지 않았다.
- [0062] 비교예 7 에서는, 1 축 프레스 성형시의 성형 하중이 5 Mpa 로 지나치게 낮았기 때문에, 미리 치밀한 성형체로 할 수 없었다. 이 때문에, 용융된 Sn 끼리의 접촉이 곤란하여, 일체화된 접합층을 얻을 수 없어 초기 접합 강도가 낮은 값이었다.
- [0063] 비교예 8 에서는, 1 축 프레스 성형시의 성형 하중이 2000 Mpa 로 지나치게 높았기 때문에, 성형체가 딱딱해져 성형물이 변형되기 어렵고, 기판과 소자 사이에 개재 삽입하여 가압 가열해도 기판이나 소자의 휨에 추종하여 변형할 수 없어 접촉면을 충분히 확보할 수 없었던 점에서, 용융된 Sn 이 충분히 젖어 번질 수 없어, 초기 접합 강도가 충분히 높은 값이 되지 않았다.
- [0064] 비교예 9 에서는, 1 축 프레스 성형 후의 성형체의 두께가 15 μm 로 지나치게 얇았기 때문에, 접합층으로부터 생성되는 Sn 액상량이 불충분하여 기판이나 소자에 충분히 젖어 번질 수 없어 초기 접합 강도의 값이 충분한 값이 되지 않았다.
- [0065] 비교예 10 에서는, 1 축 프레스 성형 후의 성형체의 두께가 450 μm 로 지나치게 두꺼웠기 때문에, Sn 액상은 충분히 생성되기 때문에 초기 접합 강도는 얻을 수 있었지만, 열저항이 작지 않기 때문에, 성형체로부터 열이 방산되기 어려워 냉열 사이클 시험으로 초기 접합 강도를 유지할 수 없었다.
- [0066] 비교예 11 에서는, 롤 압연 성형 후의 성형체의 두께가 15 μm 로 지나치게 얇았기 때문에, 접합층으로부터 생성되는 Sn 액상량이 불충분하여 기판이나 소자에 충분히 젖어 번질 수 없어 초기 접합 강도의 값이 충분하지 않았다.
- [0067] 비교예 12 에서는, 롤 압연 성형 후의 성형체의 두께가 450 μm 로 지나치게 두꺼웠기 때문에, Sn 액상은 충분히 생성되기 때문에 초기 접합 강도는 얻을 수 있었지만, 열저항이 작지 않기 때문에, 성형체로부터 열이 방산되기 어려워 냉열 사이클 시험으로 초기 접합 강도를 유지할 수 없었다.
- [0068] 이에 반하여, 실시예 1 ~ 25 의 접합 샘플은, 제 1 관점에서 규정하는 요건을 구비하고, 또한 제 2 관점에서 규정하는 요건으로 제조된 접합용 성형체를 사용하여 얻어진 샘플이었기 때문에, 초기 접합 강도는 38 ~ 58 Mpa 로 높고, 또 냉열 사이클은 0.62 ~ 0.98 의 범위에 있어, 냉열 사이클 시험에 의한 접합 강도의 저하는 보이지 않았다.

[0069] 산업상 이용가능성

[0070] 본 발명은, 고온 분위기에 노출되는 전자 부품의 실장에 바람직하게 이용할 수 있다.

도면

도면1

