

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年10月8日(08.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/122467 A1

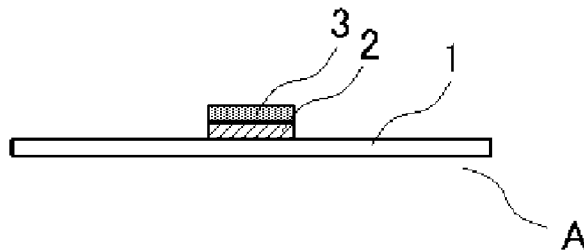
- (51) 国際特許分類:  
B22F 3/10 (2006.01) H01L 21/60 (2006.01)  
B22F 1/00 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)  
B22F 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/002045
- (22) 国際出願日: 2008年7月30日(30.07.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-098693 2008年4月4日(04.04.2008) JP  
特願 2008-133489 2008年5月21日(21.05.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ニホンハンダ株式会社(NIHON HANDA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1300012 東京都墨田区太平一丁目29番4号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田涼子(MASUDA, Ryoko) [JP/JP]; 〒1300012 東京都墨田区太平一丁目29番4号ニホンハンダ株式会社内 Tokyo (JP). 工藤康全(KUDO, Yasumasa) [JP/JP]; 〒1300012 東京都墨田区太平一丁目29番4号ニホンハンダ株式会社内 Tokyo (JP). 一色実(ISSHIKI, Minoru) [JP/JP]; 〒1300012 東京都墨田区太平一丁目29番4号ニホンハンダ株式会社内 Tokyo (JP). 浅見英知(ASAMI, Hidetomo) [JP/JP]; 〒1300012 東京都墨田区太平一丁目29番4号ニホンハンダ株式会社内 Tokyo (JP). 山川君男(YAMAKAWA, Kimio) [JP/JP]; 〒1300012 東京都墨田区太平一丁目29番4号ニホンハンダ株式会社内 Tokyo (JP). 峯勝利(MINE, Katsutoshi) [JP/JP]; 〒1300012 東京都墨田区太平一丁目29番4号ニホンハンダ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 久保田芳譽(KUBOTA, Yoshitaka); 〒2630022 千葉県千葉市稲毛区弥生町2番地15号 高田ビル2階アサ国際特許事務所 千葉オフィス Chiba (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR JOINING METALLIC MEMBERS, METALLIC MEMBER JOINED PRODUCT, AND METHOD FOR MANUFACTURING BUMP FOR ELECTRIC CIRCUIT CONNECTION

(54) 発明の名称: 金属製部材の接合方法、金属製部材接合体、および、電気回路接続用バンプの製造方法

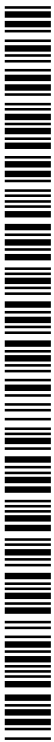
[図2]



(57) Abstract: This invention provides a method for joining metallic members, characterized by comprising interposing a pasty metallic particle composition, comprising (A) heat sinterable metallic particles having an average particle diameter of more than 0.1 μm and not more than 50 μm and covered with a nonamine-type water repellent organic material and (B) a volatile dispersion medium, between a plurality of metallic members, heating the assembly in a reducing gas at a temperature of 70°C or above and 400°C or below to vaporize the volatile dispersion medium and thus to sinter the metallic particles, whereby the plurality of metallic members are joined to each other. There are also provided a metallic member joined product produced by using the joining method, and a method for manufacturing a bump for electric circuit connection.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2009/122467 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ 添付公開書類:

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(A)平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ より大きく $50\ \mu\text{m}$ 以下であり非アミン系撥水性有機物で被覆された加熱焼結性金属粒子と、(B)揮発性分散媒とからなるペースト状金属粒子組成物を複数の金属製部材間に介在させ、還元性ガス中で $70^\circ\text{C}$ 以上 $400^\circ\text{C}$ 以下での加熱により、該揮発性分散媒を揮散させ該金属粒子同士を焼結して複数の金属製部材同士を接合させることを特徴とする、金属製部材の接合方法。該接合方法を使用して得られる金属製部材接合体。電気回路接続用バンプの製造方法。

## 明 細 書

### 金属製部材の接合方法、金属製部材接合体、および、電気回路接続用バンプの製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、加熱焼結性金属粒子と揮発性分散媒とからなるペースト状金属粒子組成物を使用した金属製部材の接合方法、該接合方法を使用して得られる金属製部材接合体、および、電気回路接続用バンプの製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 銀、銅、ニッケルなどの金属粉末を液状熱硬化性樹脂組成物中に分散させる導電性・熱伝導性ペーストは、加熱により硬化して導電性・熱伝導性被膜が形成される。したがって、プリント回路基板上の導電性回路の形成、抵抗器やコンデンサ等の各種電子部品及び各種表示素子の電極の形成、電磁波シールド用導電性被膜の形成、コンデンサ、抵抗、ダイオード、メモリ、演算素子（CPU）等のチップ部品の基板への接着、太陽電池の電極の形成、特に、アモルファスシリコン半導体を用いているために、高温処理のできない太陽電池の電極の形成、積層セラミックコンデンサ、積層セラミックインダクタ、積層セラミックアクチュエータ等のチップ型セラミック電子部品の外部電極の形成等に使用されている。

[0003] 近年、チップ部品の高性能化により、チップ部品からの発熱量が増え、電気伝導性はもとより、熱伝導性の向上が要求される。したがって、金属粒子の含有率を可能な限り増加することにより電気伝導性、熱伝導性を向上しようとする。ところが、そうすると、ペーストの粘度が上昇し、作業性が著しく低下するという問題がある。

[0004] このような問題を解決するため、本発明者らは、銀粉末と揮発性分散媒とからなるペースト状銀組成物は、加熱すると当該揮発性分散媒が揮発し銀粉末が焼結して、極めて高い導電性と熱伝導性を有する固形状銀となること、および、金属製部材の接合や、導電回路の形成に有用なことを見出して国際出

願した（W02006/126614、W02007/034833）。

[0005] しかしながら、銅または銅合金のような酸化しやすい部材を、焼結のため大気など酸素ガスを含むガス中において加熱した場合、銅または銅合金が酸化して腐食や変色してしまう問題がある。また、半導体素子上の電気回路接続用パッド部または基板上の電気回路接続用電極部が銅または銅合金のような酸化して腐食や変色がしやすい金属製であると、同様な問題がある。酸素ガスによる銅または銅合金の酸化を防ぐため、窒素ガスのような不活性ガス中において加熱した場合は、ペースト状銀組成物の焼結性や部材間の接合性が十分ではないという問題があることに、本発明者らは気付いた。

[0006] 特開2007-083288には、有機アミンで被覆された銅ペーストまたは銀ペーストを金属層（例、銅張積層板）と金属層（例、電子デバイスの電極）に塗布し、かつ、塗布面をプラズマ処理してから両者を密着させ還元性雰囲気中での加熱焼成により金属層同士を接合するという方法が開示されているが、煩雑な方法である。しかも、加熱焼成時に有機アミンが揮発して臭気や安全衛生上の問題が生じかねない。

[0007] 特許文献1：W02006/126614

特許文献2：W02007/034833

特許文献3：特開2007-083288号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らは上記の問題点を解決するため鋭意研究した結果、ペースト状金属粒子組成物を酸化されやすい金属製部材間の接合剤に用いた場合でも、該金属製部材の酸化による腐食や変色がなく、かつ、金属粒子が十分に焼結して強固に接合する方法を見出した。本発明の目的は、ペースト状金属粒子組成物の焼結による金属製部材の接合において、プラズマ処理しなくても、該金属製部材を腐食や変色させることなく強固に接合する方法を提供することであり、さらには金属製部材を腐食や変色させることなく強固に接合した金属製部材接合体を提供することであり、さらには電気回路接続用パッド部ま

たは電気回路接続用電極部に強固に接合した電気回路接続用バンプを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0009] この目的は、

「[1] (A)平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ より大きく $50\ \mu\text{m}$ 以下であり非アミン系撥水性有機物で被覆された加熱焼結性金属粒子と、(B)揮発性分散媒とからなるペースト状金属粒子組成物を複数の金属製部材間に介在させ、還元性ガス中で $70^\circ\text{C}$ 以上 $400^\circ\text{C}$ 以下での加熱により、該揮発性分散媒を揮散させ該金属粒子同士を焼結して複数の金属製部材同士を接合させることを特徴とする、金属製部材の接合方法。

[2] 還元性ガスが水素ガスまたは水素ガス含有ガスであることを特徴とする、[1]に記載の接合方法。

[3] 水素ガス含有ガスが水素ガスと不活性ガスの混合物であり、水素ガスの濃度が $1\sim 40$ 体積%であることを特徴とする、[2]に記載の接合方法。

[4] 非アミン系撥水性有機物が高・中級脂肪酸またはその誘導体であることを特徴とする、[1]に記載の接合方法。

[5] 高・中級脂肪酸は炭素原子数が $6\sim 24$ であり、その誘導体が高・中級脂肪酸金属塩（アルカリ金属塩を除く）、高・中級脂肪酸アミドまたは高・中級脂肪酸エステルであることを特徴とする、[4]に記載の接合方法。

[6] 加熱焼結性金属粒子の金属が銀、銀合金、銅または銅合金であり、かつ、金属製部材の金属が銅、銀、金、白金、パラジウム、または、これら各金属の合金であることを特徴とする、[1]に記載の接合方法。

[7] 非アミン系撥水性有機物が高・中級脂肪酸またはその誘導体であり、加熱焼結性金属粒子の金属が銀、銀合金、銅または銅合金であり、かつ、金属製部材の金属が銅、銀、金、白金、パラジウム、または、これら各金属の合金であることを特徴とする、[1]に記載の接合方法。

[8] 還元性ガスが水素ガスまたは水素ガス含有ガスであり、非アミン系撥水性有機物が高・中級脂肪酸またはその誘導体であり、加熱焼結性金属粒子の

金属が銀、銀合金、銅または銅合金であり、かつ、金属製部材の金属が銅、銀、金、白金、パラジウム、または、これら各金属の合金であることを特徴とする、[1]に記載の接合方法。

[9] 水素ガス含有ガスが水素ガスと不活性ガスの混合物であり、水素ガスの濃度が1～40体積%であり、高・中級脂肪酸は炭素原子数が6～24であり、その誘導体が高・中級脂肪酸金属塩（アルカリ金属塩を除く）、高・中級脂肪酸アミドまたは高・中級脂肪酸エステルであることを特徴とする、[8]に記載の接合方法。」により達成される。

[0010] また、この目的は、

「[10] 複数の金属製部材間で、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ より大きく $50\mu\text{m}$ 以下であり非アミン系撥水性有機物で被覆された加熱焼結性金属粒子が、還元性ガス中で加熱焼結してなることを特徴とする、金属製部材接合体。

[11] 還元性ガスが水素ガスまたは水素ガス含有ガスであり、非アミン系撥水性有機物が高・中級脂肪酸またはその誘導体であり、加熱焼結性金属粒子の金属が銀、銀合金、銅または銅合金であり、かつ、金属製部材の金属が銅、銀、金、白金、パラジウム、または、これら各金属の合金であることを特徴とする、[10]に記載の金属製部材接合体。

[12] 水素ガス含有ガスが水素ガスと不活性ガスの混合物であり、水素ガスの濃度が1～40体積%であり、高・中級脂肪酸は炭素原子数が6～24であり、その誘導体が高・中級脂肪酸金属塩（アルカリ金属塩を除く）、高・中級脂肪酸アミドまたは高・中級脂肪酸エステルであることを特徴とする、[11]に記載の金属製部材接合体。」により達成される。

なお、上記金属製部材接合体は、上記接合方法を使用して、すなわち、[1]の

「(A)平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ より大きく $50\mu\text{m}$ 以下であり非アミン系撥水性有機物で被覆された加熱焼結性金属粒子と、(B)揮発性分散媒とからなるペースト状金属粒子組成物を複数の金属製部材間に介在させ、還元性ガス中で $70^{\circ}\text{C}$ 以上 $400^{\circ}\text{C}$ 以下での加熱により、該揮発性分散媒を揮散させ該金属粒子同士を焼結して複数の金属製部材同士を接合させることを特徴とする、金

属製部材の接合方法。」という方法により、さらには[2]～[12]の方法により製造することができる。

[0011] また、この目的は、

「[13] (A)平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ より大きく $50\ \mu\text{m}$ 以下であり非アミン系撥水性有機物で被覆された加熱焼結性金属粒子と、(B)揮発性分散媒とからなるペースト状金属粒子組成物を半導体素子上の電気回路接続用パッド部または基板上の電気回路接続用電極部にドット状に塗布し、還元性ガス中で $70^\circ\text{C}$ 以上 $400^\circ\text{C}$ 以下での加熱により、該揮発性分散媒を揮散させ該金属粒子同士を焼結して、半導体素子上または基板上に金属粒子製バンプを形成することを特徴とする、電気回路接続用バンプの製造方法。

[14] 還元性ガスが水素ガスまたは水素ガス含有ガスであり、非アミン系撥水性有機物が高・中級脂肪酸またはその誘導体であり、加熱焼結性金属粒子の金属が銀、銀合金、銅または銅合金であり、かつ、電気回路接続用パッド部または基板上の電気回路接続用電極部の金属が銅、銀、金、白金、パラジウム、または、これら各金属の合金であることを特徴とする、[13]に記載の電気回路接続用バンプの製造方法。

[15] 水素ガス含有ガスが水素ガスと不活性ガスの混合物であり、水素ガスの濃度が $1\sim 40$ 体積%であり、高・中級脂肪酸は炭素原子数が $6\sim 24$ であり、その誘導体が高・中級脂肪酸金属塩（アルカリ金属塩を除く）、高・中級脂肪酸アミドまたは高・中級脂肪酸エステルであることを特徴とする、[14]に記載の電気回路接続用バンプの製造方法。」により達成される。

## 発明の効果

[0012] 本発明の接合方法によると、酸化して腐食や変色がしやすい金属製部材間の接合であっても、ペースト状金属粒子組成物の加熱により該組成物中の揮発性分散媒が揮散し、該加熱焼結性金属粒子(A)同士が焼結して固体状となり、金属製部材が腐食や変色することなく強固に接合させることができる。

本発明の金属製部材接合体は、酸化して腐食や変色がしやすい金属製部材であっても、複数の金属製部材間で、平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ より大きく $50\ \mu\text{m}$

以下であり非アミン系撥水性有機物で被覆された加熱焼結性金属粒子(A)が還元性ガス中で加熱焼結しているため、金属製部材が腐食や変色することなく強固に接合されている。

本発明の電気回路接続用バンプの製造方法によると、半導体素子上の電気回路接続用パッド部または基板上の電気回路接続用電極部が酸化して腐食や変色がしやすい金属製であっても、それらに強固に接合した金属粒子製バンプが形成される。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例における接合強度測定用試験体Aの平面図である。銅基板1上にペースト状銀粒子組成物2またはペースト状銅粒子組成物2をメタルマスクで印刷塗布し、銀チップ3または銅チップ3を搭載後、加熱して銀粒子または銅粒子を焼結し、銅基板1と銀チップ3または銅チップ3間の接合強度を測定するものである。

[図2]図1におけるX-X線断面図である。

### 符号の説明

- [0014] A 接合強度測定用試験体
- 1 銅基板
  - 2 ペースト状銀粒子組成物またはペースト状銅粒子組成物（加熱焼結後は固体状銀または固体状銅）
  - 3 銀チップまたは銅チップ

### 発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明の接合方法は、(A) 平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ より大きく $50\mu\text{m}$ 以下であり非アミン系撥水性有機物で被覆された加熱焼結性金属粒子と、(B) 揮発性分散媒とからなるペースト状金属粒子組成物を複数の金属製部材間に介在させ、還元性ガス中で、 $70^{\circ}\text{C}$ 以上 $400^{\circ}\text{C}$ 以下での加熱により該揮発性分散媒を揮散させ該金属粒子同士を焼結して複数の金属製部材同士を接合させることを特徴とする。

[0016] 加熱焼結性金属粒子(A)の平均粒径は $0.1\mu\text{m}$ より大きく $50\mu\text{m}$ 以下であ

る。この平均粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により得られる一次粒子の平均粒径である。平均粒径が $50\mu\text{m}$ を越えると、加熱焼結性金属粒子の焼結性が低下するため平均粒径は小さい方が好ましい。このため $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。しかし、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であると表面活性が強すぎて、ペースト状金属粒子組成物の保存安定性が低下し、加熱焼結時の接合強度が不均一になるため、平均粒径は $0.1\mu\text{m}$ より大きい。この観点から平均粒径は $0.2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。すなわち、加熱焼結性金属粒子(A)の平均粒径範囲は $0.2\sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。

- [0017] 加熱焼結性金属粒子の材質は、常温で固体であり、加熱により焼結しやすければよく、金、銀、銅、パラジウム、ニッケル、スズ、アルミニウム、および、これら各金属の合金が例示され、さらには金属化合物が例示される。これらの材質のうちでは、加熱焼結性、焼結物の熱伝導性および導電性の点で、銀、銅、ニッケルが好ましく、銀、銀合金、銅、銅合金がより好ましく、銀または銅が特に好ましい。銀粒子は、表面または内部の一部が酸化銀または過酸化銀であってもよく、表面の全部が酸化銀または過酸化銀であってもよい。銅粒子は、表面または内部の一部が酸化銅であってもよく、表面の全部が酸化銅であってもよい。
- [0018] 加熱焼結性金属粒子は、通常、単独の材質からなるが、複数の材質の粒子の混合物であってもよい。加熱焼結性金属粒子は、それら加熱焼結性金属(例えば銀)により表面がメッキされた金属(例えば、銅、ニッケルまたはアルミニウム)粒子、それら加熱焼結性金属(例えば、銀)により表面がメッキされた樹脂(例えば、エポキシ樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂)粒子であってもよい。
- [0019] 加熱焼結性金属粒子の形状は、特に限定されず、球状、楕円球状、紡錘状、粒状、略立方体状、フレーク状、不定形状が例示される。その形状は、保存安定性の点で球状、粒状またはフレーク状が好ましい。好ましい加熱焼結性金属粒子は、還元法で作られた銀粒子、ならびに、還元法で作られた銅粒子

である。

なお、還元法による銀粒子の製造方法は多く提案されており、通常、硝酸銀水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて酸化銀を調製し、これにホルマリンのような還元剤の水溶液を加えることにより酸化銀を還元して銀粒子分散液とし、分散液をろ過し、ろ過残渣を水洗し、乾燥をおこなうことにより製造される。また、還元法による銅粒子は、通常、硫酸銅水溶液とヒドラジン水溶液を接触反応させて銅粉を還元析出させ、純水で洗浄した後、乾燥して調製される（例えば、特開昭59-11630）。

[0020] 加熱焼結性金属粒子(A)は、加熱焼結性金属粒子の表面が非アミン系撥水性有機物で被覆ないし処理されている。該非アミン系撥水性有機物は潤滑性も優れていることが好ましく、高・中級脂肪酸、高・中級脂肪酸金属塩（ただし、アルカリ金属塩を除く）、高・中級脂肪酸アミドおよび高・中級脂肪酸エステルが例示される。被覆効果、処理効果の点で特には高・中級脂肪酸が好ましい。

[0021] 高級脂肪酸は、炭素原子数15以上の脂肪酸であり、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸（パルミチン酸）、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸（ステアリン酸）、12-ヒドロキシオクタデカン酸（12-ヒドロキシステアリン酸）、エイコサン酸（アラキン酸）、ドコサン酸（ベヘン酸）、テトラコサン酸（リグノセリン酸）、ヘキサコサン酸（セロチン酸）、オクタコサン酸（モンタン酸）等の直鎖飽和脂肪酸；2-ペンチルノナン酸、2-ヘキシルデカン酸、2-ヘプチルドデカン酸、イソステアリン酸等の分枝飽和脂肪酸；パルミトレイン酸、オレイン酸、イソオレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、ガドレン酸、エルカ酸、セラコレイン酸等の不飽和脂肪酸が例示される。

[0022] 中級脂肪酸は、炭素原子数が6～14の脂肪酸であり、ヘキサン酸（カプロン酸）、ヘプタン酸、オクタン酸（カプリル酸）、ノナン酸（ペラルゴン酸）、デカン酸（カプリン酸）、ウンデカン酸、ドデカン酸（ラウリン酸）、トリデカン酸、テトラデカン酸（ミリスチン酸）等の直鎖飽和脂肪酸；イソ

ヘキサン酸、イソヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、2-プロピルヘプタン酸、イソデカン酸、イソウンデカン酸、2-ブチルオクタン酸、イソドデカン酸、イソトリデカン酸等の分枝飽和脂肪酸；10-ウンデセン酸等の不飽和脂肪酸が例示される。

[0023] 非アミン系撥水性有機物の被覆量は、金属粒子の粒径、比表面積、形状などにより変わるが、加熱焼結性金属粒子(A)の0.01~3重量%が好ましく、0.1~2重量%がより好ましい。少なすぎると加熱焼結性金属粒子(A)が凝集しやすくなって保存安定性が低下し、ひいては加熱焼結時の接合強度が不均一になり、多すぎると加熱焼結性金属粒子(A)の加熱焼結性が低下するからである。

[0024] 非アミン系撥水性有機物の付着量は通常の方法で測定できる。例えば、窒素ガス中で非アミン系撥水性有機物の沸点以上に加熱して重量減少を測定する方法、加熱焼結性金属粒子(A)を酸素気流中で加熱して加熱焼結性金属粒子(A)に付着していた非アミン系撥水性有機物中の炭素を炭酸ガスに変え、赤外線吸収スペクトル法により定量分析する方法が例示される。

[0025] 非アミン系撥水性有機物が付着したフレーク状加熱焼結性金属粒子は、例えば、ボールミル中に球状のような形状の金属粒子と非アミン系撥水性有機物を投入して、ボールにより金属粒子を殴打することにより製造することができる(特公昭40-6971、特開2000-234107の[0004]参照)。

具体的には、粒状の加熱焼結性金属粒子と、高・中級脂肪酸、高・中級脂肪酸金属塩(ただし、アルカリ金属塩を除く)、高・中級脂肪酸エステル、高・中級脂肪酸アミド等の非アミン系撥水性有機物とを、セラミック製のボールとともに、回転式ドラム装置(例えばボールミル)に投入し、ボールで金属粒子を殴打することにより、非アミン系撥水性有機物が付着したフレーク状加熱焼結性金属粒子を製造することができる。この際、潤滑性向上のための高・中級脂肪酸、高・中級脂肪酸金属塩(ただし、アルカリ金属塩を除く)、高・中級脂肪酸エステル、高・中級脂肪酸アミド等の非アミン系撥水性

有機物が、フレーク状加熱焼結性金属粒子表面に付着する。

- [0026] 加熱焼結性金属粒子(A)表面は、このような高・中級脂肪酸等により半分以上が被覆されておればよいが、全部が被覆されていることが好ましい。このように金属表面が非アミン系撥水性有機物により被覆された加熱焼結性金属粒子(A)は、撥水性を示す。

表面を非アミン系撥水性有機物で被覆した加熱焼結性金属粒子(A)は、非アミン系撥水性有機物の溶液中に加熱焼結性金属粒子を浸漬した後、該金属粒子を取り出して乾燥することにより製造することもできる。

- [0027] 揮発性分散媒(B)は、粉状である金属粒子をペースト状にするために配合される。なお、ペースト状はクリーム状やスラリー状を含むものである。加熱時に加熱焼結性金属粒子が焼結可能とするため、あるいは、ペースト状金属粒子組成物を加熱による接合剤として使用可能にするためには、非揮発性ではなく、揮発性であることが必要である。特に、加熱焼結性金属粒子(A)が銀粒子や銅粒子の場合、焼結する際に分散媒が揮散すると、銀粒子や銅粒子が焼結しやすくなり、接合剤として利用しやすくなるからである。揮発性分散媒の沸点は、60℃～300℃であることが好ましい。沸点が60℃未満であると、ペースト状金属粒子組成物を調製する作業中に溶媒が揮散しやすく、沸点が300℃より大であると、加熱後も揮発性分散媒(B)が残留しかねないからである。

- [0028] そのような揮発性分散媒(B)は、炭素原子および水素原子からなる揮発性炭化水素化合物、炭素原子、水素原子および酸素原子からなる揮発性有機化合物、炭素原子、水素原子および窒素原子からなる揮発性有機化合物、炭素原子、水素原子、酸素原子および窒素原子からなる揮発性有機化合物、前記揮発性有機化合物のうちの親水性揮発性有機化合物と水との混合物などから選択される。これらはいずれも常温において液状である。

水は純水が好ましく、その電気伝導度は100 $\mu$ S/cm以下が好ましく、10 $\mu$ S/cm以下がより好ましい。純水の製造方法は、通常の方法で良く、イオン交換法、逆浸透法、蒸留法が例示される。

- [0029] 具体的には、炭素原子、水素原子および酸素原子からなる揮発性有機化合物として、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール等の揮発性一価アルコール；エチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ、メチルカルビトール）、エチレングリコールモノエチルエーテル（エメチルセロソルブ、エチルカルビトール）、エチレングリコールモノプロピルエーテル（プロピルセロソルブ、プロピルカルビトール）、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール）、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルメトキシブタノール等のエーテル結合を有する揮発性一価アルコール；ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコールなどの揮発性アラルキルアルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの揮発性多価脂肪族アルコールが例示される。
- [0030] さらにアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール（4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン）、2-オクタノン、イソホロン（3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン）、ジイブチルケトン（2,6-ジメチル-4-ヘプタノン）等の揮発性脂肪族ケトン；酢酸エチル（エチルアセテート）、酢酸ブチル、アセトキシエタン、酪酸メチル、ヘキサン酸メチル、オクタノ酸メチル、デカン酸メチル、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような揮発性脂肪族カルボン酸エステル；テトラヒドロフラン、ジプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、エトキシエチルエーテル等の揮発性脂肪族エーテルが例示される。
- [0031] 炭素原子および水素原子からなる揮発性炭化水素化合物として、n-パラフィン、イソパラフィン等の揮発性脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン等の揮発性芳香族炭化水素が例示される。

- [0032] 炭素原子、水素原子および窒素原子からなる揮発性有機化合物として、アセトニトリル、プロピオニトリルのような揮発性アルキルニトリルが例示される。
- 炭素原子、水素原子、酸素原子および窒素原子からなる揮発性有機化合物として、アセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミドのような揮発性カルボン酸アミドが例示される。その他に、低分子量の揮発性シリコンオイルおよび揮発性有機変成シリコンオイルが例示される。
- [0033] 揮発性分散媒(B)の配合量は、加熱焼結性金属粒子(A)を常温においてペースト状にするのに十分な量である。加熱焼結性金属粒子(A)の粒径、表面積、形状など、および、揮発性分散媒(B)の種類、粘度などにより、ペースト状にするのに十分な量は変動するが、具体的には、例えば、加熱焼結性金属粒子(A) 100重量部当たり3~30重量部である。
- 本発明で使用するペースト状金属粒子組成物には、本発明の目的に反しない限り、加熱焼結性金属粒子(A)以外の非金属系の粉体、金属化合物、金属錯体、チクソ剤、安定剤、着色剤等の添加物を少量ないし微量配合しても良い。
- [0034] 本発明で使用するペースト状金属粒子組成物は、(A)平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ より大きく $50\mu\text{m}$ 以下であり非アミン系撥水性有機物で被覆された加熱焼結性金属粒子と、(B)揮発性分散媒を、ミキサーに投入し、均一なペースト状になるまで攪拌混合することにより、容易に製造することができる。
- [0035] 本発明で使用するペースト状金属粒子組成物は、加熱焼結性金属粒子(A)と揮発性分散媒(B)との混合物であり、常温でペースト状である。なお、ペースト状はクリーム状やスラリー状を含む。ペースト化することによりシリンダーやノズルから細い線状に吐出でき、また、メタルマスクによる印刷塗布が容易である。複数の金属製部材間に介在させるペースト状金属粒子組成物の厚さは、加熱焼結性金属粒子(A)の加熱焼結により必要な接合強度が発現する厚さであれば、特に限定されない。通常、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $1200\mu\text{m}$ 以下である。
- [0036] 本発明で使用する金属製部材は、塗布されたペースト状金属粒子組成物が加

熱により該組成物中の揮発性分散媒が揮発し、加熱焼結性金属粒子同士(A)が焼結して接合する被接合体である。金属製部材の材質としては、金、銀、銅、白金、パラジウム、ニッケル、スズ、アルミニウム、および、これら各金属の合金が例示される。これらのうちでは導電性、接合性の点で、銅、銀、金、白金、パラジウム、または、これら各金属の合金が好ましい。金属製部材は前記金属でメッキされたものであってもよい。金属製部材としては、全体または一部が金属で形成されたリードフレーム、プリント基板、半導体チップ、放熱板が例示される。

- [0037] 本発明の接合方法は、上記ペースト状金属粒子組成物を複数の金属製部材間に介在させ、還元性ガス中で、70℃以上400℃以下での加熱により、該揮発性分散媒が揮散し該金属粒子同士が焼結して複数の金属製部材同士を接合する方法である。ペースト状金属粒子組成物を金属製部材間に介在させ、酸素ガスを含むガス中で加熱した場合は、金属製部材の酸化による腐食、変色等の問題がある。不活性ガス中で加熱した場合は、ペースト状金属粒子組成物中の金属粒子の焼結が十分でなく接合強度が低下するという問題がある。ところが、還元性ガス中で加熱した場合は、金属製部材の酸化による腐食、変色等の問題がなく、十分に焼結して接合強度が優れている。
- なお、接合に使用するペースト状金属粒子組成物中の加熱焼結性金属粒子(A)用の加熱焼結性金属粒子と金属製部材の表面金属は、同一金属もしくは金属合金であることが好ましく、ついで、合金を形成しやすい金属同士であることが好ましい。

- [0038] 還元性ガスとして、水素ガス、一酸化炭素、アンモニア分解ガスが例示されるが、水素ガスが好ましい。還元性ガスは、純品である必要はなく、不活性ガスとの混合物であってもよい。不活性ガスとして、具体的には、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガスが例示され、特に窒素ガスが好ましい。

- [0039] 還元性ガスにおける還元性ガス成分と不活性ガス成分の比率は限定されないが、還元性ガス成分が水素ガスである場合は1~40体積%であることがより好ましい。水素ガスの比率が1体積%未満であると、銅、銅合金などの酸

化されやすい金属製部材の表面酸化物を還元して除去する効果が乏しく、また、ペースト状金属粒子組成物中の加熱焼結性金属粒子(A)の加熱焼結性が十分でなく接合強度が低下する。水素ガスの比率が40体積%を越えると可燃性ガスとして取り扱い上の危険性が増すためである。最も好ましくは、水素ガスが5~15体積%と窒素ガス95~85体積%とからなるフォーミングガスと称される還元性ガスである。

- [0040] 還元性ガスは、酸素ガスを含有しないことが望ましいが、含有するとしても金属製部材の酸化防止と危険防止のため少ないほど好ましく、特に100ppm以下であることが好ましい。このような還元性ガス中でペースト状金属粒子組成物を金属製部材間で加熱することにより、金属製部材が酸化による腐食や変色することなく、かつ、ペースト状金属粒子組成物中の加熱焼結性金属粒子(A)が十分に焼結して金属製部材を強固に接合することができる。
- [0041] 本発明のペースト状金属粒子組成物は、加熱することにより揮発性分散媒が揮散する。本発明のペースト状金属粒子組成物は、加熱焼結性金属粒子(A)の焼結温度以上の温度に加熱することにより、揮発性分散媒(B)が揮散して、該金属粒子同士(A)が焼結し、導電性と熱伝導性が優れた固形状の金属となり金属製部材同士を接合する。ペースト状金属粒子組成物の加熱時に圧力や超音波振動を加えても良い。
- [0042] この際、揮発性分散媒(B)が揮散し、ついで加熱焼結性金属粒子(A)同士が焼結してもよく、揮発性分散媒(B)の揮散と共に加熱焼結性金属粒子(A)同士が焼結してもよい。特に加熱焼結性金属粒子(A)が銀粒子の場合は、銀が本来大きな強度と極めて高い電気伝導性と熱伝導性を有するため、銀粒子同士の焼結物も、大きな強度ときわめて高い電気伝導性と熱伝導性を有する。加熱焼結性金属粒子(A)が銅粒子の場合は、銅が本来極めて高い電気伝導性と熱伝導性を有するため、銅粒子同士の焼結物も、きわめて高い電気伝導性と熱伝導性を有する。
- [0043] この際の加熱温度は、揮発性分散媒(B)が揮散し、加熱焼結性金属粒子(A)が焼結できる温度であればよく、通常70℃以上であり、150℃以上がより

好ましい。しかし、400°Cを越えると揮発性分散媒が突沸的に蒸発して、固形状金属の形状に悪影響が出る可能性があるため、400°C以下であることが必要であり、より好ましくは300°C以下である。

[0044] 本発明で使用するペースト状金属粒子組成物は、加熱により揮発性分散媒(B)が揮散し、加熱焼結性金属粒子(A)同士が焼結する。複数の金属製部材間の接合に用いた場合、接触していた金属製部材、例えば金メッキ基板、銀基板、銀メッキ金属基板、銅基板、アルミニウム基板、ニッケルメッキ基板、スズメッキ金属基板等の金属系基板へ強固に接着し、電気絶縁性基板上の電極等金属部分へ強固に接着するので、本発明の接合方法は、金属系基板や金属部分を有する電子部品、電子装置、電気部品、電気装置等の接合に有用である。

[0045] そのような接合として、コンデンサ、抵抗等のチップ部品と回路基板との接合、ダイオード、メモリ、IC、CPU等の半導体チップとリードフレームもしくは回路基板との接合、高発熱のCPUチップと冷却板との接合が例示される。

[0046] 本発明の金属製部材接合体は、複数の金属製部材間で、平均粒径が0.1 μmより大きく50 μm以下であり非アミン系撥水性有機物で被覆された加熱焼結性金属粒子が、還元性ガス中で加熱焼結してなることを特徴とする。金属製部材、平均粒径が0.1 μmより大きく50 μm以下であり非アミン系撥水性有機物で被覆された加熱焼結性金属粒子、還元性ガス、加熱焼結については、金属製部材の接合方法に関して説明したとおりである。複数の金属製部材間に介在している加熱焼結した金属層の厚さは、必要な接合強度が発現する厚さであれば、特に限定されない。通常、3 μm以上、1000 μm以下である。

[0047] 本発明の金属製部材接合体は、酸化して腐食や変色がしやすい金属製部材であっても、複数の金属製部材間が、平均粒径が0.1 μmより大きく50 μm以下であり非アミン系撥水性有機物で被覆された加熱焼結性金属粒子が還元性ガス中で加熱焼結しているので、金属製部材が腐食や変色することなく強

固に接合している。

そのような金属製部材接合体として、コンデンサ、抵抗等のチップ部品と回路基板との接合体、ダイオード、メモリ、IC、CPU等の半導体チップとリードフレームもしくは回路基板との接合体、高発熱のCPUチップと冷却板との接合体が例示される。

- [0048] 本発明で使用するペースト状金属粒子組成物は、加熱により揮発性分散媒(B)が揮散し、加熱焼結性金属粒子(A)同士が焼結する。半導体素子上の電気回路接続用パッド部または基板上の電気回路接続用端部にドット状に塗布して加熱することにより、該揮発性分散媒を揮散させ当該金属粒子同士を焼結して、半導体素子上または基板の上に金属製バンプを製造することができる。

### 実施例

- [0049] 本発明の実施例と比較例を掲げる。実施例と比較例中、部と記載されているのは、重量部を意味する。ペースト状金属粒子組成物中の加熱焼結性金属粒子(A)の焼結後の硬さ、ペースト状金属粒子組成物による金属製部材として銅の接合強度、接合後の金属製部材として銅の酸化、および、ガス中の酸素濃度は下記のとおり測定、評価した。なお、特に記載のない場合の温度は23℃である。

- [0050] [硬さ]

ポリテトラフルオロエチレン樹脂板上に15mm角の開口部を有する厚さ1mmのステンレス製のマスクを置き、ペースト状金属粒子組成物を印刷塗布した。室温のガス流通炉に入れガス置換後、ガスを流量1リットル/分で流しながら室温から昇温速度1℃/秒で300℃まで昇温し、300℃で1時間保持後、室温まで冷却してペースト状金属粒子組成物中の金属粒子を焼結した。焼結物をポリテトラフルオロエチレン樹脂板からはずして硬さ測定用試験体とした。JIS Z2244(ビッカース硬さ試験)に準拠して硬さを2個測定し、その平均値を硬さと測定した。

- [0051] [接合強度]

幅25mm×長さ70mm、厚さ1.0mmの銅基板(無酸素銅製)上に、1

0 mmの間隔をおいて4つの開口部（2.5 mm×2.5 mm）を有する100 μm厚のメタルマスクを用いて、ペースト状金属粒子組成物を印刷塗布し、該ペースト状金属粒子組成物中の金属粒子が銀粒子の場合は、その上にサイズが2.5 mm×2.5 mm×0.5 mmの銀チップ（銀純度99.99%）を、該ペースト状金属粒子組成物中の金属粒子が銅粒子の場合は、その上にサイズが2.5 mm×2.5 mm×0.5 mmの銅チップ（無酸素銅製）を搭載した。該銀チップまたは該銅チップを搭載した銅基板を室温のガス流通炉に入れ、空気を所定のガスに置換後、所定のガスを流量1リットル/分で流しながら室温から昇温速度1°C/秒で300°Cまで昇温し、300°Cで1時間保持後、室温まで冷却して接合した。

[0052] かくして得られた接合強度測定用試験体を接着強さ試験機の試験体取付け具にセットし、該銀チップまたは銅チップの側面を接着強さ試験機の押圧棒により押厚速度23 mm/分で押圧し、接合部がせん断破壊したときの荷重をもって接着強さ（単位；N（kgf））とした。4個の接着強さの平均値を接合強度とした。

[0053] [銅の酸化]

目視により、接合強度測定用試験体の銅基板および銅チップと、試験体作成用の銅基板および銅チップとを比較観察して、色の変化で評価した。

[0054] [酸素ガス濃度]

加熱焼結時の雰囲気中の酸素ガス濃度を、酸素濃度計（東レエンジニアリング株式会社製、KF-400）により測定した。

[0055] [実施例1]

市販の、還元法で製造され表面がステアリン酸で被覆された銀粒子（形状：粒状、1次粒子の平均粒径：1.1 μm、非アミン系撥水性有機物であるステアリン酸量：0.3重量%）100部に、揮発性分散媒として酢酸2-（2ブトキシエトキシ）エタン（和光純薬工業株式会社製、試薬1級）8部を添加し、ヘラを用いて均一に混合することによりペースト状銀粒子組成物を調製した。

[0056] 還元性ガスとして、水素ガス濃度が10体積%であり窒素ガス濃度が90体積%である混合ガスを用い、ガス流通炉内で硬さ測定用の試験体および接合強度測定用の試験体を作製した。これらの試験体について、硬さ、接合強度、および、銅基板の酸化の測定、評価をし、結果を表1にまとめて示した。以上の結果より、この接合方法が、ペースト状銀粒子組成物中の銀粒子を強固に焼結し、銅基板と銀チップを酸化することなく強固に接合するのに有用なことがわかった。

[0057] [実施例2]

ボールミルに、市販の還元法で製造された銀粒子（形状：粒状、1次粒子の平均粒径：1.0 $\mu$ m、非アミン系撥水性有機物による被覆なし）を投入し、オレイン酸を添加して稼働することにより、表面がオレイン酸で被覆されたフレーク状銀粒子（1次粒子の平均粒径：3.0 $\mu$ m、非アミン系撥水性有機物であるオレイン酸量：0.3重量%）を調製した。

[0058] 実施例1において用いた銀粒子の代わりに、上記フレーク状銀粒子を用いたほかは、実施例1と同様の条件でペースト状銀粒子組成物を調製した。還元性ガスとして、水素ガス濃度が10体積%であり窒素ガス濃度が90体積%である混合ガスを用い、ガス流通炉内で硬さ測定用の試験体および接合強度測定用の試験体を作製した。これらの試験体について、硬さ、接合強度、および、銅基板の酸化の測定、評価をし、結果を表1にまとめて示した。以上の結果より、この接合方法が、ペースト状銀粒子組成物中の銀粒子を強固に焼結し、銅基板と銀チップを酸化することなく強固に接合するのに有用なことがわかった。

[0059] [実施例3]

実施例1において、還元性ガスとして、水素ガス濃度が10体積%であり窒素ガス濃度が90体積%である混合ガスの代わりに、水素ガス濃度が5体積%であり窒素ガス濃度が95体積%である混合ガスを用いた以外は、実施例1と同様の条件で、硬さ測定用の試験体および接合強度測定用の試験体を作製し、硬さ、接合強度、および、銅基板の酸化の測定、評価をし、結果を表

1にまとめて示した。以上の結果より、この接合方法がペースト状銀粒子組成物中の銀粒子を強固に焼結し、銅基板と銀チップを酸化することなく強固に接合するのに有用なことがわかった。

[0060] [実施例 4]

実施例 1において、還元性ガスとして、水素ガス濃度が 10 体積%であり窒素ガス濃度が 90 体積%である混合ガスの代わりに、水素ガス濃度が 20 体積%であり窒素ガス濃度が 80 体積%である混合ガスを用いた以外は実施例 1と同様の条件で、硬さ測定用の試験体および接合強度測定用の試験体を作製し、硬さ、接合強度、および、銅基板の酸化の測定、評価をし、結果を表 1にまとめて示した。以上の結果より、この接合方法がペースト状銀粒子組成物中の銀粒子を強固に焼結し、銅基板と銀チップを酸化することなく強固に接合するのに有用なことがわかった。

[0061] [実施例 5]

実施例 1で使用したステアリン酸被覆銀粒子の代わりに、還元法で製造され表面がラウリン酸で被覆された銀粒子（形状：粒状、1次粒子の平均粒径：1.1  $\mu\text{m}$ 、非アミン系撥水性有機物であるラウリン酸量：0.2 重量%）を用いたほかは、実施例 1と同様の条件でペースト状銀粒子組成物を調製した。

[0062] 還元性ガスとして、水素ガス濃度が 10 体積%であり窒素ガス濃度が 90 体積%である混合ガスを用い、ガス流通炉内で硬さ測定用の試験体および接合強度測定用の試験体を作製した。これらの試験体について、硬さ、接合強度、および、銅基板の酸化の測定、評価をし、結果を表 1にまとめて示した。以上の結果より、この接合方法が、ペースト状銀粒子組成物中の銀粒子を強固に焼結し、銅基板と銀チップを酸化することなく強固に接合するのに有用なことがわかった。

[0063] [実施例 6]

市販の、還元法で製造され表面がステアリン酸で被覆された銅粒子（形状：粒状、1次粒子の平均粒径：1.1  $\mu\text{m}$ 、非アミン系撥水性有機物であるステ

アリン酸量：0.3重量%) 100部に、揮発性分散媒として酢酸2-(2ブトキシエトキシ)エタン(和光純薬工業株式会社製、試薬1級)8部を添加し、ヘラを用いて均一に混合することによりペースト状銅粒子組成物を調製した。

[0064] 還元性ガスとして、水素ガス濃度が10体積%であり窒素ガス濃度が90体積%である混合ガスを用い、ガス流通炉内で硬さ測定用の試験体および接合強度測定用の試験体を作製した。これらの試験体について、硬さ、接合強度、および、銅基板と銅チップの酸化の測定、評価をし、結果を表1にまとめて示した。以上の結果より、この接合方法が、ペースト状銅粒子組成物中の銅粒子を強固に焼結し、銅基板と銅チップを酸化することなく強固に接合するのに有用なことがわかった。

[0065] [実施例7]

ボールミルに、市販の還元法で製造された銅粒子(形状：粒状、1次粒子の平均粒径：1.0 $\mu$ m、非アミン系撥水性有機物による被覆なし)を投入し、オレイン酸を添加して稼働することにより、表面がオレイン酸で被覆されたフレーク状銅粒子(1次粒子の平均粒径：3.0 $\mu$ m、非アミン系撥水性有機物であるオレイン酸量：0.3重量%)を調製した。

[0066] 実施例6において用いた銅粒子の代わりに、上記フレーク状銅粒子を用いたほかは、実施例6と同様の条件でペースト状銅粒子組成物を調製した。還元性ガスとして、水素ガス濃度が10体積%であり窒素ガス濃度が90体積%である混合ガスを用い、ガス流通炉内で硬さ測定用の試験体および接合強度測定用の試験体を作製した。これらの試験体について、硬さ、接合強度、および、銅基板と銅チップの酸化の測定、評価をし、結果を表1にまとめて示した。以上の結果より、この接合方法が、ペースト状銅粒子組成物中の銅粒子を強固に焼結し、銅基板と銅チップを酸化することなく強固に接合するのに有用なことがわかった。

[0067] [実施例8]

厚さが1.2mmのアルミナ板上に形成された銅製配線回路(幅1mm、長さ

50 mm、厚さ30  $\mu$ m)の両端部に、縦1 mm、横1 mm、厚さ100  $\mu$ mの開口部を有するメタルマスクを用いて実施例1のペースト状銀粒子組成物をドット状に印刷塗布した。

このアルミナ板を室温のガス流通炉に入れ、還元性ガスとして、水素ガス濃度が10体積%であり窒素ガス濃度が90体積%である混合ガスを用い、ガス置換後、ガスを流量1リットル/分で流しながら室温から昇温速度1°C/秒で300°Cまで昇温し、300°Cで1時間保持後、室温まで冷却してペースト状銀粒子組成物中の銀粒子を焼結し、電気回路接続用バンプを製造した。

この電気回路の両端部に形成した電気回路接続用バンプ間の電気抵抗を測定したところ、0.05  $\Omega$ 未満であり、実用上十分な導電性を有していた。

[0068] [実施例9]

厚さが1.2 mmのアルミナ板上に形成された銅製配線回路(幅1 mm、長さ50 mm、厚さ30  $\mu$ m)の両端部に、縦1 mm、横1 mm、厚さ100  $\mu$ mの開口部を有するメタルマスクを用いて実施例6のペースト状銅粒子組成物をドット状に印刷塗布した。

このアルミナ板を室温のガス流通炉に入れ、還元性ガスとして、水素ガス濃度が10体積%であり窒素ガス濃度が90体積%である混合ガスを用い、ガス置換後、ガスを流量1リットル/分で流しながら室温から昇温速度1°C/秒で300°Cまで昇温し、300°Cで1時間保持後、室温まで冷却してペースト状銅粒子組成物中の銅粒子を焼結し、電気回路接続用バンプを製造した。

この電気回路の両端部に形成した電気回路接続用バンプ間の電気抵抗を測定したところ、0.1  $\Omega$ 未満であり、実用上十分な導電性を有していた。

[0069] [比較例1]

実施例1において、水素ガス濃度が10体積%であり窒素ガス濃度が90体積%である還元性ガスの代わりに、窒素ガス(窒素ガス濃度が99.99体積%以上である)を用いた以外は実施例1と同様の条件で、硬さ測定用の試験

体および接合強度測定用の試験体を作製し、硬さ、接合強度、および、銅基板の酸化の測定、評価をし、結果を表 2 にまとめて示した。

[0070] [比較例 2]

実施例 1 において、水素ガス濃度が 10 体積%であり窒素ガス濃度が 90 体積%である還元性ガスの代わりに、圧縮空気（窒素ガス濃度が 78.0 体積%である）を用いた以外は実施例 1 と同様の条件で、硬さ測定用の試験体および接合強度測定用の試験体を作製し、硬さ、接合強度、および、銅基板の酸化の測定、評価をし、結果を表 2 にまとめて示した。

[0071] [比較例 3]

実施例 1 において、水素ガス濃度が 10 体積%であり窒素ガス濃度が 90 体積%である還元性ガスの代わりに、窒素ガス濃度が 98 体積%であり酸素ガス濃度が 2 体積%である調製ガスを用いた以外は実施例 1 と同様の条件で、硬さ測定用の試験体および接合強度測定用の試験体を作製し、硬さ、接合強度、および、銅基板の酸化の測定、評価をし、結果を表 2 にまとめて示した。

[0072] [比較例 4]

ボールミルに、市販の還元法で製造された銀粒子（形状：粒状、1次粒子の平均粒径：1.0  $\mu\text{m}$ 、撥水性有機物による被覆なし）を投入し、ベンゾトリアゾール（和光純薬工業株式会社製、試薬 1 級）のイソプロピルアルコール溶液を添加して稼働し、乾燥することにより、表面がベンゾトリアゾールで被覆されたフレーク状銀粒子（1次粒子の平均粒径：4.2  $\mu\text{m}$ 、親水性有機物であるベンゾトリアゾール量：0.5 重量%）を調製した。

実施例 1 で使用したステアリン酸被覆銀粒子の代わりに、上記ベンゾトリアゾール被覆銀粒子を用いたほかは、実施例 1 と同様の条件でペースト状銀粒子組成物を調製した。

[0073] 還元性ガスとして、水素ガス濃度が 10 体積%であり窒素ガス濃度が 90 体積%である混合ガスを用い、ガス流通炉内で硬さ測定用の試験体および接合強度測定用の試験体を作製した。これらの試験体について、硬さ、接合強度

、および、銅基板の酸化の測定、評価をし、結果を表2にまとめて示した。

[0074] [比較例5]

実施例1において、表面がステアリン酸で被覆された銀粒子の代わりに、表面が撥水性有機物で被覆されていない銀粒子（形状：粒状、1次粒子の平均粒径：1.1 μm）を使用した以外は同様の条件でペースト状銀粒子組成物を調製した。

還元性ガスとして、水素ガス濃度が10体積%であり窒素ガス濃度が90体積%である混合ガスを用い、ガス流通炉で硬さ測定用の試験体および接合強度測定用の試験体を作製した。これらの試験体について、硬さ、接合強度、および、銅基板の酸化の測定、評価をし、結果を表2にまとめて示した。

[0075] [比較例6]

実施例6において、水素ガス濃度が10体積%であり窒素ガス濃度が90体積%である還元性ガスの代わりに、圧縮空気（窒素ガス濃度が78.0体積%である）を用いた以外は実施例6と同様の条件で、硬さ測定用の試験体および接合強度測定用の試験体を作製し、硬さ、接合強度、および、銅基板の酸化の測定、評価をし、結果を表2にまとめて示した。

[0076] [比較例7]

実施例6において、水素ガス濃度が10体積%であり窒素ガス濃度が90体積%である還元性ガスの代わりに、窒素ガス（窒素ガス濃度が99.99体積%以上である）を用いた以外は実施例6と同様の条件で、硬さ測定用の試験体および接合強度測定用の試験体を作製し、硬さ、接合強度、および、銅基板の酸化の測定、評価をし、結果を表2にまとめて示した。

[0077] [比較例8]

実施例7において、水素ガス濃度が10体積%であり窒素ガス濃度が90体積%である還元性ガスの代わりに、圧縮空気（窒素ガス濃度が78.0体積%である）を用いた以外は実施例7と同様の条件で、硬さ測定用の試験体および接合強度測定用の試験体を作製し、硬さ、接合強度、および、銅基板の酸化の測定、評価をし、結果を表2にまとめて示した。

[0078] [表1]

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
銀粒子または銅粒子	粒状 1.1 $\mu$ m	フレーク状 3.0 $\mu$ m	粒状 1.1 $\mu$ m	粒状 1.1 $\mu$ m	粒状 1.1 $\mu$ m	粒状 1.1 $\mu$ m	フレーク状 3.0 $\mu$ m
表面被覆剤	ステアリン酸	オレイン酸	ステアリン酸	ステアリン酸	ラウリン酸	ステアリン酸	オレイン酸
ガス	H <sub>2</sub> (10%)+N <sub>2</sub> (90%)	H <sub>2</sub> (10%)+N <sub>2</sub> (90%)	H <sub>2</sub> (5%)+N <sub>2</sub> (95%)	H <sub>2</sub> (20%)+N <sub>2</sub> (80%)	H <sub>2</sub> (10%)+N <sub>2</sub> (90%)	H <sub>2</sub> (10%)+N <sub>2</sub> (90%)	H <sub>2</sub> (10%)+N <sub>2</sub> (90%)
酸素濃度 (%)	—	—	—	—	—	—	—
硬さ	30	18	28	31	32	28	15
接合強度 N (kgf)	245.17 (25)	147.10 (15)	215.75 (22)	245.17 (25)	225.55 (23)	127.49 (13)	107.87 (11)
銅の変色	変色なし	変色なし	変色なし	変色なし	変色なし	変色なし	変色なし

[0079] [表2]

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
銀粒子または銅粒子	粒状 1.1 $\mu$ m	粒状 1.1 $\mu$ m	粒状 1.1 $\mu$ m	フレーク状 4.2 $\mu$ m	粒状 1.1 $\mu$ m	粒状 1.1 $\mu$ m	粒状 1.1 $\mu$ m	フレーク状 3.0 $\mu$ m
表面被覆剤	ステアリン酸	ステアリン酸	ステアリン酸	ベンゾトリアゾール	なし	ステアリン酸	ステアリン酸	オレイン酸
ガス	N <sub>2</sub> (99.99%以上)	圧縮空気	N <sub>2</sub> (98%)+O <sub>2</sub> (2%)	H <sub>2</sub> (10%)+N <sub>2</sub> (90%)	H <sub>2</sub> (10%)+N <sub>2</sub> (90%)	圧縮空気	N <sub>2</sub> (99.99%以上)	圧縮空気
酸素ガス濃度 (%)	0.001	20.9	2.0	—	—	20.9	0.001	20.9
硬さ	20	30	28	7	4	25	7	14
接合強度 N (kgf)	117.68 (12)	117.68 (12)	107.87 (11)	19.61 (2)	9.81 (1)	117.68 (12)	19.61 (2)	98.07 (10)
銅の変色	変色なし	褐色に変色	褐色に変色	変色なし	変色なし	褐色に変色	変色なし	褐色に変色

## 産業上の利用可能性

[0080] 本発明の金属製部材の接合方法は、プラズマ処理しなくても、酸化して腐食や変色がしやすい金属製部材同士を、酸化することなく強固に接合させるこ

とができるので、コンデンサ、抵抗、ダイオード、メモリ、演算素子（CPU）等のチップ部品の基板への接合、放熱用部材の接合などに有用である。本発明の金属製部材接合体は、電子部品、電子装置、電気部品、電気装置などとして有用である。

本発明の電気回路接続用バンプの製造方法は、半導体素子または基板上に金属製バンプを効率よく製造するのに有用である。

## 請求の範囲

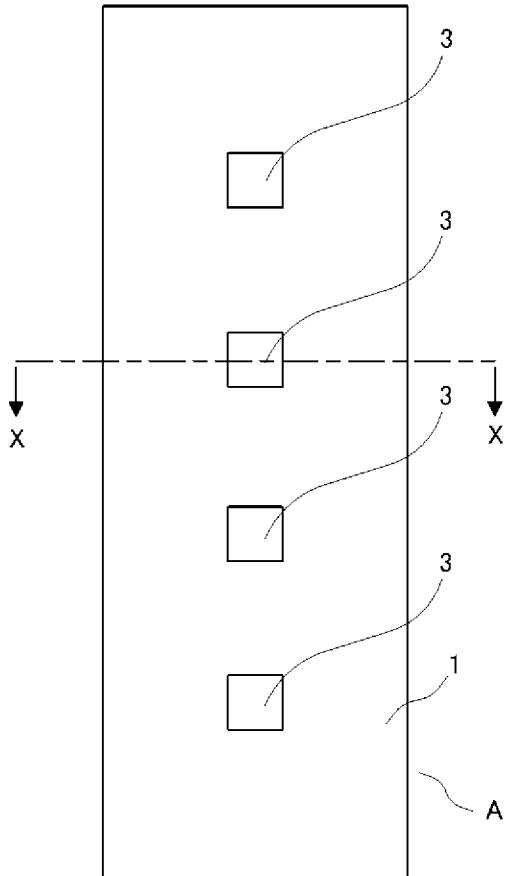
- [1] (A)平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ より大きく $50\ \mu\text{m}$ 以下であり非アミン系撥水性有機物で被覆された加熱焼結性金属粒子と、(B)揮発性分散媒とからなるペースト状金属粒子組成物を複数の金属製部材間に介在させ、還元性ガス中で $70\ ^\circ\text{C}$ 以上 $400\ ^\circ\text{C}$ 以下での加熱により、該揮発性分散媒を揮散させ該金属粒子同士を焼結して複数の金属製部材同士を接合させることを特徴とする、金属製部材の接合方法。
- [2] 還元性ガスが水素ガスまたは水素ガス含有ガスであることを特徴とする、請求項1に記載の接合方法。
- [3] 水素ガス含有ガスが水素ガスと不活性ガスの混合物であり、水素ガスの濃度が $1\sim 40$ 体積%であることを特徴とする、請求項2に記載の接合方法。
- [4] 非アミン系撥水性有機物が高・中級脂肪酸またはその誘導体であることを特徴とする、請求項1に記載の接合方法。
- [5] 高・中級脂肪酸は炭素原子数が $6\sim 24$ であり、その誘導体が高・中級脂肪酸金属塩（アルカリ金属塩を除く）、高・中級脂肪酸アミドまたは高・中級脂肪酸エステルであることを特徴とする、請求項4に記載の接合方法。
- [6] 加熱焼結性金属粒子の金属が銀、銀合金、銅または銅合金であり、かつ、金属製部材の金属が銅、銀、金、白金、パラジウム、または、これら各金属の合金であることを特徴とする、請求項1に記載の接合方法。
- [7] 非アミン系撥水性有機物が高・中級脂肪酸またはその誘導体であり、加熱焼結性金属粒子の金属が銀、銀合金、銅または銅合金であり、かつ、金属製部材の金属が銅、銀、金、白金、パラジウム、または、これら各金属の合金であることを特徴とする、請求項1に記載の接合方法。
- [8] 還元性ガスが水素ガスまたは水素ガス含有ガスであり、非アミン系撥水性有機物が高・中級脂肪酸またはその誘導体であり、加熱焼結性金属粒子の金属が銀、銀合金、銅または銅合金であり、かつ、金属製部材の金属が銅、銀、金、白金、パラジウム、または、これら各金属の合金であることを特徴とする、請求項1に記載の接合方法。

- [9] 水素ガス含有ガスが水素ガスと不活性ガスの混合物であり、水素ガスの濃度が1～40体積%であり、高・中級脂肪酸は炭素原子数が6～24であり、その誘導体が高・中級脂肪酸金属塩（アルカリ金属塩を除く）、高・中級脂肪酸アミドまたは高・中級脂肪酸エステルであることを特徴とする、請求項8に記載の接合方法。
- [10] 複数の金属製部材間で、平均粒径が0.1 μmより大きく50 μm以下であり非アミン系撥水性有機物で被覆された加熱焼結性金属粒子が、還元性ガス中で加熱焼結してなることを特徴とする、金属製部材接合体。
- [11] 還元性ガスが水素ガスまたは水素ガス含有ガスであり、非アミン系撥水性有機物が高・中級脂肪酸またはその誘導体であり、加熱焼結性金属粒子の金属が銀、銀合金、銅または銅合金であり、かつ、金属製部材の金属が銅、銀、金、白金、パラジウム、または、これら各金属の合金であることを特徴とする、請求項10に記載の金属製部材接合体。
- [12] 水素ガス含有ガスが水素ガスと不活性ガスの混合物であり、水素ガスの濃度が1～40体積%であり、高・中級脂肪酸は炭素原子数が6～24であり、その誘導体が高・中級脂肪酸金属塩（アルカリ金属塩を除く）、高・中級脂肪酸アミドまたは高・中級脂肪酸エステルであることを特徴とする、請求項11に記載の金属製部材接合体。
- [13] (A)平均粒径が0.1 μmより大きく50 μm以下であり非アミン系撥水性有機物で被覆された加熱焼結性金属粒子と、(B)揮発性分散媒とからなるペースト状金属粒子組成物を半導体素子上の電気回路接続用パッド部または基板上の電気回路接続用電極部にドット状に塗布し、還元性ガス中で70℃以上400℃以下での加熱により、該揮発性分散媒を揮散させ該金属粒子同士を焼結して、半導体素子上または基板上に金属粒子製バンプを形成することを特徴とする、電気回路接続用バンプの製造方法。
- [14] 還元性ガスが水素ガスまたは水素ガス含有ガスであり、非アミン系撥水性有機物が高・中級脂肪酸またはその誘導体であり、加熱焼結性金属粒子の金属が銀、銀合金、銅または銅合金であり、かつ、電気回路接続用パッド部また

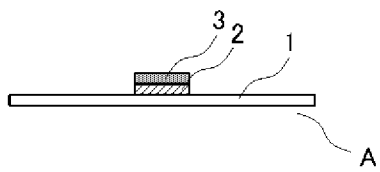
は基板上の電気回路接続用電極部の金属が銅、銀、金、白金、パラジウム、または、これら各金属の合金であることを特徴とする、請求項 13 に記載の電気回路接続用バンプの製造方法。

- [15] 水素ガス含有ガスが水素ガスと不活性ガスの混合物であり、水素ガスの濃度が 1 ~ 40 体積%であり、高・中級脂肪酸は炭素原子数が 6 ~ 24 であり、その誘導体が高・中級脂肪酸金属塩（アルカリ金属塩を除く）、高・中級脂肪酸アミドまたは高・中級脂肪酸エステルであることを特徴とする、請求項 14 に記載の電気回路接続用バンプの製造方法。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/002045

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B22F3/10*(2006.01) i, *B22F1/00*(2006.01) i, *B22F1/02*(2006.01) i, *H01L21/60*  
 (2006.01) i, *H01B1/22*(2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
*B22F1/00-8/00*, *H01L21/60*, *H01B1/22*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	1922-1996	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	1996-2008
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	1971-2008	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-302953 A (Toyota Motor Corp.), 22 November, 2007 (22.11.07), Par. Nos. [0002], [0005], [0012], [0024] to [0029], [0036], [0084], [0085] (Family: none)	1-15
Y	JP 2000-309805 A (Nippon Sanso Corp.), 07 November, 2000 (07.11.00), Claim 1; Par. Nos. [0023], [0024] (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 October, 2008 (27.10.08)	Date of mailing of the international search report 04 November, 2008 (04.11.08)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. B22F3/10(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)n

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. B22F1/00-8/00, H01L21/60, H01B1/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2008年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 7 - 3 0 2 9 5 3 A (トヨタ自動車株式会社) 2007.11.22, 【0002】、【0005】、【0012】、【0024】 - 【0029】、【0036】、【0084】、【0085】 (ファミリーなし)	1-15
Y	J P 2 0 0 0 - 3 0 9 8 0 5 A (日本酸素株式会社) 2000.11.07, 請求項1、【0023】、【0024】 (ファミリーなし)	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 27.10.2008	国際調査報告の発送日 04.11.2008
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 河口 展明	4K	3770
	電話番号 03-3581-1101 内線 3435		