(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-58088
(P2004-58088A)
(43)公開日　平成16年2月26日(2004.2.26)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
B23K 1/00	B23K 1/00	310Z	5F044
H01L 21/52	H01L 21/52	E	5F047
H01L 21/60	H01L 21/60	311Q	

審査請求 未請求　請求項の数 9　OL　（全 11 頁）

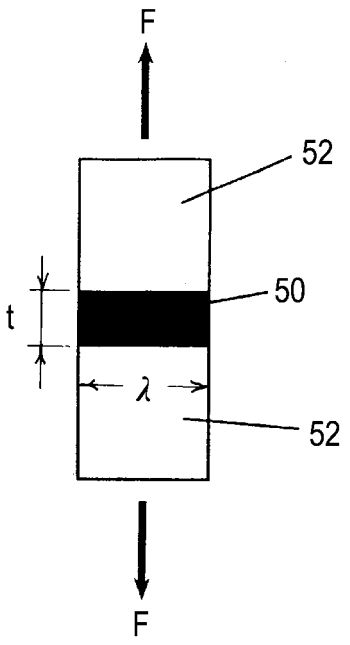
(21)出願番号　特願2002-218981(P2002-218981)
(22)出願日　平成14年7月26日(2002.7.26)

(71)出願人　000000239
株式会社荏原製作所
東京都大田区羽田旭町１１番１号
(74)代理人　100091498
弁理士　渡邊　勇
(74)代理人　100092406
弁理士　堀田　信太郎
(74)代理人　100093942
弁理士　小杉　良二
(74)代理人　100109896
弁理士　森　友宏
(72)発明者　小樽　直明
東京都大田区羽田旭町１１番１号　株式会社荏原製作所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】接合方法及び接合体

(57)【要約】
【課題】従来のソルダリングに代替え可能で、しかも鉛及び錫の使用を全廃して重金属汚染による環境負荷を解消でき、しかも比較的低温で接合できるようにする。
【解決手段】２つ以上の部材５２を機械的及び／又は電気的に接合した接合体であって、有機鎖殻で被覆された金属超微粒子を溶媒に混入・分散した液状又はペースト状の接合媒体を部材５２の被接合部間に接触・介在させ焼成することによって得られる、厚さｔを部材５２の幅（接合ラップ長さ）λに対応させて一定の値以下に設定した接合層５０を介して部材５２を接合した。
【選択図】　図６



【特許請求の範囲】
【請求項１】
２つ以上の部材を機械的及び／又は電気的に接合するにあたり、
有機鎖殻で被覆された金属超微粒子を溶媒に混入・分散した液状又はペースト状の接合媒体を用意し、
前記部材の被接合部間の隙間を該部材の幅（接合のラップ長さ）に対応させた所定の値以下に規制しつつ、前記隙間に前記接合媒体を接触・介在させ焼成することを特徴とする接合方法。
【請求項２】
前記部材の被接合部間の隙間は、前記接合媒体を焼成することによって得られる接合層の厚さをｔ、部材の幅（接合ラップ長さ）をλとしたとき、
ｔ≦　０．０８４９λ
の不等式を満足することを特徴とする請求項１記載の接合方法。
【請求項３】
前記金属超微粒子は、銀を含む有機錯体を非酸化性雰囲気で加熱するか、又は還元剤によって還元することによって製造した銀超微粒子であることを特徴とする請求項１または２記載の接合方法。
【請求項４】
前記銀超微粒子は、その大きさが５ｎｍ程度のクラスタ状をなしていることを特徴とする請求項３記載の接合方法。
【請求項５】
２つ以上の部材を機械的及び／又は電気的に接合した接合体であって、
有機鎖殻で被覆された金属超微粒子を溶媒に混入・分散した液状又はペースト状の接合媒体を前記部材の被接合部間に接触・介在させ焼成することによって得られる、厚さを部材の幅（接合ラップ長さ）に対応させて一定の値以下に設定した接合層を介して前記部材を接合したことを特徴とする接合体。
【請求項６】
前記接合層は、部材に外荷重が負荷したときに該接合層に荷重が集中しても該接合層での損傷や破壊が起こり難くなるように構成されていることを特徴とする請求項５記載の接合体。
【請求項７】
前記接合層の厚さｔは、前記部材の幅（接合ラップ長さ）をλとした時、
ｔ≦　０．０８４９λ
に設定されていることを特徴とする請求項５または６記載の接合体。
【請求項８】
前記金属超微粒子は、銀を含む有機錯体を非酸化性雰囲気で加熱するか、又は還元剤によって還元することによって製造した銀超微粒子であることを特徴とする請求項５乃至７のいずれかに記載の接合体。
【請求項９】
前記銀超微粒子は、その大きさが５ｎｍ程度のクラスタ状をなしていることを特徴とする請求項８記載の接合体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、例えば電子部品や半導体装置等を構成するチップを基板等に搭載する際に、前記チップの表面に設けられた電気接合用バンプ（接点）と基板上の電極（接点）とを電気的に接合する電気接点の接合、電気機器、部品に通電用のケーブルを電気的に接合する電気機器、部品へのケーブルの接合、或いは、熱交換器や航空機等の装置、機器の部材間の接合等に使用される接合方法、及びこの方法によって作製した接合体に関する。
【０００２】

【従来の技術】
例えば、電子部品や半導体装置等を構成するチップの表面に配列した電気接合用バンプと、基板上のこれらの各バンプに対応する位置に設けた電極との電気的接合には、錫と鉛からなるはんだ（以下、Ｓｎ－Ｐｂソルダ又はソルダという）を用いたマイクロソルダリングが広く用いられている。これは、この種のソルダを用いた接合法によれば、一般的に～３９．２ＭＰａ程度の接合強度を確保するとともに、ソルダバルクの電気抵抗率を～１７μΩｃｍ程度、溶融温度を～１８０℃程度とすることができ、バランスのとれた接合特性を容易に得られることによっている。

【０００３】
図１０は、この種のソルダを用いた従来の一般的なリフローソルダリングにより、ＱＦＣ（ｑｕａｄ　ｆｌａｔ　ｐａｃｋａｇｅ）タイプのＩＣパッケージをプリント配線板の両面に装着する表面実装工程の一例を示す。先ず、図１０（ａ）に示すように、プリント配線板１０の表面（上面）の所定の位置にソルダペースト１２ａを印刷し、更に図１０（ｂ）に示すように、ソルダペースト１２ａに挟まれた所定の位置に接着剤１４を塗布する。そして、図１０（ｃ）に示すように、各リード２２ａを前記各ソルダペースト１２ａに圧接しつつ、接着剤１４を介してＩＣパッケージ２０ａをプリント配線板１０の表面に装着し、接着剤１４を乾燥・硬化させる。

【０００４】
次に、図１０（ｄ）に示すように、プリント配線板１０を反転させた後、プリント配線板１０の裏面（上面）の所定の位置にソルダペースト１２ｂを印刷し、図１０（ｅ）に示すように、各リード２２ｂを前記各ソルダペースト１２ｂに圧接しつつ、ＩＣパッケージ２０ｂをプリント配線板１０の裏面に装着し、しかる後、例えば３００℃程度に加熱することによってソルダペースト１２ａ，１２ｂを溶融固化させる。

【０００５】
そして、前述のようにしてＩＣパッケージ２０ａ，２０ｂを装着したプリント配線板１０の全体を、図１１に示すように、外ケーシング３０の内部に格納する場合には、この外ケーシング３０に設けた電極３２に、はんだ３４を介してリード線３６を接合するようにしている。

【０００６】
ここで、外ケーシング３０の電極３２にはんだ３４を介してリード線３６を接合する際に、この時の昇温・加熱によって、既に接合が完了したプリント配線板１０と各ＩＣパッケージ２０ａ，２０ｂとのはんだ接合部１２ａ，１２ｂ等が再溶融して、電気接点が損傷してしまうことを回避する必要がある。そこで、プリント配線板１０と各ＩＣパッケージ２０ａ，２０ｂの接合には、通常と異なる９６％Ｐｂ含有の高温はんだ（融点：３００℃程度）を用い、外ケーシング３０の電極３２へのリード線３６の接合には、通常の低融点はんだ（融点：１８３℃程度）を用いることが一般に行われている。このように、融点の異なる２種のはんだを用いることにより、リード線３６を外ケーシング３０に取付ける時に、外ケーシング３０の内部の電気接点が再溶融による損傷を受けることを避けることが可能となる。

【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、近年、地球環境保全の観点から鉛の使用が厳しく制限され、接合用のはんだ材料についても、これが通常４０％程度以上の鉛を含有することから、鉛の含有量が零のはんだ材料への転換を強く迫られる状況となっている。通常の６０％Ｓｎ－４０％Ｐｂはんだの代替品としては、Ａｇ－Ｓｎ系のものが開発され既に一部で使用されている。しかし、９６％Ｐｂ－Ｓｎからなる高温はんだの代替品の実現の目途は、全くたっていない状況である。このため、前述のようなパッケージタイプの半導体装置を、鉛の含有量が零のはんだ材料を使用して製造することは、接合問題で暗礁に乗り上げた状況となっている。

【０００８】

また、例えば熱交換器や航空機の各部品を接合する場合には、ろう接が多用されている。このろう接による接合方法では、必然的に金属材料（ろう材）の融点以上までの加熱を伴うので、接合時の被接合部分の温度が４５０～１０００℃と非常に高くなり、このように、最高１０００℃もの高温に曝されれば、一般的には、部材の広範囲な熱変形や大規模な熱応力・歪を生じることが不可避となる。このため、形状、寸法の精密さを要求される上記部品を、熱変形等の不都合を起こすことのない、比較的低温で確実に接合できるようにしたものの開発が強く望まれている。

【０００９】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、従来のソルダリングに代替え可能で、しかも鉛及び錫の使用を全廃して重金属汚染による環境負荷を解消でき、しかも比較的低温で接合できるようにした接合方法及びそれによる接合体を提供することを目的とする。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

請求項１に記載の発明は、２つ以上の部材を機械的及び／又は電気的に接合するにあたり、有機鎖殻で被覆された金属超微粒子を溶媒に混入・分散した液状又はペースト状の接合媒体を用意し、前記部材の被接合部間の隙間を該部材の幅（接合のラップ長さ）に対応させた所定の値以下に規制しつつ、前記隙間に前記接合媒体を接触・介在させ焼成することを特徴とする接合方法である。

【００１１】

これにより、例えば有機溶剤、液状高分子材料、水、アルコール等の内の一つ又は複数の液体からなる媒体に、有機鎖殻で被覆された金属超微粒子を凝集を起こすことなく均一に混入・分散させた液状又はペースト状の接合媒体を焼成し、この焼成に伴って、金属超微粒子同士を低温焼結すると共に焼結部分と部材間で相互接触による凝着を起こすことによって、部材を強固に接合し、しかも部材の被接合部間の隙間を部材の幅（接合のラップ長さ）に合わせて規制することで、接合媒体を焼成することによって得られる接合層での荷重による損傷や破壊を防止することができる。

【００１２】

請求項２に記載の発明は、前記部材の被接合部間の隙間は、前記接合媒体を焼成することによって得られる接合層の厚さをｔ、部材の幅（接合ラップ長さ）をλとしたとき、

ｔ≦　０．０８４９λ

の不等式を満足することを特徴とする請求項１記載の接合方法である。

【００１３】

請求項３に記載の発明は、前記金属超微粒子は、銀を含む有機錯体を非酸化性雰囲気で加熱するか、又は還元剤によって還元することによって製造した銀超微粒子であることを特徴とする請求項１または２記載の接合方法である。この銀超微粒子は、例えばステアリン酸銀を２５０℃程度の窒素雰囲気で４時間加熱し、精製することによって製造される。

【００１４】

請求項４に記載の発明は、前記銀超微粒子は、その大きさが５ｎｍ程度のクラスタ状をなしていることを特徴とする請求項３記載の接合方法である。これにより、銀超微粒子を微小な粒径として、この銀超微粒子の溶媒中への均一分散性が極めて良好となる。

【００１５】

請求項５に記載の発明は、２つ以上の部材を機械的及び／又は電気的に接合した接合体であって、有機鎖殻で被覆された金属超微粒子を溶媒に混入・分散した液状又はペースト状の接合媒体を前記部材の被接合部間に接触・介在させ焼成することによって得られる、厚さを部材の幅（接合ラップ長さ）に対応させて一定の値以下に設定した接合層を介して前記部材を接合したことを特徴とする接合体である。

【００１６】

請求項６に記載の発明は、前記接合層は、部材に外荷重が負荷したときに該接合層に荷重が集中しても該接合層での損傷や破壊が起こり難くなるように構成されていることを特徴とする請求項５記載の接合体である。

請求項７に記載の発明は、前記接合層の厚さｔは、前記部材の幅（接合ラップ長さ）をλとした時、
ｔ≦　０．０８４９λ
に設定されていることを特徴とする請求項５または６記載の接合体である。
【００１７】
請求項８に記載の発明は、前記金属超微粒子は、銀を含む有機錯体を非酸化性雰囲気で加熱するか、又は還元剤によって還元することによって製造した銀超微粒子であることを特徴とする請求項５乃至７のいずれかに記載の接合体である。
請求項９に記載の発明は、前記銀超微粒子は、その大きさが５ｎｍ程度のクラスタ状をなしていることを特徴とする請求項８記載の接合体である。
【００１８】
【発明の実施の形態】
以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。なお、以下の実施の形態では、金属超微粒子として、単体の銀からなる銀超微粒子を使用した例を示しているが、銀以外の金属からなる超微粒子を使用しても良いことは勿論である。
【００１９】
図１は、この発明に使用される接合要素としての銀超微粒子（金属超微粒子）４０を模式的に示すもので、この銀超微粒子４０は、例えば約５ｎｍ程度の極小クラスタ状をなしており、その周囲は、例えばアルキル鎖殻４２からなる有機鎖殻で被覆されている。
【００２０】
このような、周囲をアルキル鎖殻（有機鎖殻）４２で被覆した銀超微粒子（金属超微粒子）４０は、図２に示すように、例えばミリスチン酸又はステアリン酸を水酸化ナトリウムによって鹸化し、しかる後、硝酸銀と反応させることにより、直鎖型脂肪酸銀塩（アルキル基の炭素数＝１４，１８）を作製する。そして、この直鎖型脂肪酸塩を２５０℃程度の窒素雰囲気で４時間加熱して変性させ、精製することによって製造することができる。
【００２１】
なお、図示していないが、例えばナフテン系高沸点溶媒（非水系溶媒）中で且つオレイン酸（イオン性有機物）の存在下で硝酸銀（金属塩）をその分解還元温度以下で且つイオン性有機物の分解温度以下の２４０℃程度で３時間加熱することによって、イオン性有機物で周囲を被覆した銀超微粒子を製造するようにしても良い。
【００２２】
このようにして製造した銀超微粒子は、その周囲をアルキル鎖殻またはイオン性有機物で被覆しているため、例えばシクロヘキサン等の有機溶媒に溶解させると、互いに凝集することなく、安定した状態で溶媒中に均一に混ざり合い、透明な状態、即ち可溶化状態となる。
【００２３】
ここで、金属粒子の融点は、粒径が小さくなると低下することが知られているが、その効果が現れはじめる粒径は２０ｎｍ以下であり、１０ｎｍ以下になるとその効果が顕著となる。従って、銀超微粒子の平均粒径は、１～２０ｎｍであるのが好ましく、１～１０ｎｍであるのが特に好ましい。例えば、平均粒径が５ｎｍ程度のクラスタレベルの極小の銀超微粒子を使用することにより、２００℃程度の加熱で銀超微粒子同士を互いに融着させることができる。
【００２４】
次に、前述のようにして製造した銀超微粒子を使って、部材を接合する手順例を図３を参照して説明する。
先ず、前述のようにして製造した、例えば図１に示す周囲をアルキル鎖殻（有機鎖殻）４２で被覆した銀超微粒子（金属超微粒子）４０を、有機溶剤、液状高分子材料、水、又はアルコール等のうちの１つ又は複数の液体からなる溶媒に混入し分散し、これによって、液状又はペースト状の接合媒体を作成する。ここで、銀超微粒子（金属超微粒子）４０は、その寸法が約５ｎｍ程度と極小クラスタ状をなしており、互いに分散性良く媒体に均一

に混じりあった状態を保つことができる。

【００２５】

そして、この接合媒体を、主として金属製の接合する部材の被接合部間に塗布等によって接触・介在させる。この被接合部の表面に接合媒体を塗布した時の状態を図４に示す。この図４から、銀超微粒子４０は、互いに非接触状態を保ちながら、溶媒４４中に均一に分散していることが判る。

【００２６】

そして、接合する部材の被接合部間の隙間を該部材の幅（接合ラップ長さ）に対応させた所定の値以下に規制しつつ、例えば２００～３００℃程度に加熱して接合媒体を焼成し、これによって、図６に示すように、銀層からなる接合層５０を介して部材５２を接合する。つまり、銀超微粒子４０を被覆しているアルキル鎖殻４２は、２００℃程度の加熱で消滅することが知られており、このように、接合媒体を２００～３００℃程度で焼成すると、銀超微粒子４０の周囲を覆っていたアルキル鎖殻４２は消失し、同時に銀超微粒子４０同士が直接接触し焼結して銀層が形成され、この銀層からなる接合層５０と部材５２の表面が直接接触による凝着を起こすので、その結果として、部材５２同士が接合される。

【００２７】

この時、銀超微粒子４０は、著しく小さい粒子であることに起因して生じる低温焼結現象によって、相互に結合していると考えられる。また、一般に銀以外の金属を含む部材と銀層の間の接合は、両者が相互に近づいたことによる凝着、すなわち電気的な金属間結合によって生じると考えられる。

【００２８】

この接合方法によれば、接合のための処理温度が２００～３００℃と低いので、プロセス実行中に銀超微粒子同士が凝集・粗大化を起こす可能性が極めて低い。その結果、非常に微細な隙間内部にも銀粒子が入り込み、健全な充填がなされやすいので信頼性ある接合が可能となる。つまり、図５は、幅及び深さが共に１μｍ程度の溝を有する基板４６の表面に、前述のようにして、銀超微粒子からなる銀層４８を形成した時の状態を示す。この図５から、基板４６の表面に設けた微細な溝の内部に銀層４８がボイドを生じることなく、確実に充填されていることが判る。

【００２９】

図６は、前述のようにして、部材５２，５２を銀層からなる接合層５０で接合して構成した接合体を示す。この接合層５０は、部材５２に外荷重Ｆが負荷したときに該接合層５０に荷重が集中しても、該接合層５０での損傷や破壊が起こり難くなるように構成されている。具体的には、接合層５０の厚さｔは、部材５２の幅（接合のラップ長さ）λとした時、

$$t \leqq 0.0849\lambda$$

となるように設定されている。以下、このように設定した理由を説明する。

【００３０】

部材５２にかかる荷重様式としてしばしば使われる引張りの場合について考察すると、引張り荷重Ｆは、図６に示すように、突合わせ継手の場合に生じ、通常、部材５２の方が接合層５０よりも強度、剛性が高いので、荷重Ｆの増加に伴って接合層５０の部分が先に変形して、図７に示すようにくびれた状態となる。そして、接合層５０にくびれ５０ａが激しく生じると、接合層５０の内部が膨張することになって接合層５０内に空洞を生じやすい。このくびれ現象を抑制するためには、図７で部材５２の幅（＝接合のラップ長さ）λに対する接合層５０の厚さｔを小さくすればよく、このためには、この部分の応力状態を材料力学、破壊力学で公知の平面歪状態にすればいいことが判っている。

【００３１】

そこで、図８に示す状況を平面歪状態類似と仮定して検討する。すなわち、接合層５０の厚さｔを、荷重Ｆによってその周囲の部材５２よりも大きな変形を生じた領域の大きさ（塑性域寸法）と見なせば、接合範囲の全長（部材５２の幅）λにわたって完全な平面歪状態を起こすためには、次式（１）が成立する必要がある。

【数１】

$$\lambda \geqq 2.5\left(\frac{K}{\sigma_y}\right)^2 \qquad \cdots(1)$$

一方、塑性域寸法（接合層５０の厚さ）ｔは、一般に次式（２）で記述される。

【数２】

$$t = \frac{1}{\beta}\left(\frac{K}{\sigma_y}\right)^2 \qquad \cdots(2)$$

式（１）、（２）で、Ｋは亀裂を有する部材に力を負荷した時の応力拡大係数を、σ_yは接合層の材料の降伏応力を示す。βは接合層の材料特性によって決まる定数で、例えば、β＝π（１＋ε）

（ε：引張試験に於ける最大荷重点に相当する歪）を表す。

【００３２】

式（１）、（２）から、ｔについて解くと次式（３）を得る。

【数３】

$$t \leqq \frac{\lambda}{2.5\beta} \qquad \cdots(3)$$

ここで、本発明に於ける銀層の場合、引張り試験による伸びが０．５程度になると考えられるので、安全側をとってε＝０．５とすればβ＝１．５π　４．７１２となるので、結局、次式（４）を得る。

ｔ　≦　０．０８４９λ　　…（４）

【００３３】

図９は、式（４）をλ－ｔ平面上に表示したものであり、これにより、図９の網点で示す領域に部材の幅（接合ラップ長さ）λ、接合層の厚さｔの値の組がおさまるように接合層の形状を設計することによって、接合層にくびれが発生することを抑制し、これによって、部材に外荷重が負荷したときに接合層に荷重が集中しても、接合層での損傷や破壊が起こり難くなるようにすることができる。

【００３４】

ここで、その大きさが５ｎｍ程度のクラスタ形状をなしている銀超微粒子の融点は２１０℃程度であるが、この銀超微粒子によって形成された銀膜の融点は、通常の銀と同じ９６１．９３℃となる。つまり、一度融着すると、９６１．９３℃以上でなければ融着しなくなる。これによって、前記従来例に示す、プリント配線板１０と各ＩＣパッケージ２０ａ，２０ｂとを本発明の接合方法によって接合し、しかる後、外ケーシング３０の電極３２に本発明の接合方法によってリード線３６を接合しても、この時の昇温・加熱によって、既に接合が完了したプリント配線板１０と各ＩＣパッケージ２０ａ，２０ｂとの接合部が再溶融して、電気接点が損傷してしまうことはない。

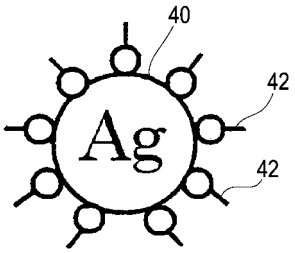
【００３５】

【発明の効果】

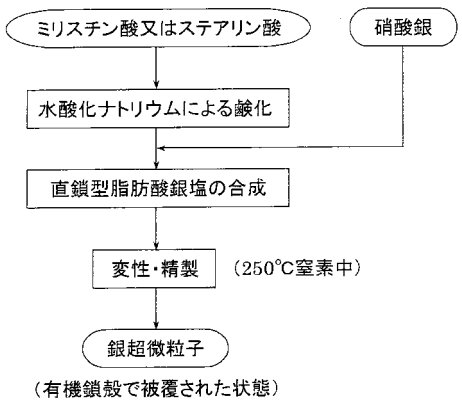
以上説明したように、本発明によれば、接合媒体を焼成し、この焼成に伴って金属超微粒子同士、及び金属超微粒子と部材表面を直接接触させることによって部材を強固に接合し、しかも部材の被接合部間の隙間を接合長さに合わせて規制することで、接合媒体を焼成することによって得られる接合層が、外荷重によって損傷や破壊を起こすことを防止することができる。これによって、従来のソルダリングに代替え可能で、しかも鉛及び錫の使用を全廃して重金属汚染による環境負荷を解消でき、しかも比較的低温で接合できるようにした接合方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】
【図１】本発明に使用される銀超微粒子（金属超微粒子）の一例を模式的に示す図である。
【図２】図１に示す銀超微粒子の製造の手順例を示す図である。
【図３】本発明の接合方法の手順例を示す図である。
【図４】被接合部に接合媒体を塗布した状態を示す図である。
【図５】微細な溝を有する基板の表面に銀超微粒子からなる銀層を形成した時の状態を示す図である。
【図６】本発明の部材を銀超微粒子からなる銀層（接合層）で接合した本発明の接合体の一例を示す正面図である。
【図７】接合層にくびれが発生した状態を示す図である。
【図８】平面歪状態によるくびれの抑制の説明に付する図である。
【図９】本発明におけるラップ長さλと接合層厚さｔの関係を示すグラフである。
【図１０】従来の電気接点の接合方法の一例を工程順に示す図である。
【図１１】従来の電気接点の接合方法の他の例を示す図である。
【符号の説明】
４０　銀超微粒子
４２　アルキル鎖殻
４４　溶媒
４８　銀層
５０　接合層
５２　部材

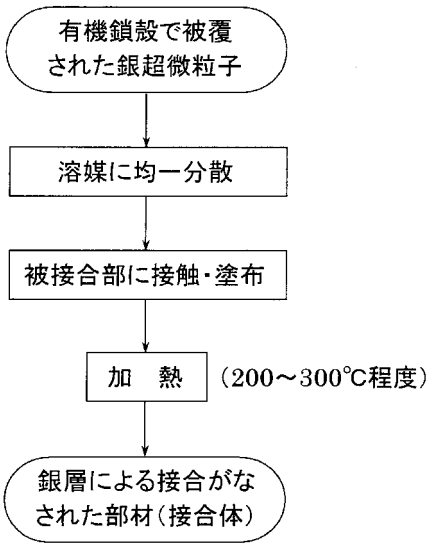
【図１】



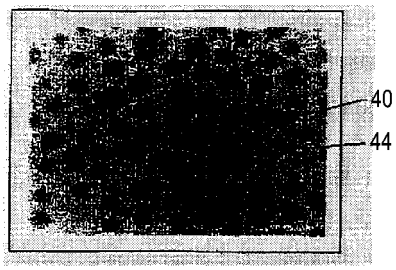
【図２】



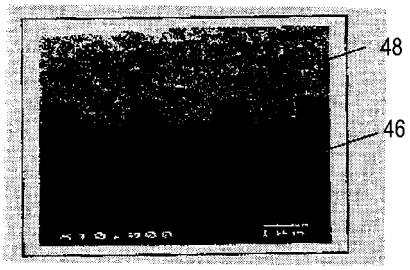
【図３】



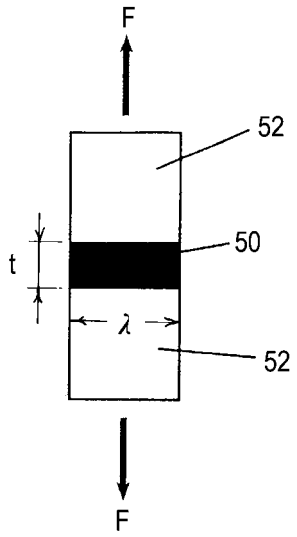
【図４】



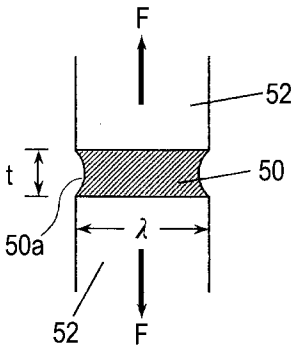
【図５】



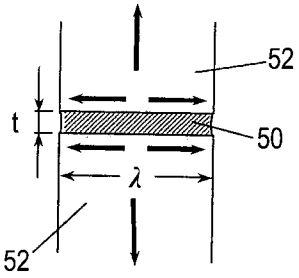
【図６】



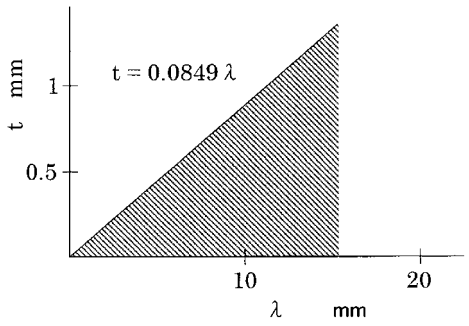
【図７】



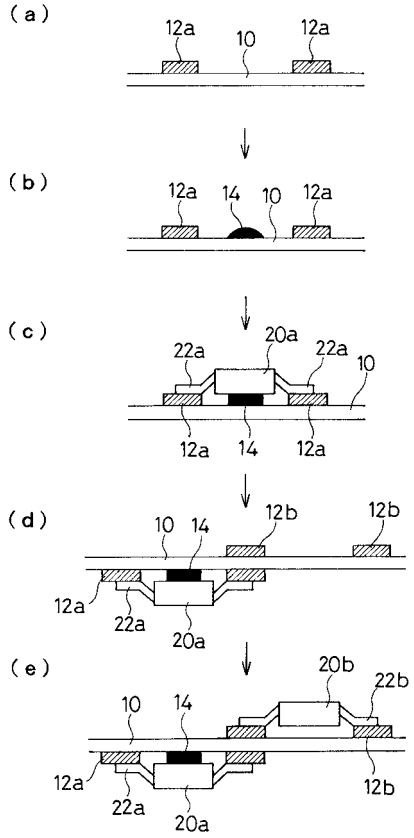
【図８】



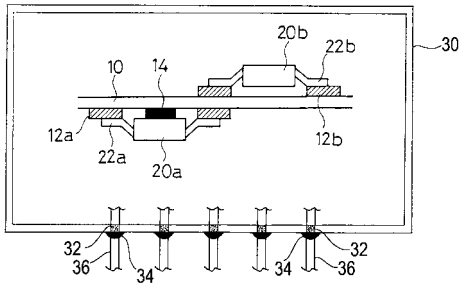
【図９】



【図１０】


(a)
12a
10
12a
(b)
12a
14
10
12a
(c)
22a
20a
22a
10
12a
14
12a
(d)
10
14
12b
12b
12a
22a
20a
(e)
20b
22b
10
14
12a
22a
20a
12b

【図１１】


20b
22b
30
10
14
12a
22a
20a
12b
32
36
34
34
36
32

フロントページの続き

(72)発明者　長澤　浩
東京都大田区羽田旭町１１番１号　株式会社荏原製作所内
(72)発明者　神子島　かおり
東京都大田区羽田旭町１１番１号　株式会社荏原製作所内

Ｆターム(参考) 5F044 LL01　LL05
5F047 BA02　BA12　BB13