

(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
2023年1月12日(12.01.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/282235 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 9/00 (2006.01) *C09J 9/02* (2006.01)
B22F 1/00 (2022.01) *H01B 1/22* (2006.01)
B22F 7/08 (2006.01) *H01L 21/52* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/026625

(22) 国際出願日: 2022年7月4日(04.07.2022)

(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 2021-112199 2021年7月6日(06.07.2021) JP

(71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中子 偉夫 (NAKAKO Hideo); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 江尻 芳則 (EJIRI Yoshinori); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 田中 俊明 (TANAKA Toshiaki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 石川 大 (ISHIKAWA Dai); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 名取 美智子 (NATORI Michiko); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二

丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METAL PASTE FOR JOINING, JOINT, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 接合用金属ペースト、並びに接合体及びその製造方法

(57) Abstract: This metal paste for joining includes metal particles, a dispersion medium, a reducing agent, and a reduction assistance agent, wherein: the metal particles contain copper particles; the reduction assistance agent includes a coordinating compound having electron reverse donation properties; the coordinating compound is at least one compound selected from the group consisting of organic phosphorous compounds and organic sulfur compounds; and a polyol-based compound is included as the reducing agent in an amount of 1.6 – 10 parts by mass relative to 100 parts by mass of the total mass of the copper particles.

(57) 要約: 接合用金属ペーストは、金属粒子と、分散媒と、還元剤と、還元助剤と、を含み、金属粒子が、銅粒子を含有し、還元助剤が、電子逆供与性を有する配位性化合物を含み、当該配位性化合物が有機リン化合物及び有機硫黄化合物からなる群より選択される少なくとも一種であり、還元剤として、ポリオール系化合物を、銅粒子の全質量100質量部に対して、1.6質量部以上10質量部以下含有する。

WO 2023/282235 A1

明 細 書

発明の名称：

接合用金属ペースト、並びに接合体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、接合用金属ペースト、並びに接合体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置を製造する際、半導体素子とリードフレーム等（支持部材）とを接合する接合層を形成するため、様々な接合材が用いられている。例えば、150℃程度までの温度で動作させるパワー半導体、LSI等の接合には、接合層の形成に高鉛はんだが用いられてきた。近年、半導体素子の高容量化及び省スペース化が進み、半導体を175℃以上で高温動作させる要求が高まっている。このような半導体装置の動作安定性を確保するためには、接合層に接続信頼性及び高熱伝導特性が必要となる。しかし、175℃以上の温度域では、従来用いられてきた高鉛はんだの接合層では接続信頼性に課題が生じ、熱伝導率も不十分（ $30\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ）なため、代替材が求められている。

[0003] 代替材の一つとして、銀粒子の焼結現象により形成される焼結銀層が提案されている（下記特許文献1を参照）。焼結銀層は、熱伝導率が高く（ $>100\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ）、パワーサイクルに対する接続信頼性が高いことが報告されており注目されている（下記非特許文献1を参照）。しかし、接続信頼性を確保するには焼結銀層の緻密度向上のために高加圧を伴う熱圧着プロセスが必須であり、半導体素子チップの損傷、熱圧着工程のスルーポットの低下等の課題がある。更に、銀は材料コストが高いことも課題となっている。

[0004] 別の代替材として、銅を用いた焼結銅層が提案されている。銅は、銀に比べて機械的強度に優れており焼結銀層ほど緻密度を上げなくても高温信頼性が得られやすく、材料コストも低く抑えることができる。このような焼結銅

層として、酸化銅粒子を還元・焼結して得られる焼結銅層が提案されている（下記特許文献2及び下記非特許文献2を参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特許第4247800号
特許文献2：特許第5006081号

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：R. Khazaka, L. Mendizabal, D. Henry: J. Electron. Mater., 43 (7), 2014, 2459-2466
非特許文献2：T. Morita, Y. Yasuda: Materials Transactions, 56 (6), 2015, 878-882

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] LEDチップ及びGaN on Siチップ等の部材は、接合時に、部材の重さやチップの傾き防止又はボイド低減のために用いられる重りの重さ以外の圧力を受けないことが望ましい。しかしながら、このような無加圧条件で十分な接合強度を有する焼結銅を形成するためには、水素雰囲気中で酸化銅粒子を還元・焼結する必要がある、水素濃度が10%を超えると、使用設備を防爆対応にする等の制限が発生する可能性がある。
- [0008] そこで、本発明は、水素を含まない又は水素濃度が低い雰囲気中、無加圧で接合する場合であっても、十分な接合強度を有する接合体を得ることができる接合用金属ペースト及び接合体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の一側面は、金属粒子と、分散媒と、還元剤と、還元助剤と、を含

み、金属粒子が、銅粒子を含有し、還元助剤が、電子逆供与性を有する配位性化合物を含み、当該配位性化合物が有機リン化合物及び有機硫黄化合物からなる群より選択される少なくとも一種であり、還元剤として、ポリオール系化合物を、銅粒子の全質量100質量部に対して、1.6質量部以上10質量部以下含有する、接合用金属ペーストを提供する。

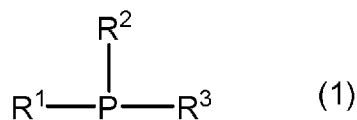
[0010] 上記の接合用金属ペーストによれば、部材同士を、水素を含まない又は水素濃度が低い雰囲気中、無加圧で接合する場合であっても、十分な接合強度を得ることができる。

[0011] なお、本明細書において「無加圧」とは、接合用銅ペーストが、接合する部材の重さのみ、又はその重さに加え、チップの傾き防止又はボイド低減などのために用いられる重りの重さ（圧力換算で0.01MPa以下の圧力）のみを受けている状態を意味する。

[0012] 上記配位性化合物は、孤立電子対と空位の π 電子軌道とを有していてもよい。

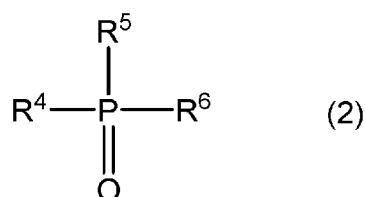
[0013] 上記配位性化合物は、下記式(1)で表される有機リン化合物及び下記式(2)で表される有機リン化合物からなる群より選択される少なくとも一種であってもよい。

[化1]



[式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、1価の有機基又は $-\text{OR}$ (R は1価の有機基を示す)を示し、 R^1 、 R^2 及び R^3 が環をなしていてもよい。]

[化2]



[式(2)中、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、1価の有機基又は $-OR$ (R は1価の有機基を示す)を示し、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうちの1つ以上が $-OR$ (R は1価の有機基を示す)である。]

- [0014] 上記還元助剤の含有量は、銅粒子の全質量100質量部に対して、0.5質量部以上10質量部以下であってもよい。
- [0015] 上記銅粒子は、体積平均粒径が $0.15\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下であるサブマイクロ銅粒子と、体積平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であるマイクロ銅粒子とを含み、サブマイクロ銅粒子の含有量及びマイクロ銅粒子の含有量の合計が、金属粒子の全質量を基準として、80質量%以上であり、サブマイクロ銅粒子の含有量が、サブマイクロ銅粒子の質量及びマイクロ銅粒子の質量の合計を基準として、30質量%以上90質量%以下であってもよい。
- [0016] 上記マイクロ銅粒子は、フレーク状であってもよい。
- [0017] 本発明の別の一側面は、第一の部材、上記の本発明の一側面に係る接合用金属ペースト、及び第二の部材がこの順に積層されている積層体を用意する工程と、積層体における接合用金属ペーストを焼結する焼結工程と、を備える、接合体の製造方法を提供する。
- [0018] 上記の接合体の製造方法によれば、焼結工程が水素を含まない又は水素濃度が低い雰囲気中、無加圧で接合用金属ペーストを焼結する場合であっても十分な接合強度を有する接合体を得ることができる。
- [0019] 上記焼結工程は、無酸素雰囲気中、無加圧の条件で接合用金属ペーストを焼結する工程であってもよい。
- [0020] 上記第一の部材及び上記第二の部材の少なくとも一方が半導体素子であってもよい。
- [0021] 本発明の別の一側面は、第一の部材と、第二の部材と、第一の部材と第二の部材とを接合する、上記の本発明の一側面に係る接合用金属ペーストの焼結体と、を備える、接合体を提供する。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、水素を含まない又は水素濃度が低い雰囲気中、無加圧で接合する場合であっても、十分な接合強度を有する接合体を得ることができる接合用金属ペースト及び接合体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本実施形態の接合用金属ペーストを用いて製造される接合体の一例を示す模式断面図である。

[図2]本実施形態の接合用金属ペーストを用いて製造される接合体の一例を示す模式断面図である。

[図3]実施例1で得られた接合用金属ペーストを用いて作製された接合体における銅焼結体の接合断面を示すSEM像である。

[図4]比較例7で得られた接合用金属ペーストを用いて作製された接合体における銅焼結体の接合断面を示すSEM像である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0025] <接合用金属ペースト>

本実施形態の接合用金属ペーストは、金属粒子と、分散媒と、還元剤と、還元助剤と、を含み、金属粒子が、銅粒子を含有し、還元剤が、ポリオール系化合物を含有し、還元助剤が、電子逆供与性を有する配位性化合物を含有する。

[0026] 本実施形態の接合用金属ペーストは、配位性化合物が有機リン化合物及び有機硫黄化合物からなる群より選択される少なくとも一種であり、還元剤として、ポリオール系化合物を、銅粒子の全質量100質量部に対して、1.6質量部以上10質量部以下含有することができる。このような接合用金属ペーストによれば、部材同士を、水素を含まない又は水素濃度が低い雰囲気中、無加圧で接合する場合であっても、銅粒子及び被着体の酸化被膜を除去して金属表面を維持しつつ焼結を進めること（金属結合を生じさせること）

が容易となり、十分な接合強度を有する接合体を得ることができる。このような効果が得られる理由について本発明者らは以下のとおり推察する。配位性化合物が逆供与結合した銅錯体は、低酸化数の状態で安定化される傾向にあり、このことが、還元力の低いポリオール系化合物の存在下であっても、酸化状態の銅を金属銅に還元することができ、十分な接合強度を有する焼結体を形成することができた要因の一つと考えられる。

[0027] [銅粒子]

銅粒子としては、サブマイクロ銅粒子及びマイクロ銅粒子が挙げられる。なお、銅粒子とは、銅を主成分として含有する粒子をいい、例えば、粒子中の銅の含有割合が、80質量%以上である粒子をいう。銅粒子における銅の含有割合は、85質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、99質量%以上又は100質量%であってもよい。

[0028] (サブマイクロ銅粒子)

サブマイクロ銅粒子は、250℃以上380℃以下の温度範囲で、焼結性を有する銅粒子であってもよい。サブマイクロ銅粒子としては、粒径が0.01 μm以上0.8 μm以下の銅粒子を含むものが挙げられ、例えば、体積平均粒径が、0.01 μm以上0.8 μm以下の銅粒子を用いることができる。サブマイクロ銅粒子の体積平均粒径が0.01 μm以上であれば、サブマイクロ銅粒子の合成コストの抑制、良好な分散性、有機保護剤の使用量の抑制といった効果が得られやすくなる。サブマイクロ銅粒子の体積平均粒径が0.8 μm以下であれば、サブマイクロ銅粒子の焼結性が優れるという効果が得られやすくなる。より一層上記効果を奏するという観点から、サブマイクロ銅粒子の体積平均粒径は、0.6 μm以下であってもよく、0.5 μm以下であってもよく、0.4 μm以下であってもよい。また、サブマイクロ銅粒子の体積平均粒径は、0.02 μm以上であってもよく、0.05 μm以上であってもよく、0.1 μm以上であってもよい。サブマイクロ銅粒子の体積平均粒径としては、例えば、0.01 μm以上0.5 μm以下であってもよく、0.12 μm以上0.8 μm以下であってもよく、0.15 μ

m以上0.8 μ m以下であってもよく、0.15 μ m以上0.6 μ m以下であってもよく、0.2 μ m以上0.5 μ m以下であってもよく、0.3 μ m以上0.45 μ m以下であってもよい。

[0029] なお、本明細書において体積平均粒径とは、50%体積平均粒径を意味する。銅粒子の体積平均粒径を求める場合、原料となる銅粒子、又は接合用金属ペーストから揮発成分を除去した乾燥銅粒子を、分散剤を用いて分散媒に分散させたものを光散乱法粒度分布測定装置（例えば、島津ナノ粒子径分布測定装置（SALD-7500 nano、株式会社島津製作所製））で測定する方法等により求めることができる。光散乱法粒度分布測定装置を用いる場合、分散媒としては、ヘキサン、トルエン、 α -ターピネオール、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、水等を用いることができる。

[0030] サブマイクロ銅粒子の含有量は、金属粒子の全質量を基準として、20質量%以上であってもよく、30質量%以上であってもよく、35質量%以上であってもよく、40質量%以上であってもよく、90質量%以下であってもよく、85質量%以下であってもよく、80質量%以下であってもよく、20質量%以上90質量%以下であってもよく、30質量%以上90質量%以下であってもよく、35質量%以上85質量%以下であってもよく、40質量%以上80質量%以下であってもよい。サブマイクロ銅粒子の含有量が上記範囲内であれば、接合用銅ペーストを焼結させて製造される接合体の接合強度を確保することが容易となり、接合用銅ペーストを半導体素子の接合に用いる場合は半導体装置が良好なダイシェア強度及び接続信頼性を示す傾向にある。

[0031] サブマイクロ銅粒子の含有量は、銅粒子の全質量の合計を基準として、20質量%以上90質量%以下であることが好ましい。サブマイクロ銅粒子の上記含有量が20質量%以上であれば、フレーク状マイクロ銅粒子等のマイクロ銅粒子と併用したときに当該銅粒子の間を十分に充填することができ、接合用銅ペーストを焼結させて製造される接合体の接合強度を確保することが容易となり、接合用銅ペーストを半導体素子の接合に用いる場合は半導体

装置が良好なダイシェア強度及び接続信頼性を示す傾向にある。サブマイクロ銅粒子の含有量が90質量%以下であれば、接合用銅ペーストを無加圧で焼結した時の体積収縮を十分に抑制できるため、接合用銅ペーストを焼結させて製造される接合体の接合強度を確保することが容易となり、接合用銅ペーストを半導体素子の接合に用いる場合は半導体装置が良好なダイシェア強度及び接続信頼性を示す傾向にある。より一層上記効果を奏するという観点から、サブマイクロ銅粒子の含有量は、銅粒子の全質量を基準として、30質量%以上であってもよく、35質量%以上であってもよく、40質量%以上であってもよく、85質量%以下であってもよく、83質量%以下であってもよく、80質量%以下であってもよく、30質量%以上85質量%以下であってもよく、35質量%以上85質量%以下であってもよく、40質量%以上80質量%以下であってもよい。

[0032] サブマイクロ銅粒子の形状は、特に限定されるものではない。サブマイクロ銅粒子の形状としては、例えば、球状、塊状、針状、フレーク状、略球状及びこれらの凝集体が挙げられる。分散性及び充填性の観点から、サブマイクロ銅粒子の形状は、球状、略球状、フレーク状であってもよく、燃焼性、分散性、フレーク状マイクロ粒子との混合性等の観点から、球状又は略球状であってもよい。本明細書において、「フレーク状」とは、板状、鱗片状等の平板状の形状を包含する。

[0033] サブマイクロ銅粒子は、分散性、充填性、及びフレーク状マイクロ粒子との混合性の観点から、アスペクト比が5以下であってもよく、4以下であってもよく、3以下であってもよい。本明細書において、「アスペクト比」とは、粒子の長辺（長径）／厚みを示す。粒子の長辺（長径）及び厚みの測定は、例えば、粒子のSEM像から求めることができる。

[0034] サブマイクロ銅粒子は、表面処理剤で処理されていてもよい。表面処理剤としては、例えば、炭素数2～18の有機酸が挙げられる。炭素数2～18の有機酸としては、例えば、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、メチルヘプタン酸、エチルヘキサン酸

、プロピルペンタン酸、ペラルゴン酸、メチルオクタン酸、エチルヘプタン酸、プロピルヘキサン酸、カプリン酸、メチルノナン酸、エチルオクタン酸、プロピルヘプタン酸、ブチルヘキサン酸、ウンデカン酸、メチルデカン酸、エチルノナン酸、プロピルオクタン酸、ブチルヘプタン酸、ラウリン酸、メチルウンデカン酸、エチルデカン酸、プロピルノナン酸、ブチルオクタン酸、ペンチルヘプタン酸、トリデカン酸、メチルドデカン酸、エチルウンデカン酸、プロピルデカン酸、ブチルノナン酸、ペンチルオクタン酸、ミリスチン酸、メチルトリデカン酸、エチルドデカン酸、プロピルウンデカン酸、ブチルデカン酸、ペンチルノナン酸、ヘキシルオクタン酸、ペンタデカン酸、メチルテトラデカン酸、エチルトリデカン酸、プロピルドデカン酸、ブチルウンデカン酸、ペンチルデカン酸、ヘキシルノナン酸、パルミチン酸、メチルペンタデカン酸、エチルテトラデカン酸、プロピルトリデカン酸、ブチルドデカン酸、ペンチルウンデカン酸、ヘキシルデカン酸、ヘプチルノナン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、メチルシクロヘキサンカルボン酸、エチルシクロヘキサンカルボン酸、プロピルシクロヘキサンカルボン酸、ブチルシクロヘキサンカルボン酸、ペンチルシクロヘキサンカルボン酸、ヘキシルシクロヘキサンカルボン酸、ヘプチルシクロヘキサンカルボン酸、オクチルシクロヘキサンカルボン酸、ノニルシクロヘキサンカルボン酸等の飽和脂肪酸；オクテン酸、ノネン酸、メチルノネン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ミリストレイン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、パルミトレイン酸、サピエン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレイン酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸；テレフタル酸、ピロメリット酸、*o*-フェノキシ安息香酸、メチル安息香酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、ブチル安息香酸、ペンチル安息香酸、ヘキシル安息香酸、ヘプチル安息香酸、オクチル安息香酸、ノニル安息香酸等の芳香族カルボン酸が挙げられる。有機酸は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。このような有機酸と上記サブマイクロ銅粒子とを組み合わせることで、サブマイクロ銅粒子の分散性と焼

結時における有機酸の脱離性を両立できる傾向にある。

[0035] 表面処理剤の処理量は、サブマイクロ銅粒子の表面に一分子層～三分子層付着する量であってもよい。この量は、サブマイクロ銅粒子の表面に付着した分子層数 (n)、サブマイクロ銅粒子の比表面積 (A_p) (単位 m^2/g) と、表面処理剤の分子量 (M_s) (単位 g/mol) と、表面処理剤の最小被覆面積 (S_s) (単位 $m^2/個$) と、アボガドロ数 (N_A) (6.02×10^{23} 個) から算出できる。具体的には、表面処理剤の処理量 (質量%) = $\{ (n \cdot A_p \cdot M_s) / (S_s \cdot N_A + n \cdot A_p \cdot M_s) \} \times 100$ % の式に従って算出される。

[0036] サブマイクロ銅粒子の比表面積は、乾燥させたサブマイクロ銅粒子を BET 比表面積測定法で測定することで算出できる。表面処理剤の最小被覆面積は、表面処理剤が直鎖飽和脂肪酸の場合、 $2.05 \times 10^{-19} m^2/1$ 分子である。それ以外の表面処理剤の場合には、例えば、分子モデルからの計算、又は「化学と教育」(上江田捷博、稲福純夫、森巖、40(2), 1992, p114-117) に記載の方法で測定できる。表面処理剤の定量方法の一例を示す。表面処理剤は、接合用銅ペーストから分散媒を除去した乾燥粉の熱脱離ガス・ガスクロマトグラフ質量分析計により同定でき、これにより表面処理剤の炭素数及び分子量を決定できる。表面処理剤の炭素分割合は、炭素分分析により分析できる。炭素分分析法としては、例えば、高周波誘導加熱炉燃焼/赤外線吸収法が挙げられる。同定された表面処理剤の炭素数、分子量及び炭素分割合から上記式により表面処理剤量を算出できる。

[0037] 表面処理剤の上記処理量は、表面処理剤を有するサブマイクロ銅粒子の質量を基準として、0.07質量%以上であってもよく、0.1質量%以上であってもよく、0.2質量%以上であってもよく、2.1質量%以下であってもよく、1.6質量%以下であってもよく、1.1質量%以下であってもよく、0.07質量%以上2.1質量%以下であってもよく、0.10質量%以上1.6質量%以下であってもよく、0.2質量%以上1.1質量%以下であってもよい。

[0038] サブマイクロ銅粒子としては、市販されているものを用いることができる。市販されているサブマイクロ粒子としては、例えば、CH-0200（三井金属鉱業株式会社製、体積平均粒径 $0.36\ \mu\text{m}$ ）、CH-0200A-L1（三井金属鉱業株式会社製、体積平均粒径 $0.21\ \mu\text{m}$ ）、HT-14（三井金属鉱業株式会社製、体積平均粒径 $0.41\ \mu\text{m}$ ）、CT-500（三井金属鉱業株式会社製、体積平均粒径 $0.72\ \mu\text{m}$ ）、Tn-Cu100（太陽日酸社製、体積平均粒径 $0.12\ \mu\text{m}$ ）が挙げられる。

[0039] サブマイクロ銅粒子は良好な焼結性を有するため、銅ナノ粒子を主に用いた接合材にみられる高価な合成コスト、良好でない分散性、焼結後の体積収縮の低下等の課題を低減することができる。

[0040]（マイクロ銅粒子）

マイクロ銅粒子としては、粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下の銅粒子を用いることができ、例えば、体積平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下の銅粒子を用いることができる。マイクロ銅粒子の体積平均粒径が上記範囲内であれば、接合用銅ペーストを無加圧で焼結した際の体積収縮、ボイドの発生等を十分に低減でき、接合用銅ペーストを無加圧で焼結させて製造される接合体の接合強度を確保することが容易となり、接合用銅ペーストを半導体素子の接合に用いる場合は半導体装置が良好なダイシェア強度及び接続信頼性を示す傾向にある。より一層上記効果を奏するという観点から、マイクロ銅粒子の体積平均粒径は、 $2\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $15\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0041] マイクロ銅粒子の形状は、フレーク状が好ましい。フレーク状のマイクロ銅粒子を用いることで、接合用銅ペースト内のマイクロ銅粒子が、接合面に対して略平行に配向することにより、接合用銅ペーストを焼結させたときの体積収縮を抑制でき、接合用銅ペーストを焼結させて製造される接合体の接

合強度を確保することが容易となる。接合用銅ペーストを半導体素子の接合に用いる場合は半導体装置が良好なダイシェア強度及び接続信頼性を示す傾向にある。より一層上記効果を奏するという観点から、フレーク状のマイクロ銅粒子としては、アスペクト比が4以上であってもよく、6以上であってもよく、10以上であってもよく、50以上であってもよい。

[0042] マイクロ銅粒子の含有量は、銅粒子の全質量を基準として、10質量%以上90質量%以下であってもよく、15質量%以上65質量%以下であってもよく、20質量%以上60質量%以下であってもよい。マイクロ銅粒子の含有量が、上記範囲内であれば、接合用銅ペーストを焼結させて製造される接合体の接合強度を確保することが容易となり、接合用銅ペーストを半導体素子の接合に用いる場合は半導体装置が良好なダイシェア強度及び接続信頼性を示す傾向にある。

[0043] マイクロ銅粒子において、表面処理剤の処理の有無は特に限定されるものではないが、分散安定性及び耐酸化性の観点から、マイクロ銅粒子は表面処理剤で処理されていてもよい。表面処理剤は、接合時に除去されるものであってもよい。このような表面処理剤としては、例えば、ドデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、リノール酸、リノレイン酸、オレイン酸等の脂肪族カルボン酸；テレフタル酸、ピロメリット酸、*o*-フェノキシ安息香酸等の芳香族カルボン酸；セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソボルニルシクロヘキサノール、テトラエチレングリコール等の脂肪族アルコール；*p*-フェニルフェノール等の芳香族アルコール；オクチルアミン、ドデシルアミン、ステアリルアミン等のアルキルアミン；ステアロニトリル、デカンニトリル等の脂肪族ニトリル；アルキルアルコキシシラン等のシランカップリング剤；ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、シリコーンオリゴマー等の高分子処理剤等が挙げられる。表面処理剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0044] 表面処理剤の処理量は、粒子表面に一分子層以上の量であってもよい。こ

のような表面処理剤の処理量は、マイクロ銅粒子の比表面積、表面処理剤の分子量、及び表面処理剤の最小被覆面積により変化する。表面処理剤の処理量は、表面処理剤を有するマイクロ銅粒子の質量を基準として、0.001質量%以上2.0質量%以下であってもよく、0.4質量%以上2.0質量%以下であってもよく、0.5質量%以上1.7質量%以下であってもよい。マイクロ銅粒子の比表面積、表面処理剤の分子量、及び表面処理剤の最小被覆面積については、上述したサブマイクロ銅粒子の場合と同様の方法により算出することができる。

[0045] マイクロ銅粒子は、市販されているものを用いることができる。市販されているフレーク状のマイクロ粒子としては、例えば、MA-C025KFD（三井金属鉱業株式会社製、体積平均粒径7.5 μm ）、3L3N（福田金属箔粉工業株式会社製、体積平均粒径6 μm ）、2L3N（福田金属箔粉工業株式会社製、体積平均粒径9.9 μm ）、4L3N（福田金属箔粉工業株式会社製、体積平均粒径3 μm ）、C3（福田金属箔粉工業株式会社製、体積平均粒径37 μm ）、1110F（三井金属鉱業株式会社製、体積平均粒径3.8 μm ）が挙げられる。

[0046] 本実施形態に係る接合用銅ペーストは、サブマイクロ銅粒子とマイクロ銅粒子とを含むことができる。上記サブマイクロ銅粒子のみから接合用銅ペーストを調製する場合、分散媒の乾燥に伴う体積収縮及び焼結収縮が大きいいため、接合用銅ペーストの焼結時に被着面より剥離しやすくなり、半導体素子等の接合においては十分なダイシェア強度及び接続信頼性が得られにくい。上記マイクロ銅粒子のみから接合用銅ペーストを調製する場合、焼結温度が高温化し、400 $^{\circ}\text{C}$ 以上の焼結工程を必要とする傾向にある。サブマイクロ銅粒子とマイクロ銅粒子とを併用することで、無加圧接合用銅ペーストを焼結させたときの体積収縮が抑制され、接合体は十分な接合強度を有することができる。無加圧接合用銅ペーストを半導体素子の接合に用いる場合は半導体装置が良好なダイシェア強度及び接続信頼性を示すという効果が得られる。

[0047] 上記の観点から、本実施形態に係る接合用銅ペーストは、銅粒子として、体積平均粒径が $0.15\ \mu\text{m}$ 以上 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下であるサブマイクロ銅粒子と、体積平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であるマイクロ銅粒子とを含み、サブマイクロ銅粒子の含有量及びマイクロ銅粒子の含有量の合計が、金属粒子の全質量を基準として、 80% 以上であり、サブマイクロ銅粒子の含有量が、サブマイクロ銅粒子の質量及びマイクロ銅粒子の質量の合計を基準として、 30% 以上 90% 以下であってもよい。

[0048] (銅粒子以外の金属粒子)

本実施形態の接合用金属ペーストは、金属粒子として、銅以外の金属元素を含む金属粒子（その他の金属粒子）を含んでいてもよい。その他の金属粒子は、例えば、亜鉛、金、パラジウム、銀、ニッケル、白金、真鍮、マンガ、スズ、アンチモン、インジウム、アルミニウム、バナジウム等の粒子を含んでいてもよい。その他の金属粒子は、体積平均粒径が $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0049] 接合用銅ペーストがその他の金属粒子を含む場合、複数種の金属が固溶又は分散した焼結体を得ることができるため、焼結体の降伏応力、疲労強度等の機械的な特性が改善され、接続信頼性が向上しやすい。また、複数種の金属粒子を添加することで、接合用銅ペーストの焼結体は、特定の被着体に対して十分な接合強度を有することができる。接合用銅ペーストを半導体素子の接合に用いる場合は半導体装置のダイシェア強度及び接続信頼性が向上しやすい。

[0050] 接合用銅ペーストがその他の金属粒子を含んでいる場合、その含有量は、十分な接合性を得るという観点から、金属粒子の全質量を基準として、 5% 未満であってもよく、 3% 以下であってもよい。その他の金属粒子は、含まれなくてもよい。その他の金属粒子の形状は、特に限定されるものではない。

[0051] 本実施形態の接合用金属ペーストは、金属粒子以外の無機粒子の含有量が

、接合用金属ペースト全量を基準として、30質量%以下であってもよく、20質量%以下であってもよく、0質量%であってもよい。

[0052] [還元剤]

本実施形態の接合用金属ペーストは、還元剤として、ポリオール系化合物を含有する。ポリオール系化合物は、OH基を複数有する化合物であってもよい。

[0053] ポリオール系化合物としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール200、ポリエチレングリコール300、ポリエチレングリコール400、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール200、ポリプロピレングリコール300、ポリプロピレングリコール400、ポリプロピレングリコール700、ポリプロピレングリコール4000、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールなどが挙げられる。

[0054] 還元剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0055] 還元剤は、窒素雰囲気中でTG-DTA測定したときの95%重量損失温度が280℃以上であってもよく、300℃以上であってもよく、320℃以上であってもよい。このような還元剤は、銅粒子の還元から焼結までの間、系中に充分量確保されやすい。還元剤は、上記95%重量損失温度が420℃以下、400℃以下、又は380℃以下であってもよい。このような還元剤は焼結後に残りにくく、これにより、焼結体が、例えば、充分な焼結度を有する、及び腐食を起こしにくくなる等の特性を有することができ、充分な接合強度を長期にわたって維持しやすくなる。

[0056] 接合用銅ペーストは、接合強度の長期安定性の観点から、上述した95%重量損失温度の条件を満たすポリオール系化合物を含むことができる。

[0057] 上述したポリオール系化合物の95%重量損失温度として、例えば、ポリエチレングリコール200:322℃、ポリエチレングリコール300:380℃、ポリエチレングリコール400:410℃、ポリプロピレングリコール300(トリオール型):337℃、ポリプロピレングリコール400(ジオール型):343℃、ポリプロピレングリコール700(ジオール型):383℃、ポリプロピレングリコール4000(トリオール型):390℃が挙げられる。

[0058] 接合用銅ペーストにおける還元剤の含有量は、焼結不良を抑制し、接合強度を確保する観点から、銅粒子の全質量100質量部に対して、1.6質量部以上、1.8質量部以上、2.0質量部以上、又は4.0質量部以上であってもよく、過剰の還元助剤による接合強度の低下を抑制する観点から、10質量部以下、9.0質量部以下、又は8.5質量部以下であってもよい。上記の観点から、接合用銅ペーストにおける還元剤の含有量は、銅粒子の全質量100質量部に対して、1.6質量部以上10質量部以下、1.8質量部以上9.0質量部以下、2.0質量部以上8.5質量部以下、又は4.0質量部以上8.5質量部以下であってもよい。

[0059] また、接合用銅ペーストが、銅粒子と、その他の金属粒子とを含む場合、還元剤の含有量は、金属粒子の全質量100質量部に対して、上述した範囲であってもよい。その他の金属粒子としては、亜鉛、金、パラジウム、銀、ニッケル、白金、真鍮、マンガン、スズ、アンチモン、インジウム、アルミニウム、バナジウム等の粒子が挙げられる。

[0060] [還元助剤]

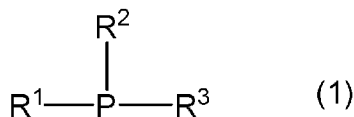
還元助剤としては、銅錯体を形成できる配位性化合物を用いることができ、例えば、電子逆供与性を有する配位性化合物が挙げられる。配位性化合物は、孤立電子対と空位の π 電子軌道を共に有する化合物であってもよい。このような化合物であれば、孤立電子対により銅金属原子と結合を形成し、さ

らに空位 π 軌道と、銅の d 軌道電子とが逆供与結合を形成することができる。

[0061] 配位性化合物としては、有機リン化合物及び有機硫黄化合物からなる群より選択される少なくとも一種を用いることができる。

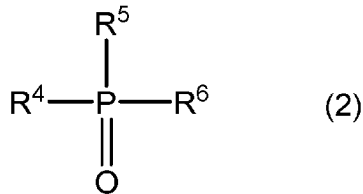
[0062] 有機リン化合物は、下記一般式 (1) で表される有機リン化合物及び下記一般式 (2) で表される有機リン化合物からなる群より選択される少なくとも一種であってもよい。

[化3]



[式 (1) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、1 価の有機基又は $-\text{OR}$ (R は 1 価の有機基を示す) を示し、 R^1 、 R^2 及び R^3 が環をなしていてもよい。]

[化4]



[式 (2) 中、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、1 価の有機基又は $-\text{OR}$ (R は 1 価の有機基を示す) を示し、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうちの 1 つ以上が $-\text{OR}$ (R は 1 価の有機基を示す) である。]

[0063] 上記一般式 (1) で表される有機リン化合物としては、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、トリ (1-ナフチル) ホスフィン (Tri-1-naphthyl phosphine)、トリス (4-トリフルオロメチルフェニル) ホスフィン、トリス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ホスフィン (Tris [3, 5-bis (trifluoromethyl) phenyl])

phosphine) が挙げられる。

[0064] また、上記一般式(1)で表される有機リン化合物としては、トリイソプロピルホスファート、クロロリン酸ジイソプロピル(Diisopropyl chlorophosphate)、リン酸トリブチル、ジ-tert-ブチル亜リン酸エステル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリス(2-ブトキシエチル)、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファート、トリス(2-クロロエチル)ホスファート、トリフェニルホスファート、トリプロピルホスファート等のリン酸エステルが挙げられる。

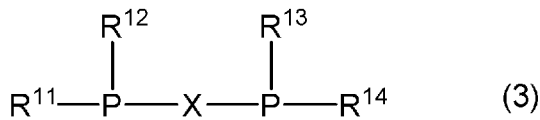
[0065] 更に、R¹、R²及びR³が環をなしている上記一般式(1)で表される有機リン化合物としては、2, 8, 9-トリメチル-2, 5, 8, 9-テトラアザ-1-ホスファビシクロ[3. 3. 3]ウンデカン(2, 8, 9-Tri methyl-2, 5, 8, 9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3. 3. 3]undecane)、2, 8, 9-トリイソプロピル-2, 5, 8, 9-テトラアザ-1-ホスファビシクロ[3. 3. 3]ウンデカン(2, 8, 9-Triisopropyl-2, 5, 8, 9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3. 3. 3]undecane)、2, 8, 9-トリイソブチル-2, 5, 8, 9-テトラアザ-1-ホスファビシクロ[3. 3. 3]ウンデカン(2, 8, 9-Triisobutyl-2, 5, 8, 9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3. 3. 3]undecane)が挙げられる。

[0066] 上記一般式(2)で表される有機リン化合物としては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリイソプロピル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリス(2-エチルヘキシル)、亜リン酸トリス(トリメチルシリル)、亜リン酸トリステアリル(Tri octadecyl Phosphite)、フェニル亜ホスホン酸ジメチル(Dimethyl Phenylphosphonite)、2-メトキシ-2-オキソ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン、

フェニルジメトキシホスフィン、ジフェニル亜ホスフィン酸エチル、ジフェニル亜ホスフィン酸ブチル（ジフェニルブトキシホスフィン、Butyl Diphenylphosphinite）、ジフェニルホスフィン酸フェネチルエステル（Diphenylphosphinic Acid Phenethyl Ester）などの亜リン酸エステルが挙げられる。

[0067] 有機リン化合物は、下記一般式（3）で表される有機リン化合物であってもよい。

[化5]



[式（3）中、R¹¹、R¹²、R¹³、及びR¹⁴はそれぞれ独立に、有機基を示し、R¹¹及びR¹²が環をなしていてもよく、R¹³及びR¹⁴が環をなしていてもよく、Xは、2価の有機基を示す。]

[0068] 上記一般式（3）で表される有機リン化合物としては、1，2-ビス（ジシクロヘキシルホスフィノ）エタン、エチレンビス（ジフェニルホスフィン）、1，2-ビス（ジメチルホスフィノ）エタン、1，2-ビス〔2，5-ジメチルホスホラノ〕エタン、1，2-ビス（2，5-ジフェニルホスホラノ）エタン、1，2-ビス〔2，5-ジイソプロピルホスホラノ〕エタン、1，2-ビス（ジ-tert-ブチルホスフィノメチル）ベンゼン、1，2-ビス（ジフェニルホスフィノ）ベンゼン、1，3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、（オキシジ-2，1-フェニレン）ビス（ジフェニルホスフィン）、4，5-ビス（ジフェニルホスフィノ）-9，9-ジメチルキサンテンが挙げられる。

[0069] 有機分散媒との親和性、及びイオン性不純物抑制の観点から、有機リン化合物として、トリアルキルホスファイト及びトリアリールホスファイト等の（R⁷O-）₃P（式中、R⁷は、1価の有機基を示す）で表される亜リン酸エステル、トリアルキルホスフィン及びトリアリールホスフィン等の（R⁸-）₃P（式中、R⁸は、1価の有機基を示す）で表される有機リン化合物、又は

、リン酸トリアルキル及びリン酸トリアリール等の $(R^9O-)_3P=O$ (式中、 R^9 は、1価の有機基を示す) で表されるリン酸エステルを用いることができる。

[0070] また、有機リン化合物は、有機溶剤、有機保護粒子との親和性の観点から、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ステアリル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、ポリエチレンオキシド基等のポリエーテル基などの有機置換基を有していてもよい。更に、有機リン化合物が、リン酸系化合物である場合、イオン性の物質に対する耐凝集性の観点から、 $P-OH$ 基の全てがエステル化されていてもよい。

[0071] 有機硫黄化合物としては、チオエーテル、1,2-ジチオケトンが挙げられる。

[0072] 還元助剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0073] 接合用銅ペーストにおける還元助剤の含有量は、焼結不良を抑制し、接合強度を確保する観点から、銅粒子の全質量100質量部に対して、0.5質量部以上、0.6質量部以上、0.7質量部以上、又は0.8質量部以上であってもよく、過剰の還元助剤による接合強度の低下を抑制する観点から、10質量部以下、9.0質量部以下、又は7.7質量部以下であってもよい。上記の観点から、接合用銅ペーストにおける還元助剤の含有量は、銅粒子の全質量100質量部に対して、0.5質量部以上10質量部以下、0.6質量部以上10質量部以下、0.7質量部以上9.0質量部以下、又は0.8質量部以上7.7質量部以下であってもよい。還元助剤が、 R^1 、 R^2 及び R^3 が環をなしている上記一般式(1)で表される有機リン化合物である場合、還元助剤の含有量は、銅粒子の全質量100質量部に対して、0.05質量部以上1質量部以下、0.1質量部以上0.5質量部以下、又は0.1質量部以上0.4質量部以下であってもよい。

[0074] また、接合用銅ペーストが、銅粒子と、その他の金属粒子とを含む場合、

還元助剤の含有量は、金属粒子の全質量100質量部に対して、上述した範囲であってもよい。その他の金属粒子としては、亜鉛、金、パラジウム、銀、ニッケル、白金、真鍮、マンガン、スズ、アンチモン、インジウム、アルミニウム、バナジウム等の粒子が挙げられる。

[0075] [分散媒]

分散媒としては、例えば、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、ジヒドロターピネオール、ターピネオール、イソボルニルシクロヘキサノール (MTPH) 等の一価及び多価アルコール類；エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールイソブチルエーテル、ジエチレングリコールヘキシルエーテル、トリエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (DPMA)、乳酸エチル、乳酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン等のエステル類；N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド；シクロヘキサノン、オクタン、ノナン

、デカン、ウンデカン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；炭素数1～18のアルキル基を有するメルカプタン類；炭素数5～7のシクロアルキル基を有するメルカプタン類が挙げられる。炭素数1～18のアルキル基を有するメルカプタン類としては、例えば、エチルメルカプタン、*n*-プロピルメルカプタン、*i*-プロピルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、*i*-ブチルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、ペンチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン及びドデシルメルカプタンが挙げられる。炭素数5～7のシクロアルキル基を有するメルカプタン類としては、例えば、シクロペンチルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン及びシクロヘプチルメルカプタンが挙げられる。

[0076] 分散媒は、印刷時ライフ（版上ライフ）の観点から、200℃以上の沸点を有する溶媒であってもよい。また、溶媒の沸点は、焼結後に除去されている必要性から、400℃以下であってもよい。

[0077] 分散媒は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0078] [添加剤]

接合用金属ペーストには、必要に応じて分散剤、表面保護剤、増粘剤、チキソ性付与剤等の添加剤を更に含んでもよい。

[0079] 接合用金属ペーストが添加剤を含む場合、接合用金属ペーストの焼結性の低下を抑制する観点から、200℃以下の温度で不揮発性又は非分解性である添加剤の含有量が、接合用金属ペースト全量を基準として、20質量%以下であってもよく、5質量%以下であってもよく、1質量%以下であってもよい。

[0080] <接合用金属ペーストの調製方法>

本実施形態の接合用金属ペーストは、上述の銅粒子（例えば、サブマイクロ銅粒子及びマイクロ銅粒子）、還元剤、還元助剤、分散媒、並びに、必要に応じてその他の金属粒子及び任意の添加剤を混合して調製することができる。各成分の混合後に、攪拌処理を行ってもよい。接合用金属ペーストは、

分級操作により分散液の最大粒径を調整してもよい。

[0081] 接合用金属ペーストは、サブマイクロ銅粒子、有機保護剤、分散媒をあらかじめ混合して、分散処理を行ってサブマイクロ銅粒子の分散液を調製し、更に残りの成分を混合して調製してもよい。このような手順とすることで、サブマイクロ銅粒子の分散性が向上してマイクロ銅粒子（例えば、フレーク状マイクロ銅粒子）との混合性が良くなり、接合用銅ペーストの性能がより向上させることができる。また、分級操作によって、サブマイクロ銅粒子の分散液から凝集物を除去してもよい。サブマイクロ銅粒子及び有機保護剤は、有機保護剤で処理されたサブマイクロ銅粒子であってもよい。

[0082] 攪拌処理は、攪拌機を用いて行うことができる。攪拌機としては、例えば、石川式攪拌機、シルバーソン攪拌機、キャビテーション攪拌機、自転公転型攪拌装置、超薄膜高速回転式分散機、超音波分散機、ライカイ機、二軸混練機、ビーズミル、ボールミル、三本ロールミル、ホモミキサー、プラネタリーミキサー、超高压型分散機、薄層せん断分散機、ディスパライザーが挙げられる。

[0083] 分散処理としては、例えば、薄層せん断分散機、ディスパライザー、ビーズミル、超音波ホモジナイザー、ハイシアミキサー、狭ギャップ三本ロールミル、湿式超微粒化装置、超音速式ジェットミル、超高压ホモジナイザーが挙げられる。

[0084] 分級操作は、例えば、ろ過、自然沈降、遠心分離を用いて行うことができる。ろ過用のフィルタとしては、例えば、水楢、金属メッシュ、メタルフィルター、ナイロンメッシュが挙げられる。

[0085] 接合用銅ペーストは、印刷・塗布手法に適した粘度に調整してもよい。接合用銅ペーストの粘度としては、例えば、25℃におけるCasson粘度が0.05 Pa・s以上2.0 Pa・s以下であってもよく、0.06 Pa・s以上1.0 Pa・s以下であってもよい。

[0086] <接合体の製造方法>

本実施形態に係る接合体の製造方法は、第一の部材、上述した本実施形態

に係る接合用金属ペースト、及び第二の部材がこの順に積層されている積層体を用意する積層体準備工程と、積層体における接合用金属ペーストを焼結する焼結工程と、を備える。

[0087] (積層体準備工程)

第一の部材及び第二の部材としては、例えば、IGBT、ダイオード、ショットキーバリアダイオード、MOS-FET、サイリスタ、ロジック、センサー、アナログ集積回路、LED、半導体レーザー、発信器等の半導体素子、リードフレーム、金属板貼付セラミックス基板（例えばDBC）、LEDパッケージ等の半導体素子搭載用基材、銅リボン、金属ブロック、端子等の給電用部材、放熱板、水冷板等が挙げられる。

[0088] 第一の部材及び第二の部材は、接合面に、接合用金属ペーストの焼結体と金属結合を形成する金属層を有していてもよい。金属層を構成する金属としては、例えば、銅、ニッケル、銀、金、パラジウム、白金、鉛、錫、コバルト等が挙げられる。これらの金属は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。また、金属層は、上記金属を含む合金であってもよい。合金に用いられる金属としては、上記金属の他に、亜鉛、マンガン、アルミニウム、ベリリウム、チタン、クロム、鉄、モリブデン等が挙げられる。金属層を有する部材としては、例えば、各種金属メッキを有する部材、ワイヤ、金属メッキを有するチップ、ヒートスプレッド、金属板が貼り付けられたセラミックス基板、各種金属メッキを有するリードフレーム又は各種金属からなるリードフレーム、銅板、銅箔が挙げられる。

[0089] 積層体は、例えば、上述した第二の部材の必要な部分に本実施形態の接合用金属ペーストを設け、次いで接合用金属ペースト上に上述した第一の部材を配置することにより用意することができる。この場合、第一の部材、該第一の部材の重さが働く方向側に、上記接合用金属ペースト、及び第二の部材がこの順に積層された積層体を用意することができ、この積層体の接合用金属ペーストを、無加圧、すなわち、第一の部材の重さのみ、又は第一の部材の重さと、チップの傾き防止又はボイド低減などのために用いられる重りの

重さのみを受けた状態で焼結することができる。重りの重さは、圧力に換算したときに0.01MPa以下であってもよい。なお、第一の部材の重さが働く方向とは、重力が働く方向ということもできる。

[0090] 重りとしては、チップのサイズと同程度の大きさを有し、20mm以下の厚さの金属製重りが挙げられる。金属製重りとしては、5mm以下の厚さのSUS製重りなどを用いることができる。

[0091] 本実施形態の接合用金属ペーストを、第二の部材の必要な部分に設ける方法としては、接合用銅ペーストを堆積させられる方法であればよい。このような方法としては、インクジェット印刷、スーパーインクジェット印刷、スクリーン印刷、転写印刷、オフセット印刷、ジェットプリンティング法、ディスペンサー、ジェットディスペンサ、ニードルディスペンサ、カンマコータ、スリットコータ、ダイコータ、グラビアコータ、スリットコート、凸版印刷、凹版印刷、グラビア印刷、ステンシル印刷、ソフトリソグラフ、バーコート、アプリケータ、粒子堆積法、スプレーコータ、スピコータ、ディップコータ、電着塗装等を用いることができる。

[0092] 接合用金属ペーストの厚みは、1 μ m以上であってもよく、5 μ m以上であってもよく、10 μ m以上であってもよく、20 μ m以上であってもよい。また、接合用金属ペーストの厚みは、3000 μ m以下であってもよく、1000 μ m以下であってもよく、500 μ m以下であってもよく、300 μ m以下であってもよく、250 μ m以下であってもよく、200 μ m以下であってもよく、150 μ m以下であってもよい。

[0093] 塗布された接合用金属ペーストは、焼結時の流動及びボイドの発生を抑制する観点から、適宜乾燥させてもよい。乾燥時のガス雰囲気は大気中であってもよく、窒素、希ガス等の無酸素雰囲気中であってもよく、水素、ギ酸等の還元雰囲気中であってもよい。乾燥方法は、常温放置による乾燥であってもよく、加熱乾燥であってもよく、減圧乾燥であってもよい。

[0094] 加熱乾燥又は減圧乾燥には、例えば、ホットプレート、温風乾燥機、温風加熱炉、窒素乾燥機、赤外線乾燥機、赤外線加熱炉、遠赤外線加熱炉、マイ

マイクロ波加熱装置、レーザー加熱装置、電磁加熱装置、ヒーター加熱装置、蒸気加熱炉、熱板プレス装置等を用いることができる。乾燥の温度及び時間は、使用した分散媒の種類及び量に合わせて適宜調整してもよい。乾燥の温度及び時間としては、大気中あるいは無酸素雰囲気中で、50℃以上150℃以下で乾燥することが望ましい。

[0095] 接合用金属ペースト上に第一の部材を配置する方法としては、例えば、チップマウンター、フリップチップボンダー、カーボン製又はセラミックス製の位置決め治具が挙げられる。

[0096] (焼結工程)

焼結工程では、無酸素雰囲気中、無加圧の条件で加熱処理することで接合用銅ペーストの焼結を行うことができる。無酸素雰囲気は、水素を含まない又は水素濃度が10%以下の雰囲気であってもよい。なお、無酸素雰囲気とは、酸素濃度が1体積%以下の雰囲気を指し、酸素濃度は、0.1体積%以下、0.01体積%以下又は0.001体積%以下であってもよい。

[0097] 加熱処理には、圧着機構を有しない加熱装置を用いることができる。加熱装置としては、例えば、ホットプレート、温風乾燥機、温風加熱炉、窒素乾燥機、赤外線乾燥機、赤外線加熱炉、遠赤外線加熱炉、マイクロ波加熱装置、レーザー加熱装置、電磁加熱装置、ヒーター加熱装置、蒸気加熱炉等、が挙げられる。

[0098] 水素を含まない雰囲気としては、窒素、希ガス、耐熱有機ガス、水蒸気、これらの混合ガス等の非酸化性ガス中、又は真空下が挙げられる。

[0099] 焼結時のガス雰囲気は、還元雰囲気であってもよい。還元雰囲気としては、例えば、ギ酸ガスを含む窒素中、ギ酸ガスを含む希ガス中、10%以下の水素を含む非酸化性ガス中等が挙げられる。また、焼結時のガス雰囲気は、フォーミングガス（爆発下限以下（例えば、5%以下又は3%以下）の水素を含む窒素）、低分子量アルコール（例えば、メタノール、エタノール）蒸気であってもよい。

[0100] 加熱処理時の到達最高温度は、接合する部材への熱ダメージの低減及び歩

留まりを向上させるという観点から、 200°C 以上 450°C 以下であってもよく、 250°C 以上 400°C 以下であってもよく、 250°C 以上 350°C 以下であってもよく、 250°C 以上 300°C 以下であってもよい。

[0101] 到達最高温度保持時間は、分散媒を全て揮発させ、また、歩留まりを向上させるという観点から、1分間以上60分間以下であってもよく、1分間以上40分間未満であってもよく、1分間以上30分間未満であってもよい。特に、到達最高温度が 250°C 以上であると、60分間以下の保持時間で焼結を十分に進行させやすくなる。

[0102] <接合体及び半導体装置>

以下、図面を参照しながら好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。また、図面の寸法比率は、図示の比率に限られるものではない。

[0103] 図1は、接合用金属ペーストを用いて製造される接合体の一例を示す模式断面図である。本実施形態の接合体100は、第一の基部1a及び第一の金属層1bを有する第一の部材1と、第二の基部3a及び第二の金属層3bを有する第二の部材3と、第一の部材1と第二の部材3とを接合する焼結体2と、を備える。

[0104] 第一の部材1及び第二の部材3としては、上述したものが挙げられる。また、第一の金属層1b及び第二の金属層3bについても、上述したものが挙げられる。

[0105] 焼結体2は、本実施形態に係る接合用金属ペーストの焼結体であってもよい。この場合、接合体100は、上述した本実施形態に係る接合体の製造方法によって得ることができる。

[0106] 接合体のダイシエア強度は、第一の部材及び第二の部材を十分に接合するという観点から、 10MPa 以上であってもよく、 15MPa 以上であってもよく、 20MPa 以上であってもよく、 30MPa 以上であってもよい。ダイシエア強度は、万能型ボンドテスタ（4000シリーズ、DAGE社製）等を用いて測定することができる。

- [0107] 焼結体の熱伝導率は、放熱性及び高温化での接続信頼性という観点から、 $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であってもよく、 $120\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であってもよく、 $150\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であってもよい。熱伝導率は、接合用金属ペーストの焼結体の熱拡散率、比熱容量、及び密度から算出することができる。
- [0108] 上記接合体において、第一の部材及び第二の部材の少なくとも一方は、半導体素子であってもよい。半導体素子としては、例えば、ダイオード、整流器、サイリスタ、MOSゲートドライバ、パワースイッチ、パワーMOSFET、IGBT、ショットキーダイオード、ファーストリカバリダイオード等からなるパワーモジュール、発信機、増幅器、LEDモジュール等が挙げられる。このような場合、上記接合体は半導体装置となる。得られる半導体装置は十分なダイシェア強度及び接続信頼性を有することができる。
- [0109] 図2は、接合用金属ペーストを用いて製造される半導体装置の一例を示す模式断面図である。図2に示す半導体装置200は、金属層5b及び基部5aを有するリードフレーム5上に、接合用銅ペーストの焼結体2を介して接続された、金属層4b及び基部4aを有する半導体素子4と、これらをモールドするモールドレジン6とを備える。半導体素子4は、ワイヤ7を介して金属層8b及び基部8aを有するリードフレーム8に接続されている。
- [0110] 半導体装置としては、例えば、ダイオード、整流器、サイリスタ、MOSゲートドライバ、パワースイッチ、パワーMOSFET、IGBT、ショットキーダイオード、ファーストリカバリダイオード等からなるパワーモジュール、発信機、増幅器、高輝度LEDモジュール、半導体レーザーモジュール、ロジック、センサー等が挙げられる。
- [0111] 上記半導体装置は、上述した本実施形態に係る接合体の製造方法と同様に製造することができる。すなわち、半導体装置の製造方法は、第一の部材及び第二の部材の少なくとも一方に半導体素子を用い、第一の部材、接合用金属ペースト、及び第二の部材がこの順に積層された積層体を用意し、積層体に対して、無酸素雰囲気中、無加圧で積層体を加熱することにより、接

合用金属ペーストを焼結する工程を備えてもよい。無酸素雰囲気は、水素を含まない又は水素濃度が10%以下の雰囲気であってもよい。

[0112] 接合用金属ペーストは、本実施形態に係る接合用金属ペーストと同様の組成を有していてもよい。積層体の用意及び接合用金属ペーストの焼結についても、上述した積層体準備工程及び焼結工程と同様に行うことができる。

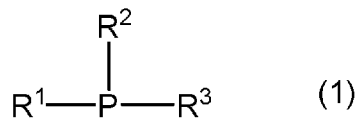
[0113] 本開示は、下記[1]～[10]に記載の発明を提供することができる。

[1] 金属粒子と、分散媒と、還元剤と、還元助剤と、を含み、金属粒子が、銅粒子を含有し、還元助剤が、電子逆供与性を有する配位性化合物を含み、当該配位性化合物が有機リン化合物及び有機硫黄化合物からなる群より選択される少なくとも一種であり、還元剤として、ポリオール系化合物を、銅粒子の全質量100質量部に対して、1.6質量部以上10質量部以下含有する、接合用金属ペースト。

[2] 配位性化合物が、孤立電子対と空位の π 電子軌道とを有する、上記[1]に記載の接合用金属ペースト。

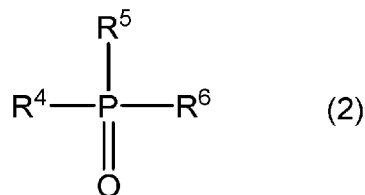
[3] 配位性化合物が、下記式(1)で表される有機リン化合物及び下記式(2)で表される有機リン化合物からなる群より選択される少なくとも一種である、上記[1]に記載の接合用金属ペースト。

[化6]



[式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、1価の有機基又は $-\text{OR}$ (R は1価の有機基を示す)を示し、 R^1 、 R^2 及び R^3 が環をなしていてもよい。]

[化7]



[式(2)中、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、1価の有機基又は $-OR$ (R は1価の有機基を示す)を示し、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうちの1つ以上が $-OR$ (R は1価の有機基を示す)である。]

[4] 還元助剤の含有量が、銅粒子の全質量100質量部に対して、0.5質量部以上10質量部以下である、上記[1]～[3]のいずれかに記載の接合用金属ペースト。

[5] 銅粒子が、体積平均粒径が $0.15\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下であるサブマイクロ銅粒子と、体積平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であるマイクロ銅粒子とを含み、サブマイクロ銅粒子の含有量及びマイクロ銅粒子の含有量の合計が、金属粒子の全質量を基準として、80質量%以上であり、サブマイクロ銅粒子の含有量が、サブマイクロ銅粒子の質量及びマイクロ銅粒子の質量の合計を基準として、30質量%以上90質量%以下である、上記[1]～[4]のいずれかに記載の接合用金属ペースト。

[6] マイクロ銅粒子が、フレーク状である、上記[5]に記載の接合用金属ペースト。

[7] 第一の部材、上記[1]～[6]のいずれかに記載の接合用金属ペースト、及び第二の部材がこの順に積層されている積層体を用意する工程と、積層体における接合用金属ペーストを焼結する焼結工程と、を備える、接合体の製造方法。

[8] 焼結工程が、無酸素雰囲気中、無加圧の条件で前記接合用金属ペーストを焼結する、上記[7]に記載の接合体の製造方法。

[9] 第一の部材及び第二の部材の少なくとも一方が半導体素子である、上記[7]又は[8]に記載の接合体の製造方法。

[10] 第一の部材と、第二の部材と、第一の部材と第二の部材とを接合する、上記[1]～[6]のいずれか一項に記載の接合用金属ペーストの焼結体と、を備える、接合体。

実施例

[0114] 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。ただし、本発明は以

下の実施例に限定されるものではない。

[0115] 各実施例及び比較例における各特性の測定は以下の方法で実施した。

[0116] (1) ダイシエア強度

金属ペーストで接合したシリコンチップと銅基板との間のダイシエア強度により、接合体の接合強度を評価した。

[0117] 厚さ200 μ mのステンレス板に3mm \times 3mm正方形の開口が9個設けられたメタルマスク及びメタルスキージを用いたステンシル印刷により、銅板(19mm \times 25mm \times 3mm)上に金属ペーストを塗布した。シリコンチップ(面積3mm \times 3mm、厚み400 μ m、金属ペーストとの被着面(接合面)として銅スパッタ層を有する)を、塗布した金属ペースト上に載せ、ピンセットで軽く押さえ、積層体を得た。積層体をホットプレート(アズワン株式会社製、EC HOTPLATE EC-1200N)にて大気中、90 $^{\circ}$ Cで60分加熱した。積層体をフラックスレスリフロー装置(アユミ工業株式会社製)にセットし、1Paまで減圧して空気を取り除いた後、窒素ガスを導入・置換し、常圧で窒素を15L/minで流しながら、300 $^{\circ}$ C、1時間加熱して銅板とシリコンチップとを銅焼結体で接合した接合体を得た。この接合体を冷却し、50 $^{\circ}$ C以下になったところで空気中に取り出した。

[0118] 得られた接合体のシリコンチップを、1kNのロードセルを装着した万能型ボンドテスタ(4000シリーズ、DAGE社製)を用い、測定スピード500 μ m/s、測定高さ100 μ mで水平方向に押し、ダイシエア強度を測定した。8個の接合体を測定した値の平均値をダイシエア強度とした。

[0119] なお、シリコンチップと銅基板とを鉛はんだにより接合した接合体のダイシエア強度は、20MPaであった。

[0120] (2) 焼結銅の接合断面

上記の「(1) ダイシエア強度」で作製した接合体を、カップ内にサンプルクリップ(Sampleclip 1、Buehler製)で固定し、周囲にエポキシ注形樹脂(エポマウント、リファインテック製)を接合体全体が

埋まるまで流し込み、真空デシケータ内に静置して1分間減圧して脱泡した。その後、室温で10時間静置し、エポキシ注形樹脂を硬化し、サンプルを調製した。リファインソーエクスセル（リファインテック製）を用いて、サンプルをシリコンチップ近傍で切断した。耐水研磨紙（カーボマックペーパー、リファインテック製）をつけた研磨装置（Refine Polisher HV、リファインテック製）で接合体の中央付近まで削り断面を出した。この断面をA rイオンによるフラットミリング加工（日立ハイテクノロジーズIM4000）を行った。走査型電子顕微鏡（ショットキーFE-SEM SU5000、日立ハイテクノロジーズ製）により、銅焼結体の接合断面を観察した。

[0121] [接合用金属ペーストの調製]

表1～5に示す仕込み量（質量部）の接合用金属ペーストを下記に示す手順でそれぞれ調製した。なお、表中に示される仕込み量は、接合用金属ペーストに含まれる銅粒子の全質量を100質量部（サブマイクロ銅粒子及びマイクロ銅粒子の合計100質量部）としたときの各成分の割合（質量部）である。また、還元助剤について、塊状又はペレット状であるものは、遊星ボールミルを用いて粉碎し、微粉末にしてから使用した。

[0122] （実施例A-1）

分散媒としてジヒドロターピネオール（日本テルペン化学株式会社製）99gと、サブマイクロ銅粒子としてCH-0200（三井金属社製、製品名、レーザー散乱法50%体積平均粒径0.36 μ m）1000gとを混合し、プラネタリーミキサー（プライミックス社製）を用いて、回転数300rpmで30分間攪拌した。得られた混合物を、ディスパライザー（新東工業社製）を用いて、ギャップ50 μ m、回転数12000rpmの条件で1回分散処理して91質量%分散液を得た。

[0123] 分散媒の残りとしてジヒドロターピネオール（日本テルペン化学株式会社製）を0.169gと、還元剤としてテトラエチレングリコール（以下TEGと略す）（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.240gと、ポリオー

ル系化合物として、ポリエチレングリコール300（以下PEG300と略す）（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.300g及びポリエチレングリコール400（以下PEG400と略す）（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.300gと、還元助剤としてトリフェニルホスフィン（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.173gと、上記で得られた91質量%分散液を13.538gと、マイクロ銅粒子として2L3N（福田金属箔粉工業株式会社製、製品名、レーザー散乱法50%体積平均粒径9.9 μ m）5.280gとを混合し、自公転ミキサー（シンキー製、あわとり練太郎 ARE-310）にて2000rpm、減圧下、3分間、攪拌して接合用金属ペーストを得た。

[0124]（実施例A-2）

還元助剤をトリフェニルホスフィンに代えて亜リン酸トリスプロピル（東京化成工業株式会社製）に変更した以外は実施例A-1と同様にして、接合用金属ペーストを得た。

[0125]（実施例A-3）

還元助剤をトリフェニルホスフィンに代えて亜リン酸トリフェニル（富士フィルム和光純薬株式会社製）に変更した以外は実施例A-1と同様にして、接合用金属ペーストを得た。

[0126]（実施例A-4～実施例A-7）

銅粒子、分散媒及び還元助剤の仕込み量を表1に示す割合（銅粒子の全質量100質量部に対して、還元助剤の質量が1.23質量部、0.98質量部、0.95質量部又は0.82質量部）に変更した以外は実施例A-1と同様にして、接合用金属ペーストをそれぞれ得た。

[0127]（実施例A-8～実施例A-10）

銅粒子、分散媒及び還元剤の仕込み量を表2に示す割合（銅粒子の全質量100質量部に対して、還元助剤の質量が4.77質量部、3.26質量部又は2.31質量部）に変更した以外は実施例A-1と同様にして、接合用金属ペーストをそれぞれ得た。

[0128] (実施例A-11~実施例A-13)

銅粒子、還元剤の仕込み量を表2に示す割合に変更した以外は実施例A-1と同様にして、接合用金属ペーストをそれぞれ得た。

[0129] (実施例A-14)

還元剤をTEG、PEG300及びPEG400に代えてポリプロピレングリコール300(以下PPG300と略す)(富士フィルム和光純薬株式会社製、トリオール型)及びポリプロピレングリコール700(以下PPG700と略す)(富士フィルム和光純薬株式会社製、ジオール型)とし、銅粒子及び還元剤の仕込み量を表2に示す割合に変更した以外は実施例A-1と同様にして、接合用金属ペーストをそれぞれ得た。

[0130] (実施例A-15)

還元助剤をトリフェニルホスフィンに代えて2,8,9-トリイソブチル-2,5,8,9-テトラアザ-1-ホスファビシクロ[3.3.3]ウンデカン(Sigma-Aldrich Chemistry社製)に変更し、分散媒、還元剤及び還元助剤の仕込み量を表3に示す割合(銅粒子の全質量100質量部に対して、還元助剤の質量が0.12質量部)に変更した以外は実施例A-1と同様にして、接合用金属ペーストを得た。

[0131] (実施例A-16)

還元助剤をトリフェニルホスフィンに代えて2,8,9-トリイソブチル-2,5,8,9-テトラアザ-1-ホスファビシクロ[3.3.3]ウンデカン(Sigma-Aldrich Chemistry社製)に変更し、分散媒、還元剤及び還元助剤の仕込み量を表3に示す割合(銅粒子の全質量100質量部に対して、還元助剤の質量が0.30質量部)に変更した以外は実施例A-1と同様にして、接合用金属ペーストを得た。

[0132] (比較例A-1~比較例A-6)

表4に示すように、還元助剤をトリフェニルホスフィンに代えて、ジメチルグルタル酸、ニトリロ三酢酸、アスコルビン酸、トリエタノールアミン、酒石酸ジエチル、又はグリシンとした以外は実施例A-1と同様にして、接

合用金属ペーストをそれぞれ得た。

[0133] (比較例 A-7)

還元助剤を配合せず、分散媒の仕込み量を表4に示す割合に変更した以外は実施例 A-1 と同様にして、接合用金属ペーストを得た。

[0134] (比較例 A-8 ~ 比較例 A-10)

銅粒子、分散媒及び還元剤の仕込み量を表5に示す割合(銅粒子の全質量100質量部に対して、還元助剤の質量が1.23質量部、0.98質量部、0.95質量部又は0.82質量部)に変更した以外は実施例 A-1 と同様にして、接合用金属ペーストをそれぞれ得た。

[0135] [接合用金属ペーストの評価]

実施例及び比較例で得られた接合用金属ペーストを用いて、(1)ダイシエア強度に記載の方法に従って接合体を作製し、接合強度の評価を行った。結果を表中に示す。

[0136] 作製された接合体について、(2)焼結銅の接合断面に記載の方法に従って、銅焼結体の接合断面を観察した。図3は実施例1の接合用金属ペーストを用いて作製された接合体における銅焼結体の接合断面を示すSEM像であり、図4は比較例7の接合用金属ペーストを用いて作製された接合体における銅焼結体の接合断面を示すSEM像である。図3に示されるように、実施例1の接合用金属ペーストを用いて得られる接合体では、銅粒子が互いに焼結してネットワーク上の構造を形成している。また、このネットワーク構造は写真下部の被着体(銅基板)表面とも一体化しており、接合が形成されていると判断した。一方、図4の(a)に示されるように、比較例7の接合用金属ペーストを用いて得られる接合体では、原料粒子の形状がそのまま残り、粒子間が焼結しておらず、ネットワーク構造も形成されていない。そのため、図4の(b)に示されるように、チップ側の界面においては接合が形成されていない箇所が見られた。

[0137]

[表1]

	実施例 A-1	実施例 A-2	実施例 A-3	実施例 A-4	実施例 A-5	実施例 A-6	実施例 A-7
分散媒	7.88	7.88	7.88	7.64	7.88	7.91	8.05
還元剤	ジヒドロターピネオール	7.88	7.88	7.88	7.88	7.91	8.05
	TEG	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36
	PEG300	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
	PEG400	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
還元助剤	トリアエニルホスフィン	0.98	-	-	1.23	0.95	0.82
	亜リン酸トリイソプロピル	-	0.98	-	-	-	-
	亜リン酸トリアエニル	-	-	0.98	-	-	-
サブマイクロ銅粒子	70	70	70	69	69	69	69
マイクロ銅粒子	30	30	30	31	31	31	31
銅粒子の合計質量(質量部)	100	100	100	100	100	100	100
接合条件 (窒素雰囲気中)	加圧力(MPa)	0	0	0	0	0	0
	温度(°C)	300	300	300	300	300	300
	時間(分)	60	60	60	60	60	60
ダイシエア強度(MPa)	51	53	66	40	51	42	37

[0138] [表2]

	実施例 A-8	実施例 A-9	実施例 A-10	実施例 A-11	実施例 A-12	実施例 A-13	実施例 A-14
分散媒	ジヒドロタ-ピネオール	7.88	9.38	10.34	7.88	7.88	7.88
還元剤	TEG	1.36	0.95	0.68	1.36	2.05	-
	PEG300	2.05	1.36	0.95	3.41	-	-
	PEG400	1.36	0.95	0.68	-	2.73	-
	PPG300	-	-	-	-	-	2.73
	PPG700	-	-	-	-	-	2.05
還元助剤	トリフェニルホスフィン	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
サブマイクロ銅粒子	CH-0200	67	67	67	67	67	67
マイクロ銅粒子	2L3N	33	33	33	33	33	33
銅粒子の合計質量(質量部)	100	100	100	100	100	100	100
接合条件 (窒素雰囲気中)	加圧力(MPa)	0	0	0	0	0	0
	温度(°C)	300	300	300	300	300	300
	時間(分)	60	60	60	60	60	60
ダイシエア強度(MPa)	40	42	28	40	38	26	28

[0139] [表3]

	実施例 A-15	実施例 A-16
分散媒	7.42	7.24
	0	0
還元剤	2.20	2.20
	2.35	2.35
還元助剤	0.12	0.30
サブマイクロ 銅粒子	70	70
マイクロ 銅粒子	30	30
銅粒子の合計質量(質量部)	100	100
接合条件 (窒素雰囲気中)		
加圧力(MPa)	0	0
温度(°C)	300	300
時間(分)	60	60
ダイシエア強度(MPa)	23	57

[0140]

[表4]

	比較例 A-1	比較例 A-2	比較例 A-3	比較例 A-4	比較例 A-5	比較例 A-6	比較例 A-7
分散媒	ジヒドロタールピネオール	7.88	7.88	7.88	7.88	7.88	8.86
還元剤	TEG	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36
	PEG300	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
	PEG400	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
還元助剤	ジメチルグルタル酸	0.98	-	-	-	-	-
	ニトリロ三酢酸	-	0.98	-	-	-	-
	アスコルビン酸	-	-	0.98	-	-	-
	トリエタノールアミン	-	-	-	0.98	-	-
	酒石酸ジエチル	-	-	-	-	0.98	-
	グリシン	-	-	-	-	-	0.98
サブマイクロ銅粒子	70	70	70	70	70	70	70
マイクロ銅粒子	30	30	30	30	30	30	30
銅粒子の合計質量(質量部)	100	100	100	100	100	100	100
接合条件 (窒素雰囲気中)	加圧力(MPa)	0	0	0	0	0	0
	温度(°C)	300	300	300	300	300	300
	時間(分)	60	60	60	60	60	60
ダイシエア強度(MPa)	17	13	4	2	0	0	0

[0141] [表5]

	比較例 A-8	比較例 A-9	比較例 A-10
分散媒	ジヒドロターピネオール	11.15	11.84
還元剤	TEG	0.34	0.24
	PEG300	0.48	0.33
	PEG400	0.34	0.24
還元助剤	トリフェニルホスフィン	0.98	0.98
サブマイクロ 銅粒子	CH-0200	67	67
マイクロ 銅粒子	2L3N	34	34
銅粒子の合計質量(質量部)	100	100	100
接合条件 (窒素雰囲気中)	加圧力(MPa)	0	0
	温度(°C)	300	300
	時間(分)	60	60
ダイシエア強度(MPa)	15	10	9

[0142] (実施例B-1)

分散媒としてジヒドロターピネオール(日本テルペン化学株式会社製) 9.8.9gと、サブマイクロ銅粒子としてCH-0200(三井金属社製、製品名、レーザー散乱法50%体積平均粒径0.36 μ m) 1000gとを混合し、プラネタリーミキサー(プライミックス社製)を用いて、回転数30

0 r p mで30分間攪拌した。得られた混合物を、ディスパライザー（新東工業社製）を用いて、ギャップ50 μ m、回転数12000 r p mの条件で1回分散処理して91質量%分散液を得た。

[0143] 分散媒の残りとしてジヒドロターピネオール（日本テルペン化学株式会社製）を0.16g、還元剤としてテトラエチレングリコール（以下TEGと略す）（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.12gと、ポリオール系化合物として、ポリエチレングリコール300（以下PEG300と略す）（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.18g及びポリエチレングリコール400（以下PEG400と略す）（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.12gと、還元助剤としてリン酸トリエチル（富士フィルム和光純薬株式会社製）を0.05gと、上記で得られた91質量%分散液を6.38gと、マイクロ銅粒子として、2L3N（福田金属箔粉工業株式会社製、製品名、レーザー散乱法50%体積平均粒径9.9 μ m）2.73g及びC3（福田金属箔粉工業株式会社製、製品名、レーザー散乱法50%体積平均粒径37 μ m）0.26gとを混合し、自公転ミキサー（シンキー製、あわとり練太郎 ARE-310）にて2000 r p m、減圧下、3分間、攪拌して接合用金属ペーストを得た。

[0144]（実施例B-2）

分散媒及び還元助剤の仕込み量を表6に示す割合（銅粒子の全質量100質量部に対して、還元助剤の質量が0.98質量部）に変更した以外は実施例B-1と同様にして、接合用金属ペーストをそれぞれ得た。

[0145]（実施例B-3）

分散媒及び還元助剤の仕込み量を表6に示す割合（銅粒子の全質量100質量部に対して、還元助剤の質量が1.64質量部）に変更した以外は実施例B-1と同様にして、接合用金属ペーストをそれぞれ得た。

[0146]（実施例B-4）

還元助剤をリン酸トリエチルに代えてリン酸トリス（2-ブトキシエチル）（富士フィルム和光純薬株式会社製）を用い、還元助剤の仕込み量を表6

に示す割合（銅粒子の全質量100質量部に対して、還元助剤の質量が0.98質量部）に変更した以外は実施例B-1と同様にして、接合用金属ペーストを得た。

[0147]（比較例B-1）

還元助剤を配合せず、分散媒の仕込み量を表6に示す割合に変更した以外は実施例B-1と同様にして、接合用金属ペーストを得た。

[0148]

[表6]

	実施例 B-1	実施例 B-2	実施例 B-3	実施例 B-4	比較例 B-1
分散媒	8.32	7.88	7.23	7.88	8.86
	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36
還元剤	2.05	2.05	2.05	2.05	2.05
	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36
還元助剤	0.55	0.98	1.64	—	—
	—	—	—	0.98	—
サブマイクロ 銅粒子	66	66	66	66	66
マイクロ 銅粒子	31	31	31	31	31
	3	3	3	3	3
銅粒子の合計質量(質量部)	100	100	100	100	100
接合条件 (窒素雰囲気中)					
加圧力(MPa)	0	0	0	0	0
温度(°C)	300	300	300	300	300
時間(分)	60	60	60	60	60
ダイシエア強度(MPa)	23	20	21	20	13

符号の説明

[0149] 1…第一の部材、1 a…第一の基部、1 b…第一の金属層、2…焼結体、3…第二の部材、3 a…第二の基部、3 b…第二の金属層、4…半導体素子、4 a…半導体素子の基部、4 b…半導体素子の金属層、5…リードフレーム、5 a…基部、5 b…金属層、6…モールドレジン、7…ワイヤ、8…リードフレーム、8 a…基部、8 b…金属層、100…接合体、200…半導体装置。

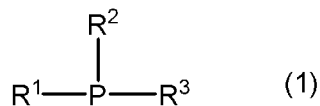
請求の範囲

[請求項1] 金属粒子と、分散媒と、還元剤と、還元助剤と、を含み、
前記金属粒子が、銅粒子を含有し、
前記還元助剤が、電子逆供与性を有する配位性化合物を含み、当該配位性化合物が有機リン化合物及び有機硫黄化合物からなる群より選択される少なくとも一種であり、
前記還元剤として、ポリオール系化合物を、前記銅粒子の全質量100質量部に対して、1.6質量部以上10質量部以下含有する、接合用金属ペースト。

[請求項2] 前記配位性化合物が、孤立電子対と空位の π 電子軌道とを有する、請求項1に記載の接合用金属ペースト。

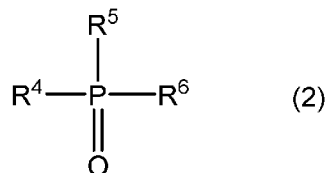
[請求項3] 前記配位性化合物が、下記式(1)で表される有機リン化合物及び下記式(2)で表される有機リン化合物からなる群より選択される少なくとも一種である、請求項1に記載の接合用金属ペースト。

[化1]



[式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、1価の有機基又は —OR (R は1価の有機基を示す)を示し、 R^1 、 R^2 及び R^3 が環をなしていてもよい。]

[化2]



[式(2)中、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、1価の有機基又は —OR (R は1価の有機基を示す)を示し、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうちの1つ以上が —OR (R は1価の有機基を示す)である。]

[請求項4] 前記還元助剤の含有量が、前記銅粒子の全質量100質量部に対し

て、0.5質量部以上10質量部以下である、請求項1に記載の接合用金属ペースト。

[請求項5] 前記銅粒子が、体積平均粒径が0.15 μm 以上0.8 μm 以下であるサブマイクロ銅粒子と、体積平均粒径が2 μm 以上50 μm 以下であるマイクロ銅粒子とを含み、

前記サブマイクロ銅粒子の含有量及び前記マイクロ銅粒子の含有量の合計が、前記金属粒子の全質量を基準として、80質量%以上であり、

前記サブマイクロ銅粒子の含有量が、前記サブマイクロ銅粒子の質量及び前記マイクロ銅粒子の質量の合計を基準として、30質量%以上90質量%以下である、請求項1に記載の接合用金属ペースト。

[請求項6] 前記マイクロ銅粒子が、フレーク状である、請求項5に記載の接合用金属ペースト。

[請求項7] 第一の部材、請求項1～6のいずれか一項に記載の接合用金属ペースト、及び第二の部材がこの順に積層されている積層体を用意する工程と、

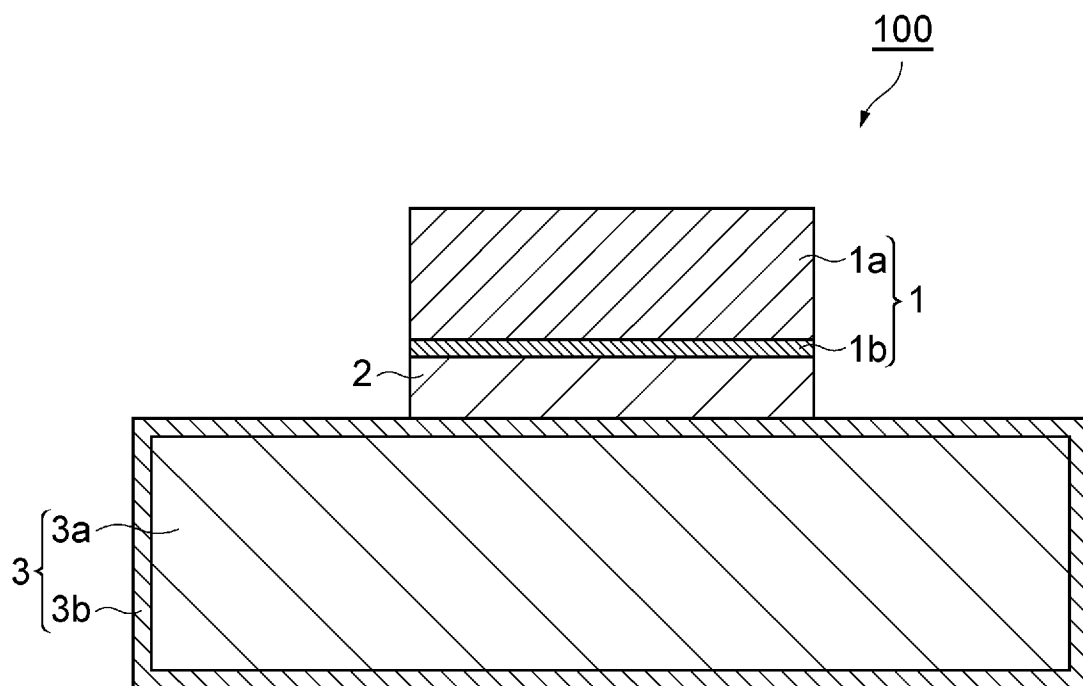
前記積層体における前記接合用金属ペーストを焼結する焼結工程と、
を備える、接合体の製造方法。

[請求項8] 前記焼結工程が、無酸素雰囲気中、無加圧の条件で前記接合用金属ペーストを焼結する、請求項7に記載の接合体の製造方法。

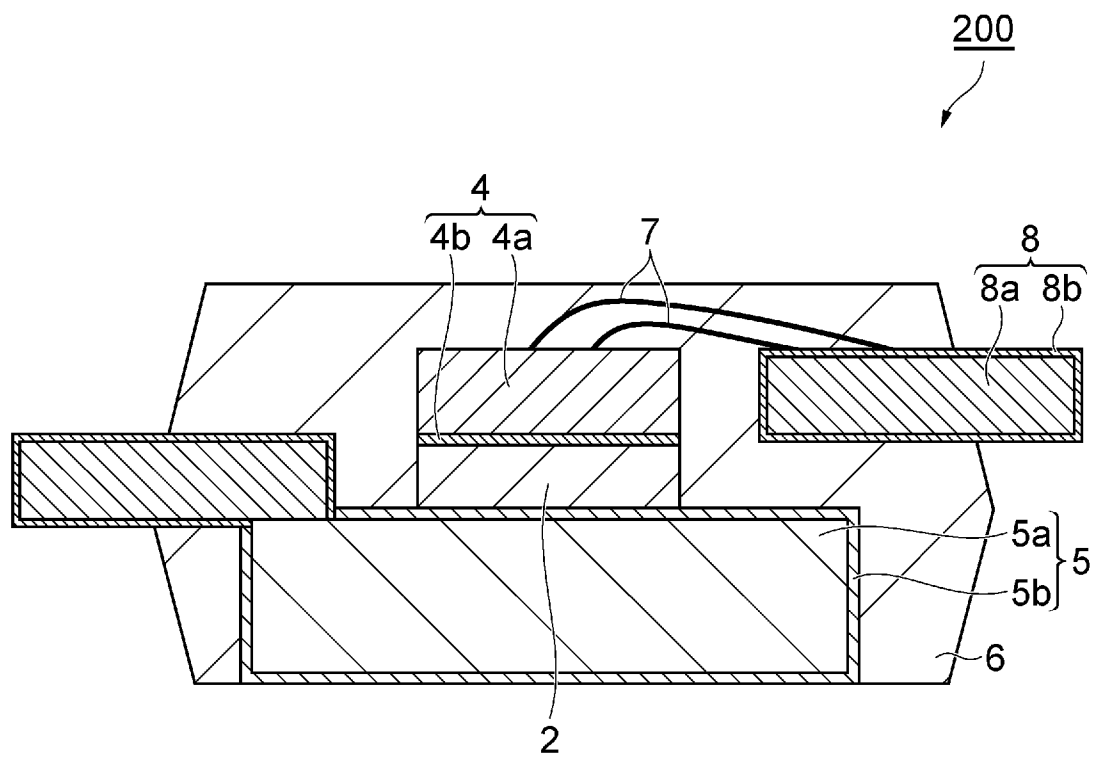
[請求項9] 前記第一の部材及び前記第二の部材の少なくとも一方が半導体素子である、請求項7に記載の接合体の製造方法。

[請求項10] 第一の部材と、第二の部材と、第一の部材と第二の部材とを接合する、請求項1～6のいずれか一項に記載の接合用金属ペーストの焼結体と、を備える、接合体。

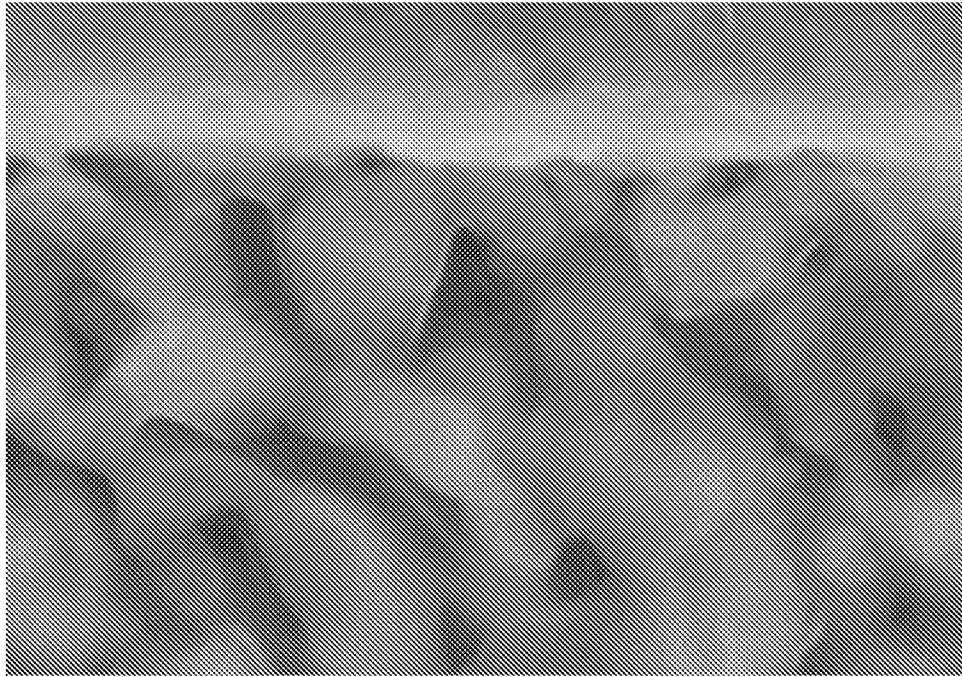
[図1]



[図2]

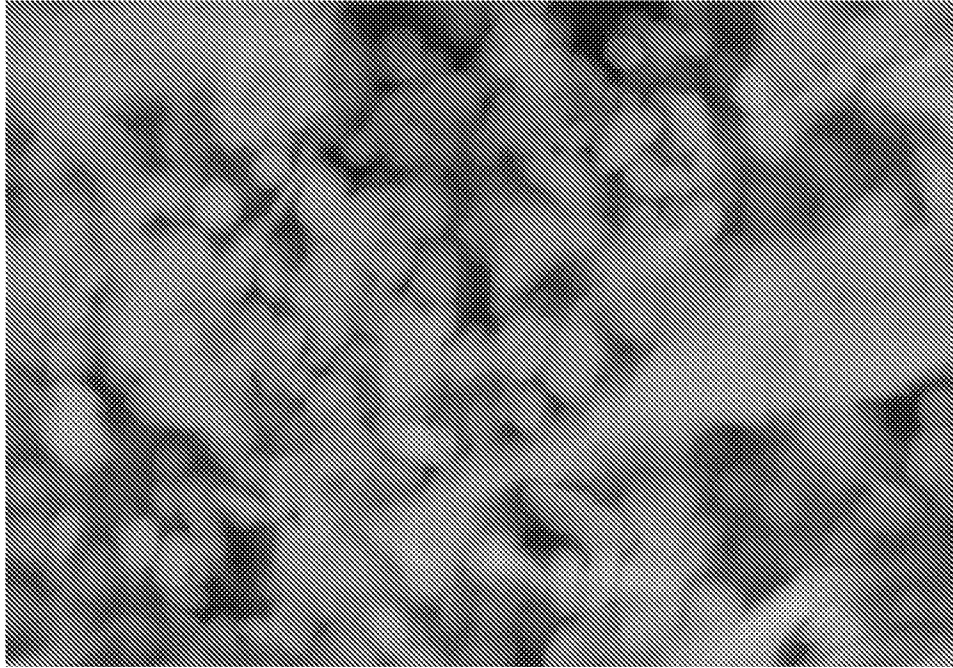


[3]

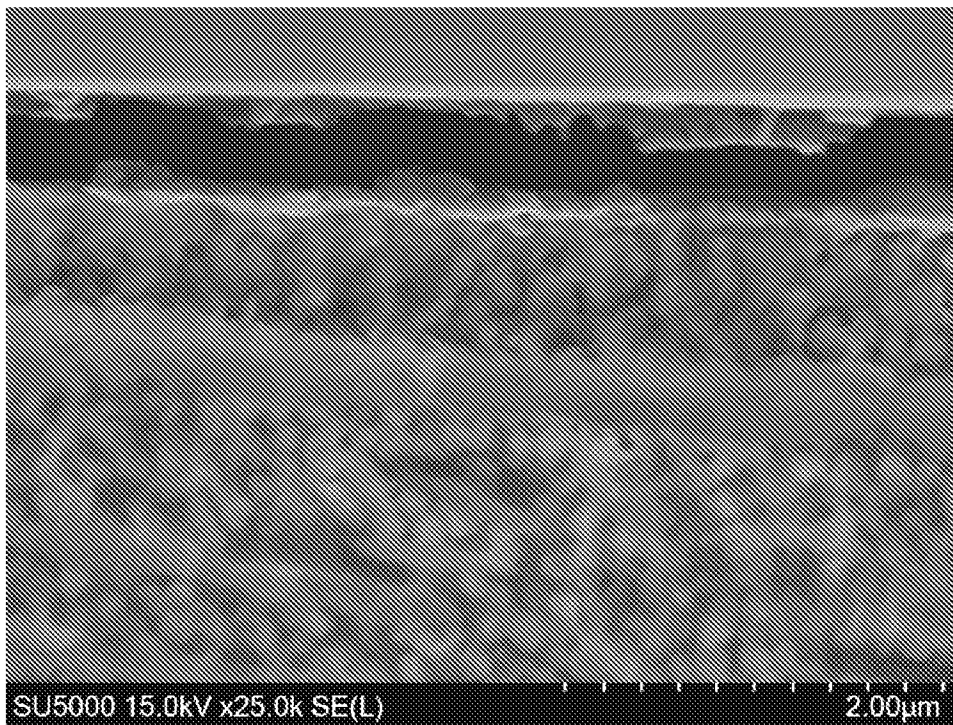


[図4]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/026625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B22F 9/00</i> (2006.01)i; <i>B22F 1/00</i> (2022.01)i; <i>B22F 7/08</i> (2006.01)i; <i>C09J 9/02</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/22</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/52</i> (2006.01)i FI: B22F9/00 B; B22F1/00 L; B22F7/08 C; H01B1/22 A; C09J9/02; H01L21/52 E		
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) B22F9/00; B22F1/00; B22F7/08; C09J9/02; H01B1/22; H01L21/52		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
A	WO 2020/032161 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 13 February 2020 (2020-02-13) entire text	1-10
A	JP 2013-115004 A (NIPPON PARKERIZING CO LTD) 10 June 2013 (2013-06-10) entire text	1-10
A	JP 2020-20015 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 06 February 2020 (2020-02-06) entire text	1-10
A	JP 2021-48396 A (SHOWA DENKO MAT CO LTD) 25 March 2021 (2021-03-25) entire text	1-10
A	JP 2011-252194 A (MURATA MFG CO LTD) 15 December 2011 (2011-12-15) entire text	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 September 2022		Date of mailing of the international search report 13 September 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/026625

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/032161	A1	13 February 2020	US 2021/0138541	A1
				EP 3834965	A1
				CN 112437706	A
				KR 2021/0138541	A
				SG 11202100308Y	A
				TW 202012564	A

JP	2013-115004	A	10 June 2013	(Family: none)	

JP	2020-20015	A	06 February 2020	(Family: none)	

JP	2021-48396	A	25 March 2021	US 2018/0250751	A1
				WO 2017/043545	A1
				EP 3348338	A1
				EP 3702071	A1
				TW 201718441	A
				CN 107949447	A
				SG 11201801847S	A
				KR 10-2018-0050712	A
				CN 111283206	A

JP	2011-252194	A	15 December 2011	CN 102266939	A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B22F 9/00(2006.01)i; B22F 1/00(2022.01)i; B22F 7/08(2006.01)i; C09J 9/02(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i; H01L 21/52(2006.01)i FI: B22F9/00 B; B22F1/00 L; B22F7/08 C; H01B1/22 A; C09J9/02; H01L21/52 E</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B22F9/00; B22F1/00; B22F7/08; C09J9/02; H01B1/22; H01L21/52</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 請求項の番号								
A	WO 2020/032161 A1（三井金属鉱業株式会社）13.02.2020（2020-02-13） 全文	1-10								
A	JP 2013-115004 A（日本パーカラライジング株式会社）10.06.2013（2013-06-10） 全文	1-10								
A	JP 2020-20015 A（日立化成株式会社）06.02.2020（2020-02-06） 全文	1-10								
A	JP 2021-48396 A（昭和電工マテリアルズ株式会社）25.03.2021（2021-03-25） 全文	1-10								
A	JP 2011-252194 A（株式会社村田製作所）15.12.2011（2011-12-15） 全文	1-10								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “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 “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	05.09.2022	国際調査報告の発送日 13.09.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 池ノ谷 秀行 4E 4142 電話番号 03-3581-1101 内線 3425									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/026625

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/032161	A1	13.02.2020	US	2021/0138541	A1	
				EP	3834965	A1	
				CN	112437706	A	
				KR	10-2021-0042081	A	
				SG	11202100308Y	A	
				TW	202012564	A	
JP	2013-115004	A	10.06.2013	(ファミリーなし)			
JP	2020-20015	A	06.02.2020	(ファミリーなし)			
JP	2021-48396	A	25.03.2021	US	2018/0250751	A1	
				WO	2017/043545	A1	
				EP	3348338	A1	
				EP	3702071	A1	
				TW	201718441	A	
				CN	107949447	A	
				SG	11201801847S	A	
				KR	10-2018-0050712	A	
				CN	111283206	A	
JP	2011-252194	A	15.12.2011	CN	102266939	A	