

(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
2018年7月5日(05.07.2018)



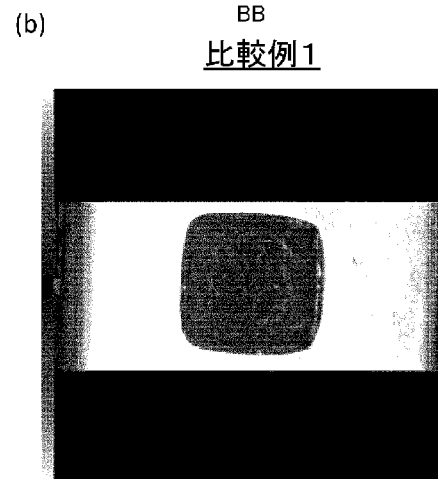
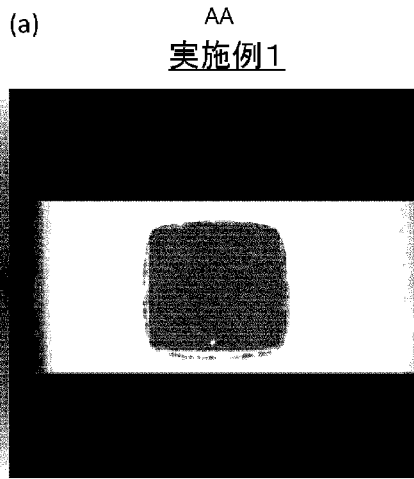
(10) 国際公開番号

WO 2018/124263 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *B22F 1/02* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *H01B 1/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/047171
- (22) 国際出願日: 2017年12月28日(28.12.2017)
- (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 2016-256400 2016年12月28日(28.12.2016) JP
 特願 2017-251767 2017年12月27日(27.12.2017) JP
- (71) 出願人: D O W A エレクトロニクス株式会社 (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤本 英幸 (FUJIMOTO Hideyuki); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 遠藤 圭一 (ENDO H Keiichi); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 堀達朗 (HORI Tatsuro); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 栗田 哲 (KURITA Satoru); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: BONDING MATERIAL, AND BONDING METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 接合材及びそれを用いた接合方法



AA Embodiment 1
 BB Comparison Example 1

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a bonding material having both good dispensing properties and bondability, and a bonding method using the bonding material. Provided are: a bonding material that contains silver fine particles for which the average primary particle diameter is 130 nm or less, and a crosslinked-type interparticle-distance-maintaining agent that crosslinks between the silver fine particles and maintains a gap between the silver fine particles; and a bonding method using the bonding material.



WO 2018/124263 A1

(74) 代理人: 阿仁屋 節雄, 外 (ANIYA Setuo et al.);
〒1020072 東京都千代田区飯田橋四丁目 6 番
1号 2 1 東和ビル 3 F 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, IR, IS, JO, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, 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, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: ディスペンス性と接合性が共に良好な接合材及びそれを用いた接合方法を提供することを目的とする。平均一次粒子径が130nm以下である銀微粒子と、銀微粒子間を架橋して前記銀微粒子同士の間隔を保持する架橋型粒子間距離保持剤と、を含有する、接合材及びそれを用いた接合方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：接合材及びそれを用いた接合方法

技術分野

[0001] 本発明は、接合材及びそれを用いた接合方法、特に銀微粒子を含有する接合材及びそれを用いた接合方法に関する。

背景技術

[0002] 金属は粒子径が微小になると、サイズ特有の物理特性を示すことが知られている。特にナノオーダーの粒子になると、バルク材とは異なる特性を示す場合がある。このような性質を利用し、ナノ金属粒子を使った異物質間の接合材料が提案されている。

[0003] 例えば特許文献1には、可能な限り単純な構成であっても接合強度が確保され、かつ接合強度のムラを低減すべく、マイクロトラック粒度分布測定装置で測定される、平均一次粒子径（D50径）0.5～3.0 μ mである銀微粒子と、平均一次粒子径が1～200nmであって、炭素数6の脂肪酸で被覆された銀微粒子と、これらを分散させる分散媒を含む接合材が開示されている。

[0004] また特許文献2には、銀の含有率を高くしても接合面に均一に塗布することができ、緻密な接合層を形成することで、繰り返しヒートショックにも耐えるようにすべく、炭素数6以下のカルボン酸で被覆され平均一次粒子径が10～30nmの銀微粒子と、炭素数6以下のカルボン酸で被覆され平均一次粒子径が100～200nmの銀微粒子と、平均一次粒子径が0.3～3.0 μ mの銀微粒子と、リン酸エステル基を有する分散剤からなる接合材が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第5824201号明細書

特許文献2：特許第5976684号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記の各特許文献に代表される従来の接合材について本発明者らが鋭意検討を継続した結果、銀微粒子を含有する接合材を使用する際に、ディスペンス式印刷を行うとノズルから接合材を吐出する際の吐出量に少なからず変動が生じることが明らかとなった。以降、接合材の吐出量の変動をディスペンス性と呼び、吐出量の変動が少ない場合、ディスペンス性が良好である、と表現するものとする。なお、本明細書においては接合材（インクやペースト）にせん断力をかけてノズルから接合材を吐出して印刷をする方式をディスペンス式印刷と称する。

[0007] 一方、上記の各特許文献に記載されるように接合材において微小なナノサイズの銀微粒子とミクロンサイズの銀粒子を併用することが知られている。これらの文献では接合性を接合強度で評価しているが、接合材には十分な強度で被接合物を接合することと同時に、これらの間の導通を確保することも求められる。接合材を焼結して接合層を形成した場合に、ボイドやクラックが存在しても一定の接合強度が確保できる場合があるが、そのような場合には導通が不十分となることが考えられるし、製品の加工工程においてボイドやクラックを起点として割れが発生することも考えられる。これらの事情を総合的に評価するには、接合層中にボイドやクラックが存在するかを評価することが適当であると本発明者らは考えた。本明細書では、接合層中にボイドやクラックが少ないこと、存在しないことを接合性が良好である、と表現することとする。

本発明者らが検討したところ、上記の微小なナノサイズの銀微粒子は前記接合性を良好にするのに有効であるが、ディスペンス性を悪化させてしまうことがわかってきた。また、ディスペンス性を改良するためには、上記の各特許文献で言うところの比較的大きな粒径を有する銀微粒子の割合を多くするなり粒径そのものを大きくすることが有効であることもわかってきた。ただ、そうすると今度は微小な銀微粒子の割合が小さくなり、形成される接合

層の接合性が低下してしまうことが判明した。

[0008] そこで本発明は、このようにトレードオフの関係にあるディスパンス性と接合性が共に良好な接合材及びそれを用いた接合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] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、接合材に銀微粒子同士の間隔を適切に保持する機能を有する物質を添加することによって、ディスパンス性と接合性の両立を実現することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 本発明の第1の態様は、
平均一次粒子径が130nm以下である銀微粒子と、
前記銀微粒子間を架橋して前記銀微粒子同士の間隔を保持する架橋型粒子間距離保持剤と、
を含有する、接合材である。

[0011] 本発明の第2の態様は、第1の態様に記載の発明において、
前記架橋型粒子間距離保持剤は、下記式(1)で表される化合物 α である。

[化1]



但し、式(1)において、Rは2～4価の有機基であり、

A及びBは、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基又はチオール基であり、Aが2つ存在する場合、それらは互いに同一であっても異なってもよく、Bが2つ存在する場合、それらは互いに同一であっても異なってもよく、

Rを構成する最も長い直鎖部分において、Aと結合する原子1と、Bと結

合する原子2との間の部分のうち最長のものを第一主鎖としたとき、前記第一主鎖の鎖構成原子数は10～180である。

[0012] 本発明の第3の態様は、第2の態様に記載の発明において、
前記式(1)におけるA及びBのうち少なくとも一つは、ヒドロキシル基、アミノ基又はチオール基であり、

前記式(1)におけるRを構成する最も長い直鎖部分が側鎖を有し、前記側鎖における最も長い直鎖部分の鎖構成原子数は、前記第一主鎖の鎖構成原子数の1/3以下である。

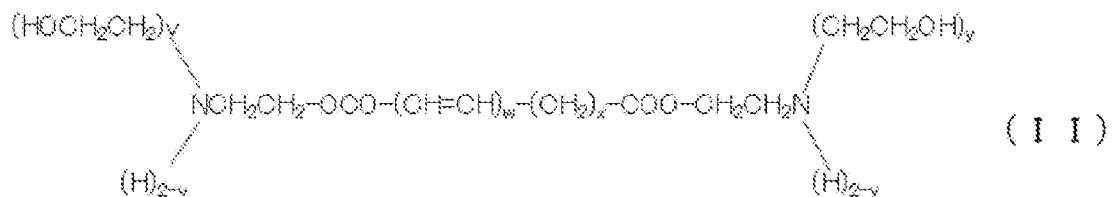
[0013] 本発明の第4の態様は、第2又は第3の態様に記載の発明において、
前記式(1)におけるRを構成する最も長い直鎖部分が側鎖を有し、前記側鎖は炭素数1～12の炭化水素基であり、A及びBは前記側鎖に結合していてもよい。

[0014] 本発明の第5の態様は、第2～第4のいずれかの態様に記載の発明において、

前記式(1)において、前記化合物 α を構成する最も長い直鎖部分を第二主鎖としたとき、前記第一主鎖、及び前記第二主鎖の鎖構成原子(鎖末端の原子を除く)が、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^a)-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^a)_2-$ 、 $-\text{CX}_2-$ 、 $-\text{CX}(\text{R}^a)-$ 、 $-\text{CH}=\text{}$ 、 $-\text{C}(\text{R}^a)=$ 、 $=\text{C}=\text{}$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^a)-$ 、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{N}(\text{OH})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ から選ばれる基を形成している。但し、 R^a は、Rを構成する最も長い直鎖部分が有する側鎖であり、Xはハロゲンである。

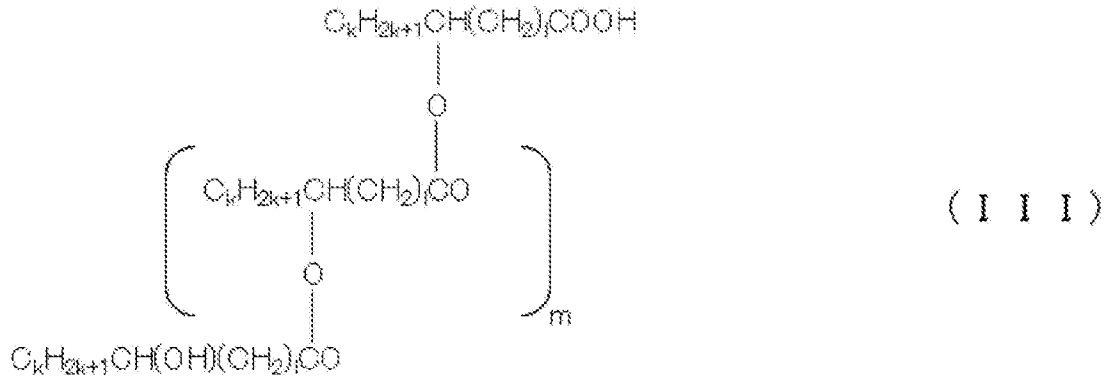
[0015] 本発明の第6の態様は、第2の態様に記載の発明において、
前記化合物 α は、下記式(11)～(1V)のいずれかである。

[化2]



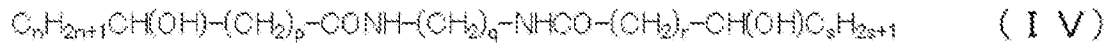
但し、式 (I I) において、 v 及び y はそれぞれ独立に 1 ~ 2 の整数であり、 w は 0 ~ 10 の整数であり、 x は 14 ~ 40 の整数である。

[化3]



但し、式 (I I I) において、複数存在する k はそれぞれ独立に 3 ~ 10 の整数であり、複数存在する l はそれぞれ独立に 6 ~ 16 の整数であり、 m は 2 ~ 8 の整数である。

[化4]



但し、式 (I V) において、 n 及び s はそれぞれ独立に、3 ~ 10 の整数であり、 p 及び r はそれぞれ独立に 6 ~ 18 の整数であり、 q は 2 ~ 10 の整数である。

[0016] 本発明の第7の態様は、第1~第6のいずれかの態様に記載の発明において、

平均一次粒子径が0.3~10 μmである銀粒子を更に含有する。

[0017] 本発明の第8の態様は、第1~第7のいずれかの態様に記載の発明において、

前記銀微粒子は有機化合物により被覆されている。

[0018] 本発明の第9の態様は、第1~第8のいずれかの態様に記載の発明において

て、

極性溶媒を更に含有する。

[0019] 本発明の第10の態様は、第1～第9のいずれかの態様に記載の発明において、

酸系分散剤を更に含有する。

[0020] 本発明の第11の態様は、第1～第10のいずれかの態様に記載の発明に係る接合材を被接合物間に介在させて加熱することにより、前記接合材から接合層を形成し、これにより被接合物同士を接合する、接合方法である。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、ディスペンス性と接合性が共に良好な接合材及びそれを用いた接合方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]接合材を使用して得られた接合体をC-SAMにて観察した結果を示す写真であり、(a)は実施例1、(b)は比較例1に係る結果を示す。

[図2]実施例1に係る接合材に対してせん断強度(シアレート: $1/s$)を変化させた際の粘度の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間(s)、縦軸は粘度(Pa·s)を示す。

[図3]図2から求めた粘度の回復率の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間(s)、縦軸は回復率を示す。

[図4]比較例2に係る接合材に対してせん断強度(シアレート: $1/s$)を変化させた際の粘度の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間(s)、縦軸は粘度(Pa·s)を示す。

[図5]図4から求めた粘度の回復率の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間(s)、縦軸は回復率を示す。

[図6]実施例4に係る接合材に対してせん断強度(シアレート: $1/s$)を変化させた際の粘度の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間(s)、縦軸は粘度(Pa·s)を示す。

[図7]図6から求めた粘度の回復率の経時的な変化の結果を示すプロットであ

り、横軸は時間（s）、縦軸は回復率を示す。

[図8]実施例5に係る接合材に対してせん断強度（シアレート：1 / s）を変化させた際の粘度の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間（s）、縦軸は粘度（Pa・s）を示す。

[図9]図8から求めた粘度の回復率の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間（s）、縦軸は回復率を示す。

[図10]実施例6に係る接合材に対してせん断強度（シアレート：1 / s）を変化させた際の粘度の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間（s）、縦軸は粘度（Pa・s）を示す。

[図11]図10から求めた粘度の回復率の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間（s）、縦軸は回復率を示す。

[図12]実施例7に係る接合材に対してせん断強度（シアレート：1 / s）を変化させた際の粘度の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間（s）、縦軸は粘度（Pa・s）を示す。

[図13]図12から求めた粘度の回復率の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間（s）、縦軸は回復率を示す。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、本明細書において「～」は所定の値以上かつ所定の値以下を指す。

[0024] 本実施形態においては以下の順番で説明を行う。

1. 接合材

- 1-1. 銀微粒子
- 1-2. 銀粒子
- 1-3. 架橋型粒子間距離保持剤
- 1-4. 溶剤
- 1-5. 分散剤
- 1-6. その他
- 1-7. 接合材の製造方法

2. 接合材を用いた接合方法

[0025] <1. 接合材>

本実施形態における接合材（銀微粒子を含む銀ペーストである）を構成する各要素について説明する。

[0026] 1-1. 銀微粒子

本実施形態において使用する銀微粒子は、平均一次粒子径が130nm以下であれば特に限定は無い。また銀微粒子の作製手法としては公知のものを使用しても構わないし、平均一次粒子径が130nm以下である公知の銀微粒子を使用しても構わない。

[0027] 平均一次粒子径が130nm以下の銀微粒子は接合性において良好で、特に平均一次粒子径が1~40nmの銀微粒子は、接合性に優れる。この接合性の観点からは、銀微粒子の平均一次粒子径は5~30nmであるのがより好ましく、10~20nmであるのがさらに好ましい。

また、平均一次粒子径が41nm以上の銀微粒子は、40nm以下の銀微粒子ほどではないが接合性が良好であり、同時に接合材の粘度を（40nm以下の銀微粒子を添加した場合と比較して）低下させ、接合材を印刷しやすくすることができる。このような接合性と印刷適性のバランスの観点からは、銀微粒子の平均一次粒子径は50~115nmであるのが好ましく、55~100nmであるのがさらに好ましい。

なお、本実施形態においては、接合性及び印刷適性を考慮して、銀微粒子として、平均一次粒子径が1~40nmの銀微粒子と平均一次粒子径が41~130nmの銀微粒子とを組み合わせ使用してもよい。

[0028] なお、本明細書中における金属粒子（銀微粒子や後述の銀粒子）の平均一次粒子径は、金属粒子の透過型電子顕微鏡写真（TEM像）又は走査型電子顕微鏡写真（SEM像）から求められる一次粒子径の平均値をいう。

更に具体的に言うと、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）（日本電子株式会社製のJEM-1011）又は走査型電子顕微鏡（SEM）（日立ハイテクノロジーズ株式会社製のS-4700）により金属粒子を所定の倍率で

観察した像（SEM像又はTEM像）上の100個以上の任意の金属粒子の一次粒子径（金属粒子と面積が同じ円の径）から算出することができる。この金属粒子の平均一次粒子径の算出は、例えば、画像解析ソフト（旭化成エンジニアリング株式会社製のA像くん（登録商標））により行うことができる。

[0029] 本発明に使用される銀微粒子は平均一次粒子径が130nm以下と小さくて凝集し易いため、有機化合物で被覆されているのが好ましい。なお、この有機化合物としては銀微粒子を被覆可能な公知のものを使用して構わない。なお有機化合物としては、低温（例えば170～400℃）での焼成により十分に銀微粒子から分離して銀微粒子同士の焼結を阻害しないように、炭素数8以下、好ましくは炭素数2～6の飽和脂肪酸もしくは不飽和脂肪酸やアミンが好ましい。このような脂肪酸やアミンの例として、ヘキサン酸、ソルビン酸、ヘキシルアミン及びオクチルアミンが挙げられる。

[0030] 以上説明した銀微粒子の本実施形態の接合材中における含有量は、適切な接合力を発現する観点から、4～97質量%であることが好ましく、4～85質量%であることがより好ましい。

[0031] 1-2. 銀粒子

本実施形態の接合材には、平均一次粒子径が0.3μm～10μmの銀粒子を添加してもよい。銀粒子を添加すると（添加せずに銀微粒子だけで金属粒子を構成した場合に比較して）接合材の粘度を低下させることができ、接合材を印刷し易くすることができる。このような印刷適性の観点から、銀粒子の平均一次粒子径は、0.3～5μmであるのがより好ましく、0.3～3μmであるのが更に好ましい。

なお、この銀粒子は分散性向上などのため有機化合物で被覆されていてもよく、その際に、銀粒子を炭素数20以下の有機化合物（有機化合物の炭素数は通常2以上である。）にて被覆するのが好ましい。

銀粒子の本実施形態の接合材中における含有量は、銀微粒子の配合量が少なくなると接合性が損なわれることなく、印刷適性を確保する観点から、2

0～80質量%であることが好ましい。

また、銀粒子を使用する場合の本実施形態の接合材中における銀微粒子及び銀粒子の合計の含有量は、以上の観点から、85～97質量%であるのが好ましく、87～95質量%であるのがさらに好ましい。

[0032] 1-3. 架橋型粒子間距離保持剤

本実施形態における接合材は、銀微粒子間を架橋して銀微粒子同士の間隔を保持する架橋型粒子間距離保持剤を含有する。銀微粒子間を架橋することで銀微粒子同士の物理的な間隔が保持されて、接合材の使用前において銀微粒子が凝集するのを防止して分散状態を維持することができる。同時にこの架橋により、せん断力をかけられたときには架橋が外れたり弱まることで粘度が低下してディスペンス式印刷で吐出されやすくなり、一方印刷が終了してせん断力が取り除かれたときには、通常の子キソ性を有するインクでも粘度が回復するところ、架橋が復活することにより前記の粘度回復がより早期に起こるものと考えられる（後述の実施例参照）。このようにして架橋型粒子間距離保持剤は接合材のディスペンス性を良好にするものと考えられる。

さらに架橋型粒子間距離保持剤は、焼成時（例えば170～400℃で加熱される）においては、加熱により揮散するか、少なくとも分子運動が活発となって銀微粒子から離脱しやすくなり、銀微粒子の焼結を阻害しないため、良好な接合性を実現できる。なお、接合材中に銀微粒子以外の金属粒子が存在する場合は、そのような金属粒子同士、または金属粒子と銀微粒子とを架橋型粒子間距離保持剤が架橋し得る。

架橋型粒子間距離保持剤としては、銀微粒子同士を架橋（連結）して上記のような機能を奏するものであれば、特に限定無く使用可能である。この架橋としては、例えば銀そのものと連結しして、銀微粒子同士が架橋型粒子間距離保持剤を介して連結されるものであればよい。

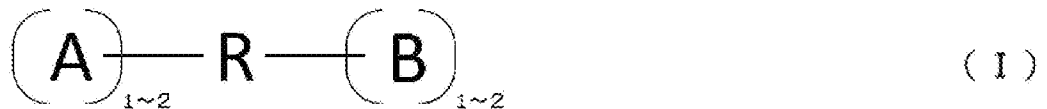
架橋型粒子間距離保持剤は、銀微粒子同士を架橋するため、銀微粒子と親和性のある官能基（例えばヒドロキシル基、アミノ基、チオール基、カルボキシル基）を複数有する。また架橋型粒子間距離保持剤は銀微粒子同士の間

隔を保持するものの、その間隔が長いと、銀微粒子同士に間があいており接合の焼結時にボイドが発生してクラック等の原因となることが考えられるため、架橋型粒子間距離保持剤としては、銀微粒子同士をこのような点から適切な間隔に保持する分子長、分子構造のものが好ましい。

このような架橋型粒子間距離保持剤を使用することで、銀微粒子を含む接合材において、良好なディスペンス性と接合性を両立することができる。

[0033] 前記架橋型粒子間距離保持剤は、例えば、下記式(1)で表される化合物 α である。

[化5]



[0034] 前記式(1)において、Rは2～4価の有機基であり、A及びBは、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基又はチオール基であり、そして、Rを構成する最も長い直鎖部分において、Aと結合する原子1と、Bと結合する原子2との間の部分のうち最長のものを第一主鎖としたとき、前記第一主鎖の鎖構成原子数は10～180である。ここで、Aが2つ存在する場合、2つのAは互いに同一であっても異なってもよい。Bについても同様である。また、A及びBはRの最も長い直鎖部分の任意の個所に結合してよく、前記直鎖部分の末端に結合していなくてもよい。

[0035] このとき、Rは側鎖を有していてもよい。A及びBはこの側鎖に結合していてもよい。

[0036] また、上記の第一主鎖の定義は、AやBが複数ある場合は、その最も分子末端側で第一主鎖を見ることを意味する。

[0037] また、第一主鎖の鎖構成原子数が10～180であることにより、AとBがある程度離間しており、上述の架橋型粒子間距離保持剤としての、銀微粒子同士を適切な間隔に保持する機能を好適に発揮する。この機能の観点から、第一主鎖の鎖構成原子数は好ましくは20～120である。

- [0038] なお、第一主鎖においては、“Aと結合する原子1と、Bと結合する原子2との間の部分のうち最長のもの”という規定に従い、第一主鎖における側鎖は鎖構成原子数にカウントしない。
- [0039] また、鎖構成原子とは2価以上の原子であって、2つ以上の2価以上の原子と結合している原子をいう。なおこの鎖構成原子には、AとBを構成する2価の原子（例えばO, N, C, S）が含まれるものとする。この鎖構成原子数が多いほど、長い鎖とみなす。
- [0040] また、前記式(1)におけるA及びBのうち少なくとも一つは、ヒドロキシル基、アミノ基又はチオール基であり、前記式(1)におけるRを構成する最も長い直鎖部分が側鎖を有し、前記側鎖における最も長い直鎖部分の鎖構成原子数は、前記第一主鎖の鎖構成原子数の $1/3$ 以下であるのが好ましい。この場合、後述の実施例に示す接合材の粘度の回復において、回復が開始して、短時間で接合材の元の粘度に回復することができる。また、このときの側鎖における最も長い直鎖部分の鎖構成原子数は、前記第一主鎖の鎖構成原子数の $1/100$ 以上であることが好ましい。なお、側鎖における最も長い直鎖部分の鎖構成原子は第一主鎖における鎖構成原子と同様であり、側鎖末端の、Hと結合した2価以上の原子を含むものとする。
- [0041] 上記例において特に好ましいのは、前記の接合材の粘度の早期回復の観点や接合性の観点から、AとBの全てがヒドロキシル基、アミノ基又はチオール基である場合であり、これらの観点からAとBの全てがヒドロキシル基であることが最も好ましい。
- [0042] また、前記式(1)におけるRを構成する最も長い直鎖部分が側鎖を有する場合において、前記側鎖の例としては炭素数1~12（好ましくは2~8）の炭化水素基が挙げられる。なお、この炭化水素基は飽和又は不飽和であってもよく、分岐を有してもよい。
- [0043] 前記式(1)において、前記化合物 α を構成する最も長い直鎖部分を第二主鎖としたとき、第二主鎖と第一主鎖の鎖構成原子数の差が、第二主鎖の鎖構成原子数の $1/4$ 以下であることが好ましい。この場合、AとBは化合物

α の分子末端（前記差が0）又はその近傍の位置にあり、銀微粒子と作用しやすい。なお、第二主鎖が“化合物 α ”自体における最も長い直鎖部分のことを指すのに対し、第一主鎖は、繰り返しになるが“R”を構成する最も長い直鎖部分のうち、Aと結合する原子1と、Bと結合する原子2との間の部分のうち最長のものを指す。

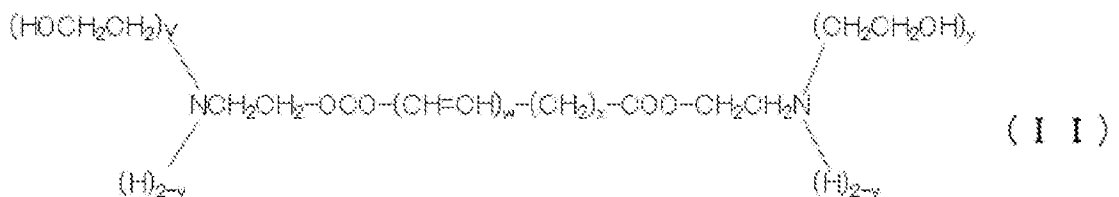
[0044] 第一主鎖及び第二主鎖の鎖構成原子は、好ましくはC, N, O, 又はSであり、より好ましくはC, N, 又はOである。また、好ましくは第一主鎖及び第二主鎖が、飽和又は不飽和である。

[0045] 前記第一主鎖、及び前記第二主鎖のより具体的な例について説明すると、これらの鎖構成原子が、 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{R}^a)-$, $-\text{C}(\text{R}^a)_2-$, $-\text{CX}_2-$, $-\text{CX}(\text{R}^a)-$, $-\text{CH}=\text{}$, $-\text{C}(\text{R}^a)=$, $=\text{C}=\text{}$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{R}^a)-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{N}(\text{OH})-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$ から選ばれる基を形成しているものが挙げられる。但し、 R^a は上記で説明したRの側鎖であり、Xはハロゲンである。なお、これらの中でも、架橋型粒子間距離保持剤としての機能の観点から、 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{R}^a)-$, $-\text{C}(\text{R}^a)_2-$, $-\text{CH}=\text{}$, $-\text{C}(\text{R}^a)=$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{R}^a)-$, $-\text{O}-$ から選ばれる基が好ましい。

[0046] 前記式(1)で表される化合物 α として特に好ましいものの具体的な例を以下に列挙する。

[0047] 前記化合物 α は、好ましくは下記式(11)~(1V)のいずれかで表される化合物である。

[化6]

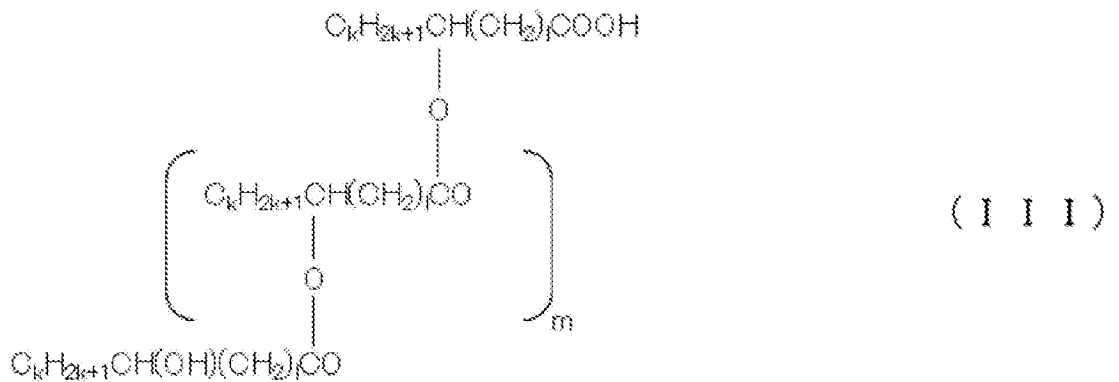


但し、式(11)において、 v 及び y はそれぞれ独立に1~2の整数であ

り、wは0～10の整数（ディスぺンス性と接合性の両立の観点から好ましくは0～8の整数）であり、xは14～40の整数（ディスぺンス性と接合性の両立の観点から好ましくは18～36の整数）である。-(CH=CH)^w-(CH₂)^x-は、(CH=CH)がw個連続で連結し、続いて(CH₂)がx個連続で連結したブロック状の構造であってもよい、これらがランダムに並んだランダム状の構造であってもよい。

この式(11)の化合物の具体的な商品名としては、BYK-R606（ビクケミー・ジャパン株式会社）が挙げられる。

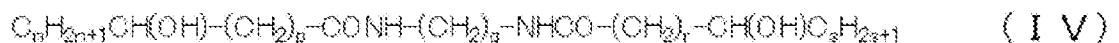
[化7]



但し、式(111)において、複数存在するkはそれぞれ独立に3～10の整数（ディスぺンス性と接合性の両立の観点から好ましくは4～8の整数）であり、複数存在するlはそれぞれ独立に6～16の整数（ディスぺンス性と接合性の両立の観点から好ましくは8～12の整数）であり、mは2～8の整数（ディスぺンス性と接合性の両立の観点から好ましくは3～6の整数）である。

この式(111)の具体的な商品名としては、ヒノアクトKF-1000（川研ファインケミカル株式会社）が挙げられる。

[化8]



但し、式(IV)において、 n 及び s はそれぞれ独立に、3～10の整数(ディスぺンス性と接合性の両立の観点から好ましくは4～8の整数)であり、 p 及び r はそれぞれ独立に6～18の整数(ディスぺンス性と接合性の両立の観点から好ましくは8～14の整数)であり、 q は2～10の整数(ディスぺンス性と接合性の両立の観点から好ましくは2～6の整数)である。

この式(IV)の化合物の具体的な商品名としては、MA-WAX-O(ケイエフ・トレーディング株式会社)が挙げられる。

以上説明した式(II)～(IV)の化合物の中でも、接合性及びディスぺンス性の観点から、式(II)で表される化合物が特に好ましい。

[0048] 化合物 α として好ましい他の例としては、(ジカルボン酸ジメチルエステルとアルカノールアミン類のエステル交換反応から合成される)ポリヒドロキシカルボン酸エステル(先に挙げたBYK-R606(ビッケミー・ジャパン株式会社)を包含する)が挙げられる。

[0049] なお、化合物 α として上記式(II)～(IV)の化合物のように好ましいものではないが、化合物 α の更に他の例としては、硬化ひまし油(ヒマ硬)(例えばケイエフ・トレーディング株式会社)や、ダイマー酸(植物系油脂を原料とするC18不飽和脂肪酸の二量化によって生成されたC36ジカルボン酸の二塩基酸を主成分とし、一塩基酸、三塩基酸を含有する液状脂肪酸。例えば商品名:ツノダイム395(築野食品工業株式会社))を使用することが可能である。

[0050] 以上説明した架橋型粒子間距離保持剤の本実施形態の接合材中における含有量は、良好なディスぺンス性と接合性を両立する観点から、0.01～2質量%であることが好ましく、0.03～1質量%であることがより好ましい。

[0051] 1-4. 溶剤

接合材は印刷しやすい形態とするため、通常溶剤を含んでいる。本実施形態において使用する溶剤には特に限定は無く、最終的に、銀微粒子(及び銀

粒子)が焼結して接合層を形成することができ且つ印刷し易い粘度を有する接合材(銀ペースト)を得られればよい。溶剤は1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

- [0052] 接合材における溶剤の含有量は1~10質量%であるのが好ましく、2~8質量%であるのがさらに好ましい。この溶剤として、極性溶媒や非極性溶媒を使用することができるが、接合材中の他の成分との相溶性や環境負荷の観点からは、極性溶媒が好ましい。例えば、極性溶媒として、水、アルコール、ポリオール、グリコールエーテル、1-メチルピロリジノン、ピリジン、ターピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テキサノール、フェノキシプロパノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、メトキシブチルアセテート、メトキシプロピルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、1-オクタノールなどを使用することができる。このような極性溶媒として、1-デカノール、1-ドデカノール、1-テトラデカノール、3-メチル-1,3-ブタンジオール3-ヒドロキシ-3-メチルブチルアセテート、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、ヘキシルジグリコール、2-エチルヘキシルグリコール、ジブチルジグリコール、グリセリン、ジヒドロキシターピネオール、ジヒドロターピニルアセテート、2-メチル-ブタン-2,3,4-トリオール(イソプレントリオールA(IPTL-A、日本テルペン化学株式会社製)、2-メチル-ブタン-1,3,4-トリオール(イソプレントリオールB(IPTL-B、日本テルペン化学株式会社製)、テルソルブIPG-2Ac(日本テルペン化学株式会社製)、テルソルブMTPH(日本テルペン化学株式会社製)、テルソルブDTO-210(日本テルペン化学株式会社製)、テルソルブTHA-90(日本テルペン化学株式会社製)テルソルブTHA-70(日本テルペン化学株式会社製)、テルソルブTOE-100(日本テルペン化学株式会社製)

、ジヒドロターピニルオキシエタノール（日本テルペン化学株式会社製）、ターピニルメチルエーテル（日本テルペン化学株式会社製）、ジヒドロターピニルメチルエーテル（日本テルペン化学株式会社製）などを使用するのが好ましく、1-デカノール、1-ドデカノール、2-エチル1,3-ヘキサジオール及び2-メチルブタン-1,3,4-トリオール（イソプレントリオールB（IPTL-B））の少なくとも一種を使用するのがさらに好ましい。

[0053] 1-5. 分散剤

本実施形態において、銀微粒子の分散状態をより確実に保持するため、接合材に分散剤を添加してもよい。使用される分散剤には特に限定は無く、銀微粒子の分散を保ち、焼結時には銀微粒子から揮散するなどして離脱するものであればよい。この分散剤として、様々な市販の分散剤を使用することができる。その中でも酸系分散剤やリン酸エステル系分散剤を使用するのが好ましい。前記酸系分散剤としては、例えば、ブトキシエトキシ酢酸が挙げられる。これらを1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0054] 接合材における分散剤の含有量は、0.01～3質量%であるのが好ましく、0.03～2質量%であるのがさらに好ましい。

[0055] 1-6. その他

上記の各構成成分以外に、適宜、公知の成分を本実施形態の接合材に含有させても構わない。そのような成分の具体例としては、粘度調整剤、有機バインダー、無機バインダー、pH調整剤、緩衝剤、消泡剤、レベリング剤、揮発抑制剤が挙げられる。

また本実施形態の接合材の好適な粘度は、それが適用される印刷方法によって変動するが、一般的な指標として、好ましくは5～40 Pa・sである。なお、本明細書において粘度は、他に特記しない限り、回転式動的粘弾性測定装置により25℃において5 rpmの条件で測定するものとする。

[0056] 1-7. 接合材の製造方法

次に、本実施形態の接合材の製造方法について説明する。接合材は、例えば、これを構成する各成分を個別に用意し、これらを任意の順で、超音波分散、ディスパー、三本ロールミル、ボールミル、ビーズミル、二軸ニーダー、又は公転式攪拌機などで混合することによって製造することができる。

[0057] <2. 接合材を用いた接合方法>

本発明の技術的思想は、上記の接合材を用いた接合方法にも適用可能である。例えば、上記の接合材を被接合物間に介在させて加熱することにより、前記接合材から接合層を形成し、これにより被接合物同士を接合する、接合方法が適用例として挙げられる。

[0058] 具体的な接合方法としては公知の手法を採用して構わないが、一例を挙げると以下の通りである。

上記の接合材（銀ペースト）を2つの被接合物の少なくとも一方にディスペンス式印刷法により塗布し、接合材が被接合物間に介在するように配置させ、170～400℃、好ましくは200～300℃で加熱することにより、接合材中の銀微粒子（及び銀粒子）を焼結させて接合層を形成し、この接合層によって被接合物同士を接合することができる。また、接合材を2つの被接合物の一方に塗布し、60～160℃、好ましくは80～150℃で加熱することにより接合材を乾燥させて予備乾燥膜を形成し、この予備乾燥膜上に他方の被接合物を載せた後、170～400℃、好ましくは200～300℃で加熱することにより、接合材中の銀微粒子（及び銀粒子）を焼結させて接合層を形成し、この接合層によって被接合物同士を接合してもよい。なお、加熱の際に、被接合物間に圧力を加える必要はないが、圧力を加えてもよい。また、窒素雰囲気などの不活性雰囲気中で加熱しても、被接合物同士を接合することができるが、大気中で加熱しても、被接合物同士を接合することができる。

本実施の形態の接合方法においては、本発明の接合材をディスペンス式印刷法により印刷するとして説明したが、メタルマスク印刷などの他の方法によって印刷してもよい。さらに、前記接合方法における被接合物の例として

は、基板と半導体素子、基板同士（異なる材質のもの同士であってもよい）が挙げられる。

[0059] なお、本発明の技術的範囲は上述した実施の形態に限定されるものではなく、発明の構成要件やその組み合わせによって得られる特定の効果を導き出せる範囲において、種々の変更や改良を加えた形態も含む。

実施例

[0060] 以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

[0061] [実施例 1]

（第 1 の銀微粒子の作製）

まず、5 L の反応槽に水 3 4 0 0 g を入れた。そして、この反応槽の下部に設けたノズルから 3 0 0 0 m L / 分の流量で窒素を反応槽内の水中に 6 0 0 秒間流して溶存酸素を除去した。次に、反応槽の上部から 3 0 0 0 m L / 分の流量で窒素を反応槽中に供給して反応槽内を窒素雰囲気にするとともに、反応槽内に設けた攪拌羽根付き攪拌棒により攪拌しながら、反応槽内の水の温度が 6 0 °C になるように調整した。

[0062] この反応槽内の水に 2 8 質量% のアンモニアを含むアンモニア水 7 g を添加した後、1 分間攪拌して均一な溶液にした。この反応槽内の溶液に（銀微粒子被覆用の）有機化合物として飽和脂肪酸であるヘキサン酸（和光純薬工業株式会社製）4 5 . 5 g （銀に対するモル比は 1 . 9 8 ）を添加して 4 分間攪拌して溶解した。その後、還元剤として 5 0 質量% のヒドラジン水和物（大塚化学株式会社製）2 3 . 9 g （銀に対するモル比は 4 . 8 2 ）を添加して、還元剤溶液とした。

[0063] また、硝酸銀の結晶（和光純薬工業株式会社製）3 3 . 8 g を水 1 8 0 g に溶解した硝酸銀水溶液を銀塩水溶液として用意し、この銀塩水溶液の温度が 6 0 °C になるように調整した。そして、この銀塩水溶液に硝酸銅三水和物（和光純薬工業株式会社製）0 . 0 0 0 0 8 g （銀に対して銅換算で 1 p p m ）を添加した。なお、硝酸銅三水和物の添加は、ある程度高濃度の硝酸銅

三水和物の水溶液を希釈した水溶液を狙いの銅の添加量になるように添加することによって行った。

[0064] 次に、上記の銀塩水溶液を上記の還元剤溶液に一挙に添加して混合して、攪拌しながら還元反応を開始させた。この還元反応の開始から約10秒で、反応液であるスラリーの色の変化が終了した。そして、攪拌しながら10分間熟成させた後、攪拌を終了し、吸引濾過による固液分離を行った。固液分離によって得られた固形物を純水で洗浄し、40℃で12時間真空乾燥させて、（ヘキサン酸で被覆された）第1の銀微粒子の乾燥粉末を得た。

なお、この第1の銀微粒子中の銀の割合は、加熱によりヘキサン酸を除去した後の重量から、97質量%であることが算出された。また、この第1の銀微粒子の平均一次粒子径（粒径）を透過型電子顕微鏡（TEM）により求めたところ、17nmであった。

[0065] （第2の銀微粒子の作製）

また、300mLビーカーに純水180.0gを入れ、硝酸銀（東洋化学株式会社製）33.6gを添加して溶解させることにより、原料液として硝酸銀水溶液を調製した。

[0066] また、5Lビーカーに3322.0gの純水を入れ、この純水内に窒素を30分間通気させて溶存酸素を除去しながら、40℃まで昇温させた。この純水に（銀微粒子被覆用の）有機化合物としてソルビン酸（和光純薬工業株式会社製）44.8gを添加した後、安定化剤として28%のアンモニア水（和光純薬工業株式会社製）7.1gを添加した。

[0067] このアンモニア水を添加した後の水溶液を攪拌しながら、アンモニア水の添加時点（反応開始時）から5分経過後に、還元剤として純度80%の含水ヒドラジン（大塚化学株式会社製）14.91gを添加して、還元液として還元剤含有水溶液を調製した。反応開始時から9分経過後に、液温を40℃に調整した原料液（硝酸銀水溶液）を還元液（還元剤含有水溶液）へ一挙に添加して反応させ、さらに80分間攪拌し、その後、昇温速度1℃/分で液温を40℃から60℃まで昇温させて攪拌を終了した。

[0068] このようにしてソルビン酸で被覆された銀微粒子の凝集体を形成させた後、この銀微粒子の凝集体を含む液をNo. 5Cのろ紙で濾過し、この濾過による回収物を純水で洗浄して、銀微粒子の凝集体を得た。この銀微粒子の凝集体を、真空乾燥機中において80℃で12時間乾燥させ、銀微粒子の凝集体の乾燥粉末を得た。このようにして得られた銀微粒子の凝集体の乾燥粉末を解砕して、2次凝集体の大きさを調整して、第2の銀微粒子を得た。なお、この第2の銀微粒子の平均一次粒子径（粒径）を走査型電子顕微鏡（SEM）により求めたところ、85nmであった。

[0069]（接合材の作製）

次に、以下のものを混練し、得られた混練物を三本ロールを通過させて、銀ペーストからなる接合材を得た。

- ・第1の銀微粒子として上記で作製した、粒径17nmの（ヘキサ酸で被覆された）銀微粒子の乾燥粉末14.60質量%
- ・第2の銀微粒子として上記で作製した、粒径85nmの（ソルビン酸で被覆された）銀微粒子の乾燥粉末26.94質量%
- ・粒径0.6 μ mの銀粒子（DOWAエレクトロニクス社製のAG2-1C）51.04質量%
- ・第1の溶剤としてのオクタンジオール（和光純薬工業株式会社製の2-エチル-1,3-ヘキサンジオール）1.49質量%
- ・第2の溶剤としての1-ドデカノール（東京化成工業株式会社製）0.85質量%
- ・第3の溶剤としての2-メチル-ブタン-1,3,4-トリオール（イソプレントリオールB（IPTL-B））（日本テルペン化学株式会社製）3.48質量%
- ・分散剤としてのプトキシエトキシ酢酸（BEA）（東京化成工業株式会社製）0.50質量%
- ・その他の酸系分散剤0.99質量%
- ・架橋型粒子間距離保持剤としてのポリヒドロキシカルボン酸エステル（ビ

ックケミー・ジャパン社製のBYK-R 606) 0.10質量%

上記の各構成成分及び含有量については以下の表1にまとめた。また、後述の実施例2～3、比較例1～2に係る各構成成分及び含有量についても表1にまとめた。

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
第1の銀微粒子	14.60	14.61	14.48	14.63	14.62
第2の銀微粒子	26.94	26.97	26.72	27.00	26.99
銀粒子:AG2-1C	51.04	51.09	50.62	51.16	51.13
第1の溶剤:2-エチル-1,3-ヘキサジオール	1.49	1.49	1.48	1.50	1.50
第2の溶剤:ドデカノール	0.85	0.80	2.66	0.73	1.77
第3の溶剤:IPTL-B	3.48	3.49	3.45	3.49	3.49
分散剤:フクシトキシ酢酸	0.50	0.50	0.49	0.50	0.50
その他の酸系分散剤	0.99	1.00	0	1.00	0
架橋型粒子間距離保持剤:BYK-R 606	0.10	0.05	0.10	0	0

[0070] (接合材の粘度)

この接合材(銀ペースト)の粘度をレオメーター(回転式動的粘弾性測定装置)(Thermo社製のHAAKE RheoStress 600、コーン径35mm、コーン角度2°のコーンを使用)により求めたところ、25℃において5rpmで24(Pa·s)であった。なお1rpmでの粘度は65(Pa·s)であった。

上記の粘度については以下の表2にまとめた。また、後述の実施例2～3、比較例1～2に係る粘度、及び評価結果(詳細は後述)についても表2にまとめている。

[表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
粘度	1rpm	65	64	86.3	55	56
	5rpm	24	24	25	25	25
ディスペンス性	重量変動(%)	<±10	<±10	<±10	<±10	>±10%
接合性	ポイド、クラック	なし	なし	なし	クラック	なし

[0071] [実施例2]

接合材(銀ペースト)中の各構成成分の配合量を上記表1に示す通り変更

した（粘度がおおよそ同等になるように各成分の配合量を調整している。以下同様）以外は、実施例1と同様の方法により、接合材を作製した。そして接合材の粘度を求めたところ、25℃において1rpmで64（Pa・s）、5rpmで24（Pa・s）であった。

[0072] [実施例3]

接合材（銀ペースト）中の各構成成分の配合量を上記表1に示す通り変更した以外は、実施例1と同様の方法により、接合材を作製した。そして接合材の粘度を求めたところ、25℃において1rpmで86.3（Pa・s）、5rpmで25（Pa・s）であった。

[0073] [比較例1]

接合材（銀ペースト）中の架橋型粒子間距離保持剤としてポリヒドロキシカルボン酸エステル（ビックケミー・ジャパン社製のBYK-R606）を使用せず、各構成成分の配合量を上記表1に示す通り変更した以外は、実施例1と同様の方法により、接合材を作製した。そして接合材の粘度を求めたところ、25℃において1rpmで55（Pa・s）、5rpmで25（Pa・s）であった。

[0074] [比較例2]

接合材（銀ペースト）中の架橋型粒子間距離保持剤としてポリヒドロキシカルボン酸エステル（ビックケミー・ジャパン社製のBYK-R606）を使用せず、且つ、分散剤をブトキシエトキシ酢酸（BEA）（東京化成工業株式会社製）のみとし、各構成成分の配合量を上記表1に示す通り変更した以外は、実施例1と同様の方法により、接合材を作製した。そして接合材の粘度を求めたところ、25℃において1rpmで56（Pa・s）、5rpmで25（Pa・s）であった。

[0075] [評価]

（ディスペンス性の評価）

以上の実施例及び比較例で得られた接合材を用いてディスペンス性の評価を行った。ディスペンス性の評価方法としては、以下のものを採用した。

[0076] シリンジに上記の接合材（銀ペースト）を充填した。シリンジのニードルとして0.58mmφのものを取り付け、23mm長さのラインパターンを武蔵エンジニアリング製のディスペンサー（ML-5000X11）を使用して描画（印刷）した。

[0077] 手順としては、まず、ガラス板に対して、このラインパターンを1個印刷した（いわゆる捨て打ち）。そして3分間印刷を停止した後、別のガラス板に対してラインパターンを10個印刷した。一つのラインパターンを印刷し終えてから次のラインパターンを印刷し始めるまでの間隔は1秒であった。

[0078] その後、更に別のガラス板に対してラインパターンを10個印刷した。なお、前のガラス板に最後のラインパターンを印刷し終えてから次のガラス板に最初のラインパターンを印刷し始めるまでの間隔は2秒であった。このようにして、ラインパターンを10個印刷したガラス板を15枚用意した。

[0079] 以上ラインパターンを印刷したガラス板について、1枚目のガラス板の10パターンの重量を100%としたとき、他の2～15枚目のガラス板の各10パターンの重量がどの程度変動しているかを求めた。その結果、実施例1～3及び比較例1については±10%以内のばらつきに収まっていたが、比較例2については重量変動が±10%を超えていた。

ちなみに、比較例1においてはディスペンス性は悪くない結果であったが、実施例1と比較例1の間には、別の評価項目である接合性にて大きな相違が生じることになる。

[0080] （接合性の評価）

次に接合試験を実施した。基板としては10mm角の銅板に金めっきをしたものを用いた。この銅板に対してディスペンサー（ML-5000X11）によって各実施例及び比較例の接合材（銀ペースト）を3mm角相当のスノースター（米印）形状に塗布し、その上に、3mm角の金めっきが施された半導体素子をマウントした。その後、圧力を加えない状態で、銅板、半導体素子、その間に存在する接合材を、イナートオーブンで0.05℃/秒で210℃まで昇温してから60分間維持し、銀微粒子及び銀粒子を焼結させ

、銀接合層を形成した。こうして得られた接合体について、超音波探傷検査装置（C-SAM：SONOSCAN社製のD9500）により得られた画像（C-SAM像）から、銀接合層（の内部と銀接合層と基板及びSiチップとのそれぞれの界面）のボイドの有無を観察した。

[0081] 代表例として実施例1及び比較例1の結果を図1に示す。図1の(a)は実施例1の接合材を使用した銀接合層についての観察結果、(b)は比較例1の接合材を使用した銀接合層についての観察結果を示す。

なお、C-SAM像の全面が黒い場合は、ボイドがなく、良好に接合されていると判断し、C-SAM像に白い部分がある場合は、ボイドやクラックがあり、接合状態が良好でない判断した。

[0082] 接合性評価の結果、実施例1～3及び比較例2の接合材を使用した場合においては、クラックやボイドは確認されず良好に接合が行われていた。その一方、比較例1の接合材を使用した場合には、図1(b)に示す通りクラックが発生しており、接合は良好でなかった。

以上から、実施例1～3ならばディスペンス性と接合性が共に良好な接合材及びそれを用いた接合方法を提供することができていた。

[0083] [各実施例において粘度が速やかに回復していることの実証]

以上の通り、各実施例においてはディスペンス性及び接合特性が良好であった。ところで、本発明の実施の形態の項目にて、この結果をもたらしている理由として、接合材において、せん断の力が加えられなくなった時の粘度の回復が速やかに行われるという効果をもたらすことについて述べた。本項目では、代表例として実施例1及び比較例2についてせん断の力の有無及びその時間経過により粘度がどの程度速やかに回復するかについて実証する。

[0084] まず、実施例1及び比較例2にて作製した接合材の粘度を、上記のレオメーター（回転式動的粘弾性測定装置）（Thermo社製のHAKE RheoStress 600）を用いて経時的に測定した。具体的には、接合材の温度を25℃とし、シアレート10（1/s）にて120秒測定し、その後シアレート1（1/s）へと減少させて600秒測定した。この時、

シアレート 1 ($1/s$) へと減少させてから各時点での粘度を、測定終了時 (シアレートを 1 ($1/s$) へと減少させたまま 600 秒経過した時) の粘度で除した値を回復率とした。これらの結果を示すのが図 2~5 である。

[0085] 図 2 は、実施例 1 に係る接合材に対してせん断強度 (シアレート: $1/s$) を変化させた際の粘度の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間 (s)、縦軸は粘度 (Pa·s) を示す。図 3 は、図 2 から求めた回復率の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間 (s)、縦軸は回復率を示す。なお、図 3 の 0 秒は図 2 の 120 秒時点に対応する。

その一方、図 4 は、比較例 2 に係る接合材に対してせん断強度 (シアレート: $1/s$) を変化させた際の粘度の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間 (s)、縦軸は粘度 (Pa·s) を示す。図 5 は、図 4 から求めた回復率の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間 (s)、縦軸は回復率を示す。なお、図 5 の 0 秒は図 4 の 120 秒時点に対応する。

[0086] 実施例 1 (図 2) においては、シアレートを一気に $1/s$ へと減少させた後、極めて速やかに粘度が回復している。それを示すがごとく、図 3 においては測定開始時点の回復率が 0.90 以上となっている。

その一方、比較例 2 (図 4) においては、粘度の回復の速度は極めて緩慢である。それを示すがごとく、図 5 においては回復率が例えば 0.90 となるだけでも相当の時間を要する。この回復の緩慢さが、吐出量の変動に繋がっており、最終的にはディスペンス性の課題に繋がっている。

しかしながら各実施例ならば、速やかに粘度を回復させることが可能となり、ディスペンス性のみならず、接合性をも良好にすることが可能となるのである。また、以上の結果からわかるように、接合材における上記規定の回復率は高いことが好ましく、具体的には測定開始時点において 0.80 以上であるのが好ましく、0.85 以上であるのがより好ましい。

[0087] [実施例 4~7]

実施例 4~7 においては、実施例 1~3 にて架橋型粒子間距離保持剤とし

て使用したBYK-R606の代わりに、ヒノアクトKF-1000（実施例4）、MA-WAX-O（実施例5）、ツノダイム395（実施例6）、ヒマ硬（実施例7）を使用して試験を行った。なお、第1の銀微粒子及び第2の銀微粒子の作製手法は実施例1の通りとし、その他、特記の無い事項は実施例1に記載された通りとする。

[0088]（接合材の作製）

次に、以下のものを混練し、得られた混練物を三本ロールを通過させて、銀ペーストからなる接合材を得た。

- ・第1の銀微粒子として上記で作製した、粒径17nmの（ヘキサン酸で被覆された）銀微粒子の乾燥粉末14.61質量%
- ・第2の銀微粒子として上記で作製した、粒径85nmの（ソルビン酸で被覆された）銀微粒子の乾燥粉末26.97質量%
- ・粒径0.6 μ mの銀粒子（DOWAエレクトロニクス社製のAG2-1C）51.09質量%
- ・第1の溶剤としてのオクタンジオール（和光純薬工業株式会社製の2-エチルー1,3-ヘキサンジオール）1.49質量%
- ・第2の溶剤としての1-ドデカノール（東京化成工業株式会社製）0.80質量%
- ・第3の溶剤としての2-メチルブタン-1,3,4-トリオール（イソプレントリオールB（IPTL-B））（日本テルペン化学株式会社製）3.49質量%
- ・分散剤としてのプトキシエトキシ酢酸（BEA）（東京化成工業株式会社製）0.50質量%
- ・その他の酸系分散剤1.00質量%
- ・実施例4～7に応じた架橋型粒子間距離保持剤0.05質量%

上記の各構成成分及び含有量については以下の表3にまとめた。また、後述の各例に係る各構成成分及び含有量についても表3にまとめた。

[表3]

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
第1の銀微粒子	14.61	14.61	14.61	14.61
第2の銀微粒子	26.97	26.97	26.97	26.97
銀粒子:AG2-1C	51.09	51.09	51.09	51.09
第1の溶剤:2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	1.49	1.49	1.49	1.49
第2の溶剤:トデカノール	0.8	0.8	0.8	0.8
第3の溶剤:IPTL-B	3.49	3.49	3.49	3.49
分散剤:ブチルアクリレート	0.5	0.5	0.5	0.5
その他の酸系分散剤	1	1	1	1
架橋型粒子間距離保持剤:ヒノアクトKF-1000	0.05	0	0	0
架橋型粒子間距離保持剤:MA-WAX-O	0	0.05	0	0
架橋型粒子間距離保持剤:ツノダイム395	0	0	0.05	0
架橋型粒子間距離保持剤:ヒマ硬	0	0	0	0.05

[0089] (接合材の粘度)

この接合材（銀ペースト）の25℃における粘度をレオメーター（回転式的粘弾性測定装置）（Thermo社製のHAAKE RheoStress 600、コーン径35mm、コーン角度2°のコーンを使用）により求めた。前記の粘度及びチキソトロピー性（ $Ti = \text{粘度}(1\text{rpm}) / \text{粘度}(5\text{rpm})$ ）については以下の表4にまとめた。また、後述の各例に係る粘度及び Ti についても表4にまとめている。

[表4]

		実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
粘度	1rpm	65.41	60.62	53.49	67.95
	5rpm	26.79	26.03	25.63	27.02
Ti		2.44	2.33	2.09	2.51

[0090] [評価]

(ディスパンス性の評価)

上述の通り、接合材のディスパンス性が良好であること理由として、接合材において、せん断の力が加えられなくなった時の粘度の回復が速やかに行われることがある。そのため、実施例4～7においては、粘度が速やかに回復していることをもって、ディスパンス性の評価とした。具体的には、先の「各実施例において粘度が速やかに回復していることの実証」にて用いた

手法を採用して測定を行った。実施例4～7における結果を示すのが図6～13である。

[0091] 図6は、実施例4（ヒノアクトKF-1000）に係る接合材に対してせん断強度（シアレート：1/s）を変化させた際の粘度の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間（s）、縦軸は粘度（Pa・s）を示す。図7は、図6から求めた回復率の経時的な変化の結果を示すプロットであり、横軸は時間（s）、縦軸は回復率を示す。なお、図7の0秒は図6の120秒時点に対応する。

[0092] 実施例4に係る結果が図6、7に対応すると同様に、実施例5（MA-WAX-0）に係る結果は図8、9に対応し、実施例6（ツノダイム395）に係る結果は図10、11に対応し、実施例7（ヒマ硬）に係る結果は図12、13に対応する。

[0093] いずれの実施例においても、比較例2に比べ、シアレートを一気に1（1/s）へと減少させた後、速やかに粘度が回復していた。それを示すがごとく、いずれの実施例においても、測定開始時点の回復率が0.78以上となっている。なお、実施例6及び7は、実施例4及び5（そして実施例1）と比べると粘度回復の速度が遅く（例えば粘度の回復率が0.95になるまでの時間が長い）、ディスペンス性の点では実施例4及び5の接合材の方が優れている。

[0094] それに加え、実施例4～7のうち、実施例4（ヒノアクトKF-1000）及び実施例5（MA-WAX-0）においては特に、粘度が速やかに回復した。

[0095] （接合性の評価）

次に、先の実施例1～3、比較例1～2と同様の手法で接合試験を実施した。

[0096] 接合性評価の結果、実施例4～7の接合材を使用した場合には、良好に接合が行われていたが、実施例1～3の場合と比較すると、わずかながらボイドやクラックが確認された。

[0097] 以上から、実施例4～7ならばディス Pens 性と接合性が共に良好な接合材及びそれを用いた接合方法を提供することができていた。なお、これらの中でディス Pens 性に差があること、実施例1～3と比較すると若干接合性に劣ることは上述の通りである。

[0098] [まとめ]

以上の結果からわかるように、各実施例の接合材ではいずれも、架橋型粒子間距離保持剤が添加されており、ディス Pens 性及び接合特性が良好であった。

一方、架橋型粒子間距離保持剤が添加されていない比較例1～2では、ディス Pens ーにおける吐出量の重量変動が±10%を超えてディス Pens 性が悪い結果となるか、または、クラックやボイドが発生して接合性が悪い結果となった。

請求の範囲

[請求項1] 平均一次粒子径が130nm以下である銀微粒子と、
前記銀微粒子間を架橋して前記銀微粒子同士の間隔を保持する架橋型粒子間距離保持剤と、
を含有する、接合材。

[請求項2] 前記架橋型粒子間距離保持剤は、下記式(1)で表される化合物 α である、請求項1に記載の接合材。

[化1]



但し、式(1)において、Rは2～4価の有機基であり、

A及びBは、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基又はチオール基であり、Aが2つ存在する場合、それらは互いに同一であっても異なってもよく、Bが2つ存在する場合、それらは互いに同一であっても異なってもよく、

Rを構成する最も長い直鎖部分において、Aと結合する原子1と、Bと結合する原子2との間の部分のうち最長のものを第一主鎖としたとき、前記第一主鎖の鎖構成原子数は10～180である。

[請求項3] 前記式(1)におけるA及びBのうち少なくとも一つは、ヒドロキシル基、アミノ基又はチオール基であり、

前記式(1)におけるRを構成する最も長い直鎖部分が側鎖を有し、前記側鎖における最も長い直鎖部分の鎖構成原子数は、前記第一主鎖の鎖構成原子数の1/3以下である、請求項2に記載の接合材。

[請求項4] 前記式(1)におけるRを構成する最も長い直鎖部分が側鎖を有し、前記側鎖は炭素数1～12の炭化水素基であり、A及びBは前記側鎖に結合していてもよい、請求項2又は3に記載の接合材。

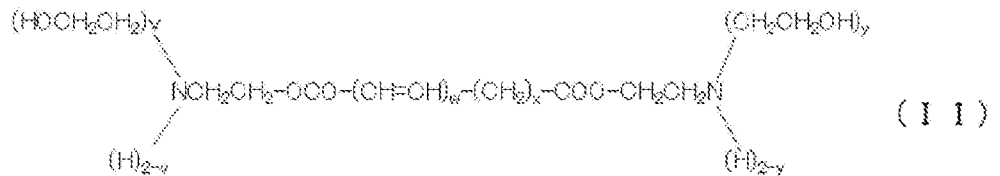
[請求項5] 前記式(1)において、前記化合物 α を構成する最も長い直鎖部分

を第二主鎖としたとき、前記第一主鎖、及び前記第二主鎖の鎖構成原子（鎖末端の原子を除く）が、 $-CH_2-$ 、 $-CH(R^a)-$ 、 $-C(R^a)_2-$ 、 $-CX_2-$ 、 $-CX(R^a)-$ 、 $-CH=$ 、 $-C(R^a)=$ 、 $=C=$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(R^a)-$ 、 $-N=$ 、 $-N(OH)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ から選ばれる基を形成している、請求項2～4のいずれかに記載の接合材。

但し、 R^a は、Rを構成する最も長い直鎖部分が有する側鎖であり、 X はハロゲンである。

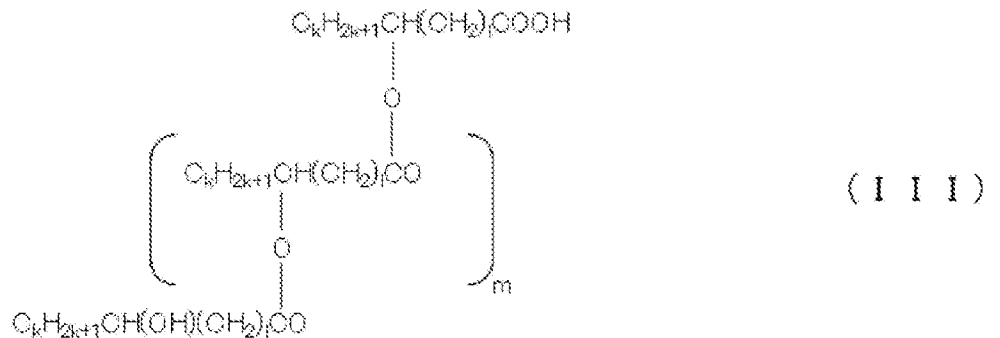
[請求項6] 前記化合物 α は、下記式(11)～(1V)のいずれかである、請求項2に記載の接合材。

[化2]



但し、式(11)において、 v 及び y はそれぞれ独立に1～2の整数であり、 w は0～10の整数であり、 x は14～40の整数である。

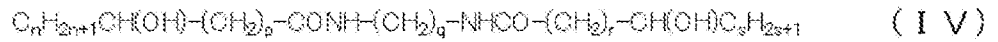
[化3]



但し、式(111)において、複数存在する k はそれぞれ独立に3～10の整数であり、複数存在する l はそれぞれ独立に6～16の整

数であり、 m は2～8の整数である。

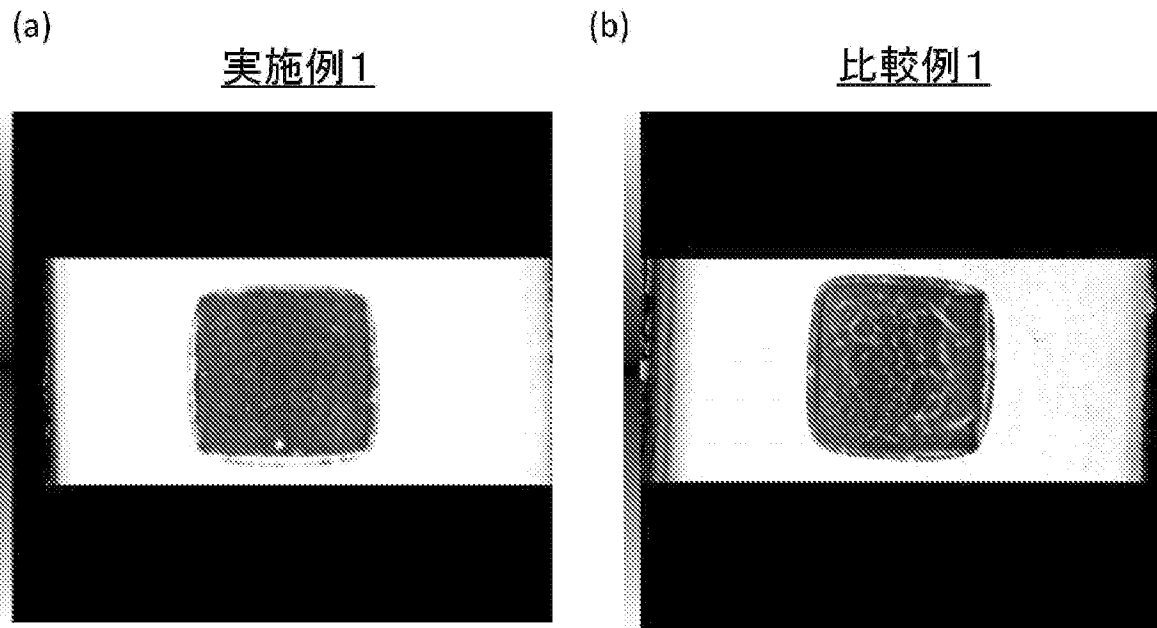
[化4]



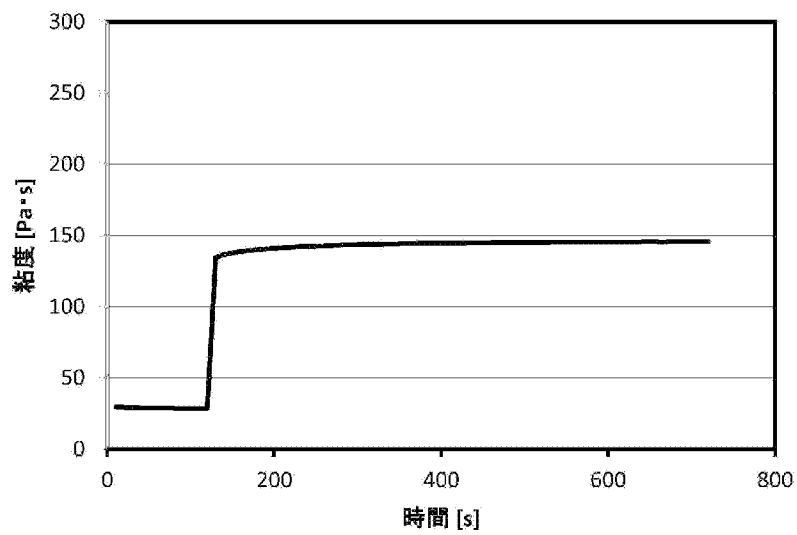
但し、式(IV)において、 n 及び s はそれぞれ独立に、3～10の整数であり、 p 及び r はそれぞれ独立に6～18の整数であり、 q は2～10の整数である。

- [請求項7] 平均一次粒子径が0.3～10 μ mである銀粒子を更に含有する、請求項1～6のいずれかに記載の接合材。
- [請求項8] 前記銀微粒子は有機化合物により被覆されている、請求項1～7のいずれかに記載の接合材。
- [請求項9] 極性溶媒を更に含有する、請求項1～8のいずれかに記載の接合材。
- [請求項10] 酸系分散剤を更に含有する、請求項1～9のいずれかに記載の接合材。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の接合材を被接合物間に介在させて加熱することにより、前記接合材から接合層を形成し、これにより被接合物同士を接合する、接合方法。

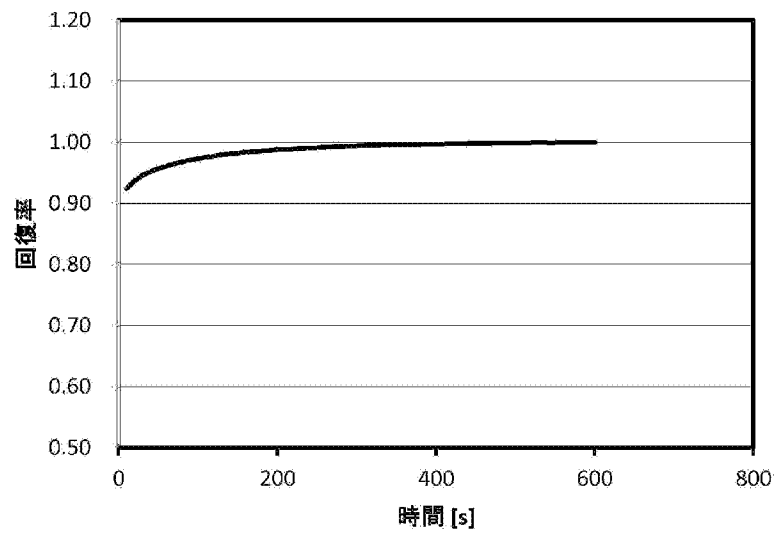
[図1]



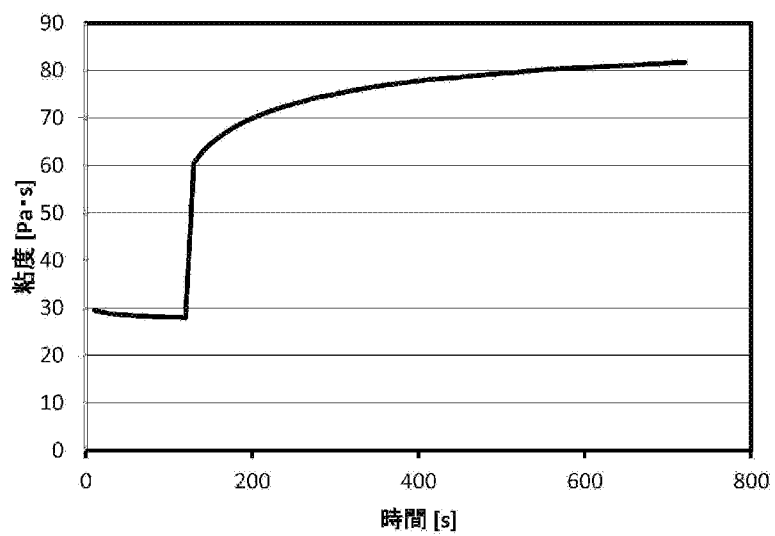
[図2]

実施例1

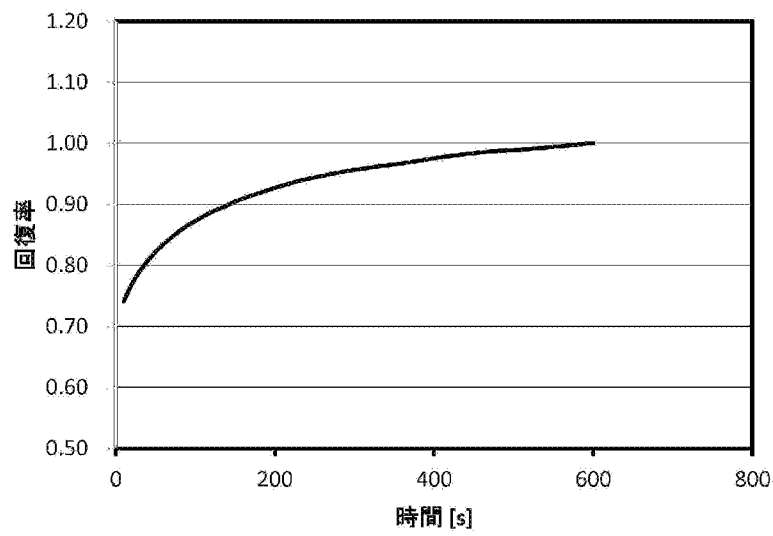
[図3]

実施例1

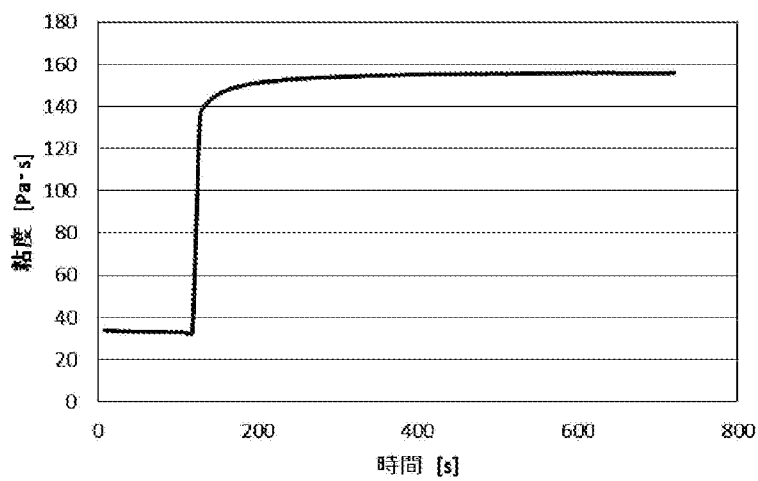
[図4]

比較例2

[図5]

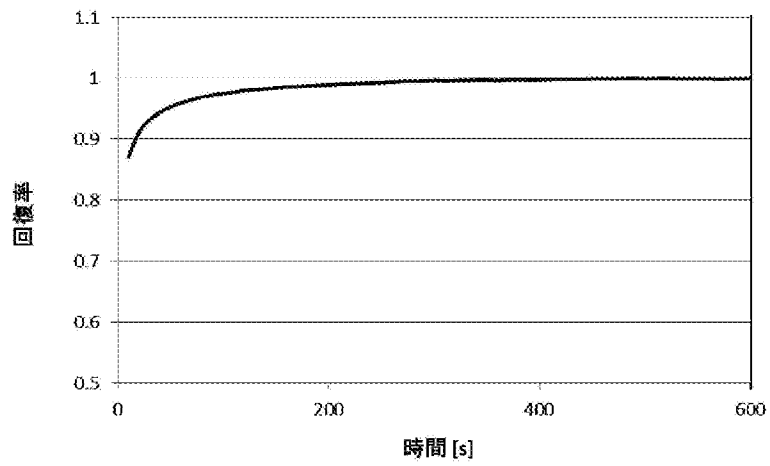
比較例2

[図6]

実施例4

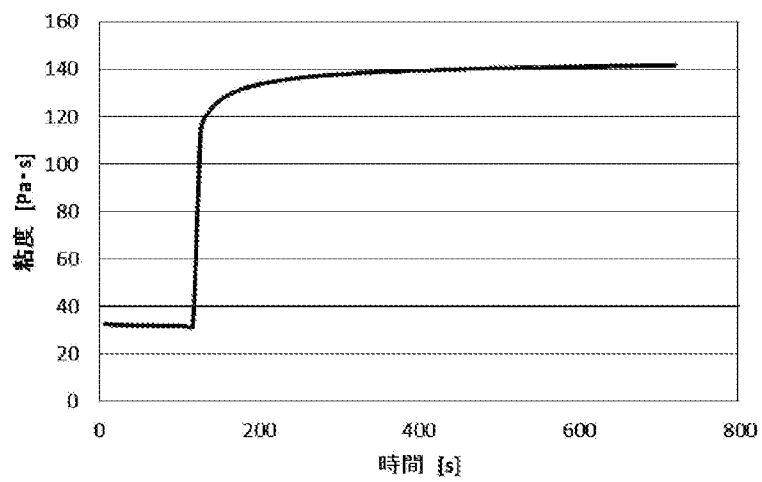
[図7]

実施例4



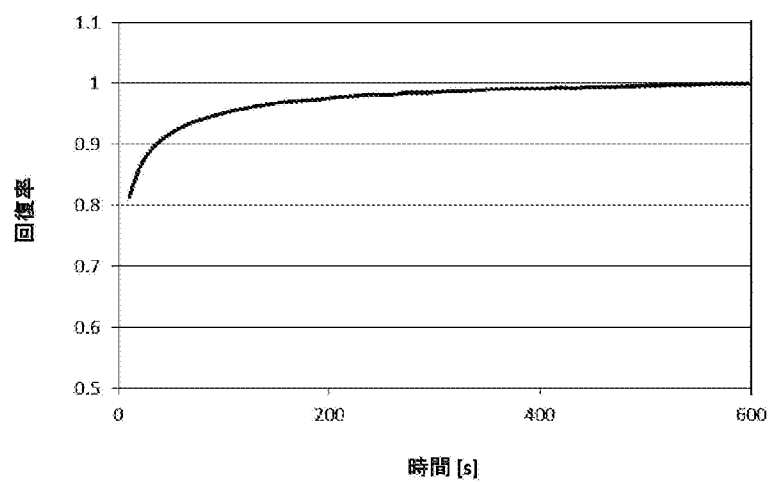
[図8]

実施例5



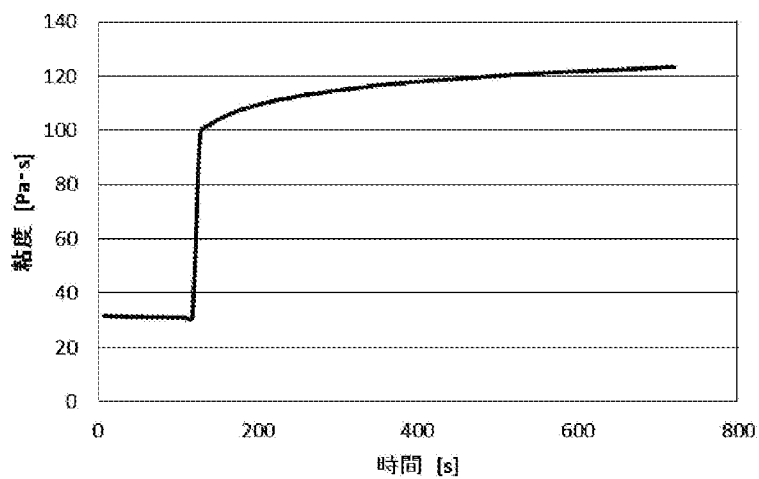
[図9]

実施例5



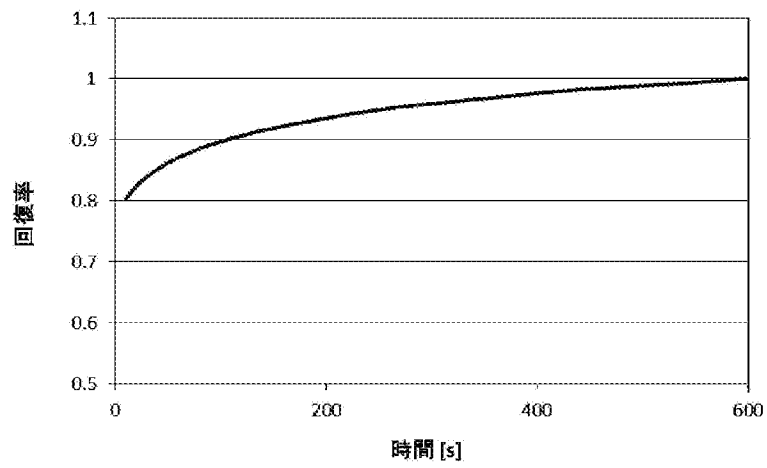
[図10]

実施例6



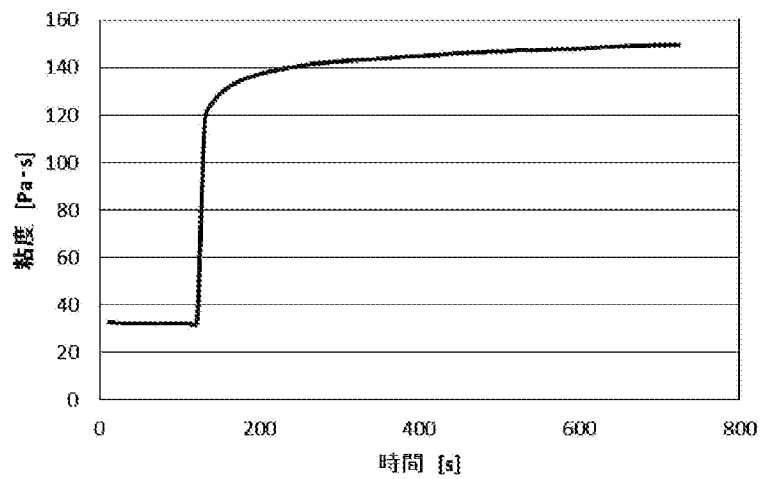
[図11]

実施例6

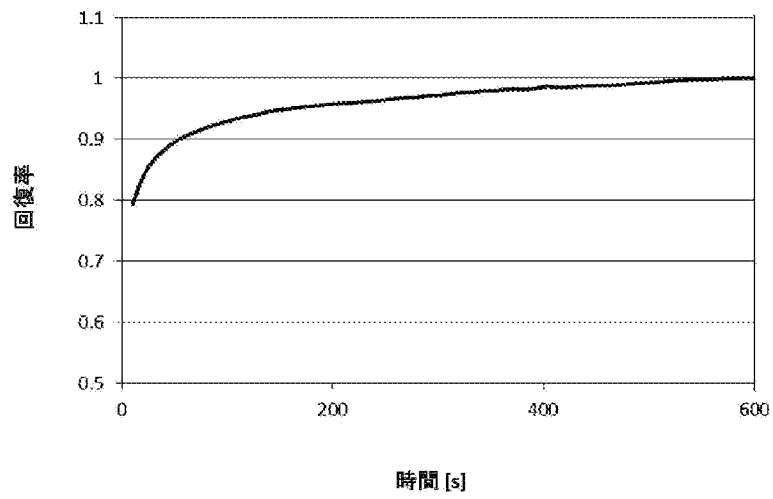


[図12]

実施例7



[図13]

実施例7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/047171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01B1/22 (2006.01) i, B22F1/00 (2006.01) i, B22F1/02 (2006.01) i,
H01B1/00 (2006.01) i

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)

Int. Cl. H01B1/22, B22F1/00, B22F1/02, H01B1/00

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 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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	JP 2016-861 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 07 January 2016, claims, embodiments & US 2013/0323529 A1, claims, examples & EP 2645408 A1 & CN 103250236 A & KR 10-2013-0129392 A	1-11
A	JP 2011-240406 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 01 December 2011, claims, embodiments & US 2012/0298009 A1 (claims, examples) & EP 2548678 A1 & CN 102802846 A & KR 10-2013-0034013 A	1-11

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	Date of mailing of the international search report
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/047171

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-8332 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 18 January 2016, claims, embodiments, & US 2017/0120395 A1, claims, examples, & EP 3141322 A1 & CN 106457402 A & KR 10-2017-0023072 A	1-11
A	JP 2013-218836 A (ULVAC CORP) 24 October 2013, paragraph [0009] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i

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. H01B1/22, B22F1/00, B22F1/02, H01B1/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 請求項の番号
A	JP 2016-861 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2016.01.07, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2013/0323529 A1 (Claims, Examples) & EP 2645408 A1 & CN 103250236 A & KR 10-2013-0129392 A	1 ~ 11
A	JP 2011-240406 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2011.12.01, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2012/0298009 A1 (Claims, Examples) & EP 2548678 A1 & CN 102802846 A & KR 10-2013-0034013 A	1 ~ 11

☑ 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。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|--|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

31.01.2018

国際調査報告の発送日

13.02.2018

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)

青鹿 喜芳

4Z

4040

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 2016-8332 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2016.01.18, 特許請求の範囲、実施例 & US 2017/0120395 A1 (Claims, Examples) & EP 3141322 A1 & CN 106457402 A & KR 10-2017-0023072 A	1 ~ 11
A	JP 2013-218836 A (株式会社アルバック) 2013.10.24, 【0009】 (ファミリーなし)	1 ~ 11