

(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
2019年6月27日(27.06.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/123856 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 1/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/040673

(22) 国際出願日: 2018年11月1日(01.11.2018)

(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 2017-241762 2017年12月18日(18.12.2017) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 長田 裕仁 (NAGATA Hirohito);
〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地
D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
佐野 義之 (SANO Yoshiyuki); 〒2858668 千葉県
佐倉市坂戸631番地 D I C 株式
会社 総合研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D
I C 株式会社内 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, 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,
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))

(54) Title: COPPER FINE PARTICLE SINTERED BODY

(54) 発明の名称: 銅微粒子焼結体

(57) Abstract: A problem to be solved by the present invention is to provide a bonding member in which copper fine particles are used for a bonding member of a semiconductor device component and which does not cause cracking, peeling or the like in a semiconductor device when operated under a high-temperature condition of 200 ° C or more. To solve the problem, a copper fine particle sintered body for bonding semiconductor device components is provided, the copper fine particle sintered body being characterized in that when the Vickers hardness of the copper fine particle sintered body at 150 ° C is Hv_b and the Vickers hardness of the copper fine particle sintered body at 25 ° C is Hv_a, the value of (Hv_b/Hv_a)×100 is 5-20%.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、銅微粒子を半導体装置部品の接合部材とし、200℃以上といった高温条件下での動作において、半導体装置内にクラックや剥離等を生じない接合部材を提供することにある。半導体装置部品接合用の銅微粒子焼結体であって、銅微粒子焼結体の150℃でのビッカース硬さをHv_bとし、同銅微粒子焼結体の25℃でのビッカース硬さをHv_aとしたとき、(Hv_b/Hv_a)×100の値が、5%以上20%以下であることを特徴とする銅微粒子焼結体を提供することにより、上記課題を解決するものである。



WO 2019/123856 A1

明 細 書

発明の名称：銅微粒子焼結体

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置部品の接合のための接合部材として用いることのできる銅微粒子焼結体に関する。

背景技術

[0002] 環境保護の観点から、有害物質の使用規制が産業上広く課されているが、とりわけ、実装材料においては欧州連合のR o H S 指令の施行に基づいて、はんだ材料の鉛フリー化が強力に推進されてきた。その結果、従来のスズー鉛共晶はんだ（融点183℃）を代替する接合用材料として、スズー銀ー銅系はんだが見出され、広く用いられるようになっている（融点217℃）。しかしながら、耐熱性と伝熱性が求められるような実装、例えば大電流を制御するS i Cチップを放熱ベースに接合するような用途では、200℃以上の高温条件下での信頼性が求められているが、スズー鉛はんだに代わる性能の接合用材料が見出されておらず、未だに高含量（90％）の鉛を含むはんだ（融点310℃）が用いられているのが実情である。鉛を使用しない高耐熱性の接合方法として期待されているのが、金属微粒子を用いた接合技術である。金属微粒子はバルク金属に比して重量あたりの比表面積が格段に高いので、相互に融着して表面エネルギーを低下させようとする傾向が強く、バルク金属よりはるかに低い温度で粒子同士が融着する。金属微粒子を接合用材料として応用すれば、鉛フリーの接合技術となるため、特にコスト、マイグレーション耐性の点から銅微粒子を利用した接合方法や接合用部材の実用化検討が行われている。

[0003] ここで、車載用のS i Cチップには大面積化が求められているが、S i Cと放熱ベースに用いられる銅とは線膨張係数が大きく異なり（S i Cは3.7ppm、銅は16.8ppm）、200℃以上といった高温動作下では接合層に大きな応力が発生する。この応力はチップサイズが大きくなるほど増

加し、動作サイクル数が多くなるに従い接合層内部のクラック発生、チップの破壊等を招き動作不良を引き起こす原因になる。

[0004] このような線膨張係数の差に起因した応力を緩和するために様々な検討がなされてきた。ろう材を用いて金属製部材とセラミック製部材を高温接合する場合、接合界面付近に熱応力に起因したクラックが発生する。この熱応力を低下させるため、ろう材中への微粒子添加が検討されている（例えば特許文献1）。しかしながら、熔融を起こすろう材とは異なり、金属ナノ粒子接合材は焼成後にナノの粒子界面を形成するため、この方法では近年求められるパワーデバイス用途等では応力緩和が十分ではない。

[0005] また、金属微粒子と樹脂を組み合わせた加熱接合用シートも報告されている（例えば特許文献2）。このシートは熱硬化後の弾性率が1.5～10 GPaであり、適度な柔軟性を示すことから、得られる焼結層の信頼性が向上する。しかしながら、接合時に10 MPa以上の大きな圧力を必要とするため、現行の設備を利用することは困難である。

[0006] また、金属微粒子接合材に関して、銀微粒子焼結体のクリープ挙動を利用した応力緩和も報告されている（例えば特許文献3）。しかしながら、銀はコスト、及び、マイグレーション耐性に問題があるため、銀に代わる新規材料が求められている。

[0007] 上述の通り、銅微粒子を用いた接合技術に関してはその有用性が期待されるものの、SiCチップと銅基板の線膨張係数差に起因した応力が実用化の障害となっている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2001-122673号公報

特許文献2：特開2017-69560号公報

特許文献3：国際公開第2013/133085号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上述の通り、半導体装置部品の接合において、200℃以上といった高温条件下で利用できる接合部材が希求されているが、これまでに用いられている高含量鉛のはんだは、環境有害性の課題がある。また、銀微粒子を用いた接合部材はコスト高であること及びマイグレーション耐性の課題がある。このような中、銅微粒子を接合部材として用いることができれば、実用面において有効な方法となりうる。

[0010] 本発明が解決しようとする課題は、銅微粒子を半導体装置部品の接合部材とし、200℃以上といった高温条件下での動作において、半導体装置内にクラックや剥離等を生じない接合部材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは鋭意検討の結果、本発明の銅微粒子焼結体は驚くべきことに、高温状態のビッカース硬さが顕著に低下することを見出した。また、この高温状態のビッカース硬さの低下特性が半導体装置部品の接合部材として銅微粒子焼結体を用いた際に高い信頼性を付与することを初めて見出した。本発明者らは、従来知られていなかったこの知見に基づき、さらに検討した結果、このようなビッカース硬さの低下挙動を示す本発明の銅微粒子焼結体を、半導体装置の接合部位として用いることで、半導体装置の応力を緩和することができることを見出した。

[0012] 即ち本発明は、

「半導体装置部品接合用の銅微粒子焼結体であって、銅粒子焼結体の150℃でのビッカース硬さが、25℃でのビッカース硬さの5～20%である、銅微粒子焼結体」に関する。

発明の効果

[0013] 本発明は半導体装置部品の接合のための接合部材であって、高温状態においてビッカース硬さが顕著に低下し、常温（25℃）においてビッカース硬さがもとに戻るという特性により、半導体装置内部に生じる応力を緩和することができるため、低温から高温、高温から低温という大きな冷熱衝撃に半

導体装置をさらしても、接合部材への負荷を低減することができる。

これにより、今後、高温動作、大電流密度化が進むMOSFETやIGBTなどの半導体チップに関して、支持体との熱膨張係数差によって生じる応力を緩和することにより、半導体装置に生じるクラック等を抑制することが可能である。

次に、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0014] <銅微粒子焼結体>

本発明の銅微粒子焼結体は、150℃でのビッカース硬さが、25℃でのビッカース硬さの5%以上20%以下であることを特徴とする。

より明確に表現すれば、

銅微粒子焼結体の150℃でのビッカース硬さを $H_v b$ とし、

同銅微粒子焼結体の25℃でのビッカース硬さを $H_v a$ としたとき、

$(H_v b / H_v a) \times 100$ の値が、5%以上20%以下であることを特徴とする。

このような特徴は、簡便に表現するために、「ビッカース硬さの低下率が5%以上20%以下である」とも言い換えられ、本明細書では「ビッカース硬さの低下率」という用語で表現した箇所がある。また、このような「ビッカース硬さの低下率」に関する詳述及び「ビッカース硬さ」の測定方法詳述については、後記したため参照されたい。

本発明の銅微粒子焼結体の「ビッカース硬さの低下率」は、上述のような本発明の効果が得られやすい観点から、150℃でのビッカース硬さが、25℃でのビッカース硬さの7%以上10%以下であることが好ましい。

このような本発明の銅微粒子焼結体は、粒径が1~300nmの銅微粒子を200℃~350℃の焼結処理等により融着させることで焼結体として簡便に得られるが、接合部材としての銅微粒子焼結体が、本発明の特徴である上記した150℃でのビッカース硬さと25℃でのビッカース硬さの関係を満たすものであれば、どのような方法で得られたとしても、本発明に含まれる。

[0015] 焼成処理に関しては、窒素やアルゴンのような不活性雰囲気下で行なえばよいが、水素やギ酸のような還元性の雰囲気下で焼成することもでき、また、プラズマや光焼成のような装置を用いて焼成することもできる。

[0016] また、焼結体のビッカース硬さが前述の範囲に収まる限りは、他粒径の銅、たとえばサブミクロン銅やミクロン銅を添加することもできる。

[0017] 本発明の高い信頼性を有する銅微粒子焼結体を実現するためには、焼結体のビッカース硬さ、冷熱衝撃試験によるクラック、又は、剥離の有無を評価する必要がある。従って本明細書では焼成後の銅微粒子焼結体のビッカース硬さをインデンテーション試験により評価した。また、冷熱衝撃試験により、半導体チップと支持体との接合信頼性を評価した。

[0018] <銅微粒子>

本発明の銅微粒子焼結体の製造に用いられる銅微粒子は、200～350℃の焼結により銅微粒子同士の融着を行なう点から、1～300nmの一次粒子径を持つものを用いることができるが、耐酸化性、分散性の点から10～100nmのものがより好ましい。前記銅微粒子の表面被覆有機物（分散安定剤）の種類、もしくは有無に関しては特に限定されるものではない。

[0019] 銅微粒子を構成する銅の純度は特に制限されず、目的に応じて適宜選択することができる。銅微粒子の純度は、95質量%以上であればよく、97質量%以上であることが好ましい。また、銅微粒子中に含まれる、有機物、銅酸化物及び銅水酸化物の総含有率は5%以下であればよく、3%以下であることが好ましい。なお、本発明において、銅酸化物は、酸化銅（ⅠⅠ）及び亜酸化銅を含むものである。

[0020] 銅粒子の形状は特に制限されず、適宜選択することができるが、球状、板状、棒状などを挙げることができ、なかでも球状であることが好ましい。

[0021] <銅微粒子の表面被覆有機物>

本発明の銅微粒子焼結体の製造に用いられる銅微粒子の表面被覆有機物としては、公知慣用の分散安定剤がいずれも使用できるが、例えば、脂肪族カルボン酸類、脂肪族アミン類、脂肪族チオール類、脂肪族チオエーテル類、

エチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、チオエーテル構造を含むポリマー、チオエーテル構造を含むオリゴマー、及び、これらの混合物や、これらの共重合体を使用することができる。

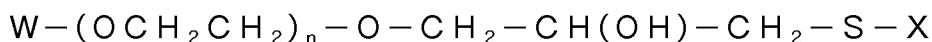
[0022] <ポリエチレンオキシド含有有機化合物 (A)>

本発明の銅微粒子焼結体を、より好適に得るために、炭素数8～200のポリエチレンオキシド含有有機化合物が複合した銅微粒子を用いることが好ましい。このような有機化合物は、特許第4784847号公報、特開2013-60637号公報又は特許第5077728号公報に記載の方法で合成することができる。これらは、チオエーテル型 (R-S-R') 化合物が銅粒子表面に対して適切な親和吸着効果と、加熱による迅速な脱離性を有することが特徴となっており、低温融着特性を示す金属ナノ粒子として開発されている。

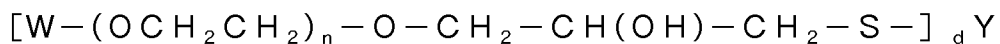
これらの中でも、下記式 (1) ～ (3) で表されるチオエーテル型有機化合物であることが好ましい。

[0023] <チオエーテル (R-S-R') 型有機化合物>

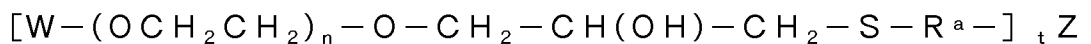
本発明の効果を説明する一例として、下記一般式 (1) ～ (3) で表されるチオエーテル型有機化合物が複合した銅微粒子について詳述する。



(1)



(2)



(3)

〔式 (1)、(2) 及び (3) 中の W は C₁～C₈ のアルキル基であり、n は 4～100 の繰り返し数を示す整数であって、X は C₂～C₁₂ のアルキル基、アリル基、アリール基、アリールアルキル基、-R¹-OH、-R¹-NHR²、又は -R¹-(COR³)_m (但し、R¹ は C₁～C₄ の飽和炭化水素基であり、R² は水素原子、C₂～C₄ のアシル基、C₂～C₄ のアルコキシカルボニル基

、又は芳香環上に $C_1 \sim C_4$ のアルキル基又は $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ基を置換基として有していても良いベンジルオキシカルボニル基であり、 R^3 はヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基又は $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ基であり、 m は1～3の整数である。)であり、 Y は硫黄原子と直接結合するものが炭素原子である2～4価の基であって、 $C_1 \sim C_4$ の飽和炭化水素基又は $C_1 \sim C_4$ の飽和炭化水素基が $-O-$ 、 $-S-$ 若しくは $-NHR^b-$ (R^b は $C_1 \sim C_4$ の飽和炭化水素基である。)で2～3個連結した基であり、 d は2～4の整数であり、 R^a は $C_2 \sim C_5$ のアルキルカルボニルオキシ基であり、 Z は硫黄原子と直接結合するものが炭素原子である2～6価の基であって、 $C_2 \sim C_6$ の飽和炭化水素基、 $C_2 \sim C_6$ 飽和炭化水素基が $-O-$ 、 $-S-$ 若しくは $-NHR^c-$ (R^c は $C_1 \sim C_4$ の飽和炭化水素基である。)で2～3個連結した基、又はイソシアヌル酸- N 、 N' 、 N'' -トリエチレン基であり、 t は2～6の整数である。]

[0024] 前記一般式(1)～(3)中におけるエチレンオキシドを繰り返し単位として有する鎖状の官能基は、溶媒親和部として機能する。このポリエチレンオキシドの炭素数は、8～200のものをを用いることが好適であり、炭素数8～100のものをを用いることがより好適である。また、前記一般式(1)～(3)中におけるエチレンオキシドを繰り返し単位として有する鎖状の官能基は炭素数が少ない程、有機成分が残りにくいため、炭素数8～12程度のものが高導電性や信頼性を有する接合部材としてより好ましい。

[0025] 一方で、前記一般式(1)～(3)中におけるエチレンオキシドを繰り返し単位として有する鎖状の官能基は炭素数50～100程度のものが分散安定性に優れ、銅微粒子を高分散させ、接合材ペーストとして用いる際の分散性、及び、再現性を向上させる点で、より好ましい。

[0026] 従って、使用場面に応じて炭素数を8～200の範囲や、より好ましい炭素数8～100の範囲で適宜調節することができる。

[0027] 前記一般式(1)～(3)中の W は、工業的な入手の容易さ、および分散剤として使用したときの分散安定性の点から、直鎖状または分岐状の炭素数

1～8のアルキル基であり、特に水性媒体中での安定性の観点からは炭素数1～4のアルキル基であることが好ましい。

[0028] 前記一般式(1)中のXがカルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基を部分構造として含む構造のものは、チオエーテル基と多座配位子を構成することが可能となるため、金属ナノ粒子表面への配位力が強くなるため好ましい。

[0029] 前記一般式(2)中のYがエーテル(C-O-C)、チオエーテル(C-S-C)を部分構造として含む構造のもの、前記一般式(3)中のR^aがメチレンカルボキシ基(-CH₂COO-)またはエチレンカルボキシ基(-CH₂CH₂COO-)であって、Zがエチレン基、2-エチル-2-メチレンプロパン-1,3-ジイル基、2,2-ビスメチレンプロパン-1,3-ジイル基であるものが最も好適である。

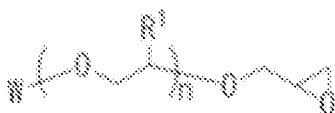
[0030] <チオエーテル型有機化合物の製造方法>

前述のように、本発明においてチオエーテル型有機化合物は、前記一般式(1)～(3)で表される化合物であることが好ましい。これらのチオエーテル型有機化合物を製造する方法について、以下詳述する。

[0031] チオエーテル型有機化合物を簡便に製造する方法としては、例えばグリシジル基を末端に有するポリエーテル化合物(a1)とチオール化合物(a2)とを反応させる方法が挙げられる。

[0032] 前記グリシジル基を末端に有するポリエーテル化合物(a1)は、下記一般式(4)で表すことができる。

[0033] [化1]



... (4)

[0034] (式中、W、R¹、nは前記と同じである。)

グリシジル基を末端に有するポリエーテル化合物(a1)の合成方法としては、例えば、ルイス酸存在下、ポリエチレングリコールモノアルキルエー

テルをエピクロロヒドリンのオキシラン環に付加開環させた後、生成するクロロヒドリン体を濃厚アルカリ中で加熱再開環する方法、過剰のアルコールや濃厚アルカリなどの強塩基を用いて、一段階で反応させる方法が挙げられるが、より高純度のポリエーテル化合物（a 1）を得る方法としては、カリウム *t*-ブトキシドを用いてポリエチレングリコールモノメチルエーテルをアルコキシドとし、これとエピクロロヒドリンとを縮合させた後、加熱を継続してエポキシ環を再形成する *Gandour* らの方法（*Gandour, et al., J. Org. Chem., 1983, 48, 1116.*）を準用することが好ましい。

[0035] 前記グリシジル基を末端に有するポリエーテル化合物（a 1）の末端オキシラン環を、チオール化合物（a 2）で開環させて、目的とするチオエーテル型有機化合物を得ることができる。この反応はチオール基の求核反応を利用したものであるが、この反応については様々な活性化方法が挙げられる。

[0036] 例えば、ルイス酸によるエポキシドの活性化による合成が広く行なわれており、具体的には酒石酸亜鉛や、ランタニド系ルイス酸を用いることが知られている。また、ルイス塩基を用いる方法もしばしば行われている。

[0037] 更に、フッ素イオンを塩基触媒として活用する方法は *James H. Clark* の総説に詳しく述べられている。*Penso* らはこれをレジオセレクトィビティーに優れるエポキシドの開環方法として応用しており、フッ化第四級アンモニウムを触媒とすることで穏和な条件下でチオールのエポキシドへの付加開環反応が進行することを報告している。

[0038] 特に本発明で用いるチオエーテル型有機化合物が高効率で得られる点からは、フッ素イオンを塩基触媒として活用する方法が好ましい。この方法を適用することによって、グリシジル基を末端に有するポリエーテル化合物（a 1）とチオール化合物（a 2）の反応後、特別な精製を行わなくても、チオエーテル型有機化合物を得ることができる。

[0039] ポリエーテル化合物（a 1）には様々なチオール化合物（a 2）を反応させることができる。例としてアルカンチオール類、ベンゼンチオール類の他

、ラジカル重合連鎖移動剤として汎用されているため入手が容易なチオグリコール、チオグリコール酸およびそのエステル類、メルカプトプロピオン酸およびそのエステル類などが挙げられる。チオリンゴ酸、チオクエン酸およびそれらのエステル類のようなメルカプトポリカルボン酸類を反応させてもよい。また、分子内に複数のチオール基を有する化合物、すなわちエタンジチオールの様なアルキレンジチオール類、トリメチロールプロパン＝トリス（3－メルカプトプロピオナート）、ペンタエリスリトール＝テトラキス（3－メルカプトプロピオナート）、ジペンタエリスリトール＝ヘキサキス（3－メルカプトプロピオナート）なども同様に反応させ導入することが可能である。その結果得られる化合物は、分子内に複数のチオエーテル構造を持つので、銅系ナノ粒子に対し複数の領域によって親和性を発現しうる。

[0040] 一般式（1）～（3）で表される構造を分子中に有する高分子化合物を得るために使用するチオール化合物（Q）は、一般に連鎖移動剤として使用されるチオール化合物を使用することができる。具体的には、チオグリコール、2－メルカプトプロパノール、3－メルカプトプロパノール、8－メルカプトオクタノール、2，3－ジヒドロキシプロパンチオール、2－メトキシエタンチオール、2－エトキシエタンチオール、2－ヘキシルオキシエタンチオール、2－（2－エチルヘキシルオキシ）エタンチオール、2－ベンジルオキシエタンチオール、2－（4－メトキシベンジルオキシ）エタンチオール、2－フェニルオキシエタンチオール、2－（4－メトキシフェニルオキシ）エタンチオール、2－（2，4－ジメトキシフェニルオキシ）エタンチオール、6－（4－ヒドロキシメチルフェニルオキシ）ヘキサンチオール、2－アセトキシエタンチオール、2－ヘプタノイルオキシエタンチオール、2－オクタノイルオキシエタンチオール、2－オクタデカノイルオキシエタンチオール、2－イソブチリルオキシエタンチオール、2－ピバロイルオキシエタンチオール、チオグリコール酸、 β －メルカプトプロピオン酸、7－メルカプトオクタン酸、2－メルカプトプロピオン酸、2－メルカプトコハク酸、およびこれらカルボン酸の無機塩、アンモニウム塩および有機アミ

ンの塩、チオグリコール酸メチル、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸オクチル、 β -メルカプトプロピオン酸エチル、 β -メルカプトプロピオン酸オクチル、 β -メルカプトプロピオン酸ドデシル、 β -メルカプトプロピオン酸-2-(メトキシエチル)、 β -メルカプトプロピオン酸-2-(メトキシエトキシエトキシ)、 β -メルカプトプロピオン酸-2-(4-メトキシブトキシ)、チオグリコール酸-2-エチルヘキシル、 β -メルカプトプロピオン酸-2-エチルヘキシル、 β -メルカプトプロピオン酸-3-メトキシブトキシ、2-メルカプトエチルホスファート、2-メルカプトエチルホスフィン酸、2-メルカプトプロピルホスファート、2-メルカプトプロピルホスフィン酸、 ω -メルカプトエトキシエチルホスファート、 ω -メルカプトプロピルオキシプロピルホスファート、2-メルカプトエチルジメチルホスファート、2-メルカプトエチルホスフィン酸ジメチル、2-メルカプトエチルジエチルホスファート、2-メルカプトプロピルジエチルホスファート、2-メルカプトエチルジイソプロピルホスファート、2-メルカプトエチルジイソブチルホスファート、2-メルカプトエチルサルファート、2-メルカプトエチルスルホン酸、2-メルカプトプロピルスルホン酸、2-メルカプトエチルメチルサルファート、メチル 2-メルカプトエチルスルホナート、2-メルカプトエチルエチルサルファート、エチル 2-メルカプトエチルスルホナート、メチル 2-メルカプトプロピルスルホナート、エチル 2-メルカプトプロピルスルホナート、等があげられる。中でもチオグリコール、2, 3-ジヒドロキシプロパンチオール、チオグリコール酸、 β -メルカプトプロピオン酸、 β -メルカプトプロピオン酸エチル、 β -メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルが、反応性の点から好ましく、 β -メルカプトプロピオン酸メチルが最も好ましい。

[0041] <炭素数8～200のポリエチレンオキシド含有有機化合物が複合した銅微粒子の合成>

本発明の効果を説明する一例として、本発明の銅微粒子焼結体に含有される炭素数8～200のポリエチレンオキシド含有有機化合物が複合した銅微

粒子の製造方法は、チオエーテル型有機化合物の存在下で、2価の銅イオン化合物を溶媒と混合する工程と、銅イオンを還元する工程とを有することを特徴とするものである。

[0042] 2価の銅イオン化合物としては、一般的に入手可能な銅化合物が利用可能であり、硫酸塩、硝酸塩、カルボン酸塩、炭酸塩、塩化物、アセチルアセトナート錯体等が利用できる。0価の銅微粒子との複合体を得る場合には2価の化合物から出発しても1価の化合物から製造してもよく、水分や結晶水を有していても差し支えない。具体的には、結晶水を除いて表現すれば、 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 、 CuCO_3 、 CuCl_2 、 Cu_2O 、 $\text{C}_5\text{H}_7\text{CuO}_2$ などが挙げられる。さらに、上記塩類を加熱したり、塩基性雰囲気曝したりすることにより得られる塩基性塩、たとえば $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 等は最も好適に用いることができる。これら塩基性塩は、反応系内で調製してもよいし、反応系外で別途調製したものを使用してもよい。また、アンモニアやアミン化合物を加えて錯体形成し、溶解度を確保してから還元を用いる一般的な方法も適用可能である。

[0043] これらの銅イオン化合物を、予めチオエーテル型有機化合物を溶解又は分散した媒体に溶解、または混合する。このとき用いることができる媒体としては、使用する有機化合物の構造にもよるが、水、エタノール、アセトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンおよびそれらの混合物が好適に用いられ、水、または、水とエタノールの混合物が特に好ましい。

[0044] チオエーテル型有機化合物の、各種媒体中における濃度としては、引き続き行なう還元反応の制御が容易になる点から、0.3～10質量%の範囲に調整することが好ましい。

[0045] 上記で調製した媒体中に、前記銅イオン化合物を、一括又は分割して添加し、混合する。溶解しにくい媒体を使用する場合には、予め少量の良溶媒に

溶解させておいてから、媒体中に添加する方法であっても良い。

[0046] 混合するチオエーテル型有機化合物と銅イオン化合物との使用割合としては、反応媒体中でのチオエーテル型有機化合物の保護能力に応じて適宜選択することが好ましいが、通常、銅イオン化合物 1 mmol あたりに、チオエーテル型有機化合物として 1 mmol ～ 30 mmol（分子量 2000 のポリマーを用いる場合、2 ～ 60 g 程度）の範囲で調製し、特に 15 ～ 30 mmol の範囲で用いることが好ましい。

[0047] 引き続き、銅イオンの還元を、各種還元剤を用いて行なう。還元剤としては、ヒドラジン化合物、ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、金属水素化物、ホスフィン酸塩類、アルデヒド類、エンジオール類、ヒドロキシケトン類など、氷冷温から 80℃ 以下の温度で銅の還元反応を進行させることができる化合物であることが、沈殿物形成の少ない複合体を与えるため、好適である。

[0048] 銅イオンの還元において、具体的にはヒドラジン水和物、非対称ジメチルヒドラジン、ヒドロキシルアミン水溶液、水素化ホウ素ナトリウムなどの強力な還元剤が好適である。これらは、銅化合物を 0 価まで還元する能力を有するので、2 価および 1 価の銅化合物を還元銅とし、有機化合物とナノ銅粒子との複合体を製造する場合に適している。

[0049] 還元反応に適する条件は、原料として用いる銅化合物、還元剤の種類、錯化の有無、媒体、チオエーテル型有機化合物の種類によって様々である。例えば、水系で酢酸銅（II）を水素化ホウ素ナトリウムで還元する場合には、氷冷程度の温度でも 0 価のナノ銅粒子が調製できる。一方、ヒドラジンを用いる場合には、室温では反応は遅く、60℃ 程度に加熱してはじめて円滑な還元反応が起こり、エチレングリコール／水系で酢酸銅を還元する場合には、60℃ で 2 時間程度の反応時間を要する。このようにして還元反応が終了すると、有機化合物と銅微粒子との複合体を含む反応混合物が得られる。

[0050] <銅微粒子ペースト>

本発明における銅微粒子焼結体は、銅微粒子の粉末をそのまま焼成して作

製することも可能であるが、銅微粒子の分散性、被着物である半導体装置部品との濡れ性の点から、任意の溶媒と混合し、ペーストとして使用することが好ましい。銅微粒子の濃度は高いほど接合密度が向上し、ボイド等の発生を抑制することができるが、塗布、印刷方式に見合った粘度範囲で最大の銅微粒子濃度となるように調節することができ、50～95%程度の濃度とすることが被着物への供給がし易い点で好適である。

[0051] <溶媒>

本発明における銅微粒子のペースト化に用いることができる溶媒としては、水以外に有機溶媒を用いることも可能である。極性有機溶媒としては、アルコール類（例えば、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコールや2-エチルヘキシルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコールなどの一級アルコール型や、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオールなどの二級アルコール型や、プロパントリオール、ブタントリオール、ペンタントリオール、ヘキサントリオール、ヘプタントリオールなどの三級アルコール型、プロパンテトラオール、ブタンテトラオール、ペンタンテトラオール、ヘキサンテトラオール、ヘプタンテトラオールなどの4級アルコール型、ペンタンペンタオール、ヘキサンペンタオールなどの5級アルコール型のものが挙げられる。また、ベンゼントリオール、ビフェニルペンタオール、ベンゼンペンタオール、シクロヘキサンヘキサオールなどの環状型の構造を有するアルコール化合物を用いることも可能である。それ以外にもクエン酸、アスコルビン酸等のアルコール基を有する化合物を用いてもよい）やアルデヒド類（例えば、アセトアルデヒド等）、エーテル構造を含むアルコール誘導体（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシブタノール、プロピレングリコール-n-プロピルエーテル、プロピレングリコール-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリ

コールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコール-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル、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-*n*-ブチルエーテル、分子量200~400までのポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等)を用いることができる。

[0052] また、エステル系溶媒(例えば、シクロヘキサノールアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールメチル-*n*-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アセテート、1,4-ブタンジオールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,6-ヘキサジオールジアセテート、環状構造を持つクラウンエーテル類等)を用いることも可能である。

[0053] また、ラクタム構造含有溶媒(例えば、 β -ラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 σ -ラクタム、*N*-メチル-2-ピロリドン、ピログルタミン酸、ピラセタム、ペニシリンなどの β -ラクタム系化合物等)を用いることも可能である。

[0054] 非極性有機溶媒(例えば、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、キシレン、ベンゼン等)を用いることも可能である。

なかでも、分解・揮発時の熱還元作用の観点から、沸点150℃以上のアルコール系溶媒、沸点150℃以上のエーテル系溶媒を用いることが好ましい。

なかでも、より好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオールなどの二級アルコール型の沸点150℃以上のアルコール系溶媒、沸点150℃以上のエーテル系溶媒が好ましい。

なかでも、さらに好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコー

ル、分子量200～400までのポリエチレングリコールが好ましい。

[0055] 溶媒の使用量は金属に対し5～50%の範囲であれば使用可能であり、5～15%の範囲であることがより好ましい。

[0056] <接合>

上記銅微粒子ペーストを、表面に金めっきを施した銅－65モリブデン基材（縦21mm×横37mm×厚さ3mm）に塗布し、接合面に金蒸着を施した白金抵抗体の付いたシリコンチップ（5mm角×厚さ0.3mm）をマウントした後、そのまま、あるいは僅かに加圧しながら銅微粒子が融着する温度まで加熱することで接合試験片を作製することができる。このとき、水素を含むフォーミングガス下、窒素雰囲気下又はギ酸を通過させて含ませたギ酸含有窒素の雰囲気下で行うこともできる。また、被接合物の大きさ、上記溶媒の種類により温度プロファイルを変えて融着をより進行させることもできる。

[0057] 本発明において、接合すべき部材（被接合物）としては、金属（合金、金属間化合物も含む。）のほか、セラミック（シリコン、シリコンカーバイド、窒化ガリウムも含む）、プラスチック、これらの複合材料等を大きさ、厚みに関わらず例示できるが、本発明では特に金属（合金、金属どうしの接合も含む。）とシリコン、及び、シリコンカーバイドが好ましい。また、部材の形状等も、これらの粉末又はペーストが部材間に適切に配置できる限り、特に限定されない。

[0058] <冷熱衝撃試験による接合部位の信頼性評価>

JIS C 60068-2-14「温度変化試験方法」に記載の方法に準拠して、気相冷熱衝撃装置（エスペック社製、TSD-100）を用いて、上記の接合試験片を低温雰囲気槽（-40℃）と高温雰囲気槽（200℃）に交互に5分間ずつ1000回繰り返すことで、接合部位の信頼性を評価した。クラック、剥離の有無は接合試験片を100サイクル、300サイクル、600サイクル、1000サイクル毎に取り出し、シリコンチップ上に描画された白金抵抗体に電圧を印加することで下記式により熱抵抗の増加を測

定することで評価した。

$$[0059] \text{熱抵抗 } R_{th} (\text{℃}/\text{W}) = (T_1 (\text{℃}) - T_2 (\text{℃})) / P (\text{W})$$

T_1 = 電圧無印加時のチップ上面中央の温度

T_2 = 電圧印加時のチップ上面中央の温度

P = 印加電圧 (V) × 測定電流 (A)

[0060] <銅微粒子焼結体のビッカース硬さ>

上記接合試験片を信頼性試験用サンプルとは別に作製し、クロスセクションポリッシャー研磨により接合断面を露出させ、得られた銅微粒子焼結体断面をインデンテーション法により測定することでビッカース硬さを評価した。25℃でのビッカース硬さはダイナミック超微小硬度計（島津製作所：DUH-W201）、高温でのビッカース硬さは微小荷重試験機（鷺宮製作所：LMH207-20）を用いて下記の押し込み条件で測定した。

使用圧子：ダイヤモンド型三角錘（頂角117°）

最大荷重：1 N

荷重速度：70.6 mN/s

最大荷重保持時間：15 s

試験温度：25℃、150℃

[0061] ビッカース硬さは三角錘圧子が試料に侵入した深さ h から以下の式を用いて算出した。三角錘圧子によって導入される圧痕形状は相似形であり、圧子が侵入した深さ h と投影面積 A は比例する。頂角117°の圧子を用いた場合、深さと投影面積の関係は以下の式に従う。

$$A (\text{投影面積}) = 4.9 \times h (\text{深さ})^2$$

上記で算出した A (投影面積) から以下の式によりビッカース硬さを求めた。

$$HV (\text{ビッカース硬さ}) = 0.102 \times F [\text{N}] (\text{試験力}) / A [\text{mm}^2] (\text{投影面積})$$

詳細な算出方法は Handbook of Micro/nano Tribology (Second Edition) Edited by

Bharat Bhushan, CRC Press (ISBN 0-8493-8402-8) に説明されているため、ここでの説明は省略する。また、ビッカース硬さは10点の平均値を使用した。

[0062] <ビッカース硬さの低下率>

上記の手法で測定したビッカース硬さを用いて、下記式からビッカース硬さの低下率を求めた。

ビッカース硬さ低下率 (%)

$$= 150^{\circ}\text{Cビッカース硬さ (HVb)} / 25^{\circ}\text{Cビッカース硬さ (HV a)} \times 100$$

実施例

[0063] 以下、本発明を実施例により説明する。特に断りのない限り「%」は質量基準である。

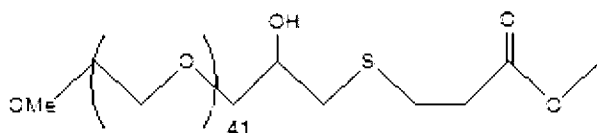
<合成例1>

(ポリエチレンオキシド含有有機化合物 (A-1) (チオエーテル型有機化合物) が複合した銅微粒子 (B-1) の合成、及び、銅微粒子水分散体 (C-1)、銅微粒子ペースト (D-1) の調製)

ポリエチレンオキシド含有有機化合物が複合した銅微粒子の合成例として、特許第4784847号公報、特開2013-60637号公報又は特許第5077728号公報に記載の方法で合成することができる。

酢酸銅 (I) 一水和物 (和光純薬工業株式会社製) (30.0 g、0.15 mol)、メチル 3- (3- (メトキシ (ポリエトキシ) エトキシ) -2-ヒドロキシプロピルスルファニル) プロピオナート [ポリエチレングリコールメチルグリシジルエーテル (下記式で表されるチオエーテル型有機化合物 (分子量1984)) (4.5 g)

[0064] [化2]



[0065] と、エチレングリコール（100 mL）からなる混合物に、窒素を50 mL／分の流量で吹き込みながら加熱し、125℃で2時間通気攪拌して脱気した。この混合物を室温に戻し、ヒドラジン水和物（15.0 g）を水7 mLで希釈した溶液を、シリンジポンプを用いてゆっくり滴下した。約1／4量を2時間かけてゆっくり滴下し、ここで一旦滴下を停止し、2時間攪拌して発泡が沈静化するのを確認した後、残量を更に1時間かけて滴下した。得られた褐色の溶液を60℃に昇温して、さらに2時間攪拌し、還元反応を終結させ、粒径が52 nmの銅微粒子分散体を得た。つづいて、この銅微粒子分散体をダイセン・メンブレン・システムズ社製の中空糸型限外濾過膜モジュール（H I T－1－F U S 1 5 8 2、145 cm²、分画分子量15万）中に循環させ、滲出する濾液と同量の、1 L／minの流量の窒素を用いて脱酸素処理を行った蒸留水を加えながら、限外濾過モジュールからの濾液の電気伝導率が100 μS／cm以下となるまで循環させて精製した。脱酸素を行った蒸留水の供給を止め、そのまま限外濾過法により濃縮することで、28.5 gのポリエチレンオキシド含有有機物（A－1）で被覆された銅微粒子水分散体（C－1）を得た。水分散体（C－1）の不揮発分含量は16%、不揮発分中の金属含量は96.5%であった。

[0066] 上記の水分散体（C－1）28.5 gを100 mL三口フラスコに封入し、ウォーターバスを用いて40℃に加温を行いながら、減圧下、窒素を5 mL／minの流速で流すことで、水を完全に除去し、銅ナノ粒子複合体乾燥粉末4.5 gを得た。次に得られた乾燥粉末にアルゴンガス置換したグローブバッグ内で、30分間窒素バブリングしたエチレングリコールを0.49 g添加した後、乳鉢で10分間混合することで不揮発分90%の銅微粒子ペースト（D－1）を得た。

[0067] <合成例2>

（高分子分散剤であるポリビニルピロリドン（A－2）を用いた銅微粒子（B－2）の合成、及び、銅微粒子水分散体（C－2）、銅微粒子ペースト（D－2）の調製）

水酸化銅 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) (和光純薬株式会社製) 7.3 g を濃度 0.5 mol/L のアンモニア水 362 mL に窒素を 50 mL/分の流量で吹き込みながら溶解させ、さらに 0.5 mol/L の酢酸アンモニウムを添加して pH を 10 に調整し、銅アンミン錯体を含む溶液とした。一方で、ヒドラジン 2.9 g 及びポリビニルピロリドン 3.6 g (和光純薬株式会社、分子量 10,000) を蒸留水 725 mL に攪拌溶解させ、ヒドラジン水溶液を作製した。上記、銅アンミン錯体を含む溶液にヒドラジン水溶液を滴下し、よく攪拌しながら反応させ、粒径約 85 nm の銅微粒子 (B-2) が水溶液中に分散した銅微粒子分散体を得た。

つづいて、この銅微粒子分散体をダイセン・メンブレン・システムズ社製の中空糸型限外濾過膜モジュール (HIT-1-FUS1582、145 cm²、分画分子量 15 万) 中に循環させ、滲出する濾液と同量の、1 L/min の流量の窒素を用いて脱酸素処理を行った蒸留水を加えながら、限外濾過モジュールからの濾液の電気伝導率が 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまで循環させて精製した。脱酸素を行った蒸留水の供給を止め、そのまま限外濾過法により濃縮することで、ポリビニルピロリドン (A-2) で被覆された銅微粒子水分散体 (C-2) 14.9 g を得た。水分散体 (C-2) の不揮発分含量は 30.1%、不揮発分中の金属含量は 94.6% であった。

[0068] 上記の水分散体 (C-2) を用いる以外は上記合成例 1 と同様の手法により乾燥、及び、ペースト化を行ない、不揮発分 90% の銅微粒子ペースト (D-2) を得た。。

[0069] <合成例 3>

(低分子分散剤であるオクチルアミン (A-3) を用いた銅微粒子 (B-3) の合成、及び、銅微粒子分散体 (C-3)、銅微粒子ペースト (D-3) の調製)

1 L のガラスフラスコに酢酸銅一水和物 (和光純薬工業株式会社製) 15.7 g とオクチルアミン (和光純薬株式会社製) 101.6 g とを窒素を 50 mL/分の流量で吹き込みながら仕込み、40℃で 10 分間攪拌混合した

。次に、前記ガラスフラスコを30℃の恒温水槽に入れ、これに溶解させたジメチルアミンボラン溶液を液温が40℃付近となるようにし、0.5時間かけて添加して還元処理を行い、金属核の形成及びその成長を終了させ、オクチルアミン（A-3）で被覆された粒径約5nmの銅微粒子（B-3）を得た。上記還元処理後の溶液にアセトン200gを添加し、しばらく放置した後、ろ過により銅及び有機物からなる沈殿物を0.1μmの孔径を有するメンブレンフィルターで分離回収した。回収物にトルエンを添加し、再分散させた後、再度メンブレンフィルターでろ過した。続いてトルエンを減圧除去した後、テトラデカン溶媒を添加し、オクチルアミン（A-3）で被覆された銅微粒子分散体（C-3）24.0gを得た。分散体（C-3）の不揮発分含量は40%、不揮発分中の金属含量は91.2%であった。

上記の分散体（C-3）を用いる以外は上記合成例1と同様の手法により乾燥、及び、ペースト化を行い、不揮発分90%の銅微粒子ペースト（D-3）を得た。

[0070] <試験例1>

（ポリエチレンオキシド含有有機化合物（A-1）（チオエーテル型有機化合物）が複合した銅微粒子ペースト（D-1）を用いた接合試験片の作製）

上記銅微粒子ペースト（D-1）を表面に金めっきを行なった銅-65モリブデン基材（縦21mm×横37mm×厚さ3mm）に厚さ50μmのマスクを用いてスキージ塗布し、接合面に金蒸着をおこなった白金抵抗体の付いたシリコンチップ（5mm角×厚さ0.3mm）をマウントし、120℃で5分間仮焼成を行った後、200℃（実施例1）、250℃（実施例2）、300℃（実施例3）、350℃（実施例4）でそれぞれ10分間、窒素雰囲気下で焼成することで接合試験片を得た。なお、昇温速度は全て43℃/分で行なった。

[0071] <試験例2>

（高分子分散剤であるポリビニルピロリドン（A-2）が複合化した銅微粒子ペースト（D-2）を用いた接合試験片の作製）

上記銅微粒子ペースト（D-2）を用いる以外は試験例1と同様の手法により200℃（実施例5）、250℃（実施例6）、300℃（実施例7）、350℃（実施例8）でそれぞれ焼成することで接合試験片を得た。

[0072] <試験例3>

（低分子分散剤であるオクチルアミン（A-3）が複合化した銅微粒子ペースト（D-3）を用いた接合試験片の作製）

上記銅微粒子ペースト（D-3）を用いる以外は試験例1と同様の手法により200℃（実施例9）、250℃（実施例10）、300℃（実施例11）、350℃（実施例12）でそれぞれ焼成することで接合試験片を得た。

[0073] <比較試験例1>

（ポリエチレンオキシド含有有機化合物（A-1）（チオエーテル型有機化合物）が複合した銅微粒子ペースト（D-1）を用いた比較接合試験片の作製）

上記銅微粒子ペースト（D-1）を用いて、焼成温度を150℃（比較例1）、400℃（比較例2）とする以外は上記試験例1と同様の手法により比較接合試験片を作製した。

[0074] <比較試験例2>

（高分子分散剤であるポリビニルピロリドン（A-2）が複合化した銅微粒子ペースト（D-2）を用いた比較接合試験片の作製）

上記銅微粒子ペースト（D-1）を用いて、焼成温度を150℃（比較例3）、400℃（比較例4）とする以外は上記試験例1と同様の手法により比較接合試験片を作製した。

[0075] <比較試験例3>

（低分子分散剤であるオクチルアミン（A-3）が複合化した銅微粒子ペースト（D-3）を用いた比較接合試験片の作製）

上記銅微粒子ペースト（D-1）を用いて、焼成温度を150℃（比較例5）、400℃（比較例6）とする以外は上記試験例1と同様の手法により

比較接合試験片を作製した。

[0076] <評価>

上記、実施例 1 ～ 12、及び、比較例 1 ～ 6 で作製した接合試験片のビッカース硬さ、冷熱衝撃試験による信頼性の評価結果を下記表に示す。

評価の結果、表面被覆有機物の種類に関わらず、150℃でのビッカース硬さが25℃でのビッカース硬さの5～20%の範囲にある銅微粒子焼結体は1000サイクル後も熱抵抗の増加は見られず、良好な信頼性を示した。一方で、ビッカース硬さの低下率が5%未満の比較例 1、3、5 の試験片は低温焼結のため、そもそも融着が十分に進行しておらず、粒子界面でクラック等が発生したと考えられる。また、ビッカース硬さの低下率が20%を超えている比較例 2、4、6 の試験片は粒子界面の融着が進みすぎたため、応力の緩和効果が弱く接合部材内にクラックが発生したために熱抵抗が増加したと考えられる。

[0077] 本発明の銅微粒子焼結体を半導体装置部品の接合部位に用いることで、今後、高温動作、大電流密度化が進むMOSFETやIGBTなどの半導体チップと銅又は銅合金基板との熱膨張係数差によって生じる応力を緩和する、高い信頼性を持つ接合が可能となる。

[0078] [表1]

	焼成温度(℃)	25℃ビッカース硬さ HV _a	150℃ビッカース硬さ HV _b	ビッカース硬さ低下率 HV _b /HV _a × 100 (%)	冷熱衝撃試験後熱抵抗(W/℃)					信頼性
					0 サイクル	100 サイクル	300 サイクル	600 サイクル	1000 サイクル	
実施例 1	200	82	6	7.3	0.71	0.72	0.72	0.73	0.74	○
実施例 2	250	103	8	7.8	0.72	0.73	0.74	0.75	0.76	○
実施例 3	300	115	11	8.6	0.71	0.72	0.72	0.73	0.74	○
実施例 4	350	161	17	9.8	0.72	0.73	0.73	0.74	0.75	○
実施例 5	200	78	5	7.7	0.71	0.72	0.73	0.75	0.75	○
実施例 6	250	81	7	8.6	0.71	0.72	0.74	0.74	0.75	○
実施例 7	300	91	10	11.0	0.72	0.75	0.77	0.79	0.81	○
実施例 8	350	121	18	14.9	0.71	0.74	0.75	0.78	0.82	○
実施例 9	200	78	5	6.4	0.73	0.75	0.76	0.79	0.81	○
実施例 10	250	89	8	9.0	0.7	0.71	0.71	0.72	0.74	○
実施例 11	300	104	12	11.5	0.72	0.74	0.77	0.8	0.82	○
実施例 12	350	132	22	16.7	0.72	0.76	0.79	0.82	0.84	○
比較例 1	150	56	2	3.6	0.77	0.87	0.91	1.02	1.32	×
比較例 2	400	198	47	23.7	0.71	0.8	0.88	0.97	1.22	×
比較例 3	150	60	2	3.3	0.82	1.01	1.13	1.22	1.43	×
比較例 4	400	167	49	29.3	0.67	0.83	0.94	1.08	1.23	×
比較例 5	150	86	2	2.3	0.78	0.91	1.14	1.45	1.81	×
比較例 6	400	174	43	24.7	0.68	0.76	0.9	1.02	1.37	×

請求の範囲

- [請求項1] 半導体装置部品接合用の銅微粒子焼結体であって、
銅微粒子焼結体の150℃でのビッカース硬さをHv bとし、
同銅微粒子焼結体の25℃でのビッカース硬さをHv aとしたとき、
 $(Hv b / Hv a) \times 100$ の値が、5%以上20%以下であることを
特徴とする半導体装置部品接合用の銅微粒子焼結体。
- [請求項2] 半導体装置部品接合用の銅微粒子焼結体であって、
銅微粒子焼結体の150℃でのビッカース硬さをHv bとし、
同銅微粒子焼結体の25℃でのビッカース硬さをHv aとしたとき、
 $(Hv b / Hv a) \times 100$ の値が、7%以上10%以下であることを
特徴とする半導体装置部品接合用の銅微粒子焼結体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/040673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C22C1/04 (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. C22C1/04

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.
Y	JP 2015-004122 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 08 January 2015, claims, paragraph [0046] (Family: none)	1-2
Y	JP 2013-084657 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 09 May 2013, claims, paragraph [0019] (Family: none)	1-2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
19.12.2018

Date of mailing of the international search report
08.01.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C1/04 (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. C22C1/04

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
Y	JP 2015-004122 A (株式会社豊田中央研究所) 2015.01.08, 特許請求の範囲、第 0046 段落 (ファミリーなし)	1-2
Y	JP 2013-084657 A (日産自動車株式会社) 2013.05.09, 特許請求の範囲、第 0019 段落 (ファミリーなし)	1-2

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
「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
「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

国際調査を完了した日

19.12.2018

国際調査報告の発送日

08.01.2019

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)

米田 健志

4 E

8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3425