

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-111975

(P2017-111975A)

(43) 公開日 平成29年6月22日(2017.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01B 1/22 (2006.01)	H01B 1/22	A 4K017
H05K 3/32 (2006.01)	H05K 3/32	Z 4K018
B22F 1/00 (2006.01)	B22F 1/00	K 5E319
B22F 9/00 (2006.01)	B22F 9/00	B 5G301
B22F 7/08 (2006.01)	B22F 7/08	E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-245434 (P2015-245434)
 (22) 出願日 平成27年12月16日 (2015.12.16)

(71) 出願人 00006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100175802
 弁理士 寺本 光生
 (74) 代理人 100149548
 弁理士 松沼 泰史
 (74) 代理人 100142424
 弁理士 細川 文広
 (74) 代理人 100140774
 弁理士 大浪 一徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接合材及び接合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】酸化被膜が形成されている銅基板に対して、高いシェア強度を有する接合層を、長期間保存しても安定して形成することが可能な接合材、および接合体の製造方法を提供する。

【解決手段】一次粒子の粒度分布が、粒径20~70nmの範囲内の第1ピークと、粒径200~500nmの範囲内の第2ピークとを有する銀粉と、炭素数が6~10であり、かつ分子量が101.19~157.30の範囲内にあるアルキルアミンと、還元性有機溶剤とを含むことを特徴とする接合材。接合体の製造方法は、この接合材を用いて接合層を形成する。

【選択図】 図3

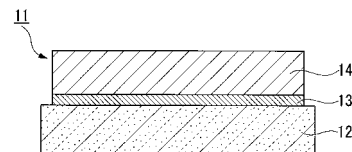


図3

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

一次粒子の粒度分布が、粒径 20 ~ 70 nm の範囲内の第 1 ピークと、粒径 200 ~ 500 nm の範囲内の第 2 ピークとを有する銀粉と、炭素数が 6 ~ 10 であり、かつ分子量が 101.19 ~ 157.30 の範囲内にあるアルキルアミンと、還元性有機溶剤とを含むことを特徴とする接合材。

【請求項 2】

前記銀粉の含有量が 70 ~ 90 質量% の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 に記載の接合材。

【請求項 3】

前記銀粉が、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含み、該二次粒子の粒径が 10 μm 以下であることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の接合材。

【請求項 4】

前記アルキルアミンの含有量 A と前記還元性有機溶剤の含有量 B との質量比 A / B が 0.1 以上 1.9 以下の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の接合材。

【請求項 5】

銅基板と電子部品とが接合層を介して接合されている接合体の製造方法であって、請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の接合材を用いて前記接合層を形成する接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、接合材及び接合体の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

回路基板に半導体チップや LED 素子などの電子部品を実装する方法として、接合材を用いる方法が知られている。接合材としては、銀粉などの金属粒子を溶剤に分散させたペースト状の接合材が知られている。この接合材は、一方の部品の表面に接合材を塗布し、塗布面に他方の部品を接触させ、この状態で加熱して、接合材の金属粒子を焼結させて接合層を形成させることによって部品を接合する。接合材としては、高いシヤ強度（接合強度）で接合できるものが望まれている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、シヤ強度を確保しつつ、かつシヤ強度のムラを低減させる、接合材として、平均一次粒径 0.5 ~ 3.0 μm のサブミクロンサイズの金属粒子、平均一次粒径 1 ~ 200 nm のナノサイズの金属粒子、及び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、ナノ粒子単独であっても高いシヤ強度を確保できる接合材として、平均粒径 100 nm 以下で表面に炭素数 6 ~ 8 の有機物が被覆した金属ナノ粒子と、前記金属ナノ粒子による粉末に対して 5 ~ 20 質量% の極性溶剤と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】 特開 2011 - 80147 号公報

【特許文献 2】 国際公開第 2011 / 007402 号

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

10

20

30

40

50

【0006】

ところで、回路基板としては、導電材料に銅もしくは銅合金を用いた銅基板が広く利用されている。銅は酸化しやすいため、銅基板の表面には、通常、酸化被膜が形成されている。銅基板と接合層との間に酸化被膜が介在していると、シエア強度が低下するという問題がある。しかしながら、銅は、銀よりも酸化しやすいため、従来の銀粉を含む接合材を用いて接合層を形成することでは、銅基板の表面に形成されている酸化被膜を除去することは難しい。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、酸化被膜が形成されている銅基板に対して、高いシエア強度を有する接合層を、長期間保存しても安定して形成することが可能な接合材、および接合体の製造方法を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

発明者らは、一次粒子の粒度分布が、粒径20～70nmの範囲内の第1ピークと、粒径200～500nmの範囲内の第2ピークとを有する銀粉を、炭素数が6～10であり、かつ分子量が101.19～157.30の範囲内にあるアルキルアミンと、還元性有機溶剤とを含む接合材を用いることによって、酸化被膜が形成されている銅基板に対してもシエア強度が高い接合層を形成することが可能となることを見出した。

【0009】

上記の接合材を用いることによってシエア強度が高い接合層を形成することが可能となる理由としては、銀粉の一次粒子が特定の粒度分布を有することによって、得られる接合層（焼結体）が、ポイド（気泡）が少なく、緻密になるためであると考えられる。また、酸化被膜が形成されている銅基板に対してもシエア強度が高い接合層を形成することが可能となる理由としては、接合材中の還元性有機溶剤が銅基板の酸化被膜を還元して除去するためであると考えられる。さらに、高いシエア強度を有する接合層を、長期間保存しても安定して形成することが可能となる理由としては、アルキルアミンが銀粉の表面に付着することによって、銀粉同士の凝集が抑制されるためであると考えられる。

20

【0010】

従って、上記課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

[1] 一次粒子の粒度分布が、粒径20～70nmの範囲内の第1ピークと、粒径200～500nmの範囲内の第2ピークとを有する銀粉と、

30

炭素数が6～10であり、かつ分子量が101.19～157.30の範囲内にあるアルキルアミンと、

還元性有機溶剤とを含むことを特徴とする接合材。

【0011】

[2] 前記銀粉の含有量が70～90質量%の範囲にあることを特徴とする、前項1に記載の接合材。

【0012】

[3] 前記銀粉が、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含み、該二次粒子の粒径が10μm以下であることを特徴とする、前項1または前項2に記載の接合材。

40

【0013】

[4] 前記アルキルアミンの含有量Aと前記還元性有機溶剤の含有量Bとの質量比A/Bが0.1以上1.9以下の範囲にあることを特徴とする、前項1から前項3のいずれか一項に記載の接合材。

【0014】

[5] 銅基板と電子部品とが接合層を介して接合されている接合体の製造方法であって、前項1から前項4のいずれか一項に記載の接合材を用いて前記接合層を形成する接合体の製造方法。

【発明の効果】

【0015】

50

本発明によれば、酸化被膜が形成されている銅基板に対して、高いシヤ強度を有する接合層を、長期間保存しても安定して形成することが可能な接合材、および接合体の製造方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明を適用した実施形態である接合材の製造方法を説明するための図である。

【図2】本発明を適用した実施形態である接合材の製造方法を説明するための図である。

【図3】本発明を適用した実施形態である接合体の模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

<接合材>

まず、本発明を適用した一実施形態である接合材の構成について説明する。本実施形態の接合材は、銀粉と溶剤とからなる。溶剤としては、アルキルアミンと還元性有機溶剤とを使用する。本実施形態の接合材は、加熱処理することにより接合層を形成し、隣接する2つ以上の被接合物を接合することができる。本実施形態の接合材は、従来の加熱温度よりも低温の加熱処理であっても被接合物を接合することができるため、熱に弱い材料等を接合することができる。

【0018】

銀粉は、純銀及び銀を主成分とする銀合金（銀の含有量が99質量%以上）で構成されたものとされている。

銀粉の形状としては、特に限定されないが、具体的には、例えば、球状、棒状、鱗片状等が挙げられる。

粒径は、走査型電子顕微鏡で一次粒子を1000個以上観察し、画像処理ソフト「ImageJ（アメリカ国立衛生研究所開発）」を用い、SEM像を二値化処理し、粒子と粒子以外の境界を決定した後、各粒子に関し、ピクセル数から面積を算出し、これを真円換算することにより各粒子の一次粒径を求めた。粒径の個数が最も多い上位2つの値を算出し、このうち小さいものを第1ピークの粒径と定義し、大きいものを第2ピークの粒径と定義した。

【0019】

銀粉は、所定の範囲の粒度分布を有する。銀粉の一次粒子の粒度分布としては、具体的には、例えば、粒径20~70nm、好ましくは30~50nmの範囲内に第1ピークを有し、粒径200~500nm、好ましくは300~400nmの範囲内に第2ピークを有する。

【0020】

第1ピークが20nm以上であることにより、加熱処理の際に、接合を維持するのに十分な厚さの接合層を形成することができる。第1ピークが70nm以下であることにより、接合層内の銀の充填度を高くすることができる。

【0021】

また、第2ピークが200nm以上であることにより、加熱処理の際に、接合を維持するのに十分な厚さの接合層を形成することができる。第2ピークが500nm以下であることにより、接合層内の銀の充填度を高くすることができる。

【0022】

また、一次粒子の粒度分布が上記範囲に含まれることにより、被接合物の表面に接合材を塗布した後に、接合材内部の銀粉の充填度を高くすることができる。そのため、加熱処理した際に、接合層の内部で銀粉を均一かつ十分に焼結させることができる。その結果、接合層内の銀の充填度が高くなり、接合層のシヤ強度が向上する。

【0023】

なお、一次粒子の粒度分布の測定は、例えば、銀粉を市販の走査型電子顕微鏡（SEM、例えば、日立ハイテクノロジーズ社製「S-4300SE」等）により観察し、銀粒子1000個以上の粒径を測定することにより行うことができる。ここで、粒径の個数が最

10

20

30

40

50

も多い上位2つの値を算出し、このうち小さいものを第1ピークの粒径と定義し、大きいものを第2ピークの粒径と定義した。

【0024】

銀粉の一次粒子は二次粒子（凝集粒子）を形成していてもよい。二次粒子の粒径は10 μm以下であることが好ましい。二次粒子の粒径が上記の範囲にあることにより、接合材内部の銀粉の充填度をさらに高くすることができる。その結果、接合層内の銀の充填度が高くなり、接合層を形成したときに、ポイド（気泡）の発生が抑制され、さらに接合層のシヤ強度が向上する。

【0025】

なお、二次粒子の粒径は、例えば、グラインドゲージを用いて評価することができる（JIS K 5600-2-5）。これにより、結合材に含まれている二次粒子の粒径の上限値を求めることができる。

10

【0026】

銀粉の表面は、主に炭素数4以下の有機分子等の有機物で被覆されていることが好ましい。銀粉を被覆する有機物としては、具体的には、例えば、150で50質量%以上分解するものが好ましく、150で75質量%以上分解するものがより好ましい。

【0027】

銀粉を被覆する有機物が150で50質量%以上分解するものであることにより、銀粉が焼結しやすくなり、接合層のシヤ強度が向上する。

【0028】

なお、銀粉を被覆する有機物の分解率の測定は、例えば、銀粉を大気中において所定の温度で所定の時間保持した後に、加熱前に対する加熱後の質量減少量を測定することにより行うことができる。

20

【0029】

銀粉は、加熱することによりガスが発生するものであることが好ましい。具体的には、例えば、粉末状態の銀粉を100で加熱した際に、ガス状の二酸化炭素、アセトンの蒸発物、及び水の蒸発物等が発生することが好ましい。

【0030】

上記ガスは、銀粉の表面に吸着した有機分子に由来するものであり、低分子量であるほど加熱により銀粉表面から分離、離脱しやすい。よって、上記ガスを発生する銀粉は、焼結しやすくなり、接合層のシヤ強度が向上する。

30

【0031】

なお、銀粉を加熱した際に発生するガスの特定は、例えば、市販の熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計（熱分解GC/MS、銀粉を導入する部分に熱分解装置を設置したGC/MS、例えばフロンティアラボ社製「PY-3030」、日本電子社製「JMS-T100GCV」等）を用いてガスを分析することにより行うことができる。

【0032】

本実施形態の接合材では、溶剤として、アルキルアミンと還元性有機溶剤とを組み合わせ使用する。

【0033】

アルキルアミンは、銀粒子の表面を被覆して、還元性有機溶剤によって銀粒子が過剰に還元されるのを防止する保護作用を有する。アルキルアミンの炭素数（アルキルアミンのアルキル基の炭素数）が6未満の場合には保護作用が低くなる。一方、アルキルアミンの炭素数が10を超えると、銀粉の保護作用が強くなりすぎて、加熱処理時に銀粒子の焼結が進行しにくくなり、接合体の接合層が脆弱になるおそれがある。

40

このため、本実施形態の接合材において用いるアルキルアミンは、炭素数が6～10であり、かつ分子量が101.19～157.30の範囲内としている。炭素数が6～10のアルキルアミンは、加熱により銀粉から脱離しやすい。このため、本実施形態の接合材を用いて作製した接合体の接合層には、アルキルアミンの脱離によるポイド（気泡）が発生しにくい。

50

【0034】

還元性有機溶剤は、銅基板の酸化被膜を還元して除去する作用を有する。還元性有機溶剤の例としては、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、テルピネオール、オクタジオール、ブチルカルビトールが挙げられる。

【0035】

本実施形態の接合材は、上述した銀粉と、溶剤とを混合して形成されるため、ペースト状である。そのため、被接合物の表面に塗布することができる。

【0036】

接合材中に含まれる銀粉の量は、ペースト状を維持できる比率であれば、特に限定されない。具体的には、銀粉の含有量は、接合材全体に対して70～90質量%の範囲にあることが好ましい。接合材中の銀粉の含有量が下限値未満であると、強度の高い膜を得ることが難しくなることがある。一方、上限値を超えると、被接合物の表面に塗布したと塗布膜に割れが生じやすくなる。

10

【0037】

溶剤であるアルキルアミンと還元性有機溶剤の含有量は、接合材全体に対して10～30質量%の範囲にあることが好ましい。アルキルアミンの含有量Aと還元性有機溶剤の含有量Bとの質量比A/Bは、0.1以上19以下の範囲にあることが好ましい。

質量比A/Bが0.1未満であると、アルキルアミンの含有量が少なくなりすぎて、銀粒子が過剰に還元されて活性化して、凝集しやすくなるおそれがある。一方、質量比A/Bが19を超えると、還元性有機溶剤の含有量が少なくなり、銅基板の酸化被膜に対する還元能力が低下して、銅基板の表面にシエア強度の高い接合層を形成するのが困難となるおそれがある。

20

【0038】

次に、上述した接合材の製造方法について、図1, 2を参照して説明する。

まず、図1に示すように、銀塩水溶液1とカルボン酸塩水溶液2とを水3中に同時に滴下してカルボン酸銀スラリー4を調製する。

【0039】

ここで、カルボン酸銀スラリー4を調製する際は、各液1～4の温度を20～90の範囲内の所定温度に保持することが好ましい。各液1～4の温度を20以上の所定温度に保持することにより、カルボン酸銀が生成しやすくなり、銀粉の粒径を大きくすることができる。また、各液1～4の温度を90以下の所定温度に保持することにより、銀粉が粗大粒子となるのを防止することができる。

30

【0040】

また、水3中に銀塩水溶液1とカルボン酸塩水溶液2を同時に滴下している間、水3を撹拌していることが好ましい。

【0041】

銀塩水溶液1中の銀塩としては、具体的には、例えば、硝酸銀、塩素酸銀、リン酸銀、及びこれらの塩類からなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物が好ましい。

【0042】

カルボン酸塩水溶液2中のカルボン酸としては、グリコール酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、フマル酸、コハク酸、酒石酸、及びこれらの塩類からなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物が好ましい。

40

【0043】

水3としては、イオン交換水、蒸留水等が挙げられる。合成に悪影響を与えるおそれのあるイオンが含まれないことや、蒸留水と比べて製造コストが低いことからイオン交換水を用いることが特に好ましい。

【0044】

次に、図2に示すように、カルボン酸銀スラリー4に還元剤水溶液5を滴下した後に所定の熱処理を行って銀粉スラリーを調製する。

【0045】

50

ここで、所定の熱処理としては、具体的には、例えば、水中で、15 / 時間以下の昇温速度で20 ~ 90 の範囲内の所定温度（最高温度）まで昇温し、この最高温度に1 ~ 5 時間保持した後に、30分以下の時間をかけて30 以下まで降温する熱処理であってもよい。

【0046】

上記所定の熱処理において、昇温速度を15 / 時間以下とすることにより、銀粉が粗大粒子となるのを防止することができる。

【0047】

また、上記所定の熱処理において、最高温度を20 以上とすることにより、カルボン酸銀が還元されやすくなり、銀粉の粒径を大きくすることができる。また、最高温度を90 以下とすることにより、銀粉が粗大粒子となるのを防止することができる。

10

【0048】

また、上記所定の熱処理において、最高温度での保持時間を1時間以上とすることにより、カルボン酸銀が還元されやすくなり、銀粉の粒径を大きくすることができる。また、保持時間を5時間以下にすることにより、銀粉が粗大粒子となるのを防止することができる。

【0049】

また、上記所定の熱処理において、30 まで降温する時間を30分以下にすることにより、銀粉が粗大粒子となるのを防止することができる。

【0050】

銀粉スラリーを調製する際は、各液4, 5の温度を20 ~ 90 の範囲内の所定温度に保持することが好ましい。各液4, 5の温度を20 以上の所定温度に保持することにより、カルボン酸銀が還元されやすくなり、銀粉の粒径を大きくすることができる。また、各液4, 5の温度を90 以下の所定温度に保持することにより、銀粉が粗大粒子となるのを防止することができる。

20

【0051】

還元剤水溶液5中の還元剤としては、ヒドラジン、アスコルピン酸、シュウ酸、ギ酸、及びこれらの塩類からなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物が好ましい。

【0052】

次に、銀粉スラリーを乾燥して銀粉を得る。ここで、銀粉スラリーを乾燥する前に、銀粉スラリーを遠心分離機で銀粉スラリー中の液相を除去し、銀粉スラリーを脱水及び脱塩することが好ましい。

30

【0053】

銀粉スラリーの乾燥方法としては、特に限定されないが、具体的には、例えば、凍結乾燥法、減圧乾燥法、加熱乾燥法等が挙げられる。凍結乾燥法は、銀粉スラリーを密閉容器に入れて凍結し、密閉容器内を真空ポンプで減圧して被乾燥物の沸点を下げ、低い温度で被乾燥物の水分を昇華させて乾燥させる方法である。減圧乾燥法は、減圧して被乾燥物を乾燥させる方法である。加熱乾燥法は、加熱して被乾燥物を乾燥させる方法である。

【0054】

次に、生成した銀粉とアルキルアミンと還元性有機溶剤とを混合することで接合材を製造する。混合方法には特に限定なく、銀粉とアルキルアミンと非アミ還元性有機溶剤とを同時に混合する方法、銀粉とアルキルアミンを含む混合物と還元性有機溶剤とを混合する方法、銀粉と還元性有機溶剤を含む混合物とアルキルアミンとを混合する方法、アルキルアミンと還元性有機溶剤とを含む混合物と銀粉とを混合する方法のいずれの方法を用いてもよい。

40

【0055】

< 接合体 >

次に、本発明を適用した一実施形態である接合体の製造方法について、図3を参照して説明する。図3は、本実施形態の接合材を用いて製造した接合体11の一例の断面図である。図3に示すように、接合体11は、銅基板12と、銅基板の12の上に形成された接

50

合層 1 3 と、接合層 1 3 に接合されている電子部品 1 4 とからなる。

【0056】

銅基板 1 2 の例としては、表面に、銅もしくは銅合金からなる導電層を有する回路基板が挙げられる。回路基板の具体例としては、リジッド配線回路基板、フレキシブル配線回路基板などのプリント基板が挙げられる。電子部品 1 4 の例としては、半導体チップ、LED素子が挙げられる。

【0057】

接合層 1 3 は、上述した接合材を加熱して、銀粒子を焼結させることによって形成された層である。接合層 1 3 の厚さは、1 ~ 100 μm の範囲にあることが好ましい。接合層 1 3 の厚さが上記の範囲にあると、高いシヤ強度で銅基板 1 2 と電子部品 1 4 とを接合

10

【0058】

接合体 1 1 は、例えば、銅基板 1 2 の表面に、接合材を塗布し、次いで、電子部品 1 4 を塗布した接合材の上に配置した後、接合材を加熱して接合層 1 3 とする方法によって製造することができる。加熱温度は、150 以上することが好ましく、180 以上250 以下の範囲とすることが特に好ましい。加熱時間としては、特に限定されないが、30分以上が好ましい。上記の方法によって得られる接合体 1 1 は、通常は20MPa以上のシヤ強度を有する接合層 1 3 を有する。また、200 以上で加熱した場合には、40MPa以上のシヤ強度を有する接合層 1 3 を形成することができる。

【0059】

以上、この発明の実施形態について図面を参照して詳述してきたが、具体的な構成はこの実施形態に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の設計等も含まれる。例えば、上述した接合体 1 1 では、銅基板 1 2 と電子部品 1 4 とが接合層 1 3 を介して接合されている例について説明したが、これに限定されるものではない。本発明の接合材は、例えば、銅板と銅板とを接合することに利用してもよい。

20

【実施例】

【0060】

以下、本発明の効果を実施例及び比較例を用いて詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0061】

< 銀粉の合成 >

(分類 I)

先ず、図 1 に示すように、50 に保持した1200gのイオン交換水(水3)に、50 に保持した900gの硝酸銀水溶液(銀塩水溶液1)と、50 に保持した600gのクエン酸ナトリウム水溶液(カルボン酸塩水溶液2)とを、5分かけて同時に滴下し、クエン酸銀スラリー(カルボン酸銀スラリー4)を調製した。

30

【0062】

なお、イオン交換水(水3)中に硝酸銀水溶液(銀塩水溶液1)とクエン酸ナトリウム水溶液(カルボン酸塩水溶液2)を同時に滴下している間、イオン交換水(水3)を攪拌し続けた。また、硝酸銀水溶液(銀塩水溶液1)中の硝酸銀の濃度は66質量%であり、クエン酸ナトリウム水溶液(カルボン酸塩水溶液2)中のクエン酸の濃度は56質量%であった。

40

【0063】

次いで、図 2 に示すように、50 に保持した上記クエン酸銀スラリー(カルボン酸銀スラリー4)に、50 に保持した300gのシュウ酸ナトリウム水溶液(還元剤水溶液5)を30分かけて滴下して混合スラリーを得た。このシュウ酸ナトリウム(還元剤水溶液5)中のシュウ酸の濃度は58質量%であった。

【0064】

次に、上記混合スラリーに所定の熱処理を行った。具体的には、上記混合スラリーを昇温速度10 / 時間で最高温度70 まで昇温し、70 (最高温度)に2時間保持した

50

後に、60分間かけて30℃まで温度を下げた。これにより銀粉スラリーを得た。上記銀粉スラリーを遠心分離機に入れて1000rpmの回転速度で10分間回転させた。これにより銀粉スラリー中の液相が除去され、脱水及び脱塩された銀粉スラリーを得た。

【0065】

この脱水及び脱塩された銀粉スラリーを凍結乾燥法により30時間乾燥することで、分類Ⅰの銀粉を得た。

【0066】

(分類ⅠⅠ)

各液の温度を80℃に保持しながら混合スラリーを調製したこと、及び熱処理の際の最高温度が80℃であること以外は、分類Ⅰと同様にして分類ⅠⅠの銀粉を得た。

10

【0067】

(分類ⅠⅠⅠ)

各液の温度を30℃に保持しながら混合スラリーを調製したこと、及び熱処理の際の昇温速度が0℃/時間、最高温度が30℃、保持時間が5時間であること以外は、分類Ⅰと同様にして分類ⅠⅠⅠの銀粉を得た。

【0068】

(分類ⅠⅤ)

各液の温度を15℃に保持しながら混合スラリーを調製したこと、及び熱処理の際の昇温速度が0℃/時間、最高温度が15℃、保持時間が5時間であること以外は、分類Ⅰと同様にして分類ⅠⅤの銀粉を得た。

20

【0069】

(分類Ⅴ)

熱処理の際の保持時間が8時間であること以外は、分類Ⅰと同様にして分類Ⅴの銀粉を得た。

【0070】

(分類ⅤⅠ)

分類ⅤⅠの銀粉として、市販の銀粉(三井金属工業社製、「SPQ03S」)を用意した。

【0071】

<銀粉の評価>

分類Ⅰ～ⅠⅤの銀粉の、一次粒子の粒度分布、銀粉を被覆する有機物の所定温度での分解率(有機物の分解率)、粉末状態の銀粉を加熱した際に、銀粉を被覆する有機物が発生するガスの種類(加熱発生ガス種)を測定した。

30

【0072】

銀粉の一次粒子の粒度分布の測定については、銀粉をSEM(日立ハイテクノロジーズ社製「S-4300SE」)で観察し、銀粒子1000個の粒径を測定することで行った。ここで、粒径の個数が最も多い上位2つの値を算出し、このうち小さいものを第1ピークの粒径と定義し、大きいものを第2ピークの粒径と定義した。第1ピークと第2ピークの粒径を表1に示す。

【0073】

有機物の分解率は、銀粉を大気中において150℃で30分間保持した後に、加熱前に対する加熱後の質量減少量を測定することにより得た。

40

【0074】

加熱発生ガス種は、熱分解GC/MS(フロンティアラボ社製「PY-3030」、日本電子社製「JMS-T100GCV」)を用いて発生したガスを分析することにより特定した。

【0075】

各測定の結果を下記表1に示す。なお、表1には、硝酸銀水溶液及びクエン酸アンモニウム水溶液を同時に滴下する時間、クエン酸銀スラリーにギ酸アンモニウム水溶液を滴下して得られた銀粉スラリーの昇温速度及び最高温度、各液の保持温度、還元剤水溶液の種

50

類も併せて記載した。また、表 1 の加熱発生ガス種のうち CO_2 はガス状の二酸化炭素であり、アセトン、水、エタジオール、酢酸、ピロールはこれらの蒸発物である。

【 0 0 7 6 】

【表 1】

分類	銀粉										有機物の分解率(質量%)	加熱発生ガス種
	滴下時間(分)	各液の保持温度(°C)	還元剤水溶液の種類	熱処理			一次粒子の粒度分布		第2ピーク(nm)	第1ピーク(nm)		
				昇温速度(°C/時間)	最高温度(°C)	保持時間(時間)	第1ピーク(nm)	第2ピーク(nm)				
I	5	50	シュウ酸 ナトリウム水溶液 (58質量%)	10	70	2	40	400	40	400	80	CO ₂ , アセトン, 水
II	5	80	同上	0	80	2	70	500	70	500	70	CO ₂ , アセトン, 水
III	5	30	同上	0	30	5	20	200	20	200	50	CO ₂ , アセトン, 水
IV	5	15	同上	0	15	5	15	150	15	150	30	CO ₂ , アセトン, 水, エタンジオール
V	5	50	同上	10	70	8	80	550	80	550	80	CO ₂ , アセトン, 水
VI	SPQ03S(三井金属工業社製の銀粉)										5	CO ₂ , 酢酸, ピロール

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

＜ 研 究 材 の 調 査 ＞

(実施例 1)

分類 I の銀粉とアルキルアミンとしてオクチルアミン (分子量: 129.24) と還元性有機溶剤としてヘキシレングリコールとを、質量比で 85:5:15 の配合量にて容器に入れ、混練機 (THINKY 社製、「あわとり練太郎」) で 2000rpm の回転速度で 5 分間回転させる混練を 3 回行うことで接合材を得た。

【0078】

(実施例 2)

分類 II の銀粉を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【0079】

(実施例 3)

分類 III の銀粉を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【0080】

(実施例 4)

還元性有機溶剤として、エチレングリコールを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【0081】

(実施例 5)

還元性有機溶剤として、テルピネオールを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【0082】

(実施例 6)

還元性有機溶剤として、オクタジオールを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【0083】

(実施例 7)

還元性有機溶剤として、ブチルカルビトールを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【0084】

(実施例 8)

アルキルアミンとしてヘキシルアミン (分子量: 101.19) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【0085】

(実施例 9)

アルキルアミンとしてデシルアミン (分子量: 157.30) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【0086】

(実施例 10)

銀粉とオクチルアミンとヘキシレングリコールの配合量を 70:10:20 としたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【0087】

(実施例 11)

銀粉とオクチルアミンとヘキシレングリコールの配合量を 90:2:8 としたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【0088】

(実施例 12)

銀粉とオクチルアミンとヘキシレングリコールの配合量を 80:19:1 としたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【0089】

(実施例 13)

銀粉とオクチルアミンとヘキシレングリコールの配合量を 80:2:18 としたこと以

10

20

30

40

50

外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【 0 0 9 0 】

(比較例 1)

分類 I V の銀粉を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【 0 0 9 1 】

(比較例 2)

分類 V の銀粉を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【 0 0 9 2 】

(比較例 3)

分類 V I の銀粉を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

10

【 0 0 9 3 】

(比較例 4)

還元性有機溶剤としてドデカンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た

。

【 0 0 9 4 】

(比較例 5)

還元性有機溶剤としてポリエチレングリコール (2 0 0) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【 0 0 9 5 】

(比較例 6)

アルキルアミンとしてブチルアミン (分子量 : 7 3 . 1 4) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

20

【 0 0 9 6 】

(比較例 7)

アルキルアミンとしてドデシルアミン (分子量 : 1 8 5 . 3 5) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

【 0 0 9 7 】

(比較例 8)

オクチルアミンを添加せず、銀粉とヘキシレングリコールの配合量を 8 0 : 2 0 としたこと以外は実施例 1 と同様にして接合材を得た。

30

【 0 0 9 8 】

下記表 2 に、各実施例及び各比較例の接合材の調製に用いた銀粉、アルキルアミン及び還元性有機溶剤とその配合量を示す。銀粉については、第 1 ピーク及び第 2 ピークの粒径も併せて示す。

【 0 0 9 9 】

また、各実施例及び各比較例で得られた接合材について、銀粉の二次粒子の粒径の上限を、グラインドゲージ (T Q C 社製グラインドメーター) を用いて測定した。測定は、J I S K 5 6 0 0 - 2 - 5 にて規定された方法に準じて行い、ゲージ上に二次粒子に由来する筋が 3 本以上生じたときのゲージの値を読み取り、これを二次粒子の粒径の上限値とした。その結果を表 2 に示す。

40

【 0 1 0 0 】

【表 2】

接合材	銀粉			アルキルアミン		還元性有機溶剤		アルキルアミンと還元性有機溶剤の質量比	二次粒子の粒径の上限値(μm)
	分類	第1ピーク(nm)	第2ピーク(nm)	配合量(質量部)	種類	種類	配合量(質量部)		
実施例1	I	40	400	80	オクチルアミン	5	ヘキシレングリコール	0.33	5
実施例2	II	70	500	80	オクチルアミン	5	ヘキシレングリコール	0.33	5
実施例3	III	20	200	80	オクチルアミン	5	ヘキシレングリコール	0.33	5
実施例4	I	40	400	80	オクチルアミン	5	エチレングリコール	0.33	5
実施例5	I	40	400	80	オクチルアミン	5	テルピネオール	0.33	5
実施例6	I	40	400	80	オクチルアミン	5	オクタジオール	0.33	8
実施例7	I	40	400	80	オクチルアミン	5	ブチルカルビトール	0.33	8
実施例8	I	40	400	80	ヘキシルアミン	5	ヘキシレングリコール	0.33	8
実施例9	I	40	400	80	デシルアミン	5	ヘキシレングリコール	0.33	5
実施例10	I	40	400	70	オクチルアミン	10	ヘキシレングリコール	0.50	5
実施例11	I	40	400	90	オクチルアミン	2	ヘキシレングリコール	0.25	10
実施例12	I	40	400	80	オクチルアミン	19	ヘキシレングリコール	19.00	5
実施例13	I	40	400	80	オクチルアミン	2	ヘキシレングリコール	0.11	10
比較例1	IV	15	150	80	オクチルアミン	5	ヘキシレングリコール	0.33	15
比較例2	V	80	550	80	オクチルアミン	5	ヘキシレングリコール	0.33	5
比較例3	VI	-	750	80	オクチルアミン	5	ヘキシレングリコール	0.33	10
比較例4	I	40	400	80	オクチルアミン	5	ドデカン	0.33	5
比較例5	I	40	400	80	オクチルアミン	5	ポリエチレングリコール(#200)	0.33	8
比較例6	I	40	400	80	ブチルアミン	5	ヘキシレングリコール	0.33	15
比較例7	I	40	400	80	ドデシルアミン	5	ヘキシレングリコール	0.33	5
比較例8	I	40	400	80	-	0	ヘキシレングリコール	0	20

10

20

30

40

【0101】

＜接合材の種類＞

50

実施例 1 ~ 13 及び比較例 1 ~ 8 の接合材について、固液分離の有無と粘度変化を評価した。

【0102】

固液分離の有無は、調製直後の接合材を目視で観察することにより行った。固液分離が生じていない接合材を「可」とし、固液分離が生じている接合材を「不可」とした。その結果を、表 3 に示す。

【0103】

粘度変化は、調製直後の接合材の粘度 X と、 10 の温度環境下で 7 日間保存した後の接合材の粘度 Y とを測定し、その粘度の変化率 ($Y / X \times 100$) を求めることによって評価した。粘度の変化率が 5 % 以下の接合材を「可」とし、5 % を超えるものを「不可」とした。粘度はレオメータを用いて測定し、粘度測定時のせん断速度は $10 [1 / s]$ とした。その結果を、表 3 に示す。

10

【0104】

< 接合体の作製と評価 >

銅基板として銅配線層を有するフレキシブル配線回路基板を、電子部品として半導体チップを用意した。

フレキシブル回路基板の銅配線層に、上記実施例及び比較例で得た各接合材を塗布し、その接合材の上に、表面を銀で被覆した半導体チップ (サイズ: 縦 $2.5 \text{ mm} \times$ 横 $2.5 \text{ mm} \times$ 厚さ $200 \mu\text{m}$) を配置し、大気雰囲気中において 150 の温度で 30 分間加熱した。これによりフレキシブル回路基板と半導体チップとの間に接合層が形成され、接合体が得られた。

20

【0105】

作製した接合体のフレキシブル回路基板と半導体チップの間に形成された接合層について、シア強度を測定した。シア強度は、フレキシブル回路基板と半導体チップの間に形成された接合層を破断するのに要する力を、ボンディングテスタ (RHESCA 社製) により測定し、この測定値を接合面積で除してシア強度とした。その結果を、表 3 に示す。

【0106】

また、接合材の評価において、固液分離の有無及び粘度抑制のいずれもが「可」とされ、接合体のシア強度が 20 MPa を超えるものを「 \square 」と判定し、いずれか一つ以上を満たさないものを「 \times 」と判定した。その判定結果を、表 3 に示す。

30

【0107】

【表 3】

	評価			
	接合材		接合体	判定
	固液分離の有無	粘度変化	シア強度 (MPa)	
実施例1	可	可	30	○
実施例2	可	可	25	○
実施例3	可	可	20	○
実施例4	可	可	25	○
実施例5	可	可	25	○
実施例6	可	可	25	○
実施例7	可	可	20	○
実施例8	可	可	20	○
実施例9	可	可	25	○
実施例10	可	可	25	○
実施例11	可	可	20	○
実施例12	可	可	20	○
実施例13	可	可	25	○
比較例1	可	不可	15	×
比較例2	不可	不可	15	×
比較例3	可	可	10	×
比較例4	可	可	5	×
比較例5	可	可	5	×
比較例6	不可	不可	20	×
比較例7	可	可	15	×
比較例8	不可	不可	20	×

10

20

30

40

50

【0108】

一次粒子の粒度分布の第一ピークと第二ピークが本発明の下限を下回る銀粉を含む比較例1の接合材は、粘度変化が不可であった。これは、銀粉の一次粒子が小さいために、保存中に銀粉の凝集が進行したためであると考えられる。

【0109】

一次粒子の粒度分布の第一ピークと第二ピークが本発明の上限を超える銀粉を含む比較例2の接合材は、固液分離の有無と粘度変化が不可であった。これは、銀粉の一次粒子が大きいために、粒子が自重で下部に沈降したためであると考えられる。

【0110】

一次粒子の粒度分布のピークが一つの銀粉を含む比較例3の接合材を用いて作成した接合体は、接合強度が低かった。これは、一次粒子が二つのピークを持たない銀粉を用いたため、接合層の充填度が低く、接合層が脆弱なためであると考えられる。

【0111】

還元性有機溶剤にドデカンを用いた比較例4の接合材は、接合強度が低かった。これは、ドデカンに還元作用が低いために、銅表面の酸化被膜を除去できず、界面で良好な焼結が生じなかったためだと考えられる。また、還元性有機溶剤にポリエチレングリコールを用いた比較例5の接合材は、接合強度が低かった。高分子の溶剤を用いたことで、接合層内部にポアが多く形成され、接合層が脆化したためと推測される。

【0112】

アルキルアミンとしてブチルアミンを用いた比較例6の接合材は、固液分離の有無と粘度変化が不可であった。これは、ブチルアミンの銀粉の保護作用が弱いためであると考え

られる。一方、アルキルアミンとしてドデシルアミンを含む比較例 7 を用いて作製した接合体は、接合層の接合強度が低かった。これは、ドデシルアミンは、銀粉の保護作用が強すぎるため、焼結が進行せず、接合層が脆弱なためであると考えられる。

【 0 1 1 3 】

さらに、アルキルアミンを含まない比較例 8 の接合材は、固液分離の有無と粘度変化が不可であった。これは、アミンを含まないために、銀粉の分散性が低下したためであると考えられる。

【 0 1 1 4 】

これに対して、一次粒子の粒度分布が、粒径 20 ~ 70 nm の範囲内の第 1 ピークと、粒径 200 ~ 500 nm の範囲内の第 2 ピークとを有する銀粉と、炭素数が 6 ~ 10 であり、かつ分子量が 101.19 ~ 157.30 であるアルキルアミンと、エチレングリコール、テルピネオール、ヘキシレングリコール、ブチルカルビトール、オクタンジオールからなる群より選ばれる少なくとも一種の還元性有機溶剤とを含む実施例 1 ~ 13 の接合材は、固液分離が生じず、粘度変化が抑制される。また、この接合材を用いて作製した接合体は、銅基板を接合したときのシヤ強度が優れていた。

10

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 1 5 】

本発明の接合材は、例えば、銅基板上に電子部品等を接合させる際の接合材として利用可能性がある。

【 符号の説明 】

20

【 0 1 1 6 】

- 1 ... 銀塩水溶液
- 2 ... カルボン酸塩水溶液
- 3 ... 水
- 4 ... カルボン酸銀スラリー
- 5 ... 還元剤水溶液
- 1 1 ... 接合体
- 1 2 ... 銅基板
- 1 3 ... 接合層
- 1 4 ... 電子部品

30

【 図 1 】

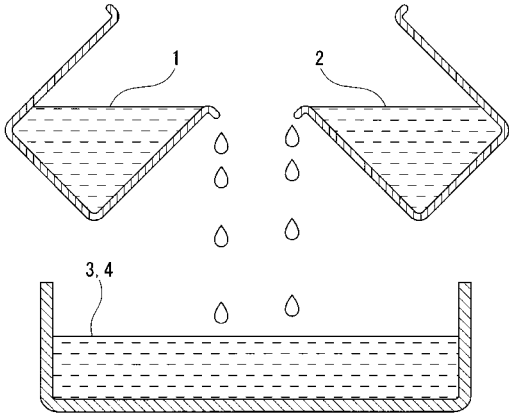


図 1

【 図 2 】

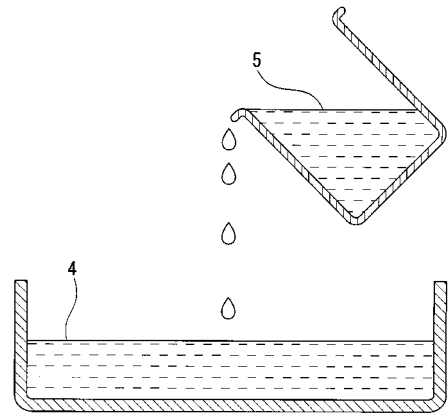


図 2

【 図 3 】

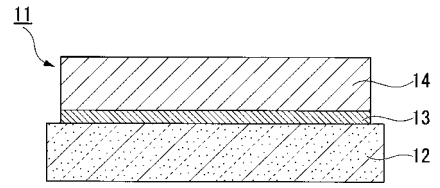


図 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 2 2 F 1/02 (2006.01) B 2 2 F 1/02 B

(72)発明者 増山 弘太郎
茨城県那珂市向山1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内

(72)発明者 山 崎 和彦
茨城県那珂市向山1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内

F ターム(参考) 4K017 AA03 AA08 BA02 CA01 CA03 CA07 CA08 DA01 DA07
4K018 BA01 BB04 BB05 BC29 BD04 JA36
5E319 AA01 BB11 CC12 GG03
5G301 DA03 DA42 DD01 DE01