



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202348334 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 16 日

(21) 申請案號：112115106

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 24 日

(51) Int. Cl. : **B22F1/00 (2022.01)****B22F1/052 (2022.01)****B22F1/068 (2022.01)**

(30) 優先權：2022/04/28 日本

2022-075061

(71) 申請人：日商三井金屬鑛業股份有限公司 (日本) MITSUI MINING & SMELTING COMPANY, LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：紺野哲 KONNO, SATOSHI (JP)；山内真一 YAMAUCHI, SHINICHI (JP)；穴井圭 ANAI, KEI (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 26 頁

(54) 名稱

接合用銅漿、被接合體之接合方法、接合體之製造方法及接合用銅漿之製造方法

(57) 摘要

本發明之目的在於提供一種能夠抑制於塗膜之焙燒步驟中可能產生之孔隙，充分提高被接合體間之接合率之接合用銅漿。本發明之接合用銅漿係包含粒徑不同之兩種以上之銅粉與溶劑者，其中上述銅粉中之一種銅粉於 250°C 下之微晶尺寸 D2(nm) 相對於在 150°C 下之微晶尺寸 D1(nm) 之增加比率 $(D2-D1)/D1 \times 100$ 為 5% 以上，上述溶劑之沸點為 150°C 以上且未達 300°C，上述銅粉之總量相對於上述銅漿 100 質量% 之比率為 88 質量% 以上。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

接合用銅漿、被接合體之接合方法、接合體之製造方法及接合用銅漿之製造方法

【中文】

本發明之目的在於提供一種能夠抑制於塗膜之焙燒步驟中可能產生之孔隙，充分提高被接合體間之接合率之接合用銅漿。本發明之接合用銅漿係包含粒徑不同之兩種以上之銅粉與溶劑者，其中上述銅粉中之一種銅粉於250°C下之微晶尺寸D2(nm)相對於在150°C下之微晶尺寸D1(nm)之增加比率 $(D2 - D1)/D1 \times 100$ 為5%以上，上述溶劑之沸點為150°C以上且未達300°C，上述銅粉之總量相對於上述銅漿100質量%之比率為88質量%以上。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

接合用銅漿、被接合體之接合方法、接合體之製造方法及接合用銅漿之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種接合用銅漿。又，本發明係關於一種使用接合用銅漿之被接合體之接合方法、接合體之製造方法、及接合用銅漿之製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，使用一種包含燒結性金屬粉之漿料作為代替焊料之接合材料。例如於專利文獻1中，記載有一種包含體積平均粒徑為0.12 μm 以上0.8 μm 以下之亞微銅粒子與體積平均粒徑為2 μm 以上50 μm 以下之微銅粒子之接合用銅漿。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 專利文獻1：US2018/0250751A1

【發明內容】

【0004】 上述漿料包含兩種銅粒子及溶劑而構成。於使用該漿料將兩個被接合體接合之情形時，於在兩個被接合體之間配置漿料之塗膜之狀態下，進行對該塗膜焙燒之步驟。於焙燒塗膜之步驟中，該塗膜所含之溶劑隨溫度上升而揮發去除。於不恰當地進行溶劑去除之情形時，塗膜中會產生被稱為孔隙之空間，由此，與被接合體之接合率不易變得充分。結果有時會產生無法充分獲得與被接合體之接合強度之不良情況。該不良情況

於被接合體間之接合面積較大之情形時、或於無加壓狀態下進行接合之情形時變得顯著。

【0005】 因此，本發明之課題在於提供一種能夠抑制於塗膜之焙燒步驟中可能產生之孔隙，充分提高被接合體間之接合率之接合用銅漿。

【0006】 本發明提供一種接合用銅漿，其包含粒徑不同之兩種以上之銅粉與溶劑，

上述銅粉中之一種銅粉於250℃下之微晶尺寸D2(nm)相對於在150℃下之微晶尺寸D1(nm)之增加比率 $(D2 - D1)/D1 \times 100$ 為5%以上，

上述溶劑之沸點為150℃以上且未達300℃，

上述銅粉之總量相對於上述銅漿100質量%之比率為88質量%以上。

【0007】 又，本發明提供一種被接合體之接合方法，其使用上述接合用銅漿將兩個被接合體以超過4 mm²之接合面積重疊，於無加壓下對該銅漿進行焙燒而將兩個被接合體接合。

【0008】 進而，本發明提供一種接合體之接合方法，其使用上述接合用銅漿將兩個被接合體以超過4 mm²之接合面積重疊，於無加壓下對該銅漿進行焙燒而將兩個被接合體接合。

【0009】 又，本發明提供一種接合用銅漿之製造方法，其具有將銅粉與溶劑加以混合之步驟，

上述銅粉包含於250℃下之微晶尺寸D2(nm)相對於在150℃下之微晶尺寸D1(nm)之增加比率 $(D2 - D1)/D1 \times 100$ 為5%以上之第一銅粉及粒徑與該第一銅粉不同之第二銅粉，

上述溶劑之沸點為150℃以上且未達300℃，

上述銅粉之總量相對於上述接合用銅漿100質量%之比率為88質量%

以上。

【實施方式】

【0010】 以下，基於本發明之較佳之實施方式對其進行說明。

本發明之接合用銅漿(以下有時稱為「漿料」)包含粒徑不同之兩種以上之銅粉、溶劑、及視需要之調整劑。

【0011】 關於漿料所含之銅粉，其形狀並無特別限制，可使用球狀及非球狀中之任一種。此處，銅粉為球狀係指圓度係數為0.85以上。圓度係數係於拍攝一次粒子之銅粉之掃描式電子顯微鏡影像，將銅粉之二維投影影像之面積設為S，將周長設為L時，根據 $4\pi S/L^2$ 之式算出。

【0012】 另一方面，銅粉為非球狀係指上述圓度係數未達0.85。作為非球狀之具體例，可例舉：扁平狀、六面體或八面體等多面體狀、紡錘狀、異形狀等形狀。

再者，於本發明中，扁平狀係指具有形成粒子之主面之一對板面及與該等板面正交之側面之形狀，板面及側面可分別獨立為平面、曲面或凹凸面。

【0013】 本發明包含兩種以上之粒徑不同之銅粉。藉由使用此種粒徑不同之銅粉，粒徑較小之銅粉變成進入粒徑較大之銅粉之間隙，故漿料中之銅粉之密度提昇。結果，於將該漿料配設於兩個被接合體間進行焙燒時，充分地進行銅粉之燒結，該銅粉彼此之接合率提昇，結果與被接合體之接合率亦提昇。因此，即使於無加壓下，亦可充分地接合該等兩個被接合體。

【0014】 較佳為上述兩種以上之銅粉均為球狀。藉由均為球狀，可提昇於被接合體上塗佈漿料並焙燒時之接合層中之銅粉的填充密度。又，

於將該漿料配設於兩個被接合體間進行焙燒時，更充分地進行銅粉之燒結，即使於無加壓下，亦可充分地接合該等兩個被接合體。

【0015】 銅粉為球狀之情形時之粒徑藉由以下方法來確定。即，於10,000倍以上150,000倍以下之範圍內使用掃描式電子顯微鏡之觀察影像，選擇50個以上之輪廓清晰之一次粒子之銅粉，測定各粒子之投影面積圓相當徑。繼而，根據所獲得之投影面積圓相當徑，計算出假定粒子為真球時之體積，藉由 D_{SEM50} 確定該體積之累積體積50體積%時之體積累積粒徑。

【0016】 又，於銅粉包含球狀之第一銅粉及第二銅粉之情形時，第一銅粉之粒徑 $d1$ 較佳為 $0.11\ \mu\text{m}$ 以上且未達 $1\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $0.11\ \mu\text{m}$ 以上 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.11\ \mu\text{m}$ 以上 $0.6\ \mu\text{m}$ 以下。

又，第二銅粉之粒徑 $d2$ 較佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $8\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $6\ \mu\text{m}$ 以下。

【0017】 關於第一銅粉及第二銅粉之粒徑 D_{SEM50} 之比，具體而言，第二銅粉之粒徑 $d2$ 相對於第一銅粉之粒徑 $d1$ 之比 $d2/d1$ 較佳為2以上90以下，更佳為4以上70以下，進而較佳為6以上50以下。

藉由將粒徑不同之兩種銅粉之粒徑設定為如上所述之比，從而在對將漿料塗佈於1個被接合體上而成之塗膜進行焙燒而製成接合層時，不易產生收縮裂紋，可將接合層之填角部與該被接合體充分地接合。

【0018】 關於上述兩種以上之銅粉中之一種銅粉，使用於 250°C 下之微晶尺寸 $D2(\text{nm})$ 相對於在 150°C 下之微晶尺寸 $D1(\text{nm})$ 之增加比率 $(D2 - D1)/D1 \times 100$ 為5.0%以上、較佳為7.5%以上、更佳為8.0%以上者。藉由滿足該條件，構成漿料之銅粉之燒結性提昇，故於使該漿料配設於兩個被接

合體間進行焙燒時，更充分地進行銅粉之燒結，孔隙之產生得到抑制，即使於無加壓下亦可以高接合率將兩個被接合體接合。因此，適合於將孔隙產生所造成之影響會變得顯著的如下所述之接合面積較大之被接合體接合時使用。

於以下之說明中，為了便於說明，於稱為「增加比率」時，係指根據「 $(D2 - D1)/D1 \times 100$ 」算出之值。上述增加比率之上限值並無特別限制，可設為100%左右。

上述增加比率為5%以上之銅粉並非藉由特別之製造方法獲得者，可藉由銅粉之製造中使用之銅源、有機表面處理劑、還原劑及有機溶劑等種類、以及製造時之反應時間及反應溫度進行調整。或者，亦可自通用之銅粉中，適當選擇上述增加比率為5%以上者使用。

【0019】 銅粉之微晶尺寸係基於高溫XRD(粉末X射線繞射)法對藉由XRD測定所獲得之X射線繞射圖案進行解析，其後，根據謝樂之式算出。

高溫XRD法係指於能加熱測定試樣之高溫單元中設置試樣，一面緩慢加熱一面進行XRD測定之方法。XRD測定係使用Rigaku公司製造之全自動水平型多用途X射線繞射裝置與該公司製造之高速二維X射線檢測器PILATUS100K/R作為檢測器進行測定。X射線繞射圖案之測定條件如下所述。

光學系統：平行光束

X射線：CuK α 射線

測定模式：靜止模式 $2\theta = 42^\circ$ 固定

(利用上述之二維檢測器獲得相當於 $2\theta = 38 \sim 48^\circ$ 之X射線繞射強度)

曝光時間：60秒

準直器：Φ0.2 mm

測定環境：氮氣

測定溫度：150、250℃

升溫速度：10℃/min

於各測定溫度下進行XRD測定(曝光時間60秒)期間不升溫，保持測定溫度。

【0020】 繼而，根據藉由上述之XRD測定獲得之銅粉之結晶面(111)的X射線繞射圖案之半高寬，藉由下述謝樂之式來算出微晶尺寸。

謝樂之式： $D = K\lambda/\beta\cos\theta$

D：微晶直徑

K：謝樂常數(0.94)

λ ：X射線之波長

β ：半高寬[rad]

θ ：布拉格角[rad]

【0021】 相對於銅粉之總量，滿足增加比率為5%以上之銅粉之比率較佳為全部銅粉之10質量%以上80質量%以下，更佳為20質量%以上70質量%以下。藉此，可抑制產生孔隙，提高銅粉之燒結性，以高接合率將兩個被接合體接合。而且，即使於無加壓下亦可將兩個被接合體充分地接合。又，增加比率為5%以上之銅粉並非藉由特別之製造方法獲得者，可自通用之銅粉中適當選擇來獲得。作為此種銅粉，例如可例舉三井金屬礦業公司製造之CH-0200及CH-0200L1。

【0022】 關於銅粉，可於其表面附著表面處理劑。藉由使表面處理

劑附著於銅粉之表面，可抑制銅粉彼此之過度凝集。

【0023】於本發明中，適宜用作用以抑制銅粉間之凝集之表面處理劑者例如為各種脂肪酸、脂肪族胺、及具有與銅之親和性之錯合劑。就提昇耐氧化性之方面而言，尤佳為使用碳數為6以上18以下、尤其是碳數為10以上18以下之飽和或不飽和脂肪酸或脂肪族胺及該等之銅鹽。作為此種脂肪酸或脂肪族胺之具體例，可例舉：苯甲酸、戊酸、己酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸、戊胺、己胺、辛胺、癸胺、月桂胺、油胺、硬脂胺等。又，作為具有與銅之親和性之錯合劑，例如可例舉：甘胺酸等胺基酸、及丁二酮肟等。該等脂肪酸、脂肪族胺、及錯合劑可分別單獨使用一種，或亦可組合兩種以上而使用。

【0024】於本發明中，較佳為使用沸點為150°C以上且未達300°C之溶劑。藉此，於漿料之燒結時，溶劑殘留至規定之溫度，故能抑制由突沸等導致之孔隙之產生。又，由於緩慢地產生排氣，故能抑制孔隙之產生。進而，由於液交聯力作用於存在於溶劑中之銅粒子間，故附著力作用於鄰接之銅粒子間。

結果，於將漿料塗佈於被接合體進行焙燒之情形時，產生之接合層中之孔隙減少，該接合層即燒結之銅粒子與被接合體之接合率增大。藉此，即使於無加壓下亦可於充分之接合強度下將兩個被接合體接合。因此，於將具有超過4 mm²之接合面積之被接合體接合時，可適宜地使用本發明之漿料。

再者，就相同之觀點而言，於上述溶劑中，較佳為不含有沸點之300°C以上之溶劑。

【0025】作為沸點為150°C以上且未達300°C之溶劑，例如可例舉：

一元醇、多元醇、酮、醚、多元醇烷基醚、多元醇芳基醚、脂肪族有機酸、酯類、含氮雜環化合物、醯胺類、胺類、飽和烴等。該等溶劑可單獨使用一種，或亦可組合兩種以上而使用。該等中，較佳為丙二醇、乙二醇、己二醇、二乙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、二丙二醇、三丙二醇、松油醇及二氫松油醇等醇；乙基卡必醇及丁基卡必醇等醚；以及脂肪族有機酸中之至少一種，尤佳為使用脂肪族有機酸。其原因在於藉由使用該等，可去除可能存在於銅粉表面之氧化膜，使活性較高之銅粉析出並燒結，故容易獲得電阻之上升得到抑制之接合體。

【0026】 作為上述脂肪族有機酸，可例舉羧酸。作為羧酸，可例舉具有支鏈之一級羧酸、二級羧酸、及三級羧酸，較佳為二級或三級羧酸，進而較佳為三級羧酸。

藉由使用此種羧酸，可利用羧酸之分子結構之膨鬆而適當維持粒子彼此之分散性，故容易抑制在銅粉彼此燒結時產生孔隙，與被接合體之接合率提昇。除此以外，可充分地提高銅漿之燒結性，而容易獲得以較高之水準兼顧與被接合體之接合強度之接合層。

作為適於本發明之羧酸，例如可例舉：異丁酸、特戊酸、2,2-甲基丁酸、異戊酸、異己酸、異庚酸、異辛酸、異壬酸、異癸酸、新癸酸等支鏈且脂肪族飽和單羧酸；甲基丙烯酸等支鏈之脂肪族不飽和單羧酸；烏頭酸等不飽和三羧酸等中之一種以上。該等可單獨使用或組合使用。

【0027】 銅粉之總量相對於漿料之比率較佳為88質量%以上，更佳為92質量%以上，進而較佳為95質量%以上，亦可為96質量%以上。又，銅粉之總量相對於漿料之比率進而較佳為98質量%以下。藉由將漿料中之銅粉之比率設定為上述範圍，漿料中之銅粉之比率增大，溶劑之比率減

少，故抑制孔隙之產生，被接合體與銅粉、即燒結該銅粉而成之接合層與被接合體之接合率提昇，接觸面積增大。藉此，即使於無加壓下亦可將兩個被接合體充分地接合，即使於具有超過 4 mm^2 之較大之接合面積之情形時，亦可充分地提昇該兩個被接合體之接合強度。

再者，由於將構成漿料之兩種銅粉均製成球狀，將第二銅粉之粒徑 d_2 相對於第一銅粉之粒徑 d_1 之比 d_2/d_1 設為2以上90以下，較佳為設為6以上50以下，故即使漿料中之銅粉濃度為如上述之高濃度，亦具有良好之塗佈性。

【0028】 就提高漿料之塗佈性或印刷性之觀點而言，剪切速率為 10 s^{-1} 時之黏度值較佳為 $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上，更佳為 $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上。又，剪切速率為 10 s^{-1} 時之黏度值較佳為 $800\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下，更佳為 $700\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下，亦可設為 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。再者，黏度之測定方法藉由流變儀(黏彈性測定裝置)進行測定。

漿料之黏度可使用Thermo Scientific公司製造之流變儀MARS III進行測定。漿料之黏度之測定條件如下。

測定模式：剪切速率依存性測定

感測器：平行型($\Phi 20\text{ mm}$)

測定溫度： 25°C

間隙： 0.300 mm

剪切速率： $0.05\sim 120.01\text{ s}^{-1}$

測定時間：2分鐘

【0029】 於漿料中，亦可如上所述適當含有用以調整各種特性之調整劑。作為調整劑，例如可例舉：還原劑、黏度調整劑、表面張力調整

劑。

【0030】 作為還原劑，可為促進銅粉之燒結者，例如可例舉：一元醇、多元醇、胺基醇、檸檬酸、草酸、甲酸、抗壞血酸、醛、肼及其衍生物、脛胺及其衍生物、二硫蘇糖醇、亞磷酸酯、氫亞磷酸酯、亞磷酸及其衍生物等。

【0031】 作為黏度調整劑，較好的是可調整漿料之黏度之高低，較佳為設定為上述黏度範圍內者，例如可例舉：酮類、酯類、醇類、二醇類、烴、聚合物等。

【0032】 作為表面張力調整劑，例如可例舉：丙烯酸系界面活性劑、矽酮系界面活性劑、烷基聚氧乙烯醚、脂肪酸甘油酯等聚合物或醇系、烴系、酯系、乙二醇等單體。

【0033】 被接合體之種類並無特別限制。通常較佳為於被接合體之接合對象面包含金屬。例如作為兩個被接合體中之至少一個，可使用具有包含金屬之面之構件。再者，此處所謂之「金屬」係指不與其他元素形成化合物之金屬本身、或兩種以上之金屬之合金。作為此種金屬，例如可例舉：銅、銀、金、鋁、鈮、鎳或由其等之兩種以上之組合構成之合金。

【0034】 於兩個被接合體中之至少一個為具有包含金屬之面之構件之情形時，該包含金屬之面可由一種金屬構成，或者亦可由兩種以上之金屬構成。於由兩種以上之金屬構成之情形時，該面亦可為合金。包含金屬之面通常較佳為平面，視情形亦可為曲面。

【0035】 作為被接合體之具體例，例如可例舉：包含上述金屬之間隔件或散熱板、半導體元件、以及於表面具有上述金屬中之至少一種之基板等。作為基板，例如可使用於陶瓷或氮化鋁板之表面具有銅等金屬層之

絕緣基板等。於使用半導體元件作為被接合體之情形時，半導體元件包含 Si、Ga、Ge、C、N、As 等元素中之一種以上。一個被接合體較佳為基板。另一個被接合體較佳為間隔件、散熱板、或半導體元件中之任一種。

【0036】 又，作為被接合體之至少一個，亦可使用包含金屬微粒子及溶劑之漿料之乾燥體。具體而言，作為一個被接合體，可使用具有包含金屬之面之構件，作為另一個被接合體，可使用包含金屬微粒子及溶劑之漿料之乾燥體。再者，於使用漿料之乾燥體之情形時，較佳為藉由在包含銅等金屬之支持基材上塗佈漿料並使其乾燥而製成乾燥體。

【0037】 繼而，對被接合體之較佳之接合方法進行說明。

首先，將漿料塗佈於第一被接合體上而形成塗膜(塗膜形成步驟)。作為第一被接合體可由上述之被接合體構成，較佳為包含上述金屬之間隔件、散熱板、半導體元件、及於表面具有上述金屬中之至少一種之基板等。

【0038】 於第一被接合體之表面形成塗膜後，將第二被接合體載置於該塗膜上，形成將第一被接合體、塗膜及第二被接合體依序積層而成之積層體(積層體形成步驟)。作為第二被接合體，並無特別限制，可使用與上文所述之第一被接合體相同者。

再者，於第一被接合體為例如基板之情形時，第二被接合體較佳為例如間隔件、散熱板或半導體元件中之任一種。又，於本發明中，使用如上所述般記載之漿料將第一被接合體與第二被接合體接合，於接合時可抑制孔隙之產生，故適宜於使用孔隙之產生問題會變得顯著之接合面積超過 4 mm^2 之被接合體時使用。進而，於如下方面有意義：即使是孔隙之產生問題會變得特別顯著之 25 mm^2 以上之接合面積，亦可抑制孔隙之產生。

接合面積之上限並無特別限定，例如為900 mm²。

【0039】 以上述方式形成之積層體被供於對其進行加熱之第一加熱步驟。於本步驟中，通常將積層體自室溫附近開始加熱，而去除塗膜所含之溶劑。於本步驟中，不會發生塗膜所含之銅粒子彼此之燒結。

【0040】 於本步驟中，將積層體遞增地加熱(第一加熱步驟)。於本說明書中，「遞增地加熱」係指以自第一加熱步驟中開始加熱起連續升溫至達到下述最高溫度為止之方式進行加熱。再者，亦可於達到上述最高溫度後，將溫度保持固定(例如10分鐘以上120分鐘以下左右)。又，於第一加熱步驟中，容許加熱溫度暫時固定之情形或加熱溫度降低。

藉由遞增地進行第一加熱步驟，可逐漸去除塗膜所含之溶劑，故有於下述第二加熱步驟中使銅粒子燒結時不易產生孔隙之優點。

【0041】 本步驟中之加熱可以溫度隨著時間經過而直線性上升之方式進行，可以溫度依指數函數上升之方式進行，可以溫度依對數函數上升之方式進行，或者亦可以描繪將該等組合而成之溫度上升線之方式進行。無論哪一種加熱態樣，均較佳為於無加壓下且惰性氣氛下進行加熱。「無加壓下」係指於上述積層體中，於第一被接合體及第二被接合體間，未施加除第二被接合體之自身重量以外之外力之狀態。又，藉由於惰性氣氛下進行第一加熱，與於下述氣氛下之第二加熱相結合，能有效地抑制藉由焙燒形成之燒結體中產生孔隙。與此相對，若於還原氣氛下進行第一加熱步驟，則由於自塗膜去除溶劑與塗膜中之銅粒子彼此之燒結同時進行，故容易於燒結體中產生孔隙。

【0042】 作為第一加熱步驟中採用之惰性氣氛，例如可例舉：氦氣氛圍、氬或氖等稀有氣體氛圍等。就經濟性之觀點而言，較佳為使用氦氣

氛圍。於本加熱步驟中採用之惰性氣氛中，除不可避免地混入之氣體以外，不含有除惰性氣體以外之氣體，例如氫氣等還原性氣體、或氧氣及大氣等氧化性氣體。

【0043】 就可逐漸去除塗膜所含之溶劑之情況而言，第一加熱步驟中之積層體之加熱較佳為以升溫速度為 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下之方式進行。就使該優點更顯著之觀點而言，本步驟中之加熱之升溫速度進而較佳為 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $0.8^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下，更佳為 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $0.6^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下。

於第一加熱步驟中之升溫速度不固定之情形時，只要使該升溫速度之平均值落入上述範圍內即可。

【0044】 就溶劑之揮發及銅漿所吸濕之水分之揮發變得良好而容易抑制孔隙之產生之方面而言，第一加熱步驟之結束溫度，換而言之第一加熱步驟中之加熱之最高溫度較佳為，於將銅漿所含之有機溶劑之沸點設為 B_p 時設為 110°C 以上 $B_p^{\circ}\text{C}$ 以下。就使該優點更顯著之觀點而言，作為第一加熱步驟中之最高溫度之下限，較佳為 140°C ，更佳為設為 160°C 。

【0045】 尤其是於銅漿所含之有機溶劑為脂肪族有機酸之情形時，就可抑制溶劑成分急遽蒸發所導致之孔隙產生之觀點而言，較佳為將第一加熱步驟中之加熱之最高溫度設為 240°C 以下。

【0046】 繼而，對實施了第一加熱步驟之積層體實施第二加熱步驟(第二加熱步驟)。於本步驟中，將積層體加熱至第一加熱步驟中之加熱溫度以上之溫度，使塗膜中之銅粒子彼此燒結，而形成燒結體即接合層。

【0047】 第二加熱步驟係根據氣氛之不同而與上文所述之第一加熱步驟進行區分。詳細而言，第一加熱步驟中之氣氛為惰性氣氛，而第二加熱步驟中之氣氛為還原氣氛。如此，於本製造方法中，藉由採用惰性氣氛

與還原氣氛之組合，而有效地抑制在燒結體中產生孔隙。

【0048】 第二加熱步驟中採用之還原氣氛係指於氣氛中包含還原性氣體之氣氛。作為還原性氣體，例如可例舉：氫、甲酸、一氧化碳、氨等。可單獨使用該等還原性氣體中之一種，或者亦可組合兩種以上而使用。若使用該等還原性氣體中之含甲酸之氣體，則容易藉由甲酸去除存在於銅粒子表面之氧化膜，藉此銅粒子之表面活性變高，而容易於低溫下進行銅粒子彼此之燒結，故較佳。

【0049】 於第二加熱步驟中採用之還原氣氛中，可僅使用還原性氣體，亦可除使用還原性氣體以外還使用其他氣體。作為其他氣體，例如可例舉第一加熱步驟中使用之惰性氣體。具體而言，可使用氮氣或稀有氣體等。於第二加熱步驟中採用之還原氣氛為還原性氣體及惰性氣體之混合氣氛的情形時，該混合氣氛中之還原性氣體之濃度較佳為1 vol%以上，更佳為2 vol%以上，如此一來，容易藉由甲酸等還原性氣體去除存在於銅粒子表面之氧化膜，藉此銅粒子之表面活性變高，而容易於低溫下進行銅粒子彼此之燒結，故較佳。

【0050】 就不會產生燒結不均而適當地進行燒結之方面而言，第二加熱步驟中之變溫速度本身以第二加熱步驟中之加熱溫度為第一加熱步驟中之加熱溫度以上為前提，較佳為 $-0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $1.0^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下，較佳為 $-0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下。就使該優點更顯著之觀點而言，第二加熱步驟中之升溫速度進而較佳為 $-0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $0.3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下。

於第二加熱步驟中之變溫速度不固定之情形時，只要使該變溫速度之平均值落入上述範圍內即可。再者，上述變溫速度中亦包含 $0^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。

【0051】 就抑制可能因殘留溶劑一齊揮發而產生之孔隙之方面而

言，第二加熱步驟中之加熱之最高溫度較佳為250°C以下。又，第二加熱步驟中之加熱時間較佳為10分鐘以上180分鐘以下。

【0052】 藉由對積層體實施第二加熱步驟，由漿料之塗膜生成燒結體，該燒結體將第1被接合體與第2被接合體接合。藉此獲得目標接合體。第二加熱步驟之結束、即冷卻步驟之開始係藉由將系統內之氣氛切換成惰性氣氛且降低系統內之溫度而進行。於降低系統內之溫度時，例如可停止加熱而自然冷卻，或者亦可使冷卻用氣體(該氣體為惰性氣體)流通。於進行冷卻步驟之期間，就可防止接合體之氧化之方面而言，較佳為將系統內保持為惰性氣氛。惰性氣氛之種類可與第一加熱步驟相同。

第二加熱步驟中之加熱於無加壓下進行。所謂無加壓下，與上述相同。

【0053】 藉由如上所述地使用本發明之漿料，於膜之焙燒步驟中可能產生之孔隙得到抑制，接合層之接合率變高。藉此，可充分提高被接合體間之接合強度。又，作為接合率較高之副效果，熱特性或電特性亦優異。

此種本發明之漿料適合用於例如車載用電子線路、或安裝有功率裝置之電子線路等。

【0054】 關於上述實施方式，本發明進而揭示以下接合用銅漿、被接合體之接合方法、接合體之製造方法、及接合用銅漿之製造方法。

[1]

一種接合用銅漿，其包含粒徑不同之兩種以上之銅粉與溶劑，

上述銅粉中之一種銅粉於250°C下之微晶尺寸D2(nm)相對於在150°C下之微晶尺寸D1(nm)之增加比率 $(D2 - D1)/D1 \times 100$ 為5%以上，

上述溶劑之沸點為 150°C 以上且未達 300°C ，

上述銅粉之總量相對於上述銅漿100質量%之比率為88質量%以上。

[2]

如[1]所記載之接合用銅漿，其中上述銅粉均為球狀。

[3]

如[2]所記載之接合用銅漿，其中上述銅粉包含第一銅粉與第二銅粉，

上述第二銅粉之粒徑 d_2 相對於上述第一銅粉之粒徑 d_1 之比 d_2/d_1 為2以上90以下。

[4]

如[1]至[3]中任一項所記載之接合用銅漿，其中相對於上述銅粉之總量100質量%，上述增加比率 $(D_2 - D_1)/D_1 \times 100$ 為5%以上之銅粉之比率為10質量%以上80質量%以下。

[5]

如[1]至[4]中任一項所記載之接合用銅漿，其中上述銅粉之總量相對於上述銅漿100質量%之比率為92質量%以上。

[6]

如[1]至[5]中任一項所記載之接合用銅漿，其不含有沸點為 300°C 以上之溶劑。

[7]

如[1]至[6]中任一項所記載之接合用銅漿，其於剪切速率為 10 s^{-1} 時之黏度值為 $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $800 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

[8]

如[1]至[7]中任一項所記載之接合用銅漿，其用於接合面積超過4 mm²之被接合體之接合。

[9]

如[1]至[8]中任一項所記載之接合用銅漿，其用於無加壓接合。

[10]

一種被接合體之接合方法，其使用如[1]至[9]中任一項所記載之接合用銅漿將兩個被接合體以超過4 mm²之接合面積重疊，於無加壓下對該銅漿進行焙燒而將兩個被接合體接合。

[11]

一種接合體之製造方法，其使用如[1]至[9]中任一項所記載之接合用銅漿將兩個被接合體以超過4 mm²之接合面積重疊，於無加壓下對該銅漿進行焙燒而將兩個被接合體接合。

[12]

一種接合用銅漿之製造方法，其具有將銅粉與溶劑加以混合之步驟，

上述銅粉包含於250°C下之微晶尺寸D2(nm)相對於在150°C下之微晶尺寸D1(nm)之增加比率 $(D2 - D1)/D1 \times 100$ 為5%以上之第一銅粉及粒徑與該第一銅粉不同之第二銅粉，

上述溶劑之沸點為150°C以上且未達300°C，

上述銅粉之總量相對於上述接合用銅漿100質量%之比率為88質量%以上。

[實施例]

【0055】 以下，藉由實施例對本發明更詳細地進行說明。然而，本

發明之範圍並不限於該實施例。只要無特別說明，「%」便意指「質量%」。

【0056】 [實施例1]

(1)漿料之製備

使用如下銅粉，該銅粉係使用平均一次粒徑 D_{SEM50} 為 $0.14\ \mu\text{m}$ 之球狀之第一銅粉(三井金屬礦業公司製造之CH-0200L1)及平均一次粒徑 D_{SEM50} 為 $2.2\ \mu\text{m}$ 之球狀之第二銅粉(三井金屬礦業公司製造之CS20)，以第一銅粉：第二銅粉=30：70之質量比進行混合所得者。第二銅粉之粒徑相對於第一銅粉之粒徑之比為15.7。

再者，第一銅粉於 250°C 下之微晶尺寸 $D2(\text{nm})$ 相對於在 150°C 下之微晶尺寸 $D1(\text{nm})$ 之增加比率 $(D2 - D1)/D1 \times 100$ 為10.1%。

使用新癸酸(Hexion公司製造之Versatic 10，沸點為 270°C 以上 280°C 以下)作為溶劑。

以相對於銅漿100%成為7.5%(銅粉相對於銅漿100%之比率為92.5%)之方式添加新癸酸，並利用刮刀進行預混練後，使用THINKY CORPORATION製造之自轉公轉真空攪拌機ARE-500，以攪拌模式($1000\ \text{rpm} \times 1$ 分鐘)及消泡模式($2000\ \text{rpm} \times 30$ 秒)為1個週期進行2個週期之處理，而進行漿料化。進而使用三輥研磨機對該漿料進行處理，藉此進一步進行分散混合，從而製備實施例之銅漿。

【0057】 (2)向第一被接合體之塗佈

藉由網版印刷，於作為第1被接合體之銅製引線框架(厚度 $2.0\ \text{mm}$)之晶片搭載部上塗佈上述銅漿而形成塗膜。塗膜形成為 $6\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ 之長方形。塗膜之厚度為 $100\ \mu\text{m}$ 。

【0058】 (3)積層體之製造

將作為第二被接合體之5 mm見方之正方形之SiC晶片(厚度0.2 mm)載置於塗膜上，藉由數顯千分錶(Mitutoyo公司製造)以塗膜之厚度成為50 μm 之方式進行調整。

【0059】 (4)第一加熱步驟

將積層體載置於加熱爐內。使100%氮氣於加熱爐內流通。氮氣之流量設為3 L/min。於該狀態下，將積層體自室溫(25 $^{\circ}\text{C}$)加熱至200 $^{\circ}\text{C}$ ，達到200 $^{\circ}\text{C}$ 後保持10分鐘溫度。升溫係隨著時間經過直線性地進行，升溫速度設為0.1 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 。再者，積層體之加熱係於無加壓下進行。

【0060】 (5)第二加熱步驟

將加熱爐內保持為200 $^{\circ}\text{C}$ 10分鐘後，將加熱爐內流通之氣體切換成還原性氣體。又，停止升溫，將加熱爐內之溫度維持於200 $^{\circ}\text{C}$ 。使用包含3 vol%之甲酸之氮氣作為還原性氣體。還原性氣體之流量設為0.5 L/min。於本步驟中，將加熱爐內之溫度固定地維持為200 $^{\circ}\text{C}$ 60分鐘。再者，積層體之加熱係於無加壓下進行。

【0061】 (6)冷卻步驟

進行60分鐘第二加熱步驟後，將加熱爐內流通之氣體切換成100%氮氣。又，停止加熱爐內之加熱。其後，使加熱爐內冷卻，於爐內溫度降低至室溫後自爐內取出接合體。

【0062】 [實施例2]

以第一銅粉及第二銅粉之總量相對於漿料100%之比率成為92.0%之方式添加新癸酸，除此以外，與實施例1同樣地進行操作而獲得接合體。

【0063】 [實施例3]

以第一銅粉及第二銅粉之總量相對於漿料100%之比率成為90.0%之方式添加新癸酸，除此以外，與實施例1同樣地進行操作而獲得接合體。

【0064】 [實施例4]

以第一銅粉及第二銅粉之總量相對於漿料100%之比率成為88.0%之方式添加新癸酸，除此以外，與實施例1同樣地進行操作而獲得接合體。

【0065】 [實施例5]

將實施例1之(2)向第一被接合體之塗佈及(3)積層體之製造變更為以下方法。即，藉由分注器(武藏高科技公司製造：S-SIGMA-CM3-V5)，於作為第一被接合體之銅製引線框架(厚度2.0 mm)之晶片搭載部上塗佈上述銅漿。繼而，將作為第二被接合體之5 mm見方之正方形之SiC晶片(厚度0.2 mm)以其SiC晶片之接地面與銅漿密接之方式載置於所塗佈之銅漿上。載置SiC晶片後之塗膜之厚度為50 μm。銅漿遍及SiC晶片之接地面之整個區域。又，於實施例1之(5)第二加熱步驟中，將200℃之維持時間自60分鐘變更至120分鐘。除此以外，與實施例1同樣地進行操作而獲得接合體。

【0066】 [實施例6]

於實施例5之(1)漿料之製備中，以相對於銅漿100%成為5.0%(銅粉相對於銅漿100%之比率為95.0%)之方式添加新癸酸。除此以外，與實施例5同樣地進行操作而獲得接合體。

【0067】 [實施例7]

於實施例5之(1)漿料之製備中，以相對於銅漿100%成為4.0%(銅粉相對於銅漿100%之比率為96.0%)之方式添加新癸酸。除此以外，與實施例5同樣地進行操作而獲得接合體。

【0068】 [比較例1]

以第一銅粉及第二銅粉之總量相對於漿料100%之比率成為86.0%之方式添加新癸酸，除此以外，與實施例1同樣地進行操作而獲得接合體。

【0069】 [比較例2]

以第一銅粉及第二銅粉之總量相對於漿料100%之比率成為84.0%之方式添加新癸酸，除此以外，與實施例1同樣地進行操作而獲得接合體。

【0070】 [接合層之接合率]

確認接合層之接合率作為銅粒子彼此燒結時孔隙之產生是否得到抑制之指標。

使用超音波探傷裝置(Hitachi Power Solutions公司製造，型號：FineSAT III)，自銅製引線框架之背面側對實施例及比較例中獲得之接合體進行觀察。使用75 MHz之探針，藉由反射法進行觀察。於觀察接合層之剝離狀態時，將增益值設為25~35 dB之值後，以S閘門之峰位置位於銅製引線框架之表面之方式調節S閘門之延遲與寬度。為了指定接合層之觀察範圍，調整F閘門之延遲，將寬度設定為相當於1.5波長之峰寬。以觀察峰之振幅達到最大之方式調整探針之Z軸座標，而進行觀察。觀察圖像之對比度係使用自動功能進行調節。

使用圖像處理軟體Image-J對所獲得之圖像資料進行二值化，計算出所觀察之面積中之黑色之面積比率。即，啟動Image-J後，選擇Analyze-Set measurement(分析-設定測量)，選擇Area(面積)、Area fraction(面積分數)、Limit to Threshold(閾值限制)。其後，選擇File-Open(文件-打開)，打開計算接合率之圖像資料後，指定圖像中之SiC晶片搭載部之範圍(A)。繼而，選擇Edit-Copy to system(編輯-複製至系統)，複製指定之範

圍(A)後，選擇File-New-System clipboard(文件-新建-系統剪貼簿)而黏貼指定之範圍(A)之圖像。其後，為了明確接合部，選擇Image-Type-8bit(圖像-類型-8 bit)，轉換圖像後，選擇Image-Adjust-Threshold(圖像-調整-閾值)將圖像之閾值調整為110。繼而，指定調整後之圖像中之SiC晶片搭載部之範圍(A)內所存在之黑色範圍(B)。上述黑色範圍(B)為SiC晶片接合部，其接合率根據 $(B)/(A) \times 100$ 而計算出。若上述接合率較高，則表示孔隙之產生得到抑制。

【0071】 [表1]

	漿料		評價
	銅粉之總量之比率(%)	黏度(Pa·s)	接合率(%)
實施例1	92.5	171.98	88.3
實施例2	92.0	113.71	93.5
實施例3	90.0	50.75	90.9
實施例4	88.0	25.67	81.7
實施例5	92.5	171.98	100.0
實施例6	95.0	278.13	100.0
實施例7	96.0	456.27	100.0
比較例1	86.0	13.99	61.9
比較例2	84.0	8.35	50.7

【0072】 根據表1所示之結果可知，各實施例中獲得之接合體之接合率高於比較例之接合體。可知與比較例中獲得之接合體相比，各實施例中獲得之接合體的接合層中之銅粉進行了燒結，孔隙之產生得到抑制。

再者，雖然表中未示出，但對實施例中獲得之接合體分別測定了斷裂強度。於測定時使用XYZTEC公司製造之黏結強度試驗機Condor Sigma。斷裂強度(MPa)係由斷裂負載(N)/接合面積(mm²)所定義之值。於所有實施例中，斷裂強度均超過25 MPa，接合強度亦優異。

[產業上之可利用性]

【0073】如以上詳述，根據本發明，可提供一種接合用銅漿，其能夠抑制於塗膜之焙燒步驟中可能產生之孔隙，充分提高被接合體間之接合率，尤其是即使於被接合體間之接合面積較大之情形、或於無加壓狀態下進行接合之情形時，亦能夠抑制孔隙之產生，充分提高接合率。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種接合用銅漿，其包含粒徑不同之兩種以上之銅粉與溶劑，
上述銅粉中之一種銅粉於250°C下之微晶尺寸D2(nm)相對於在150°C下之微晶尺寸D1(nm)之增加比率 $(D2 - D1)/D1 \times 100$ 為5%以上，
上述溶劑之沸點為150°C以上且未達300°C，
上述銅粉之總量相對於上述銅漿100質量%之比率為88質量%以上。

【請求項2】

如請求項1之接合用銅漿，其中上述銅粉均為球狀。

【請求項3】

如請求項2之接合用銅漿，其中上述銅粉包含第一銅粉與第二銅粉，
上述第二銅粉之粒徑d2相對於上述第一銅粉之粒徑d1之比 $d2/d1$ 為2以上90以下。

【請求項4】

如請求項1之接合用銅漿，其中相對於上述銅粉之總量100質量%，
上述增加比率 $(D2 - D1)/D1 \times 100$ 為5%以上之銅粉之比率為10質量%以上80質量%以下。

【請求項5】

如請求項1之接合用銅漿，其中上述銅粉之總量相對於上述銅漿100質量%之比率為92質量%以上。

【請求項6】

如請求項1之接合用銅漿，其不含有沸點為300°C以上之溶劑。

【請求項7】

如請求項1之接合用銅漿，其於剪切速率為 10 s^{-1} 時之黏度值為 $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $800\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

【請求項8】

如請求項1之接合用銅漿，其用於接合面積超過 4 mm^2 之被接合體之接合。

【請求項9】

如請求項1之接合用銅漿，其用於無加壓接合。

【請求項10】

一種被接合體之接合方法，其使用如請求項1至9中任一項之接合用銅漿將兩個被接合體以超過 4 mm^2 之接合面積重疊，於無加壓下對該銅漿進行焙燒而將兩個被接合體接合。

【請求項11】

一種接合體之製造方法，其使用如請求項1至9中任一項之接合用銅漿將兩個被接合體以超過 4 mm^2 之接合面積重疊，於無加壓下對該銅漿進行焙燒而將兩個被接合體接合。

【請求項12】

一種接合用銅漿之製造方法，其具有將銅粉與溶劑加以混合之步驟，

上述銅粉包含於 250°C 下之微晶尺寸 $D2(\text{nm})$ 相對於在 150°C 下之微晶尺寸 $D1(\text{nm})$ 之增加比率 $(D2 - D1)/D1 \times 100$ 為5%以上之第一銅粉及粒徑與該第一銅粉不同之第二銅粉，

上述溶劑之沸點為 150°C 以上且未達 300°C ，

上述銅粉之總量相對於上述接合用銅漿100質量%之比率為88質量%以上。