

(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2019-167616

(P2019-167616A)

(43) 公開日 令和1年10月3日(2019.10.3)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 7/08 (2006.01)	B 2 2 F 7/08	C 4 K O 1 8
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00	K
B 2 2 F 3/26 (2006.01)	B 2 2 F 3/26	H

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2018-58495 (P2018-58495)
 (22) 出願日 平成30年3月26日 (2018. 3. 26)

(71) 出願人 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
 (74) 代理人 100149548
 弁理士 松沼 泰史
 (74) 代理人 100175802
 弁理士 寺本 光生
 (74) 代理人 100142424
 弁理士 細川 文広
 (74) 代理人 100140774
 弁理士 大浪 一徳
 (72) 発明者 山▲崎▼ 和彦
 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱
 マテリアル株式会社 中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】第1部材と第2部材とを接合する接合層の冷熱サイクルに対する耐熱疲労性が向上した接合体を得ることができる接合体の製造方法を提供する。

【解決手段】第1部材と第2部材とを、銀ペースト層を介して積層した積層体であって、銀ペースト層が、溶媒と、体積基準の篩下積算粒度分布における50体積%の粒子径D50が0.3~1.0μmの範囲内であって、体積基準の篩下積算粒度分布における10体積%の粒子径D10に対する90体積%の粒子径D90の比D90/D10が5.0~10の範囲内にある銀粒子とを含む積層体を得る工程と、積層体を加熱して、銀ペースト層の溶媒を除去すると共に銀粒子を部分的に焼結させて、内部に細孔径が0.5~3.0μmの範囲内にある連続気孔を有し、気孔率が20%以上である多孔質銀焼結体層を形成する工程と、多孔質銀焼結体層の連続気孔に樹脂を充填する工程と、を有する接合体の製造方法。

【選択図】 図1

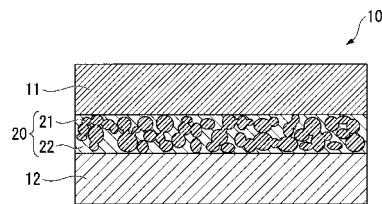


図1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第 1 部材と第 2 部材とが接合された接合体の製造方法であって、

前記第 1 部材と前記第 2 部材とを、銀ペースト層を介して積層した積層体であって、前記銀ペースト層が、溶媒と、体積基準の篩下積算粒度分布における 50 体積%の粒子径 D_{50} が $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 以下の範囲内であって、体積基準の篩下積算粒度分布における 10 体積%の粒子径 D_{10} に対する 90 体積%の粒子径 D_{90} の比 D_{90}/D_{10} が 5.0 以上 10 以下の範囲内にある銀粒子とを含む積層体を得る工程と、

前記積層体を加熱して、前記銀ペースト層の溶媒を除去すると共に前記銀粒子を部分的に焼結させて、内部に細孔径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下の範囲内にある連続気孔を有し、気孔率が 20% 以上である多孔質銀焼結体層を形成する工程と、

前記多孔質銀焼結体層の前記連続気孔に樹脂を充填する工程と、

を有することを特徴とする接合体の製造方法。

10

【請求項 2】

前記銀粒子は、個数基準の平均粒子径が $0.020 \mu\text{m}$ 以上 $0.10 \mu\text{m}$ 以下の範囲内にある一次粒子の凝集体を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、接合体の製造方法に関するものである。

20

【背景技術】**【0002】**

半導体素子や LED (発光ダイオード) 素子などの電子部品の組立てや実装等において、2 つ以上の部品を接合する場合、一般的に接合材が用いられる。このような接合材として、銀粒子を有機溶媒に分散させた銀ペーストが知られている。この銀ペーストを介して、一方の部品と他方の部品とを積層し、得られた積層体を加熱して、銀ペースト中の銀粒子を焼結させて接合層 (銀粒子の焼結体) を形成することによって部品を接合することができる。

【0003】

接合層の強度を向上させ、液体 (例えば、水) による接合層の腐食を防止するために、接合層である銀粒子の焼結体の気孔に樹脂を充填することが検討されている。特許文献 1 には、(A) 平均粒径が $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の加熱焼結性金属粒子と (B) 揮発性分散媒とからなるペースト状金属粒子組成物を、複数の金属製部材間に介在させ、70 以上 400 以下での加熱により、該揮発性分散媒を揮散させ該金属粒子同士の焼結物により金属製部材同士を接合させ、次いで硬化性液状樹脂組成物を該多孔質焼結物中に含浸して硬化させる接合体の製造方法が開示されている。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2010 - 65277 号公報

40

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

ところで、パワーモジュールや高輝度 LED では、電子部品の発熱量が増加しており、これらの電子部品を接合する接合層では、電子部品のオン/オフや環境温度に起因する冷熱サイクルによって疲労して電子部品が剥離しないように、高い耐熱疲労性が要求される。しかしながら、銀粒子の焼結体の気孔に樹脂を充填した接合層では、冷熱サイクルによって樹脂が膨張と収縮を繰り返すことにより、銀粒子の焼結体が破損して却って耐熱疲労性が低下することがあり、冷熱サイクルに対する耐熱疲労性を向上させることが難しい場合があった。

50

【0006】

この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、接合層の冷熱サイクルに対する耐熱疲労性が向上した接合体を得ることができる接合体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の課題を解決するために、本発明の接合体の製造方法は、第1部材と第2部材とが接合された接合体の製造方法であって、前記第1部材と前記第2部材とを、銀ペースト層を介して積層した積層体であって、前記銀ペースト層が、溶媒と、体積基準の篩下積算粒度分布における50体積%の粒子径 D_{50} が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下の範囲内であって、体積基準の篩下積算粒度分布における10体積%の粒子径 D_{10} に対する90体積%の粒子径 D_{90} の比 D_{90}/D_{10} が5.0以上10以下の範囲内にある銀粒子とを含む積層体を得る工程と、前記積層体を加熱して、前記銀ペースト層の溶媒を除去すると共に前記銀粒子を部分的に焼結させて、内部に細孔径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある連続気孔を有し、気孔率が20%以上である多孔質銀焼結体層を形成する工程と、前記多孔質銀焼結体層の前記連続気孔に樹脂を充填する工程と、を有することを特徴としている。

【0008】

このような構成とされた本発明の接合体の製造方法によれば、銀ペースト層に含まれる銀粒子は、体積基準の篩下積算粒度分布における50体積%の粒子径 D_{50} が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下の範囲内であって比較的微細であり、かつ体積基準の篩下積算粒度分布における10体積%の粒子径 D_{10} に対する90体積%の粒子径 D_{90} の比 D_{90}/D_{10} が5.0以上10以下の範囲内とされていて粒度分布の幅が広いので、比較的低温で加熱した場合でも部分的な焼結が起こりやすい。このため、上記の銀ペースト層を有する積層体を加熱することにより、銀粒子間に強固なネッキング構造が形成され、内部に細孔径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある連続気孔を有し、気孔率が20%以上である多孔質銀焼結体層を形成することが可能となる。そして、その多孔質銀焼結体層の連続気孔に樹脂を充填することによって、冷熱サイクルに対する耐熱疲労性が向上した接合層を第1部材と第2部材との間に形成することができる。

【0009】

ここで、本発明の接合体の製造方法において、前記銀粒子は、個数基準の平均粒子径が $0.020\mu\text{m}$ 以上 $0.10\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある一次粒子の凝集体を含むことが好ましい。

この場合は、個数基準の平均粒子径が $0.020\mu\text{m}$ 以上 $0.10\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある微細な銀粒子（一次粒子）は焼結しやすく、比較的低温での加熱によって銀粒子間により強固なネッキング構造を形成することができるので、接合層の冷熱サイクルに対する耐熱疲労性がさらに向上する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、接合層の冷熱サイクルに対する耐熱疲労性が向上した接合体を得ることができる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】

【0011】

【図1】本発明の一実施形態に係る接合体の断面図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る接合体の製造方法を説明するフロー図である。

【図3】本発明例1で作製した接合体の接合層の断面のSEM（走査型電子顕微鏡）写真である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の一実施形態について、添付した図面を参照して説明する。

10

20

30

40

50

図 1 は、本発明の一実施形態である接合体の断面図である。

図 1 に示すように、接合体 10 は、第 1 部材 11 と、第 1 部材の一方の面（図 1 において下面）に接合層 20 を介して接合された第 2 部材 12 と、を備えている。

【0013】

第 1 部材 11 としては、例えば、パワー半導体チップや LED 素子が用いられる。また、第 2 部材 12 としては、例えば、回路基板が用いられる。

【0014】

接合層 20 は、内部に細孔径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下の範囲内にある連続気孔を有する多孔質銀焼結体層 21 と、多孔質銀焼結体層 21 の連続気孔に充填された樹脂 22 とを含む。

【0015】

多孔質銀焼結体層 21 は、銀粒子を部分的に焼結させた焼結体である。銀粒子を部分的に焼結させることによって銀粒子間に強固なネッキング構造が形成され、銀粒子が 3 次元的に結合することによって連続気孔が形成される。導電性と熱伝導性とに優れる銀粒子が 3 次元的に結合することによって、高い導電性と熱伝導性とを有する接合層 20 が得られる。

【0016】

樹脂 22 は、多孔質銀焼結体層 21 の連続気孔に 3 次元的に充填される。連続気孔は、細孔径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上とされているので、樹脂 22 を充填しやすい。樹脂 22 が 3 次元的に充填されることによって高温環境下で多孔質銀焼結体層 21 に付与される熱応力が緩和され、接合層 20 の冷熱サイクルに対する耐熱疲労性が向上する。また、連続気孔は、細孔径が $3.0 \mu\text{m}$ 以下とされているので、冷熱サイクルによって樹脂 22 の膨張と収縮を繰り返しても、多孔質銀焼結体層 21 が破損しにくい。

【0017】

接合層 20 中の樹脂 22 の含有量は、20 体積% 以上であることが好ましい。樹脂 22 の含有量が 20 体積% 未満であると、樹脂 22 による熱応力の緩和作用が低くなり、接合層 20 の冷熱サイクルに対する耐熱疲労性が低下するおそれがある。一方、樹脂 22 の含有量が多くなりすぎると、銀粒子同士の間隔が広くなりすぎて電導性や熱伝導性が低下するおそれがある。このため、接合層 20 中の樹脂 22 の含有量は 50 体積% 以下であることが好ましい。

【0018】

樹脂 22 は、硬化性樹脂の硬化物であることが好ましい。硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂を用いることができる。

【0019】

次に、本実施形態に係る接合体 10 の製造方法を説明する。

図 2 は、本発明の一実施形態に係る接合体の製造方法を説明するフロー図である。

図 2 に示すように、本実施形態の接合体 10 の製造方法は、積層体作製工程 S01 と、多孔質銀焼結体層形成工程 S02 と、樹脂充填工程 S03 を有する。

【0020】

（積層体作製工程 S01）

積層体作製工程 S01 では、第 1 部材 11 と第 2 部材 12 とを、銀ペースト層を介して積層した積層体を作製する。積層体は、例えば、第 1 部材 11 または第 2 部材の一方に銀ペーストを塗布して銀ペースト層を形成し、次いでこの銀ペースト層の上に第 2 部材 12 または第 1 部材 11 を配置する方法、第 1 部材 11 と第 2 部材 12 の両方に銀ペーストを塗布して銀ペースト層を形成し、次いで銀ペースト層同士を重ね合わせる方法によって得ることができる。

【0021】

銀ペーストは、溶媒と銀粒子とを含むペースト状の組成物である。

銀ペーストの溶媒は、後述の多孔質銀焼結体層形成工程 S02 において、蒸発除去でき

10

20

30

40

50

るものであれば特に制限はない。溶媒としては、例えば、アルコール系溶媒、グリコール系溶媒、アセート系溶媒、炭化水素系溶媒、アミン系溶媒を用いることができる。アルコール系溶媒の例としては、 α -テルピネオール、イソプロピルアルコールが挙げられる。グリコール系溶媒の例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールが挙げられる。アセート系溶媒の例としては、酢酸ブチルトルカルビテートが挙げられる。炭化水素系溶媒の例としては、デカン、ドデカン、テトラデカンが挙げられる。アミン系溶媒の例としては、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミンが挙げられる。これらの溶媒は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。

【0022】

銀粒子は、体積基準の篩下積算粒度分布における50体積%の粒子径 D_{50} が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下の範囲内であって、体積基準の篩下積算粒度分布における10体積%の粒子径 D_{10} に対する90体積%の粒子径 D_{90} の比 D_{90}/D_{10} が5.0以上10以下の範囲内とされている。このような粒度分布を有する銀粒子は、相対的に低温度で焼結しやすい微細な銀粒子と相対的に低温度で焼結しにくい粗大な銀粒子とが混在しているので、例えば150以上300以下の比較的低温で加熱した場合は、微細な銀粒子を介して粗大な銀粒子を部分的に焼結させることができる。この銀粒子の部分的な焼結によって、銀粒子間に強固なネッキング構造が形成され、細孔径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下の範囲内であって、気孔率が20%以上の多孔質銀焼結体層を形成することができる。なお、体積基準の篩下積算粒度分布は、レーザー回折法によって測定することができる。

【0023】

銀粒子の体積基準の篩下積算粒度分布における50体積%の粒子径 D_{50} が $0.3\mu\text{m}$ 未満であると、焼結によって得られる多孔質銀焼結体層の細孔径が小さくなりすぎるおそれがある。一方、銀粒子の体積基準の篩下積算粒度分布における50体積%の粒子径 D_{50} が $1.0\mu\text{m}$ を超えると、強固に凝集した粗大な凝集粒子を形成するため、銀粒子が焼結しにくくなり、また、焼結によって得られる多孔質銀焼結体層は、細孔径が不均一で、かつ大きくなりすぎるおそれがある。

【0024】

また、体積基準の篩下積算粒度分布における10体積%の粒子径 D_{10} に対する90体積%の粒子径 D_{90} の比 D_{90}/D_{10} が5.0未満で、銀粒子の粒度分布の幅が狭くなりすぎると、銀粒子同士の間隔が狭くなり、加熱によって得られる多孔質銀焼結体層の細孔径が小さくなりすぎるおそれがある。一方、体積基準の篩下積算粒度分布における10体積%の粒子径 D_{10} に対する90体積%の粒子径 D_{90} の比 D_{90}/D_{10} が10を超えて、銀粒子の粒度分布の幅が広くなりすぎると、粗大な銀粒子の空隙に、微細な銀粒子が入り込むことにより銀粒子同士の間隔が狭くなり、加熱によって得られる多孔質銀焼結体層の細孔径が小さくなりすぎるおそれがある。

【0025】

銀粒子の体積基準の篩下積算粒度分布における10体積%の粒子径 D_{10} は、 $0.3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 以下の微粒子を10体積%以上含むことによって、これらの微粒子を、相対的に粒子径の大きい粒子間の隙間に充填することができるので、細孔径が均一な接合層が形成できる。また、銀粒子の体積基準の篩下積算粒度分布における90体積%の粒子径 D_{90} は、 $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の粗大な銀粒子は焼結しにくいので、この粗大な銀粒子を10体積%以上含むことによって、銀粒子が部分的に焼結した多孔質銀焼結体層を形成しやすくなる。

【0026】

銀粒子は、個数基準の平均粒子径が $0.020\mu\text{m}$ 以上 $0.10\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある一次粒子の凝集体を含むことが好ましい。すなわち、上記の D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} は、一次粒子の凝集体(二次粒子)の粒子径であることが好ましい。個数基準の平均粒子径は、銀粒子を、SEM(走査型電子顕微鏡)を用いて観察し、粒子全体の形状が確認され

10

20

30

40

50

た銀粒子100個について投影面積を測定して、この投影面積から円相当径（銀粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の直径）を算出し、その平均を求めることによって得た値である。個数基準の平均粒子径が0.020 μm以上0.10 μm以下の範囲内にある一次粒子は、焼結温度がより低温度となるので、この一次粒子の凝集体（二次粒子）は、部分的な焼結が起こりやすくなる。

【0027】

銀ペーストの銀粒子の含有量は、70質量%以上95質量%以下の範囲内の量であることが好ましい。70質量%未満であると、相対的に溶媒の量が多くなるため、後述の多孔質銀焼結体層形成工程S02において銀粒子の焼結が進みにくくなり、また、銀ペーストの粘度が低くなりすぎて、銀ペースト層の厚さを調整しにくくなり、接合層20の厚さを厚くすることが困難となるおそれがある。一方、銀粒子の含有量が95質量%を超えると、銀ペーストの粘度が高くなりすぎて、銀ペースト層を形成しにくくなるおそれがある。

10

【0028】

（多孔質銀焼結体層形成工程S02）

多孔質銀焼結体層形成工程S02では、上述の積層体作製工程S01で得られた積層体を加熱して、銀ペースト層の溶媒を除去すると共に銀粒子を部分的に焼結させて、内部に細孔径が0.5 μm以上3 μm以下の範囲内にある連続気孔を有し、気孔率が20%以上である多孔質銀焼結体層を形成する。

【0029】

多孔質銀焼結体層の細孔径（細孔直径）は、窒素ガスの吸着等温線の吸着曲線からBJH法を用いて算出した値である。BJH（Barrett, Joyner, Hallender）法とは、細孔を円筒形であると仮定して細孔径を算出する手法である。

20

【0030】

多孔質銀焼結体層の気孔率は、多孔質銀焼結体層の一部を試料として採取し、この試料の質量（g）と体積（cm³）と銀の密度（10.49 g/cm³）とから、以下の式によって算出した値である。試料の体積は、試料の縦、横、厚さから求めた。

$$\text{気孔率（\%）} = \{ 1 - \text{試料の質量} / (\text{試料の体積} \times \text{銀の密度}) \} \times 100$$

【0031】

多孔質銀焼結体層が連続気孔を有することは、多孔質銀焼結体層の断面を、SEMを用いて観察することによって確認することができる。

30

【0032】

積層体の加熱温度は、例えば、150 以上300 以下の範囲内、好ましくは170 以上270 以下の範囲内である。加熱温度が150 未満であると、銀ペースト層の銀粒子が焼結しにくくなり、多孔質銀焼結体層を形成できなくなるおそれがある。一方、加熱温度が300 を超えると、銀ペースト層の銀粒子の焼結が過剰に進行して、生成する多孔質銀焼結体層の気孔率が低くなりすぎるおそれがある。

【0033】

積層体の加熱は、積層体の積層方向に圧力を付与しながら行ってもよい。積層方向は、第1部材11および第2部材12が銀ペースト層と接する面に対して垂直となる方向である。積層体の積層方向に圧力を付与することによって、生成する多孔質銀焼結体層と第1部材および第2部材との接合力が高くなり、得られる接合体の冷熱サイクルに対する耐熱疲労性が向上する。積層体の積層方向に圧力を付与する場合、その圧力は、1 MPa以上10 MPa以下の範囲内にあることが好ましい。

40

【0034】

（樹脂充填工程S03）

樹脂充填工程S03では、上述の多孔質銀焼結体層形成工程S02で形成された多孔質銀焼結体層の連続気孔に樹脂を充填する。多孔質銀焼結体層の連続気孔に樹脂を充填する方法としては、硬化性樹脂の未硬化物を多孔質銀焼結体層の連続気孔に注入し、次いで、硬化性樹脂の未硬化物を硬化させる方法を用いることができる。硬化性樹脂の未硬化物を連続気孔に注入する方法としては、特に制限はないが、例えば、トランスファーモールド

50

法を用いることができる。

【0035】

以上のような構成とされた本実施形態の接合体10の製造方法によれば、銀ペースト層に含まれる銀粒子は、体積基準の篩下積算粒度分布における50体積%の粒子径D50が0.3 μ m以上1.0 μ m以下の範囲内にあつて比較的微細であり、かつ体積基準の篩下積算粒度分布における10体積%の粒子径D10に対する90体積%の粒子径D90の比D90/D10が2.0以上5.0以下の範囲内とされており粒度分布の幅が広いので、比較的低温で加熱した場合でも部分的な焼結が起こりやすい。このため、上記の銀ペースト層を有する積層体を加熱することにより、銀粒子間に強固なネッキング構造が形成され、内部に細孔径が0.5 μ m以上3 μ m以下の範囲内にある連続気孔を有し、気孔率が20%以上である多孔質銀焼結体層21を形成することが可能となる。そして、その多孔質銀焼結体層21の連続気孔に樹脂22を充填することによって、冷熱サイクルに対する耐熱疲労性が向上した接合層20を第1部材11と第2部材12との間に形成することができる。

10

【0036】

また、本実施形態の接合体の製造方法においては、銀粒子が、個数基準の平均粒子径が0.020 μ m以上0.10 μ m以下の範囲内にある一次粒子の凝集体を含むことによって、比較的低温での加熱によって銀粒子間により強固なネッキング構造を形成することができるので、接合層の冷熱サイクルに対する耐熱疲労性がさらに向上する。

20

【0037】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

20

【実施例】

【0038】

次に、本発明の作用効果を実施例により説明する。

【0039】

[本発明例1~8、比較例1~6]

(銀粒子)

下記の表1に示す体積基準の粒子径(D10、D50、D90、D90/D10)と、個数基準の平均粒子径とを有する銀粒子を用意した。

30

なお、体積基準の粒子径は、銀粒子の体積基準の篩下積算粒度分布をレーザー回折法によって測定し、得られた篩下積算粒度分布からD10、D50、D90を読み取り、D90/D10を算出した。また、個数基準の平均粒子径は、銀粒子を、SEMを用いて観察し、粒子全体の形状が確認された銀粒子100個について投影面積を測定し、得られた投影面積から円相当径を算出し、その平均を求めた。

【0040】

(銀ペーストの調製)

用意した銀粒子と、エチレングリコールを質量比で85:15の割合で混合した。得られた混合物を、混練機を用いて混練して銀ペーストを調製した。

【0041】

40

(積層体作製工程S01)

第1部材としてシリコンウエハ(サイズ:0.5cm \times 0.5cm \times 0.03cm)を、第2部材として銅基板(サイズ:2cm \times 2cm \times 0.5cm)を用意した。

第2部材の表面に、上記のようにして調製した銀ペーストをメタルマスク印刷法により塗布して、銀ペースト層(0.5cm \times 0.5cm \times 50 μ m)を形成した。次いで、銀ペースト層の上に第1部材を配置して、第1部材と第2部材とを、銀ペースト層を介して積層した積層体を作製した。

【0042】

(多孔質銀焼結体層形成工程S02)

積層体作製工程S01で作製した積層体を、下記の表1に示す温度で、かつ下記の表1

50

に示す圧力を積層方向に付与しながら60分間加熱して、銀ペースト層の銀粒子を部分的に焼結させて、多孔質銀焼結体層を形成した。多孔質銀焼結体層の気孔率と細孔径とは、上述の方法により測定した。その結果を、下記の表1に示す。なお、比較例2では、銀粒子が焼結しなかったため、多孔質銀焼結体層を形成することができなかった。

【0043】

(樹脂充填工程S03)

上記多孔質銀焼結体層形成工程S02で形成した多孔質銀焼結体層の連続気孔に、下記の表1に示す硬化性樹脂の未硬化物をトランスファーモールド法により充填した。次いで、連続気孔に充填した硬化性樹脂の未硬化物を硬化させて、接合体を得た。

【0044】

[評価]

【0045】

本発明例1~8、比較例1、3~6において、樹脂充填工程S03で樹脂を充填する前の多孔質銀焼結体層の細孔径と気孔率とを測定した。その結果を下記の表1に示す。なお、細孔径および気孔率は、上述の方法により測定した。

【0046】

本発明例1~8、比較例1、3~6で作製した接合体について、下記の条件で冷熱サイクルを付与する前後の接合率を下記の方法により測定した。その結果を、下記の表1に示す。

【0047】

(冷熱サイクルの条件)

接合体に対して、液相法にて、200 に昇温して、その温度で15分間保持した後、200 から - 40 に降温して、その温度で15分間保持する冷熱サイクルを1サイクルとし、1000サイクル負荷した。

【0048】

(接合率)

接合率は、超音波探傷装置(インサイト株式会社製、IS-350)を用いて、接合層と第1部材または第2部材とが剥離している部分の面積(剥離面積)を測定して、以下の式より算出した。

超音波探傷装置を用いて撮影した接合層の超音波探傷像を二値化処理した画像において、剥離部分は白色部で示されることから、この白色部の面積を剥離面積として測定した。また、初期接合面積は、第1部材と第2部材とを接合すべき面積、すなわち第1部材の面積(0.5cm×0.5cm)とした。

$$\text{接合率}(\%) = \{ 1 - (\text{剥離面積} / \text{初期接合面積}) \} \times 100$$

【0049】

10

20

30

【表 1】

	銀粒子					焼結条件		多孔質銀焼結体層		硬化性樹脂の種類	評価	
	体積基準の粒子径			個数基準の平均粒子径		温度 (°C)	圧力 (MPa)	細孔径 (μm)	気孔率 (%)		接合率 (%)	
	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	D90/D10	の平均粒子径 (μm)					冷熱サイクル前	冷熱サイクル後	
本発明例1	0.4	0.7	1.8	5.0	0.060	200	1	1.0	30	エポキシ樹脂	98	95
本発明例2	0.2	1.0	2.0	9.9	0.10	200	10	1.5	20	シリコーン樹脂	99	95
本発明例3	0.3	0.5	1.8	7.0	0.020	150	0	0.5	30	エポキシ樹脂	98	92
本発明例4	0.2	1.0	1.8	9.0	0.10	250	1	2.0	35	エポキシ樹脂	98	90
本発明例5	0.3	1.0	3.0	9.9	0.12	300	5	3.0	20	エポキシ樹脂	98	88
本発明例6	0.2	0.6	1.4	7.2	0.015	200	1	0.6	30	エポキシ樹脂	98	85
本発明例7	0.4	0.9	4.0	10.0	0.20	150	1	1.2	45	エポキシ樹脂	95	70
本発明例8	0.1	0.3	0.5	9.8	0.30	150	0	0.8	40	エポキシ樹脂	95	80
比較例1	0.1	0.2	0.3	3.3	0.050	200	1	0.3	30	エポキシ樹脂	98	50
比較例2	1.0	3.0	11.0	11.0	0.15	150	1	多孔質銀焼結体層を形成できず		-	-	-
比較例3	0.2	0.3	0.9	4.5	0.070	200	1	0.3	30	エポキシ樹脂	85	50
比較例4	0.6	3.0	6.0	10.0	0.17	200	1	4.5	30	エポキシ樹脂	92	50
比較例5	1.0	1.2	1.4	1.4	1.1	200	1	3.2	50	エポキシ樹脂	95	50
比較例6	0.3	0.7	1.1	3.5	0.060	350	1	1.5	15	エポキシ樹脂	90	60

【0050】

比較例 1、3 ~ 6 で得られた接合体は、冷熱サイクル後の接合率が低く、冷熱サイクル

10

20

30

40

50

に対する耐熱疲労性が不十分であった。また、比較例 4 では、冷熱サイクル前の接合率も低くなった。

D 5 0 と D 9 0 / D 1 0 が本発明の範囲よりも小さい銀粒子を用いた比較例 1 では、原料の銀粒子が微細な粒子を多く含むため、多孔質銀焼結体層形成工程 S 0 2 において銀粒子の焼結が進み、多孔質銀焼結体層の細孔径が本発明の範囲よりも小さくなり、気孔に樹脂を十分に充填できなかつたためであると考えられる。

一方、D 5 0 と D 9 0 / D 1 0 が本発明の範囲よりも大きい銀粒子を用いた比較例 2 では、多孔質銀焼結体層を形成することができなかつた。これは、原料の銀粒子が粗大で焼結性が低いため、1 5 0 では銀粒子の焼結が起こりにくくなつたためであると考えられる。

【 0 0 5 1 】

D 5 0 は本発明の範囲にあるが、D 9 0 / D 1 0 が本発明の範囲よりも小さい銀粒子を用いた比較例 3 では、粒度分布の幅の狭い微細な銀粒子同士の焼結によって、多孔質銀焼結体層形成工程 S 0 2 で得られた多孔質銀焼結体層の細孔径が本発明の範囲よりも小さくなって、気孔に樹脂を十分に充填できなかつたためであると考えられる。

また、D 9 0 / D 1 0 は本発明の範囲にあるが、D 5 0 が本発明の範囲よりも大きい銀粒子を用いた比較例 4 では、原料の銀粒子が粗大で焼結性が低いため、粒子間の接合強度の高い多孔質銀焼結体層が形成されなかつた。冷熱サイクル後の接合率が低くなつたのは、冷熱サイクルによる樹脂の膨張と収縮によって、粒子間の接合強度の低い多孔質銀焼結体層が破損したためであると考えられる。

【 0 0 5 2 】

D 5 0 は本発明の範囲よりも大きく、D 9 0 / D 1 0 が本発明の範囲よりも小さい銀粒子を用いた比較例 5 では、粒度分布の幅の狭い粗大な銀粒子同士の焼結によって、多孔質銀焼結体層形成工程 S 0 2 で得られた多孔質銀焼結体層の細孔径が本発明の範囲より大きくなり、冷熱サイクルによる樹脂の膨張と収縮によって、多孔質銀焼結体層が破損したためであると考えられる。

D 5 0 は本発明の範囲にあるが、D 9 0 / D 1 0 が本発明の範囲よりも小さい銀粒子を用い、焼結温度 3 5 0 とした比較例 6 では、多孔質銀焼結体層形成工程 S 0 2 において銀粒子の焼結が進み、多孔質銀焼結体層の気孔率が低くなり、多孔質銀焼結体層に充填された樹脂の含有量が少なくなつたためであると考えられる。

【 0 0 5 3 】

これに対して、D 5 0 と D 9 0 / D 1 0 が本発明の範囲にある銀粒子を用いて、細孔径と気孔率が本発明の範囲にある多孔質銀焼結体層を形成した本発明例 1 ~ 8 で得られた接合体は、冷熱サイクル後の接合率が高く、冷熱サイクルに対する耐熱疲労性が向上することが確認された。特に、個数基準の平均粒子径が 0 . 0 2 0 μ m 以上 0 . 1 0 μ m 以下の範囲内にある一次粒子の凝集体を含む銀粒子を用いた本発明例 1 ~ 6 で得られた接合体は、冷熱サイクル後の接合率が高く、冷熱サイクルに対する耐熱疲労性がより向上することが確認された。

【 0 0 5 4 】

本発明例 1 で得られた接合体を樹脂埋めした状態で、断面を研磨して、接合層を露出させた。露出させて接合層の断面を、SEM を用いて観察した。その SEM 写真を図 3 に示す。図 3 の SEM 写真から明らかなように、本発明例 1 で得られた接合体の接合層は、銀粒子が 3 次元的に結合することによって形成された連続気孔を有する多孔質銀焼結体層と、その連続気孔に充填された樹脂とを含むことが確認された。

【 符号の説明 】

【 0 0 5 5 】

- 1 0 接合体
- 1 1 第 1 部材
- 1 2 第 2 部材
- 2 0 接合層

10

20

30

40

50

- 2 1 多孔質銀燒結體層
- 2 2 樹脂

【圖 1】

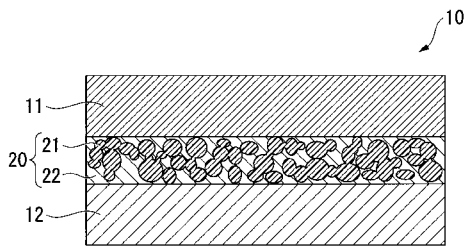


圖 1

【圖 3】

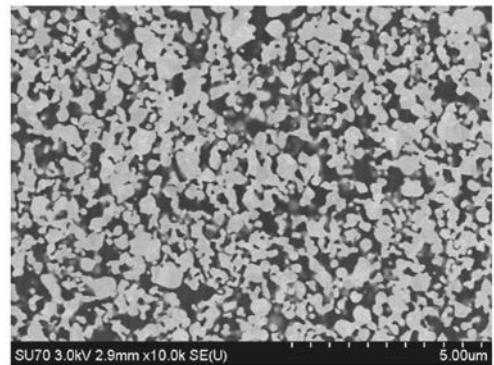


圖 3

【圖 2】

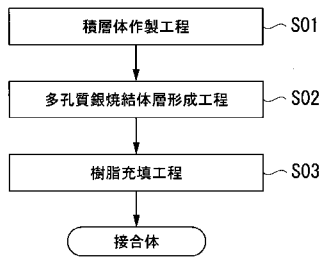


圖 2

フロントページの続き

- (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 山口 朋彦
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
- (72)発明者 樋上 晃裕
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) 4K018 AA02 BA01 BB04 BB05 BD04 CA02 CA33 FA47 JA36 KA22
KA33