

(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
2020年1月23日(23.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/017049 A1

(51) 国際特許分類:

B22F 1/00 (2006.01) *C08K 9/04* (2006.01)
B22F 3/10 (2006.01) *C22C 9/00* (2006.01)
B22F 7/08 (2006.01) *H01B 1/00* (2006.01)
B23K 35/22 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
B23K 35/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/027383

(22) 国際出願日: 2018年7月20日(20.07.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 日立化成株式会社(**HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.**) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 上野 史貴(**UENO, Fumitaka**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 斉藤 晃一(**SAITO, Koichi**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 竹内 雅記(**TAKEUCHI, Masaki**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 山本 貴耶(**YAMAMOTO, Takaya**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 山岸 秀明(**YAMAGISHI, Hideaki**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 梅崎 将太(**UMEZAKI, Shota**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 坂入 洋子(**SAKAIRI, Yohko**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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:** COMPOSITION, BONDING MATERIAL, SINTERED COMPACT, ASSEMBLY, AND METHOD FOR PRODUCING ASSEMBLY

(54) 発明の名称: 組成物、接合材料、焼結体、接合体及び接合体の製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a composition containing: a metal component which can undergo transitional liquid-phase sintering; and an organic component. The metal component contains: metal particles A having a higher melting point than 300°C; and metal particles B having a melting point not exceeding 300°C. The organic component contains rosin, and the rosin content per 1m² of surface area of the entire metal component falls within the range of 0.09 g to 0.17 g, inclusive.

(57) 要約: 遷移的液相焼結が可能な金属成分と、有機成分とを含有し、前記金属成分は融点が300°Cより高い金属粒子Aと、融点が300°C以下の金属粒子Bとを含み、前記有機成分はロジンを含み、前記金属成分全体の表面積1m²あたりの前記ロジンの含有量が0.09g~0.17gである、組成物。

WO 2020/017049 A1

明 細 書

発明の名称：

組成物、接合材料、焼結体、接合体及び接合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、接合材料、焼結体、接合体及び接合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置を製造する際に半導体素子と支持部材とを接合する手段としては、鉛を含有する合金（はんだ）が従来より使用されている。近年、環境及び生体に対する影響を考慮し、鉛を含有しないか鉛含有率を低減した鉛フリーはんだへの切り替えが進められている。

[0003] 鉛フリーはんだとしては種々の合金組成が検討されているが、主流である S n（錫）、A g（銀）及び C u（銅）を含む合金は鉛を含有するはんだに比べて融点が高い、接合後に融点以上の環境下におかれると再溶融する、等の性質を有するために取り扱い上の制約が大きい。また、半導体素子の高速化、高集積化等が進むに伴い、半導体装置の高温耐性の向上が求められている。このため、低温での接合性と高温での接続信頼性にすぐれる接合材料の開発が求められている。

[0004] 低温での接合性と高温での接続信頼性にすぐれる（低温で焼結し、かつ焼結後の融点が高い）接合材料としては、遷移的液相焼結型金属接着剤と称される接合材料が提案されている（例えば、特許文献 1、非特許文献 1 及び非特許文献 2 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第 6 2 0 3 4 9 3 号

非特許文献

[0006] 非特許文献1：菅沼克昭 監修、「次世代パワー半導体実装の要素技術と信頼

性」、シーエムシー出版、2016年5月31日、p. 29-30

非特許文献2：朗 豊群、他3名、第26回エレクトロニクス実装学会春季講演大会講演論文集、一般社団法人エレクトロニクス実装学会、2014年7月17日、p. 295-296

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 遷移的液相焼結型金属接着剤は一般に、金属成分に有機成分を添加してペースト状に調製されている。ペースト状の接合材料を使用する際の取り扱い性（印刷性等）は、焼結後の接合強度とともに重要な特性のひとつである。

本発明の一態様は、上記事情に鑑みてなされたものであり、取り扱い性に優れ、かつ接合強度に優れる焼結体を遷移的液相焼結法により形成可能な組成物及びこの組成物を含有する接合材料、並びにこの組成物を用いた焼結体、接合体及びその製造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

[0008] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

<1>遷移的液相焼結が可能な金属成分と、有機成分とを含有し、前記金属成分は融点が300℃より高い金属粒子Aと、融点が300℃以下の金属粒子Bとを含み、前記有機成分はロジンを含み、前記金属成分全体の表面積1m²あたりの前記ロジンの含有量が0.09g~0.17gである、組成物。

<2>前記有機成分が樹脂成分、チキソ剤、活性剤、酸化防止剤及び溶剤からなる群より選択される少なくとも1種をさらに含む、<1>に記載の組成物。

<3>金属粒子AがCuを含む、<1>又は<2>に記載の組成物。

<4>金属粒子BがSnを含む、<1>~<3>のいずれか1項に記載の組成物。

<5><1>~<4>のいずれか1項に記載の組成物を含有する接合材料。

<6><1>~<4>のいずれか1項に記載の組成物の焼結体。

<7>素子と支持部材とが<6>に記載の焼結体を介して接合された接合体

。

<8>支持部材における素子の接合される箇所及び前記素子における前記支持部材と接合される箇所の少なくとも一方に、<1>～<4>のいずれか1項に記載の組成物を付与して組成物層を形成する工程と、前記組成物層を介して、前記支持部材と前記素子とを接触させる工程と、前記組成物層を加熱して焼結する工程と、を有する接合体の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明の一態様によれば、取り扱い性に優れ、かつ接合強度に優れる焼結体を遷移的液相焼結法により形成可能な組成物及びこの組成物を含有する接合材料、並びにこの組成物を用いた焼結体、接合体及びその製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において組成物中の各成分の含有率は、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率を意味する。

本開示において組成物中の各成分の粒径は、組成物中に各成分に該当する

粒子が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本開示において「層」との語には、当該層が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

[0011] <組成物>

本開示の組成物は、遷移的液相焼結が可能な金属成分と、有機成分とを含有し、前記金属成分は融点が300℃より高い金属粒子Aと、融点が300℃以下の金属粒子Bとを含み、前記有機成分はロジンを含み、前記金属成分全体の表面積1m²あたりの前記ロジンの含有量が0.09g~0.17gである。

[0012] 本発明者らの検討の結果、上記条件を満たす組成物は取り扱い性に優れ、かつ焼結後の接合強度に優れていることがわかった。その理由は必ずしも明らかではないが、以下のように考えることができる。

[0013] 遷移的液相焼結型金属接着剤として使用される組成物は、一般に金属成分の表面酸化膜を除去するためのフラックス成分としてロジン含有する。ロジンの含有量が少なすぎると、金属成分の表面酸化膜が十分に除去されず、十分な接合強度が得られないおそれがある。一方、ロジンの含有量が多すぎると、組成物の粘度が上昇して印刷性等の取り扱い性が損なわれるおそれがある。

[0014] 本開示の組成物は、組成物に含まれるロジンの量を、組成物に含まれる金属成分の表面積を基準とした特定の範囲内に定めている。これにより、組成物の優れた取り扱い性と、焼結後の十分な接合強度を達成している。

[0015] (金属成分)

本開示の組成物は、遷移的液相焼結が可能な金属成分を含有する。

本開示における「遷移的液相焼結」とは、Transient Liquid Phase Sintering (TLPS)とも称され、融点の異なる金属のうち相対的に融点の低い金属（低融点金属）の粒子界面における

加熱による液相への転移と、相対的に融点の高い金属（高融点金属）の前記液相への反応拡散により両金属による金属化合物の生成（合金化）が進行する現象をいう。この現象を利用して、低温で焼結可能であり、かつ焼結後の融点が高い焼結体を得ることができる。

[0016] 遷移的液相焼結が可能な金属成分としては、遷移的液相焼結が可能な融点の異なる金属の組み合わせ（低融点金属と高融点金属の組み合わせ）が挙げられる。遷移的液相焼結が可能な金属の組み合わせは特に限定されるものではなく、例えば、低融点金属と高融点金属がそれぞれSnとCuである組み合わせ、InとAuである組み合わせ、SnとCoである組み合わせ、及びSnとNiである組み合わせが挙げられる。遷移的液相焼結が可能な金属の組み合わせは2種の金属の組み合わせであっても、3種以上の金属の組み合わせであってもよい。

[0017] 遷移的液相焼結が可能な金属成分は、融点が300℃より高い金属粒子Aと、融点が300℃以下である金属粒子Bとを含む。

焼結後の接合強度の観点からは、金属粒子Aの融点は500℃以上であることが好ましく、800℃以上であることがより好ましい。

焼結時の液相への転移を促進する観点からは、融点が300℃以下である金属粒子Bの融点は250℃以下であることが好ましい。

[0018] ある実施態様では、遷移的液相焼結が可能な金属成分は、金属粒子AとしてCu（融点：1085℃）を含んでいてもよく、金属粒子BとしてSn（融点：231.9℃）を含んでいてもよい。CuとSnを含む金属成分は、焼結により銅－錫金属化合物（Cu₆Sn₅）を生成する。この生成反応は250℃付近で進行するため、リフロー炉等の一般的な設備による焼結が可能である。

[0019] 金属成分が金属粒子Aと金属粒子Bとを含む場合の具体的な態様は、特に制限されない。例えば、金属粒子Aと金属粒子Bがそれぞれ金属の単体の状態であっても、金属粒子Aと金属粒子Bの一方又は両方が合金の状態であってもよい。また、金属粒子Aと金属粒子Bに同種の金属元素が含まれていて

もよい。

[0020] ある実施態様では、金属粒子AとしてCuと、金属粒子BとしてSnを含む合金とを含んでもよい。Snが合金の状態である場合の例としては、Sn、Ag及びCuからなる合金(SAC)が挙げられる。SACの組成は特に制限されず、例えばSn-3.0Ag-0.5Cuが挙げられる。本開示において、例えばSn-AX-BYで表される合金は、Snを含む合金の中に元素XがA質量%、元素YがB質量%含まれていることを示す。Sn-3.0Ag-0.5Cuで表される合金の融点(液相転移温度)は、約217℃である。

[0021] 金属成分における金属粒子Aと金属粒子Bの比率は、特に制限されない。例えば、金属成分に占める金属粒子Aの割合は、金属成分全体の50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、67質量%以上であることがさらに好ましい。

[0022] 金属成分に含まれる金属粒子Aと金属粒子Bは、それぞれ1種の金属のみからなっているても、2種以上の金属からなっているてもよい。金属粒子A又は金属粒子Bが2種以上の金属からなる場合、当該金属粒子は2種以上の金属のそれぞれを含む金属粒子の組み合わせ(混合物)であっても、2種以上の金属が同じ金属粒子中に含まれているても、これらの組み合わせであってもよい。

[0023] 同じ金属粒子中に2種以上の金属を含有する金属粒子の構成は、特に制限されない。例えば、2種以上の金属の合金からなる金属粒子であっても、2種以上の金属の単体から構成される金属粒子であってもよい。2種以上の金属の単体から構成される金属粒子は、例えば、一方の金属を含む金属粒子の表面に、めっき、蒸着等により他方の金属を含む層を形成することで得ることができる。また、一方の金属を含む金属粒子の表面に、高速気流中で衝撃力を主体とした力を用いて乾式で他方の金属を含む粒子を付与して両者を複合化する方法により、同じ金属粒子中に2種以上の金属を含有する金属粒子を得ることもできる。

[0024] 金属粒子の平均粒径は、特に限定されるものではない。例えば、金属粒子の平均粒径は、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 80\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0025] 金属粒子の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布計（例えば、ベックマン・コールター株式会社、LS 13320型レーザー散乱回折法粒度分布測定装置）によって測定される体積平均粒径をいう。具体的には、溶剤（テルピネオール）125 gに、金属粒子を0.01質量%～0.3質量%の範囲内で添加し、分散液を調製する。この分散液の約100 ml程度をセルに注入して25℃で測定する。粒度分布は溶媒の屈折率を1.48として測定する。

[0026] 金属粒子Aと金属粒子Bの大きさの関係は、特に限定されるものではない。焼結時に金属粒子Aの間の空隙を溶融した金属粒子Bで充填する観点からは、例えば、金属粒子Aの平均粒径／金属粒子Bの平均粒径の値が1より大きいことが好ましく、2より大きいことがより好ましく、5より大きいことがさらに好ましい。金属粒子Aの平均粒径／金属粒子Bの平均粒径の値の上限は特に制限されないが、例えば、10以下であってもよい。

[0027] 組成物中における金属成分の含有率は、特に限定されるものではない。例えば、組成物全体に占める金属成分の質量基準の割合は、80質量%以上であることが好ましく、85質量%以上であることがより好ましく、88質量%以上であることがさらに好ましい。また、組成物全体に占める金属成分の質量基準の割合は、98質量%以下であってもよい。金属成分の質量基準の割合が98質量%以下であると、本開示の組成物をペーストとして使用した場合に、印刷性が損なわれにくい傾向にある。

[0028] （有機成分）

本開示の組成物は、有機成分を含有する。有機成分はロジンを少なくとも含み、樹脂成分、活性剤、溶剤等をさらに含んでもよい。組成物が有機成分を含有することで、本開示の組成物をペーストとして使用した場合の印

刷性の向上等の効果が得られる。

[0029] 組成物中における有機成分の含有率は、特に限定されるものではない。例えば、組成物全体に占める有機成分の質量基準の割合は、20質量%未満であることが好ましく、15質量%未満であることがより好ましく、12質量%未満であることがさらに好ましい。また、組成物全体に占める有機成分の質量基準の割合は、2質量%超であってもよい。有機成分の質量基準の割合が2質量%超であると、本開示の組成物をペーストとして使用した場合に、印刷性が損なわれにくい傾向にある。

[0030] (ロジン)

本開示の組成物は、有機成分としてロジンを含む。ロジンは、フラックス成分として作用する。本開示においてフラックス成分とは、フラックス作用（酸化膜の除去作用）を発揮する有機成分を意味し、その種類は特に制限されない。ロジンは、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせで使用してもよい。

[0031] ロジンとして具体的には、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロピマル酸、ピマル酸、イソピマル酸、テトラヒドロアビエチン酸、パラストリン酸等が挙げられる。

[0032] 本開示の組成物において、ロジンの含有量は組成物に含まれる金属成分全体の表面積1m²あたり0.09g～0.17gであり、好ましくは0.117g～0.156gである。

[0033] 組成物に含まれる金属成分全体の表面積は、JIS-Z-8830:2013に準じ、BET法にて測定した比表面積（単位質量あたり表面積）に基づいて得ることができる。

金属成分が比表面積の異なる金属粒子を複数種含む場合、金属成分全体の表面積は、当該複数種の金属粒子の表面積を合計した値となる。例えば、比表面積S₁の金属粒子M₁グラム、比表面積S₂の金属粒子M₂グラム、及び比表面積S₃の金属粒子M₃グラムで構成された金属成分全体の表面積Xは、下記式で表される。

$$X = (S_1 \times M_1 + S_2 \times M_2 + S_3 \times M_3)$$

上記式は、金属成分が比表面積の異なる3種類の金属粒子を含む場合の例であるが、金属粒子が2種以下又は4種以上である場合も同様にして計算できる。

[0034] 組成物に含まれるロジンの含有量は、例えば、溶剤等を用いて組成物に含まれる金属成分と有機成分とを分離し、分離した有機成分に対してガスクロマトグラフィにて定量分析を行って測定することができる。

[0035] (樹脂成分)

本開示の組成物は、有機成分として樹脂成分を含有してもよい。組成物が樹脂成分を含むことで、焼結物中の金属成分間の空隙が樹脂成分で充填され、応力緩和性等が向上する傾向にある。

[0036] 組成物に含まれる樹脂成分は熱可塑性樹脂であっても、熱硬化性樹脂であっても、これらの組み合わせであってもよい。また、樹脂成分は加熱により重合反応を生じうる官能基を有するモノマーの状態であってもすでに重合したポリマーの状態であってもよい。

[0037] 耐熱性の観点からは、樹脂成分として熱硬化性樹脂を含むことが好ましい。熱硬化性樹脂としては、エポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ヒドロキシ基、ビニル基、カルボキシ基、アミノ基、マレイミド基、酸無水物基、チオール基、チオニル基等の官能基を有する樹脂が挙げられる。

[0038] 熱硬化性樹脂として具体的には、エポキシ樹脂、オキサジン樹脂、ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。これらの中でもエポキシ樹脂が好ましい。

[0039] エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂及び環式脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。樹脂成分は、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0040] 有機成分が樹脂成分を含む場合、有機成分全体に占める樹脂成分の割合は特に制限されない。例えば、有機成分全体の0.1質量%～50質量%であってよい。

[0041] (ロジン以外のフラックス成分)

本開示の組成物は、有機成分としてロジン以外のフラックス成分を含有してもよい。ロジン以外のフラックス成分として具体的には、活性剤、チキソ剤、酸化防止剤等が挙げられる。フラックス成分は、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0042] 活性剤として具体的には、アミノデカン酸、ペンタン-1,5-ジカルボン酸、トリエタノールアミン、ジフェニル酢酸、セバシン酸、フタル酸、安息香酸、ジブロモサリチル酸、アニス酸、ヨードサリチル酸、ピコリン酸等が挙げられる。

チキソ剤として具体的には、1,2-ヒドロキシステアリン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、エチレンビスステアリン酸アמיד、ヘキサメチレンビスオレイン酸アמיד、N,N'-ジステアリルアジピン酸アמיד等が挙げられる。

酸化防止剤として具体的には、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ヒドロキシルアミン系酸化防止剤等が挙げられる。

[0043] 有機成分がロジン以外のフラックス成分を含む場合、有機成分全体に占めるロジンとロジン以外のフラックス成分の合計の割合は特に制限されない。例えば、有機成分全体の0.1質量%～50質量%であってよい。

[0044] (溶剤)

本開示の組成物は、有機成分として溶剤を含有してもよい。樹脂成分を十分に溶解する観点から、溶剤は極性溶媒が好ましく、組成物を付与する工程での組成物の乾燥を防ぐ観点から、200℃以上の沸点を有している溶剤であることが好ましく、焼結時のボイドの発生を抑制するために300℃以下の沸点を有している溶剤であることがより好ましい。

[0045] このような溶剤の例としては、テルピネオール、ステアリルアルコール、

トリ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、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（エトキシエトキシエタノール）、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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-*n*-ブチルエーテル、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、プロピレングリコールフェニルエーテル、2-（2-ブトキシエトキシ）エタノール等のアルコール類；クエン酸トリブチル、4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、 γ -ブチロラクトン、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、グリセリントリアセテート等のエステル類；イソホロン等のケトン；*N*-メチル-2-ピロリドン等のラクタム；フェニルアセトニトリル等のニトリル類などを挙げることができる。溶剤は、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0046] 有機成分が溶剤を含む場合、有機成分全体に占める溶剤の割合は特に制限されない。例えば、有機成分全体の0.1質量%～50質量%であってよい。

[0047] （組成物の製造方法）

本開示の組成物の製造方法は、特に限定されるものではない。例えば、本開示の組成物を構成する成分を混合し、さらに攪拌、溶融、分散等の処理をすることにより得ることができる。これらの混合、攪拌、分散等のための装置としては、特に限定されるものではなく、3本ロールミル、プラネタリーミキサ、遊星式ミキサ、自転公転型攪拌装置、らいかい機、二軸混練機、薄層せん断分散機等を使用することができる。また、これらの装置を適宜組み合わせ使用してもよい。上記処理の際、必要に応じて加熱してもよい。

処理後、ろ過により組成物の最大粒径を調整してもよい。ろ過は、ろ過装置を用いて行うことができる。ろ過用のフィルタとしては、例えば、金属メ

ッシュ、メタルフィルター及びナイロンメッシュが挙げられる。

[0048] (組成物の用途)

本開示の組成物は、例えば、半導体装置、電子部品等を構成する素子と支持部材とを接合するための接合材料として用いられる。ただし、本開示の組成物の用途はこれらに限定されるものではない。

[0049] <接合材料>

本開示の接合材料は、本開示の組成物を含有する。本開示の組成物は、そのまま接合材料として用いることができるし、必要に応じてその他の成分を含有させて接合材料としてもよい。本開示の接合材料の好ましい態様は、上述の本開示の組成物の場合と同様である。

[0050] <焼結体>

本開示の焼結体は、本開示の組成物を焼結したものである。本開示の組成物を焼結する方法は特に限定されるものではない。

焼結体の電気抵抗率は、 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

[0051] <接合体及びその製造方法>

本開示の接合体は、素子と支持部材とが本開示の焼結体を介して接合されたものである。

支持部材としては特に限定されるものではなく、素子の接合される箇所の材質が金属であるものが用いられる。素子の接合される箇所の材質である金属としては、金、銀、銅、ニッケル等が挙げられる。また、上記のうち複数の金属が基材上にパターンニングされて支持部材が構成されていてもよい。

支持部材の具体例としては、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、リジッド配線板、フレキシブル配線板、配線済みのガラス基板、配線済みのシリコンウエハ、ウエハーレベルCSP (Wafer Level Chip Size Package) で採用される再配線層等が挙げられる。

素子としては特に限定されるものではなく、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、抵抗アレイ、コイル、スイッチ等の受動素子などが挙げられる。

また、本開示の接合体としては、半導体装置、電子部品等が挙げられる。半導体装置の具体例としては、ダイオード、整流器、サイリスタ、MOS (Metal Oxide Semiconductor) ゲートドライバ、パワースイッチ、パワーMOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor)、IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor)、ショットキーダイオード、ファーストリカバリダイオード等を備えるパワーモジュール、発信機、増幅器、LEDモジュールなどが挙げられる。

[0052] 本開示の接合体の製造方法は、支持部材における素子の接合される箇所及び前記素子における前記支持部材と接合される箇所の少なくとも一方に、本開示の組成物を付与して組成物層を形成する工程と、前記組成物層を介して、前記支持部材と前記素子とを接触させる工程と、前記組成物層を加熱して焼結する工程と、を有する。

組成物を付与して組成物層を形成する工程には、付与した組成物を乾燥する工程を含んでいてもよい。

[0053] 本開示の組成物を支持部材における素子の接合される箇所及び素子における支持部材と接合される箇所の少なくとも一方に付与することで組成物層が形成される。

組成物の付与方法としては、例えば、塗布法及び印刷法が挙げられる。

組成物を塗布する塗布方法としては、例えば、ディッピング、スプレーコート、バーコート、ダイコート、コンマコート、スリットコート及びアプリケーションによる塗布を用いることができる。組成物を印刷する印刷方法としては、例えば、ディスペンサー法、ステンシル印刷法、凹版印刷法、スクリーン印刷法、ニードルディスペンサ法及びジェットディスペンサ法を用いることができる。

[0054] 組成物の付与により形成された組成物層は、加熱時における組成物の流動及びボイドの発生を抑制する観点から乾燥させることが好ましい。

組成物層の乾燥方法は、常温（例えば、25℃）放置による乾燥、加熱乾燥又は減圧乾燥を用いることができる。加熱乾燥又は減圧乾燥には、ホットプレート、温風乾燥機、温風加熱炉、窒素乾燥機、赤外線乾燥機、赤外線加熱炉、遠赤外線加熱炉、マイクロ波加熱装置、レーザー加熱装置、電磁加熱装置、ヒーター加熱装置、蒸気加熱炉、熱板プレス装置等を用いることができる。

乾燥のための温度及び時間は、使用した溶剤の種類及び量に合わせて適宜調整することができ、例えば、50℃～180℃で、1分間～120分間乾燥させることが好ましい。

組成物層の形成後、素子と支持部材とを接触させることで、素子と支持部材とを組成物層を介して貼り合わせる。付与した組成物を乾燥する工程は、支持部材と素子とを接触させる工程の前及び後のいずれの段階で行ってもよい。

[0055] 次いで、組成物層を加熱することにより焼結体を形成する。組成物層の焼結は、加熱処理で行ってもよいし、加熱加圧処理で行ってもよい。

加熱処理には、ホットプレート、温風乾燥機、温風加熱炉、窒素乾燥機、赤外線乾燥機、赤外線加熱炉、遠赤外線加熱炉、マイクロ波加熱装置、レーザー加熱装置、電磁加熱装置、ヒーター加熱装置、蒸気加熱炉等を用いることができる。

また、加熱加圧処理には、熱板プレス装置等を用いてもよいし、加圧しながら上述の加熱処理を行ってもよい。

組成物層の焼結における加熱温度は、組成物に含まれる成分の種類、含有率等に応じて選択できる。例えば、金属粒子Bの融点以上であることが好ましい。具体的には、180℃以上であることが好ましく、190℃以上であることがより好ましく、220℃以上であることがさらに好ましい。加熱温度の上限は特に制限されないが、例えば、300℃以下であってもよい。

組成物層の焼結における加熱時間は、組成物に含まれる成分の種類、含有率等に応じて選択できる。例えば、5秒間～10時間であることが好ましく

、1分～30分であることがより好ましく、3分～10分であることがさらに好ましい。

本開示の接合体の製造方法においては、組成物層の焼結は、低酸素濃度の雰囲気下で行うことが好ましい。低酸素濃度雰囲気下とは、酸素濃度が1000ppm以下の状態をいい、好ましくは500ppm以下である。

実施例

[0056] 以下、実施例により本開示をさらに具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0057] (組成物の調製)

表1に示す各成分を表1に示す量(単位:g)で混合し、組成物を調製した。表1に示す成分の詳細は、下記のとおりである。

金属成分1…平均粒径3 μ mのCu粒子

金属成分2…平均粒径25 μ mのCu粒子

金属成分3…平均粒径3 μ mのSAC粒子(Sn96.5質量%、Ag3.0質量%、Cu0.5質量%)

金属成分4…平均粒径25 μ mのSAC粒子(Sn96.5質量%、Ag3.0質量%、Cu0.5質量%)

[0058] 有機成分1…エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)

有機成分2…ロジン(デヒドロアビエチン酸)

有機成分3…チキソ剤(ヒドロキシステアリン酸)

有機成分4…活性剤(トリエタノールアミン)

有機成分5…酸化防止剤(ヒンダードフェノール系酸化防止剤、BASF社の商品名「イルガノックス1010」)

有機成分6…溶媒(ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル)

[0059] (ロジン量の計算)

組成物の調製に用いた金属成分全体の表面積X(m^2)をBET法により求めた比表面積に基づいて計算し、組成物の調製に用いたロジンの量Y(g)をXで除して、金属成分全体の表面積1 m^2 あたりのロジンの量(Y/X)を

求めた。結果を表 1 に示す。

[0060] (ダイシエ強度)

調製した組成物を、銅製のリードフレーム上に先のとがったピンセットを用いて塗布して組成物層を形成した。組成物層上に、2 mm×2 mmのサイズで被着面が金めっきされているSiチップを載せ、ピンセットで軽く押さえて組成物の焼結前サンプルとした。焼結前サンプルをホットプレート上において100℃で30分乾燥した後、窒素リフロー装置（株式会社タムラ製作所製：1ゾーン50cm、7ゾーン構成、窒素気流下）のコンベア上にセットし、酸素濃度200ppm以下で0.3m/分の速度で搬送した。この際、250℃以上にて1分以上加熱し、組成物の焼結済みサンプルを得た。次いで、1kNのロードセルを装着した万能型ボンドテスタ（4000シリーズ、DAGE社製）を用い、測定スピード500μm/s、測定高さ100μmでSiチップを水平方向に押し、組成物の焼結済みサンプルのダイシエ強度を測定した。9回の測定結果の平均をダイシエ強度とした。なお、ダイシエ強度が20MPa未満であると、接着不良であるといえる。

[0061] (熱伝導率)

ダイシエ強度測定と同様にして作製した組成物の焼結物を、研磨紙で直径12mm、厚さ0.5mmのサイズに研磨し、熱伝導率測定用の試験片を作製した。その後、Xeフラッシュ法熱伝導測定装置（Nano Flash、LFA447、NETZCH製）を用いて、Lamp Voltageは247.0V、パルス幅は0.06mm、拡散モデルはCowanモデルの条件で、下記式Aから試験片の熱伝導率 λ （W/(m・K)）を測定した。

[0062] $\lambda = \alpha \rho c \cdots \cdots \cdots$ 式A

α : 熱拡散率 (m²/s)

ρ : 密度 (kg/m³)

c : 比熱容量 (J/kg・K)

[0063] (連続印刷時間)

基板上にステンレス製のメタルマスク（30cm×30cm、ライン幅1.0mm、ライン間0.2mm、ライン数5本）を置き、ずれないように粘着テープで基板に固定した。組成物を20g取り出し、メタルマスクの上部に均一に塗布し、ポリプロピレン製のスキージを使用してメタルマスクの溝に組成物を充填した。その後、メタルマスクをはずし印刷物とした。上記工程をメタルマスクの洗浄なしで5回繰り返し、各印刷物のライン間が接続せず、ラインの角がつぶれていないことを目視により確認した。その後、印刷物を大気中200℃にて1分間加熱し、ライン間が接続しないことを確認した。

[0064] 表1中の「連続印刷時間」とは、印刷機に組成物を200g充填し、上記方法で印刷を連続して行った場合、印刷物のライン間の接続、ラインの角のつぶれ、及び加熱後におけるライン間の接続の少なくともいずれかが生じるまでの時間（h）を意味する。

[0065] （信頼性試験）

ダイシェア強度の測定と同様にして組成物の焼結済みサンプルを作製した。組成物の焼結済みサンプルを熱衝撃試験機（ライフテック社製、6015型）にセットし、冷却及び加熱を繰り返す冷熱サイクル試験を行った。具体的には、まず室温（25℃）から毎分−10℃の速度で冷却して−65℃で30分間維持し、その後毎分+10℃の速度で加熱して175℃で30分維持し、その後毎分−10℃の速度で室温（25℃）まで冷却する操作を1サイクルとした。

[0066] 冷熱サイクル試験の開始から500サイクル後、1000サイクル後、2000サイクル後、及び3000サイクル後のサンプルの断面SEM観察を行い、クラックが生じていないかを確認した。クラックが確認されたときのサイクル数を表1に示す。

[0067] （表面焼結性）

ダイシェア強度の評価で得た焼結物の表面を目視で観察し、下記の評価基準によって評価した。

A…焼結物の表面の色がCu由来の赤茶色から、CuとSnによる金属化合物由来の灰色に変化した。

B…焼結物の表面の色がCu由来の赤茶色のままであった。

[0068] [表1]

		単位	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
金属成分	1	g	15.7	15.7	15.7	15.7
	2	g	62.9	62.9	62.9	62.9
	3	g	14.2	14.2	14.2	14.2
	4	g	1.5	1.5	1.5	1.5
有機成分	1	g	0.7	0.7	0.7	0.7
	2	g	1.5	2.0	1.0	2.5
	3	g	0.4	0.4	0.4	0.4
	4	g	1.5	1.5	1.5	1.5
	5	g	0.1	0.1	0.1	0.1
	6	g	1.5	1.5	1.5	1.1
Y/X		g	0.12	0.16	0.08	0.20
表面焼結性		-	A	A	B	A
ダイシエア強度		MPa	36	36	15	36
熱伝導率		W/(m・K)	42	42	38	42
連続印刷時間		h	8	8	8	6
信頼性試験		サイクル	3000	3000	1000	3000

[0069] 表 1 に示すように、金属成分全体の表面積 1 m²あたりのロジンの量 (Y/

X) が 0.09 g ~ 0.17 g の範囲内である実施例 1、2 の組成物は、連続印刷時間の評価に優れ、取り扱い性に優れていた。また、焼結後のダイシエア強度が大きく接合強度にも優れていた。

金属成分全体の表面積 1 m²あたりのロジンの量 (Y/X) が 0.09 g を下回る比較例 1 の組成物は、連続印刷時間が実施例と同等であったが、焼結後のダイシエア強度が実施例より小さく、信頼性試験の結果も実施例に劣っていた。

金属成分全体の表面積 1 m²あたりのロジンの量 (Y/X) が 0.17 g を上回る比較例 2 の組成物は、焼結後のダイシエア強度と信頼性試験の結果は実施例と同等であったが、連続印刷時間が実施例よりも短かった。

[0070] 本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 遷移的液相焼結が可能な金属成分と、有機成分とを含有し、前記金属成分は融点が300℃より高い金属粒子Aと、融点が300℃以下の金属粒子Bとを含み、前記有機成分はロジンを含み、前記金属成分全体の表面積1 m²あたりの前記ロジンの含有量が0.09 g～0.17 gである、組成物。
- [請求項2] 前記有機成分が樹脂成分、チキソ剤、活性剤、酸化防止剤及び溶剤からなる群より選択される少なくとも1種をさらに含む、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 金属粒子AがCuを含む、請求項1又は請求項2に記載の組成物。
- [請求項4] 金属粒子BがSnを含む、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項5] 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の組成物を含有する接合材料。
- [請求項6] 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の組成物の焼結体。
- [請求項7] 素子と支持部材とが請求項6に記載の焼結体を介して接合された接合体。
- [請求項8] 支持部材における素子の接合される箇所及び前記素子における前記支持部材と接合される箇所の少なくとも一方に、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の組成物を付与して組成物層を形成する工程と、
前記組成物層を介して、前記支持部材と前記素子とを接触させる工程と、
前記組成物層を加熱して焼結する工程と、を有する接合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B22F1/00 (2006.01) i, B22F3/10 (2006.01) i, B22F7/08 (2006.01) i, B23K35/22 (2006.01) i, B23K35/26 (2006.01) i, C08K9/04 (2006.01) i, C22C9/00 (2006.01) i, H01B1/00 (2006.01) i, H01B1/22 (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. B22F1/00, B22F3/10, B22F7/08, B23K35/22, B23K35/26, C08K9/04, C22C9/00, H01B1/00, H01B1/22

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.
X	WO 2016/039056 A1 (MURATA MFG. CO., LTD.) 17 March 2016, claims, paragraphs [0027], [0033], [0075]-[0104] & US 2017/0173739 A1, claims, paragraph [0034], experiments 1-3 & CN 106660177 A	1-8
X	JP 2015-98052 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 28 May 2015, paragraphs [0024], [0029], [0038]-[0044] (Family: none)	1-5, 8
X	JP 2014-54663 A (TAMURA CORP.) 27 March 2014, claims, paragraph [0022], examples (Family: none)	1-5, 8
A	JP 2002-356630 A (DOWA MINING CO., LTD.) 13 December 2002, entire text (Family: none)	1-8



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
22.08.2018

Date of mailing of the international search report
04.09.2018

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/JP2018/027383

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 2012-216855 A (MURATA MFG. CO., LTD.) 08 November 2012, entire text & US 2013/0233618 A1 & EP 2641689 A1 & TW 201221654 A & CN 103153528 A & KR 10-2013-0049816 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i, B22F3/10(2006.01)i, B22F7/08(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)i, B23K35/26(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(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（I P C））

Int.Cl. B22F1/00, B22F3/10, B22F7/08, B23K35/22, B23K35/26, C08K9/04, C22C9/00, H01B1/00, H01B1/22

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 8 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
X	WO 2016/039056 A1（株式会社村田製作所）2016.03.17, [特許請求の範囲]、[0027]、[0033]、[0075]－[0104] & US 2017/0173739 A1, claims, [0034], Experiment1-3 & CN 106660177 A	1-8
X	JP 2015-98052 A（三井金属鉱業株式会社）2015.05.28, [0024]、[0029]、[0038]－[0044]（ファミリーなし）	1-5, 8

☒ 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

2 2 . 0 8 . 2 0 1 8

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 9 . 2 0 1 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

越本 秀幸

4 E

1 1 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

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
X	JP 2014-54663 A (株式会社タムラ製作所) 2014.03.27, [特許請求の範囲]、[0022]、[実施例] (ファミリーなし)	1-5, 8
A	JP 2002-356630 A (同和鉱業株式会社) 2002.12.13, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-216855 A (株式会社村田製作所) 2012.11.08, 全文 & US 2013/0233618 A1 & EP 2641689 A1 & TW 201221654 A & CN 103153528 A & KR 10-2013-0049816 A	1-8