

(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
2009年9月24日(24.09.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/116136 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) H01L 21/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/054971
- (22) 国際出願日: 2008年3月18日(18.03.2008)
- (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(米国を除く全ての指定国について): 株式会社応用ナノ粒子研究所(APPLIED NANOPARTICLE LABORATORY CORPORATION) [JP/JP]; 〒5588585 大阪府大阪市住吉区杉本三丁目3番138号 大阪市立大学インキュベータ1号室 Osaka (JP). 新電元工業株式会社(SHINDENGEN ELECTRIC MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小松 晃雄(KOMATSU, Teruo) [JP/JP]; 〒5630029 大阪府池田市五月丘5丁目3番26号 株式会社応用ナノ粒子研究所内 Osaka (JP). 岩黒 弘明(IWAKURO, Hiroaki) [JP/JP]; 〒3570036 埼玉県飯能市南町10番13号 新電元工業株式会社工場内 Saitama (JP). 松林 良(MATSUBAYASHI, Ryo) [JP/JP]; 〒

3570036 埼玉県飯能市南町10番13号 新電元工業株式会社工場内 Saitama (JP).

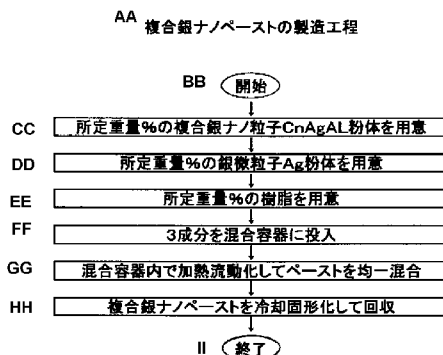
- (74) 代理人: 三木 久巳(MIKI, Hisami); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町2丁目3番8号 ハイム船場303号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE SILVER NANOPASTE, PROCESS FOR PRODUCING THE COMPOSITE SILVER NANOPASTE, AND METHOD FOR BONDING THE NANOPASTE

(54) 発明の名称: 複合銀ナノペースト、その製法及びナノペースト接合方法

[図8]



AA PRODUCTION PROCESS OF COMPOSITE SILVER NANOPASTE
BB START
CC PROVISION OF PREDETERMINED AMOUNT (WT%) OF COMPOSITE SILVER NANOPARTICLE CnAgAL POWDER
DD PROVISION OF PREDETERMINED AMOUNT (WT%) OF SILVER FINE PARTICLE Ag POWDER
EE PROVISION OF PREDETERMINED AMOUNT (WT%) OF RESIN
FF INTRODUCTION OF THREE COMPONENTS IN MIXING VESSEL
GG HOMOGENEOUS MIXING OF PASTE BY HEAT FLUIDIZING IN MIXING VESSEL
HH RECOVERY OF COMPOSITE SILVER NANOPASTE BY COOLING SOLIDIFICATION
II END

(57) Abstract: This invention provides a technique for pasting composite silver nanoparticles of C10 or C12 in such a state that is not aggregated, that is, a nonaggregative paste. The composite silver nanopaste is characterized in that composite silver nanoparticles comprising an organic covering layer, formed of at least one of alcohol molecule residues having 10 or 12 carbon atoms, alcohol molecule derivatives and/or alcohol molecules, provided around silver nuclei formed of aggregates of silver atoms, fine particles of silver, and a resin are homogeneously mixed together to constitute the composite silver nanopaste, and the resin can hold the composite silver nanoparticles and the fine particles of silver in a homogeneously dispersed state in a solid or highly viscous nonfluid state at 30°C or below while, upon heating, the resin becomes flowable and coatable. Preferably, the average particle diameter of the silver nuclei is 1 to 20 nm, the average particle diameter of the fine particles of silver is 0.1 to 3.0 μm, the weight of the composite silver nanoparticles is 5 to 30 (wt%), the weight of the fine particles of silver is 60 to 90 (wt%), and the weight of the resin is not more than 15 (wt%).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2009/116136 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

C 1 0 又は C 1 2 の複合銀ナノ粒子を凝集しない形態でペースト化する技術、つまり非凝集性ペーストを提供することである。本発明に係る複合銀ナノペーストは、銀原子の集合体からなる銀核の周囲に、炭素数 1 0 又は 1 2 いずれかのアルコール分子残基、アルコール分子誘導体及び／又はアルコール分子の一種以上からなる有機被覆層を形成した複合銀ナノ粒子と、銀微粒子と、樹脂を均一に混合して構成され、前記樹脂は 3 0 °C 以下で固体又は高粘度の非流動状態にあって前記複合銀ナノ粒子と前記銀微粒子を均一分散状態に保持し、加熱により流動化して塗着可能になることを特徴とする。前記銀核の平均粒径は 1 ~ 2 0 nm、前記銀微粒子の平均粒径は 0. 1 ~ 3. 0 μm、前記複合銀ナノ粒子の重量は 5 ~ 3 0 (w t %)、前記銀微粒子の重量は 6 0 ~ 9 0 (w t %)、前記樹脂の重量は 1 5 (w t %) 以下が好適である。

明 細 書

複合銀ナノペースト、その製法及びナノペースト接合方法

技術分野

- [0001] 本発明は、多数の銀原子からなる銀核の周囲に有機物からなる有機被覆層を形成した複合銀ナノ粒子を成分とするペーストに関し、更に詳細には、前記ペーストを塗着して焼成することにより前記有機被覆層や他の有機成分を気散させて銀膜を形成し、この銀膜により半導体接合や電極パターンを形成する複合銀ナノペースト、その製法及びナノペースト接合方法に関する。

背景技術

- [0002] 一般に、半導体、電子回路、電子機器などは各種の電子部品を基板に半田で溶融固定して電氣的導通性を確保している。しかし、従来の半田はSnとPbの合金であり、近年の環境保全対策としてPbの使用が禁止されつつあるため、前記従来半田に替わるPbフリーの代替半田の開発が要望されている。
- [0003] 代替半田の特性として、Pbを含有しないことは当然であるが、その他に熱伝導性が高く、融点が低く、電気伝導度が高くしかも安全性が高いことが要望されている。この期待に応える素材として銀が注目され、超微粒子として複合銀ナノ粒子が開発されるに至った。
- [0004] まず、特許文献1として特許第3205793号公報が公開された。出発物質として銀有機化合物(特に銀有機錯体)が選択された。空気を遮断した不活性ガス雰囲気下で、前記銀有機化合物を分解開始温度以上で、且つ完全分解温度未満の温度で加熱し、分解還元された銀核の周囲に前記銀有機化合物の被覆層を有した複合銀ナノ粒子が製造された。銀核の粒径は1～100nmであり、そのため通称で複合銀ナノ粒子と称される。具体的には、ステアリン酸銀100gを窒素気流下のフラスコ内で250℃で4時間加熱すると、粒径5nmの銀核を有する複合銀ナノ粒子が生成された。
- [0005] 前記製法では、ステアリン酸銀を溶媒無しの固相法で加熱するため、生成された複合銀ナノ粒子の銀核がたとえ5nmであっても、多数の複合銀ナノ粒子が団子状態に結合して大きな2次粒子になる欠点がある。しかもステアリン酸銀を出発物質とするた

め、銀核の周囲に炭素数17のステアリン酸基が有機被覆層となり、銀含有率が小さくなる欠点を有していた。

[0006] そこで、特許文献2としてWO00/076699号公報が公開された。本発明者はこの国際公開公報の発明者の一人である。この国際公開公報には複数の発明が開示されているが、その中でも金属無機化合物を界面活性剤を用いて処理する方法が重要である。即ち、金属無機化合物を界面活性剤を用いて非水系溶媒中でコロイド化して超微粒子前駆体を形成する第1工程と、このコロイド溶液中に還元剤を添加して前記超微粒子前駆体を還元し、金属核の外周に界面活性剤殻を被覆層として形成した複合金属ナノ粒子を生成する第2工程から構成される。

[0007] 前記方法は、非水系溶媒に金属無機化合物を溶解させるから、生成した複合金属ナノ粒子同士が非水系溶媒中に分散し、団子状態になり難い特徴を有している。しかし、添加した界面活性剤は炭素数が大きいので、有機被覆層である界面活性剤殻の炭素数は当然大きく、界面活性剤殻を焼成して気散させる温度、即ち焼成温度が高くなる欠点があった。

[0008] このような中で、複合銀ナノ粒子の研究が進展し、特許文献3としてWO01/070435号公報が公開された。この国際公開公報中で、炭酸銀とミリスチン酸(C数は14)から複合銀ナノ粒子ができたことが記載されている。また、炭酸銀とステアリルアルコール(C数は18)から複合銀ナノ粒子が生成されたことが記載されている。しかし、ミリスチン酸(C数は14)もステアリルアルコール(C数は18)も炭素数が大きいので、銀化させるための焼成温度が高くなる欠点があることは言うまでもない。

[0009] 特許文献1:特許第3205793号公報

特許文献2:WO00/076699号公報

特許文献3:WO01/070435号公報

特許文献4:特許第3638486号公報

特許文献5:特許第3638487号公報

非特許文献1:Ph. Buffat and J-P. Borel, Phy. Rev. A13(1976)2287

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明者等は、銀化温度を低下させるために、炭酸銀とデカノール(C数10のアルコール)を反応させて、銀核の周囲にデカノール残基からなる銀アルコラート型複合銀ナノ粒子を生成することに成功した。同様に、炭酸銀とドデカノール(C数12のアルコール)を反応させて、銀核の周囲にドデカノール残基からなる銀アルコラート型複合銀ナノ粒子を生成することにも成功した。
- [0011] このようにして得られたC数10の複合銀ナノ粒子及びC数12の複合銀ナノ粒子は、特許文献3で得られたC数14又はC数18の複合銀ナノ粒子よりも、銀化温度が低くなることは当然である。炭素数が小さくなる結果、銀化温度が低下すると同時に、銀含有率が増大する利点がある。
- [0012] そこで、本発明者等は、前記C数10の複合銀ナノ粒子を用いてペーストを作製することにした。同様に、前記C数12の複合銀ナノ粒子を用いてペーストを作製する。このペーストを用いて、半導体を基板上に固定する試験を行い、ペーストの有効性を確認する。ペーストを用いた接合方法については、下記の2件の特許公報が存在する。
- [0013] 特許文献4として、特許第3638486号公報が公開されている。ここには、平均粒径が1～10nmの実質的に金属成分からなるコア部の周囲を、炭素数が5以上の有機物からなる被覆層で被覆した複合金属超微粒子を予め作製し、該複合金属超微粒子を溶媒に分散させて金属ペーストを調整する工程と、該金属ペーストを回路基板の端子電極上に付着させて主に複合金属超微粒子からなる金属ペーストボールを形成する工程と、該金属ペーストボール上にフェイスダウン法を用いて半導体素子の電極を接合する工程と、低温焼成により半導体素子と回路基板とを電氣的に接続する工程が記載されている。
- [0014] また、特許文献5として、特許第3638487号公報が公開されている。この特許公報には、平均粒径が1～10nmの実質的に金属成分からなるコア部の周囲を、炭素数が5以上の有機物からなる被覆層で被覆した複合金属超微粒子を予め作製し、該複合金属超微粒子を溶媒に分散させて金属ペーストを調整する工程と、該金属ペーストを半導体素子の電極上に付着させ低温焼成して超微粒子電極を作製する工程と、該超微粒子電極上にはんだバンプを形成する工程と、該はんだバンプを回路基板

の端子電極に加熱融着する工程が開示されている。

[0015] 前記特許文献4、5には、複合金属超微粒子を溶媒に分散させて金属ペーストを調整することが記載され、特に特許文献4の請求項3には、導電率が高い金属と樹脂分が添加される金属ペーストが記載されている。両文献には、溶媒としてトルエンのみが例示されており、特許文献4、5の溶媒とは粘性を低下させてペーストを溶液状にする役割が付与されている。前記樹脂分は粘性を増加させるために添加されるものであり、溶媒と樹脂分を適当量添加して所定粘性のペーストが作製されることになる。

[0016] 前記特許文献4及び5に従って、本発明者等も、前述したC10の複合銀ナノ粒子をトルエンに溶解させてC10ペーストを作製し、同様にC12の複合銀ナノ粒子をトルエンに溶解させてC12ペーストを作製した。両ペーストは、基板や半導体電極に塗着し易いように、室温で傾斜させたときに自然に流下する程度の粘性に調製された。両ペーストは、2週間だけ室温下で容器内に保管された。2週間の保管後、回路基板に膜厚1 μm のペースト膜をスクリーン印刷法で形成し、電気炉内で350°C・20分間の焼成を行って、ペースト膜から銀膜に成形した。

[0017] 光学顕微鏡と電子顕微鏡を用いて、前記銀膜の表面及び断面が観察された。その結果、銀膜表面に多少の凹凸が発見された。350°Cの焼成では、有機物は全て気散するが、銀核は溶融せず、表面融解して銀核同士が焼結して銀膜が形成される。従って、銀核が大きければ、表面の凹凸は増幅されることになる。つまり、前記表面の凹凸は、大きな銀核同士の焼結により形成されたものと考えられた。大きな銀核が形成された理由は、2週間の保管中に、ペースト内で複合銀ナノ粒子が相互に凝集して2次粒子化して団子粒子が形成された結果だと考えられる。凝集を防止するために、分散剤や界面活性剤をペーストに添加すると、ペースト中の銀含有率が低下し、また界面活性剤は350°Cでは完全に気散せず、銀膜中に有機物が残留する事態もある。従って、ペーストには余分な有機物を添加することは、低温焼成を視野におく限り、極力避けることが必要である。

[0018] 複合銀ナノ粒子が溶媒添加前に凝集していた可能性もあり、複合銀ナノ粒子を事前に乳鉢で微細に磨り潰して単分散化し、その後に溶媒を添加してペーストを作製

した。このペーストを用いて回路基板上にペースト膜を形成し、350℃で20分間の焼成を行った。電子顕微鏡で観察したところ、銀膜の表面の凹凸は多少改善されていたが、まだ凹凸が残留していた。

[0019] 以上の結果から、複合銀ナノ粒子を溶媒と混合して流動状態で保管すると、複合銀ナノ粒子同士の凝集が生起して2次粒子化し、保管時間が長くなるに従って、2次粒子の粒径が増加するという結論が得られた。この結果は、複合銀ナノ粒子をトルエン等の粘性の小さな溶媒に添加して、室温で流動性を有した流動性ペーストを事前に量産しておくことの問題点を浮き彫りにした。

[0020] 従って、本発明の目的は、C10又はC12の複合銀ナノ粒子を凝集しない形態でペースト化する技術、つまり非凝集性ペーストを提供し、その非凝集性を非流動性により実現した非流動性ペーストを提供することである。また、その非流動性ペーストの製造方法を提供し、同時に非流動性ペーストを利用した接合方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0021] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の第1形態は、銀原子の集合体からなる銀核の周囲に、炭素数10又は12いずれかのアルコール分子残基、アルコール分子誘導体及び／又はアルコール分子の一種以上からなる有機被覆層を形成した複合銀ナノ粒子と、銀微粒子と、樹脂を混合して構成され、前記樹脂は30℃以下で非流動状態にあつて前記複合銀ナノ粒子と前記銀微粒子を均一分散状態に保持し、加熱により流動化して塗着可能になる複合銀ナノペーストである。本発明の樹脂とは、30℃以下で非流動状態にあつて加熱により流動化する物質を云い、前記非流動状態とは固体状態又は高粘度状態の両者を包含する概念である。特に、高温加熱により蒸発又は分解して炭化などの残留物が無いか、又は残留量が少ない物質を云う。前記樹脂の概念は本明細書を通して一貫している。従って、本発明の樹脂は、一般化学概念の樹脂とは異なる。

[0022] 本発明の第2形態は、前記第1形態において、前記銀核の平均粒径は1～20nmであり、前記銀微粒子の平均粒径は0.1～3.0 μm である複合銀ナノペーストである。

- [0023] 本発明の第3形態は、前記第1又は第2形態において、前記複合銀ナノ粒子の重量は5～30(wt%)、前記銀微粒子の重量は60～90(wt%)であり、前記樹脂の重量は15(wt%)以下である複合銀ナノペーストである。
- [0024] 本発明の第4形態は、前記第3形態において、全体として銀含有率が80(wt%)以上である複合銀ナノペーストである。
- [0025] 本発明の第5形態は、前記第1～第4形態のいずれかにおいて、所望量の溶剤を添加して、30℃以下でも流動状態化させて塗着可能にする複合銀ナノペーストである。
- [0026] 本発明の第6形態は、前記第1～第5形態のいずれかにおいて、基体に塗着し、窒素雰囲気下で250～500℃の温度で焼成して有機物を気散させて銀膜を形成したときに、前記銀膜と基体との接合面積割合が70%以上であり、前記銀膜の比抵抗が10($\mu\Omega\text{cm}$)以下である複合銀ナノペーストである。
- [0027] 本発明の第7形態は、銀原子の集合体からなる銀核の周囲に、炭素数10又は12いずれかのアルコール分子残基、アルコール分子誘導体及び／又はアルコール分子の一種以上からなる有機被覆層を形成した所定量の複合銀ナノ粒子を、30℃以下で非流動状態にあり加熱により流動化する所定量の樹脂に添加し、前記樹脂が流動状態になる温度で均一分散するまで混練してペースト中間体を形成し、このペースト中間体に所定量の銀微粒子を添加して前記温度で均一分散するまで混練し、混練後に前記樹脂が非流動状態になる温度まで冷却して、前記複合銀ナノ粒子と前記銀微粒子を前記樹脂中に均一分散状態に保持する複合銀ナノペーストの製法である。
- [0028] 本発明の第8形態は、所定量の銀微粒子を、30℃以下で非流動状態にあり加熱により流動化する所定量の樹脂に添加し、前記樹脂が流動状態になる温度で均一分散するまで混練してペースト中間体を形成し、このペースト中間体に、銀原子の集合体からなる銀核の周囲に、炭素数10又は12いずれかのアルコール分子残基、アルコール分子誘導体及び／又はアルコール分子の一種以上からなる有機被覆層を形成した所定量の複合銀ナノ粒子を添加して前記温度で均一分散するまで混練し、混練後に前記樹脂が非流動状態になる温度まで冷却して、前記複合銀ナノ粒子と前

記銀微粒子を前記樹脂中に均一分散状態に保持する複合銀ナノペーストの製法である。

[0029] 本発明の第9形態は、銀原子の集合体からなる銀核の周囲に、炭素数10又は12のアルコール分子残基、アルコール分子誘導体又はアルコール分子の一種以上からなる有機被覆層を形成した所定量の複合銀ナノ粒子と、所定量の銀微粒子を、30℃以下で非流動状態にあり加熱により流動化する所定量の樹脂に添加し、前記樹脂が流動状態になる温度で均一分散するまで混練し、混練後に前記樹脂が非流動状態になる温度まで冷却して、前記複合銀ナノ粒子と前記銀微粒子を前記樹脂中に均一分散状態に保持する複合銀ナノペーストの製法である。

[0030] 本発明の第10形態は、前記第7～第9形態のいずれかにおいて、前記銀核の平均粒径は1～20nm、前記銀微粒子の平均粒径は0.1～3.0 μm である複合銀ナノペーストの製法である。

[0031] 本発明の第11形態は、前記第7～第10形態のいずれかにおいて、前記複合銀ナノ粒子の前記所定量は5～30 (wt%)、前記銀微粒子の前記所定量は60～90 (wt%)、前記樹脂の前記所定量は15 (wt%)以下であり、全体として銀含有率が80 (wt%)以上である複合銀ナノペーストの製法である。

[0032] 本発明の第12形態は、前記第7～第11形態のいずれかにおいて、所望量の溶剤を添加して、30℃以下でも流動状態化させて塗着可能なペーストにする複合銀ナノペーストの製法である。

[0033] 本発明の第13形態は、前記第1～第6形態のいずれかの流動状態にある複合銀ナノペーストを用意し、前記複合銀ナノペーストを下部基体上に塗着して接合用ペースト層を形成し、及び／又は前記接合用ペースト層の上に上部基体を載置して接合体を形成し、前記接合体を窒素雰囲気下及び／又は無荷重下で250～500℃の温度で焼成するナノペースト接合方法である。

[0034] 本発明の第14形態は、前記第13形態において、前記上部基体は半導体素子であるナノペースト接合方法である。

発明の効果

[0035] 本発明の第1形態によれば、銀原子の集合体からなる銀核の周囲に、炭素数10又

は12いずれかのアルコール分子残基、アルコール分子誘導体及び／又はアルコール分子の一種以上からなる有機被覆層を形成した複合銀ナノ粒子を用いるから、安価な複合銀ナノペーストを提供できる。前記複合銀ナノペーストは、例えば、比較的安価な炭酸銀とアルコールを出発原料とし、アルコールの中でも比較的安価な炭素数10又は12のアルコールを使用するから、安価な複合銀ナノ粒子を利用できる。しかも、C10又はC12であるから、炭素数は比較的少なく、複合銀ナノ粒子における銀含有率が比較的高い特徴がある。前記複合銀ナノ粒子は、以下では C_nAgAL ($n=10, 12$)と書いたり、 $C_{10}AgAL$ 、 $C_{12}AgAL$ と書く場合もある。その意味は、炭素数 $n=10$ 又は12の銀アルコラート型の複合銀ナノ粒子である。C10はデカノール、C12はドデカノールを意味している。つまり、銀原子の集合体である銀核の周囲に、多数のC10アルコラート基からなる有機被覆層を有する複合銀ナノ粒子を $C_{10}AgAL$ と書き、多数のC12アルコラート基からなる有機被覆層を有する複合銀ナノ粒子を $C_{12}AgAL$ と書く。アルコール残基とは、例えばアルコールを $C_nH_{2n+1}OH$ と書くと、そのアルコラート基 $C_nH_{2n+1}O$ 等を含む概念である。アルコール誘導体とは、例えばカルボン酸などを含む概念である。アルコールとは $C_nH_{2n+1}OH$ 自体を云う。

[0036] 銀微粒子はサブミクロン～ミクロンサイズの粒径を有し、前記複合銀ナノ粒子は銀微粒子間の接着剤の役割を奏すると考えられる。銀微粒子が含有される銀の主成分である。銀微粒子の表面に前記複合銀ナノ粒子が付着し、焼成により有機成分が気散して、表面融解した銀核が表面融解した銀微粒子同士を相互に結合させるのである。

本発明では、樹脂の機能に最大の特徴がある。前記樹脂は30℃以下で非流動状態にあつて前記複合銀ナノ粒子と前記銀微粒子を分散状態に保持し、加熱により流動化する性質を有する。前記非流動状態とは、固体状態又は高粘度状態を意味し、前記複合銀ナノ粒子と前記銀微粒子を分散状態に固定的に保持する性質を云う。30℃以下とは、通常室温領域であり、室温で保管する場合には、ペーストは非流動状態にあり、内部に分散した複合銀ナノ粒子や銀微粒子は樹脂によりペースト内で固定され、相互に凝集することはできない。即ち、30℃以下の室温で本発明のペーストを長期保存した場合、樹脂が非流動状態にあるから、樹脂中で銀微粒子と複合銀ナ

ノ粒子が固定状態に保持され、それら粒子が相互に凝集することができず、ペースト保存中に粒子相互が凝集して団子化することが完全に防止される。この非流動性ペーストを非凝集性ペーストと称することができる。しかし、例えば40℃以上に加熱すると、樹脂が液化したり急激に粘性が低下して流動状態になり、ペーストとして対象物に塗着可能になる。従って、本発明のペーストを製造した後は30℃以下で保存して非凝集化(非流動化)しておく。ペーストを対象物に塗着する直前に加熱して流動化させて流動性ペーストにし、この流動性ペーストを対象物に塗着すれば、金属分(銀分)が凝集していないから極めて緻密な銀膜を形成することが可能になる。余った流動性ペーストは直ちに30℃以下に冷却すれば、非凝集性ペーストとして長期保存することが出来る。加熱により高粘度から低粘度に変化する樹脂として、例えばイソボルニルシクロヘキサノール(松脂状と称する)やグリセリン(シロップ状と称する)がある。30℃以下で固体であり、加熱すると液体化する樹脂として、例えばミリスチルアルコール(C14)、パルミチルアルコール(C16)、ステアリルアルコール(C18)、ベヘニルアルコール(C22)といったアルコール類、その他の物質が利用できる。これらの樹脂は、焼成したときに全ての成分が気散するか、又は炭化物などの残留物が極めて少ない性質を有することが必要であり、この性質により焼成により形成される銀膜の電気伝導性や熱伝導性を格段に向上できる。

[0037] 通常のペーストでは、複合銀ナノ粒子を分散させるために分散剤を添加したり、界面活性剤を添加するが、これらの不純物有機物を添加すると、銀含有量が低下するだけでなく、焼成すると前記不純物有機物から大量のガスが発生し、このガスにより銀膜中に大量のボイド(気泡の抜け孔)が形成され、電気伝導度が低下すると同時に、基体との接合力が低下し、銀膜による接合性能が低下する。これに対し、本発明では樹脂以外の有機物を添加しないから、銀含有率を高く保持できると同時に、発生ガス量が少なく、必然的にボイド数が少なくなり、接合力の増大と電気伝導度及び熱伝導度を増大化できる効果がある。

[0038] 本発明の第2の形態によれば、前記銀核の平均粒径は1～20nmであり、前記銀微粒子の平均粒径は0.1～3.0 μm であるから、大きな銀微粒子間の隙間に複合銀ナノペーストが集積して、焼成して有機物が気散したときに、銀微粒子間の隙間が銀

核によって充填され、しかも銀微粒子相互が銀核によって接着されるため、銀膜自体が緻密に形成されて高強度で高電気伝導性を有する導体が提供される。前述した粒径関係にあると、銀核が銀微粒子同士の隙間を充填し、ガスが気散した後の気泡空洞(ボイド)に銀核が埋め戻される形態になり、ボイド発生数が少なくなる結果、基体との接合強度及び電気伝導度の向上を図ることが出来る。

[0039] 本発明の第3形態によれば、前記複合銀ナノ粒子の重量は5～30(wt%)、前記銀微粒子の重量は60～90(wt%)であり、前記樹脂の重量は15(wt%)以下であるから、高銀含有率の複合銀ナノペーストを提供できる。接着剤の役割を果たす前記複合銀ナノ粒子の重量が5(wt%)以下では銀微粒子相互の接着強度が小さくなり、30(wt%)以上ではペーストが高価格になると同時に、有機物量が多くなってボイドの発生量がやや増大する。また、複合銀ナノ粒子は、C10又はC12であるから、上述したように銀含有率が比較的高い。また、最大重量を占める銀微粒子は純銀であるから、ペースト全体における銀含有率を一層に高くでき、電気伝導度の増大化を実現できる。銀微粒子の重量が60(wt%)以下になると、相対的に銀含有率が低下し、90(wt%)以上では、接着剤となる複合銀ナノ粒子が少なくなり、銀粒子間の接着強度が低下する傾向がある。そして、有機分である樹脂は15(wt%)以下と少ないから、有機物含量が少なく、ペースト膜を焼成したときに、発生するガスは少なく、後に残るボイド(気泡空洞)が少なくなる。銀含有率が大きくなるほど、発生ガスは少なく、ボイドが少なくなるのは理の当然である。ボイドが少ない分だけ、銀膜と基体との接合面積割合は大きくなり、電気伝導性が高く、接合強度の高い銀膜を形成することができる。

[0040] 本発明の第4形態によれば、全体として銀含有率が80(wt%)以上の複合銀ナノペーストを提供できる。銀含有率が80(wt%)未満になると、有機物含有率が20(wt%)以上になり、焼成時の発生ガス量が増大して、ボイド量が増加し、有効な接合強度と電気伝導度が得られなくなる。銀含有率は、85(wt%)以上が好ましく、90(wt%)以上であれば最も好ましく、半導体接合やパターン形成等の分野でも画期的なペーストを提供できる。

[0041] 本発明の第5形態によれば、所望量の溶剤を添加して、30℃以下でも流動状態化

させて塗着可能にする複合銀ナノペーストが提供される。第1形態では、樹脂だけを添加したペーストが提供され、30℃以下でペーストを保存しても、ペーストには流動性が無いから、この非流動性ペースト内で複合銀ナノ粒子や銀微粒子は固定化され、相互の凝集は発生せず、非凝集性ペーストである。相当期間だけ非凝集性ペースト、即ち非流動性ペーストとして保管した後、ペーストを接合する直前に、本第5形態の溶剤を添加して流動化させ、ディスペンサーにより流動性ペーストを基体に塗着させることができる。非流動性ペーストを流動化させるためには、加熱する場合と、溶剤を添加する場合の二つの方法がある。溶剤を添加する本形態では、ペースト内の有機物含量が増えるから、焼成によるガスが増大し、ボイド発生量が増える弱点がある。しかし、塗着する直前に溶剤を添加すれば、複合銀ナノ粒子が凝集して2次粒子化(つまり団子化)することを避けることは可能になる。

- [0042] 本発明の第6形態によれば、基体に塗着し、窒素雰囲気下で250～500℃の温度で焼成して有機物を気散させて銀膜を形成したときに、前記銀膜と基体との接合面積割合が70%以上であり、前記銀膜の比抵抗が $10(\mu\Omega\text{cm})$ 以下である複合銀ナノペーストを提供できる。窒素雰囲気下で焼成すると、ペースト内の有機物は酸化されず、加熱により有機物は蒸発して気散されることが本発明者等の研究により明らかになった。複合銀ナノ粒子の場合、窒素雰囲気下では、銀核の周囲に結合したアルコール基がアルコール基単体で銀核から蒸発し、殆んど分解しないことが分かった。また、窒素雰囲気下では、樹脂成分も加熱により分解しないで蒸発して気散される。分解されないから、発生ガス量は少なく、ボイド発生量も必然的に少なくなる。その結果、銀膜と基体との接合面積割合は増大し、同時に接合強度と電気伝導度が増大する効果が得られる。従って、窒素雰囲気下では、銀膜と基体との接合面積割合が70%以上であれば、前記銀膜の比抵抗が $10(\mu\Omega\text{cm})$ に調整でき、好適には接合面積割合を80%以上にすることにより、比抵抗を例えば $8(\mu\Omega\text{cm})$ 以下まで低下することができ、更に好適には接合面積割合を90%以上にすることにより、比抵抗を例えば $5(\mu\Omega\text{cm})$ 以下まで低下させて純銀の比抵抗に接近させることが可能になる。また、有機物の蒸発温度は、空気による酸化温度よりも低いから、空気下焼成よりも焼成温度を低下でき、低温焼成を可能にする利点がある。更に、空気下焼成では、

有機物が酸化されるため、有機物は分解されてCO₂やH₂Oとなって気散する結果、1モルの有機物が2モル、3モルと増加し、大量のガス発生によりボイド発生量が窒素雰囲気下とは比較できないほど増大する弱点がある。これに対し、上述したように、窒素雰囲気下ではガスの発生量を抑制でき、ボイドが少なく、接合面積割合が増大し、接合強度と電気伝導度の増大を実現することができる。

[0043] 前述したように、窒素雰囲気下では、有機物質が有機分子として蒸発するから、蒸発熱を吸収しながら蒸発するため、ペースト中で局所的には冷却される場合も有り、残留する銀核の熱振動は小さく、銀核は緩慢に銀微粒子間の隙間に移動して銀膜の緻密化と、ボイド数の低減化に寄与すると考えられる。これに対し、空気下で焼成した場合には、有機物の酸化反応により発熱し、この発生熱が銀核の熱振動を加速する結果、銀核が銀微粒子間の隙間を埋めるように移動しないと考えられる。従って、窒素雰囲気下での焼成が空気下での焼成より銀膜の緻密化とボイド数の低減や、接合強度と電気伝導度の向上に効果があると云える。

[0044] 本発明の第7形態によれば、銀原子の集合体からなる銀核の周囲に、炭素数10又は12いずれかのアルコール分子残基、アルコール分子誘導体及び／又はアルコール分子の一種以上からなる有機被覆層を形成した所定量の複合銀ナノ粒子を、30℃以下で非流動状態にあり加熱により流動化する所定量の樹脂に添加し、前記樹脂が流動状態になる温度で均一分散するまで混練してペースト中間体を形成し、このペースト中間体に所定量の銀微粒子を添加して前記温度で均一分散するまで混練し、混練後に前記樹脂が非流動状態になる温度まで冷却して、前記複合銀ナノ粒子と前記銀微粒子を前記樹脂中に均一分散状態に保持する非凝集性の複合銀ナノペーストの製法が提供できる。加熱温度は樹脂が流動化する温度であり、しかも有機物が蒸発しない温度以下で調整される。まず、複合銀ナノ粒子と樹脂を均一に混練し、その次に銀微粒子を添加して均一に混練する。ヒーターにより加熱しなくても、混練する際の摩擦熱によりペースト温度が上昇し、例えば40℃位まで上昇すると自然にペーストが流動化し均一混練が可能になるから、強制加熱でなくても摩擦加熱(自然加熱)でも流動化を発現できる。また、先に複合銀ナノ粒子と樹脂の二者を混練すると、ナノサイズの複合銀ナノ粒子が樹脂中に均一に分散しやすい。この後に、ミクロン

サイズの銀微粒子を添加して混練すると、銀微粒子が樹脂中に均一分散し、樹脂と複合銀ナノ粒子と銀微粒子の三者が独立的に均一に分散したペーストを作り易い。混練方法には公知の混連装置が利用でき、自転遠心器だけでなく、自転公転遠心器なども利用できる。

[0045] 本発明の第8形態によれば、所定量の銀微粒子を、30℃以下で非流動状態にあり加熱により流動化する所定量の樹脂に添加し、前記樹脂が流動状態になる温度で均一分散するまで混練してペースト中間体を形成し、このペースト中間体に、銀原子の集合体からなる銀核の周囲に、炭素数10又は12いずれかのアルコール分子残基、アルコール分子誘導体及び／又はアルコール分子の一種以上からなる有機被覆層を形成した所定量の複合銀ナノ粒子を添加して前記温度で均一分散するまで混練し、混練後に前記樹脂が非流動状態になる温度まで冷却して、前記複合銀ナノ粒子と前記銀微粒子を前記樹脂中に均一分散状態に保持する非凝集性の複合銀ナノペーストの製法を提供できる。

加熱温度は樹脂が流動化する温度であり、しかも有機物が蒸発しない温度以下で調整される。まず、銀微粒子と樹脂を均一に混練し、その次に複合銀ナノ粒子を添加して均一に混練する。ヒーターにより加熱しなくても、混練する際の摩擦熱によりペースト温度が上昇し、例えば40℃位まで上昇すると自然にペーストが流動化し均一混練が可能になるから、強制加熱でなくても摩擦加熱（自然加熱）でも流動化を発現できる。また、先に銀微粒子と樹脂の二者を混練すると、ミクロンサイズの銀微粒子が樹脂中に均一に分散し易い。この後に、ナノサイズの複合銀ナノ粒子を添加して混練すると、複合銀ナノ粒子が樹脂中に均一分散し、樹脂と銀微粒子と複合銀ナノ粒子の三者が独立的に均一に分散したペーストを作り易い。混練方法には公知の混連装置が利用でき、自転遠心器だけでなく、自転公転遠心器なども利用できることは云うまでもない。

[0046] 本発明の第9形態によれば、銀原子の集合体からなる銀核の周囲に、炭素数10又は12のアルコール分子残基、アルコール分子誘導体又はアルコール分子の一種以上からなる有機被覆層を形成した所定量の複合銀ナノ粒子と、所定量の銀微粒子を、30℃以下で非流動状態にあり加熱により流動化する所定量の樹脂に添加し、前記

樹脂が流動状態になる温度で均一分散するまで混練し、混練後に前記樹脂が非流動状態になる温度まで冷却して、前記複合銀ナノ粒子と前記銀微粒子を前記樹脂中に均一分散状態に保持する非凝集性の複合銀ナノペーストの製法が提供できる。本方法では、複合銀ナノ粒子と銀微粒子と樹脂の三者を同時一体的に混練するから、混練に要する時間を短縮できる効果がある。ナノサイズの複合銀ナノ粒子とミクロンサイズの銀微粒子が協働的に樹脂中に分散する傾向があるが、混練時間を長くすることによって成分三者の均一分散性を確保することができる。加熱方式は強制加熱でも、混練による摩擦加熱でも、樹脂の流動化を発現する限りどちらでも良い。更に、混練方法には公知の混連装置が利用でき、自転遠心器だけでなく、自転公転遠心器なども利用できることは云うまでもない。

[0047] 本発明の第10形態によれば、前記銀核の平均粒径は1～20nm、前記銀微粒子の平均粒径は0.1～3.0 μm の複合銀ナノペーストの製法が提供される。複合銀ナノ粒子はナノサイズで銀微粒子はミクロンサイズであるから、これらを均一に分散混合すれば、非流動性ペースト(即ち、非凝集性ペースト)内においても、複合銀ナノ粒子が銀微粒子間の隙間に充填された構造になり、焼成時には銀核が前記銀微粒子間の隙間を確実に充填する。また、ガスが気散した後の気泡空洞(ボイド)に銀核が自然に移動して埋め戻される形態になり、ボイド発生数が少なくなる結果、基体との接合面積割合や接合強度及び電気伝導度の向上を図ることが出来る。

[0048] 本発明の第11形態によれば、前記複合銀ナノ粒子の前記所定量は5～30(wt%)、前記銀微粒子の前記所定量は60～90(wt%)、前記樹脂の前記所定量は15(wt%)以下であり、全体として銀含有率が80(wt%)以上である複合銀ナノペーストの製法が提供される。

接着剤の役割を果たす前記複合銀ナノ粒子の重量が5(wt%)以下では銀微粒子相互の接着強度が小さくなり、30(wt%)以上ではペーストが高価格になると同時に、有機物量が多くなってボイドの発生量がやや増大する。また、複合銀ナノ粒子は、C10又はC12であるから、上述したように銀含有率が比較的高い。また、最大重量を占める銀微粒子は純銀であるから、ペースト全体における銀含有率を一層に高くでき、電気伝導度の増大化を実現できる。銀微粒子の重量が60(wt%)以下になると、

相対的に銀含有率が低下し、90 (wt%) 以上では、接着剤となる複合銀ナノ粒子が少なくなり、銀粒子間の接着強度が低下する傾向がある。そして、有機分である樹脂は15 (wt%) 以下と少ないから、有機物含量が少なく、ペースト膜を焼成したときに、発生するガスは少なく、後に残るボイド(気泡空洞)が少なくなる。銀含有率が大きくなるほど、発生ガスは少なく、ボイドが少なくなるのは当然である。ボイドが少ない分だけ、銀膜と基体との接合面積割合は大きくなり、電気伝導性が高く、接合強度の高い銀膜を形成することができる。

更に、全体として銀含有率が80 (wt%) 以上の複合銀ナノペーストの製法を提供できる。銀含有率が80 (wt%) 未満になると、有機物含有率が20 (wt%) 以上になり、焼成時の発生ガス量が増大して、ボイド量が増加し、有効な接合強度と電気伝導度を得られなくなる。銀含有率は、85 (wt%) 以上が好ましく、90 (wt%) 以上であれば最も好ましく、半導体接合やパターン形成等の分野でも画期的なペーストを提供できる。

[0049] 本発明の第12形態によれば、所望量の溶剤を添加して、30℃以下でも流動状態化させて塗着可能なペーストにする複合銀ナノペーストの製法が提供できる。溶剤を添加しない場合には、30℃以下でペーストを保存しても、ペーストには流動性が無いから、この非流動性ペースト内で複合銀ナノ粒子や銀微粒子は固定化され、相互の凝集が発生しない非凝集性ペーストを実現できる。相当期間だけ非流動性ペーストとして保管した後、ペーストを接合する直前に、本形態の溶剤を添加して流動化させ、ディスペンサーにより流動性ペーストを基体に塗着させることができる。流動性ペーストとして存在する時間を短縮すればするほど、前記凝集の発生確率を低下できる。非流動性ペーストを流動化させるためには、加熱する場合と、溶剤を添加する場合の二つの方法がある。溶剤を添加する本形態では、ペースト内の有機物含量が増えるから、焼成によるガスが増大し、ボイド発生量が増える弱点がある。しかし、前述したように、塗着する直前に溶剤を添加すれば、複合銀ナノ粒子が凝集して2次粒子化(つまり団子化)することを避けることは可能になる。

[0050] 本発明の第13形態によれば、流動状態化した複合銀ナノペーストを用意し、前記複合銀ナノペーストを下部基体上に塗着して接合用ペースト層を形成し、及び／又

は前記接合用ペースト層の上に上部基体を載置して接合体を形成し、前記接合体を窒素雰囲気下及び／又は無荷重下で250～500℃の温度で焼成するナノペースト接合方法が提供できる。下部基体上に接合用ペースト層を形成して焼成する場合は、下部基体上に電極パターン(又は導体パターン)を形成するケースである。また、前記接合用ペースト層の上に上部基体を載置して接合体を形成して焼成する場合は、下部基体と上部基体を導体で接合するケースを意味する。本形態はこの両者を包含する。

窒素雰囲気下で焼成すると、ペースト内の有機物は酸化されず、加熱により有機物は蒸発して気散されることが本発明者等の研究により明らかになった。複合銀ナノ粒子の場合、窒素雰囲気下では、銀核の周囲に結合したアルコラート基がアルコラート基単体で銀核から蒸発し、殆んど分解しないことが分かった。また、窒素雰囲気下では、樹脂成分も加熱により分解しないで蒸発して気散される。分解されないから、発生ガス量は少なく、ボイド発生量も必然的に少なくなる。その結果、銀膜と基体との接合面積割合は増大し、同時に接合強度と電気伝導度が増大する効果が得られる。また、有機物の蒸発温度は、空気による酸化温度よりも低いから、空気下焼成よりも焼成温度を低下でき、低温焼成を可能にする利点がある。更に、空気下焼成では、有機物が酸化されるため、有機物は分解されてCO₂やH₂Oとなって気散する結果、1モルの有機物が2モル、3モルと増加し、大量のガス発生によりボイド発生量が窒素雰囲気下とは比較できないほど増大する弱点がある。これに対し、上述したように、窒素雰囲気下ではガスの発生量を抑制でき、ボイドが少なく、接合面積割合が増大し、接合強度と電気伝導度の増大を実現することができる。

[0051] 前述したように、窒素雰囲気下では、有機物質が有機分子として蒸発するから、蒸発熱を吸収しながら蒸発するため、ペースト中で局所的には冷却される場合も有り、残留する銀核の熱振動は小さく、銀核は緩慢に銀微粒子間の隙間に移動して銀膜の緻密化と、ボイド数の低減化に寄与すると考えられる。これに対し、空気下で焼成した場合には、有機物の酸化反応により発熱し、この発生熱が銀核の熱振動を加速する結果、銀核が銀微粒子間の隙間を埋めるように移動しないと考えられる。従って、窒素雰囲気下での焼成が空気下での焼成より銀膜の緻密化とボイド数の低減や、

接合強度と電気伝導度の向上に効果があると云える。

また、前記接合は荷重をかけながら行うこともできるが、無荷重下でも十分な接合を行えることを確認した。即ち、無荷重下でも接合面積割合や接合強度や電気伝導度を規定範囲内で実現できることが分かった。更に、焼成温度の範囲は250～500℃であり、250℃という低温焼成でも、500℃という高温焼成でも本発明のペーストを使用すれば、十分な接合を実現できることが確認された。そのことはその間の温度、即ち中間温度接合でも実用に耐える接合を実現できることを意味しており、実験的に確認されたものである。

[0052] 本発明の第14形態によれば、前記上部基体は半導体素子であるナノペースト接合方法が提供される。最も簡単な例では、下部基体である回路基板に上部基体である半導体素子を接合用ペースト層で接合するケースである。この例以外の様々な接合形態が存在する。本発明のペーストを用いることによって、基板上に回路を実装することが可能になる。

図面の簡単な説明

- [0053] [図1]図1は複合銀ナノ粒子CnAgALの製造工程図である。
[図2]図2は複合銀ナノ粒子の生成反応の第1工程図である。
[図3]図3は複合銀ナノ粒子の生成反応の第2工程図である。
[図4]図4はC10AgALの高分解能透過電子顕微鏡図である。
[図5]図5はC12AgALの高分解能透過電子顕微鏡図である。
[図6]図6は銀粒子の粒径と融点の関係図である。
[図7]図7はC12AgALの熱解析図である。
[図8]図8は複合銀ナノペーストの製造工程図である。
[図9]図9はIBCH樹脂の粘度と温度の特性図である。
[図10]図10は昇温率3℃/minのIBCH樹脂の熱解析図である。
[図11]図11はIBCH樹脂の蒸発温度と昇温率の関係図である。
[図12]図12はグリセリン樹脂の粘度と温度の特性図である。
[図13]図13は複合銀ナノペースト(P5)の熱解析図である。
[図14]図14は各種ナノペーストの接合面積割合と銀含有率の関係図である。

[図15]図15はナノペースト(P12)のガラス面との接合図である。

[図16]図16はナノペースト(P16)のCu面との接合図である。

[図17]図17はナノペースト(P19)のガラス面との接合図である。

[図18]図18はペースト焼成昇温プログラムでの温度時間関係図である。

[図19]図19はナノペースト(P20-2)の空气中焼成における熱解析図である。

[図20]図20はナノペースト(P20-2)の窒素中焼成における熱解析図である。

[図21]図21はナノペースト(P21)の空气中焼成における熱解析図である。

[図22]図22はナノペースト(P21)の窒素中焼成における熱解析図である。

[図23]図23はナノペースト(P22)の空气中焼成における熱解析図である。

[図24]図24はナノペースト(P22)の窒素中焼成における熱解析図である。

[図25]図25はナノペースト(P23)の空气中焼成における熱解析図である。

[図26]図26はナノペースト(P23)の窒素中焼成における熱解析図である。

[図27]図27はナノペースト(P20-2、P21、P23)の窒素中・空气中焼成におけるTG熱解析比較図である。

[図28]図28は接合試験用のダイオード樹脂モールド体の作製工程図である。

[図29]図29はダイオード樹脂モールド体のVF、 ΔVF の接合試験測定図である。

[図30]図30は各種ペーストの空气中・窒素中焼成におけるVFの比較図である。

[図31]図31は各種ペーストの空气中・窒素中焼成における ΔVF の比較図である。

[図32]図32は各種ペーストの空气中焼成における初期・リフロー耐熱試験後のVFの比較図である。

[図33]図33は各種ペーストの空气中焼成における初期・リフロー耐熱試験後の ΔVF の比較図である。

[図34]図34は各種ペーストの窒素中焼成における初期・リフロー耐熱試験後のVFの比較図である。

[図35]図35は各種ペーストの窒素中焼成における初期・リフロー耐熱試験後の ΔVF の比較図である。

符号の説明

[0054] 1・・・ダイオード組立体

2・・・リードフレーム
4・・・リードフレーム
6・・・複合銀ナノペースト層
6a・・・銀導体層
8・・・ダイオードチップ
10・・・複合銀ナノペースト層
10a・・・銀導体層
12・・・複合銀ナノペースト層
12a・・・銀導体層
14・・・接続端子
16・・・電気炉
18・・・ダイオード樹脂モールド体
20・・・樹脂モールド
22・・・アノード
24・・・カソード
26・・・直流電源
28・・・電流計
VF・・・順方向電圧
 ΔVF ・・・順方向電圧差

発明を実施するための最良の形態

[0055] 以下、本発明に係る複合銀ナノペースト、その製法及びナノペースト接合方法の実施形態を図面及び表により詳細に説明する。

[0056] 表1は、本発明に使用される複合銀ナノ粒子の製造原料の一覧表である。銀原料として炭酸銀(Ag_2CO_3)、アルコール原料としてデカノール($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$)及びドデカノール($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$)が使用される。アルコールの分子量、沸点及び融点は表示される通りである。

[0057] [表1]

原料となる炭酸銀とアルコールの物性表

炭素Cの数	原料名称	原料	分子量	沸点(°C)	融点(°C)
	炭酸銀	Ag ₂ CO ₃	275.744		
10	デカノール	C ₁₀ H ₂₁ OH	158.285	231	6
12	ドデカノール	C ₁₂ H ₂₅ OH	186.339	261	22.6

[0058] 図1は複合銀ナノ粒子の製造工程図である。所定量のAg₂CO₃粉体と所定量のアルコールの混合液を調製し、前記混合液を反応容器に封入する。Arガスフロー下で生成温度T(°C)にて所定時間だけ前記混合液を加熱する。この加熱過程で炭酸銀とアルコールが反応して無数の複合銀ナノ粒子が生成される。反応時間は1時間以内がよく、長時間になると複合銀ナノ粒子が相互に凝集を始めて2次粒子化するので、反応後は急速に冷却することが望ましい。最後に、反応液から複合銀ナノ粒子を粉体として回収する。前記複合銀ナノ粒子をCnAgALと表示し、銀アルコラート型複合銀ナノ粒子であることを示す。但し、用いるアルコールは上記2種であり、n=10又は12である。

[0059] 図2は、本発明に係る複合銀ナノ粒子の生成反応の第1工程図である。原料となる無機化合物は式(1)の炭酸銀Ag₂CO₃であり、アルコールは式(2)で示されるデカノール(n=10)又はドデカノール(n=12)である。式(3)のR_nはアルコールの炭化水素基を示している。炭素数nは10又は12に限られる。炭酸銀微粒子はアルコール不溶性であるが、アルコールの親水基OHは炭酸銀微粒子の表面と結合しやすい性質を有する。またアルコールの疎水基R_nはアルコール溶媒と親和性が高い。従って、式(4)に示すように、炭酸銀微粒子をアルコール溶媒に分散させると、炭酸銀微粒子表面にアルコールが取巻き、安定な炭酸銀微粒子コロイドが形成される。

[0060] 図3は、本発明に係る複合銀ナノ粒子の生成反応の第2工程図である。炭酸銀微粒子表面の炭酸銀はアルコールと反応して、式(5)に示されるように銀化と同時にアルデヒドR_{n-1}CHOが生成される。また、式(6)に示されるように、アルデヒドが形成されずに、直ちに銀アルコラートAgOR_nが生成される反応経路も存在する。前記アルデヒドは強力な還元作用を有し、式(7)に示されるように、炭酸銀を還元して、銀化と

同時にカルボン酸 $R_{n-1}COOH$ が形成される。中間生成された Ag 、 $AgOR_n$ 、 $R_{n-1}COOH$ は、式(8)及び式(9)に示される反応により相互に凝集し、複合銀ナノ粒子として $Ag_{k+m}(OR_n)_m$ 、 $Ag_{k+m}(OR_n)_m R_{n-1}COOH$ が生成される。これらの複合銀ナノ粒子は式(10)及び式(11)に図示されている。前記反応は炭酸銀微粒子の表面反応であり、表面から次第に内部に浸透しながら反応が継続し、中心核となる炭酸銀微粒子は銀核へと転化してゆく。最終的に、式(10)及び式(11)に示される複合銀ナノ粒子が生成され、本発明では、この複合銀ナノ粒子を $CnAgAL$ と書く。

[0061] 図4は $C10AgAL$ の高分解能透過電子顕微鏡図である。複合銀ナノ粒子 $C10AgAL$ は $152^{\circ}C$ の反応温度(生成温度)で単分散状態で生成され、その銀核の平均粒径 D は $D=4.5(nm)$ で、その平均誤差 δD は $1(nm)$ であった。銀核には格子像が見られ、その格子間隔から銀単結晶であることが確認された。

[0062] 図5は $C12AgAL$ の高分解能透過電子顕微鏡図である。複合銀ナノ粒子 $C12AgAL$ は $173^{\circ}C$ の反応温度(生成温度)で単分散状態で生成され、その銀核の粒径 D は $D=4.7(nm)$ であった。銀核の回折像から銀核の格子像は(111)面であり、銀核内には20面が見られるから、銀単結晶の格子間隔 $d_{111}=0.235(nm)$ を用いて、前記 $4.7(nm)$ が導出された。

[0063] 図6は銀粒子の粒径と融点の関係図である。この関係図は、Ph. Buffat and J-P. Borrel, Phy. Rev. A13(1976)2287(非特許文献1)から抜粋されたものである。銀粒子の粒径が小さくなるほど融点は急速に低下し、粒径が $5(nm)$ で $740^{\circ}C$ 、 $2(nm)$ で $365^{\circ}C$ になる。この論文の融点とは銀粒子が完全に融解する温度である。一方、本発明における焼成温度は銀核の焼結温度であるから、銀核の表面融解であり、銀核の完全融解を意味しない。何故なら、銀膜を形成する焼結とは、銀核の表面が融解して銀核相互が結合して銀膜を一体形成することを云い、表面融解温度は前記完全融解温度よりもかなり低くなることは明らかである。従って、後述する平均粒径 $5(nm)$ の複合銀ナノ粒子の金属化温度 $T3(^{\circ}C)$ は $200\sim 300^{\circ}C$ である。

[0064] 表2は、本発明に使用された複合銀ナノ粒子の種類と物性の一覧表である。 $C10AgAL$ は生成温度 T が $120^{\circ}C$ で、生成時間が22分と短時間で生成された。DTAピーク温度 $T2(^{\circ}C)$ は発熱反応を開始した後に出現する最終的な反応ピークの温度であ

り、分解温度とも称され、有機物が強力に気散されている温度を云う。金属化温度T3(°C)は前記分解が終了して反応ピークが消失する温度であり、銀核が露出する温度でもある。DTAピーク温度T2(分解温度)が低いほど、金属化温度T3も相対的に低くなることが示されている。

[0065] [表2]

生成使用した複合銀ナノ粒子の種類と物性

複合銀ナノ粒子	炭素数n	生成温度T(°C)	生成時間(min)	DTAピーク温度T2(°C)	金属化温度T3(°C)
C10AgAL	10	120	22	125	183
C12AgAL	12	143	27	146.1	195

[0066] 図7は、C12AgALの空気中及び窒素ガス中の熱解析図である。空気中のDTAでは、分解温度T2=146°Cの位置に最大ピークがあり、段部を経て金属化温度T3=200°Cで一定値に到達している。これに対し、窒素中のDTAでは、急峻な発熱ピークは見られず、緩慢な段部を経て約220°Cで一定値に到達し、この220°Cが金属化温度T3であると考えられる。他方、重量曲線を示す空気中のTGは、窒素中のTGよりも早く一定値に降下している。複合銀ナノ粒子からアルコラート基が次第に気散し、有機物の全量が気散した段階でTGは一定値に到達する。一定値になった温度が金属化温度T3であるが、この温度はDTAが一定値になった温度と一致するはずであるが、TGを拡大して判断することが重要である。

[0067] 図8は複合銀ナノペーストの製造工程図である。所定重量%の複合銀ナノ粒子CnAgAL粉体と、所定重量%の銀微粒子Ag粉体と、所定重量%の樹脂を用意し、これら3成分を混合容器に投入する。混合容器内で例えば40°Cに加熱して樹脂を流動化させ、ペーストを均一混合する。このとき、700rpmの自転と2000rpmの公転を行う自転公転型の遠心器を利用した。40°C位の加熱温度であれば、摩擦熱により自然に昇温するから、強制加熱操作は不要である。しかし、40°C以上になるとヒーター加熱すると効率的に流動化できる。その後、複合銀ナノペーストを急速に冷却し、固形化して回収する・固形化により、均一に分散した複合銀ナノ粒子と銀微粒子が樹脂により固定化され、保管中に凝集することは無い。

[0068] 図8の製造工程を変形した方法も採用される。まず、所定重量%の複合銀ナノ粒子CnAgAL粉体と所定重量%の樹脂を加熱しながら混合してペースト中間体を製造する。このペースト中間体に所定重量%の銀微粒子Ag粉体を加熱しながら均一混合して複合銀ナノペーストを製造し、急速冷却して固形化する。摩擦熱を利用する場合には、強制加熱は不要である。この製造法では、まず樹脂中に複合銀ナノ粒子を均一分散させ、その次に銀微粒子を均一分散させるから、複合銀ナノ粒子と銀微粒子が独立に分散され、両者の相互作用を無くすため均一分散性が一層に増大する特徴がある。

また、他の変形例として、まず所定重量%の銀微粒子Ag粉体と所定重量%の樹脂を加熱しながら混合してペースト中間体を製造する。このペースト中間体に所定重量%の複合銀ナノ粒子CnAgAL粉体を加熱しながら均一混合して複合銀ナノペーストを製造し、急速冷却して固形化する。摩擦熱を利用する場合には、強制加熱は不要である。この変形製造法では、まず樹脂中に銀微粒子を均一分散させ、その次に複合銀ナノ粒子を均一分散させるから、複合銀ナノ粒子と銀微粒子が独立に分散され、両者の相互作用を無くすため均一分散性が一層に増大する。

[0069] 表3は本発明に使用される樹脂の例示表である。イソボルニルシクロヘキサノール(IBCH)は、いわゆる松脂状であり、室温では流動性が無く、加熱により急速に流動化する性質を有する。グリセリンはIBCHよりも粘性が小さく、いわゆるシロップ状である。グリセリンは冷蔵庫温度以下まで冷却すれば殆んど流動性を消失し、加熱すると流動化するから、前記IBCHと同様に本発明の樹脂として使用できる。その他、30℃以下の室温で固体状であり、例えば40℃以上になると液化する性質を有し、焼成すると完全に気散する物質も本発明の樹脂として使用できる。例えば、C数が14以上の高級アルコールが利用でき、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリンアルコール、ベヘニルアルコールなどが列挙される。それらの融点は表3に示す通りである。

[0070] [表3]

樹脂の例示表

樹脂の種類	融点(°C)	性状
イソボルニルシクロヘキサノール(IBCH)		松脂状
グリセリン		シロップ状
ミリスチルアルコール(n=14)	33-44	固液変化
パルミチルアルコール(n=16)	46-55	固液変化
ステアリルアルコール(n=18)	54-62	固液変化
ベヘニルアルコール(n=22)	65-72	固液変化

[0071] 表4はIBCHの粘度と温度の関係表である。30°C以下では15万センチポイズ(cP)であるから流動性はないが、40°C以上、特に50°C以上になると急速に流動性を発現するようになり、本発明に最適の樹脂である。

[0072] [表4]

IBCH樹脂の粘度・温度関係表

温度(°C)	粘度(cP)
25	700000
30	150000
40	15000
50	2900
60	650

[0073] 図9は、IBCH樹脂の粘度と温度の特性図である。表4に示された粘度の温度に対する関係をプロットしたもので、IBCH樹脂は粘度が対数軸で表示されるほど急激に温度に関して変化する性質を有していることが分かる。このような性質を有し、且つ焼成により全てが気散する性質を有する全ての樹脂が本発明に利用できる。

[0074] 図10は、昇温率3°C/minのIBCH樹脂の熱解析図である。DTAから完全蒸発温度は205°Cであり、TGから205°Cで重量がゼロ%になっていることが分かり、全量が蒸発して消失したことが証明されている。

[0075] 表5はIBCH樹脂の昇温率と蒸発温度の関係表である。昇温率3(°C/min)とは1

分間に3℃上昇させながら昇温させてゆくプログラム昇温を意味する。昇温率が小さいほど蒸発温度は低くなり、昇温率が大きくなると蒸発温度が高くなる性質がある。本発明の複合銀ナノペーストを焼成する場合、まず樹脂を先に気散させる場合には、昇温率を小さく設定し、樹脂が完全に蒸発した後にアルコラート基を気散させることになる。逆に、まずアルコラート基を先に気散させる場合には、昇温率を大きく設定すればよく、その後に樹脂が完全蒸発することになる。通常は樹脂を完全蒸発させた後に、アルコラート基を気散させる方法が採用される。

[0076] [表5]

IBCH樹脂の昇温率と蒸発温度の関係表

昇温率(℃/min)	蒸発温度(℃)
0.5	137
1	185
3	205
10	233
25	250

[0077] 図11は、IBCH樹脂の蒸発温度と昇温率の関係図である。表5に示された蒸発温度と昇温率の関係をプロットしたものである。このグラフに基づいて、昇温率を調整して蒸発温度を任意に調節することができる。

[0078] 表6はグリセリンの粘度と温度の関係表である。0℃では12100センチポイズ(cP)であり、更に冷却すると粘度は急速に増加し非流動状態に容易になる。他方、温度を10℃以上にすると粘度は3900(cP)以下になり、流動性を示すようになる。IBCHがやや高い温度の樹脂特性を示すのに対し、グリセリンは低い温度での樹脂特性を示す樹脂であり、両者を適当に使い分けることにより、非流動性・流動性変化を実現できる。前述したように、非流動性とは複合銀ナノ粒子の非凝集性を意味する。

[0079] [表6]

グリセリンの粘度・温度関係表

温度(°C)	粘度(cP)
0	12100
10	3900
20	1500
30	750

[0080] 図12は、グリセリン樹脂の粘度と温度の特性図である。表6に示された粘度の温度に対する関係をプロットしたもので、グリセリン樹脂も粘度が対数軸で表示されるほど急激に温度に関して変化する性質を有していることが分かる。このような性質を有し、且つ焼成により全てが気散する性質を有する全ての樹脂が本発明に利用できる。

[0081] 表7は、本発明の接合試験に使用した各種の複合銀ナノペーストの一覧表である。ペースト番号は、P5、P12、P12-6、P16、P17、P19、P20、P20-2、P21、P22、P23の11種類であり、成分の割合が異なっている。複合銀ナノペーストの成分は、複合銀ナノ粒子CnAgAL、銀微粒子Ag、樹脂、溶剤であり、溶剤が添加された複合銀ナノペーストはP19だけである。各成分の添加量は重量%(wt%)で示されており、合計100wt%である。複合銀ナノペーストの全量を100(wt%)としたとき、複合銀ナノ粒子の銀核及び銀微粒子からなる銀含有率が最右欄に示されており、残量(記載せず)は有機物、即ち、有機被覆層を構成するアルコラート基と樹脂の含有率を示す。

[0082] [表7]

複合試験に使用した各種の複合銀ナノペーストの一覧表(重量%表示)

複合銀ナノ ペースト番号	種類	複合銀ナノ粒子 質量(wt%)	銀微粒子		樹脂 質量(wt%)	溶剤 質量(g)	銀含有率 (質量%)
			粒径(μm)	質量(wt%)			
P5	C12AgAL	49	0.7	33.3	17.7		77.4
P12	C12AgAL	73.5			26.5		66.2
P12-6	C12AgAL	36.8	0.4	50	13.2		83.1
P16	C12AgAL	40	0.4	52	8		90
P17	C12AgAL	83.3			16.7		77.5
P19	C12AgAL	35.7	0.4	53.6	7.1	2	85.7
P20	C12AgAL	10	1	80	10		89
P20-2	C12AgAL	9	1	81	10		90
P21	C12AgAL	15.7	0.4	71.6	12.7		84.5
P22	C10AgAL	14.4	0.4	76.1	9.5		89.6
P23	C12AgAL	25	0.4	66.7	8.3		90.2

[0083] P5～P19までのペーストは、複合銀ナノ粒子の重量が35.7～83.3(wt%)と高く、その結果、銀微粒子の重量が33.3～53.6(wt%)と比較的低く調製されている。その中でも、P12とP17は銀微粒子を含有せず、複合銀ナノ粒子と樹脂だけから構

成され、その分だけ価格的に高い。詳細は後述するが、このグループのペースト特性の結果は、銀含有率が80%以下では基板との接合面積割合は比較的低くなり、しかも電気伝導度が低下し、熱伝導性も低下することが分かった。また、複合銀ナノ粒子の重量%が高くなると、焼成後の銀膜にボイド(気泡空洞)が多数発生し、電気伝導度が低く(逆に、電気抵抗率が高く)なる傾向がある。

[0084] 本発明者等は、現在の時点で、接合面積割合 $S(\%)$ が70(%)以上であれば接合に使用できると考えている。勿論、接合面積割合 $S(\%)$ は70(%)より高ければ高いほど良いのであるが、判定基準として、 $S < 70$ を不可($\times$)、 $70 \leq S < 85$ を可(Δ)、 $85 \leq S < 90$ を良($\circ$)、 $90 \leq S$ を優($\odot$)を設けた。その中でも、良好な複合銀ナノペーストを選択するため、 $S \geq 85$ ($\odot$ 及び $\circ$)の範囲を狙って下記の議論を進める。銀含有率が80(wt%)を超えるとP12-6は接合面積割合が83.1%であり、接合面積割合が85%以上の条件からはずれる。従って、このグループの中で残ったのは、P16とP19の種類だけであった。しかし、この2種類も後述するVF試験(電気導通性試験)及び Δ VF試験(熱伝導性試験)で良くなかった。従って、複合銀ナノ粒子の重量が30(wt%)を超えると、総合特性でよくないことが分かった。つまり、複合銀ナノ粒子の重量が30(wt%)を超えるグループでは、接合面積割合が85%以上であっても、総合特性が良くないという結論である。この結果から、複合銀ナノ粒子が多いと、焼成後の銀膜中にボイドが多数存在し、それが銀膜の機械的・電氣的・熱伝導的特性を低下させることが分かった。接合面にボイドが少なければ接合面積割合は高くなるが、銀膜中の内部に存在する微小ボイドは接合面積割合には直接関係しない。従って、接合面積割合が85%以上と好成績であっても、銀膜内部に無数の微小ボイドが存在すれば、ダイオードにおけるVF試験及び Δ VF試験特性が低下し、不合格となることが分かった。

[0085] 他方、P20、P20-2、P21、P22、P23のグループは、接合面積割合、ボイド数の低下、VF試験、 Δ VF試験の全てをクリアすることが分かった。このグループは、複合銀ナノ粒子の重量が5~30(wt%)、銀微粒子の重量は60~90(wt%)であり、前記樹脂の重量は15(wt%)以下である。複合銀ナノ粒子は銀微粒子の接着剤の作用を有し、30wt%以下の少量で良いことが判明した。また、銀微粒子が銀膜の主成

分として60wt%以上必要になり、銀微粒子間の隙間を複合銀ナノ粒子の銀核が埋めて銀膜を形成する場合は、導体接合の高特性を生じる原因と考えられる。このように、複合銀ナノ粒子の重量%が30wt%以下の範囲では、接合面積割合が70%以上あれば、総合特性が良好になることが分かった。勿論、接合面積割合が85%以上、特に90%以上になると、総合特性が更に向上することも分かった。換言すれば、前記30wt%以下の範囲では、銀膜内部の微小ボイド数が少なくなる結果、総合特性が良好になるということである。更に、樹脂は15wt%以下で十分であり、この量程度で銀微粒子と複合銀ナノ粒子を相互に固定する作用を実現する。これ以上だと、有機分が増えて銀含有率を低下させる原因となる。

[0086] P19だけ溶剤を添加して粘性を低下させているが、有機分の含有率が増大し、銀含有率の低下を生起するから、余り推奨できない。P19以外は、溶剤が添加されず、非流動性ペースト(非凝集性ペーストと言っても良い)を40℃以上に加熱して流動化させ、試験体に塗着可能にした。ペーストとして保管する場合には、30℃以下の室温まで急速に冷却させて、銀微粒子と複合銀ナノ粒子を固定し、それらの凝集を防止する。

[0087] 表8は、溶剤として使用されるアルコールの一覧表である。本発明に使用する複合銀ナノ粒子はC10AgALとC12AgALのアルコラート型複合銀ナノ粒子であり、銀核を取巻く有機被覆層はアルコラート基であり、溶剤としてアルコールを使用した場合には、複合銀ナノ粒子はアルコールに極めて良く溶解する性質を有する。アルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノールが使用できる。アルコール以外にも、例えば、アセトン、エーテル、ベンゼン、酢酸エチル、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、ブチルカルビトール、セロソルブ等の有機溶媒が利用できる。

[0088] [表8]

溶剤として使用されるアルコール一覧表

炭素Cの数	原料名称	原料	分子量	沸点(°C)	融点(°C)
1	メタノール	CH ₃ OH	32.042	64.7	-94
2	エタノール	C ₂ H ₅ OH	46.069	78.3	-114
4	ブタノール	C ₄ H ₉ OH	74.123	117	-89
6	ヘキサノール	C ₆ H ₁₃ OH	102.177	157	-51.6
8	オクタノール	C ₈ H ₁₇ OH	130.231	195	-16.3

[0089] 前述したように、溶剤の添加は、銀含有率を低下させ、流動性ペースト化した場合には複合銀ナノ粒子や銀微粒子の凝集が生起するから、保管貯蔵中は溶剤の無い非流動性ペーストとし、塗着する直前に溶剤を添加することが推奨される。保存期間が極めて短期間の場合でも、凝集の可能性があるから、塗着直前の溶剤添加が望まれる。また、溶剤を添加する場合でも、添加量は全量の10wt%以下が好ましく、5wt%以下が特に望ましい。

[0090] 表9は、複合銀ナノペースト(P5)の熱解析表である。昇温率(°C/min)を3、10、25、50の4段階に分けて、夫々のケースで空気中での特性温度をDTA・TGの熱解析から導出した。昇温率が3(°C/min)の場合だけ、窒素中で熱解析を行った。特性温度とは下記のT1、T2及びT3の総称である。分解開始温度T1(°C)は、ペーストが発熱反応を開始した温度であり、有機物の酸化分解開始温度である。分解温度T2(°C)は温度上昇と共に酸化分解が持続するが、その最終段階の最大ピーク温度である。金属化温度T3(°C)は前記最大ピークを過ぎた後にDTAが一定値化する温度であり、有機物の全量が気散した温度である。表9から分かるように、昇温率が増加するに従って、全ての特性温度は増加する傾向にある。窒素雰囲気(N₂)での熱解析では、分解開始温度T1、分解温度T2は明確には出現しないが、最終的な金属化温度T3は測定できる。窒素中では有機物が酸化されず、酸化分解による発熱反応が無いからDTAには明確な発熱ピークが出現しないと考えられる。有機被覆層を構成するアルコラート基は銀核から分離蒸発し、樹脂も蒸発するから、TGの重量減少は明確に検出でき、金属化温度T3はTGが一定値になる温度と考えればよい。このとき、DTAにも多少のディップが観察され、このことは後述される。

[0091] [表9]

複合銀ナノペースト(P5)の熱解析

昇温率(°C/min)	分解開始温度T1(°C) (Air中)	分解温度T2(°C) (Air中)	金属化温度T3(°C) (Air中)	金属化温度T3(°C) (N2中)
3	150	205	245	255
10	195	258	317	
25	217	223	324	
50	250	302	372	

[0092] 図13は複合銀ナノペースト(P5)の熱解析図である。図13は表9をグラフにしたもので、横軸は特性温度T1、T2、T3であり、縦軸は温度を示す。P5ペーストでは、昇温率が同一の場合には、特性温度T1、T2、T3は同一直線に乗ることが分かる。昇温率が前記直線が高温側に平行移動する傾向が見られる。窒素中の熱解析は3(°C/min)の一点しかないが、3(°C/min)の場合の直線より低温側にくることが観察される。窒素中では蒸発により有機物が気散するから、酸化気散よりも気散速度が速く、窒素中T3は空气中T3よりも小さくなると考えられる。

[0093] 表10は、複合銀ナノペーストの種類と接合面積割合の関係表である。各種ペーストをガラス基板に塗着し、これを焼成して銀膜化し、ガラス基板の裏側から接合面積割合S(%)を導出して表10を完成した。Agペーストは銀微粒子だけのペースト、P16高温300°Cは300°Cの炉中で焼成、プログラム昇温は図18で後述するプログラム昇温300°C、7回とは7回平均、5回とは5回平均、10回とは10回平均、剥離面粒子除去・剥離面研磨は字義の通り、ArGasとはアルゴンガス中で焼成、DH+及びDH++とはジヒドロテルピネオール溶剤添加、を夫々意味する。

[0094] [表10]

ペーストの種類(銀含有量)と接合面積割合S(%)の関係表

ペーストの種類	S<70	70≤S<85	85≤S<90	S≥90
Agペースト		△		
P16 高温300℃			○	
P16 プログラム昇温				◎
P16 プログラム昇温			○	
P19(7回)				◎
P12 Original	x			
P12-6(5回)		△		
P19(10回)				◎
P16剥離面粒子除去			○	
P16剥離面研磨1		△		
P16剥離面研磨2				◎
P19(10回)			○	
P16 Ar Gas				◎
P16DH+ Ar Gas				◎
P16DH++ Ar Gas				◎
P17 Ar Gas		△		
P17 Ar Gas		△		

[0095] 表10の接合面積割合S(%)において、S<70を不可(×)、70≤S<85を可(△)、85≤S<90を良(○)、90≤Sを優(◎)と判定する。接合試験では、特に半導体接合試験では、更に過酷な条件をクリアする必要があるから、優の判定が重要と考えられ、良及び可の領域は捨てられた。その結果、最終的に優と判定されたペーストはP16とP19だけであった。しかし、複合銀ナノ粒子の重量%が30wt%以下の範囲になると、S≥70(%)でも接合試験をクリアできることが分かっている。

[0096] 図14は、各種ナノペーストの接合面積割合S(%)とペースト銀含有率(%)の関係図である。表10に示された各種ペーストに表7で示されたペースト銀含有率を組み合わせ、図14が作成された。最高特性は優であるから、その範囲は、S≥90(%)且つペースト銀含有率≥85(%)の範囲であり、優の領域は斜線で示された領域である。この優の領域に入るペーストは、前述したP16とP19であった。表7を見ると、P16の組成重量%は、(複合銀ナノ粒子, 銀微粒子, 樹脂, 溶剤, 銀含有率)=(40, 52, 8, 0, 90)である。同様にP19の組成重量%は、(複合銀ナノ粒子, 銀微粒子, 樹脂, 溶剤, 銀含有率)=(35.7, 53.6, 7.1, 2.0, 85.7)であった。従って、この段階までの接合試験では、溶剤が微量(0~5wt%)だけ添加される場合には、優の判定

である。

[0097] 図15はナノペースト(P12)のガラス面との接合図である。ペースト銀含有率は66.2%、焼成温度は空气中で300℃であるが、後述する図14の300℃プログラム焼成が行われた。焼成後の銀膜の接合面積割合Sは33.9%であった。接合面積割合が不可の理由は次の通りである。表7から判断すると、P12ペーストには銀微粒子が全く含有されず、複合銀ナノ粒子が73.5wt%で、樹脂が残量の26.5wt%であり、銀含有率が66.2wt%である。有機物量は33.8wt%と極めて高く、銀膜の全てが複合銀ナノ粒子から来ている。焼成により、有機被覆層を構成する大量のアルコラート基は全て酸化分解されるが、発生する大量のガスが気泡と成り、銀核同士が表面融解してネットワーク状に結合しても、内部に大量の気泡空洞、即ち無数のボイドが発生する。その結果、接合面積割合が33.9%と低下したのである。この事実は、銀成分が複合銀ナノ粒子だけのペーストでは良くないことを意味する。

[0098] 図16はナノペースト(P16)のCu面との接合図である。ペースト銀含有率は90%、焼成温度は空气中で30分間、300℃であるが、プログラム焼成は行われていない。焼成後の銀膜の接合面積割合Sは95.4%と極めて高くなった。接合面積割合が優の理由は次の通りである。表7から判断すると、P16の組成重量%は、(複合銀ナノ粒子, 銀微粒子, 樹脂, 溶剤, 銀含有率) = (40, 52, 8, 0, 90)である。P16ペーストには粒径0.4 μ mの銀微粒子が52wt%含有され、複合銀ナノ粒子が40wt%であり、銀含有率が90wt%で、結果として有機物量は10wt%である。まず、有機物量が少ないためにガス発生量が少なくなり、ボイド数が急減される。しかも、複合銀ナノ粒子が銀微粒子同士の隙間を埋めるように集積して銀膜を形成すると考えられ、その結果接合面積割合が95.4%と極めて高くなったと考えられる。

[0099] 図17はナノペースト(P19)の接合図である。ペースト銀含有率は90%、焼成温度は空气中で30分間、300℃であるが、プログラム焼成は行われていない。焼成後の銀膜の接合面積割合Sは95.4%と極めて高くなった。接合面積割合が優の理由は次の通りである。P16の組成重量%は、(複合銀ナノ粒子, 銀微粒子, 樹脂, 溶剤, 銀含有率) = (40, 52, 8, 0, 87.4)である。P16ペーストには粒径0.4 μ mの銀微粒子が52wt%含有され、複合銀ナノ粒子が40wt%であり、銀含有率が87.4wt%

で、結果として有機物量は10wt%である。銀含有率の点で、表7のP16の僅かな差があるが、試作品ごとに多少差異がある。まず、有機物量が少ないためにガス発生量が少なくなり、ボイド数が急減される。しかも、複合銀ナノ粒子が銀微粒子同士の隙間を埋めるように集積して銀膜を形成すると考えられ、その結果接合面積割合が95.4%と極めて高くなったと考えられる。

[0100] 図18はペーストでの温度・時間関係図である。図18には、最高温度が300℃、250℃、200℃の3種類の昇温プログラムが図示されているが、最高温度を350℃、400℃、450℃、500℃と上昇させることも自在であり、焼成時間も15分、20分から更に1時間、2時間と可変することもできる。この焼成昇温プログラムはコンピュータにより制御された電気炉で実現できる。精密に焼成する場合には、コンピュータ制御の昇温プログラムを利用することが好適である。

[0101] 表11は複合銀ナノペーストの種類と接合面積割合及び比抵抗の関係表である。横W(cm)及び縦L(cm)のガラス板にP12、P16、P19の3種類のペースト膜を塗着し、300℃の昇温プログラムにより、15分間で焼成を行った。その結果、膜厚d(μm)の銀膜が形成された。銀膜とガラス板との接合面積割合S(%)及び銀膜の電気抵抗率 ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)が測定され、表11の結果が得られた。電気抵抗率 ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)は $\rho \leq 10$ ($\mu\Omega\text{cm}$)のとき、良好な結果が確認され、P16とP19のペーストが合格とされた。

[0102] [表11]

ペーストの種類(接合面積割合)と比抵抗の関係表

ペースト種類	焼成温度	時間(min)	L(cm)	w(cm)	d(μ)	接合面積割合(%)	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)
P12	300	15	4.7	2.6	49	33.9	11.4
P16	300	15	4.7	2.6	43	95.4	3.1
P19	300	15	4.7	2.6	41	94.9	2.8

[0103] 上述した接合試験においてペーストP16及びP19は、接合面積割合及び電気抵抗率の試験をクリアした。更に、P16及びP19について、後述するダイオード試験体に関するVF試験及び Δ VF試験が行われた。P16及びP19の両者共に、半導体特性試験であるVF試験及び Δ VF試験を十分にはクリアできなかった。しかし、P16及

びP19は基板への電極パターン特性には十分に適用することができることが分かった。

[0104] 次に、VF試験及び Δ VF試験をクリアするために、ペーストとしてP20-2、P21、P22及びP23を用いて実験を継続した。これらのペーストグループと前記P16及びP19のグループとは、複合銀ナノ粒子と銀微粒子の添加割合が異なっている。P20～P23の複合銀ナノ粒子の重量は5～30(wt%)と比較的小さくなっており、銀微粒子の重量は60～90(wt%)と比較的大きくなり、しかし銀含有率は84(wt%)以上に設定されている。他方、P16及びP19の複合銀ナノ粒子の重量は30(wt%)以上で、銀微粒子の重量は60(wt%)以下に調製され、しかし銀含有率は85(wt%)以上である。両グループは銀含有率はほぼ同一範囲であるが、複合銀ナノ粒子の重量範囲と銀微粒子の重量範囲が大きな差異がある。即ち、P20～P23のペーストは、複合銀ナノ粒子の配合割合を少なくして、その分だけ銀微粒子の配合割合を大きくしている点に特徴を有する。本発明者等の思想は、複合銀ナノ粒子は銀微粒子同士の接着剤の役割を担う点で少なくても良く、銀含有率への寄与は第1が銀微粒子、第2が複合銀ナノ粒子という順番である。

[0105] 複合銀ナノ粒子が銀微粒子同士の接着剤の役割を担う点につき、詳細に説述する。本発明で使用される銀微粒子の粒径は0.1～3.0 μ mが好適である。これに対し、複合銀ナノ粒子の銀核の平均粒径は1～20nmである。大きな銀微粒子間には当然に隙間が空き、緻密な銀膜を形成するには、前記隙間を多数の銀核で埋め、且つ銀微粒子同士を銀核で接合する必要がある。従って、複合銀ナノ粒子の配合割合は、前記隙間を埋める程度で十分であり、本発明者等の計算では、銀微粒子の重量が60～90(wt%)であるのに対し、前記の重量は5～30(wt%)でよく、更に好適には8～20(wt%)が好適である。この範囲に調整された複合銀ナノ粒子であれば、銀微粒子間の接着性と隙間充填性が保証される。樹脂重量が15(wt%)以下であるのは、ペースト保管中の複合銀ナノ粒と銀微粒子の固定性と塗着時の加熱流動性を確保するためである。

[0106] 以下で空气中焼成と窒素中焼成の実験例を説明するが、結果的には窒素中焼成が接合には有利であることが証明された。空气中焼成では、有機物が酸化分解され

るため発熱し、この発生熱により銀核が大きな熱振動を生起し、銀微粒子間の隙間に移動し難く、その結果隙間を埋設せずに勝手な位置に留まるため、銀膜中にボイドが多数形成されることが分かった。ボイド形成は電気抵抗率が大きくなり(電気伝導率が小さく)、熱伝導性が小さくなって接合される半導体素子に悪影響を与えやすくなる。しかも、空气中焼成は発熱作用により焼成温度が高くなる弱点を有する。

[0107] 以上に対し、窒素中焼成では、有機物が酸化分解されずに蒸発し、蒸発温度は酸化分解温度よりも一般的に低いから、焼成温度を空气中的焼成温度よりも低く出来る利点がある。しかも、吸熱しながら蒸発するから、焼成温度を低くする効果がある。従って、このような低い焼成温度では銀核の熱振動は小さく、銀微粒子間の隙間に自然に移動し、銀膜の緻密化が実現できる。銀膜の緻密化は、高電気伝導性と高熱伝導性を与えるから、後述するVF試験と Δ VF試験の両試験をクリアすることが可能になる。また、アルコール基と樹脂分子は、分解せずにそのまま蒸発するから発生するガスモル量が酸化分解よりも少なく、ガスの抜け孔であるボイド発生量を少なくできる効果がある。

[0108] 図19はナノペースト(P20-2)の空气中焼成における熱解析図である。P20-2のペースト16mgを、室温(RT)から400℃まで、昇温率3℃/minで昇温させて熱解析を行った。DTAにおいて、分解開始温度T1は158℃、最大ピーク温度である分解温度T2は237℃、そして金属化温度T3は249℃であった。TGは175℃にくびれがあるが、実際には一定値になる温度は前記T3と同温度(237℃)であった。

[0109] 図20はナノペースト(P20-2)の窒素中焼成における熱解析図である。P20-2のペースト15mgを、室温(RT)から400℃まで、昇温率3℃/minで昇温させて熱解析を行った。DTAにおいて発熱ピークは見られず、分解開始温度T1と分解温度T2は明確でなく、金属化温度T3は173℃であった。TGからも173℃がT3として得られる。

図19と図20を対比すると、金属化温度は、窒素中焼成では173℃、空气中焼成では249℃となり、窒素中温度がかなり低くなることが分かった。つまり、窒素中では焼成温度を低く設定できるから、コスト低減に効果がある。また、窒素中の焼成温度を空气中焼成温度と同じくらいに高く設定すれば、生成される銀膜の緻密化は一層改

善され、高電気伝導と高熱伝導を保証できる。

[0110] 図21はナノペースト(P21)の空气中焼成における熱解析図である。P21のペースト15mgを、室温(RT)から400℃まで、昇温率3℃/minで昇温させて熱解析を行った。DTAにおいて、分解開始温度T1は152℃、最大ピーク温度である分解温度T2は253℃、そして金属化温度T3は277℃であった。TGは158℃にくびれがあるが、実際には緩慢に低減し、一定値になる温度は前記T3と同温度(277℃)であった。

[0111] 図22はナノペースト(P21)の窒素中焼成における熱解析図である。P21のペースト16mgを、室温(RT)から400℃まで、昇温率3℃/minで昇温させて熱解析を行った。DTAにおいて発熱ピークは見られず、分解開始温度T1と分解温度T2は明確でなく、金属化温度T3は176℃であった。TGからも176℃がT3として得られる。

図21と図22を対比すると、金属化温度は、窒素中焼成では177℃、空气中焼成では277℃となり、窒素中温度がかなり低くなることが分かった。つまり、窒素中では焼成温度を低く設定できるから、コスト低減に効果がある。また、窒素中の焼成温度を空气中焼成温度と同じくらいに高く設定すれば、生成される銀膜の緻密化は一層改善され、高電気伝導と高熱伝導を保証できることが実証された。

[0112] 図23はナノペースト(P22)の空气中焼成における熱解析図である。P22のペースト15mgを、室温(RT)から400℃まで、昇温率1℃/minで昇温させて熱解析を行った。DTAにおいて、分解開始温度T1は128℃、最大ピーク温度である分解温度T2は220℃、そして金属化温度T3は258℃であった。TGは143℃にくびれがあるが、実際には緩慢に低減し、一定値になる温度は前記T3よりやや低く236℃であった。

[0113] 図24はナノペースト(P22)の窒素中焼成における熱解析図である。P22のペースト15mgを、室温(RT)から400℃まで、昇温率1℃/minで昇温させて熱解析を行った。DTAは図示されず、TGから金属化温度T3は152℃であった。同図に併示される空气中焼成のTGでは、前記152℃から230℃までTGが低減することが分かる。つまり、窒素中では金属化しても、空气中ではまだ気散が継続し、金属化には約80℃ほど昇温する必要がある。

図23と図24を対比すると、金属化温度は、窒素中焼成では177℃、空气中焼成では277℃となり、窒素中温度がかなり低くなることが分かった。つまり、窒素中では焼

成温度を低く設定できる。また、窒素中の焼成温度を空气中焼成温度と同じくらいに高く設定すれば、生成される銀膜の緻密化は一層改善され、高電気伝導と高熱伝導を保証できることが実証された。

[0114] 図25はナノペースト(P23)の空气中焼成における熱解析図である。P23のペースト14mgを、室温(RT)から400℃まで、昇温率3℃/minで昇温させて熱解析を行った。DTAにおいて、分解開始温度T1は130℃、最大ピーク温度である分解温度T2は238℃、そして金属化温度T3は267℃であった。TGは158℃にくびれがあるが、実際には緩慢に低減し、一定値になる温度は前記T3と同温度(267℃)であった。

[0115] 図26はナノペースト(P23)の窒素中焼成における熱解析図である。P23のペースト14mgを、室温(RT)から400℃まで、昇温率3℃/minで昇温させて熱解析を行った。DTAにおいて発熱ピークは見られず、分解開始温度T1と分解温度T2は明確でなく、金属化温度T3は170℃であった。TGからも170℃がT3として得られる。

図25と図26を対比すると、金属化温度は、窒素中焼成では170℃、空气中焼成では267℃となり、窒素中温度がかなり低くなることが分かった。つまり、窒素中では焼成温度を低く設定できるから、コスト低減に効果がある。また、窒素中の焼成温度を空气中焼成温度と同じくらいに高く設定すれば、生成される銀膜の緻密化は一層改善され、高電気伝導と高熱伝導を保証できることが実証された。

[0116] 図27はナノペースト(P20-2、P21、P23)の窒素中・空气中焼成におけるTG熱解析比較図である。窒素中焼成ではTGが一定値に達しても、空气中焼成ではTGがまだ減少を継続することが分かる。明らかに、窒素中焼成では金属化温度T3が空气中焼成よりも低下することが実証されている。

[0117] 表12は、P20-2、P21、P22、P23の空气中、窒素中の特性温度表である。図19～図27で測定された特性温度(T1、T2、T3)が一覧表にされている。P22だけが昇温率1℃/minであるが、それ以外のペーストの昇温率は3℃/minである。窒素中焼成の金属化温度T3は空气中焼成の金属化温度T3よりもかなり低いことが明白である。但し、窒素中焼成の金属化温度T3はTGから得られたものであり、窒素中の方が低いという事実は明らかである。

[0118] [表12]

P20-2, P21, P22, P23のAir中、窒素中焼成の特性温度表(T1, T2, T3)
(焼成温度:400℃, 昇温率:3℃/min)

ペースト番号	分解開始温度T1(℃)	分解温度T2(℃)	金属化温度T3(℃)
P20-2(Air中)	158	237	249
P20-2(N2中)			173
P21(Air中)	152	253	277
P21(N2中)			176
P22(Air中)	128	220	258
P22(N2中)			152
P23(Air中)	130	238	267
P23(N2中)			170

[0119] 図28は接合試験用のダイオード樹脂モールド体の作製工程図である。(28A)では、リードフレーム2、4の上に複合銀ナノペースト層6、12を夫々塗着する。複合銀ナノペースト層6の上にダイオードチップ8を載置し、ダイオードチップ8の上に複合銀ナノペースト層10を塗着する。最後に、接続端子14の両端を前記複合銀ナノペースト層10、12に載置してダイオード組立体1を完成する。(28B)では、前記ダイオード組立体1を電気炉16の中で焼成し、複合銀ナノペースト層6、10、12を銀導体層6a、10a、12aに変化させる。更に、焼成後の前記ダイオード組立体1を樹脂モールド20により密封してダイオード樹脂モールド体18を完成し、このダイオード樹脂モールド体18を後述するVF試験及び Δ VF試験に移行する。左右から突出するリードフレームは電極となるアノード22とカソード24になる。

[0120] 図29はダイオード樹脂モールド体のVF、 Δ VFの接合試験測定図である。(29A)では、直流電源26を電流計28と直列して前記アノード22とカソード24間に接続し、直流電圧を可変可能に印加する。(29B)はVF試験の説明図である。定格電流IOが流れる順方向電圧VFを測定する。順方向電圧VFが小さいほど、接合面の電気抵抗が小さいので、良好な接合状態であることが分かる。(29C)は Δ VF試験の説明図である。前記接合面での電気抵抗は順方向電流が大きくなるとジュール熱を発生し、ダイオード特性を悪くするから、熱伝導性が良いことが重要になる。この熱伝導性を調べるために、 Δ VF試験を行う。初めに、微小電流を流して順方向電圧VFを測定し、その後に所定の大電流を一定時間流して、その直後の順方向電圧VFを測定

する。その差 ΔVF (ミリボルト)が小さいと、接合面を介して熱が効率よく伝導し、接合状態が良いことを示す。即ち、電気伝導性をVF試験で、熱伝導性を ΔVF 試験で測定する。

[0121] 図30は各種ペーストの大気中・窒素中焼成におけるVFの比較図である。複合銀ナノペーストとしてP20、P21、P22、P23の4種類から図29に示されるダイオード樹脂モールド体が作製され、VF試験が行われた。比較のために従来から使用されている高温型ハンダであるPb-5Snを用いて同じダイオード樹脂モールド体が作製され試験された。但し、図30～図35において、Pb-5Snを用いた焼成試験結果は全て窒素雰囲気下で得られたデータであり、そのことを明らかにするため、図30～図35にはPb-5Sn (in N₂)と記載されている。大気中焼成 (空气中焼成) はボックス炉で実施され、窒素中焼成はリフロー炉が用いられた。Pb-5Snは窒素中焼成だけであり、このPb-5Snの測定値と比較して、他のペーストの測定値が小さければ、従来の高温型ハンダより本発明ペーストが優れている (○) と判定され、同程度なら可 (△)、大きければ不可 (×) と判定される。窒素中焼成では4種類のペーストは○、大気中焼成はP20は×だが、残り3種類では△であった。

[0122] 図31は各種ペーストの大気中・窒素中焼成における ΔVF の比較図である。図30に使用されたP20、P21、P22、P23の4種類のダイオード樹脂モールド体を使用され、 ΔVF 試験が行われた。図30のPb-5Snを用いたダイオード樹脂モールド体も試験された。同様に、大気中焼成 (空气中焼成) はボックス炉で実施され、窒素中焼成はリフロー炉が用いられた。Pb-5Snは窒素中焼成だけであり、このPb-5Snの測定値と比較して、他のペーストの測定値が小さければ、従来の高温ハンダより本発明ペーストが優れている (○) と判定され、同程度なら可 (△)、大きければ不可 (×) と判定される。窒素中焼成では4種類のペーストは○、大気中焼成はP22は△だが、残り3種類は×であった。

[0123] 表13は、VF及び ΔVF について本発明ペーストと従来Pb-5Snハンダの比較表である。この表は、図30及び図31で得られた結果を集計したものである。窒素中焼成では、P20～P23の全てのペーストが、VF試験及び ΔVF 試験で、Pb-5Snと比較して良 (○) を示し、総合判定として全ペーストが良 (○) である。他方、大気中焼成

では、○を得たペーストはどれも無く、本発明ペーストは不合格となった。

[0124] [表13]

VF、 Δ VFにつき各種ペーストとPb-5Snハンダとの比較(大気中焼成及び窒素中焼成)
(大気中焼成:ボックス炉、窒素中焼成:リフロー炉、Pb-5Sn値:窒素中)

ペースト番号	VF値(窒素中)	Δ VF値(窒素中)	窒素中総合判定
P20	○	○	○
P21	○	○	○
P22	○	○	○
P23	○	○	○

ペースト番号	VF値(大気中)	Δ VF値(大気中)	大気中総合判定
P20	×	×	×
P21	Δ	×	×
P22	Δ	Δ	Δ
P23	Δ	×	×

[0125] 図32は各種ペーストの大気中焼成における初期・リフロー耐熱試験後でのVFの比較図である。前述した4種の複合銀ナノペーストP20、P21、P22、P23を大気中焼成したダイオード樹脂モールド体が使用された。比較のためにPb-5Snを窒素中焼成したダイオード樹脂モールド体が使用された。VF試験は初期段階と、リフロー耐熱試験後に行われ、相互に比較された。ここで、リフロー耐熱試験とは、リフロー炉を用いて行うプログラム昇温試験法で、常温(室温)―260℃―常温(室温)の熱サイクル(5～15分間、平均昇温率は25℃/min)を3サイクル実施して、VF及び Δ VFを計測する試験法である。

[0126] ところで、図19～図26では昇温率は3℃/minに設定されたが、実際のリフロー炉における平均昇温率は25℃/minとかなり大きな値に設定されている。その理由は熱解析における空気中と窒素中における金属化温度T3を正確に測定するためである。

Pb-5Snの測定値と比較して、他のペーストの測定値が小さければ、従来の高温ハンダより本発明ペーストが優れている(○)と判定され、同程度なら可(Δ)、大きければ不可(×)と判定される。初期試験では、P23だけが(Δ)で、残り3種は(×)であった。リフロー耐熱試験後では、全てのペーストが(×)である。

[0127] 図33は、各種ペーストの大気中焼成における初期・リフロー耐熱試験後の Δ VFの

比較図である。前述した4種の複合銀ナノペーストP20、P21、P22、P23を大気中焼成したダイオード樹脂モールド体が使用された。比較のためにPb-5Snを大気中焼成したダイオード樹脂モールド体が使用された。 Δ VF試験は初期段階と、リフロー耐熱試験後に行われ、相互に比較された。Pb-5Snの測定値と比較して、P22ペーストが初期試験では(Δ)で、他のペーストは全て($\times$)である。リフロー耐熱試験後では、4種類の全ペーストが($\times$)であった。

[0128] 表14は、VF及び Δ VFについて本発明ペーストと従来Pb-5Snハンダの比較表である。この表は、図32及び図33で得られた結果を集計したものである。VF値に関し、初期試験ではP23が(Δ)であったが、その他ペーストは($\times$)であり、リフロー耐熱試験後は全てのペーストが($\times$)であった。また、 Δ VF値に関し、初期試験ではP22が(Δ)であったが、その他ペーストは($\times$)であり、リフロー耐熱試験後は全てのペーストが($\times$)であった。従って、大気中総合判定では、4種類全部のペーストが不合格となった。

[0129] [表14]

VF、 Δ VFにつき各種ペーストとPb-5Snハンダとの比較(ボックス炉大気中焼成)
(初期測定、リフロー耐熱試験後測定、Pb-5Sn値:大気中)

ペースト番号	VF値(初期)	VF値(リフロー後)	Δ VF値(初期)	Δ VF値(リフロー後)	大気中総合判定
P20	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$
P21	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$
P22	$\times$	$\times$	Δ	$\times$	$\times$
P23	Δ	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$

[0130] 図34は各種ペーストの窒素中焼成における初期・リフロー耐熱試験後でのVFの比較図である。前述した4種の複合銀ナノペーストP20、P21、P22、P23を窒素中焼成したダイオード樹脂モールド体が使用された。比較のためにPb-5Snを窒素中焼成したダイオード樹脂モールド体が使用された。VF試験は初期段階と、リフロー耐熱試験後に行われ、相互に比較された。Pb-5Snの測定値と比較して、4種類の全ペーストが、初期段階及びリフロー耐熱試験後の測定で(O)を示した。

[0131] 図35は、各種ペーストの窒素中焼成における初期・リフロー耐熱試験後の Δ VFの比較図である。前述した4種の複合銀ナノペーストP20、P21、P22、P23を窒素中焼成したダイオード樹脂モールド体が使用された。比較のためにPb-5Snを窒素中

焼成したダイオード樹脂モールド体が使用された。 Δ VF試験は初期段階と、リフロー耐熱試験後に行われ、相互に比較された。Pb-5Snの測定値と比較して、4種類の全ペーストが、初期試験及びリフロー耐熱試験後の測定で(○)を示した。

[0132] 表15は、VF及び Δ VFについて本発明ペーストと従来のPb-5Snハンダの比較表である。この表は、図34及び図35で得られた結果を集計したものである。VF値及び Δ VF値に関し、初期段階及びリフロー耐熱試験後は全てのペーストが(○)であった。

[0133] [表15]

VF, Δ VFにつき各種ペーストとPb-5Snハンダとの比較(リフロー炉窒素中焼成)
(初期測定, リフロー耐熱試験後測定, Pb-5Sn値: 窒素中)

ペースト番号	VF値(初期)	VF値(リフロー後)	Δ VF値(初期)	Δ VF値(リフロー後)	窒素中総合判定
P20	○	○	○	○	○
P21	○	○	○	○	○
P22	○	○	○	○	○
P23	○	○	○	○	○

[0134] 以上から得られた総合的結論は、本発明ペーストP20～P23は窒素中焼成の場合において、VF試験及び Δ VF試験で、従来のPb-5Snと比較して、同等又はそれ以上の良成績を収めた。大気中焼成では、従来のPb-5Snよりも、本発明ペーストは良好な特性が得られなかった。

[0135] 本発明は、上記実施形態や変形例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲における種々変形例、設計変更などをその技術的範囲内に包含するものであることは言うまでもない。

産業上の利用可能性

[0136] 本発明によれば、銀原子の集合体からなる銀核の周囲に、炭素数10又は12いずれかのアルコール分子残基、アルコール分子誘導体及び／又はアルコール分子の一種以上からなる有機被覆層を形成した複合銀ナノ粒子と、銀微粒子と、樹脂を均一に混合して構成され、前記樹脂は30℃以下で固体又は高粘度の非流動状態にあって前記複合銀ナノ粒子と前記銀微粒子を均一分散状態に保持し、加熱により流動化して塗着可能になる複合銀ナノペーストが提供される。非流動性により複合銀ナノ

粒子の凝集を防止し、加熱流動性により塗着性能を発現するペーストが提供される。従って、本発明の複合銀ナノペーストは、プリント配線・導電性材料などの電子材料、磁気記録媒体・電磁波吸収体・電磁波共鳴器などの磁性材料、遠赤外材料・複合皮膜形成材などの構造材料、焼結助剤・コーティング材料などのセラミックス・金属材料、医療材料などの各種分野のペーストに適用できる。

請求の範囲

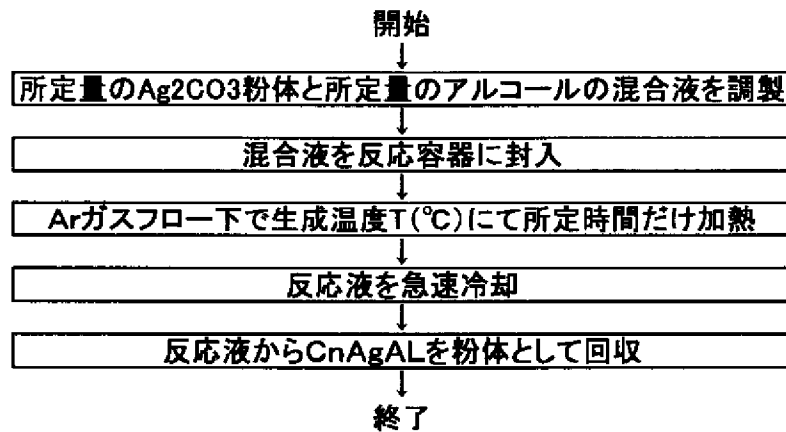
- [1] 銀原子の集合体からなる銀核の周囲に、炭素数10又は12いずれかのアルコール分子残基、アルコール分子誘導体及び／又はアルコール分子の一種以上からなる有機被覆層を形成した複合銀ナノ粒子と、銀微粒子と、樹脂を混合して構成され、前記樹脂は30℃以下で非流動状態にあつて前記複合銀ナノ粒子と前記銀微粒子を均一分散状態に保持し、加熱により流動化して塗着可能になることを特徴とする複合銀ナノペースト。
- [2] 前記銀核の平均粒径は1～20nmであり、前記銀微粒子の平均粒径は0.1～3.0 μm である請求項1に記載の複合銀ナノペースト。
- [3] 前記複合銀ナノ粒子の重量は5～30(wt%)、前記銀微粒子の重量は60～90(wt%)であり、前記樹脂の重量は15(wt%)以下である請求項1又は2に記載の複合銀ナノペースト。
- [4] 全体として銀含有率が80(wt%)以上である請求項3に記載の複合銀ナノペースト。
- [5] 所望量の溶剤を添加して、30℃以下でも流動状態化させて塗着可能にする請求項1～4のいずれかに記載の複合銀ナノペースト。
- [6] 基体に塗着し、窒素雰囲気下で250～500℃の温度で焼成して有機物を気散させて銀膜を形成したときに、前記銀膜と基体との接合面積割合が70%以上であり、前記銀膜の比抵抗が10($\mu\Omega\text{cm}$)以下である請求項1～5のいずれかに記載の複合銀ナノペースト。
- [7] 銀原子の集合体からなる銀核の周囲に、炭素数10又は12いずれかのアルコール分子残基、アルコール分子誘導体及び／又はアルコール分子の一種以上からなる有機被覆層を形成した所定量の複合銀ナノ粒子を、30℃以下で非流動状態にあり加熱により流動化する所定量の樹脂に添加し、前記樹脂が流動状態になる温度で均一分散するまで混練してペースト中間体を形成し、このペースト中間体に所定量の銀微粒子を添加して前記温度で均一分散するまで混練し、混練後に前記樹脂が非流動状態になる温度まで冷却して、前記複合銀ナノ粒子と前記銀微粒子を前記樹脂中に均一分散状態に保持することを特徴とする複合銀ナノペーストの製法。
- [8] 所定量の銀微粒子を、30℃以下で非流動状態にあり加熱により流動化する所定量

の樹脂に添加し、前記樹脂が流動状態になる温度で均一分散するまで混練してペースト中間体を形成し、このペースト中間体に、銀原子の集合体からなる銀核の周囲に、炭素数10又は12いずれかのアルコール分子残基、アルコール分子誘導体及び／又はアルコール分子の一種以上からなる有機被覆層を形成した所定量の複合銀ナノ粒子を添加して前記温度で均一分散するまで混練し、混練後に前記樹脂が非流動状態になる温度まで冷却して、前記複合銀ナノ粒子と前記銀微粒子を前記樹脂中に均一分散状態に保持することを特徴とする複合銀ナノペーストの製法。

- [9] 銀原子の集合体からなる銀核の周囲に、炭素数10又は12のアルコール分子残基、アルコール分子誘導体又はアルコール分子の一種以上からなる有機被覆層を形成した所定量の複合銀ナノ粒子と、所定量の銀微粒子を、30℃以下で非流動状態にあり加熱により流動化する所定量の樹脂に添加し、前記樹脂が流動状態になる温度で均一分散するまで混練し、混練後に前記樹脂が非流動状態になる温度まで冷却して、前記複合銀ナノ粒子と前記銀微粒子を前記樹脂中に均一分散状態に保持することを特徴とする複合銀ナノペーストの製法。
- [10] 前記銀核の平均粒径は1～20nm、前記銀微粒子の平均粒径は0.1～3.0 μm である請求項7、8又は9に記載の複合銀ナノペーストの製法。
- [11] 前記複合銀ナノ粒子の前記所定量は5～30 (wt%)、前記銀微粒子の前記所定量は60～90 (wt%)、前記樹脂の前記所定量は15 (wt%)以下であり、全体として銀含有率が80 (wt%)以上である請求項7～10のいずれかに記載の複合銀ナノペーストの製法。
- [12] 所望量の溶剤を添加して、30℃以下でも流動状態化させて塗着可能なペーストにする請求項7～11のいずれかに記載の複合銀ナノペーストの製法。
- [13] 請求項1～6のいずれかに記載の流動状態にある複合銀ナノペーストを用意し、前記複合銀ナノペーストを下部基体上に塗着して接合用ペースト層を形成し、及び／又は前記接合用ペースト層の上に上部基体を載置して接合体を形成し、前記接合体を窒素雰囲気下及び／又は無荷重下で250～500℃の温度で焼成することを特徴とするナノペースト接合方法。
- [14] 前記上部基体は半導体素子である請求項13に記載のナノペースト接合方法。

[図1]

複合銀ナノ粒子CnAgALの製造工程



[図2]

複合銀ナノ粒子の生成反応

原料 無機化合物： Ag_2CO_3 （炭酸銀） (1)

直鎖型アルコール： $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ($n=10, 12$)
 $=\text{R}_n\text{OH}$ (2)

$\text{R}_n=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (3)

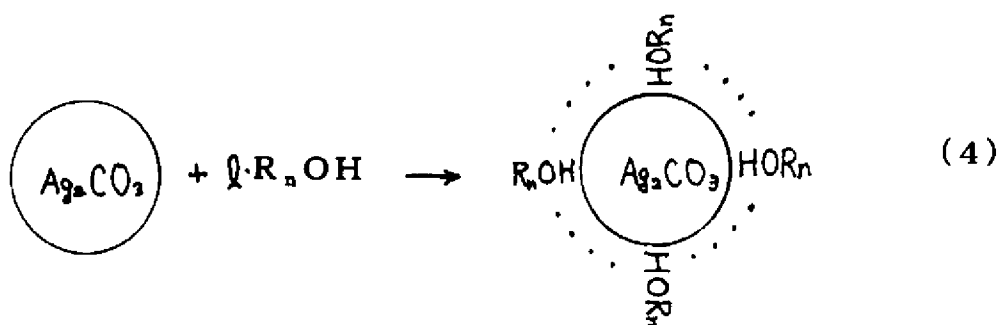
[1]第1工程：炭酸銀粒子表面にアルコール分子の吸着

(炭酸銀はアルコール不溶性)

アルコール分子 R_nOH が界面活性剤として作用

R_n ：疎水基 OH ：親水基

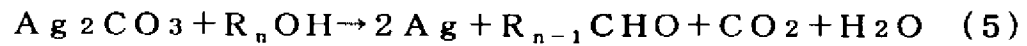
疎水基がアルコール側に向き、親水基が親水表面である炭酸銀粒子に向いて結合配置



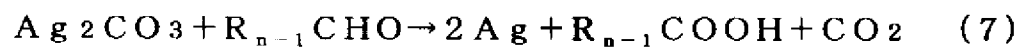
[図3]

複合銀ナノ粒子の生成反応

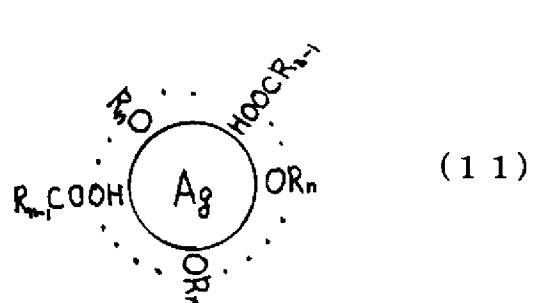
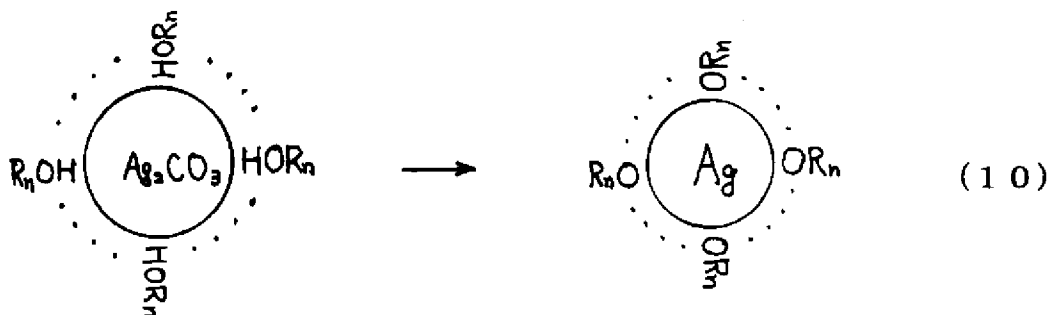
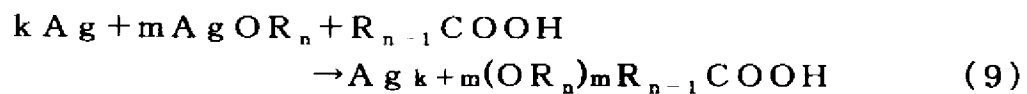
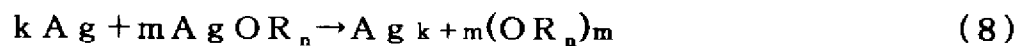
[2]第2工程：炭酸銀粒子表面における熱分解還元反応

熱分解過程 ($n = 1, 2$)

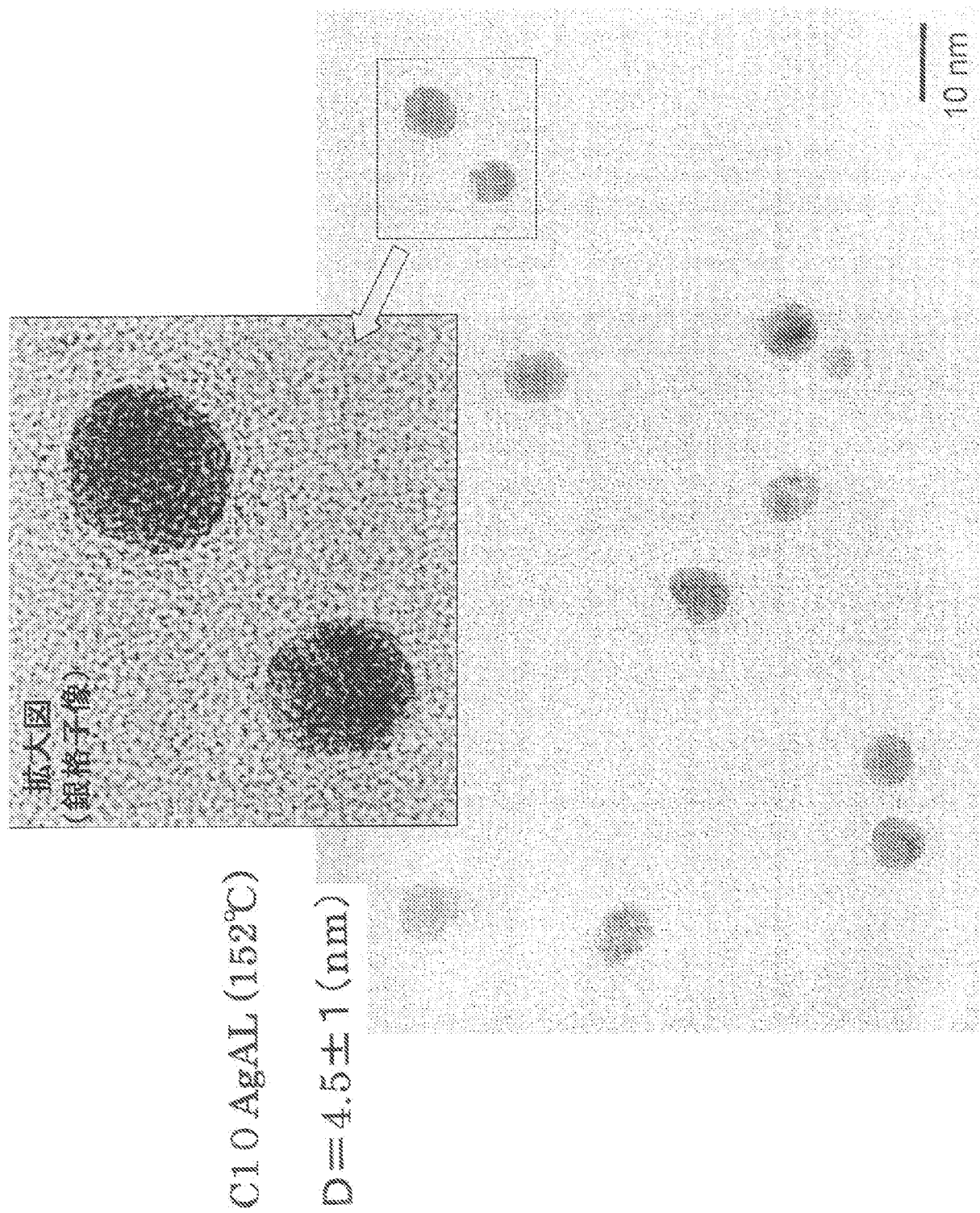
アルデヒドによる還元過程



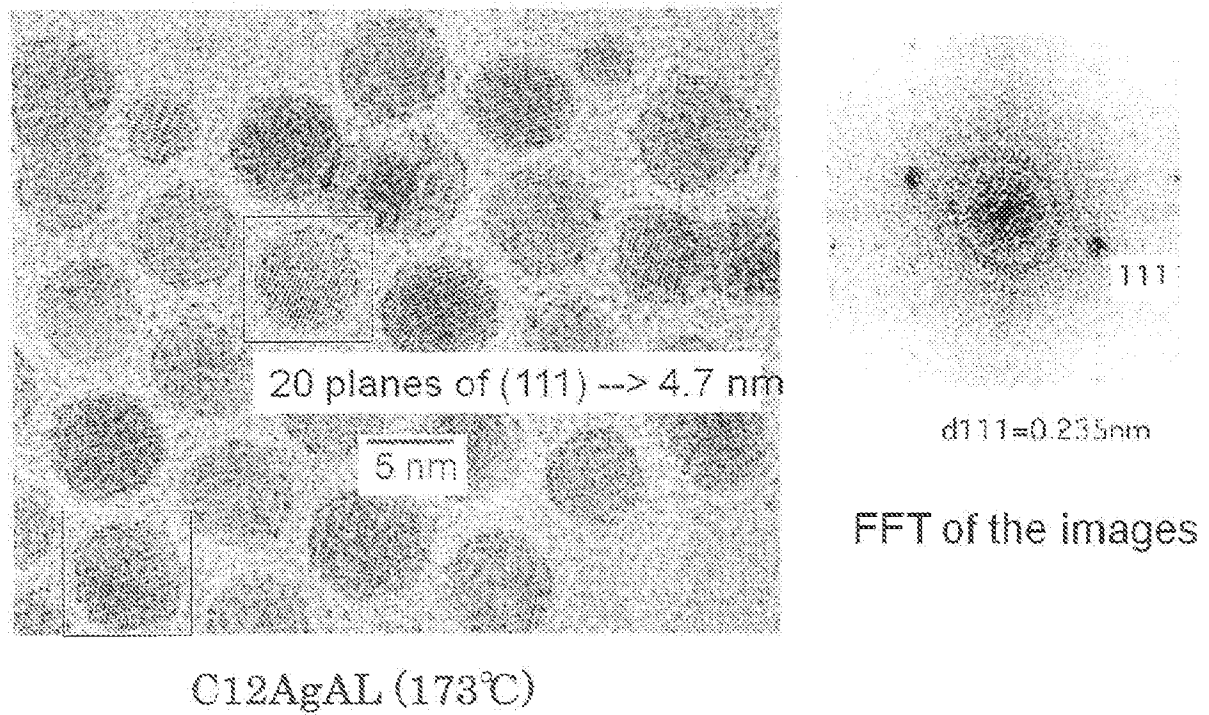
衝突凝集過程（複合銀ナノ粒子の生成）



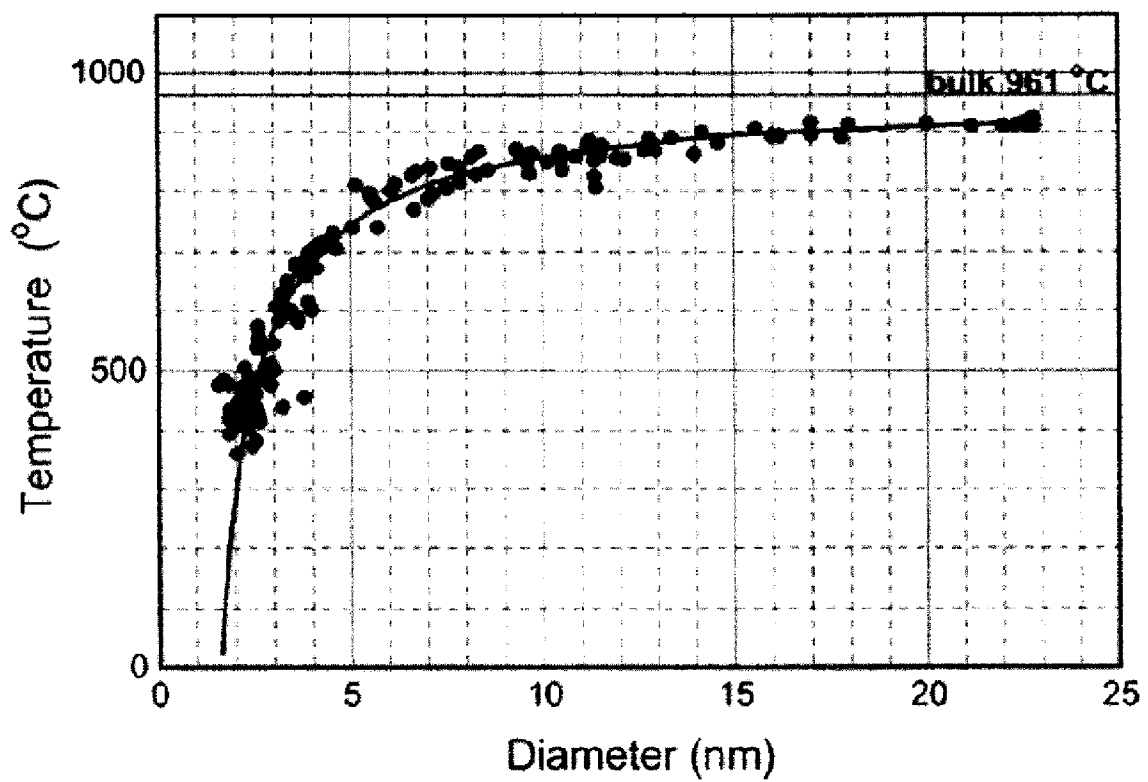
[図4]



[図5]



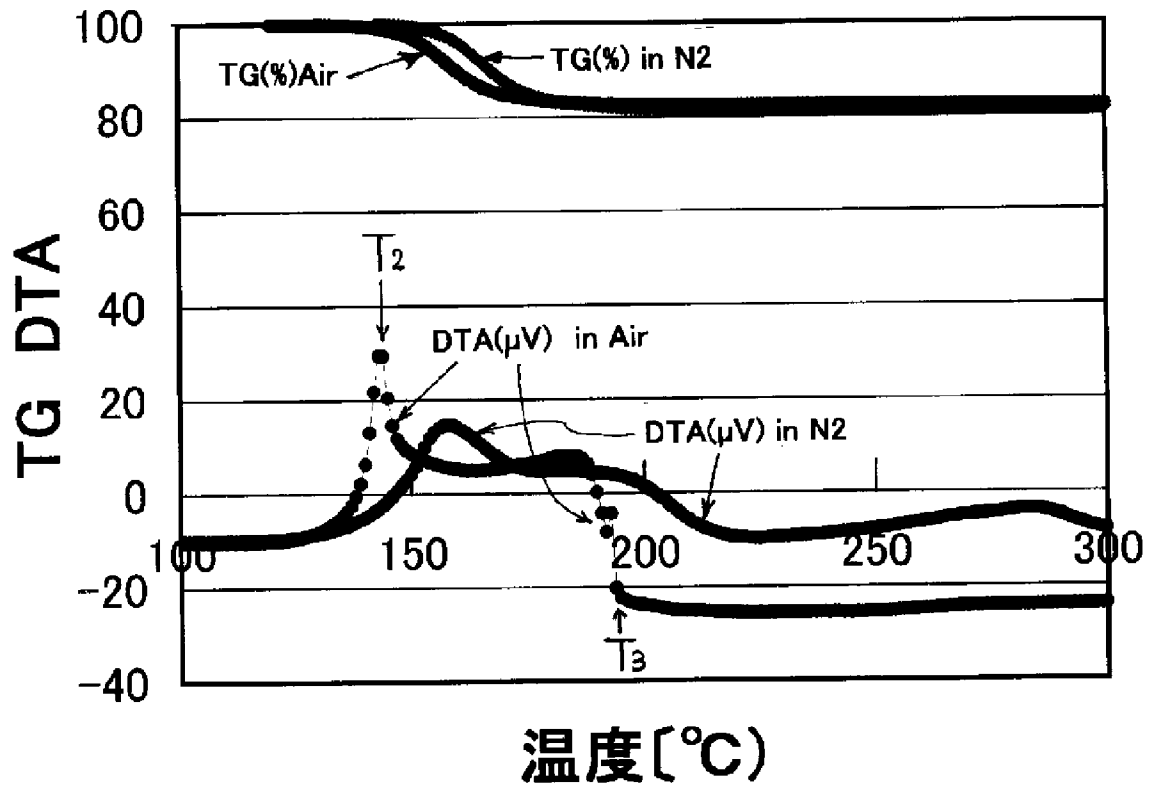
[図6]



Ph. Buffat and J-P. Borel, Phys.Rev. A13(1976)2287

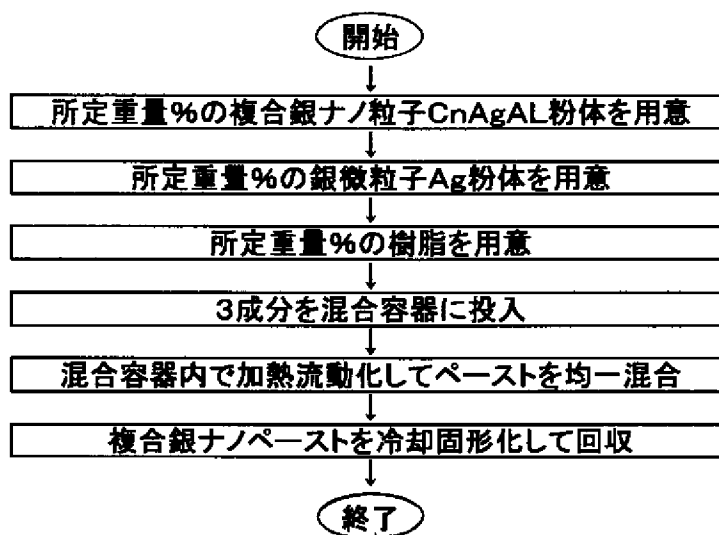
[図7]

C12AgALの熱解析 (Air中 N2ガス)

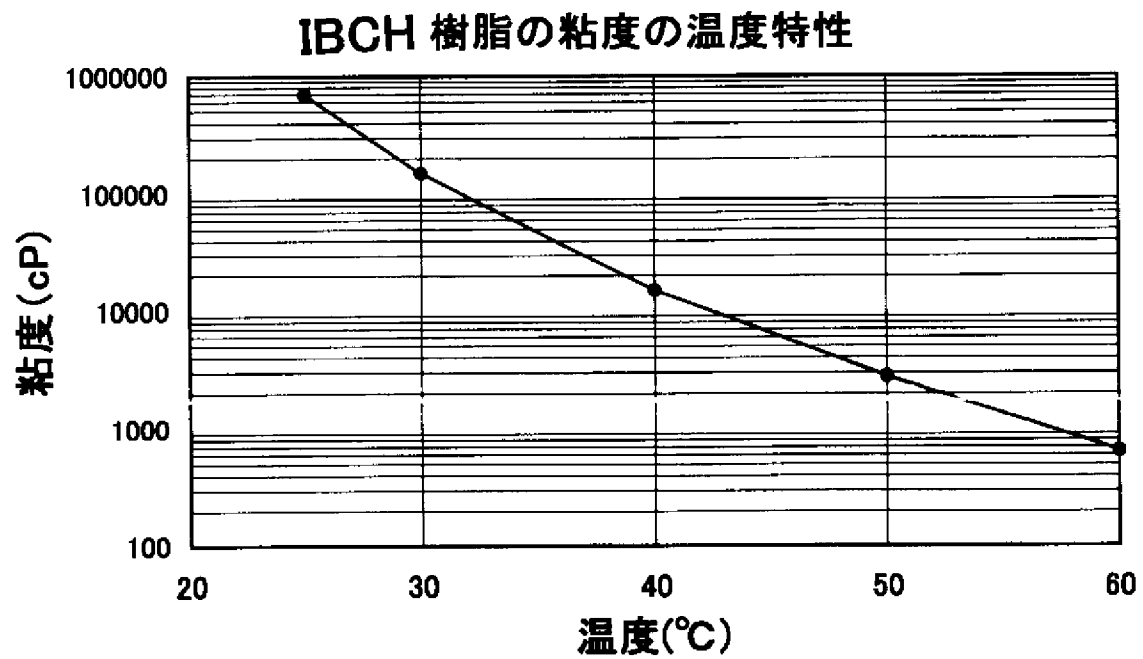


[図8]

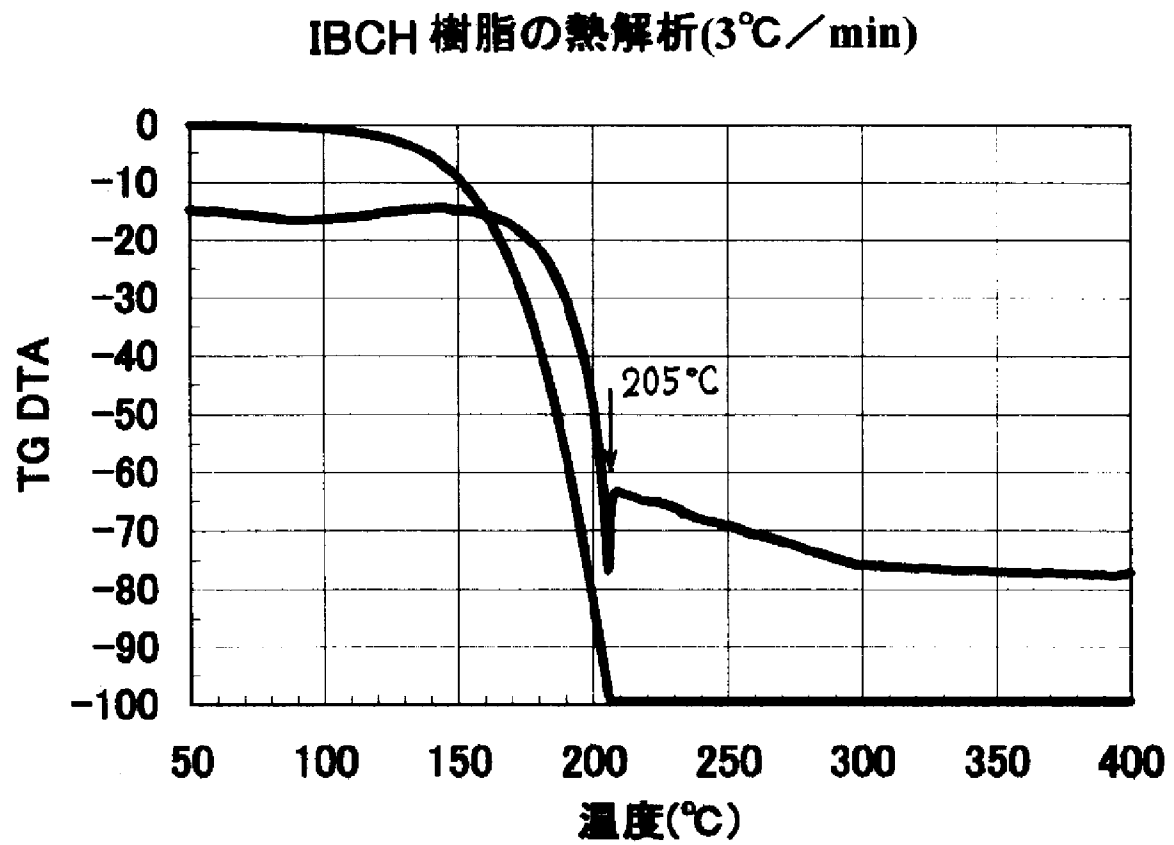
複合銀ナノペーストの製造工程



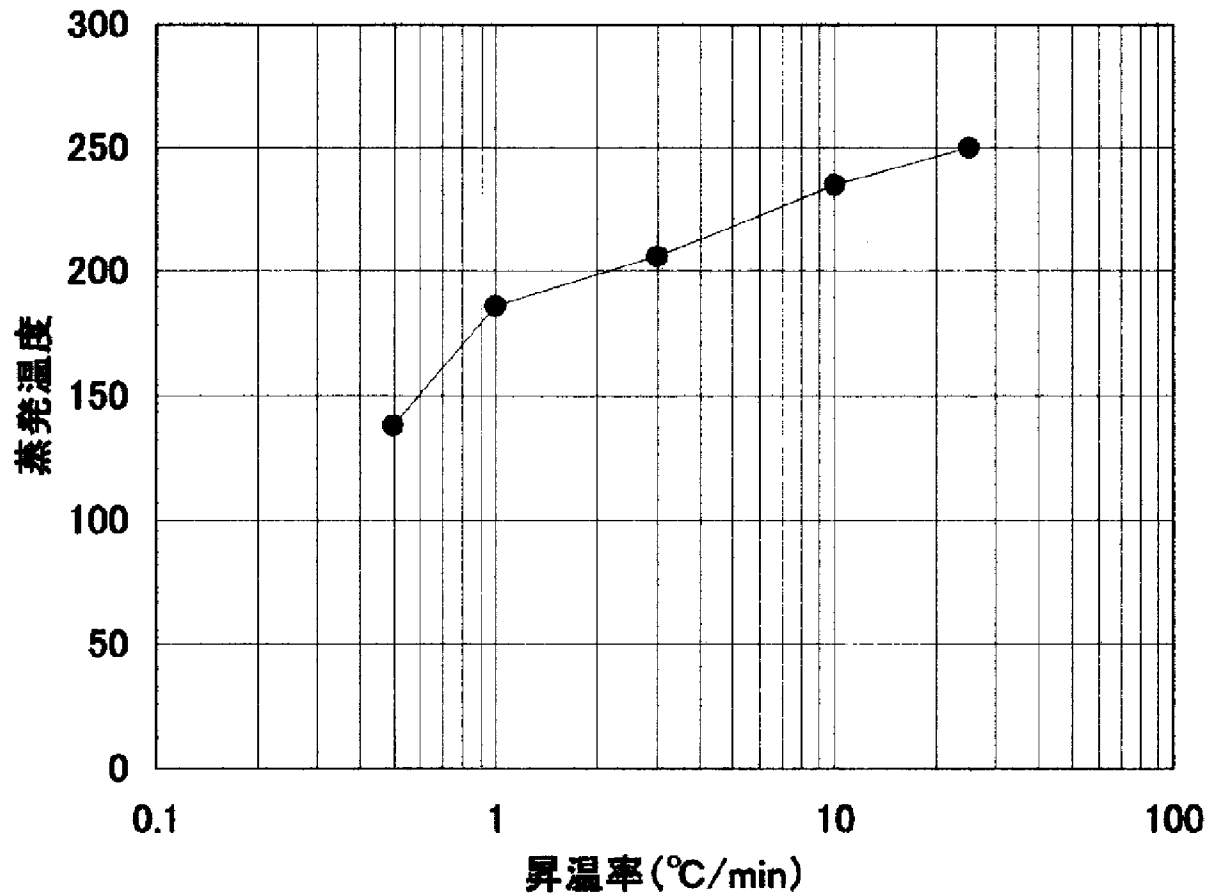
[図9]



[図10]

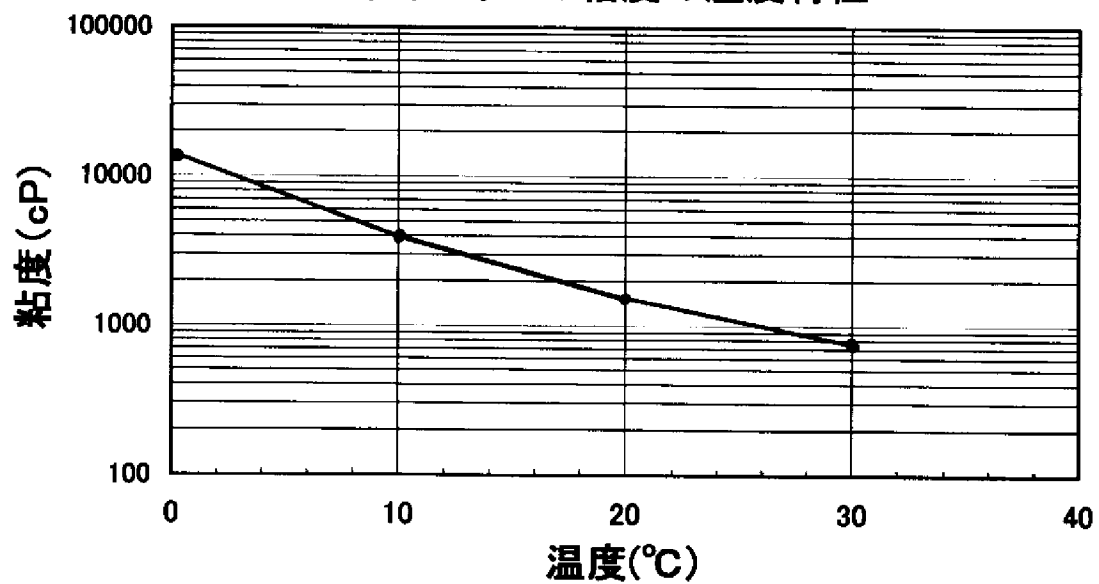


[図11]

IBCH 樹脂の昇温率($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)と蒸発温度の関係

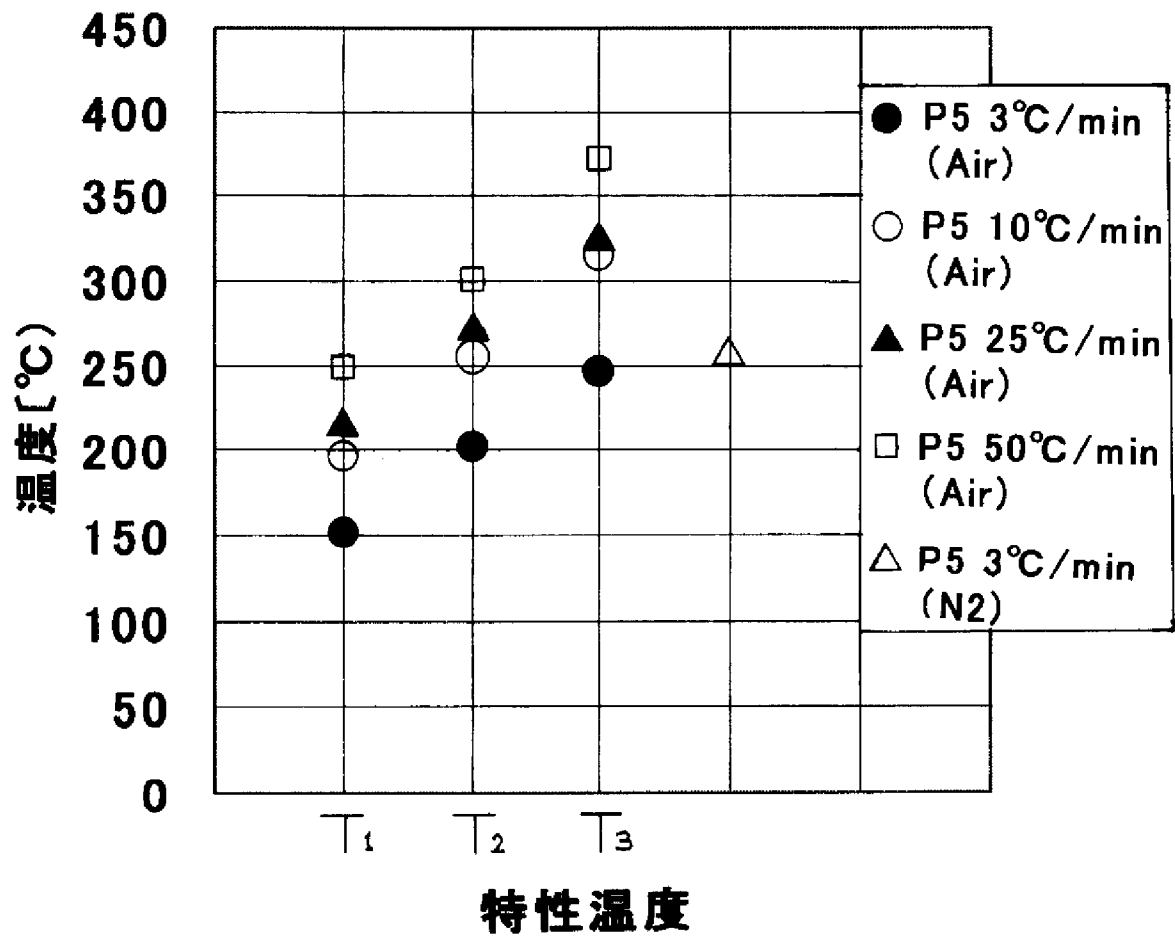
[図12]

グリセリンの粘度の温度特性

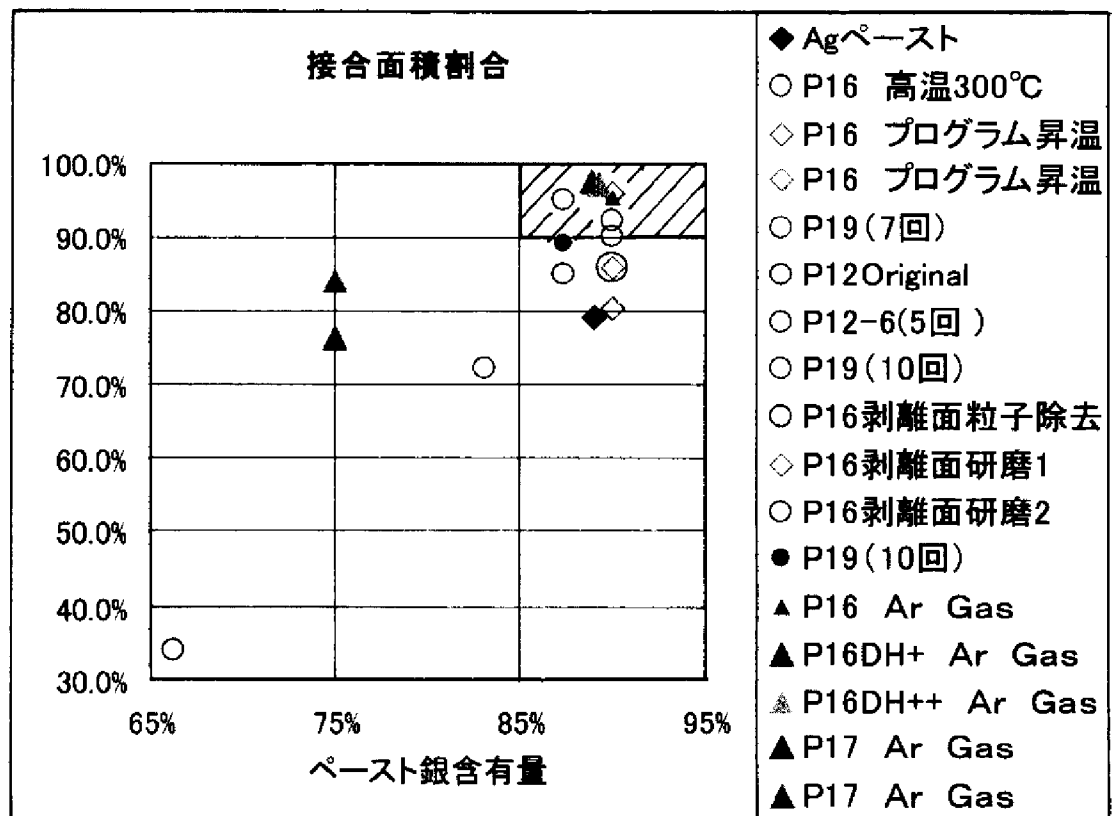


[図13]

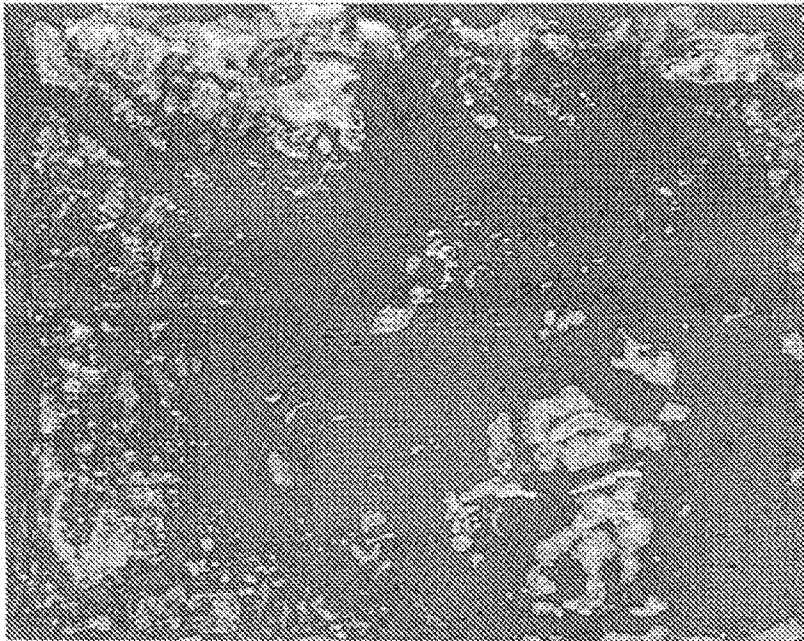
複合銀ナノペースト(P5)の熱解析



[図14]



[図15]



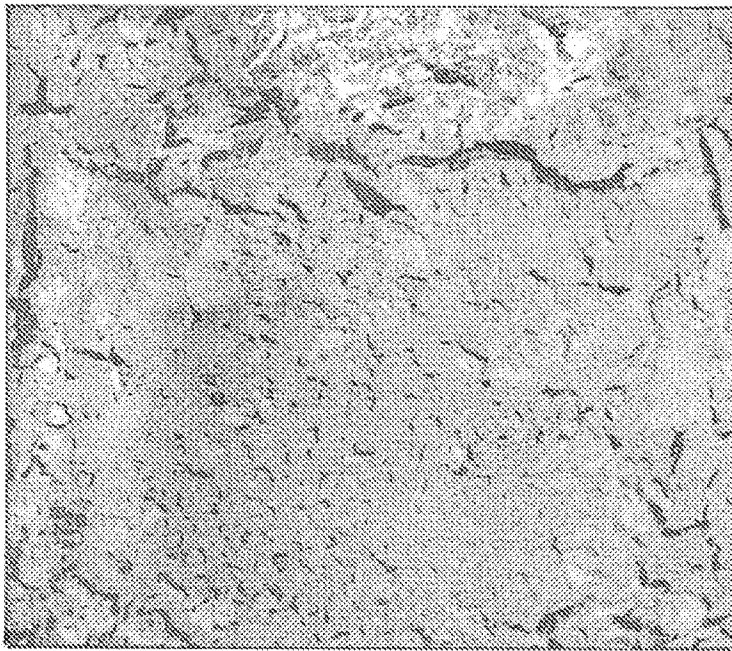
- ◆ペースト番号:P12
- ◆銀含有%:66.2%
- ◆焼成温度:300°Cプログラム(Air)
- ◆銀接合面:33.9%

[図16]



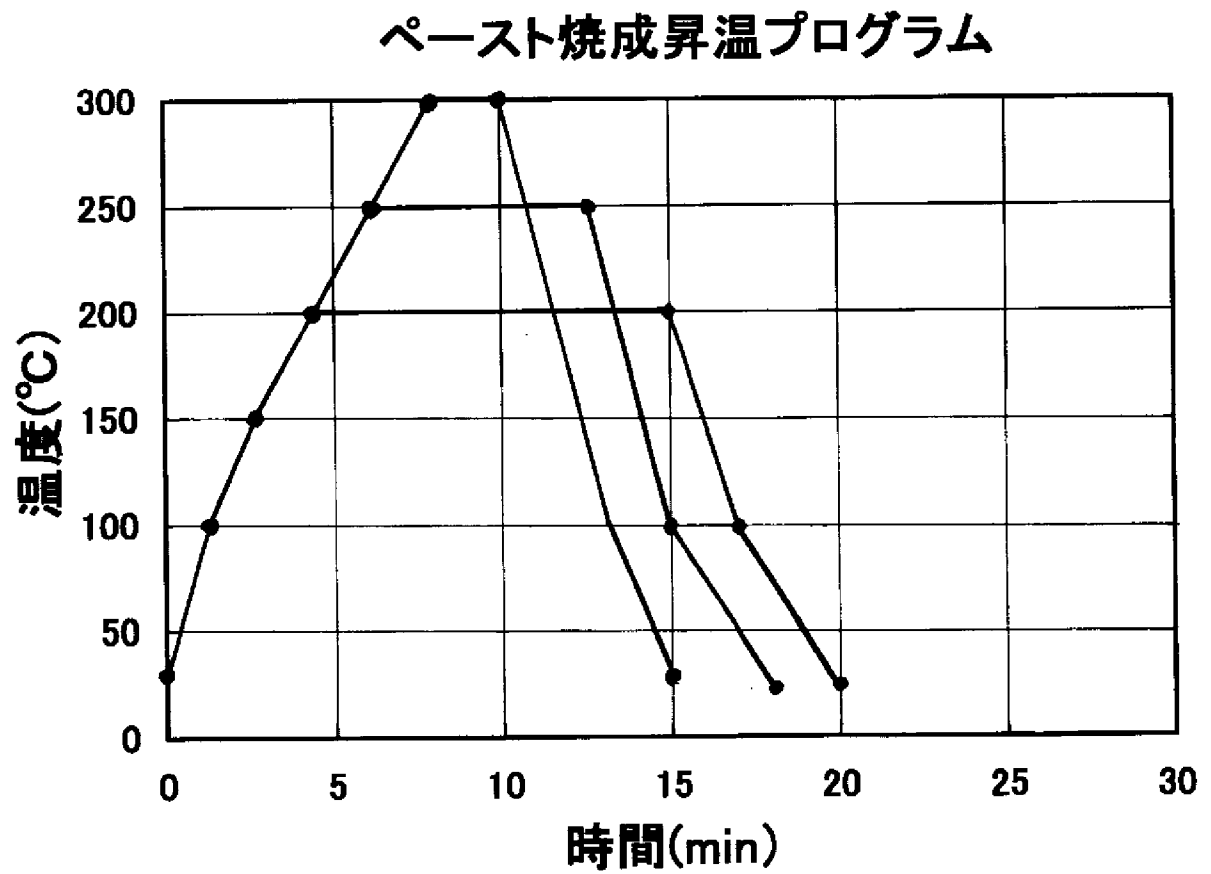
- ◆ペースト番号:P16
- ◆銀含有量:90.0%
- ◆焼成温度:300°C 30min(Ar)
- ◆接合対象:Cu
- ◆撮影状況:剥離後
- ◆銀接合面%:95.4%

[図17]

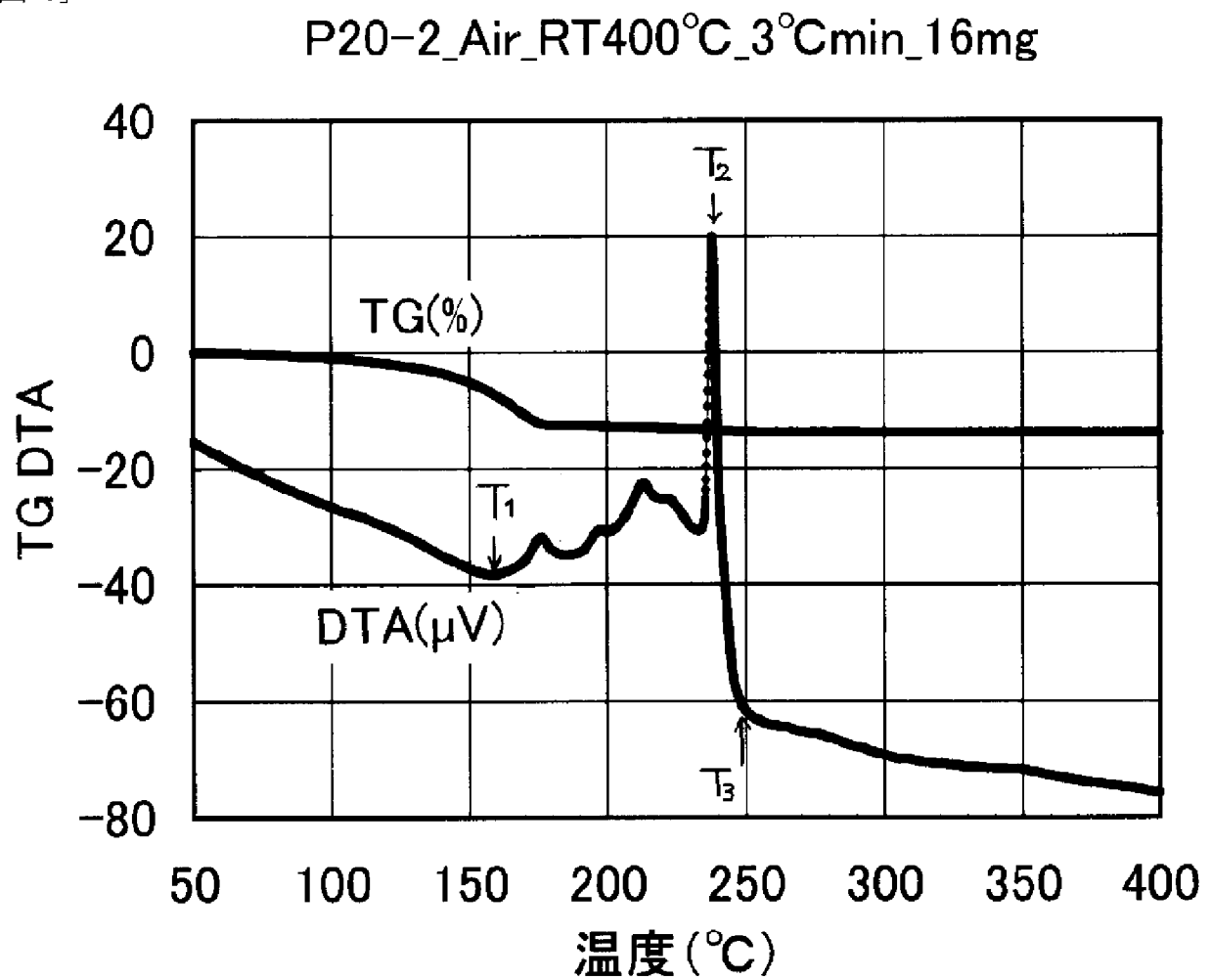


- ◆ペースト番号:P19
- ◆銀含有%:87.4%
- ◆焼成温度:300°C プログラム(Air)
- ◆銀接合面%:94.9%

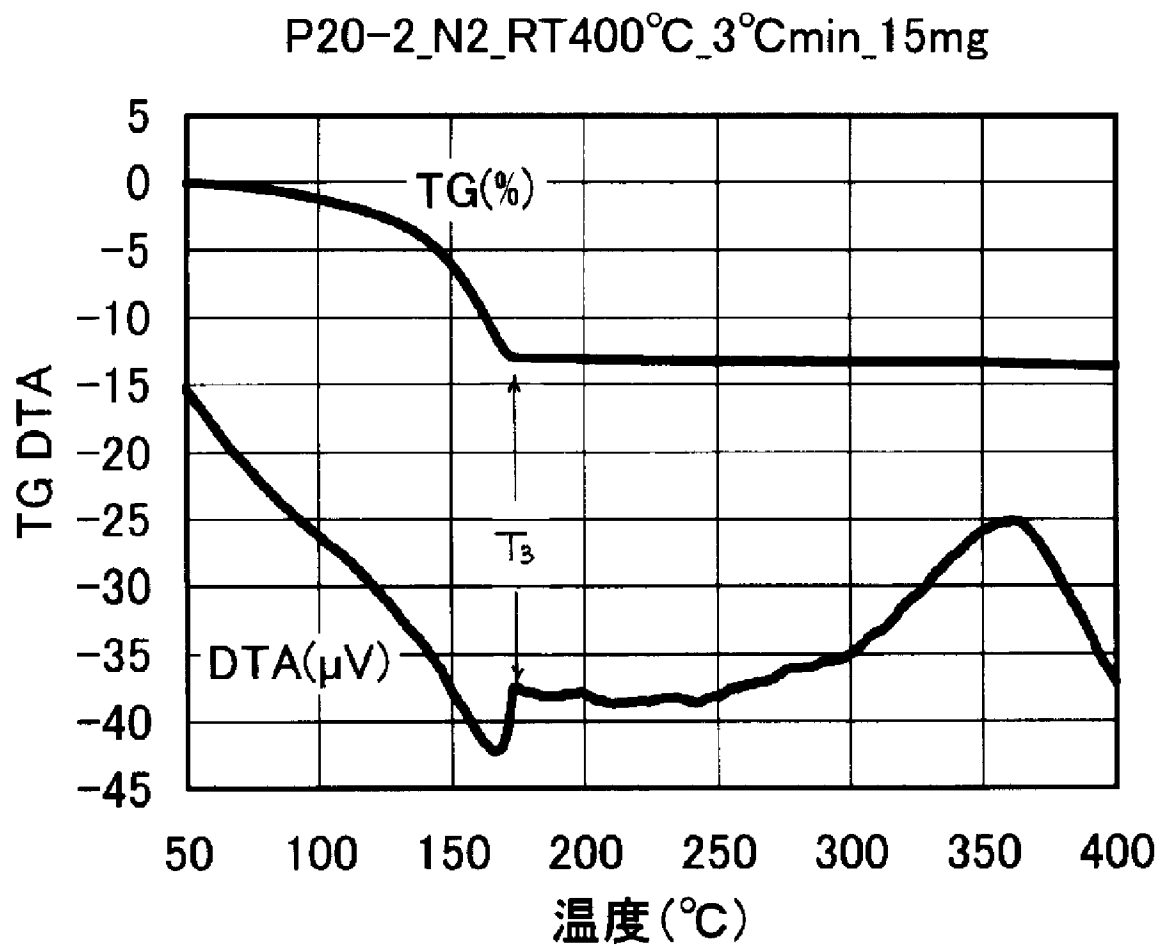
[図18]



[図19]

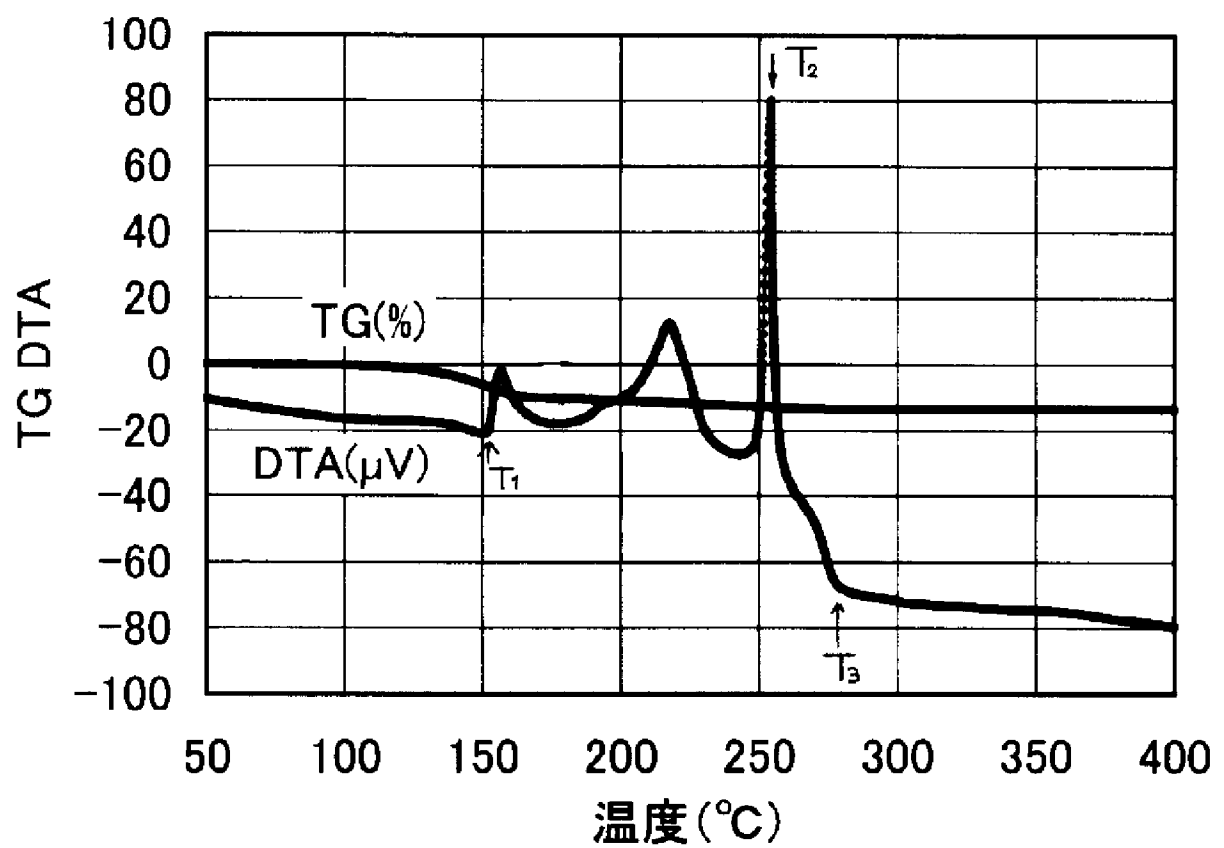


[図20]



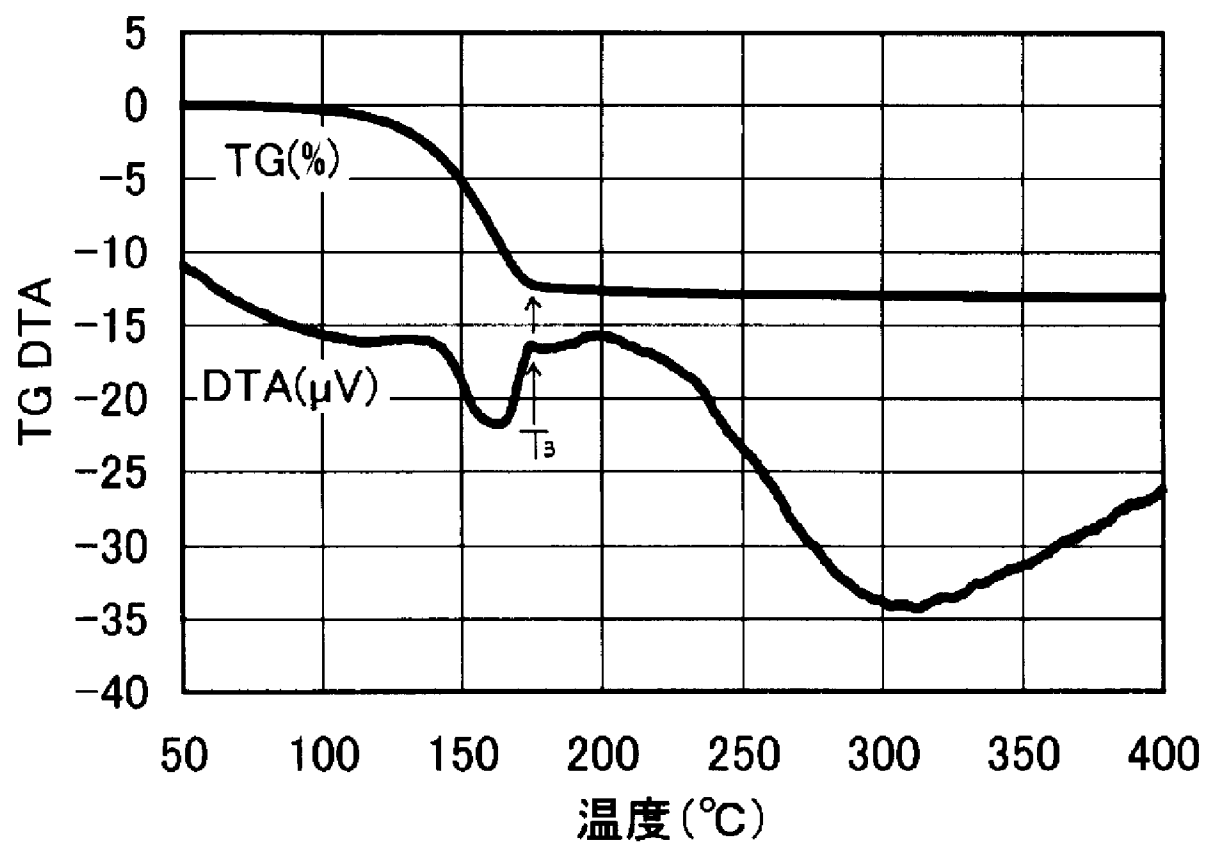
[図21]

P21_Air_RT400°C_3°Cmin_15mg

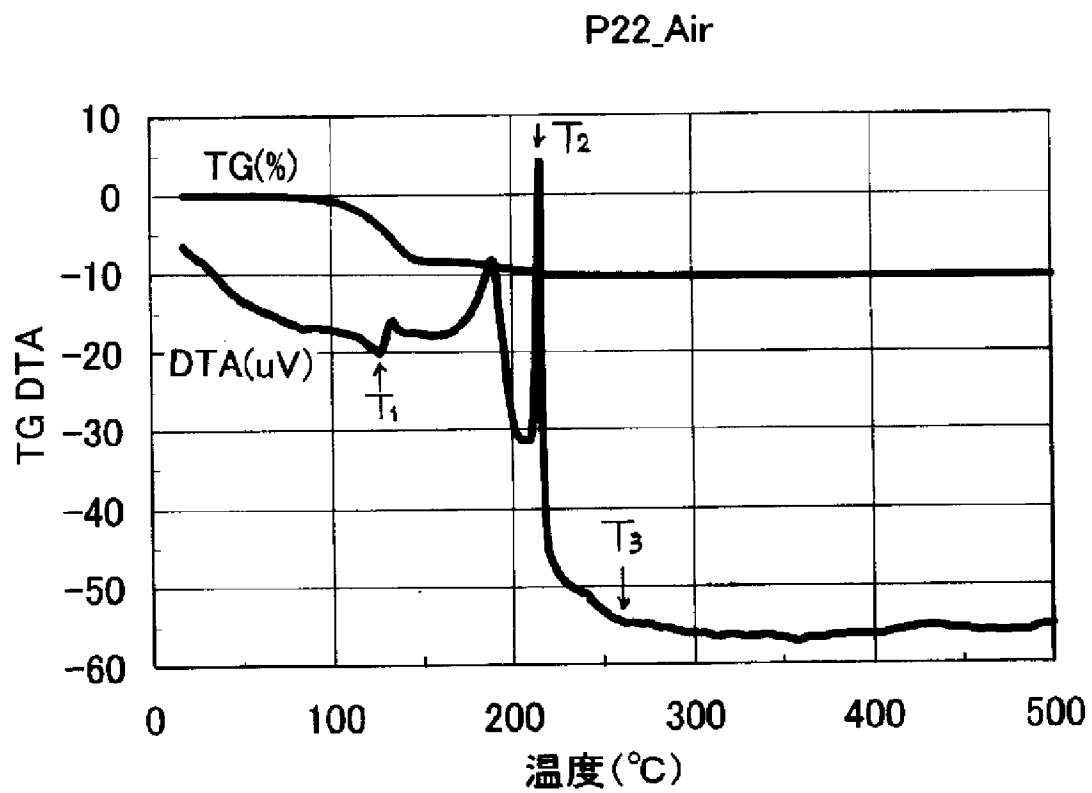


[図22]

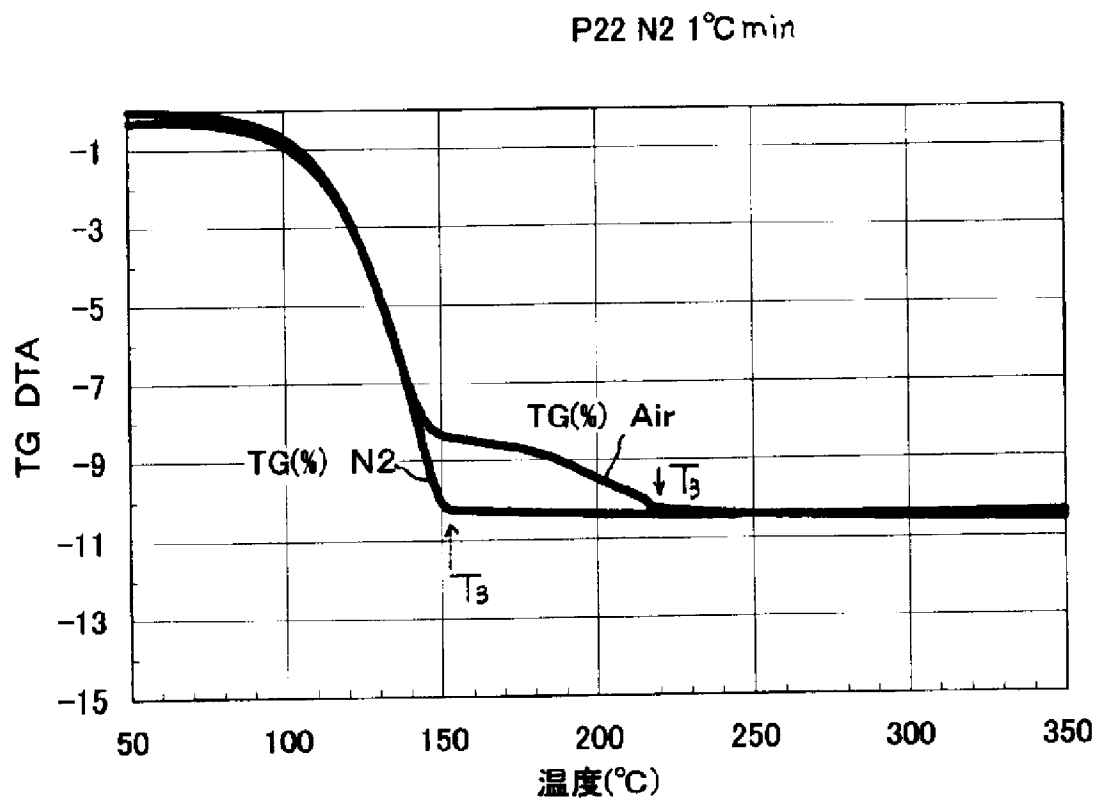
P21_N2_RT400°C_3°Cmin_16mg



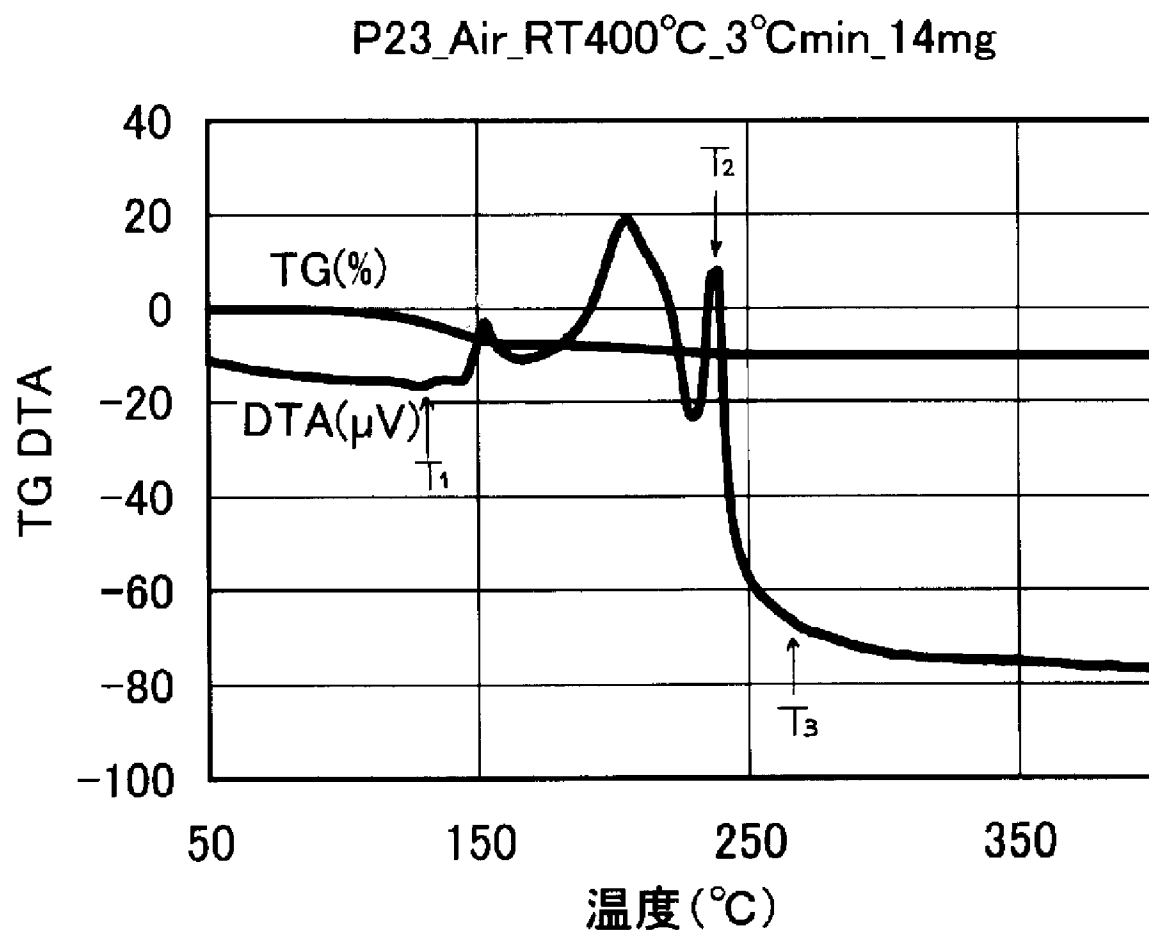
[図23]



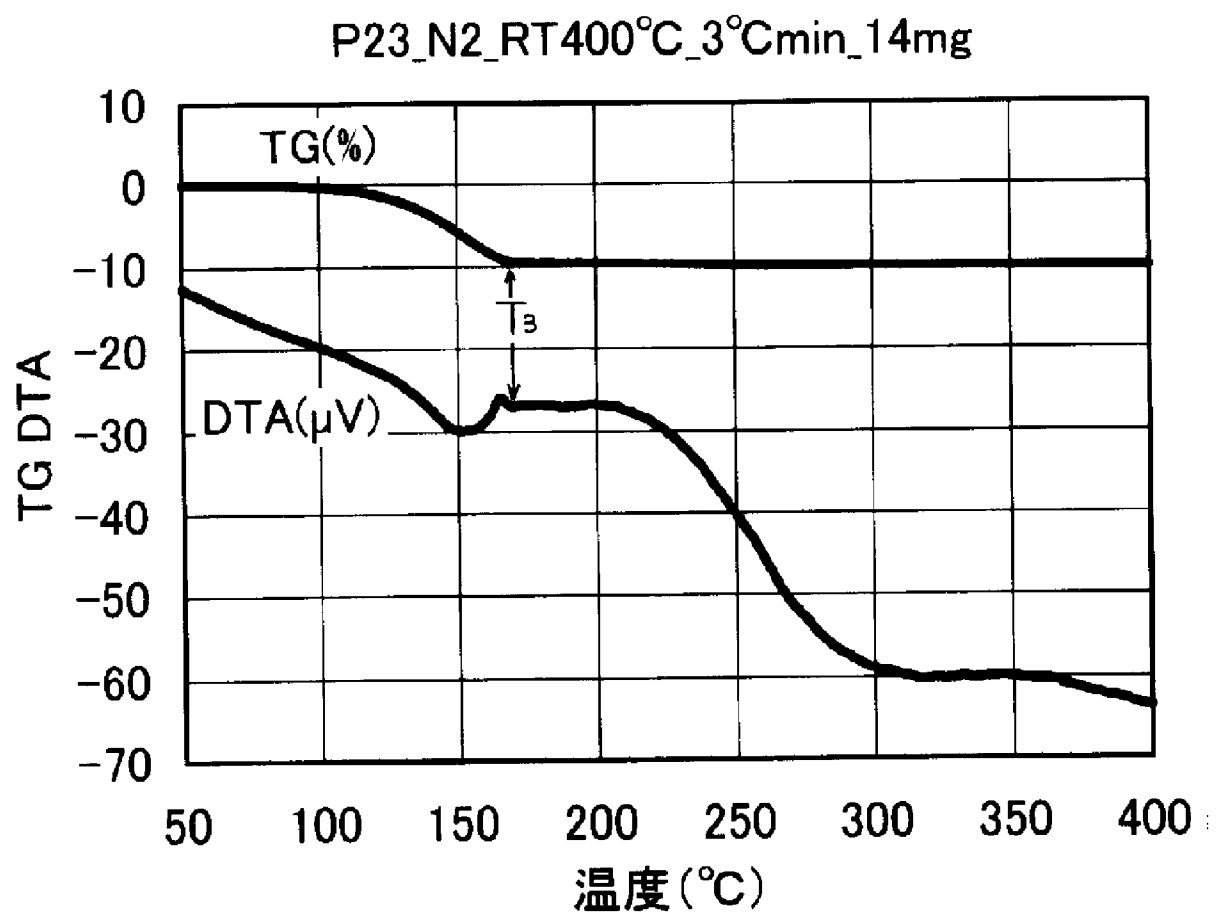
[図24]



[図25]

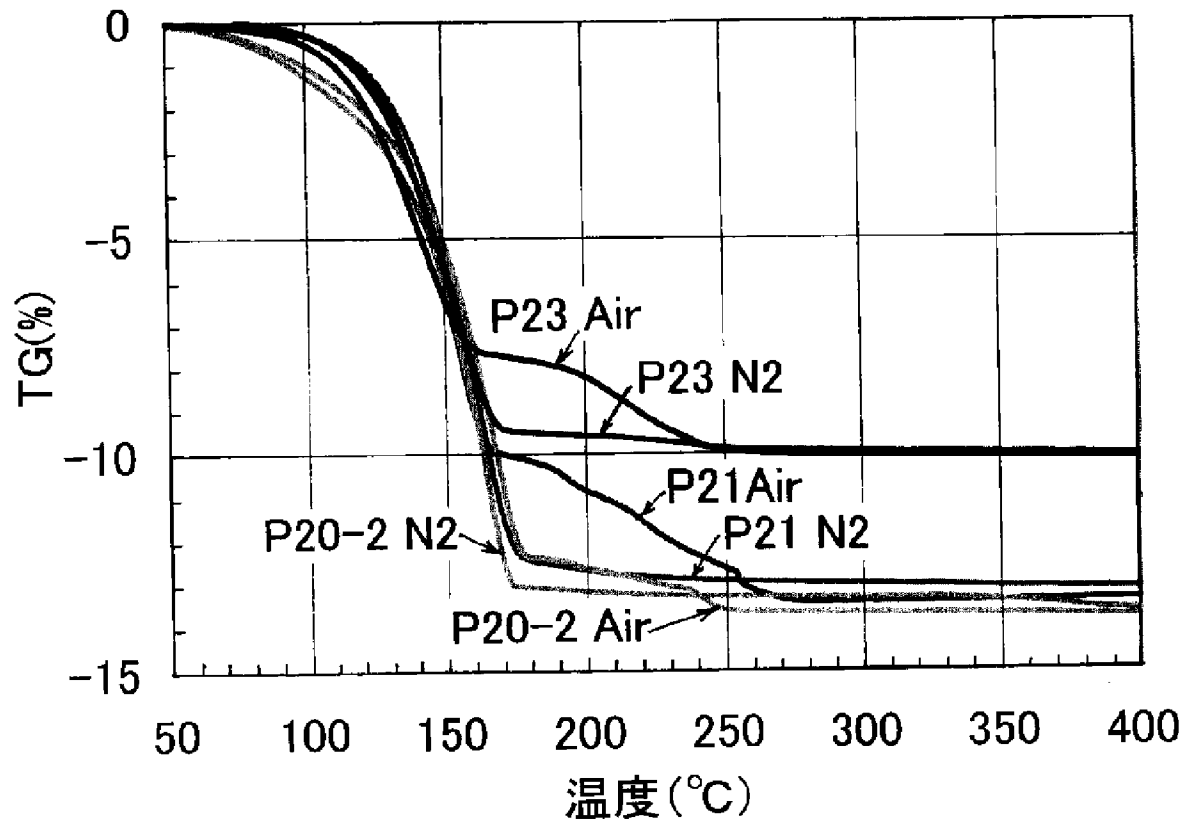


[図26]

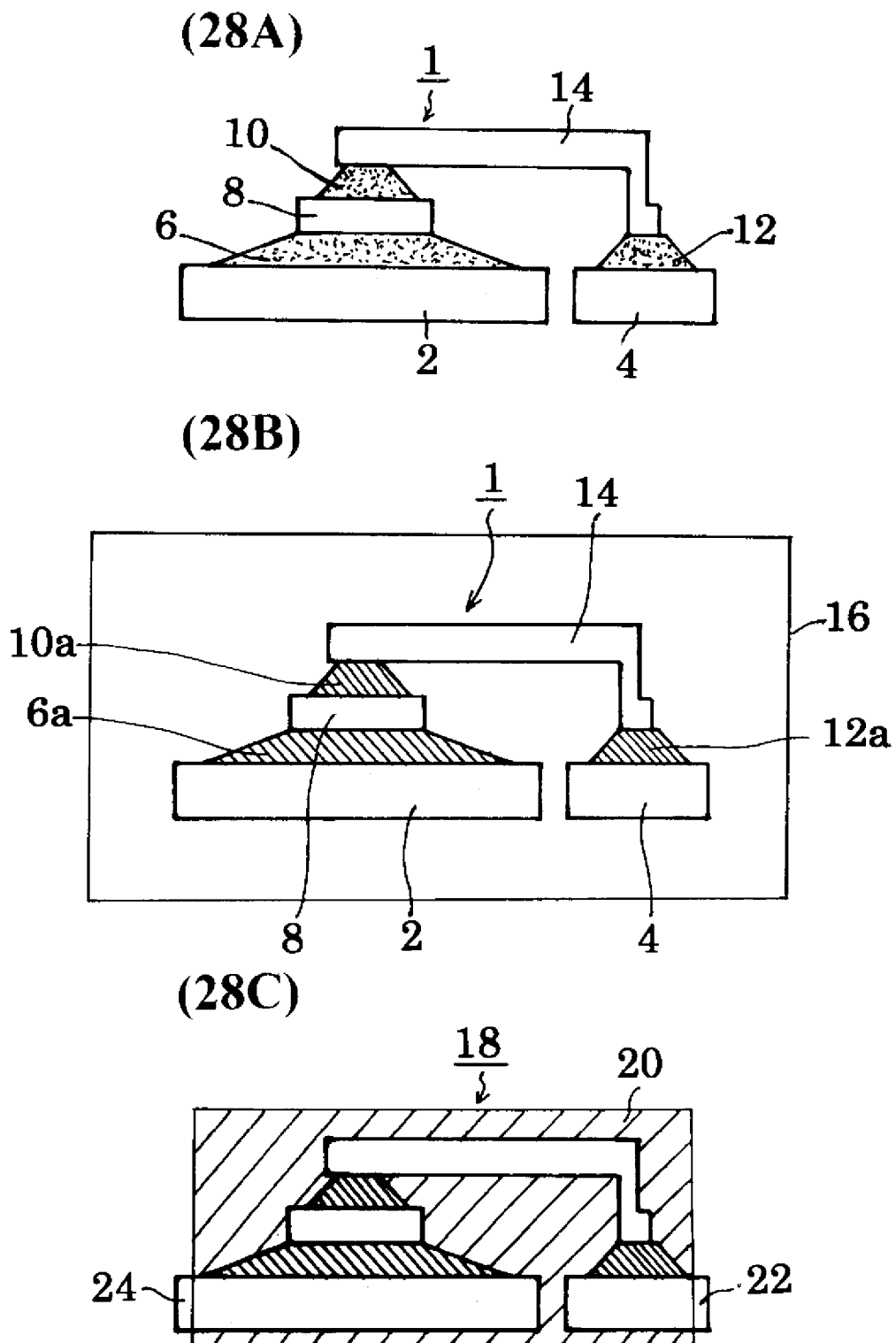


[図27]

アルコキシド被覆銀ナノペーストP20-2 P21 P23 のTG

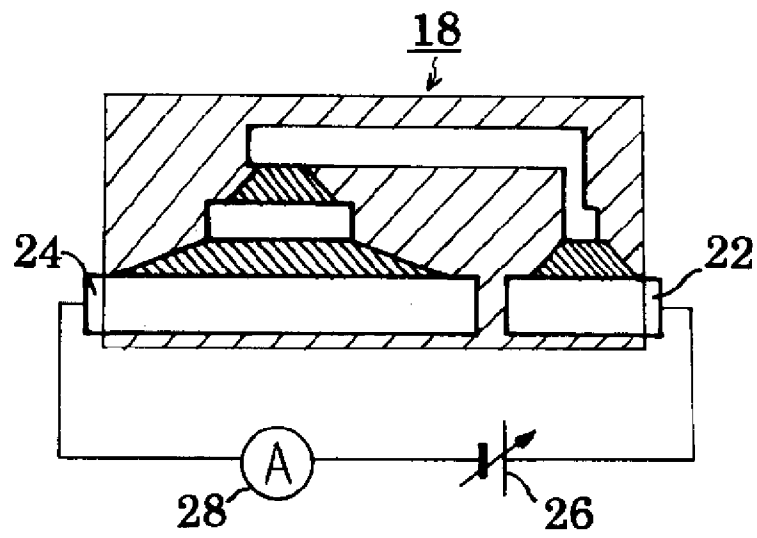


[図28]

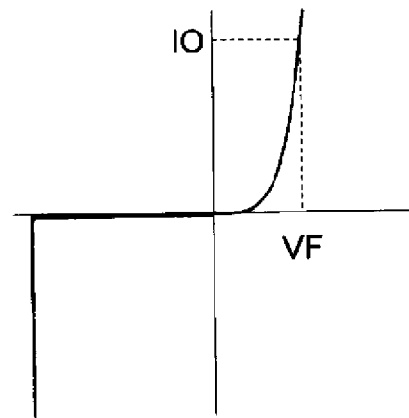


[図29]

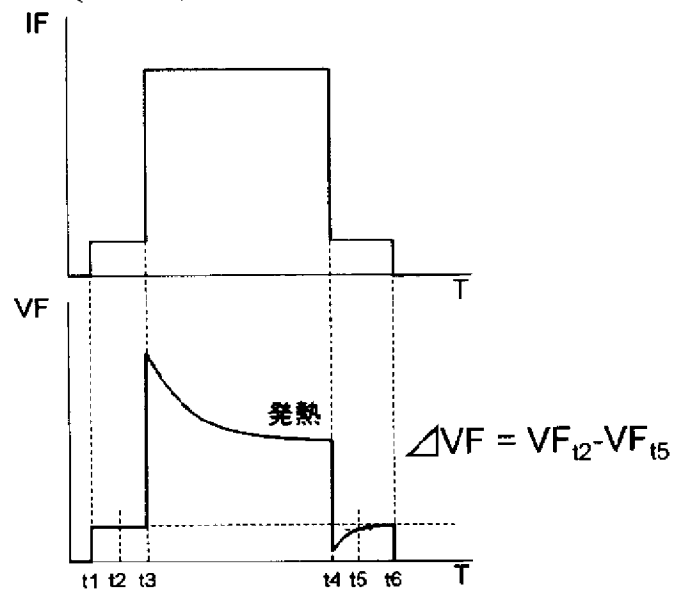
(29A)



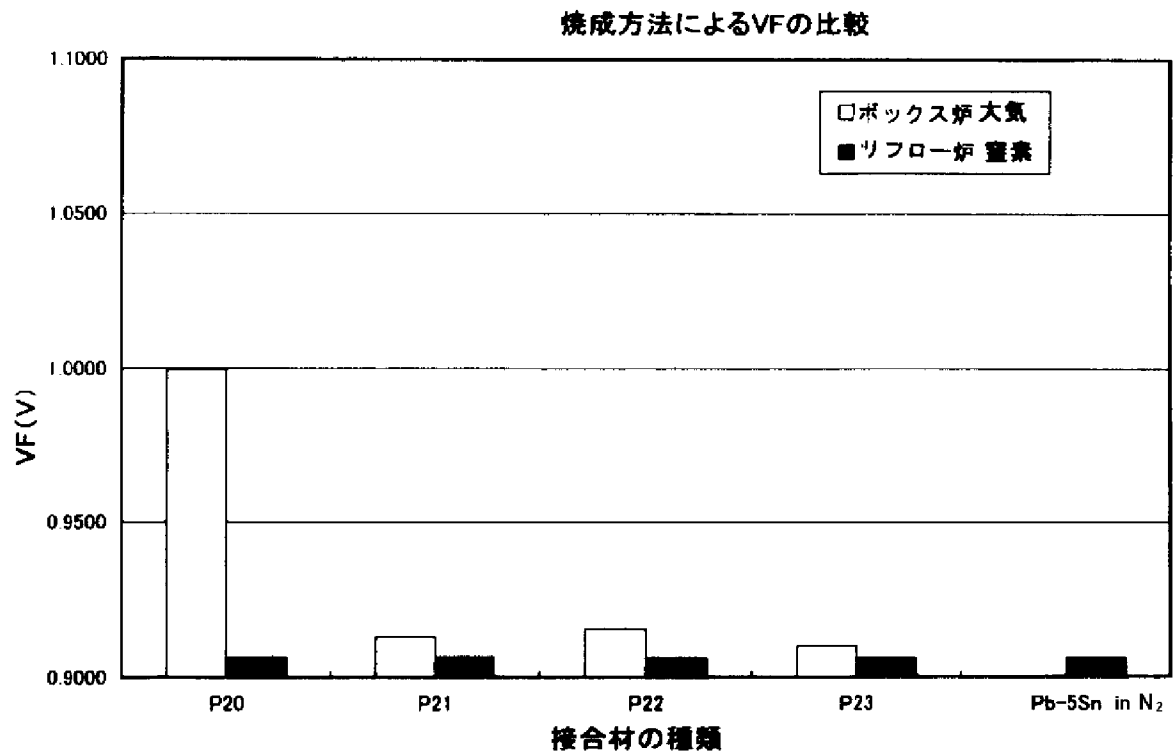
(29B)



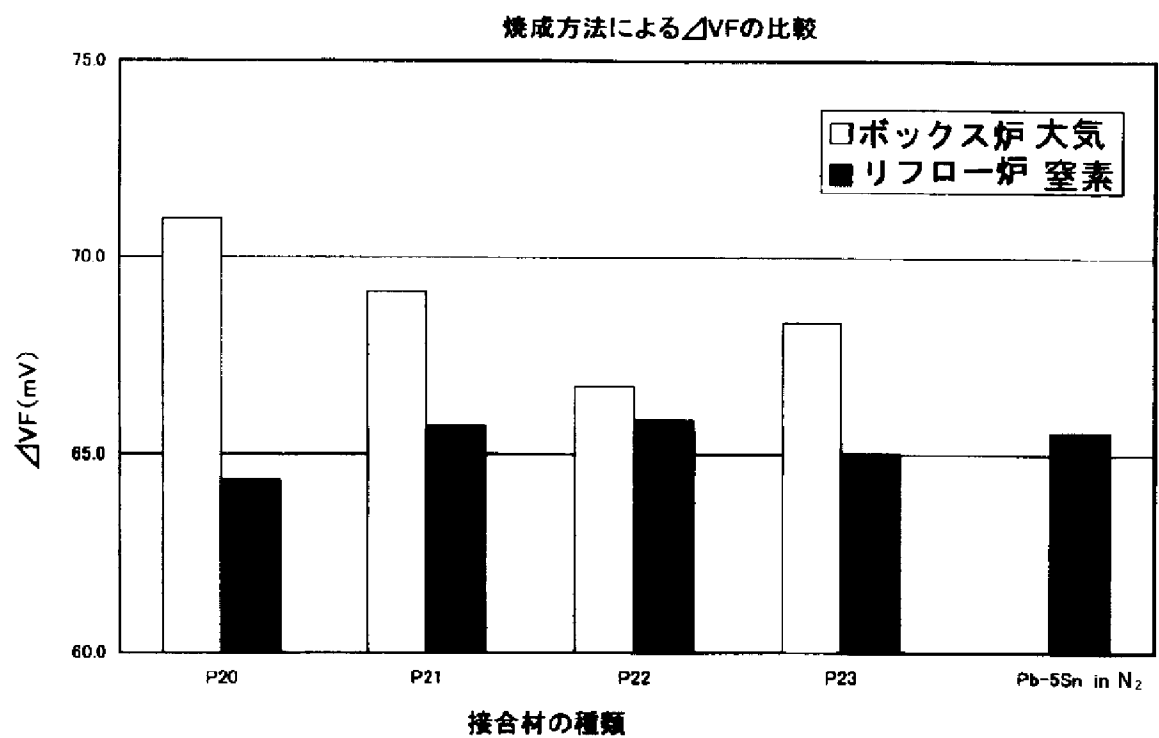
(29C)



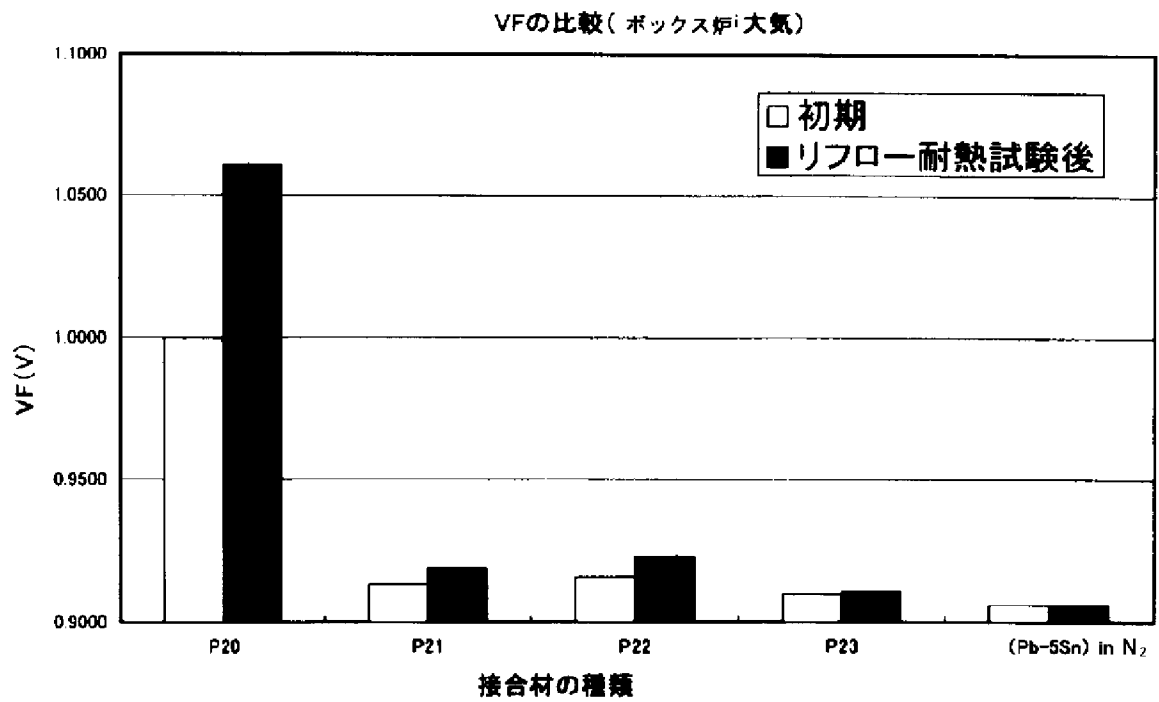
[図30]



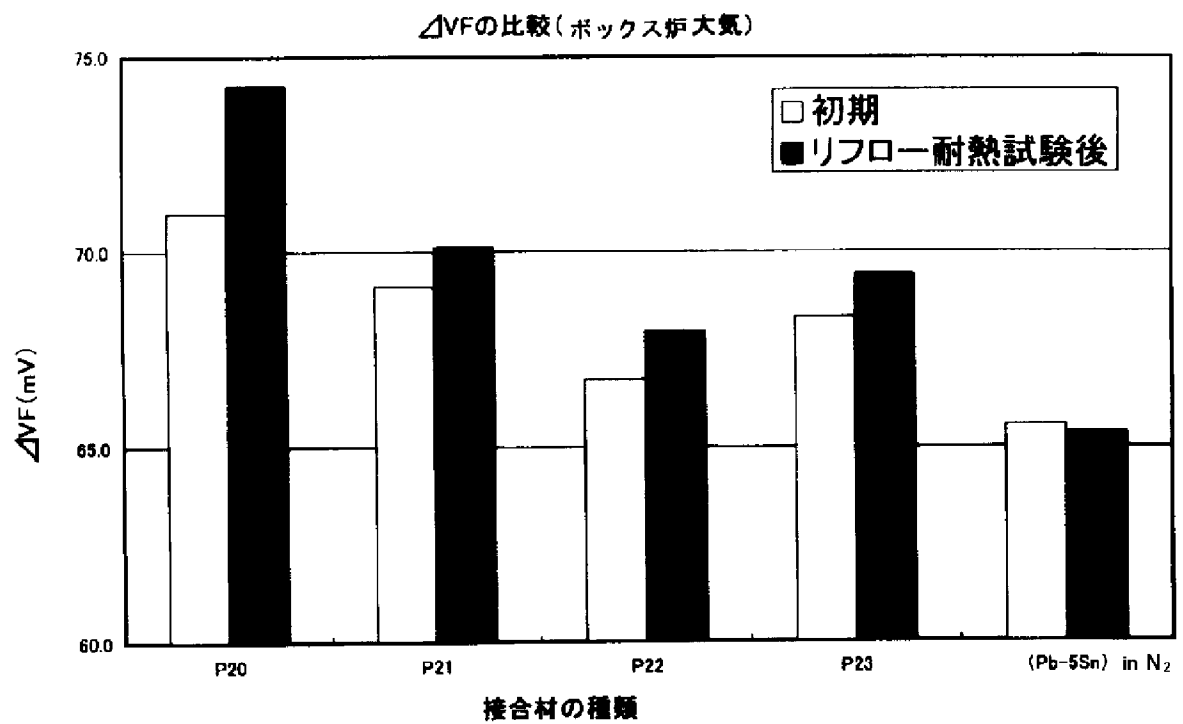
[図31]



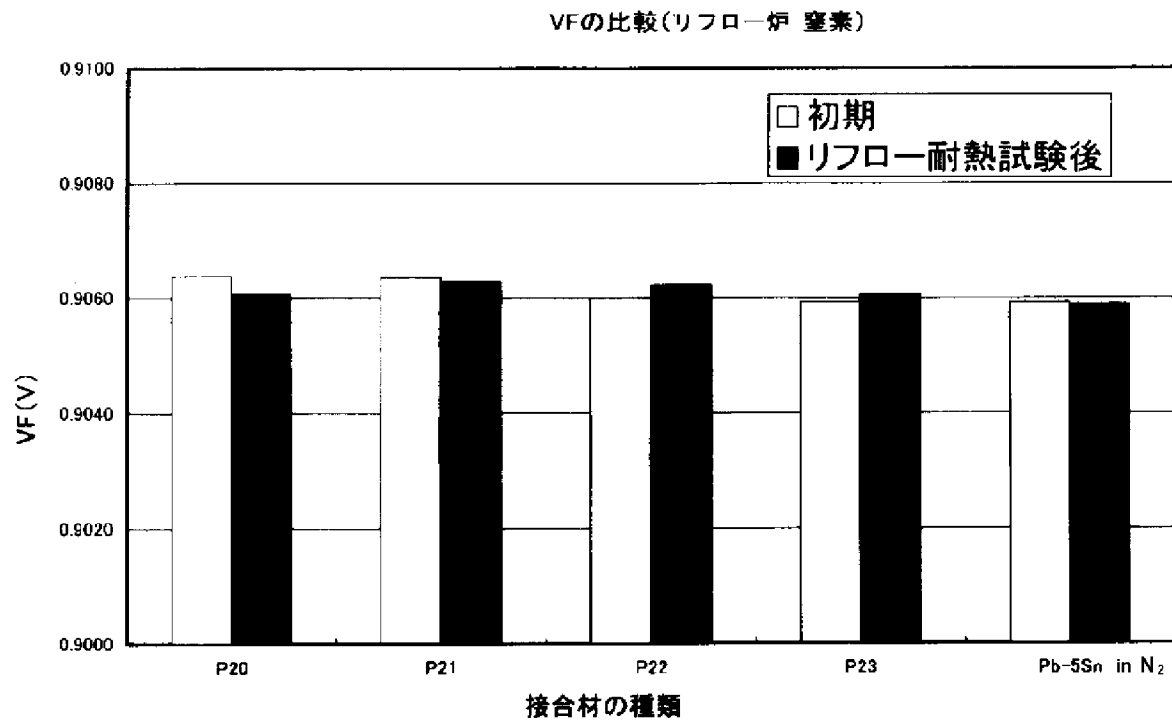
[図32]



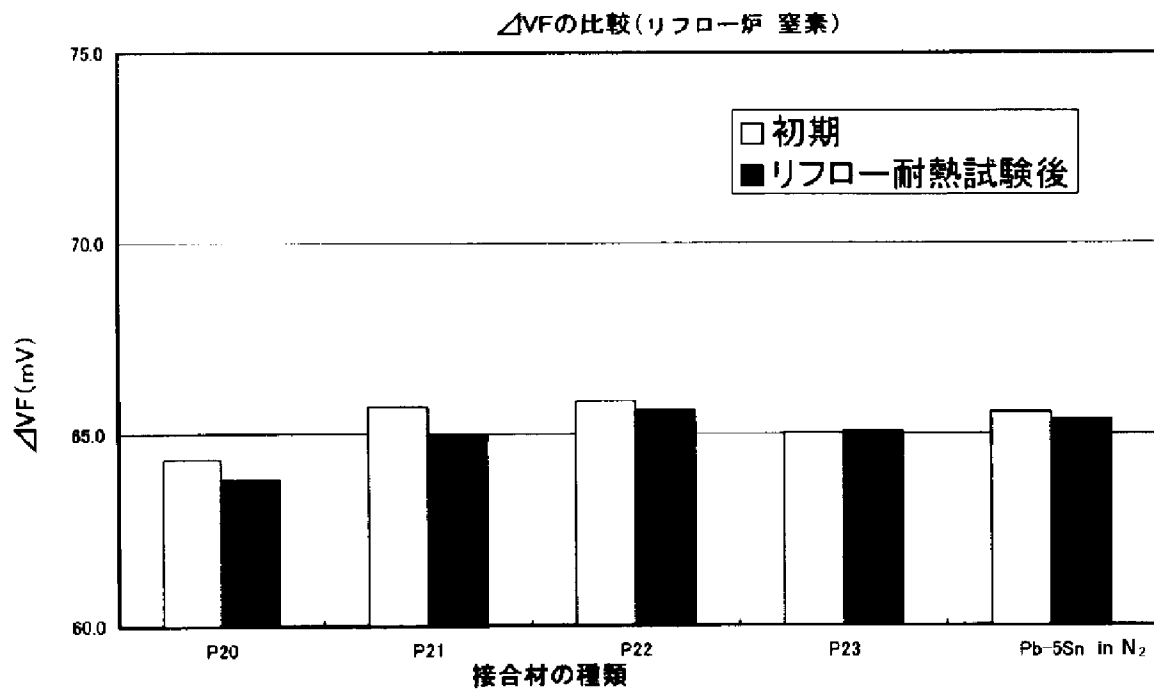
[図33]



[図34]



[図35]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/054971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01) i, H01L21/52(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)

H01B1/00-1/24, H01L21/52, B22F9/00-9/30, B22F1/00-8/00, H05K1/00-1/02, H05K3/10-3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
E, A	JP 2008-091250 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 17 April, 2008 (17.04.08), Claims; Par. No. [0034] (Family: none)	1-14
A	JP 2007-042301 A (Toda Kogyo Corp.), 15 February, 2007 (15.02.07), Claims (Family: none)	1-14
A	WO 00/76699 A1 (Masaaki KIMOTO, Susumu KITABAYASHI), 21 December, 2000 (21.12.00), Claims & US 6730400 B1	1-14

☒ 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 May, 2008 (22.05.08)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2008 (03.06.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/054971

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 2001-168140 A (Ebara Corp.), 22 June, 2001 (22.06.01), Claims & US 2001/0006455 A1 & EP 1107305 A2	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, H01L21/52(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. H01B1/00-1/24, H01L21/52, B22F9/00-9/30, B22F1/00-8/00, H05K1/00-1/02, H05K3/10-3/38

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 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 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 請求の範囲の番号
E, A	JP 2008-091250 A（三ツ星ベルト株式会社）2008.04.17, 特許請求の範囲、0034段落（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2007-042301 A（戸田工業株式会社）2007.02.15, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-14
A	WO 00/76699 A1（紀木匡章、北林進）2000.12.21, 特許請求の範囲 & US 6730400 B1	1-14

☒ 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 5 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 6 . 2 0 0 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）

松岡 徹

4 X

3 3 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 請求の範囲の番号
A	JP 2001-168140 A (株式会社荏原製作所) 2001.06.22, 特許請求の 範囲 & US 2001/0006455 A1 & EP 1107305 A2	1-14