(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
2016 年 1 月 7 日(07.01.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/002741 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) *H01B 1/00* (2006.01)
B22F 3/02 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
B22F 7/04 (2006.01) *H01L 21/52* (2006.01)
B22F 7/08 (2006.01) *H01L 23/373* (2006.01)
B23K 20/00 (2006.01) *B22F 1/02* (2006.01)
B23K 35/22 (2006.01) *B22F 9/24* (2006.01)
B23K 35/30 (2006.01) *C22C 19/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068757

(22) 国際出願日: 2015 年 6 月 30 日(30.06.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-135245 2014 年 6 月 30 日(30.06.2014) JP

(71) 出願人: 新日鉄住金化学株式会社(NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 清水 隆之(SHIMIZU Takayuki); 〒2920835 千葉県木更津市築地１番地 新日鉄住金化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 渡邊 和浩, 外(WATANABE Kazuhiro et al.); 〒2520231 神奈川県相模原市中央区相模原２丁目１３番２号 服部相模原ビル７０３ Kanagawa (JP).

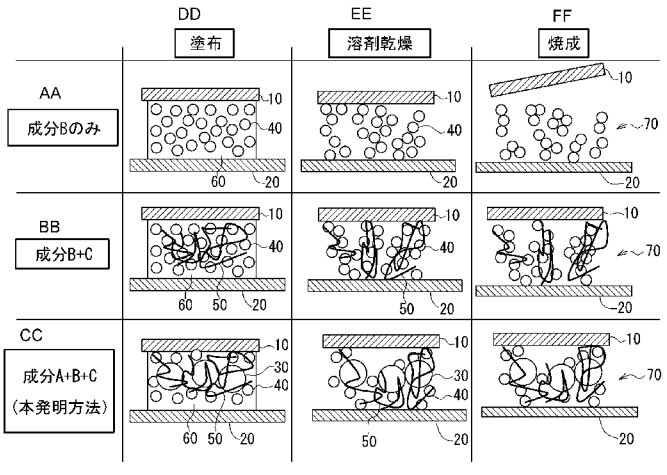
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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).

[続葉有]

(54) **Title**: NICKEL PARTICLE COMPOSITION, BONDING MATERIAL, AND BONDING METHOD IN WHICH SAID MATERIAL IS USED

(54) 発明の名称 : ニッケル粒子組成物、接合材及びそれを用いた接合方法



AA Component B only
BB Components B + C
CC Components A + B + C (method of the present invention)
DD Application
EE Solvent drying
FF Firing

(57) **Abstract**: A nickel particle composition contains: A) nickel particles having an average particle diameter of 0.5-20 μm as measured with laser diffraction/scattering, the particles containing at least 50% by weight or more of elemental nickel; B) nickel particles having an average primary particle diameter of 30-200 nm as measured with a scanning electron microscope, the particles containing 50% by weight or more of elemental nickel; and C) an organic binder in an amount of 0.1-2.5% by weight in relation to the total metal content, the weight ratio of component A and component B (component A:component B) being 30:70 to 70:30.

(57) 要約: ニッケル粒子組成物は、Ａ）レーザー回折／散乱法による平均粒子径が０．５～２０μｍの範囲内であり、ニッケル元素を５０重量％以上含有するニッケル粒子、Ｂ）走査型電子顕微鏡観察による平均一次粒子径が３０～２００ｎｍの範囲内であり、ニッケル元素を５０重量％以上含有するニッケル微粒子、Ｃ）全金属量に対して０．１～２．５重量％の範囲内の有機バインダー、を含有し、成分Ａ及び成分Ｂの重量比（成分Ａ：成分Ｂ）が３０：７０～７０：３０の範囲内である。

WO 2016/002741 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

ニッケル粒子組成物、接合材及びそれを用いた接合方法

技術分野

[0001] 本発明は、電子部品の製造に利用可能なニッケル粒子組成物、接合材及びそれを用いた接合方法に関する。

[0002] 近年、省電力化への取り組みのなかで、インバータなどの電力変換器の高効率化が進められている。その中でも、低損失化が期待できる次世代のパワーデバイス半導体材料として、ＳｉＣ（シリコンカーバイド）の実用化が検討されている。しかしながら、現行のＳｉ（シリコン）パワーデバイスの駆動温度が１２５℃程度に対して、ＳｉＣは２５０℃以上が想定されるため、パワー半導体チップと実装基板を接合する接合材料には高温駆動時の信頼性が必要となる。

[0003] また、２００６年にＥＵにおいて施行されたＲｏＨＳ指令により、鉛フリーのはんだ材料が求められているが、高温領域の鉛はんだ代替材料については、いまだ満足するものは得られていない。

[0004] はんだ材料に代わり、銀粒子に代表される、微小なサイズの金属の物性を利用した接合方法が広く試みられてきた。例えば特許文献１では、サブマイクロ～数マイクロメートルサイズの銀粒子接合材を２００℃で揮発性成分を揮散させ、３００℃あるいは３５０℃で加熱することにより２０～４０ＭＰａ程度の接合強度が得られている。

[0005] さらに、ナノメートルサイズの銀粒子を含む接合材の提案もなされている。例えば特許文献２に記載の接合材は、ソルビン酸で被覆された平均粒径５８．８ｎｍの銀粒子と６００ｎｍの球状銀粉が混合したもので、最大１００ＭＰａの接合強度が開示されている。また特許文献３では、接合材に使用する銀粒子の体積粒度分布をバイモーダルにすることにより、モノモーダルな分布を持つ銀粒子よりも接合強度が向上することが開示されている。

[0006] しかしながら、上記特許文献等で示されるように、金属粒子の成分は貴金属が多く、ニッケルのような低価格な金属を使用した接合材の例はこれまでなかった。そればかりか特許文献４に記載されるように、フレーク状ニッケル粒子の接合材は十分な接合強度が得られていない。

[0007] また、特許文献２や特許文献３に記載の接合においては、加熱中に被接合部材を加圧することが必要であり、工業プロセスへの適応を考慮すると、無加圧プロセスと比べ設備の複雑化・コストアップが懸念される。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第４７９５４８３号公報

特許文献2：特開２０１１－８０１４７号公報

特許文献3：特許第４８７２６６３号公報

特許文献4：特許第４６３３８５７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、銀などの貴金属を用いず、さらには被接合部材同士を加圧せずとも十分な接合強度が得られる接合層を形成することである。

[0010] 本発明者らは上記問題に対し、加熱により粒子間焼結が進行しやすい３０～２００ナノメートルのニッケル微粒子と、接合層全体の体積収縮を抑えることで接合体を骨材として支える０．５～２０マイクロメートルのニッケル粒子から成るニッケル粒子組成物を含有する接合材、上記接合材を用いて還元性ガスを含有する還元性ガス雰囲気下で２５０～４００℃の範囲内の温度で加熱する接合方法により、銀などの貴金属を用いず、さらには被接合部材同士を加圧せずとも十分な接合強度が得られることを見出した。

[0011] 本発明のニッケル粒子組成物は、次の成分Ａ～Ｃ；

Ａ）レーザー回折／散乱法による平均粒子径が０．５～２０μｍの範囲内であり、ニッケル元素を５０重量％以上含有するニッケル粒子、

Ｂ）走査型電子顕微鏡観察による平均一次粒子径が３０～２００ｎｍの範囲内であり、ニッケル元素を５０重量％以上含有するニッケル微粒子、

Ｃ）全金属量に対して０．１～２．５重量％の範囲内の有機バインダー、を含有し、

前記成分Ａ及び成分Ｂの重量比（成分Ａ：成分Ｂ）が３０：７０～７０：３０の範囲内である。

[0012] 本発明のニッケル粒子組成物は、前記成分Ａのニッケル元素の含有量が９９．０重量％以上であってもよい。

[0013] 本発明のニッケル粒子組成物は、前記成分Ｂのニッケル元素の含有量が９０～９９．０重量％の範囲内であってもよい。

[0014] 本発明のニッケル粒子組成物は、前記成分Ａのニッケル元素の含有量が９９．０重量％以上であってもよく、前記成分Ｂのニッケル元素の含有量が９０～９９．０重量％の範囲内であってもよい。

[0015] 本発明のニッケル粒子組成物は、前記成分Ａのニッケル元素の含有量が９９．０重量％以上であってもよく、前記成分Ｂのニッケル元素の含有量が９０～９９．０重量％の範囲内であってもよく、前記成分Ｃの含有量が全金属量に対して０．１～２．５重量％の範囲内であってもよい。

[0016] 本発明のニッケル粒子組成物は、前記成分Ａのニッケル元素の含有量が９９．０重量％以上であってもよく、前記成分Ｂのニッケル元素の含有量が９０～９９．０重量％の範囲内であってもよく、前記成分Ｃの含有量が全金属量に対して０．３～１．５重量％の範囲内であってもよい。

[0017] 本発明の接合材は、ニッケル粒子組成物の含有する接合材であって、前記ニッケル粒子組成物の含有量が７０～９６重量％の範囲内である。

[0018] 本発明の接合材は、さらに、沸点１００～３００℃の範囲内にある有機溶媒を含有してもよく、前記有機溶媒の含有量が４～３０重量％の範囲内であってもよい。

[0019] 本発明の接合材は、前記有機溶媒が１－ウンデカノール、テトラデカンからなる群より選ばれる少なくとも１種を全有機溶媒に対して１５重量％～５

０重量％の範囲内で含んでもよい。

[0020] 本発明の接合方法は、上記いずれかの接合材を被接合部材の間に介在させて還元性ガスを含有する還元性ガス雰囲気下で２００～４００℃の範囲内の温度で加熱することにより、被接合部材の間に接合層を形成する。

発明の効果

[0021] 本発明のニッケル粒子組成物、接合材、接合方法によれば、銀などの貴金属を用いず、さらには被接合部材同士を加圧せずとも十分な接合強度が得られる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]従来方法との比較において、本発明の作用を模式的に説明する図面である。

[図2]実施例５の接合試験サンプルにおける接合層のＸ線観察の結果を示す図面である。

[図3]実施例６の接合試験サンプルにおける接合層のＸ線観察の結果を示す図面である。

[図4]実施例６の接合試験サンプルにおける接合層の断面のＳＥＭ観察の結果を示す図面である。

[図5]比較例４の接合試験サンプルにおける接合層のＸ線観察の結果を示す図面である。

[図6]比較例５の接合試験サンプルにおける接合層のＸ線観察の結果を示す図面である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0024] ［ニッケル粒子組成物］

本発明のニッケル粒子組成物は、次の成分Ａ～Ｃを含有し、成分Ａ及び成分Ｂの重量比（成分Ａ：成分Ｂ）が３０：７０～７０：３０の範囲内である。

Ａ）レーザー回折／散乱法による平均粒子径が０．５～２０μｍの範囲

内であり、ニッケル元素を５０重量％以上含有するニッケル粒子、

Ｂ）走査型電子顕微鏡観察による平均一次粒子径が３０～２００ｎｍの範囲内であり、ニッケル元素を５０重量％以上含有するニッケル微粒子、

及び、

Ｃ）全金属量に対して０．１～２．５重量％の範囲内の有機バインダー。

[0025]（成分Ａ：ニッケル粒子）

成分Ａのニッケル粒子は、加熱よる接合層形成時の体積収縮を抑制する観点から、レーザー回折／散乱法による平均粒子径が０．５～２０μｍの範囲内とする。成分Ａのニッケル粒子の平均粒子径が０．５μｍ未満であると、加熱による接合層形成時において体積収縮が大きくなり、被接合体同士が十分に接合しない。一方、成分Ａのニッケル粒子の平均粒子径が２０μｍを超えると、被接合体上に塗布性の悪化や、接合層厚みの調整が困難となる。

[0026] また、成分Ａのニッケル粒子は、その使用目的に応じて、ニッケル元素の含有量を適宜選択すればよく、全金属元素に対し、ニッケル元素の量を、好ましくは５０重量％以上、より好ましくは７５重量％以上、更に好ましくは９０重量％以上とすることがよい。本発明の効果を十分に発現するために、成分Ａのニッケル粒子はニッケル元素を９９．０重量％以上含有することが最も好ましい。例えば成分Ａのニッケル粒子のニッケル元素含有量を９９．０重量％以上とするのは、一般的に市販されているニッケル粒子に含有されるニッケル元素量を目安としたものである。成分Ａのニッケル粒子は、ニッケル元素以外のその他の含有成分としては、酸素や炭素の他、不純物金属を含んでもよい。また、ニッケル粒子の焼結性は、ニッケル粒子の表面又は表層部の性状に影響されるので、このような観点から、成分Ａのニッケル粒子は、ニッケル元素を含有するシェル（殻部）と異種金属によるコア（中心部）からなるコアーシェル構造などの多層構造を有していてもよく、あるいは、ニッケル粒子の表層部におけるニッケル元素の濃度が中心部より高く、異種金属の濃度が中心部で高い構造を有していてもよい。このような構造を有する場合には、成分Ａのニッケル粒子は、表層部における全金属元素に対し

て、ニッケル元素を好ましくは５０重量％以上、より好ましくは７５重量％以上、更に好ましくは９０重量％以上含有することがよい。従って、ニッケル元素の濃度に傾斜を設け、ニッケル粒子の表層部を高濃度にすることができるので、ニッケル元素の含有量は、全金属元素に対し、１０重量％程度とすることもできる。

[0027] 成分Ａのニッケル粒子は、その製造方法を問わず利用できる。成分Ａのニッケル粒子としては、例えば、関東化学工業社製（製品名：ニッケル（粉末））、シグマアルドリッチジャパン合同会社製（製品名：Ｎｉｃｋｅｌ）などの市販品を好ましく利用できる。

[0028] （成分Ｂ：ニッケル微粒子）

成分Ｂのニッケル微粒子は、走査型電子顕微鏡観察による平均一次粒子径が３０～２００ｎｍの範囲内である。例えば、本発明のニッケル粒子組成物を３００℃の温度で加熱して焼結させる場合は、成分Ｂのニッケル微粒子の平均一次粒子径は３０～１００ｎｍの範囲内であることが好ましい。また、本発明のニッケル粒子組成物を３５０℃の温度で加熱して焼結させる場合は、成分Ｂのニッケル微粒子の平均一次粒子径は３０～１６０ｎｍの範囲内であることが好ましい。成分Ｂのニッケル微粒子の平均一次粒子径が３０ｎｍ未満であると、ニッケル微粒子が凝集しやすくなり、成分Ａのニッケル粒子との均一な混合が困難となる。一方、成分Ｂのニッケル微粒子の平均一次粒子径が２００ｎｍを超えると、ニッケル微粒子間もしくはニッケル微粒子と成分Ａのニッケル粒子との焼結能力が不十分であり、接合強度の低下を招く。なお、本明細書において、成分Ｂのニッケル微粒子の一次粒子の平均粒子径は、実施例で用いた値を含めて、電界放出形走査電子顕微鏡（Ｆｉｅｌｄ Ｅｍｉｓｓｉｏｎ－Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ：ＦＥ－ＳＥＭ）により試料の写真を撮影して、その中から無作為に２００個を抽出してそれぞれの面積を求め、真球に換算したときの粒子径を個数基準として算出した値である。

[0029] また、成分Ｂのニッケル微粒子は、その使用目的に応じて、ニッケル元素

の含有量を適宜選択すればよく、全金属元素に対し、ニッケル元素の量を、好ましくは５０重量％以上、より好ましくは７５重量％以上、更に好ましくは９０～９９．０重量％の範囲内で含有することがよい。例えば、成分Ｂとして、湿式還元法で製造したニッケル微粒子や分散処理を行ったニッケル微粒子を使用する場合は、それらの平均一次粒子径が３０～２００ｎｍの範囲内であると、表面被覆の炭素や不動態酸素の存在で、ニッケル元素の含有量は上記の値となる。また、ニッケル微粒子の焼結性は、ニッケル微粒子の表面又は表層部の性状に影響されるので、このような観点から、成分Ｂのニッケル微粒子は、ニッケル元素を含有するシェル（殻部）と異種金属によるコア（中心部）からなるコアーシェル構造などの多層構造を有していてもよく、あるいは、ニッケル微粒子の表層部におけるニッケル元素の濃度が中心部より高く、異種金属の濃度が中心部で高い構造を有していてもよい。このような構造を有する場合には、表層部における全金属元素に対して、ニッケル元素を好ましくは５０重量％以上、より好ましくは７５重量％以上、更に好ましくは９０重量％以上含有することがよい。従って、ニッケル元素の濃度に傾斜を設け、ニッケル粒子の表層部を高濃度にすることができるので、ニッケル元素の含有量は、全金属元素に対し、１０重量％程度とすることもできる。

[0030] また、成分Ｂのニッケル微粒子は、ニッケル以外の金属を含有していてもよいが、その含有量は１～１０重量％の範囲内の量とすることが最も好ましい。ニッケル以外の金属としては、例えば、スズ、チタン、コバルト、銅、クロム、マンガン、鉄、ジルコニウム、タングステン、モリブデン、バナジウム等の卑金属、金、銀、白金、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、ロジウム、レニウム等の貴金属などの金属元素を挙げることができる。これらは、単独で又は２種以上含有していてもよい。

[0031] また、成分Ｂのニッケル微粒子として、湿式還元法で製造したニッケル微粒子や分散処理を行ったニッケル微粒子を使用する場合は、例えば、酸素元素、炭素元素などの非金属元素を含有していてもよい。成分Ｂのニッケル微

粒子中に炭素元素を含有する場合、その含有率は、例えば０．３～２．５重量％の範囲内、好ましくは０．５～２．０重量％の範囲内である。炭素元素は、ニッケル微粒子の表面に存在する有機化合物に由来するものであり、ニッケル微粒子の分散性向上に寄与する。従って、成分Ｂのニッケル微粒子中の炭素元素の含有量が０．３重量％未満では、十分な分散性が得られない場合があり、２．５重量％を超える場合は、焼成後に炭化して残炭となり、接合層の導電性を低下させる可能性がある。また、成分Ｂのニッケル微粒子中に酸素元素を含有する場合、その含有率は、例えば０．７～７．５重量％の範囲内、好ましくは１．０～２．０重量％の範囲内である。

[0032] 成分Ｂのニッケル微粒子は、その製造方法を問わず利用できるが、ニッケル塩及び有機アミンを含む混合物から、湿式還元法によりニッケルイオンを加熱還元して析出させる公知の方法によって得られたものが好ましい。ここでは、湿式還元法によるニッケル微粒子の製造方法の一例について説明する。

[0033] 湿式還元法によるニッケル微粒子の製造は、次の工程１及び２；

工程１）カルボン酸ニッケル及び１級アミンを含む混合物を、１００℃～１６５℃の範囲内の温度に加熱して錯化反応液を得る錯化反応液生成工程、及び、

工程２）該錯化反応液を、マイクロ波照射によって１７０℃以上の温度に加熱して該錯化反応液中のニッケルイオンを還元し、１級アミンで被覆されたニッケル微粒子のスラリーを得るニッケル微粒子スラリー生成工程、を含むことができる。

[0034] 工程１）錯化反応液生成工程：

（カルボン酸ニッケル）

カルボン酸ニッケル（カルボン酸のニッケル塩）は、カルボン酸の種類を限定するものではなく、例えば、カルボキシル基が１つのモノカルボン酸であってもよく、また、カルボキシル基が２つ以上のカルボン酸であってもよい。また、非環式カルボン酸であってもよく、環式カルボン酸であってもよ

い。このようなカルボン酸ニッケルとして、非環式モノカルボン酸ニッケルを好適に用いることができる。非環式モノカルボン酸ニッケルのなかでも、例えばギ酸ニッケル、酢酸ニッケル、プロピオン酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、安息香酸ニッケル等を用いることがより好ましい。これらの非環式モノカルボン酸ニッケルを用いることによって、例えば、得られるニッケル微粒子は、その形状のばらつきが抑制され、均一な形状として形成されやすくなる。カルボン酸ニッケルは、無水物であってもよく、また水和物であってもよい。

[0035] （１級アミン）

１級アミンは、ニッケルイオンとの錯体を形成することができ、ニッケル錯体（又はニッケルイオン）に対する還元能を効果的に発揮する。一方、２級アミンは立体障害が大きいため、ニッケル錯体の良好な形成を阻害するおそれがあり、３級アミンはニッケルイオンの還元能を有しないため、いずれも単独では使用できないが、１級アミンを使用する上で、生成するニッケル微粒子の形状に支障を与えない範囲でこれらを併用することは差し支えない。１級アミンは、ニッケルイオンとの錯体を形成できるものであれば、特に限定するものではなく、常温で固体又は液体のものが使用できる。ここで、常温とは、２０℃±１５℃をいう。常温で液体の１級アミンは、ニッケル錯体を形成する際の有機溶媒としても機能する。なお、常温で固体の１級アミンであっても、１００℃以上の加熱によって液体であるか、又は有機溶媒を用いて溶解するものであれば、特に問題はない。

[0036] １級アミンは、芳香族１級アミンであってもよいが、反応液におけるニッケル錯体形成の容易性の観点からは脂肪族１級アミンが好適である。脂肪族１級アミンは、例えばその炭素鎖の長さを調整することによって生成するニッケル微粒子の粒径を制御することができ、特に平均一次粒子径が３０ｎｍ～２００ｎｍの範囲内にあるニッケル微粒子を製造する場合において有利である。ニッケル微粒子の粒径を制御する観点から、脂肪族１級アミンは、その炭素数が６～２０程度のものから選択して用いることが好適である。炭素

数が多いほど得られるニッケル微粒子の粒径が小さくなる。このようなアミンとして、例えばオクチルアミン、トリオクチルアミン、ジオクチルアミン、ヘキサデシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ミリスチルアミン、ラウリルアミン等を挙げることができる。例えばオレイルアミンは、ニッケル微粒子生成過程に於ける温度条件下において液体状態として存在するため均一溶液で反応を効率的に進行できる。

[0037] １級アミンは、ニッケル微粒子の生成時に表面修飾剤として機能するため、１級アミンの除去後においても二次凝集を抑制できる。また、１級アミンは、還元反応後の生成したニッケル微粒子の固体成分と溶剤または未反応の１級アミン等を分離する洗浄工程における処理操作の容易性の観点からは室温で液体のものが好ましい。更に、１級アミンは、ニッケル錯体を還元してニッケル微粒子を得るときの反応制御の容易性の観点からは還元温度より沸点が高いものが好ましい。すなわち、脂肪族１級アミンにおいては沸点が１８０℃以上のものが好ましく、２００℃以上のものがより好ましく、また、炭素数が９以上のものが好ましい。ここで、例えば炭素数が９である脂肪族アミンの$C_9H_{21}N$(ノニルアミン)の沸点は２０１℃である。１級アミンの量は、ニッケル１ｍｏｌに対して２ｍｏｌ以上用いることが好ましく、２．２ｍｏｌ以上用いることがより好ましく、４ｍｏｌ以上用いることが望ましい。１級アミンの量が２ｍｏｌ未満では、得られるニッケル微粒子の粒子径の制御が困難となり、粒子径がばらつきやすくなる。また、１級アミンの量の上限は特にはないが、例えば生産性の観点からは２０ｍｏｌ以下とすることが好ましい。

[0038] （有機溶媒）

工程１では、均一溶液での反応をより効率的に進行させるために、１級アミンとは別の有機溶媒を新たに添加してもよい。有機溶媒を用いる場合、有機溶媒をカルボン酸ニッケル及び１級アミンと同時に混合してもよいが、カルボン酸ニッケル及び１級アミンを先ず混合し錯形成した後に有機溶媒を加

えると、１級アミンが効率的にニッケル原子に配位するので、より好ましい。使用できる有機溶媒としては、１級アミンとニッケルイオンとの錯形成を阻害しないものであれば、特に限定するものではなく、例えば炭素数４～３０のエーテル系有機溶媒、炭素数７～３０の飽和又は不飽和の炭化水素系有機溶媒、炭素数８～１８のアルコール系有機溶媒等を使用することができる。また、マイクロ波照射による加熱条件下でも使用を可能とする観点から、使用する有機溶媒は、沸点が１７０℃以上のものを選択することが好ましく、より好ましくは２００～３００℃の範囲内にあるものを選択することがよい。このような有機溶媒の具体例としては、例えばテトラエチレングリコール、ｎ－オクチルエーテル等が挙げられる。

[0039] 錯形成反応は室温に於いても進行することができるが、十分且つ、より効率の良い錯形成反応を行うために、１００℃～１６５℃の範囲内の温度に加熱して反応を行う。この加熱は、カルボン酸ニッケルとして、例えばギ酸ニッケル２水和物や酢酸ニッケル４水和物のようなカルボン酸ニッケルの水和物を用いた場合に特に有利である。加熱温度は、好ましくは１００℃を超える温度とし、より好ましくは１０５℃以上の温度とすることで、カルボン酸ニッケルに配位した配位水と１級アミンとの配位子置換反応が効率よく行われ、この錯体配位子としての水分子を解離させることができ、さらにその水を系外に出すことができるので効率よく錯体を形成させることができる。例えば、ギ酸ニッケル２水和物は、室温では２個の配位水と２座配位子である２個のギ酸イオンが存在した錯体構造をとっているため、この２つの配位水と１級アミンの配位子置換により効率よく錯形成させるには、１００℃より高い温度で加熱することでこの錯体配位子としての水分子を解離させることが好ましい。また、カルボン酸ニッケルと１級アミンとの錯形成反応における熱処理は、後に続くニッケル錯体（又はニッケルイオン）のマイクロ波照射による加熱還元の過程と確実に分離し、前記の錯形成反応を完結させるという観点から、上記の上限温度以下とし、好ましくは１６０℃以下、より好ましくは１５０℃以下とすることがよい。

[0040] 加熱時間は、加熱温度や、各原料の含有量に応じて適宜決定することができるが、錯形成反応を完結させるという観点から、１０分以上とすることが好ましい。加熱時間の上限は特にないが、長時間熱処理することはエネルギー消費及び工程時間を節約する観点から無駄である。なお、この加熱の方法は、特に制限されず、例えばオイルバスなどの熱媒体による加熱であっても、マイクロ波照射による加熱であってもよい。

[0041] カルボン酸ニッケルと１級アミンとの錯形成反応は、カルボン酸ニッケルと１級アミンとを有機溶媒中で混合して得られる溶液を加熱したときに、溶液の色の変化によって確認することができる。また、この錯形成反応は、例えば紫外・可視吸収スペクトル測定装置を用いて、３００ｎｍ～７５０ｎｍの波長領域において観測される吸収スペクトルの吸収極大の波長を測定し、原料の極大吸収波長（例えばギ酸ニッケル２水和物ではその極大吸収波長は７１０ｎｍであり、酢酸ニッケル４水和物ではその極大吸収波長は７１０ｎｍである。）に対する錯化反応液のシフト（極大吸収波長が６００ｎｍにシフト）を観測することによって確認することができる。

[0042] カルボン酸ニッケルと１級アミンとの錯形成が行われた後、得られる反応液を、次に説明するように、マイクロ波照射によって加熱することにより、ニッケル錯体のニッケルイオンが還元され、ニッケルイオンに配位しているカルボン酸イオンが同時に分解し、最終的に酸化数が０価のニッケルを含有するニッケル微粒子が生成する。一般にカルボン酸ニッケルは水を溶媒とする以外の条件では難溶性であり、マイクロ波照射による加熱還元反応の前段階として、カルボン酸ニッケルを含む溶液は均一反応溶液とする必要がある。これに対して、本実施の形態で使用される１級アミンは、使用温度条件で液体であり、かつ、それがニッケルイオンに配位することで液化し、均一反応溶液を形成すると考えられる。

[0043] 工程２）ニッケル微粒子スラリー生成工程：

本工程では、カルボン酸ニッケルと１級アミンとの錯形成反応によって得られた錯化反応液を、マイクロ波照射によって１７０℃以上の温度に加熱し

、錯化反応液中のニッケルイオンを還元して１級アミンで被覆されたニッケル微粒子スラリーを得る。マイクロ波照射によって加熱する温度は、得られるニッケル微粒子の形状のばらつきを抑制するという観点から、好ましくは１８０℃以上、より好ましくは２００℃以上とすることがよい。加熱温度の上限は特にないが、処理を能率的に行う観点からは例えば２７０℃以下とすることが好適である。なお、マイクロ波の使用波長は、特に限定するものではなく、例えば２．４５ＧＨｚである。また、加熱温度は、例えばカルボン酸ニッケルの種類やニッケル微粒子の核発生を促進させる添加剤の使用などによって、適宜調整することができる。

[0044] 本工程では、マイクロ波が反応液内に浸透するため、均一加熱が行われ、かつ、エネルギーを媒体に直接与えることができるため、急速加熱を行うことができる。これにより、反応液全体を所望の温度に均一にすることができ、ニッケル錯体（又はニッケルイオン）の還元、核生成、核成長各々の過程を溶液全体において同時に生じさせ、結果として粒径分布の狭い単分散な粒子を短時間で容易に製造することができる。

[0045] 均一な粒径を有するニッケル微粒子を生成させるには、工程１の錯化反応液生成工程（ニッケル錯体の生成が行われる工程）でニッケル錯体を均一にかつ十分に生成させることと、本工程２のニッケル微粒子スラリー生成工程で、ニッケル錯体（又はニッケルイオン）の還元により生成するニッケル(０価)の核の同時発生・成長を行う必要がある。すなわち、錯化反応液生成工程の加熱温度を上記の特定の範囲内で調整し、ニッケル微粒子スラリー生成工程におけるマイクロ波による加熱温度よりも確実に低くしておくことで、粒径・形状の整った粒子が生成し易い。例えば、錯化反応液生成工程で加熱温度が高すぎるとニッケル錯体の生成とニッケル(０価)への還元反応が同時に進行することで、ニッケル微粒子スラリー生成工程での粒子形状の整った粒子の生成が困難となるおそれがある。また、ニッケル微粒子スラリー生成工程の加熱温度が低すぎるとニッケル(０価)への還元反応速度が遅くなり核の発生が少なくなるため粒子が大きくなるだけでなく、ニッケル微粒子の収率

の点からも好ましくはない。

[0046] マイクロ波照射によって加熱して得られるニッケル微粒子スラリーを、例えば、静置分離し、上澄み液を取り除いた後、適当な溶媒を用いて洗浄し、乾燥することで、ニッケル微粒子が得られる。ニッケル微粒子スラリー生成工程においては、必要に応じ、前述した有機溶媒を加えてもよい。なお、前記したように、錯形成反応に使用する１級アミンを有機溶媒としてそのまま用いることが好ましい。

[0047] 以上のようにして、平均一次粒子径が３０～２００ｎｍの範囲内のニッケル微粒子を調製することができる。

[0048] （成分Ｃ：有機バインダー）

成分Ｃの有機バインダーは、成分Ａのニッケル粒子と成分Ｂのニッケル微粒子とを連結させ、両者を近接した状態に置くことによって、接合層を塊状にする作用を有する。本実施の形態のニッケル粒子組成物では、マイクロメートルサイズの粒子とナノメートルサイズの微粒子を含むことから、粒子サイズの相違によって、均一粒子に比べて凝集が生じにくく、粒子どうしの接点が少ない。そこに成分Ｃの有機バインダーを添加すると、粒子どうしの連結が広範囲にわたって形成される。そして、成分Ｃの有機バインダーによって成分Ａのニッケル粒子と成分Ｂのニッケル微粒子との広範囲の連結状態を維持したまま、焼成を行うことによって、高い接合強度を有する塊状の接合層が得られる。

[0049] 成分Ｃの有機バインダーとしては、有機溶媒に溶解可能なバインダーであれば特に制限なく使用できるが、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ナイロン樹脂、アセタール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等の熱可塑性樹脂を挙げることができる。これらの中でも、ポリビニルアセタール樹脂が好ましく、特に、分子内に、アセタール基のユニットと、アセチル基のユニットと、水酸基のユニットとを有するポリビニルアセタール樹脂がより好ましい。

[0050] 成分Ｃの有機バインダーは、成分Ａのニッケル粒子及び成分Ｂのニッケル微粒子の沈降を抑制し、十分な分散状態に維持するため、例えば、分子量が３００００以上のものが好ましく、１０００００以上のものがより好ましい。

[0051] 成分Ｃの有機バインダーとしては、例えば、積水化学工業社製ポリビニルアセタール樹脂（エスレックＢＨ－Ａ；商品名）などの市販品を好ましく用いることができる。

[0052] （配合比）

ニッケル粒子組成物は、成分Ａ及び成分Ｂの重量比（成分Ａ：成分Ｂ）が３０：７０～７０：３０の範囲内である。上記範囲よりも成分Ａのニッケル粒子の割合が高くなると、焼結されていないニッケル粒子が増えることにより、接合層としての強度不足が生じる。一方、上記範囲よりも成分Ａのニッケル粒子の割合が低くなると、接合層全体の体積収縮が大きくなり、この場合もまた十分な接合強度が得られない。

[0053] また、ニッケル粒子組成物における成分Ｃの有機バインダーの配合量は、組成物中の全金属量に対して、０．１～２．５重量％の範囲内であり、好ましくは０．３～１．５重量％の範囲内であり、より好ましくは０．５～１．２重量％である。ここで、「全金属量」は、成分Ａのニッケル粒子及び成分Ｂのニッケル微粒子の合計重量を意味する。成分Ｃの有機バインダーの配合量が上記範囲を超えると、成分Ａのニッケル粒子と成分Ｂのニッケル微粒子の焼結が不十分になり、上記範囲を下回ると、配合の効果が得られない。

[0054] 本実施の形態のニッケル粒子組成物は、上記成分Ａ～Ｃ以外に、任意成分として、例えば鱗片状、ワイヤ状のような非球体ニッケルや、焼結を阻害しない程度のカーボンナノチューブなどの炭素材料を含むことができる。

[0055] （接合材）

本実施の形態の接合材は、上記ニッケル粒子組成物を含有する。本実施の形態の接合材は、さらに、沸点１００～３００℃の範囲内にある有機溶媒を含有することができる。接合材に含有される溶媒の沸点は、実使用上の観点

から、１５０～２６０℃の範囲内が好ましい。使用する有機溶媒の沸点が１００℃未満であると、長期安定性に欠ける傾向があり、３００℃を超えると、加熱時に揮発せずに、接合層中に残炭が生じ、粒子同士の焼結や金属間化合物の形成を阻害する傾向がある。接合材は、高沸点の有機溶媒を添加後、濃縮し、ペーストの形態とすることが好ましい。

[0056] 接合材におけるニッケル粒子組成物の含有量は、例えば７０～９６重量％の範囲内であり、８５～９５重量％の範囲内が好ましい。ニッケル粒子組成物の含有量が７０重量％未満であると、接合層の厚みが薄くなる場合があり、例えば塗布などを複数回繰り返す必要が生じてムラの原因となり、また十分な接合強度が得られない場合がある。一方、ニッケル粒子組成物の含有量が９６重量％を超えると、ペーストとしての流動性が失われ、塗布が困難になるなど使用性が低下する場合がある。

[0057] 沸点が１００～３００℃の範囲内にある溶媒として、例えば、アルコール系、芳香族系、炭化水素系、エステル系、ケトン系、エーテル系の溶媒が使用できる。アルコール系溶媒の例としては、１－ヘプタノール、１－オクタノール、２－オクタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、１－ノナノール、３，５，５－トリメチル－１－ヘキサノール、１－デカノール、１－ウンデカノールなどの炭素数７以上の脂肪族アルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、テトラメチレングリコール、メチルトリグリコール等の多価アルコール類、α－テルピネオール、β－テルピネオール、γ－テルピネオール等のテルピネオール類、さらにエチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルメトキシブタノール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、２－フェノキシエタノール、１－フェノキシ－２－プロパノール等のエーテル基を有するアルコール類を挙げることができる。また、炭化水素系の溶媒として、例えば、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタ

デカンなどを挙げることができる。これらの中でも、１－ウンデカノール、テトラデカンが好ましく、全有機溶媒に対して１－ウンデカノール及び／又はテトラデカンを１５重量％～５０重量％の範囲内で含むことがより好ましい。１－ウンデカノール及び／又はテトラデカンを使用する場合、全有機溶媒に対してテルピネオールを５０重量％～８５重量％の範囲内で併用することが更に好ましい。

[0058] 本実施の形態の接合材における有機溶媒の含有量は、例えば、４～３０重量％の範囲内であり、５～１５重量％の範囲内が好ましい。接合材における有機溶媒の含有量が４重量％未満であると、流動性が低下して接合材としての使用性が低下する場合がある。一方、有機溶媒の含有量が３０重量％を超えると、例えば塗布などを複数回繰り返す必要が生じてムラの原因となり、また十分な接合強度が得られない場合がある。

[0059] 本実施の形態の接合材は、上記成分以外に、任意成分として、例えば増粘剤、チキソ剤、レベリング剤、界面活性剤などを含むことができる。

[0060] （接合方法）

本実施の形態の接合方法は、上記接合材を、被接合部材の間に介在させて還元性ガスを含有する還元性ガス雰囲気下で、例えば２００～４００℃の範囲内、好ましくは２５０～４００℃の範囲内、より好ましくは２５０～３５０℃の範囲内の温度で加熱することにより、被接合部材の間に接合層を形成する。ニッケル微粒子どうし、ニッケル微粒子とニッケル粒子との間に焼結を進行させるためには、ニッケル微粒子およびニッケル粒子の金属表面を露出させることが必要であると考えられる。ニッケル微粒子表面に存在する有機物を揮発又は分解させる加熱温度は、例えば２００℃以上であり、２５０℃以上が好ましく、さらには、還元性ガス雰囲気下で加熱を行うことにより、ニッケル微粒子、ニッケル粒子の両粒子表面の不動態層を除去することができる。一方、加熱温度が４００℃を超えると、被接合部材としての半導体デバイス周辺にダメージを与える場合がある。

[0061] 本実施の形態の接合方法は、例えば、ペースト状の接合材を一対の被接合

部材の片方又は両方の被接合面に塗布する工程（塗布工程）、被接合面どうしを貼り合せ、例えば温度２００～４００℃の範囲内、好ましくは２５０～４００℃の範囲内、より好ましくは２５０～３５０℃の範囲内で加熱することにより、接合材を焼結させる工程（焼成工程）を含むことができる。

[0062] 接合材を塗布する塗布工程では、例えばスプレー塗布、インクジェット塗布、印刷等の方法を採用できる。接合材は、目的に応じて、例えばパターン状、アイランド状、メッシュ状、格子状、ストライプ状など任意の形状に塗布することができる。塗布工程では、塗布膜の厚みが５０～２００μｍの範囲内となるように、接合材を塗布することが好ましい。このような厚みで塗布をすることで、接合部分の欠陥を少なくできるため、電気抵抗の上昇や接合強度の低下を防止できる。

[0063] また、焼成工程は、被接合部材どうしを、例えば１０ＭＰａ以下、好ましくは１ＭＰａ以下で加圧するか、より好ましくは無加圧状態で行うことができる。焼成工程を簡略化でき、さらには被接合部材の加圧によるダメージを減らすことができる。

[0064] 本実施の形態の接合方法は、例えば、Ｓｉ、ＳｉＣの半導体材料の接合や、電子部品の製造過程で利用できる。ここで、電子部品としては、主に半導体装置、エネルギー変換モジュール部品などを例示できる。電子部品が半導体装置である場合、例えば、半導体素子の裏面と基板との間、半導体電極と基板電極との間、半導体電極と半導体電極との間、パワーデバイス若しくはパワーモジュールと放熱部材との間などの接合に適用できる。

[0065] 電子部品を接合させる際は、接合強度を高めるため、予め被接合面の片方又は両方に、例えば、Ａｕ，Ｃｕ，Ｐｄ，Ｎｉ，Ａｇ，Ｃｒ，Ｔｉあるいはそれらの合金などの材質の接触金属層を設けておくことが好ましい。また、被接合面の材質が、ＳｉＣもしくはＳｉあるいはそれらの表面の酸化膜である場合は、例えばＴｉ，ＴｉＷ，ＴｉＮ，Ｃｒ，Ｎｉ、Ｐｄ，Ｖあるいはそれらの合金などの材質の接触金属層を設けておくことが好ましい。

[0066] また、本実施の形態の接合方法は、金属材料などの接合にも利用できる。

特に蝋材や溶接による接合で、熱影響部における母材の劣化がみられる場合に低温で接合することが好適である。また、本実施の形態の接合方法は、例えば、焼き入れ鋼、ステンレス鋼、加工硬化により強化された金属材料、熱酸化や熱ひずみにより劣化する無機材料や金属材料の接合にも適している。被接合体は管、板、継手、ロッド、ワイヤ、ボルトなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

[0067] ＜作用＞

次に、図１を参照しながら、本発明の作用について説明する。図１は、本発明方法を含む３種類の方法で被接合部材１０と被接合部材２０とを接合する場合の塗布、溶剤乾燥、焼成の各ステージにおける接合部位の状態を模式的に示している。図１において、符号３０は成分Ａのニッケル粒子、符号４０は成分Ｂのニッケル微粒子、符号５０は成分Ｃの有機バインダー、符号６０は有機溶媒、符号７０は接合層を意味する。

[0068] 図１の上段は、成分Ｂのニッケル微粒子４０を含有する接合材料を使用した場合であり、同中段は、成分Ｂのニッケル微粒子４０と成分Ｃの有機バインダー５０を含有する接合材料を使用した場合であり、同下段は、成分Ａのニッケル粒子３０と成分Ｂのニッケル微粒子４０と成分Ｃの有機バインダー５０を含有する本発明の接合材料を使用した場合である。

[0069] 図１の上段に示すように、成分Ｂのニッケル微粒子４０のみを含む接合材料を使用した場合、粒子径がナノメートルサイズで揃っていることから、塗布時には均一に分散した状態にある。溶剤乾燥～焼成時には、ニッケル微粒子４０相互の凝集作用に基づき近接した少数の粒子間の凝集体が基本単位となって接合層７０が形成される。しかし、凝集体の内部での粒子間の結合は弱いため、接合層７０は細かい破片に分裂しやすく、被接合部材１０の剥がれが発生しやすくなる。

[0070] 図１の中段に示すように、成分Ｂのニッケル微粒子４０と成分Ｃの有機バインダー５０を含有する接合材料を使用した場合も、粒子径がナノメートルサイズで揃っていることから、塗布時には均一に分散した状態にある。溶剤

乾燥～焼成時には、ニッケル微粒子４０相互の凝集作用に加え、有機バインダー５０による連結作用によってニッケル微粒子４０の集合体を基本単位として接合層７０が形成される。しかし、有機バインダー５０による連結作用は、ニッケル微粒子４０の集合体の内部での連結を強めるにとどまり、集合体どうしの連結が少ないため、接合層７０は、集合体を単位とする破片に分裂しやすく、十分に高い接合強度が得られない。

[0071] 図１の下段に示すように、成分Ａのニッケル粒子３０と成分Ｂのニッケル微粒子４０と成分Ｃの有機バインダー５０とを含有する接合材料を使用した場合、ナノメートルサイズの粒子間にマイクロメートルサイズの粒子が介在することから、粒子間の空隙が多く、塗布時にはやや不均一に分散した状態にある。しかし、溶剤乾燥～焼成時には、成分Ａのニッケル粒子３０の存在によって成分Ｂのニッケル微粒子４０の凝集が妨げられるため、有機バインダー５０による連結作用が支配的となり、広範囲の連結が生まれ、塊状に一体となった接合層７０が形成される。このように一体的に形成された本発明方法による接合層７０は、凝集体（上段）や集合体（中段）を単位とする接合層７０に比べ、分裂し難く、非常に高い接合強度が得られるのである。

実施例

[0072] 以下に実施例を示し、本発明の特徴をより具体的に説明する。ただし、本発明は、実施例によって制約されるものではない。なお、以下の実施例において、特にことわりのない限り各種測定、評価は下記によるものである。

[0073] ［成分Ａの平均粒子径の測定］

成分Ａとして使用されるニッケル粒子の平均粒子径の測定は、レーザー回折／散乱法によって行った。装置は株式会社セイシン企業製ＬＭＳ－３０を用い、水を分散媒としてフローセル中で測定した。

[0074] ［成分Ｂの平均粒子径の測定］

成分Ｂ（ニッケル微粒子）の平均粒子径の測定は、電界放出形走査電子顕微鏡（Ｆｉｅｌｄ Ｅｍｉｓｓｉｏｎ－Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ：ＦＥ－ＳＥＭ）により試料の写真を撮影して、

その中から無作為に２００個を抽出してそれぞれの面積を求め、真球に換算したときの粒子径を個数基準として一次粒子の平均粒子径を算出した。

[0075] ［焼成方法１］

焼結性試験用サンプルの焼成は、小型イナートガスオーブン（光洋サーモシステム社製、商品名；ＫＬＯ－３０ＮＨ）を使用し、３％水素及び９７％窒素の混合ガスを流量５Ｌ／分でフローしながら、昇温速度５℃／分で、常温から２５０℃、３００℃又は３５０℃まで昇温した後、１時間所定温度を保持した。次いで、４００分間かけて５０℃まで降温した後、常温まで放置した。なお、焼結性試験用サンプルの焼成においては、サンプルへの加圧は行っていない。すなわち、無加圧での焼成である。

[0076] ［せん断強度（シェア強度）の評価１］

ステンレス製マスク（マスク幅；２．０ｍｍ×長さ；２．０ｍｍ×厚さ；０．１ｍｍ）を用いて、試料を金めっき銅基板（幅；１０ｍｍ×長さ；１０ｍｍ×厚さ；１．０ｍｍ）上に塗布して塗布膜を形成した後、その塗布膜の上に、シリコンダイ（幅；２．０ｍｍ×長さ；２．０ｍｍ×厚さ；０．４０ｍｍ）を搭載し、焼成を行った。得られた接合サンプル（接合層の厚さ；５０μｍ程度）を接合強度試験機（デイジ・ジャパン社製、商品名；ボンドテスター４０００）により、せん断強度を測定した。ダイ側面からボンドテスターツールを、基板からの高さ５０μｍ、ツール速度１００μｍ／秒で押圧し、接合部がせん断破壊したときの荷重をせん断強度（シェア強度）とした。なお、金めっき銅基板は、Ｃｕ基板（厚さ；１．０ｍｍ）の表面に、Ｎｉ／Ａｕをそれぞれ４μｍ／４０～５０ｎｍの厚みでめっきしたものであり、シリコンダイは、Ｓｉ基板（厚さ；０．４０ｍｍ）の接合面に、Ａｕをスパッタしたものである。

[0077] ［接合サンプルの断面ＳＥＭ観察］

上記せん断強度評価１と同様に作製した接合サンプルを、エポキシ樹脂により包埋後、断面加工を施し、電界放出形走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）にて観察した。

[0078] （合成例１）

６４２重量部のオレイルアミンに１００．１重量部の酢酸ニッケル四水和物を加え、窒素フロー下、１５０℃で２０分加熱することによって酢酸ニッケルを溶解させて錯化反応液を得た。次いで、その錯化反応液に、４９２重量部のオレイルアミンを加え、マイクロ波を用いて２５０℃で５分加熱することによって、ニッケル微粒子スラリー１を得た。

[0079] 合成例１で得られたニッケル微粒子スラリー１を静置分離し、上澄み液を取り除いた後、トルエンとメタノールを用いて洗浄した後、６０℃に維持される真空乾燥機で６時間乾燥してニッケル微粒子１（平均一次粒子径；９２ｎｍ）を得た。

[0080] ［スラリー溶液１の調製］

合成例１で得られたニッケル微粒子スラリー１を１００重量部分取し、これに２０重量部のオクタン酸を加え、１５分間撹拌した後、トルエンで洗浄し、スラリー溶液１（固形分濃度６８．１重量％）を調製した。

[0081] （実施例１）

［ペースト１の調製］

スラリー溶液１の１２５重量部を分取し、これに、５７重量部のニッケル粒子１（関東化学工業株式会社製、商品名；ニッケル（粉末）、レーザー回折／散乱法による平均粒子径；９．８μｍ、ニッケル元素の含有量；ニッケル粒子全体に対して９９重量％以上）、９．４重量部のα－テルピネオール（和光純薬工業株式会社製、沸点；２２０℃）、２．０重量部のテトラデカン（和光純薬工業株式会社製、沸点２５４℃）、０．７８重量部のバインダー樹脂１（積水化学工業株式会社製、商品名；エスレックＢＨ－Ａ）を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、１２６重量部のペースト１（固形分濃度９２．１重量％）を調製した。

[0082] ペースト１を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３５０℃で作製し、せん断強度を評価した結果、１６．０ＭＰａと十分な強度が得られた。結果を表１に示す。

[0083] （実施例２）

［ペースト２の調製とせん断強度評価］

スラリー溶液１の１１４重量部を分取し、これに、７８重量部のニッケル粒子１、１０．７重量部のα－テルピネオール、２．３重量部のテトラデカン、０．７８重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、１７０重量部のペースト２（固形分濃度９１．８重量％）を調製した。

[0084] ペースト２を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３５０℃で作製し、せん断強度を評価した結果、４９．０ＭＰａと良好な強度が得られた。結果を表１に示す。

[0085] （実施例３）

［ペースト３の調製とせん断強度評価］

スラリー溶液１の１１６重量部を分取し、これに、１１９重量部のニッケル粒子１、１３．２重量部のα－テルピネオール、２．９重量部のテトラデカン、１．１重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、２１５重量部のペースト３（固形分濃度９２．０重量％）を調製した。

[0086] ペースト３を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３５０℃で作製し、せん断強度を評価した結果、２８．８ＭＰａと良好な強度が得られた。結果を表１に示す。

[0087] （実施例４）

［ペースト４の調製とせん断強度評価］

スラリー溶液１の９４．０重量部を分取し、これに、１４９重量部のニッケル粒子１、１３．０重量部のα－テルピネオール、２．７重量部のテトラデカン、１．２重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、２３０重量部のペースト４（固形分濃度９２．７重量％）を調製した。

[0088] ペースト４を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合

試験サンプルを３５０℃で作製し、せん断強度を評価した結果、８．２ＭＰａと十分な強度が得られた。結果を表１に示す。

[0089] （比較例１）

［ペースト５の調製とせん断強度評価］

スラリー溶液１の２２９重量部を分取し、これに、２６．８重量部のα－テルピネオール、５．８重量部のテトラデカン、１．９重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、１９０重量部のペースト５（固形分濃度８１．９重量％）を調製した。

[0090] ペースト５を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３５０℃で作製し、せん断強度を評価した結果、０．０ＭＰａと全く強度が得られなかった。結果を表１に示す。

[0091] （比較例２）

［ペースト６の調製とせん断強度評価］

スラリー溶液１の１３４重量部を分取し、これに、２３重量部のニッケル粒子１、８．９重量部のα－テルピネオール、１．９重量部のテトラデカン、０．６３重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、１２６重量部のペースト６（固形分濃度９１．０重量％）を調製した。

[0092] ペースト６を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３５０℃で作製し、せん断強度を評価した結果、３．７ＭＰａと十分な強度が得られなかった。結果を表１に示す。

[0093] （比較例３）

［ペースト７の調製とせん断強度評価］

スラリー溶液１の９２．１重量部を分取し、これに、２５１重量部のニッケル粒子１、１８．３重量部のα－テルピネオール、３．８重量部のテトラデカン、１．７重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、３３７重量部のペースト７（固形分濃度９３．０重量％）を調製した。

[0094] ペースト７を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３５０℃で作製し、せん断強度を評価した結果、０．０ＭＰａと全く強度が得られなかった。結果を表１に示す。

[0095] [表1]

	ペースト中のニッケル粒子1含有量wt%	ペースト中のニッケル微粒子1含有量wt%	重量比ニッケル粒子1：ニッケル微粒子1	ペースト中のバインダー樹脂含有量wt%	金属重量に対するバインダー重量比	焼成温度(℃)	せん断強度(MPa)
実施例1	36.9	55.2	40 : 60	0.5	0.54	350	16.0
実施例2	45.9	45.9	50 : 50	0.5	0.54	350	49.0
実施例3	55.2	36.8	60 : 40	0.5	0.54	350	28.8
実施例4	64.9	27.8	70 : 30	0.5	0.55	350	8.2
比較例1	0	81.9	0 : 100	1.0	1.22	350	0.0
比較例2	18.2	72.7	20 : 80	0.5	0.55	350	3.7
比較例3	74.4	18.6	80 : 20	0.5	0.54	350	0.0

[0096] （実施例５）

＜ペースト８の調製とせん断強度評価＞

スラリー溶液１の１６７重量部を分取し、これに、１１４重量部のニッケル粒子１、２７．０重量部のα－テルピネオール、１．３重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、２５７重量部のペースト８（固形分濃度８９．０重量％）を調製した。

[0097] ペースト８を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、１９．８ＭＰａと十分な強度が得られた。結果を表２に示す。また、作製した接合試験サンプルにおける接合層をシリコンダイ越しに接合面と垂直方向に観察したときのＸ線観察の結果を図２に示した。

[0098] （実施例６）

［ペースト９の調製とせん断強度評価］

スラリー溶液１の１９３重量部を分取し、これに、１３１重量部のニッケル粒子１、６．９重量部のα－テルピネオール、６．９重量部の１－ウンデカノール（和光純薬工業株式会社製、沸点；２２０℃）、１．４重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を

行い、２７８重量部のペースト９（固形分濃度９４．５重量％）を調製した。

[0099] ペースト９を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、３９．２ＭＰａと良好な強度が得られた。結果を表２に示す。また、作製した接合試験サンプルにおける接合層をシリコンダイ越しに接合面と垂直方向に観察したときのＸ線観察の結果を図３に、接合層の断面のＳＥＭ観察の結果を図４に、それぞれ示した。

[0100] （実施例７）

［ペースト１０の調製とせん断強度評価］

スラリー溶液１の１２０重量部を分取し、これに、８１．９重量部のニッケル粒子２（シグマアルドリッチジャパン合同会社製、商品名；Ｎｉｃｋｅｌ、レーザー回折／散乱法による平均粒子径；１．９μｍ、ニッケル元素の含有量；ニッケル粒子全体に対して９９．８重量％以上）、１３．４重量部のα－テルピネオール、０．９重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、１７８重量部のペースト１０（固形分濃度９２．０重量％）を調製した。

[0101] ペースト１０を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、１０．５ＭＰａと十分な強度が得られた。結果を表２に示す。

[0102] （実施例８）

［ペースト１１の調製とせん断強度評価］

スラリー溶液１の１２７重量部を分取し、これに、６５．０重量部のニッケル粒子１、６５．０重量部のニッケル粒子２、５．７重量部のα－テルピネオール、５．７重量部の１－ウンデカノール、１．２重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、２２９重量部のペースト１１（固形分濃度８９．０重量％）を調製した。

[0103] ペースト１１を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接

合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、３２．７ＭＰａと良好な強度が得られた。結果を表２に示す。

[0104] （実施例９）

［ペースト１２の調製とせん断強度評価］

スラリー溶液１の１１８重量部を分取し、これに、１０１重量部のニッケル粒子１、２０．０重量部のニッケル粒子２、５．３重量部のα－テルピネオール、５．３重量部の１－ウンデカノール、１．１重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、２１３重量部のペースト１２（固形分濃度９４．５重量％）を調製した。

[0105] ペースト１２を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、４３．４ＭＰａと十分な強度が得られた。結果を表２に示す。

[0106] （比較例４）

［ペースト１３の調製］

スラリー溶液１の１５１重量部を分取し、これに、１２．８重量部のα－テルピネオール、を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、１２６重量部のペースト１３（固形分濃度８８．９重量％）を調製した。

[0107] ペースト１３を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、０．０ＭＰａと全く強度が得られなかった。結果を表２に示す。また、作製した接合試験サンプルにおける接合層をシリコンダイ越しに接合面と垂直方向に観察したときのＸ線観察の結果を図５に示した。

[0108] （比較例５）

［ペースト１４の調製］

スラリー溶液１の１６３重量部を分取し、これに、１３．２重量部のα－テルピネオール、２．０重量部の１－ウンデカノール、０．６３重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を

行い、１２６重量部のペースト１４（固形分濃度９２．１重量％）を調製した。

[0109] ペースト１４を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、２．５ＭＰａと十分な強度が得られなかった。結果を表２に示す。また、作製した接合試験サンプルにおける接合層をシリコンダイ越しに接合面と垂直方向に観察したときのＸ線観察の結果を図６に示した。

[0110] （比較例６）

［ペースト１５の調製］

スラリー溶液１の１２１重量部を分取し、これに、８２．５重量部のニッケル粒子１、４．８重量部のα－テルピネオール、４．８重量部の１－ウンデカノールを混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、１７５重量部のペースト１５（固形分濃度９４．５重量％）を調製した。

[0111] ペースト１５を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、０．０ＭＰａと全く強度が得られなかった。結果を表２に示す。

[0112] [表2]

	ペースト中のニッケル粒子1含有量wt%	ペースト中のニッケル粒子2含有量wt%	ペースト中のニッケル微粒子1含有量wt%	重量比 ニッケル粒子1：ニッケル粒子2：ニッケル微粒子1	ペースト中バインダー含有量wt%	金属重量に対するバインダー重量比	焼成温度(℃)	せん断強度(MPa)
実施例5	44.5	0.0	44.5	50 : 0 : 50	0.50	0.56	300	19.8
実施例6	47.3	0.0	47.3	50 : 0 : 50	0.50	0.53	300	39.2
実施例7	0.0	46.0	46.0	0 : 50 : 50	0.50	0.54	300	10.5
実施例8	28.4	28.4	37.7	30 : 30 : 40	0.50	0.53	300	32.7
実施例9	47.3	9.5	37.7	50 : 10 : 40	0.50	0.53	300	43.4
比較例4	0.0	0.0	88.9	0 : 0 : 100	0.0	0.0	300	0.0
比較例5	0.0	0.0	89.0	0 : 0 : 100	0.50	0.56	300	2.5
比較例6	47.3	0.0	47.3	50 : 0 : 50	0.0	0.0	300	0.0

[0113] 表１及び表２から、成分Ａ～Ｃを含有する本発明のニッケル粒子組成物を含有する接合材を使用することによって、高いせん断強度を有する強固な接合層が得られることが確認された。それに対し、成分Ａのニッケル粒子と成分Ｂのニッケル微粒子の重量比（成分Ａ：成分Ｂ）が３０：７０～７０：３

０の範囲外である比較例１～５、成分Ｃの有機バインダーを含有しない比較例６では、いずれもせん断強度が低く、脆弱な接合層であった。

[0114] （実施例１０）

［ペースト１６の調製とせん断強度評価］

スラリー溶液１の１０６重量部を分取し、これに、７２．２重量部のニッケル粒子２、３．８重量部のα－テルピネオール、３．８重量部の１－ウンデカノール、０．７７重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、１５３重量部のペースト１６（固形分濃度９４．５重量％）を調製した。

[0115] ペースト１６を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、１３．７ＭＰａと十分な強度が得られた。結果を表３に示す。

[0116] （実施例１１）

＜ペースト１７の調製とせん断強度評価＞

スラリー溶液１の１６０重量部を分取し、これに、１０９重量部のニッケル粒子１、６．１重量部のα－テルピネオール、６．１重量部の１－ウンデカノール、０．４６重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、２３１重量部のペースト１７（固形分濃度９４．５重量％）を調製した。

[0117] ペースト１７を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、１３．４ＭＰａと十分な強度が得られた。結果を表３に示す。

[0118] （実施例１２）

＜ペースト１８の調製とせん断強度評価＞

スラリー溶液１の１７９重量部を分取し、これに、１２２重量部のニッケル粒子１、６．６重量部のα－テルピネオール、６．６重量部の１－ウンデカノール、２．６重量部のジエチレングリコール（関東化学工業株式会社製、沸点２４４℃）、２．６重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレー

タにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、２６２重量部のペースト１８（固形分濃度９３．０重量％）を調製した。

[0119] ペースト１８を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、２０．８ＭＰａと良好な強度が得られた。結果を表３に示す。

[0120] （実施例１３）

＜ペースト１９の調製とせん断強度評価＞

スラリー溶液１の１９１重量部を分取し、これに、１３０重量部のニッケル粒子１、２３．４重量部のα－テルピネオール、２３．４重量部の１－ウンデカノール、４．７重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、３１２重量部のペースト１９（固形分濃度８３．５重量％）を調製した。

[0121] ペースト１９を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、２０．７ＭＰａと良好な強度が得られた。結果を表３に示す。

[0122] （実施例１４）

［ペースト２０の調製］

スラリー溶液１の１２６重量部を分取し、これに、８５．８重量部のニッケル粒子１、１２．１重量部のα－テルピネオール、２．８重量部のバインダー樹脂２（ビックケミー・ジャパン株式会社製、商品名；ＢＹＫ－２２０Ｓ）を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、１８６重量部のペースト２０（固形分濃度９２．０重量％）を調製した。

[0123] ペースト２０を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、２３．５ＭＰａと十分な強度が得られた。結果を表３に示す。

[0124] （比較例７）

［ペースト２１の調製］

スラリー溶液１の１６９重量部を分取し、これに、１１５重量部のニッケ

ル粒子１、３９．７重量部のα－テルピネオール、３９．７重量部の１－ウンデカノール、７．９重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、３１７重量部のペースト２１（固形分濃度７２．５重量％）を調製した。

[0125] ペースト２１を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、０．０ＭＰａと全く強度が得られなかった。結果を表３に示す。

[0126] [表3]

	ペースト中のニッケル粒子1含有量wt%	ペースト中のニッケル粒子2含有量wt%	ペースト中のニッケル微粒子1含有量wt%	重量比ニッケル粒子1：ニッケル粒子2：ニッケル微粒子1	ペースト中バインダー含有量wt%	金属重量に対するバインダー重量比	焼成温度(℃)	せん断強度(MPa)
実施例10	0.0	47.3	47.3	0：50：50	0.50	0.53	300	13.7
実施例11	47.3	0.0	47.3	50：0：50	0.20	0.21	300	13.4
実施例12	46.5	0.0	46.5	50：0：50	1.00	1.08	300	20.8
実施例13	41.7	0.0	41.7	50：0：50	1.50	1.80	300	20.7
実施例14	46.0	0.0	46.0	50：0：50	1.50	1.63	300	23.5
比較例7	40.0	0.0	40.0	50：0：50	2.50	3.43	300	0.0

[0127] （合成例２）

２１１重量部のオレイルアミンに３３重量部の酢酸ニッケル四水和物を加え、窒素フロー下、１５０℃で２０分加熱することによって酢酸ニッケルを溶解させて錯化反応液を得た。次いで、その錯化反応液に、１００重量部のオレイルアミンを加え、マイクロ波を用いて２５０℃で５分加熱することによって、ニッケル微粒子スラリー２を得た。

[0128] 合成例２で得られたニッケル微粒子スラリー２を静置分離し、上澄み液を取り除いた後、トルエンとメタノールを用いて洗浄した後、６０℃に維持される真空乾燥機で６時間乾燥してニッケル微粒子２（平均一次粒子径；１１９ｎｍ）を得た。

[0129] ［スラリー溶液２の調製］

合成例２で得られたニッケル微粒子スラリー２を１００重量部分取し、これに２０重量部のオクタン酸を加え、１５分間撹拌した後、トルエンで洗浄し、スラリー溶液２（固形分濃度７０．９重量％）を調製した。

[0130] （合成例３）

１８２重量部のオレイルアミンに１８．５重量部のギ酸ニッケル二水和物を加え、窒素フロー下、１２０℃で１０分間加熱することによって、ギ酸ニッケルを溶解させて錯化反応液を得た。次いで、その錯化反応液に、１２１重量部のオレイルアミンを加え、マイクロ波を用いて１８０℃で１０分間加熱することによって、ニッケル微粒子スラリー３を得た。

[0131] 合成例３で得られたニッケル微粒子スラリー３を静置分離し、上澄み液を取り除いた後、トルエンとメタノールを用いて洗浄した後、６０℃に維持される真空乾燥機で６時間乾燥してニッケル微粒子３（平均一次粒子径；４０ｎｍ）を得た。

[0132] ［スラリー溶液３の調製］

合成例３で得られたニッケル微粒子スラリー３を１００重量部分取し、これに２０重量部のオクタン酸を加え、１５分間撹拌した後、トルエンで洗浄し、スラリー溶液３（固形分濃度６７．３重量％）を調製した。

[0133] （実施例１５）

［ペースト２２の調製とせん断強度評価］

スラリー溶液２の１４１重量部を分取し、これに、１００重量部のニッケル粒子１、５．３重量部のα－テルピネオール、５．３重量部の１－ウンデカノール、１．１重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、２１２重量部のペースト２２（固形分濃度９４．５重量％）を調製した。

[0134] ペースト２２を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、２６．４ＭＰａと良好な強度が得られた。結果を表４に示す。

[0135] （実施例１６）

［ペースト２３の調製とせん断強度評価］

スラリー溶液３の２０２重量部を分取し、これに、１３６重量部のニッケル粒子１、７．２重量部のα－テルピネオール、７．２重量部の１－ウンデ

カノール、１．５重量部のバインダー樹脂１を混合し、エバポレータにて６０℃、１００ｈＰａで濃縮を行い、２８８重量部のペースト２３（固形分濃度９４．５重量％）を調製した。

[0136] ペースト２３を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを３００℃で作製し、せん断強度を評価した結果、２０．０ＭＰａと良好な強度が得られた。結果を表４に示す。

[0137] （実施例１７）

［ペースト２３のせん断強度評価］

ペースト２３を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを２５０℃で作製し、せん断強度を評価した結果、１３．７ＭＰａと十分な強度が得られた。結果を表４に示す。

[0138] （実施例１８）

［ペースト９のせん断強度評価］

ペースト９を上記［焼成方法１］、［せん断強度の評価１］に従い、接合試験サンプルを２５０℃で作製し、せん断強度を評価した結果、１９．２ＭＰａと良好な強度が得られた。結果を表４に示す。

[0139] [表4]

	ニッケル粒子1	ニッケル微粒子		重量比 ニッケル粒子 ： ニッケル微粒子	ペースト中 バインダー 含有量wt%	金属重量 に対する バインダー 重量比	焼成温度 (℃)	せん断強度 (MPa)
	ペースト中の 含有量wt%	使用微粒子 平均粒径	ペースト中の 含有量wt%					
実施例15	47.3	ニッケル微粒子2 119nm	47.3	50 : 50	0.50	0.56	300	26.4
実施例16	47.3	ニッケル微粒子3 40nm	47.3	50 : 50	0.50	0.56	300	20.0
実施例17	47.3	ニッケル微粒子3 40nm	47.3	50 : 50	0.50	0.56	250	13.7
実施例18	47.3	ニッケル微粒子1 92nm	47.3	50 : 50	0.50	0.56	250	19.2

[0140] 以上、本発明の実施の形態を例示の目的で詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に制約されることはない。

[0141] 本国際出願は、２０１４年６月３０日に出願された日本国特許出願２０１４－１３５２４５号に基づく優先権を主張するものであり、当該出願の全内

容をここに援用する。

符号の説明

[0142] １０，２０…被接合部材、３０…成分Ａのニッケル粒子、４０…成分Ｂのニッケル微粒子、５０…成分Ｃの有機バインダー、６０…有機溶媒、７０…接合層

請求の範囲

[請求項1] 次の成分Ａ～Ｃ；

Ａ）レーザー回折／散乱法による平均粒子径が０．５～２０μｍの範囲内であり、ニッケル元素を５０重量％以上含有するニッケル粒子、

Ｂ）走査型電子顕微鏡観察による平均一次粒子径が３０～２００ｎｍの範囲内であり、ニッケル元素を５０重量％以上含有するニッケル微粒子、

Ｃ）全金属量に対して０．１～２．５重量％の範囲内の有機バインダー、

を含有し、

前記成分Ａ及び成分Ｂの重量比（成分Ａ：成分Ｂ）が３０：７０～７０：３０の範囲内であるニッケル粒子組成物。

[請求項2] 前記成分Ａのニッケル元素の含有量が９９．０重量％以上である請求項１に記載のニッケル粒子組成物。

[請求項3] 前記成分Ｂのニッケル元素の含有量が９０～９９．０重量％の範囲内である請求項１又は２に記載のニッケル粒子組成物。

[請求項4] 前記成分Ａのニッケル元素の含有量が９９．０重量％以上、前記成分Ｂのニッケル元素の含有量が９０～９９．０重量％の範囲内である請求項１に記載のニッケル粒子組成物。

[請求項5] 前記成分Ａのニッケル元素の含有量が９９．０重量％以上、前記成分Ｂのニッケル元素の含有量が９０～９９．０重量％の範囲内、前記成分Ｃの含有量が全金属量に対して０．１～２．５重量％の範囲内である請求項１に記載のニッケル粒子組成物。

[請求項6] 前記成分Ａのニッケル元素の含有量が９９．０重量％以上、前記成分Ｂのニッケル元素の含有量が９０～９９．０重量％の範囲内、前記成分Ｃの含有量が全金属量に対して０．３～１．５重量％の範囲内である請求項１に記載のニッケル粒子組成物。

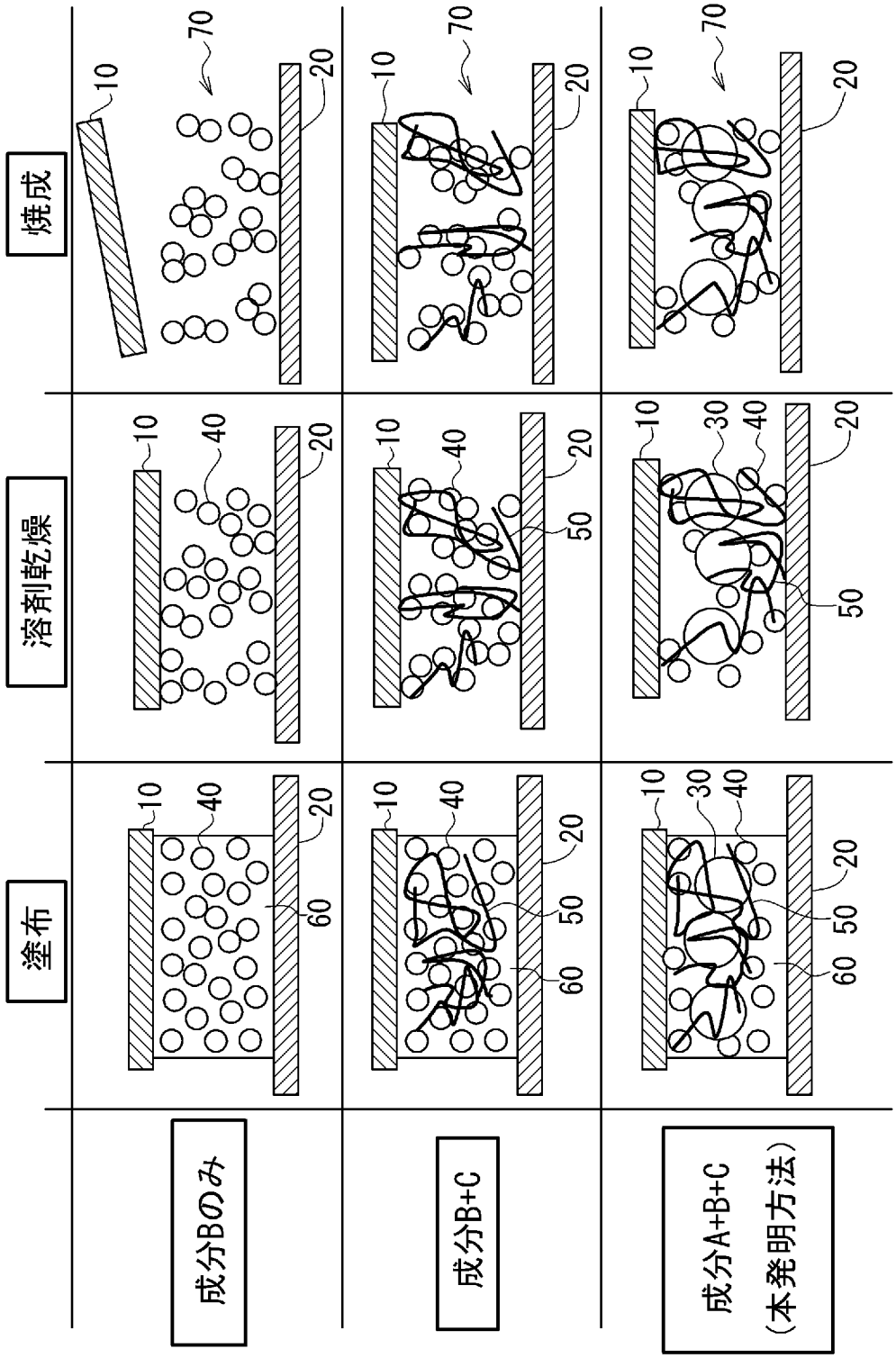
[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載のニッケル粒子組成物を含有する接合材であって、前記ニッケル粒子組成物の含有量が７０～９６重量％の範囲内である接合材。

[請求項8] さらに、沸点１００～３００℃の範囲内にある有機溶媒を含有し、前記有機溶媒の含有量が４～３０重量％の範囲内である請求項７に記載の接合材。

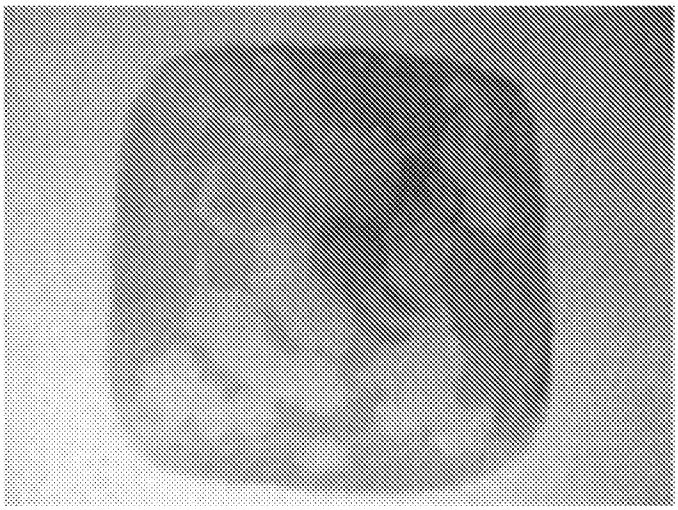
[請求項9] 前記有機溶媒が１－ウンデカノール及びテトラデカンからなる群より選ばれる少なくとも１種を全有機溶媒に対して１５重量％～５０重量％の範囲内で含む請求項８記載の接合材。

[請求項10] 請求項７～９のいずれか１項に記載の接合材を、被接合部材の間に介在させて還元性ガスを含有する還元性ガス雰囲気下で２００～４００℃の範囲内の温度で加熱することにより、被接合部材の間に接合層を形成する接合方法。

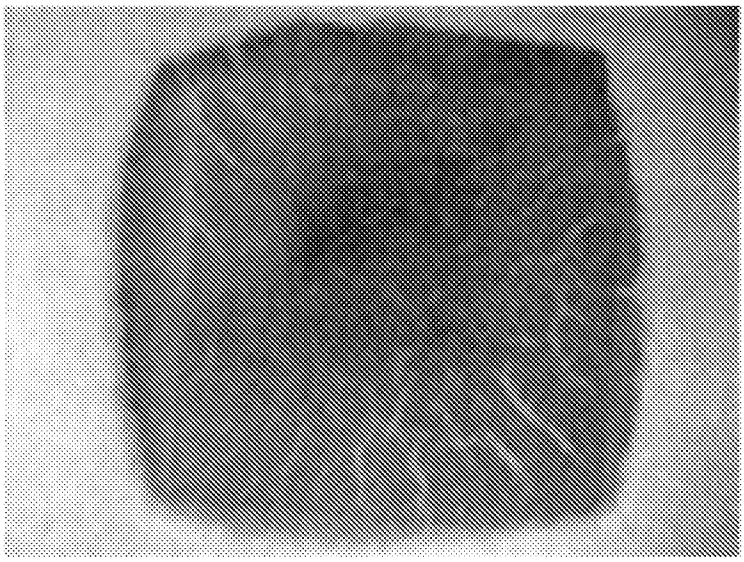
[図1]



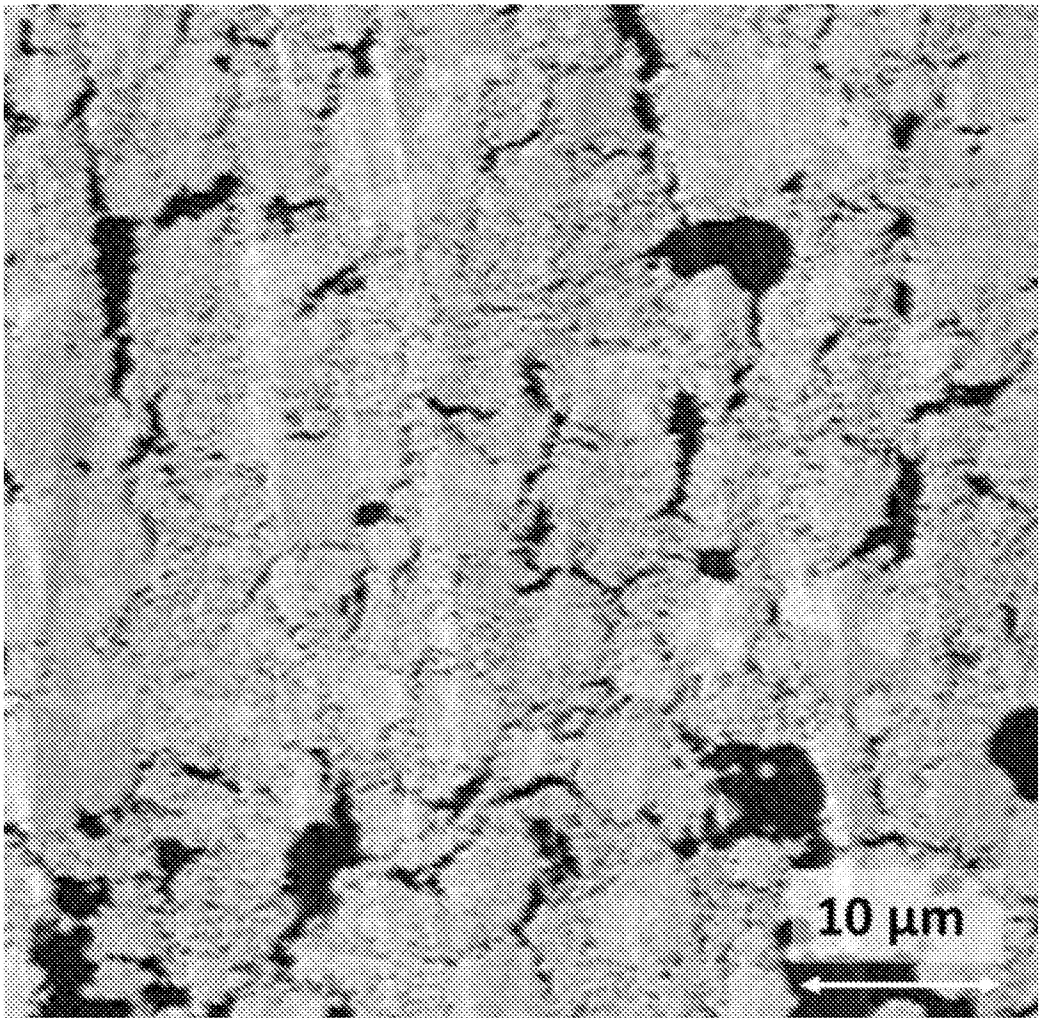
[図2]



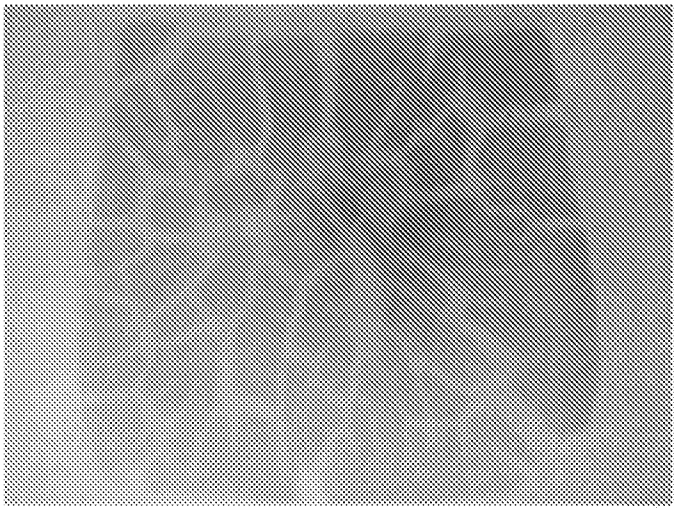
[図3]



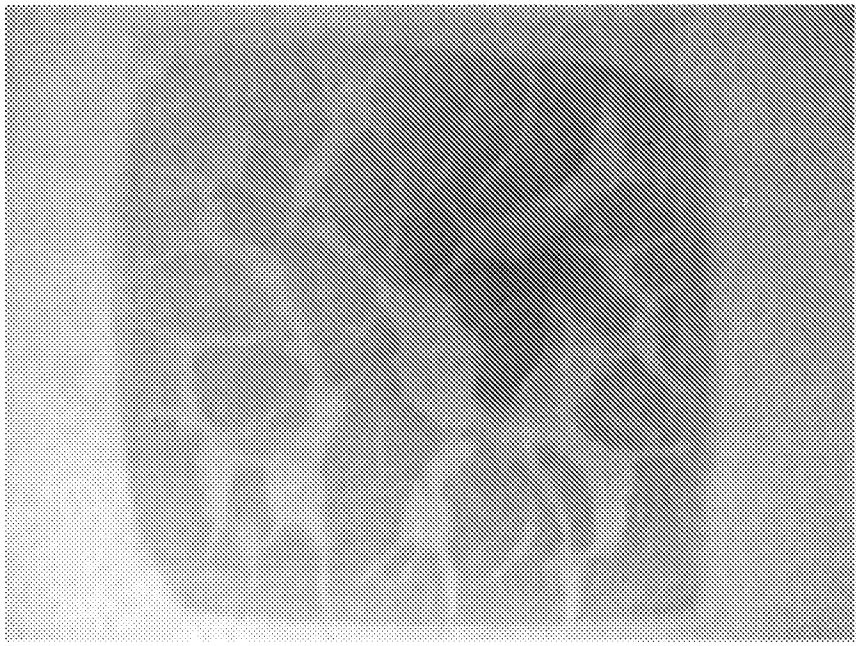
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/068757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
See extra sheet.

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)
B22F1/00, B22F3/02, B22F7/04, B22F7/08, H01B1/00, H01B1/22

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 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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.
A	JP 2000-331534 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 November 2000 (30.11.2000), claims; paragraphs [0024] to [0029] (Family: none)	1-10
A	JP 5-255709 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 05 October 1993 (05.10.1993), claims; paragraphs [0009] to [0015] (Family: none)	1-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
10 September 2015 (10.09.15)	29 September 2015 (29.09.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/068757

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2002/035554 A1 (Harima Chemicals, Inc.), 02 May 2002 (02.05.2002), page 6, line 17 to page 9, line 2 & US 2004/0004209 A1 & EP 1339073 A1 & AU 9026601 A & CA 2426861 A1 & CN 1478285 A & KR 10-0647238 B1 & TW 591095 B & AT 525730 T	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/068757

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

B22F1/00(2006.01)i, *B22F3/02*(2006.01)i, *B22F7/04*(2006.01)i, *B22F7/08*(2006.01)i, *B23K20/00*(2006.01)i, *B23K35/22*(2006.01)i, *B23K35/30*(2006.01)i, *H01B1/00*(2006.01)i, *H01B1/22*(2006.01)i, *H01L21/52*(2006.01)i, *H01L23/373*(2006.01)i, *B22F1/02*(2006.01)n, *B22F9/24*(2006.01)n, *C22C19/03*(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６８７５７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　特別ページ参照

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/00, B22F3/02, B22F7/04, B22F7/08, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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
A	JP 2000-331534 A（松下電器産業株式会社）2000.11.30, 特許請求の範囲, 段落 0024-0029（ファミリーなし）	1-10
A	JP 5-255709 A（三ツ星ベルト株式会社）1993.10.05, 特許請求の範囲, 段落 0009-0015（ファミリーなし）	1-10
A	WO 2002/035554 A1（ハリマ化成株式会社）2002.05.02, 第 6 頁第 17 行-第 9 頁第 2 行 & US 2004/0004209 A1 & EP 1339073 A1 & AU 9026601 A & CA 2426861 A1 & CN 1478285 A & KR 10-0647238 B1 & TW 591095 B & AT 525730 T	1-10

☐　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	国際調査報告の発送日
１０．０９．２０１５	２９．０９．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｋ　５７９８
佐藤　陽一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

発明の属する分野の分類
B22F1/00(2006.01)i, B22F3/02(2006.01)i, B22F7/04(2006.01)i, B22F7/08(2006.01)i, B23K20/00(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)i, B23K35/30(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01L21/52(2006.01)i, H01L23/373(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)n, B22F9/24(2006.01)n, C22C19/03(2006.01)n