

(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
2017年11月2日(02.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/188206 A1

(51) 国際特許分類:

H01B 1/22 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
B22F 1/00 (2006.01) *H01B 1/00* (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) *H01L 21/52* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/016265

(22) 国際出願日: 2017年4月25日(25.04.2017)

(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 2016-091285 2016年4月28日(28.04.2016) JP
特願 2017-082296 2017年4月18日(18.04.2017) JP

(71) 出願人: D O W A エレクトロニクス株式会社 (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田 4-14-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 栗田 哲(KURITA Satoru); 〒1010021 東京都千代田区外神田 4-14-1 DOWA エレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 堀 達朗(HORI Tatsuro); 〒1010021 東京都千代田区外神田 4-14-1 DOWA エレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 遠藤 圭一(ENDO H Keiichi); 〒1010021 東京都千代田区外神田 4-14-1 DOWA エレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 三好 宏昌(MIYOSHI Hiromasa); 〒1010021 東京都千代

田区外神田 4-14-1 DOWA エレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大川 浩一(OKAWA Koichi); 〒1040032 東京都中央区八丁堀 2-14-6 青柳ビル 大川国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: JOINING MATERIAL AND JOINING METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 接合材およびそれを用いた接合方法

(57) Abstract: Provided are a joining material and a joining method using the same, which, even if the thickness of a coating film is increased, can prevent inclusion of bubbles when the coating film is formed, and thus can prevent generation of a void in a silver joining layer. In the joining material formed from silver paste that contains silver particulates, solvents, and an additive, the solvents include a first solvent comprising a diol such as octanediol and a second solvent comprising a polar solvent (preferably, at least one selected from the group consisting of dibutyldiglycol, hexyldiglycol, decanol, and dodecanol) having a surface tension lower than the first solvent, and the additive is a triol.

(57) 要約: 塗布膜を厚くしても塗布膜の形成の際の泡嚙みを防止して銀接合層にボイドが生じるのを防止することができる、接合材およびそれを用いた接合方法を提供する。銀微粒子と溶剤と添加剤を含む銀ペーストからなる接合材において、溶剤として、オクタンジオールなどのジオールからなる第1の溶剤と、この第1の溶剤より表面張力が低い極性溶媒(好ましくはジブチルジグリコール、ヘキシルジグリコール、デカノールおよびドデカノールからなる群から選ばれた1種以上)からなる第2の溶剤とを含み、添加剤がトリオールである。

規則4.17に規定する申立て：

- 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て（規則4.17(ii)）
- 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て（規則4.17(iii)）

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： 接合材およびそれを用いた接合方法

技術分野

[0001] 本発明は、接合材およびそれを用いた接合方法に関し、特に、銀微粒子を含む銀ペーストからなる接合材およびその接合材を用いて銅基板などの金属基板上にＳｉチップなどの電子部品を接合する方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、銀微粒子を含む銀ペーストを接合材として使用し、被接合物間に接合材を介在させて加熱することにより、接合材中の銀を焼結させて、被接合物同士を接合することが提案されている（例えば、特許文献１～２参照）。

[0003] このような接合材を使用して銅基板などの金属基板上にＳｉチップなどの電子部品を固定する場合、銀微粒子が溶媒に分散した銀ペーストを基板上に塗布した後、加熱して溶媒を除去することにより、基板上に予備乾燥膜を形成し、この予備乾燥膜上に電子部品を配置した後、電子部品に圧力を加えながら加熱することにより、銀接合層を介して電子部品を基板に接合することができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２０１１－８０１４７号公報（段落番号００１４－００２０）

特許文献２：特開２０１６－８３３２号公報（段落番号０００９－００１２）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献１～２の接合材のような銀微粒子を含む銀ペーストからなる従来の接合材をメタルマスクとメタルスキージにより基板上に１５０μm以上の厚さに印刷して厚い塗布膜を形成すると、印刷の際に銀ペーストがメタルマスクとメタルスキージの間で回転（ローリング）することによって

、泡噛み（空気などの気体が混入して均一な状態でなくなること）が生じ、塗布膜に泡が巻き込まれ易くなり、この塗布膜に形成された泡によって、予備乾燥膜の表面に凹凸が形成されたり、予備乾燥膜にクラックや剥離が生じ易くなり、このような予備乾燥膜の表面の凹凸や予備乾燥膜のクラックなどによって、銀接合層にボイドが生じ易くなり、接合材の信頼性や放熱性が低下し易くなる。特に、高温信頼性が要求されるSiCデバイスを基板上に接合する場合には、高温信頼性を確保するために接合層を十分に厚くすることが必要となる場合があり、接合層を厚くするために塗布膜を厚くして予備乾燥膜を厚くすると、予備乾燥膜の収縮が大きくなり、予備乾燥膜の表面の凹凸や予備乾燥膜のクラックや剥離が一層生じ易くなる。

[0006] したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、塗布膜を厚くしても塗布膜の形成の際の泡噛みを防止して銀接合層にボイドが生じるのを防止することができる、接合材およびそれを用いた接合方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、銀微粒子と溶剤と添加剤を含む銀ペーストからなる接合材において、溶剤としてジオールからなる第1の溶剤とこの第1の溶剤より表面張力が低い極性溶媒からなる第2の溶剤とを使用し、添加剤としてトリオールを使用することにより、塗布膜を厚くしても塗布膜の形成の際の泡噛みを防止して銀接合層にボイドが生じるのを防止することができる、接合材およびそれを用いた接合方法を提供することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明による接合材は、銀微粒子と溶剤と添加剤を含む銀ペーストからなる接合材において、溶剤として、ジオールからなる第1の溶剤と、この第1の溶剤より表面張力が低い極性溶媒からなる第2の溶剤とを含み、添加剤がトリオールであることを特徴とする。

[0009] この接合材において、第1の溶剤はオクタンジオールであるのが好ましい。また、第2の溶剤は、ジアルキルグリコールエーテル、エチレングリコー

ル系エーテルおよびモノアルコールからなる群から選ばれる１種以上であるのが好ましく、ジブチルジグリコール、ヘキシルジグリコールおよびデカノールからなる群から選ばれる１種以上であるのがさらに好ましい。また、銀微粒子の平均一次粒子径は１～１００ｎｍであるのが好ましく、接合材中の銀微粒子の含有量は６０～９０質量％であるのが好ましい。また、接合材が平均粒径０．２～１０μｍの銀粒子を含んでもよい。この場合、接合材中の平均粒径０．２～１０μｍの銀粒子の含有量が３０質量％以下であり且つ銀微粒子の含有量と平均粒径０．２～１０μｍの銀粒子の含有量の合計が６０～９０質量％であるのが好ましい。また、銀微粒子が炭素数８以下の有機化合物で被覆されているのが好ましく、有機化合物がソルビン酸であるのが好ましい。また、接合材中の第１の溶剤の含有量が５～２０質量％であるのが好ましく、第２の溶剤の含有量が０．５～１５質量％であるのが好ましく、添加剤の含有量が０．５～１０質量％であるのが好ましい。また、接合材が焼結助剤を含んでもよい。この場合、焼結助剤がジグリコール酸またはマロン酸であるのが好ましく、接合材中の焼結助剤の含有量が０．００１～０．１質量％であるのが好ましい。

[0010] また、本発明による接合方法は、上記の接合材を被接合物間に介在させて加熱することにより、接合材中の銀を焼結させて銀接合層を形成し、この銀接合層により被接合物同士を接合することを特徴とする。

[0011] なお、本明細書中において、「銀微粒子の平均一次粒子径」とは、銀微粒子の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）または透過型電子顕微鏡写真（ＴＥＭ像）により求められる一次粒子径の平均値をいう。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、塗布膜を厚くしても塗布膜の形成の際の泡噛みを防止して銀接合層にボイドが生じるのを防止することができる、接合材およびそれを用いた接合方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明による接合材の実施の形態では、銀微粒子と溶剤と添加剤を含む銀

ペーストからなる接合材において、溶剤として、ジオールからなる第1の溶剤と、この第1の溶剤より表面張力が低い極性溶媒からなる第2の溶剤とを含み、添加剤がトリオールである。このように、第1の溶剤より表面張力が低い極性溶媒からなる第2の溶剤を消泡剤として添加して、溶剤の表面張力を低下させるとともに、トリオールを添加することにより、塗布膜を厚くしても塗布膜の形成の際の泡嚙みを防止して銀接合層にボイドが生じるのを防止することができる。

[0014] 本発明による接合方法の実施の形態では、上記の接合材を被接合物間に介在させて加熱することにより、接合材中の銀を焼結させて銀接合層を形成し、この銀接合層により被接合物同士を接合する。例えば、上記の接合材を銅基板上に塗布して得られた塗布膜を予備乾燥して得られた予備乾燥膜の接合材上に電子部品を配置した後、この電子部品に圧力を加えながら加熱することにより、銀ペースト中の銀を焼結させて銀接合層を形成し、この銀接合層を介して電子部品を銅基板に接合する。上記の接合材を使用すれば、基板上に200 μ m程度の厚い塗布膜を形成する際に、泡嚙みを防止し、予備乾燥膜のクラックや剥離を防止して、5MPa程度の低い圧力を加えながら加熱しても、銀接合層にボイドが生じるのを防止して、高い接合力で被接合物同士を接合することができる。

[0015] 上記の接合材の実施の形態において、第1の溶剤は、（2つのヒドロキシル基を有する）ジオールであり、接合材を加熱して銀ペースト中の銀を焼結させて銀接合層を形成する際に、蒸発または分解などにより銀接合層中に残存しない溶剤であるのが好ましい。また、接合材中の銀微粒子を200～300℃（好ましくは210～290℃）の低温で加熱して銀を焼結させて銀接合層を形成することができるように、第1の溶剤の沸点は200～300℃であるのが好ましく、210～290℃であるのがさらに好ましい。また、第1の溶剤の表面張力は、その平均値が31.4～37.4dyne/cmであるのが好ましい。なお、表面張力は、例えば、全自動表面張力計（協和界面化学株式会社製のCBVP-Z）などにより測定することができる。

また、第1の溶剤を第2の溶剤および添加剤とともに銀微粒子に添加した銀ペーストにより、 $150\mu\text{m}$ 以上の厚い塗布膜を形成することができるように、第1の溶剤の粘度は、 25°C において $1\sim 300\text{mPa}\cdot\text{s}$ であるのが好ましく、 $50\sim 200\text{mPa}\cdot\text{s}$ であるのがさらに好ましい。このような第1の溶剤として、炭素数 $3\sim 10$ のジオールを使用するのが好ましく、炭素数 $3\sim 8$ のジオールを使用するのがさらに好ましい。また、このような第1の溶剤が分岐を有するジオールであるのが好ましい。

[0016] このような第1の溶剤として、具体的には、オクタジオール（ODO）（2-エチルー1，3-ヘキサジオール、沸点 $243.0\pm 8.0^{\circ}\text{C}$ 、粘度（ 25°C ） $178\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、表面張力（ 25°C ） $34.4\pm 3.0\text{dyne}/\text{cm}$ （平均値 $34.4\text{dyne}/\text{cm}$ ））を使用するのが好ましい。なお、第1の溶剤として、1種のジオールを使用してもよいし、2種以上のジオールを使用してもよい。接合材中の第1の溶剤の含有量は、 $5\sim 20$ 質量%であるのが好ましく、 $7\sim 18$ 質量%であるのがさらに好ましい。

[0017] 第2の溶剤は、第1の溶剤より表面張力が低い極性溶媒である。このような第1の溶剤より表面張力が低い極性溶媒を添加することにより、溶剤全体の表面張力を低下させることができるので、第1の溶剤のみを使用した場合と比べて、塗布膜を厚くしても塗布膜の形成の際の泡嚙みを防止して銀接合層にボイドが生じるのを防止することができる。また、第2の溶剤として使用することができる極性溶媒は、第1の溶剤と相溶性がある程度の極性を有するのが好ましい。また、第2の溶剤として、ヒドロキシル基、エーテル結合、アミノ基、カルボキシル基を有する極性溶媒を使用することができ、ヒドロキシル基やエーテル結合を有する極性溶媒を使用するのが好ましい。なお、第2の溶剤としてヒドロキシル基を有する極性溶媒である場合、ジオールやトリオール以外の（ヒドロキシル基を1または4以上有する）極性溶媒を使用するのが好ましい。

[0018] また、第2の溶剤は、第1の溶剤と同様に、接合材を加熱して銀ペースト中の銀を焼結させて銀接合層を形成する際に、蒸発または分解などにより銀

接合層中に残存しない溶剤であるのが好ましい。また、接合材中の銀微粒子を200～300℃の低温で加熱して銀を焼結させて銀接合層を形成することができるように、第2の溶剤の沸点は200～300℃であるのが好ましい。また、第2の溶剤の表面張力は、第1の溶剤の表面張力よりも、その平均値が2.0 dyne/cm以上低いのが好ましい。また、第2の溶剤を第1の溶剤および添加剤とともに銀微粒子に添加した銀ペーストにより、150 μm以上の厚い塗布膜を形成することができるように、第2の溶剤の粘度は、25℃において1～200 mPa・sであるのが好ましく、1～100 mPa・sであるのがさらに好ましい。このような第2の溶剤として、ジアルキルグリコールエーテルやエチレングリコール系エーテルなどの)グリコールエーテルや、モノアルコールを使用するのが好ましく、炭素数8～12のグリコールエーテルやモノアルコールを使用するのがさらに好ましい。

[0019] このような第2の溶剤として、具体的には、ジブチルジグリコール (DBDG) (沸点254.6℃、粘度(25℃)2.4 mPa・s、表面張力(25℃)28.7±3.0 dyne/cm (平均値28.7 dyne/cm))、ヘキシルジグリコール (HeDG) (沸点260℃、粘度(25℃)8.6 mPa・s、表面張力(25℃)32.3±3.0 dyne/cm (平均値32.3 dyne/cm))、1-デカノール (沸点227.8±3.0℃、粘度(25℃)1.38 mPa・s、表面張力(25℃)29.9±3.0 dyne/cm (平均値29.9 dyne/cm))、1-ドデカノール (沸点258℃、粘度(25℃)18～20 mPa・s、表面張力(25℃)30.4±3.0 dyne/cm (平均値30.4 dyne/cm))などを使用することができ、ジブチルジグリコール (DBDG)、ヘキシルジグリコール (HeDG) または1-デカノールを使用するのが好ましい。なお、第2の溶剤として、第1の溶剤より表面張力が低い極性溶媒の1種を使用してもよいし、2種以上を使用してもよい。接合材中の第2の溶剤の含有量は、0.5～15質量%であるのが好ましく、0.7～12質量%であるのがさらに好ましい。

[0020] 添加剤として使用するトリオールは、3つのヒドロキシル基を有するので、第1の溶剤および第2の溶剤との分散性が良好であり、第1の溶剤および第2の溶剤とともに銀微粒子に添加した銀ペーストにより、塗布膜を厚くしても塗布膜の形成の際の泡噛みを防止して、銀接合層にボイドが生じるのを防止することができる。

[0021] また、添加剤として使用するトリオールは、第1の溶剤および第2の溶剤と同様に、接合材を加熱して銀ペースト中の銀を焼結させて銀接合層を形成する際に、蒸発または分解などにより銀接合層中に残存しないトリオールであるのが好ましい。また、接合材中の銀微粒子を200～300℃の低温で加熱して銀を焼結させて銀接合層を形成することができるように、第2の溶剤の沸点は200～300℃であるのが好ましい。また添加剤として使用するトリオールの表面張力は、溶剤の表面張力が高くないように、その平均値が30～50 dyne/cmであるのが好ましく、30～40 dyne/cmであるのがさらに好ましい。また、添加剤として使用するトリオールを第1の溶剤および第2の溶剤とともに銀微粒子に添加した銀ペーストにより、150 μm以上の厚い塗布膜を形成することができるように、トリオールの粘度は、25℃において2000～10000 mPa・sであるのが好ましく、4000～10000 mPa・sであるのがさらに好ましい。このようなトリオールとして、炭素数3～8のトリオールを使用するのが好ましく、炭素数3～6のトリオールを使用するのがさらに好ましい。また、第1の溶剤との相溶性を向上させるために、このようなトリオールが分岐を有するトリオールであるのが好ましい。なお、この分岐は、炭化水素基によって形成されてもよいし、ヒドロキシル基によって形成されていてもよい。

[0022] このようなトリオールとして、具体的には、2-メチルブタン-2, 3, 4-トリオール（イソプレントリオールA（IPTL-A））（沸点255.5℃、粘度（25℃）5420 mPa・s、表面張力（25℃）38.7 dyne/cm）や、2-メチルブタン-1, 3, 4-トリオール（イソプレントリオールB（IPTL-B））（沸点278～282℃、粘度（

25℃) 4050 mPa・s、表面張力 (25℃) 47.5 ± 1.0 dyne/cm (平均値 47.5 dyne/cm)) などを使用することができ、2-メチルブタン-2, 3, 4-トリオール (イソプレントリオール A (IPTL-A)) を使用するのが好ましい。なお、添加剤として、1種のトリオールを使用してもよいし、2種以上のトリオールを使用してもよい。接合材中の添加剤としてのトリオールの含有量は、0.5 ~ 10 質量%であるのが好ましく、1 ~ 7 質量%であるのがさらに好ましい。

[0023] また、接合材が焼結助剤を含んでもよい。この焼結助剤は、炭素数 2 ~ 6 のジカルボン酸であるのが好ましく、ジグリコール酸またはマロン酸であるのがさらに好ましい。接合材中の焼結助剤の含有量は、0.001 ~ 0.1 質量%であるのが好ましく、0.005 ~ 0.05 質量%であるのがさらに好ましい。

[0024] 銀微粒子の平均一次粒子径は、接合材中の銀微粒子を 200 ~ 300℃の低温で加熱して銀を焼結させて銀接合層を形成することができるよう、1 ~ 100 nm であるのが好ましく、40 ~ 100 nm であるのがさらに好ましい。また、接合材中の銀微粒子の含有量は、60 ~ 90 質量%であるのが好ましく、75 ~ 90 質量%であるのがさらに好ましい。

[0025] また、接合材が平均粒径 0.2 ~ 10 μm、好ましくは 0.3 ~ 1 μm の銀粒子を含んでもよい。このようなミクロンサイズの銀粒子は、接合材中の銀微粒子を 200 ~ 300℃の低温で加熱して銀を焼結させると、融着した銀微粒子によって互いに連結されて、全体として銀接合層を形成することができる。この場合、接合材中の平均粒径 0.2 ~ 10 μm の銀粒子の含有量が 30 質量%以下であり且つ銀微粒子の含有量と平均粒径 0.2 ~ 10 μm の銀粒子の含有量の合計が 60 ~ 90 質量%であるのが好ましい。

[0026] 銀微粒子は、接合材中で凝集するのを防止するために、炭素数 8 以下の有機化合物 (例えば、炭素数 8 以下の脂肪酸またはアミン) で被覆されているのが好ましい。このような有機化合物として、ソルビン酸やヘキサン酸を使用することができ、第 1 の溶剤および第 2 の溶剤との分散性が良好になるよ

うに、ソルビン酸を使用するのが好ましい。

[0027] なお、銀微粒子の平均一次粒子径は、例えば、銀微粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）（日立ハイテクノロジーズ株式会社製のS-4700）または透過型電子顕微鏡（TEM）（日本電子株式会社製のJEM-1011）により所定の倍率（例えば、粒径が20nm以下の場合はTEMにより180,000倍、20nmより大きく且つ30nm以下の場合はSEMにより80,000倍、30nmより大きく且つ100nm以下の場合はSEMにより50,000倍）で観察した像（SEM像またはTEM像）上の100個以上の任意の銀微粒子の一次粒子径から算出することができる。この銀微粒子の平均一次粒子径の算出は、例えば、画像解析ソフト（旭化成エンジニアリング株式会社製のA像くん（登録商標））により行うことができる。

[0028] また、接合材の25℃で測定した5rpmの粘度は、10～30Pa・sであるのが好ましく、10～20Pa・sであるのがさらに好ましい。また、接合材の25℃で測定した5rpmの粘度に対する1rpm（3.1[1/S]）の粘度の比（1rpmの粘度／5rpmの粘度）（Ti値）が3.0～5.0であるのが好ましい。

実施例

[0029] 以下、本発明による接合材およびそれを用いた接合方法の実施例について詳細に説明する。

[0030] [実施例1]

300mLビーカーに純水180.0gを入れ、硝酸銀（東洋化学株式会社製）33.6gを添加して溶解させることにより、原料液として硝酸銀水溶液を調製した。

[0031] また、5Lビーカーに3322.0gの純水を入れ、この純水内に窒素を30分間通気させて溶存酸素を除去しながら、40℃まで昇温させた。この純水に（銀微粒子被覆用の）有機化合物としてソルビン酸（和光純薬工業株式会社製）44.8gを添加した後、安定化剤として28%のアンモニア水（和光純薬工業株式会社製）7.1gを添加した。

[0032] このアンモニア水を添加した後の水溶液を攪拌しながら、アンモニア水の添加時点（反応開始時）から5分経過後に、還元剤として純度80%の含水ヒドラジン（大塚化学株式会社製）14.91gを添加して、還元液として還元剤含有水溶液を調製した。反応開始時から9分経過後に、液温を40℃に調整した原料液（硝酸銀水溶液）を還元液（還元剤含有水溶液）へ一挙に添加して反応させ、さらに80分間攪拌し、その後、昇温速度1℃/分で液温を40℃から60℃まで昇温させて攪拌を終了した。

[0033] このようにしてソルビン酸で被覆された銀微粒子（銀ナノ粒子）の凝集体を形成させた後、この銀微粒子の凝集体を含む液をNo. 5Cのろ紙で濾過し、この濾過による回収物を純水で洗浄して、銀微粒子の凝集体を得た。この銀微粒子の凝集体を、真空乾燥機中において80℃で12時間乾燥させ、銀微粒子の凝集体の乾燥粉末を得た。このようにして得られた銀微粒子の凝集体の乾燥粉末を解砕して、2次凝集体の大きさを調整した。なお、この銀微粒子の平均一次粒子径を走査型電子顕微鏡（SEM）により求めたところ、85nmであった。

[0034] 次に、このようにして2次凝集体の大きさを調整した（ソルビン酸で被覆された）銀微粒子の凝集体の乾燥粉末（銀粒子1）86.0gと、第1の溶剤（溶剤1）としてのオクタンジオール（ODO）（協和発酵ケミカル株式会社製の2-エチルー1,3-ヘキサンジオール、沸点 $243.0 \pm 8.0^{\circ}\text{C}$ 、粘度（25℃） $178\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、表面張力（25℃） $34.4 \pm 3.0\text{ dyne/cm}$ （平均値 34.4 dyne/cm ））9.89gと、第2の溶剤（溶剤2）としてのジブチルジグリコール（DBDG）（日本乳化剤株式会社製、沸点 254.6°C 、粘度（25℃） $2.4\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、表面張力（25℃） $28.7 \pm 3.0\text{ dyne/cm}$ （平均値 28.7 dyne/cm ））1.10gと、添加剤としての2-メチルブタン-2,3,4-トリオール（イソプレントリオールA（IPTL-A））（日本テルペン化学株式会社製、沸点 255.5°C 、粘度（25℃） $5420\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、表面張力（25℃） 38.7 dyne/cm ）3.0gと、焼結助剤（焼結促進

剤)としてのオキシジ酢酸(ジグリコール酸(DGA))(みどり化学株式会社製)0.01gを混合した。この混合物を混練脱泡機(株式会社EME社製のV-mini300型)により公転速度1400rpm、自転速度700rpmで30秒間混練した。この混練物を混合溶剤(日本アルコール販売株式会社製のソルミックスAP-7)で希釈して攪拌し、湿式ジェットミル装置(リックス株式会社製のRM-L1000EP)により解砕し、真空攪拌脱泡ミキサにより真空脱泡して全ての混合溶剤(ソルミックスAP-7)を蒸発させた後、希釈溶剤としてオクタンジオール(ODO)5.80gとジブチルジグリコール(DBDG)0.64gを添加して、80.8質量%の銀粒子1と14.73質量%のODOと1.64質量%のDBDGと2.82質量%のIPTL-Aと0.01質量%のDGAを含む銀ペーストからなる接合材を得た。

[0035] この接合材の粘度をレオメーター(粘弾性測定装置)(Thermo社製のHAAKE Rheo stress 600、使用コーン:C35/2°)により求めたところ、25℃において5rpm(15.7[1/S])で15(Pa·s)であり、25℃で測定した5rpmの粘度に対する1rpm(3.1[1/S])の粘度の比(1rpmの粘度/5rpmの粘度)(Ti値)は3.6であった。この粘度の測定は、せん断速度を1.6[1/S]、3.1[1/S]、6.3[1/S]、15.7[1/S]、31.3[1/S]、62.7[1/S]、156.7[1/S]と変化させて、各せん断速度になったときから20秒後の粘度を測定することによって行った。なお、銀ペースト中のAg濃度を熱減量法で求めたところ、Ag濃度は79.6質量%であった。

[0036] この接合材(銀ペースト)中に含まれる銀粒子の粒度を以下のようにグラインドゲージ(BYK社の50μmステンレススチール)により評価した。まず、グラインドゲージをアルコール溶剤(ソルミックス)で清掃して十分に乾燥させた後、グラインドゲージの溝が深い方(50μm側)に5~10g程度の銀ペーストを置き、スクレーパを両手の親指と他の指で挟んで、ス

クレーパの長辺がグランドゲージの幅方向と平行になり且つグランドゲージの溝の深い先端に刃先が接触するようにスクレーパを置き、スクレーパをグランドゲージの表面に垂直になるように保持しながら、溝の長辺に対して直角に均等な速度で溝の深さ0まで1～2秒でグランドゲージを引き終わって3秒以内に、銀ペーストの模様が見易いように光を当てて、銀ペーストに顕著な線が現れ始める部分を、溝の長辺に対して直角方向でグ且つグランドゲージの表面に対して20～30°の角度の方向から観察し、溝に沿って1本目に現れる線（1stスクラッチ、最大粒径 D_{max} ）と4本目に現れる線（4thスクラッチ）の粒度を得るとともに、10本以上均一に現れる線の粒度として平均粒径 D_{50} を得た。なお、顕著な線が現れ始める前のまばらに現れる線は無視し、グランドゲージは左右1本ずつあるため、その2本で示された値の平均値を測定結果とした。その結果、1stスクラッチは20 μm 未満、4thスクラッチは10 μm 未満、平均粒径 D_{50} は5 μm 未満であった。

[0037] 次に、30mm×30mm×1mmの銅基板（C1020）上に厚さ200 μm のメタルマスクを配置し、スクリーン印刷機（パナソニックFSEエンジニアリング株式会社製のSP18P-L）を使用してメタルスキージにより上記の接合材（銀ペースト）を10mm×10mmの大きさに厚さ（印刷膜厚）200 μm になるように銅基板上に塗布した。この塗布膜を3D形状測定機（株式会社キーエンス製のマイクロ스코プVR-3200）で観察したところ、塗布膜に泡は観察されなかった。

[0038] その後、接合材を塗布した銅基板を金属バットに載せ、オーブン（ヤマト科学株式会社製）内に設置し、大気雰囲気中において120℃で20分間加熱して予備乾燥することにより、接合材中の溶剤を除去して予備乾燥膜を形成した。この予備乾燥膜を3D形状測定機（株式会社キーエンス製のマイクロ스코プVR-3200）で観察したところ、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されなかった。

[0039] 次に、予備乾燥膜を形成した銅基板を25℃まで冷却した後、予備乾燥膜

上に厚さ0.3mmの銀めっきが施された(8mm×8mmの大きさの)SiCチップを配置して、熱プレス機(DOWAエレクトロニクス社製)に設置し、大気雰囲気中において5.0MPaの荷重をかけながら、290℃まで約120秒間で昇温させ、290℃に達した後に90秒間保持する本焼成を行って、銀ペースト中の銀を焼結させて銀接合層を形成し、この銀接合層によってSiCチップを銅基板に接合した接合体を得た。

[0040] このようにして得られた接合体について、超音波顕微鏡(C-SAM SONOSCAN社製)により銀接合層のボイドの有無を観察したところ、ボイドは観察されなかった。

[0041] [実施例2]

溶剤1としてのODO添加量を9.34g、溶剤2としてのDBDGの添加量を1.65gとし、希釈溶剤としてのODOおよびDBDGの添加量をそれぞれ6.91gおよび1.22gとした以外は、実施例1と同様の方法により、79.5質量%の銀粒子1と15.06質量%のODOと2.66質量%のDBDGと2.77質量%のIPTL-Aと0.01質量%のDGAを含む接合材(銀ペースト)を得た。なお、銀ペースト中のAg濃度を熱減量法で求めたところ、Ag濃度は78.5質量%であった。

[0042] この接合材(銀ペースト)中に含まれる銀粒子の粒度を実施例1と同様の方法により評価したところ、1stスクラッチは20μm未満、4thスクラッチは10μm未満、平均粒径D₅₀は5μm未満であった。また、この接合材(銀ペースト)の粘度とTi値を実施例1と同様の方法により求めたところ、粘度は25℃において5rpm(15.7[1/S])で15(Pa·s)であり、Ti値は3.7であった。

[0043] この接合材を用いて、実施例1と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0044] [実施例3]

溶剤 1 としての O D O の添加量を 8.79 g、溶剤 2 としての D B D G の添加量を 2.20 g とし、希釈溶剤としての O D O および D B D G の添加量をそれぞれ 6.88 g および 1.72 g とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、79.2 質量%の銀粒子 1 と 14.42 質量%の O D O と 3.61 質量%の D B D G と 2.76 質量%の I P T L - A と 0.01 質量%の D G A を含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中の A g 濃度を熱減量法で求めたところ、A g 濃度は 78.3 質量%であった。

[0045] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の方法により評価したところ、1 s t スクラッチは 20 μ m 未満、4 t h スクラッチは 10 μ m 未満、平均粒径 D_{50} は 5 μ m 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と T i 値を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、粘度は 25℃において 5 r p m (15.7 [1/S]) で 15 (P a · s) であり、T i 値は 3.8 であった。

[0046] この接合材を用いて、実施例 1 と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0047] [実施例 4]

溶剤 1 としての O D O の添加量を 8.09 g、溶剤 2 としての D B D G の添加量を 0.90 g、添加剤としての I P T L - A の添加量を 5.0 g とし、希釈溶剤としての O D O および D B D G の添加量をそれぞれ 5.56 g および 0.62 g とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、81.0 質量%の銀粒子 1 と 12.85 質量%の O D O と 1.43 質量%の D B D G と 4.71 質量%の I P T L - A と 0.01 質量%の D G A を含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中の A g 濃度を熱減量法で求めたところ、A g 濃度は 79.8 質量%であった。

[0048] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の方法により評価したところ、1 s t スクラッチは 20 μ m 未満、4 t h スク

ラッチは $10\mu\text{m}$ 未満、平均粒径 D_{50} は $5\mu\text{m}$ 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と Ti 値を実施例1と同様の方法により求めたところ、粘度は 25°C において 5rpm （ 15.7 [1/S] ）で $15\text{ (Pa}\cdot\text{s)}$ であり、 Ti 値は 3.7 であった。

[0049] この接合材を用いて、実施例1と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0050] [実施例5]

溶剤1としてのODOの添加量を 11.24 g 、溶剤2としてのDBDGの添加量を 1.25 g 、添加剤としてのIPTL-Aの添加量を 1.5 g とし、希釈溶剤としてのODOおよびDBDGの添加量をそれぞれ 6.41 g および 0.71 g とした以外は、実施例1と同様の方法により、 $80.3\text{ 質量\%}$ の銀粒子1と $16.46\text{ 質量\%}$ のODOと $1.83\text{ 質量\%}$ のDBDGと $1.40\text{ 質量\%}$ のIPTL-Aと $0.01\text{ 質量\%}$ のDGAを含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中のAg濃度を熱減量法で求めたところ、Ag濃度は $79.1\text{ 質量\%}$ であった。

[0051] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例1と同様の方法により評価したところ、 1st スクラッチは $20\mu\text{m}$ 未満、 4th スクラッチは $10\mu\text{m}$ 未満、平均粒径 D_{50} は $5\mu\text{m}$ 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と Ti 値を実施例1と同様の方法により求めたところ、粘度は 25°C において 5rpm （ 15.7 [1/S] ）で $15\text{ (Pa}\cdot\text{s)}$ であり、 Ti 値は 3.4 であった。

[0052] この接合材を用いて、実施例1と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0053] [実施例6]

溶剤2としてDBDGの代わりにヘキシルジグリコール（HeDG）（日本乳化剤株式会社製、沸点260℃、粘度（25℃）8.6mPa・s、表面張力（25℃）32.3±3.0dyne/cm（平均値32.3dyne/cm））1.10gを添加し、希釈溶剤としてODOおよびDBDGの代わりにODO5.93gおよびHeDG0.66gを添加した以外は、実施例1と同様の方法により、80.7質量%の銀粒子1と14.83質量%のODOと1.65質量%のHeDGと2.81質量%のIPTL-Aと0.01質量%のDGAを含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中のAg濃度を熱減量法で求めたところ、Ag濃度は79.5質量%であった。

[0054] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例1と同様の方法により評価したところ、1stスクラッチは20μm未満、4thスクラッチは10μm未満、平均粒径D₅₀は5μm未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度とTi値を実施例1と同様の方法により求めたところ、粘度は25℃において5rpm（15.7[1/S]）で15（Pa・s）であり、Ti値は3.5であった。

[0055] この接合材を用いて、実施例1と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0056] [実施例7]

溶剤2としてDBDGの代わりに1-デカノール（和光純薬工業株式会社製、沸点227.8±3.0℃、粘度（25℃）1.38mPa・s、表面張力（25℃）29.9±3.0dyne/cm（平均値29.9dyne/cm））1.10gを添加し、希釈溶剤としてODOおよびDBDGの代わりにODO5.33gおよび1-デカノール0.59gを添加した以外は、実施例1と同様の方法により、81.2質量%の銀粒子1と14.36質量%のODOと1.60質量%の1-デカノールと2.83質量%のIPT

Ｌ－Ａと０．０１質量％のＤＧＡを含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中のＡｇ濃度を熱減量法で求めたところ、Ａｇ濃度は８０．０質量％であった。

[0057] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例１と同様の方法により評価したところ、１ｓｔスクラッチは２０μｍ未満、４ｔｈスクラッチは１０μｍ未満、平均粒径 D_{50} は５μｍ未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と T_i 値を実施例１と同様の方法により求めたところ、粘度は２５℃において５ｒｐｍ（１５．７〔１／Ｓ〕）で１５（Ｐａ・ｓ）であり、 T_i 値は３．５であった。

[0058] この接合材を用いて、実施例１と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0059] [実施例８]

溶剤１としてのＯＤＯの添加量を８．７９ｇ（８．７９質量％）とし、溶剤２としてＤＢＤＧの代わりに１－デカノール（和光純薬工業株式会社製）２．２０ｇを添加し、希釈溶剤としてＯＤＯおよびＤＢＤＧの代わりにＯＤＯ４．８４ｇおよび１－デカノール１．２１ｇを添加した以外は、実施例１と同様の方法により、８１．１質量％の銀粒子１と１２．８５質量％のＯＤＯと３．２１質量％の１－デカノールと２．８３質量％のＩＰＴＬ－Ａと０．０１質量％のＤＧＡを含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中のＡｇ濃度を熱減量法で求めたところ、Ａｇ濃度は７９．９質量％であった。

[0060] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例１と同様の方法により評価したところ、１ｓｔスクラッチは２０μｍ未満、４ｔｈスクラッチは１０μｍ未満、平均粒径 D_{50} は５μｍ未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と T_i 値を実施例１と同様の方法により求めたところ、粘度は２５℃において５ｒｐｍ（１５．７〔１／Ｓ〕）で１５（Ｐａ・

s)であり、 T_i 値は3.6であった。

[0061] この接合材を用いて、実施例1と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0062] [実施例9]

300 mLビーカーに純水180.0 gを入れ、硝酸銀（東洋化学株式会社製）33.6 gを添加して溶解させることにより、原料液として硝酸銀水溶液を調製した。

[0063] また、5 Lビーカーに3322.0 gの純水を入れ、この純水内に窒素を30分間通気させて溶存酸素を除去しながら、60℃まで昇温させた。この純水に（銀微粒子被覆用の）有機化合物としてソルビン酸（和光純薬工業株式会社製）44.8 gを添加した後、安定化剤として28%のアンモニア水（和光純薬工業株式会社製）7.1 gを添加した。

[0064] このアンモニア水を添加した後の水溶液を攪拌しながら、アンモニア水の添加時点（反応開始時）から5分経過後に、還元剤として純度80%の含水ヒドラジン（大塚化学株式会社製）14.9 gを添加して、還元液として還元剤含有水溶液を調製した。反応開始時から9分経過後に、液温を60℃に調整した原料液（硝酸銀水溶液）を還元液（還元剤含有水溶液）へ一挙に添加して反応させた。反応開始時から25分経過した時点で、攪拌を終了した。

[0065] このようにしてソルビン酸で被覆された銀微粒子（銀ナノ粒子）の凝集体を形成させた後、この銀微粒子の凝集体を含む液をNo. 5 Cのろ紙で濾過し、この濾過による回収物を純水で洗浄して、銀微粒子の凝集体を得た。この銀微粒子の凝集体を、真空乾燥機中において80℃で12時間乾燥させ、銀微粒子の凝集体の乾燥粉末を得た。このようにして得られた銀微粒子の凝集体の乾燥粉末を解砕して、2次凝集体の大きさを調整した。なお、この銀微粒子の平均一次粒子径を走査型電子顕微鏡（SEM）により求めたところ

、60nmであった。

[0066] 次に、このようにして2次凝集体の大きさを調整した（ソルビン酸で被覆された）銀微粒子の凝集体の乾燥粉末（銀粒子2）21.5gと、実施例1と同様の方法により得られた平均一次粒子径85nmの（ソルビン酸で被覆された）銀微粒子の凝集体の乾燥粉末（銀粒子1）64.5gとを銀微粒子の凝集体の乾燥粉末として使用し、希釈溶剤としてのODOおよびDBDGの添加量をそれぞれ7.19gおよび0.80gとした以外は、実施例1と同様の方法により、59.7質量%の銀粒子1と19.9質量%の銀粒子2と15.85質量%のODOと1.76質量%のDBDGと2.78質量%のIPTL-Aと0.01質量%のDGAを含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中のAg濃度を熱減量法で求めたところ、Ag濃度は78.2質量%であった。

[0067] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例1と同様の方法により評価したところ、1stスクラッチは20μm未満、4thスクラッチは10μm未満、平均粒径D50は5μm未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度とTi値を実施例1と同様の方法により求めたところ、粘度は25℃において5rpm（15.7[1/S]）で15（Pa・s）であり、Ti値は3.7であった。

[0068] この接合材を用いて、実施例1と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0069] [実施例10]

焼結助剤としてオキシジ酢酸（ジグリコール酸）に代えてマロン酸0.01gを使用し、希釈溶剤としてのODOおよびDBDGの添加量をそれぞれ7.44gおよび0.83gとした以外は、実施例9と同様の方法により、58.5質量%の銀粒子1と19.5質量%の銀粒子2と17.34質量%のODOと1.93質量%のDBDGと2.72質量%のIPTL-Aと0

、0.1質量%のマロン酸を含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中のAg濃度を熱減量法で求めたところ、Ag濃度は78.0質量%であった。

[0070] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例1と同様の方法により評価したところ、1stスクラッチは20 μ m未満、4thスクラッチは10 μ m未満、平均粒径 D_{50} は5 μ m未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度とTi値を実施例1と同様の方法により求めたところ、粘度は25℃において5rpm（15.7 [1/S]）で15（Pa $\cdot$ s）であり、Ti値は3.8であった。

[0071] この接合材を用いて、実施例1と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0072] [実施例11]

実施例9と同様の方法により（ソルビン酸で被覆された）銀微粒子の凝集体の乾燥粉末を得た後、この銀微粒子の凝集体の乾燥粉末（銀粒子2）61.5gと、ミクロンサイズの銀粒子AG2-1C（DOWAエレクトロニクス社製、平均粒径（SEM像により求められる平均一次粒子径）0.3 μ m）（銀粒子3）20.5gとを、実施例1の銀微粒子の凝集体の乾燥粉末（銀粒子1）に代えて使用し、溶剤1としてのODOの添加量を8.25g、溶剤2としてのDBDGの添加量を8.25g、添加剤としてのIPTL-Aの添加量を1.5gとし、希釈溶剤としてのODOおよびDBDGの添加量をそれぞれ1.98gおよび1.98gとし、焼結助剤としてのオキシジ酢酸（ジグリコール酸）を添加しなかった以外は、実施例1と同様の方法により、59.2質量%の銀粒子2と19.7質量%の銀粒子3と9.83質量%のODOと9.83質量%のDBDGと1.44質量%のIPTL-Aを含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中のAg濃度を熱減量法で求めたところ、Ag濃度は78.2質量%であった。

[0073] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の方法により評価したところ、1 s t スクラッチは $20\ \mu\text{m}$ 未満、4 t h スクラッチは $10\ \mu\text{m}$ 未満、平均粒径 D_{50} は $5\ \mu\text{m}$ 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と Ti 値を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、粘度は 25°C において $5\ \text{rpm}$ ($15.7\ [1/\text{S}]$) で $15\ (\text{Pa}\cdot\text{s})$ であり、 Ti 値は 3.9 であった。

[0074] この接合材を用いて、実施例 1 と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0075] [実施例 1 2]

溶剤 1 としての ODO の添加量を $9.90\ \text{g}$ 、溶剤 2 としての DBDG の添加量を $6.60\ \text{g}$ とし、希釈溶剤としての ODO および DBDG の添加量をそれぞれ $2.14\ \text{g}$ および $1.43\ \text{g}$ とした以外は、実施例 1 1 と同様の方法により、 59.4 質量%の銀粒子 2 と 19.8 質量%の銀粒子 3 と 11.61 質量%の ODO と 7.74 質量%の DBDG と 1.45 質量%の IPTL-A を含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中の Ag 濃度を熱減量法で求めたところ、 Ag 濃度は 78.5 質量%であった。

[0076] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の方法により評価したところ、1 s t スクラッチは $20\ \mu\text{m}$ 未満、4 t h スクラッチは $10\ \mu\text{m}$ 未満、平均粒径 D_{50} は $5\ \mu\text{m}$ 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と Ti 値を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、粘度は 25°C において $5\ \text{rpm}$ ($15.7\ [1/\text{S}]$) で $15\ (\text{Pa}\cdot\text{s})$ であり、 Ti 値は 3.9 であった。

[0077] この接合材を用いて、実施例 1 と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0078] [実施例 1 3]

溶剤 1 としての O D O の添加量を 1 1 . 5 5 g、溶剤 2 としての D B D G の添加量を 4 . 9 5 g とし、希釈溶剤としての O D O および D B D G の添加量をそれぞれ 2 . 1 3 g および 0 . 9 1 g とした以外は、実施例 1 1 と同様の方法により、5 9 . 7 質量%の銀粒子 2 と 1 9 . 9 質量%の銀粒子 3 と 1 3 . 2 6 質量%の O D O と 5 . 6 8 質量%の D B D G と 1 . 4 6 質量%の I P T L - A を含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中の A g 濃度を熱減量法で求めたところ、A g 濃度は 7 8 . 9 質量%であった。

[0079] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の方法により評価したところ、1 s t スクラッチは 2 0 μ m 未満、4 t h スクラッチは 1 0 μ m 未満、平均粒径 D_{50} は 5 μ m 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と T i 値を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、粘度は 2 5 $^{\circ}$ C において 5 r p m (1 5 . 7 [1 / S]) で 1 5 (P a $\cdot$ s) であり、T i 値は 3 . 9 であった。

[0080] この接合材を用いて、実施例 1 と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0081] [実施例 1 4]

溶剤 1 としての O D O の添加量を 1 3 . 2 0 g、溶剤 2 としての D B D G の添加量を 3 . 3 0 g とし、希釈溶剤としての O D O および D B D G の添加量をそれぞれ 2 . 0 2 g および 0 . 5 0 g とした以外は、実施例 1 1 と同様の方法により、6 0 . 0 質量%の銀粒子 2 と 2 0 . 0 質量%の銀粒子 3 と 1 4 . 8 3 質量%の O D O と 3 . 7 1 質量%の D B D G と 1 . 4 6 質量%の I P T L - A を含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中の A g 濃度を熱減量法で求めたところ、A g 濃度は 7 9 . 3 質量%であった。

[0082] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の方法により評価したところ、1 s t スクラッチは 2 0 μ m 未満、4 t h スク

ラッチは10 μm 未満、平均粒径 D_{50} は5 μm 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度とTi値を実施例1と同様の方法により求めたところ、粘度は25℃において5 rpm（15.7 [1/S]）で15（Pa・s）であり、Ti値は3.9であった。

[0083] この接合材を用いて、実施例1と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0084] [実施例15]

溶剤1としてのODOの添加量を14.85 g、溶剤2としてのDBDGの添加量を1.65 gとし、希釈溶剤としてのODOおよびDBDGの添加量をそれぞれ1.81 gおよび0.20 gとした以外は、実施例11と同様の方法により、60.3質量%の銀粒子2と20.1質量%の銀粒子3と16.32質量%のODOと1.81質量%のDBDGと1.47質量%のIPTL-Aを含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中のAg濃度を熱減量法で求めたところ、Ag濃度は79.7質量%であった。

[0085] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例1と同様の方法により評価したところ、1stスクラッチは20 μm 未満、4thスクラッチは10 μm 未満、平均粒径 D_{50} は5 μm 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度とTi値を実施例1と同様の方法により求めたところ、粘度は25℃において5 rpm（15.7 [1/S]）で15（Pa・s）であり、Ti値は3.9であった。

[0086] この接合材を用いて、実施例1と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0087] [実施例16]

溶剤2としてDBDGの代わりに1-デカノール（和光純薬工業株式会社

製) 8. 25 g を添加し、希釈溶剤としてODOおよびDBDGの代わりにODO 2. 19 g および1-デカノール 2. 19 g を添加した以外は、実施例11と同様の方法により、58. 9質量%の銀粒子2と19. 6質量%の銀粒子3と10. 03質量%のODOと10. 03質量%の1-デカノールと1. 44質量%のIPTL-Aを含む接合材(銀ペースト)を得た。なお、銀ペースト中のAg濃度を熱減量法で求めたところ、Ag濃度は78. 0質量%であった。

[0088] この接合材(銀ペースト)中に含まれる銀粒子の粒度を実施例1と同様の方法により評価したところ、1stスクラッチは20 μ m未満、4thスクラッチは10 μ m未満、平均粒径 D_{50} は5 μ m未満であった。また、この接合材(銀ペースト)の粘度とTi値を実施例1と同様の方法により求めたところ、粘度は25℃において5 rpm (15. 7 [1/S])で15 (Pa · s)であり、Ti値は4. 3であった。

[0089] この接合材を用いて、実施例1と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0090] [実施例17]

溶剤2としてDBDGの代わりに1-デカノール(和光純薬工業株式会社製) 6. 60 g を添加し、希釈溶剤としてODOおよびDBDGの代わりにODO 2. 30 g および1-デカノール 1. 54 g を添加した以外は、実施例12と同様の方法により、59. 2質量%の銀粒子2と19. 7質量%の銀粒子3と11. 79質量%のODOと7. 86質量%の1-デカノールと1. 45質量%のIPTL-Aを含む接合材(銀ペースト)を得た。なお、銀ペースト中のAg濃度を熱減量法で求めたところ、Ag濃度は78. 4質量%であった。

[0091] この接合材(銀ペースト)中に含まれる銀粒子の粒度を実施例1と同様の方法により評価したところ、1stスクラッチは20 μ m未満、4thスク

ラッチは $10\mu\text{m}$ 未満、平均粒径 D_{50} は $5\mu\text{m}$ 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と Ti 値を実施例1と同様の方法により求めたところ、粘度は 25°C において 5rpm （ $15.7[1/\text{S}]$ ）で $15(\text{Pa}\cdot\text{s})$ であり、 Ti 値は 4.3 であった。

[0092] この接合材を用いて、実施例1と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0093] [実施例18]

溶剤2としてDBDGの代わりに1-デカノール（和光純薬工業株式会社製） 4.95g を添加し、希釈溶剤としてODOおよびDBDGの代わりにODO 2.32g および1-デカノール 0.99g を添加した以外は、実施例13と同様の方法により、 59.5% 質量%の銀粒子2と 19.8% 質量%の銀粒子3と 13.47% 質量%のODOと 5.77% 質量%の1-デカノールと 1.46% 質量%のIPTL-Aを含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中のAg濃度を熱減量法で求めたところ、Ag濃度は 78.8% であった。

[0094] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例1と同様の方法により評価したところ、 1st スクラッチは $20\mu\text{m}$ 未満、 4th スクラッチは $10\mu\text{m}$ 未満、平均粒径 D_{50} は $5\mu\text{m}$ 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と Ti 値を実施例1と同様の方法により求めたところ、粘度は 25°C において 5rpm （ $15.7[1/\text{S}]$ ）で $15(\text{Pa}\cdot\text{s})$ であり、 Ti 値は 4.2 であった。

[0095] この接合材を用いて、実施例1と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0096] [実施例19]

溶剤 2 として D B D G の代わりに 1-デカノール（和光純薬工業株式会社製） 3.30 g を添加し、希釈溶剤として O D O および D B D G の代わりに O D O 2.23 g および 1-デカノール 0.56 g を添加した以外は、実施例 14 と同様の方法により、59.8 質量%の銀粒子 2 と 19.9 質量%の銀粒子 3 と 15.07 質量%の O D O と 3.77 質量%の 1-デカノールと 1.46 質量%の I P T L-A を含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中の A g 濃度を熱減量法で求めたところ、A g 濃度は 79.2 質量%であった。

[0097] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の方法により評価したところ、1 s t スクラッチは 20 μ m 未満、4 t h スクラッチは 10 μ m 未満、平均粒径 D_{50} は 5 μ m 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と T i 値を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、粘度は 25℃において 5 r p m (15.7 [1/S]) で 15 (P a · s) であり、T i 値は 4.2 であった。

[0098] この接合材を用いて、実施例 1 と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0099] [実施例 20]

溶剤 2 として D B D G の代わりに 1-デカノール（和光純薬工業株式会社製） 1.65 g を添加し、希釈溶剤として O D O および D B D G の代わりに O D O 2.05 g および 1-デカノール 0.23 g を添加した以外は、実施例 15 と同様の方法により、60.1 質量%の銀粒子 2 と 20.0 質量%の銀粒子 3 と 16.59 質量%の O D O と 1.84 質量%の 1-デカノールと 1.47 質量%の I P T L-A を含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中の A g 濃度を熱減量法で求めたところ、A g 濃度は 79.6 質量%であった。

[0100] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の

方法により評価したところ、1 s tスクラッチは20 μ m未満、4 t hスクラッチは10 μ m未満、平均粒径 D_{50} は5 μ m未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度とT i 値を実施例1と同様の方法により求めたところ、粘度は25℃において5 r p m（15.7 [1/S]）で15（P a · s）であり、T i 値は4.1であった。

[0101] この接合材を用いて、実施例1と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0102] [実施例21]

溶剤2としてD B D Gの代わりにヘキシルジグリコール（H e D G）（日本乳化剤株式会社製）8.25 gを添加し、希釈溶剤としてO D OおよびD B D Gの代わりにO D O 1.99 gおよびH e D G 1.99 gを添加した以外は、実施例11と同様の方法により、59.1質量%の銀粒子2と19.7質量%の銀粒子3と9.88質量%のO D Oと9.88質量%のH e D Gと1.44質量%のI P T L - Aを含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中のA g 濃度を熱減量法で求めたところ、A g 濃度は78.2質量%であった。

[0103] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例1と同様の方法により評価したところ、1 s tスクラッチは20 μ m未満、4 t hスクラッチは10 μ m未満、平均粒径 D_{50} は5 μ m未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度とT i 値を実施例1と同様の方法により求めたところ、粘度は25℃において5 r p m（15.7 [1/S]）で15（P a · s）であり、T i 値は4.1であった。

[0104] この接合材を用いて、実施例1と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0105] [実施例 2 2]

溶剤 1 としての O D O の添加量を 7. 5 0 g、溶剤 2 としての D B D G の添加量を 7. 5 0 g、添加剤としての I P T L - A の添加量を 3. 0 g とし、希釈溶剤としての O D O および D B D G の添加量をそれぞれ 1. 6 5 g および 1. 6 5 g とした以外は、実施例 1 1 と同様の方法により、5 9. 5 質量%の銀粒子 2 と 1 9. 8 質量%の銀粒子 3 と 8. 9 0 質量%の O D O と 8. 9 0 質量%の D B D G と 2. 9 0 質量%の I P T L - A を含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中の A g 濃度を熱減量法で求めたところ、A g 濃度は 7 8. 3 質量%であった。

[0106] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の方法により評価したところ、1 s t スクラッチは 2 0 μ m 未満、4 t h スクラッチは 1 0 μ m 未満、平均粒径 D_{50} は 5 μ m 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と T i 値を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、粘度は 2 5 $^{\circ}$ C において 5 r p m (1 5. 7 [1 / S]) で 1 5 (P a $\cdot$ s) であり、T i 値は 4. 1 であった。

[0107] この接合材を用いて、実施例 1 と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0108] [実施例 2 3]

溶剤 1 としての O D O の添加量を 8. 0 0 g、溶剤 2 としての D B D G の添加量を 8. 0 0 g、添加剤としての I P T L - A の添加量を 2. 0 g とし、希釈溶剤としての O D O および D B D G の添加量をそれぞれ 1. 9 2 g および 1. 9 2 g とした以外は、実施例 1 1 と同様の方法により、5 9. 2 質量%の銀粒子 2 と 1 9. 7 質量%の銀粒子 3 と 9. 5 9 質量%の O D O と 9. 5 9 質量%の D B D G と 1. 9 2 質量%の I P T L - A を含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中の A g 濃度を熱減量法で求めたところ、A g 濃度は 7 8. 0 質量%であった。

[0109] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の方法により評価したところ、1 s t スクラッチは $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満、4 t h スクラッチは $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満、平均粒径 D_{50} は $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と T_i 値を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、粘度は 25°C において 5 rpm (15.7 [1/S]) で $15\text{ (Pa}\cdot\text{s)}$ であり、 T_i 値は 4.2 であった。

[0110] この接合材を用いて、実施例 1 と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0111] [実施例 2 4]

実施例 9 と同様の方法により（ソルビン酸で被覆された）銀微粒子の凝集体の乾燥粉末を得た後、この銀微粒子の凝集体の乾燥粉末（銀粒子 2） 72.0 g と、ミクロンサイズの銀粒子 AG 2-1 C（DOWA エレクトロニクス社製、平均粒径 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ）（銀粒子 3） 10.0 g とを、実施例 1 の銀微粒子の凝集体の乾燥粉末（銀粒子 1）に代えて使用し、溶剤 1 としての ODO の添加量を 8.25 g 、溶剤 2 としての DBDG の添加量を 8.25 g 、添加剤としての IPTL-A の添加量を 1.5 g とし、希釈溶剤としての ODO および DBDG の添加量をそれぞれ 2.75 g および 2.75 g とし、焼結助剤としてのオキシジ酢酸（ジグリコール酸）を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により、 $68.3\text{ 質量\%}$ の銀粒子 2 と $9.5\text{ 質量\%}$ の銀粒子 3 と $10.40\text{ 質量\%}$ の ODO と $10.40\text{ 質量\%}$ の DBDG と $1.40\text{ 質量\%}$ の IPTL-A を含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中の Ag 濃度を熱減量法で求めたところ、Ag 濃度は $76.5\text{ 質量\%}$ であった。

[0112] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の方法により評価したところ、1 s t スクラッチは $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満、4 t h スクラッチは $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満、平均粒径 D_{50} は $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であった。また、この接

合材（銀ペースト）の粘度と Ti 値を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、粘度は 25°C において 5 rpm (15.7 [1/S]) で $15\text{ (Pa}\cdot\text{s)}$ であり、 Ti 値は 4.4 であった。

[0113] この接合材を用いて、実施例 1 と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0114] [実施例 25]

添加剤としての IPTL-A の代わりに 2-メチルブタン-1, 3, 4-トリオール（イソプレントリオール B (IPTL-B)）（沸点 $278\sim 282^{\circ}\text{C}$ 、粘度 (25°C) $4050\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、表面張力 (25°C) $47.5\pm 1.0\text{ dyne/cm}$ （平均値 47.5 dyne/cm ）） 3.00 g を添加し、希釈溶剤としての ODO および DBDG の添加量をそれぞれ 2.84 g および 0.32 g とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、 $83.4\text{ 質量\%}$ の銀粒子 1 と $12.34\text{ 質量\%}$ の ODO と $1.37\text{ 質量\%}$ の DBDG と $2.92\text{ 質量\%}$ の IPTL-B と $0.01\text{ 質量\%}$ の DGA を含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中の Ag 濃度を熱減量法で求めたところ、Ag 濃度は $82.8\text{ 質量\%}$ であった。

[0115] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の方法により評価したところ、 1st スクラッチは $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満、 4th スクラッチは $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満、平均粒径 D_{50} は $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と Ti 値を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、粘度は 25°C において 5 rpm (15.7 [1/S]) で $15\text{ (Pa}\cdot\text{s)}$ であり、 Ti 値は 3.4 であった。

[0116] この接合材を用いて、実施例 1 と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡は観察されず、予備乾燥膜にクラックや剥離は観察されず、接合体の銀接合層にボイドは観察されなかった。

[0117] [比較例 1]

溶剤 1 としてのODO添加量を17.49gとし、溶剤 2 としてのDBDGを添加せず、希釈溶剤としてODOおよびDBDGの代わりにODO5.67gを添加した以外は、実施例 1 と同様の方法により、81.4 質量%の銀粒子 1 と 15.80 質量%のODOと2.79 質量%のIPTL-Aと0.01 質量%のDGAを含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中のAg濃度を熱減量法で求めたところ、Ag濃度は79.9 質量%であった。

[0118] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の方法により評価したところ、1stスクラッチは20μm未満、4thスクラッチは10μm未満、平均粒径 D_{50} は5μm未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度とTi値を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、粘度は25℃において5rpm（15.7 [1/S]）で15（Pa·s）であり、Ti値は3.3であった。

[0119] この接合材を用いて、実施例 1 と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡が形成され、予備乾燥膜にクラックが生じたが、予備乾燥膜の剥離は観察されなかった。また、接合体の銀接合層には予備乾燥膜のクラックを起点にしたボイドが観察された。

[0120] [比較例 2]

添加剤としてのIPTL-Aの代わりにジオール（IPDL-EtHex）（日本テルペン化学株式会社製、沸点287.8℃、粘度（25℃）90.2mPa·s、表面張力（25℃）30.3dyne/cm）3.0gを添加し、希釈溶剤としてのODOおよびDBDGの添加量をそれぞれ8.36gおよび0.93gとした以外は、実施例 1 と同様の方法により、78.6 質量%の銀粒子 1 と 16.55 質量%のODOと1.84 質量%のDBDGと2.74 質量%のIPDL-EtHexと0.01 質量%のDGAを含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中のAg濃度を熱減量法

で求めたところ、A g 濃度は 77.5 質量%であった。

[0121] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の方法により評価したところ、1 s t スクラッチは 20 μ m 未満、4 t h スクラッチは 10 μ m 未満、平均粒径 D_{50} は 5 μ m 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と T i 値を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、粘度は 25℃において 5 r p m (15.7 [1/S]) で 15 (P a · s) であり、T i 値は 4.5 であった。

[0122] この接合材を用いて、実施例 1 と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡が形成され、予備乾燥膜にクラックや剥離が生じたが、予備乾燥膜の剥離は観察されなかった。また、接合体の銀接合層には予備乾燥膜のクラックを起点にしたボイドが観察された。

[0123] [比較例 3]

添加剤としての I P T L - A の代わりにジオール (I P D L - C 8) (日本テルペン化学株式会社製、沸点 308.1℃、粘度 (25℃) 65 m P a · s、表面張力 (25℃) 30.86 d y n e / c m) 3.0 g を添加し、希釈溶剤としての O D O および D B D G の添加量をそれぞれ 8.13 g および 0.90 g とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、78.9 質量%の銀粒子 1 と 16.28 質量%の O D O と 1.81 質量%の D B D G と 2.75 質量%の I P D L - C 8 と 0.01 質量%の D G A を含む接合材（銀ペースト）を得た。なお、銀ペースト中の A g 濃度を熱減量法で求めたところ、A g 濃度は 77.5 質量%であった。

[0124] この接合材（銀ペースト）中に含まれる銀粒子の粒度を実施例 1 と同様の方法により評価したところ、1 s t スクラッチは 20 μ m 未満、4 t h スクラッチは 10 μ m 未満、平均粒径 D_{50} は 5 μ m 未満であった。また、この接合材（銀ペースト）の粘度と T i 値を実施例 1 と同様の方法により求めたところ、粘度は 25℃において 5 r p m (15.7 [1/S]) で 15 (P a · s) であり、T i 値は 4.5 であった。

[0125] この接合材を用いて、実施例 1 と同様の方法により、塗布膜、予備乾燥膜および接合体を作製して観察したところ、塗布膜に泡が形成され、予備乾燥膜にクラックや剥離が生じた。また、接合体の銀接合層には予備乾燥膜のクラックを起点にしたボイドが観察された。

[0126] [比較例 4]

溶剤 2 として DBDG の代わりにヘキサデカン（和光純薬工業株式会社、沸点 $286.6 \pm 3.0^{\circ}\text{C}$ 、粘度 (25°C) $3\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、表面張力 (25°C) $27.3 \pm 3.0\text{ dyne/cm}$ （平均値 27.3 dyne/cm ）、非極性） 1.10 g を添加し、希釈溶剤として ODO および DBDG を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により、接合材（銀ペースト）の作製を試みたが、希釈溶剤として ODO およびヘキサデカンを添加する前に分離が生じたため、各成分が分散不良で銀ペーストを作製することができなかった。

[0127] これらの実施例および比較例の接合材の製造条件および特性を表 1 ～ 表 2 に示す。

[0128]

[表1]

	銀ペースト中の含有量 (質量%)						
	銀粒子			溶剤		添加剤	焼結助剤
	1	2	3	1	2		
実施例 1	80.8	—	—	14.73	DBDG 1.64	IPTL-A 2.82	DGA 0.01
実施例 2	79.5	—	—	15.06	DBDG 2.66	IPTL-A 2.77	DGA 0.01
実施例 3	79.2	—	—	14.42	DBDG 3.61	IPTL-A 2.76	DGA 0.01
実施例 4	81.0	—	—	12.85	DBDG 1.43	IPTL-A 4.71	DGA 0.01
実施例 5	80.3	—	—	16.46	DBDG 1.83	IPTL-A 1.40	DGA 0.01
実施例 6	80.7	—	—	14.83	HeDG 1.65	IPTL-A 2.81	DGA 0.01
実施例 7	81.2	—	—	14.36	デカノール 1.60	IPTL-A 2.83	DGA 0.01
実施例 8	81.1	—	—	12.85	デカノール 3.21	IPTL-A 2.83	DGA 0.01
実施例 9	59.7	19.9	—	15.85	DBDG 1.76	IPTL-A 2.78	DGA 0.01
実施例 10	58.5	19.5	—	17.34	DBDG 1.93	IPTL-A 2.72	マロン酸 0.01
実施例 11	—	59.2	19.7	9.83	DBDG 9.83	IPTL-A 1.44	—
実施例 12	—	59.4	19.8	11.61	DBDG 7.74	IPTL-A 1.45	—
実施例 13	—	59.7	19.9	13.26	DBDG 5.68	IPTL-A 1.46	—
実施例 14	—	60.0	20.0	14.83	DBDG 3.71	IPTL-A 1.46	—
実施例 15	—	60.3	20.1	16.32	DBDG 1.81	IPTL-A 1.47	—
実施例 16	—	58.9	19.6	10.03	デカノール 10.03	IPTL-A 1.44	—
実施例 17	—	59.2	19.7	11.79	デカノール 7.86	IPTL-A 1.45	—
実施例 18	—	59.5	19.8	13.47	デカノール 5.77	IPTL-A 1.46	—
実施例 19	—	59.8	19.9	15.07	デカノール 3.77	IPTL-A 1.46	—
実施例 20	—	60.1	20.0	16.59	デカノール 1.84	IPTL-A 1.47	—
実施例 21	—	59.1	19.7	9.88	HeDG 9.88	IPTL-A 1.44	—
実施例 22	—	59.5	19.8	8.90	DBDG 8.90	IPTL-A 2.90	—
実施例 23	—	59.2	19.7	9.59	DBDG 9.59	IPTL-A 1.92	—
実施例 24	—	68.3	9.5	10.40	DBDG 10.40	IPTL-A 1.40	—
実施例 25	83.4	—	—	12.34	DBDG 1.37	IPTL-B 2.92	DGA 0.01
比較例 1	81.4	—	—	15.80	—	IPTL-A 2.79	DGA 0.01
比較例 2	78.6	—	—	16.55	DBDG 1.84	IPDL-EtHex 2.74	DGA 0.01
比較例 3	78.9	—	—	16.28	DBDG 1.81	IPDL-C8 2.75	DGA 0.01
比較例 4	86.0	—	—	9.89	ヘキサデカン 1.10	IPTL-A 3.00	DGA 0.01

[0129]

[表2]

	A g 濃度 (質量%)	粒度 (μ m)			粘度 (P a · s)	T i
		1st	4th	D ₅₀		
実施例 1	79.6	<20	<10	<5	15	3.6
実施例 2	78.5	<20	<10	<5	15	3.7
実施例 3	78.3	<20	<10	<5	15	3.8
実施例 4	79.8	<20	<10	<5	15	3.7
実施例 5	79.1	<20	<10	<5	15	3.4
実施例 6	79.5	<20	<10	<5	15	3.5
実施例 7	80.0	<20	<10	<5	15	3.5
実施例 8	79.9	<20	<10	<5	15	3.6
実施例 9	78.2	<20	<10	<5	15	3.7
実施例 10	78.0	<20	<10	<5	15	3.8
実施例 11	78.2	<20	<10	<5	15	3.9
実施例 12	78.5	<20	<10	<5	15	3.9
実施例 13	78.9	<20	<10	<5	15	3.9
実施例 14	79.3	<20	<10	<5	15	3.9
実施例 15	79.7	<20	<10	<5	15	3.9
実施例 16	78.0	<20	<10	<5	15	4.3
実施例 17	78.4	<20	<10	<5	15	4.3
実施例 18	78.8	<20	<10	<5	15	4.2
実施例 19	79.2	<20	<10	<5	15	4.2
実施例 20	79.6	<20	<10	<5	15	4.1
実施例 21	78.2	<20	<10	<5	15	4.1
実施例 22	78.3	<20	<10	<5	15	4.1
実施例 23	78.0	<20	<10	<5	15	4.2
実施例 24	76.5	<20	<10	<5	15	4.4
実施例 25	82.8	<20	<10	<5	15	3.4
比較例 1	79.9	<20	<10	<5	15	3.3
比較例 2	77.5	<20	<10	<5	15	4.5
比較例 3	77.5	<20	<10	<5	15	4.5
比較例 4	—	—	—	—	—	—

請求の範囲

- [請求項1] 銀微粒子と溶剤と添加剤を含む銀ペーストからなる接合材において、溶剤として、ジオールからなる第1の溶剤と、この第1の溶剤より表面張力が低い極性溶媒からなる第2の溶剤とを含み、添加剤がトリオールであることを特徴とする、接合材。
- [請求項2] 前記第1の溶剤がオクタジオールであることを特徴とする、請求項1に記載の接合材。
- [請求項3] 前記第2の溶剤が、ジアルキルグリコールエーテル、エチレングリコール系エーテルおよびモノアルコールからなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする、請求項1に記載の接合材。
- [請求項4] 前記第2の溶剤が、ジブチルジグリコール、ヘキシルジグリコールおよびデカノールからなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする、請求項1に記載の接合材。
- [請求項5] 前記銀微粒子の平均一次粒子径が1～100nmであることを特徴とする、請求項1に記載の接合材。
- [請求項6] 前記接合材中の前記銀微粒子の含有量が60～90質量%であることを特徴とする、請求項1に記載の接合材。
- [請求項7] 前記接合材が平均粒径0.2～10 μ mの銀粒子を含むことを特徴とする、請求項1に記載の接合材。
- [請求項8] 前記接合材中の前記平均粒径0.2～10 μ mの銀粒子の含有量が30質量%以下であり且つ前記銀微粒子の含有量と前記平均粒径0.2～10 μ mの銀粒子の含有量の合計が60～90質量%であることを特徴とする、請求項7に記載の接合材。
- [請求項9] 前記銀微粒子が炭素数8以下の有機化合物で被覆されていることを特徴とする、請求項1に記載の接合材。
- [請求項10] 前記有機化合物がソルビン酸であることを特徴とする、請求項9に記載の接合材。
- [請求項11] 前記接合材中の前記第1の溶剤の含有量が5～20質量%であること

を特徴とする、請求項 1 に記載の接合材。

[請求項12] 前記接合材中の前記第 2 の溶剤の含有量が 0.5 ～ 15 質量%であることを特徴とする、請求項 1 に記載の接合材。

[請求項13] 前記接合材中の前記添加剤の含有量が 0.5 ～ 10 質量%であることを特徴とする、請求項 1 に記載の接合材。

[請求項14] 前記接合材が焼結助剤を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の接合材。

[請求項15] 前記焼結助剤がジグリコール酸またはマロン酸であることを特徴とする、請求項 14 に記載の接合材。

[請求項16] 前記接合材中の前記焼結助剤の含有量が 0.001 ～ 0.1 質量%であることを特徴とする、請求項 14 に記載の接合材。

[請求項17] 請求項 1 に記載の接合材を被接合物間に介在させて加熱することにより、接合材中の銀を焼結させて銀接合層を形成し、この銀接合層により被接合物同士を接合することを特徴とする、接合方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, H01B1/00(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)

H01B1/22, B22F1/00, B22F1/02, B22F9/00, B82Y30/00, B82Y40/00, H01B1/00, H01L21/52, H01L21/60

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-069475 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.),	1, 3, 5-8, 11-13, 17
Y	18 April 2013 (18.04.2013),	9-10, 14-16
A	claims; examples 7 to 10, 13 to 14; paragraph [0022] (Family: none)	2, 4
Y	WO 2013/108408 A1 (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 25 July 2013 (25.07.2013), paragraph [0044] & US 2015/0028085 A1 paragraph [0053] & EP 2805783 A1 & CN 104066534 A & KR 10-2014-0101863 A	9-10

☒ 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
30 June 2017 (30.06.17)

Date of mailing of the international search report
11 July 2017 (11.07.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016265

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/198832 A1 (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 30 December 2015 (30.12.2015), claims 12 to 13 & US 2017/0120395 A1 claims 12 to 13 & EP 3141322 A1 & CN 106457402 A & KR 10-2017-0023072 A	9-10
Y	WO 2014/204013 A1 (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 24 December 2014 (24.12.2014), claims 5 to 7; page 4, lines 5 to 8 & US 2016/0136763 A1 claims 5 to 7; paragraph [0017] & EP 3012048 A1 & CN 105307801 A & KR 10-2016-0022355 A	9-10, 14-16
A	JP 2005-146181 A (Merck Patent GmbH), 09 June 2005 (09.06.2005), examples & US 2007/0148810 A1 claims & WO 2005/050673 A1 & EP 1687831 A1 & KR 10-2006-0119992 A & CN 1883012 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, H01B1/00(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（IPC））

Int.Cl. H01B1/22, B22F1/00, B22F1/02, B22F9/00, B82Y30/00, B82Y40/00, H01B1/00, H01L21/52, H01L21/60

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-069475 A（古河電気工業株式会社） 2013.04.18	1, 3, 5-8, 11-13, 17
Y	特許請求の範囲、実施例 7-10, 13-14、[0022]	9-10, 14-16
A	（ファミリーなし）	2, 4

☑ 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

30.06.2017

国際調査報告の発送日

11.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

牟田 博一

4Z

3343

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/108408 A1 (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2013.07.25 [0044] & US 2015/0028085 A1, [0053] & EP 2805783 A1 & CN 104066534 A & KR 10-2014-0101863 A	9-10
Y	WO 2015/198832 A1 (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2015.12.30 請求項 12-13 & US 2017/0120395 A1, Claims 12-13 & EP 3141322 A1 & CN 106457402 A & KR 10-2017-0023072 A	9-10
Y	WO 2014/204013 A1 (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2014.12.24 請求項 5-7, 第 4 頁第 5-8 行 & US 2016/0136763 A1, Claims 5-7, [0017] & EP 3012048 A1 & CN 105307801 A & KR 10-2016-0022355 A	9-10, 14-16
A	JP 2005-146181 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシ ュレンクテル ハフツング) 2005.06.09 実施例 & US 2007/0148810 A1, Claims & WO 2005/050673 A1 & EP 1687831 A1 & KR 10-2006-0119992 A & CN 1883012 A	1-17