

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年3月5日(05.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/044982 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/52 (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
B22F 7/08 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/030831

(22) 国際出願日: 2019年8月6日(06.08.2019)

(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 2018-163616 2018年8月31日(31.08.2018) JP

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(71) 出願人: 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 菊池 知直 (KIKUCHI, Tomonao); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP).
似内 勇哉 (NITANAI, Yuya); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所 (OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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,

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR COPPER PARTICLES, BONDING PASTE, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND ELECTRICAL AND ELECTRONIC COMPONENTS

(54) 発明の名称: 銅粒子の製造方法、接合用ペーストおよび半導体装置並びに電気・電子部品

(57) Abstract: Provided is a production method for copper particles used in bonding, the method being characterized in that a copper compound (A) is reduced by a reducing compound (C) in the presence of a carboxylic acid-amine salt (B).

(57) 要約: (A) 銅化合物を、(B) カルボン酸アミン塩存在下、(C) 還元性化合物によって還元することを特徴とする接合用銅粒子の製造方法。



WO 2020/044982 A1

明 細 書

発明の名称：

銅粒子の製造方法、接合用ペーストおよび半導体装置並びに電気・電子部品

技術分野

[0001] 本開示は、銅粒子の製造方法、接合用ペーストおよび該接合用ペーストを使用して製造した半導体装置並びに電気・電子部品に関する。

背景技術

[0002] 半導体製品の大容量、高速処理化及び微細配線化に伴い、半導体製品作動中に発生する熱の処理が注目されてきている。特に、半導体製品から熱を逃がす、いわゆるサーマルマネジメントが要求されている。このため半導体製品にヒートスプレッダー、ヒートシンクなどの放熱部材を取り付ける方法などが一般的に採用されている。また、半導体製品に放熱部材を接着する材料自体の熱伝導率はより高いものが望まれてきている。

また、半導体製品の形態によっては、サーマルマネジメントをより効率的なものとするため、半導体素子そのもの又は半導体素子を接着したリードフレームのダイパッド部にヒートスプレッダーを接着する方法、またはダイパッド部をパッケージ表面に露出させることにより放熱板としての機能を持たせる方法（例えば、特許文献1参照）などが採用されている。

[0003] また、さらには半導体素子をサーマルビアなどの放熱機構を有する有機基板などに接着する場合もある。この場合も半導体素子を接着する材料に高熱伝導性が要求される。また、近年の白色発光LEDの高輝度化により、フルカラー液晶画面のバックライト照明、シーリングライト、ダウンライト等の照明装置にも広く用いられるようになってきている。ところで、発光素子の高出力化による高電流投入により、発光素子と基板とを接着する接着剤が熱及び光等で変色したり、電気抵抗値の経時変化が発生したりするおそれがあった。とりわけ発光素子と基板との接合を接着剤の接着力に完全に頼る方法では

、電子部品のはんだ実装時に接合材料がはんだ熔融温度下に接着力を失うことで剥離するおそれがあり、不灯に至る懸念があった。また、白色発光LEDの高性能化は、発光素子チップの発熱量の増大を招くこととなり、これに伴いLEDの構造及びそれに使用する部材にも放熱性の向上が求められている。

[0004] 特に、近年、電力損失の少ない炭化ケイ素（SiC）、窒化ガリウムのようなワイドバンドギャップ半導体を使用するパワー半導体装置の開発が盛んとなり、素子自身の耐熱性が高く、大電流による250℃以上の高温動作が可能となっている。しかし、その特性を発揮するためには、動作発熱を効率的に放熱する必要がある、導電性及び伝熱性に加え、長期高温耐熱性に優れた接合材料が求められている。

[0005] このように半導体装置及び電気・電子部品の各部材の接着に用いられる材料（ダイアタッチペースト及び放熱部材接着用材料等）に高い熱伝導性が要求されている。また、これらの材料は、同時に製品の基板搭載時のリフロー処理に耐える必要もあり、さらには大面積の接着が要求される場合も多く、構成部材間の熱膨張係数の違いによる反りなどの発生率を小さくするための低応力性も併せ持つ必要がある。

[0006] ここで、通常、高熱伝導性を有する接着剤を得るには、銀粉、銅粉などの金属フィラー及び窒化アルミニウム、窒化ボロンなどのセラミック系フィラーなどを充填剤として有機系のバインダーに高い含有率で分散させる必要がある（例えば、特許文献2参照）。

[0007] ところが、昨今、そうした要求に耐えうる接合方法の候補として、バルク体の銀よりも低温の条件下で接合を可能とする、銀ナノ粒子による接合方法が着目されるようになってきた（例えば、特許文献3参照）。

ところで、銀粒子は導電性に優れているが、価格が高いこと及び耐マイグレーション性を考慮して、他の金属への代替が検討されている。そこで、現在、銀粒子と比較して安価で、マイグレーション耐性のある銅粒子に注目が集まっている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2006-086273号公報

特許文献2：特開2005-113059号公報

特許文献3：特開2011-240406号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、銅ナノ粒子による接合は、導電性の発現に、300℃という高温が必要なこと、さらには粒子径が小さく、酸化し易いこと、などから取扱い及び処理に手間がかかる場合がある。さらに、銅粒子の焼結には表面酸化膜の除去の観点から、還元雰囲気での焼結を必要としていた。

[0010] また、特に研究開発が進んでいる配線用銅ナノ粒子は比較的低温焼結が可能であるものの、接合用に使用した場合、接合層内部とフィレット部とに焼結速度および焼結度に差が発生し、信頼性の高い接合体を得ることが難しかった。

[0011] 本開示は、このような実情に鑑みてなされたものであり、接合層内部とフィレット部との焼結速度および焼結度が均一であり、接合特性が良好な銅粒子の製造方法、該製造方法によって得られる銅粒子を含む接合用ペースト並びに該接合用ペーストを使用することで信頼性に優れた半導体装置及び電気・電子部品を提供する。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、下記の開示により該課題を解決できることを見出した。

[0013] すなわち、本願開示は、以下に関する。

[1] (A) 銅化合物を、(B) カルボン酸アミン塩存在下、(C) 還元性化合物によって還元する銅粒子の製造方法。

[2] 前記(B) カルボン酸アミン塩を構成するカルボン酸化合物の熱分解

温度が200℃以下である上記〔1〕に記載の銅粒子の製造方法。

〔3〕さらに、(D)炭素数1～12のカルボン酸を含む上記〔1〕または〔2〕に記載の銅粒子の製造方法。

〔4〕前記(D)炭素数1～12のカルボン酸がモノカルボン酸である上記〔3〕に記載の銅粒子の製造方法。

〔5〕さらに、(E)炭素数1～12のアルキルアミンを含む上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の銅粒子の製造方法。

〔6〕上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の製造方法によって得られる銅粒子を含む接合用ペースト。

〔7〕上記〔6〕に記載の接合用ペーストを用いて接合されてなる半導体装置。

〔8〕上記〔6〕に記載の接合用ペーストを用いて接合されてなる電気・電子部品。

発明の効果

[0014] 本開示によれば、接合層内部とフィレット部との焼結速度および焼結度が均一であり、接合特性が良好な銅粒子の製造方法、該製造方法によって得られる銅粒子を含む接合用ペースト並びに該接合用ペーストを使用することで信頼性に優れた半導体装置及び電気・電子部品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] <銅粒子の製造方法>

本開示の銅粒子の製造方法は、(A)銅化合物を、(B)カルボン酸アミン塩存在下、(C)還元性化合物によって還元する。

[0016] 以下、本開示について、一実施形態を参照しながら詳細に説明する。

[0017] ((A)銅化合物)

本実施形態で用いられる(A)銅化合物は、銅原子を含むものであれば特に限定されるものではない。銅化合物としては、例えば、カルボン酸銅、酸化銅、水酸化銅、窒化銅等が挙げられる。銅化合物は、反応時の均一性の観点からカルボン酸銅であってもよい。これらは単独で用いてもよく、2種以

上を併用してもよい。

[0018] カルボン酸銅としては、ギ酸銅（Ⅰ）、酢酸銅（Ⅰ）、プロピオン酸銅（Ⅰ）、酪酸銅（Ⅰ）、吉草酸銅（Ⅰ）、カプロン酸銅（Ⅰ）、カプリル酸銅（Ⅰ）、カプリン酸銅（Ⅰ）、ギ酸銅（ⅠⅠ）、酢酸銅（ⅠⅠ）、プロピオン酸銅（ⅠⅠ）、酪酸銅（ⅠⅠ）、吉草酸銅（ⅠⅠ）、カプロン酸銅（ⅠⅠ）、カプリル酸銅（ⅠⅠ）、カプリン酸銅（ⅠⅠ）、クエン酸銅（ⅠⅠ）等のカルボン酸銅無水物または水和物が挙げられる。カルボン酸銅は、生産性および入手容易性の観点から酢酸銅（ⅠⅠ）一水和物であってもよい。また、これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0019] また、カルボン酸銅は、市販のものを使用してもよいし、合成によって得られたものを使用してもよい。

[0020] カルボン酸銅の合成は、公知の方法で行うことができ、例えば、水酸化銅（ⅠⅠ）とカルボン酸化合物とを混合・加熱によって得ることができる。

[0021] 酸化銅としては、酸化銅（ⅠⅠ）、酸化銅（Ⅰ）が挙げられ、生産性の観点から酸化銅（Ⅰ）であってもよい。また、水酸化銅としては、水酸化銅（ⅠⅠ）、水酸化銅（Ⅰ）が挙げられる。

これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0022] （（Ｂ）カルボン酸アミン塩）

本実施形態で用いられる（Ｂ）カルボン酸アミン塩を用いた合成方法で得られた銅粒子は、アミン化合物、カルボン酸化合物のみで構成される合成方法で得られる銅粒子と比較して、焼結性が良好となる。該銅粒子を含む接合ペーストは、接合層内部とフィレット部との焼結速度および焼結度を均一化し、接合特性が良好となる。この理由は、正確に判明しているわけではないが、筆者らはカルボン酸アミン塩の構造が、カルボン酸－銅およびアミン化合物－銅の強力な吸着作用を相互に緩和し、銅への吸着力が低下するために、カルボン酸及びアミンが脱離しやすくなるものと推定している。その結果、接合ペースト中の銅粒子は、接合層内部のような閉鎖された空間においても良好な脱離挙動を示すためであると考えている。

- [0023] (B) カルボン酸アミン塩はカルボン酸化合物とアミン化合物とから得ることができる。カルボン酸アミン塩は、市販のものを使用してもよいし、または予め合成によって得られたものを使用してもよい。カルボン酸アミン塩は、銅粒子の製造工程中で反応容器内にカルボン酸化合物とアミン化合物とをそれぞれ別々に投入し、*i n - s i t u*で生成させてもよい。
- [0024] (B) カルボン酸アミン塩は、有機溶媒中でカルボン酸化合物とアミン化合物とを官能基等量で配合し、室温（25℃）乃至は100℃程度の比較的温和な温度条件で混合することで生成する。カルボン酸アミン塩は、生成物を含む上記反応液より、蒸留法または再結晶法などで取り出してもよい。
- [0025] (B) カルボン酸アミン塩を構成するカルボン酸化合物としては、カルボキシ基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、モノカルボン酸、ジカルボン酸、芳香族カルボン酸、ヒドロキシ酸などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記カルボン酸化合物は、接合層内部とフィレット部との焼結速度の差を小さくする観点から、モノカルボン酸、ジカルボン酸であってもよい。
- [0026] (B) カルボン酸アミン塩を構成するカルボン酸化合物は、接合層内部とフィレット部との焼結速度の差を小さくする観点から、熱分解温度が200℃以下であってもよく、190℃以下であってもよく、180℃以下であってもよい。
- [0027] (B) カルボン酸アミン塩を構成するカルボン酸化合物のうち、熱分解温度より低温領域に沸点を有する化合物に関しては、沸点が280℃以下であってもよく、260℃以下であってもよく、240℃以下であってもよい。カルボン酸化合物の沸点がこの範囲にあると接合層内部とフィレット部との焼結速度の差が小さくなる。
- [0028] (B) カルボン酸アミン塩を構成するカルボン酸化合物のうち、モノカルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、オクチル酸、ノナン酸、カプリン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2

種以上を併用してもよい。上記モノカルボン酸は、接合層内部とフィレット部との焼結速度の差を小さくする観点から、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、オクチル酸、ノナン酸、カプリン酸であってもよく、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ノナン酸、オクチル酸であってもよい。

[0029] (B) カルボン酸アミン塩を構成するカルボン酸化合物のうち、ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ジグリコール酸などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記ジカルボン酸は、接合層内部とフィレット部との焼結速度の差を小さくする観点から、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ジグリコール酸であってもよく、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、ジグリコール酸であってもよい。

[0030] (B) カルボン酸アミン塩を構成するカルボン酸化合物のうち、芳香族カルボン酸としては、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、没食子酸などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記芳香族カルボン酸は、接合層内部とフィレット部との焼結速度の差を小さくする観点から、安息香酸であってもよい。

[0031] (B) カルボン酸アミン塩を構成するカルボン酸化合物のうち、ヒドロキシ酸としては、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、リンゴ酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、酒石酸、クエン酸、イソクエン酸などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記ヒドロキシ酸は、接合層内部とフィレット部との焼結速度の差を小さくする観点から、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸であってもよい。

[0032] (B) カルボン酸アミン塩を構成するアミン化合物としては、カルボキシ基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、アルキルモノアミン、アルキルジアミン、アルカノールアミンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記アミン化合物は、焼結性の

観点から、アルキルモノアミン、アルカノールアミンであってもよい。

[0033] (B) カルボン酸アミン塩を構成するアミン化合物のうち、アルキルモノアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記アルキルモノアミンは、焼結性の観点から、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミンであってもよい。

[0034] (B) カルボン酸アミン塩を構成するアミン化合物のうち、アルキルジアミンとしては、1, 1-メタンジアミン、1, 2-エタンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 8-オクタンジアミンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記アルキルジアミンは、焼結性の観点から、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミンであってもよい。

[0035] (B) カルボン酸アミン塩を構成するアミン化合物のうち、アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノブタノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオールなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記アルカノールアミンは、焼結性の観点から、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノブタノールアミン、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノールであってもよい。

[0036] (B) カルボン酸アミン塩の沸点は、70℃以上280℃以下であってもよく、100℃以上260℃以下であってもよく、120℃以上240℃以下であってもよい。

(B) カルボン酸アミン塩の沸点が上記範囲にあれば得られた銅粒子は良好な焼結性を示す。(B) カルボン酸アミン塩の沸点が70℃以上であれば、カルボン酸アミン塩は加熱工程での揮発を制御できる。カルボン酸アミン塩

の沸点が280℃以下であれば、カルボン酸アミン塩は銅粒子の焼結時に系外に除去され易くなるため、低温焼結性が発現する。

さらに、(B)カルボン酸アミン塩の沸点は、加熱工程における加熱温度以上であってもよく、使用時における焼結温度以下であってもよい。

[0037] ((C)還元性化合物)

本実施形態で用いられる(C)還元性化合物は、(A)銅化合物を還元し、金属銅を遊離させる還元力を有するものであれば、特に限定されない。さらに、(C)還元性化合物は、その沸点が70℃以上であってもよく、加熱工程における加熱温度以上であってもよい。さらに、(C)還元性化合物は、炭素、水素及び酸素から構成される後述する有機溶剤に溶解する化合物であってもよい。

[0038] このような(C)還元性化合物としては、典型的には、ヒドラジン誘導体が挙げられる。ヒドラジン誘導体としては、例えば、ヒドラジンー水和物、メチルヒドラジン、エチルヒドラジン、n-プロピルヒドラジン、i-プロピルヒドラジン、n-ブチルヒドラジン、i-ブチルヒドラジン、sec-ブチルヒドラジン、t-ブチルヒドラジン、n-ペンチルヒドラジン、i-ペンチルヒドラジン、neo-ペンチルヒドラジン、t-ペンチルヒドラジン、n-ヘキシルヒドラジン、i-ヘキシルヒドラジン、n-ヘプチルヒドラジン、n-オクチルヒドラジン、n-ノニルヒドラジン、n-デシルヒドラジン、n-ウンデシルヒドラジン、n-ドデシルヒドラジン、シクロヘキシルヒドラジン、フェニルヒドラジン、4-メチルフェニルヒドラジン、ベンジルヒドラジン、2-フェニルエチルヒドラジン、2-ヒドラジノエタノール、アセトヒドラジン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0039] ((D)炭素数1～12のカルボン酸)

本実施形態の銅粒子の製造は、さらに(D)炭素数1～12のカルボン酸を含んでもよい。(D)炭素数1～12のカルボン酸は、得られる銅粒子の粒子径を制御するために使用される。カルボン酸はカルボキシル基を有する

ものであれば特に限定されない。例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、オクチル酸、ノナン酸、カプリン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸等のモノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ジグリコール酸等のジカルボン酸；安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、没食子酸等の芳香族カルボン酸；グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、リンゴ酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、酒石酸、クエン酸、イソクエン酸等のヒドロキシ酸などが挙げられる。（D）炭素数1～12のカルボン酸は、接合層内部とフィレット部との焼結速度の差を小さくする観点から、炭素数1～12のモノカルボン酸であってもよい。また、粒径制御の容易性の観点から、（D）炭素数1～12のカルボン酸は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、オクチル酸、ノナン酸、カプリン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ジグリコール酸であってもよく、焼結性の観点から、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、オクチル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸であってもよく、カプロン酸、カプリル酸、オクチル酸、シュウ酸、マロン酸であってもよい。

[0040] （（E）炭素数1～12のアルキルアミン）

本実施形態の銅粒子の製造方法は、さらに（E）炭素数1～12のアルキルアミンを含んでもよい。

（E）炭素数1～12のアルキルアミンは、得られる銅粒子の粒子径を制御するために使用される。アルキルアミンはアミノ基を有するものであれば特に限定されない。例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、1，1－メタンジアミン、1，2－エタンジアミン、1，3－プロパンジアミン、1，4－ブタンジアミン、1，6－ヘキサンジアミン、1

、 8-オクタンジアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノブタノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール等が挙げられる。粒径制御の容易性の観点から、上記アルキルアミンは、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノブタノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオールであってもよく、焼結性の観点から、ヘキシルアミン、オクチルアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノブタノールアミン、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノールであってもよい。

[0041] (有機溶剤)

本実施形態の銅粒子の製造方法は、上記(A)銅化合物と、(B)カルボン酸アミン塩と、(C)還元性化合物と、を有機溶剤中で混合してもよい。

有機溶剤は、上述の各原料を混合して得られる混合物から生成する錯体等の性質を阻害しない反応溶媒として用いることができるものであれば、特に限定されずに使用できる。有機溶剤は、上記(C)還元性化合物に対して相溶性を示すアルコールであってもよい。

[0042] また、(C)還元性化合物による銅イオンの還元反応は発熱反応である。したがって、有機溶剤は還元反応中に揮発しない有機溶剤であってもよい。有機溶剤の揮発を制御できると、銅化合物-アミン錯体の分解による銅イオンの生成及び生成した銅イオンの還元による金属銅の析出を制御できることから、生成した銅粒子の粒径が安定する。このため、有機溶剤はその沸点が70℃以上であってもよい。さらに、有機溶剤は炭素、水素及び酸素から構成されていてもよい。

[0043] 有機溶剤として用いられる上記アルコールとしては、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ブチルセロソルブなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0044] 上記説明した(A)銅化合物、(B)カルボン酸アミン塩、(C)還元性化合物、さらに必要に応じて添加される(D)炭素数1~12のカルボン酸、(E)炭素数1~12のアルキルアミン、及び有機溶剤を用いて、以下のように銅粒子を製造することができる。

[0045] (混合物の形成)

本実施形態の銅粒子の製造方法は、まず、反応容器中に有機溶剤を収容し、該有機溶剤中において、(A)銅化合物、(B)カルボン酸アミン塩、(C)還元性化合物、さらに必要に応じて添加される(D)炭素数1~12のカルボン酸、(E)炭素数1~12のアルキルアミンを混合する。これらの化合物の混合の順番は特に限定されず、上記化合物をどのような順番で混合しても構わない。

[0046] なお、(A)銅化合物と(B)カルボン酸アミン塩との錯体を効率的に形成させる場合は、先に(A)銅化合物と(B)カルボン酸アミン塩とを混合して、0~110℃で5~30分程度混合しておき、さらに、(C)還元性化合物、(D)炭素数1~12のカルボン酸、(E)炭素数1~12のアルキルアミンを添加、混合してもよい。

[0047] 上記混合にあたって、(A)銅化合物、(B)カルボン酸アミン塩、(C)還元性化合物の使用量は、(A)銅化合物1molに対し、(B)カルボン酸アミン塩0.1~10mol、(C)還元性化合物0.5~5molであってもよく、(B)カルボン酸アミン塩1~5mol、(C)還元性化合物0.5~3molであってもよい。

また、(D)炭素数1～12のカルボン酸の使用量は、(A)銅化合物1 molに対し、0.5～5 molであってもよく、0.5～3 molであってもよい。(E)炭素数1～12のアルキルアミンの使用量は、(A)銅化合物1 molに対し、0.5～5 molであってもよく、0.5～3 molであってもよい。

有機溶剤は上記各成分が十分に反応を行うことができる量であればよく、例えば、50～2000 mL程度用いるようにすればよい。

[0048] (混合物の加熱)

次に、本実施形態の銅粒子の製造方法は、上記で混合して得られた混合物を十分に加熱して(A)銅化合物の還元反応を進行させる。この加熱により、未反応の(A)銅化合物をなくすことができ、良好に金属銅を析出、成長させ、銅粒子を形成することができる。

[0049] このとき、(B)カルボン酸アミン塩は、銅粒子の表面に付着し、成長を制御することで粒子が粗大化するのを防ぐ作用を有している。

[0050] 上記混合物の加熱における加熱温度は、(A)銅化合物が熱分解及び還元され、銅粒子が生成できる温度であり、例えば、70～150℃であってもよく、80～120℃であってもよい。さらに、加熱温度は上記(A)～(E)成分及び有機溶剤の沸点よりも低くてもよい。加熱温度が上記範囲にあると、銅粒子を効率的に生成できるとともに、(B)カルボン酸アミン塩の他にカルボン酸および／またはアルキルアミンを併用する場合にはこれらの揮発が制御される。

[0051] 加熱温度を70℃以上にすることで、銅化合物の熱分解が進行する。加熱温度を150℃以下にすることで、アミン化合物の揮発が制御されることから、系中の均一性が保たれる。

[0052] ここで析出した固形物は、遠心分離等により過剰な(B)カルボン酸アミン塩と分離した後、有機溶剤で洗浄し、減圧乾燥すればよい。このような操作によって、銅粒子を得ることができる。

[0053] (銅粒子の形状、サイズ)

本実施形態の銅粒子の製造方法により得られる銅粒子は、（Ａ）銅化合物が（Ｂ）カルボン酸アミン塩中で（Ｃ）還元性化合物により還元され、溶出した銅原子が凝集し、核形成、核成長し、（Ｂ）カルボン酸アミン塩で被覆された銅粒子が形成されると推察される。したがって、使用する（Ａ）銅化合物、（Ｂ）カルボン酸アミン塩、（Ｃ）還元性化合物の種類、反応温度を適宜選択することによって、銅原子の供給速度、あるいは（Ｂ）カルボン酸アミン塩による吸着能を変化させ、任意の形状及びサイズの銅粒子を得ることができる。

[0054] 本実施形態の銅粒子の製造方法により得られる銅粒子は、 300°C 未満の低温焼成が可能である。この銅粒子を用いた接合用ペーストは、接合層内部とフィレット部との焼結速度および焼結度に差がなく、接合信頼性の高い接合層を得ることができる。

[0055] 上記銅粒子の平均粒子径は、接合層の緻密性の観点から、 $1\sim1000\text{ nm}$ であってもよく、 $20\sim800\text{ nm}$ であってもよく、 $30\sim500\text{ nm}$ であってもよい。

なお、上記銅粒子の平均粒子径は、走査電子顕微鏡（例えば、日本電子（株）製、商品名：JSM-7600F；SEM）の観察画像に基づく任意に選択した10個の銅粒子（ $n=10$ ）の平均値として算出する。なお、平均値は算術平均値であり、その算出にあたっては10個以上の銅粒子を用いてもよい。

[0056] <接合用ペースト>

本実施形態の接合用ペーストは、上述の銅粒子の製造方法によって得られる銅粒子を含む。したがって、本実施形態の接合用ペーストは、無加圧での接合が可能であり接着性に優れている。また、接合層内部とフィレット部との焼結速度および焼結度が均一であり、接合特性が良好な硬化物を得ることができる。このため、本実施形態の接合用ペーストは、素子接着用ダイアタッチペースト又は放熱部材接着用材料として使用できる。

[0057] 本実施形態の接合用ペーストは、2つ以上の異なる平均粒子径の銅粒子を

併用してもよい。例えば、第一の銅粒子の平均粒子径に対して、該第一の銅粒子よりも大きい平均粒子径を有する第二の銅粒子の平均粒子径は2～10倍程度であってもよい。また、第一の銅粒子の配合量に対して、第二の銅粒子の配合量は1.5～10倍程度であってもよい。

[0058] 本実施形態の接合用ペーストは上述の銅粒子以外に、上述の銅粒子よりも粒径の大きい大粒径銅粒子、熱硬化性樹脂、有機溶剤、その他添加剤を含んでもよい。これにより、銅粒子の焼結収縮の影響を緩和し、さらに信頼性の高い接合層を形成することが可能となる。

[0059] (大粒径銅粒子)

大粒径銅粒子は、平均粒子径が1 μm よりも大きく30 μm 以下であってもよく、2～20 μm であってもよい。また、形状は特に限定されず、球状、プレート型、フレーク状、鱗片状、樹枝状、ロッド状、ワイヤ状等が使用できる。

なお、上記大粒径銅粒子の平均粒子径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置等を用いて測定することができる。

[0060] 上記大粒径銅粒子は、滑材、防錆剤で処理されているものを使用してもよい。このような処理として典型的なものは、カルボン酸化合物による処理である。カルボン酸化合物は、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、オクチル酸、ノナン酸、カプリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ジグリコール酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、没食子酸、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、リンゴ酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、酒石酸、クエン酸、イソクエン酸などが挙げられる。カルボン酸化合物は、銅粒子との焼結性の観点から、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、オクチル酸、ノナン酸、カプリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステア

リン酸、イソステアリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸であってもよい。また、カルボン酸化合物は、銅粒子の分散性および耐酸化性の観点から、カプロン酸、カプリル酸、オクチル酸、ノナン酸、カプリン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸であってもよい。

[0061] (熱硬化性樹脂)

熱硬化性樹脂は、一般に接着剤用途として使用される熱硬化性樹脂であれば特に限定されずに使用できる。熱硬化性樹脂は、液状樹脂であってもよく、室温（25℃）で液状である樹脂であってもよい。上記熱硬化性樹脂としては、例えば、シアネート樹脂、エポキシ樹脂、ラジカル重合性のアクリル樹脂、マレイミド樹脂などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本実施形態の接合用ペーストが熱硬化性樹脂を含むことで、適度な粘度を有する接着材料（ペースト）とすることができる。また、本実施形態の接合用ペーストが熱硬化性樹脂を含むと、その硬化時の反応熱によって接合用ペーストの温度が上昇し、銅粒子の焼結性を促進させる。

[0062] シアネート樹脂は、分子内に－N C O基を有する化合物であり、加熱により－N C O基が反応することで３次元的網目構造を形成し、硬化する樹脂である。シアネート樹脂は、１，３－ジシアナトベンゼン、１，４－ジシアナトベンゼン、１，３，５－トリシアナトベンゼン、１，３－ジシアナトナフタレン、１，４－ジシアナトナフタレン、１，６－ジシアナトナフタレン、１，８－ジシアナトナフタレン、２，６－ジシアナトナフタレン、２，７－ジシアナトナフタレン、１，３，６－トリシアナトナフタレン、４，４’－ジシアナトビフェニル、ビス（４－シアナトフェニル）メタン、ビス（３，５－ジメチル－４－シアナトフェニル）メタン、２，２－ビス（４－シアナトフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジブromo－４－シアナトフェニル）プロパン、ビス（４－シアナトフェニル）エーテル、ビス（４－シアナトフェニル）チオエーテル、ビス（４－シアナトフェニル）スルホン、トリス（４－シアナトフェニル）ホスファイト、トリス（４－シアナトフェ

ニル) ホスフェート、及びノボラック樹脂とハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネート類などが挙げられる。また、シアネート樹脂は、これらの多官能シアネート樹脂のシアネート基を三量化することによって形成されるトリアジン環を有するプレポリマーも使用できる。該プレポリマーは、上記の多官能シアネート樹脂モノマーを、例えば、鉱酸、ルイス酸などの酸、ナトリウムアルコラート、第三級アミン類などの塩基、炭酸ナトリウムなどの塩類、を触媒として重合させることにより得られる。

[0063] シアネート樹脂の硬化促進剤としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、アセチルアセトン鉄などの有機金属錯体、塩化アルミニウム、塩化錫、塩化亜鉛などの金属塩、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミンなどのアミン類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの硬化促進剤は1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0064] エポキシ樹脂は、グリシジル基を分子内に1つ以上有する化合物であり、加熱によりグリシジル基が反応することで3次元網目構造を形成し、硬化する樹脂である。グリシジル基は1分子に2つ以上含まれていてもよい。これはグリシジル基が1つの化合物のみでは反応させても十分な硬化物特性を示すことができないからである。グリシジル基を1分子に2つ以上含む化合物は、2つ以上の水酸基を有する化合物をエポキシ化して得ることができる。このような化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールなどのビスフェノール化合物又はこれらの誘導体、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールF、水素添加ビスフェノール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジエタノールなどの脂環構造を有するジオール又はこれらの誘導体、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオールなどの脂肪族ジオール又はこれらの誘導体などをエポキシ化した2官能のもの、トリヒドロキシフェニルメタン骨格、アミノフェノール骨格を有する化合物などをエポキシ化した3官能のもの、フェノールノボラック樹脂、クレゾ

ールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂などをエポキシ化した多官能のものなどが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。また、上記エポキシ樹脂は、接合用ペーストとして室温（25℃）でペースト状とするため、単独で又は混合物として室温（25℃）で液状のものでもよい。通常行われるように反応性希釈剤を使用することも可能である。反応性希釈剤としては、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテルなどの1官能の芳香族グリシジルエーテル類、脂肪族グリシジルエーテル類などが挙げられる。

[0065] このとき、エポキシ樹脂を硬化させるために硬化剤を使用するが、エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、ジシアンジアミド、ジヒドラジド化合物、酸無水物、フェノール樹脂などが挙げられる。ジヒドラジド化合物としては、アジピン酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、p-オキシ安息香酸ジヒドラジドなどのカルボン酸ジヒドラジドなどが挙げられ、酸無水物としては、フタル酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水マレイン酸とポリブタジエンの反応物、無水マレイン酸とスチレンの共重合体などが挙げられる。

[0066] さらに、硬化を促進するために硬化促進剤を配合でき、エポキシ樹脂の硬化促進剤としては、イミダゾール類、トリフェニルホスフィン又はテトラフェニルホスフィン及びそれらの塩類、ジアザビスクロウンデセンなどのアミン系化合物及びその塩類などが挙げられる。硬化促進剤は、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-C₁₁H₂₃-イミダゾール、2-メチルイミダゾールと2,4-ジアミノ-6-ビニルトリアジンとの付加物などのイミダゾール化合物を用いてもよい。硬化促進剤の融点が180℃以上のイミダゾール化合物であっ

てもよい。

[0067] ラジカル重合性のアクリル樹脂とは、分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物であり、（メタ）アクリロイル基が反応することで3次元的網目構造を形成し、硬化する樹脂である。（メタ）アクリロイル基は分子内に1つ以上含まれていてもよい。

[0068] ここで、アクリル樹脂としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1, 2-シクロヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 3-シクロヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 2-シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート、1, 3-シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート、1, 2-シクロヘキサジエタノールモノ（メタ）アクリレート、1, 3-シクロヘキサジエタノールモノ（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサジエタノールモノ（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレートなどの水酸基を有する（メタ）アクリレート及びこれら水酸基を有する（メタ）アクリレートとジカルボン酸又はその誘導体とを反応させて得られるカルボキシル基を有する（メタ）アクリレートなどが挙げられる。ここで使用可能なジカルボン酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン

酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びこれらの誘導体等が挙げられる。

[0069] また、アクリル樹脂としては、分子量が100～10000のポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ（メタ）アクリレートで（メタ）アクリル基を有する化合物、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリルアミド、等であってもよい。

[0070] マレイミド樹脂は、1分子内にマレイミド基を1つ以上含む化合物であり、加熱によりマレイミド基が反応することで3次元網目構造を形成し、硬化する樹脂である。例えば、N，N'－（4，4'－ジフェニルメタン）ビスマレイミド、ビス（3－エチル－5－メチル－4－マレイミドフェニル）メタン、2，2－ビス〔4－（4－マレイミドフェノキシ）フェニル〕プロパンなどのビスマレイミド樹脂が挙げられる。マレイミド樹脂は、ダイマー酸ジアミンと無水マレイン酸の反応により得られる化合物、マレイミド酢酸、マレイミドカプロン酸といったマレイミド化アミノ酸とポリオールとの反応により得られる化合物であってもよい。マレイミド化アミノ酸は、無水マレイン酸とアミノ酢酸又はアミノカプロン酸とを反応させることで得られる。ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ（メタ）アクリレートポリオールであってもよく、芳香族環を含まないものであってもよい。

[0071] ここで、熱硬化性樹脂を配合する場合は、上記銅粒子および大粒径銅粒子の総量を100質量部としたとき、1～20質量部となるように配合される。熱硬化性樹脂が1質量部以上であると熱硬化性樹脂による接着性を十分に得ることができ、熱硬化性樹脂が20質量部以下であると銅成分の割合が低下するのを制御し、高熱伝導性を十分に確保することができ、熱放散性を向上させることができる。また、有機成分が多くなり過ぎず、光及び熱による劣化を抑え、その結果、発光装置の寿命を高めることができる。このような配合範囲とすることで、熱硬化性樹脂の接着性能を利用して、銅粒子及び／又は大粒径銅粒子相互の接触を低減し、かつ、接着層全体の機械的強度を保

持することが容易にできる。

[0072] (有機溶剤)

有機溶剤は、還元剤として機能する溶剤であれば公知の溶剤を用いることができる。

上記有機溶剤としては、アルコールであってもよく、例えば、脂肪族多価アルコールを挙げることができる。脂肪族多価アルコールとしては、例えば、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、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、ポリエチレングリコールなどのグリコール類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0073] アルコールは、ペースト硬化（焼結）時の熱処理によって高温となり、還元力を増大させる。さらに、銅粒子中に一部存在している酸化銅及び金属基板上の酸化金属（例えば、酸化銅）がアルコールによって還元され、純粋な金属となる。その結果、接合用ペーストは、より緻密で導電性が高く、基板との密着性の高い硬化膜を形成する。また、半導体素子と金属基板に挟まれていることで、ペースト硬化時の熱処理中（沸点以上のペースト硬化温度）にアルコールが一部還流状態となり、より効率的に酸化金属が還元される。

[0074] 有機溶剤の沸点は、具体的には、100～300℃であってもよく、150～290℃であってもよい。沸点が100℃以上であると、常温であっても揮発性が高くなり過ぎず、分散媒の揮発による還元能力の低下を制御することができ、安定した接着強度を得ることができる。また、沸点が300℃以下であると、硬化膜（導電膜）の焼結が生じやすく、緻密性に優れた膜を形成することができる。また、有機溶剤が揮発せず膜中に残存するのを制御することができる。

[0075] 有機溶剤を配合する場合、その配合量は、上記銅粒子および大粒径銅粒子の総量を100質量部としたとき、7～20質量部であってもよい。7質量部以上であると粘度が高くなり過ぎず、作業性を向上させることができ、20質量部以下であると粘度低下が制御され、ペースト中の銅の沈下を制御し

、信頼性を高めることができる。

[0076] 本実施形態の接合用ペーストには、以上の各成分の他、この種の組成物に一般に配合される、硬化促進剤、ゴム、シリコン等の低応力化剤、カップリング剤、消泡剤、界面活性剤、着色剤（顔料、染料）、各種重合禁止剤、酸化防止剤、溶剤、その他の各種添加剤を、必要に応じて配合することができる。これらの各添加剤はいずれも1種を使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

[0077] 本実施形態の接合用ペーストは、上述した銅粒子、及び必要に応じて配合される大粒径銅粒子、熱硬化性樹脂、有機溶剤、カップリング剤等の添加剤等を十分に混合した後、さらにディスパース、ニーダー、3本ロールミル等により混練処理を行い、次いで、脱泡することにより、調製することができる。

[0078] 本実施形態の接合用ペーストの粘度は、例えば、 $20 \sim 300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であってもよく、 $40 \sim 200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であってもよい。

また、本実施形態の接合用ペーストの接合強度は、 25 MPa 以上であってもよく、 30 MPa 以上であってもよい。

なお、上記粘度及び接合強度は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0079] このようにして得られる本実施形態の接合用ペーストは、高熱伝導性、熱放散性に優れる。そのため、素子または放熱部材の基板等への接合材料として使用すると、装置内部の熱の外部への放散性が改善され、製品特性を安定させることができる。

[0080] <半導体装置および電気・電子部品>

本実施形態の半導体装置および電気・電子部品は、上述の接合用ペーストを用いて接合されてなることから、信頼性に優れる。

[0081] 本実施形態の半導体装置は、上述の接合用ペーストを用いて、半導体素子を素子支持部材となる基板上に接着してなるものである。すなわち、ここで接合用ペーストはダイアタッチペーストとして使用され、このペーストを介

して半導体素子と基板とが接着し、固定される。

[0082] ここで、半導体素子は、公知の半導体素子であればよく、例えば、トランジスタ、ダイオード等が挙げられる。さらに、この半導体素子としては、LED等の発光素子が挙げられる。また、発光素子の種類は特に制限されるものではなく、例えば、MOBVC法等によって基板上にInN、AlN、GaN、InGaN、AlGaN、InGaAlN等の窒化物半導体を発光層として形成させたものも挙げられる。

また、素子支持部材としては、銅、銅メッキ銅、PPF（プリプレーティンググリードフレーム）、ガラスエポキシ、セラミックス等の材料で形成された支持部材が挙げられる。

[0083] 本実施形態の接合用ペーストは、金属メッキ処理されていない基材をも接合できる。このようにして得られた半導体装置は、実装後の温度サイクルに対する接続信頼性が従来品に比べて向上したものとなる。また、電気抵抗値が十分小さく経時変化が少ないため、長時間の駆動でも出力の経時的減少が少なく長寿命であるという利点がある。

[0084] また、本実施形態の電気・電子部品は、上記接合用ペーストを用いて、発熱部材に放熱部材を接着してなるものである。すなわち、ここで接合用ペーストは放熱部材接着用材料として使用され、該接合用ペーストを介して放熱部材と発熱部材とが接着し、固定される。

[0085] 発熱部材としては、上記半導体素子又は該半導体素子を有する部材でもよいし、それ以外の発熱部材でもよい。半導体素子以外の発熱部材としては、光ピックアップ、パワートランジスタ等が挙げられる。また、放熱部材としては、ヒートシンク、ヒートスプレッダー等が挙げられる。

[0086] このように、発熱部材に上記接合用ペーストを用いて放熱部材を接着することで、発熱部材で発生した熱を放熱部材から効率良く外部へ放出することが可能となり、発熱部材の温度上昇を抑えることができる。なお、発熱部材と放熱部材とは、接合用ペーストを介して直接接着してもよいし、他の熱伝導率の高い部材を間に挟んで間接的に接着してもよい。

実施例

[0087] 次に実施例により、本開示を具体的に説明するが、本開示は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0088] (カルボン酸アミン塩の調製)

[調製例 1]

ノナン酸（東京化成工業（株）製、商品名：ノナン酸）40 mmol と、ヘキシルアミン（東京化成工業（株）製、商品名：ヘキシルアミン）40 mmol を、50 mL のサンプルビンに入れ、アルミブロック式加熱攪拌機中、攪拌・混合すると、60℃まで発熱した。続けて60℃で15分間攪拌・混合し、室温（25℃）まで冷却することで、ノナン酸ヘキシルアミン塩（収量10.3 g、収率99.2%）を得た。

[0089] [調製例 2]

コハク酸（東京化成工業（株）製、商品名：コハク酸）20 mmol と、DL-1-アミノ-2-プロパノール（東京化成工業（株）製、商品名：DL-1-アミノ-2-プロパノール）40 mmol を、50 mL のサンプルビンに入れ、アルミブロック式加熱攪拌機中、攪拌・混合すると、70℃まで発熱した。続けて70℃で15分間攪拌・混合し、室温（25℃）まで冷却することで、コハク酸アミノプロパノール塩（収量5.0 g、収率99.9%）を得た。

[0090] (銅粒子の製造)

[合成例 1]

(A) 銅化合物として酢酸銅(II)一水和物（東京化成工業（株）製、商品名：酢酸銅(II)一水和物）20 mmol と、(B) カルボン酸アミン塩として調製例1で得たノナン酸ヘキシルアミン塩40 mmol と、有機溶剤としてブチルセロソルブ（東京化成工業（株）製）3 mL とを50 mL のサンプルビンに入れ、アルミブロック式加熱攪拌機中、90℃で5分間混合し、銅前駆体溶液とした。該銅前駆体溶液を室温（25℃）まで冷却した後、1-プロパノール3 mL に、(C) 還元性化合物としてヒドラジーン水

和物（富士フイルム和光純薬（株）製、商品名：ヒドラジナー水和物）20 mmolを溶解させた溶液を、サンプルビンの銅前駆体溶液に加え、5分間攪拌した。

[0091] 再び90℃のアルミブロック式加熱攪拌機で2時間加熱攪拌した。5分後エタノール（関東化学（株）製、特級）2 mLを加え、遠心分離（4000 rpm（1分間））により、固体物を得た。その遠心分離した固体物を減圧乾燥し、銅光沢をもつ粉体状の銅粒子1（平均粒子径50 nm、収量0.31 g、収率97.8%）を得た。

[0092] [合成例2]

酢酸銅（ⅠⅠ）一水和物を亜酸化銅（古河ケミカルズ（株）製、商品名：FRC-10A）に、ノナン酸ヘキシルアミン塩を調製例2で得たコハク酸アミノプロパノール塩に代えた以外は合成例1と同様に合成を行い、銅光沢をもつ粉体状の銅粒子2（平均粒子径300 nm、収量0.2 g、収率97.6%）を得た。

[0093] [合成例3]

（A）銅化合物として酢酸銅（ⅠⅠ）一水和物（東京化成工業（株）製、商品名：酢酸銅（ⅠⅠ）一水和物）20 mmolと、（B）カルボン酸アミン塩として調製例1で得たノナン酸ヘキシルアミン塩40 mmolと、有機溶剤としてブチルセロソルブ（東京化成工業（株）製）3 mLとを50 mLのサンプルビンに入れ、アルミブロック式加熱攪拌機中、90℃で5分間混合し、その後、（D）炭素数1～12のカルボン酸としてカプロン酸（東京化成工業（株）製、商品名：ヘキサン酸）20 mmolを加え、さらに90℃で5分混合し、銅前駆体溶液とした。該銅前駆体溶液を室温（25℃）まで冷却した後、1-プロパノール3 mLに、（C）還元性化合物としてヒドラジナー水和物（富士フイルム和光純薬（株）製、商品名：ヒドラジナー水和物）20 mmolを溶解させた溶液を、サンプルビンの銅前駆体溶液に加え、5分間攪拌した。

[0094] 再び90℃のアルミブロック式加熱攪拌機で2時間加熱攪拌した。5分後

エタノール（関東化学（株）製、特級）2 mLを加え、遠心分離（4000 rpm（1分間））により、固体物を得た。その遠心分離した固体物を減圧乾燥し、銅光沢をもつ粉体状の銅粒子3（平均粒子径40 nm、収量0.30 g、収率94.3%）を得た。

[0095] [合成例4]

カプロン酸の代わりに（E）炭素数1～12のアルキルアミンとしてオクチルアミン（東京化成工業（株）製、商品名：n-オクチルアミン）20 mmolを用いた以外は合成例3と同様に合成を行い、銅光沢をもつ粉体状の銅粒子4（平均粒子径100 nm、収量0.29 g、収率91.2%）を得た。

[0096] [合成例5]

ノナン酸ヘキシルアミン塩を使用しない以外は合成例3と同様に合成を行い、銅光沢をもつ粉体状の銅粒子5（平均粒子径150 nm、収量0.30 g、収率94.3%）を得た。

[0097] [合成例6]

ノナン酸ヘキシルアミン塩を使用しない以外は合成例4と同様に合成を行い、銅光沢をもつ粉体状の銅粒子6（平均粒子径180 nm、収量0.29 g、収率91.2%）を得た。

[0098] なお、各合成例で得られた銅粒子の平均粒子径は、走査電子顕微鏡（日本電子（株）製、商品名：JSM-7600F；SEM）の観察画像に基づく任意に選択した10個の銅粒子（ $n=10$ ）の平均値として算出した。

[0099] 前記合成例1～6で用いた各成分について表1に示す。なお、表1中、空欄は配合なしを表す。

[0100]

[表1]

表1

		合成例1 銅粒子1	合成例2 銅粒子2	合成例3 銅粒子3	合成例4 銅粒子4	合成例5 銅粒子5	合成例6 銅粒子6
(A)銅化合物		20mmol		20mmol	20mmol	20mmol	20mmol
	酢酸銅(II)一水和物		20mmol				
	亜酸化銅						
(B)カルボン酸アミン塩		40mmol		40mmol	40mmol		
	ノナン酸ヘキシルアミン塩		40mmol				
	コハク酸アミノプロパノール塩						
(C)還元性化合物		20mmol	20mmol	20mmol	20mmol	20mmol	20mmol
(D)炭素数1~12のカルボン酸				20mmol		20mmol	
(E)炭素数1~12のアルキルアミン					20mmol		20mmol
	オクチルアミン				20mmol		

[0101] (実施例 1 ～ 4 及び比較例 1、2)

表 2 に記載の種類及び配合量の各成分を混合し、ロールで混練し、接合用ペーストを得た。なお、表 2 中、空欄は配合なしを表す。

[0102] 接合用ペーストの調製に使用した表 2 に記載の各成分の詳細は以下のとおりである。

(銅粒子)

- ・銅粒子 1 : 合成例 1 で得られた銅粒子
- ・銅粒子 2 : 合成例 2 で得られた銅粒子
- ・銅粒子 3 : 合成例 3 で得られた銅粒子
- ・銅粒子 4 : 合成例 4 で得られた銅粒子
- ・銅粒子 5 : 合成例 5 で得られた銅粒子
- ・銅粒子 6 : 合成例 6 で得られた銅粒子

(有機溶剤)

- ・ジエチレングリコール : 東京化成工業 (株) 製

[0103] 各実施例及び比較例で得られた接合用ペーストを用いて以下の方法で評価した。その結果を表 2 に示す。

<接合用ペーストの評価方法>

[粘度]

E 型粘度計 (東機産業 (株) 製、製品名 : V I S C O M E T E R - T V 2 2、適用コーンプレート型ロータ : $3^{\circ} \times R 17.65$) を用いて、 25°C 、 5 rpm での値を測定した。

[0104] [ポットライフ]

25°C の恒温槽内に接合用ペーストを放置した時の粘度が初期粘度の 0.7 倍以上増粘するまでの日数を測定した。

[0105] [焼結性 (塗膜)]

接合用ペーストを、ガラス基板 (厚み 1 mm) にスクリーン印刷法により厚み $25\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布し、 200°C 、60 分間で硬化した。得られた焼結膜をロレスタ GP (商品名、(株)三菱ケミカルアナリティック製)

を用い四端針法にて電気抵抗を測定した。

1. $0 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 以下をA、 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ を超えるものをCとした。

[0106] <半導体装置の評価方法>

[接合強度]

2 mm×2 mmの接合面に金蒸着層を設けたシリコンチップを、接合用ペーストを用いて無垢の銅フレーム及びPPF (Ni-Pd/Auめっきした銅フレーム) にマウントし、窒素 (3%水素) 雰囲気下、200℃、60分間で硬化した。硬化後及び吸湿処理 (85℃、相対湿度85%、72時間) 後、それぞれについてDAGE 4000 Plus (製品名、ノードソン (株) 製) を用い、室温 (25℃) におけるダイシェア強度を測定した。

[0107] [耐冷熱衝撃性]

2 mm×2 mmの接合面に金蒸着層を設けたシリコンチップを、接合用ペーストを用いて銅フレーム及びPPFにマウントし、窒素 (3%水素) 雰囲気下、200℃、60分間で硬化した。これを京セラ (株) 製、エポキシ封止材 (商品名: KEG3000D) を用い、下記の条件で成形したパッケージを85℃、相対湿度85%、168時間吸湿処理した後、IRリフロー処理 (260℃、10秒) 及び冷熱サイクル処理 (-55℃から150℃まで昇温し、また-55℃に冷却する操作を1サイクルとし、これを1000サイクル) を行い、各処理後それぞれのパッケージの内部クラックの発生数を超音波顕微鏡 ((株) 日立パワーソリューション製、商品名: FineSAT) で観察した。

なお、表2に5個のサンプルについてクラックの発生したサンプル数を示す。

[0108] (成形条件)

パッケージ: 80pQFP (14 mm×20 mm×2 mm厚さ)

チップ: 裏面金メッキシリコンチップ

リードフレーム: PPF及び銅

封止材の成形：175℃、2分間

ポストモールドキュアー：175℃、8時間

[0109]

[表2]

表2

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
銅粒子	銅粒子1 質量部	100					
	銅粒子2 質量部		100				
	銅粒子3 質量部			100			
	銅粒子4 質量部				100		
	銅粒子5 質量部					100	
	銅粒子6 質量部						100
有機溶剤	ジエチレングリコール	15	15	15	15	15	15
粘度	Pa・s	60	20	80	40	35	30
ポットライフ	日	>7	>7	>7	>7	>7	>7
焼結性(塗膜)	—	A	A	A	A	A	A
接合強度	硬化後、Cu	32	31	35	34	5	3
	吸湿処理後、Cu	32	31	34	34	1	1
	硬化後、PPF	35	35	38	35	5	4
	吸湿処理後、PPF	34	34	38	35	1	1
耐冷熱衝撃性	Cu	0/5	0/5	0/5	0/5	5/5	5/5
	PPF	0/5	0/5	0/5	0/5	5/5	5/5

[0110] 以上の結果より、本開示の、カルボン酸アミン塩存在下で還元する製造方法で得られる銅粒子を含む接合用ペーストは、塗膜状態、接合状態ともに高い焼結性が得られている。

一方、比較例で示すように、カルボン酸アミン塩を含まない場合は、塗膜状態においては高い焼結性を示すものの、接合状態においては焼結性に乏しいことがわかった。

また、本開示の銅粒子の製造方法によって得られる銅粒子を含む接合用ペーストは、高い接合信頼性が得られることがわかった。したがって、該接合用ペーストを用いることにより信頼性に優れた半導体装置及び電気電子機器を得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 銅化合物を、(B) カルボン酸アミン塩存在下、(C) 還元性化合物によって還元する銅粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記(B) カルボン酸アミン塩を構成するカルボン酸化合物の熱分解温度が200℃以下である請求項1に記載の銅粒子の製造方法。
- [請求項3] さらに、(D) 炭素数1～12のカルボン酸を含む請求項1または2に記載の銅粒子の製造方法。
- [請求項4] 前記(D) 炭素数1～12のカルボン酸がモノカルボン酸である請求項3に記載の銅粒子の製造方法。
- [請求項5] さらに、(E) 炭素数1～12のアルキルアミンを含む請求項1～4のいずれかに記載の銅粒子の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の製造方法によって得られる銅粒子を含む接合用ペースト。
- [請求項7] 請求項6に記載の接合用ペーストを用いて接合されてなる半導体装置。
- [請求項8] 請求項6に記載の接合用ペーストを用いて接合されてなる電気・電子部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/030831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L21/52(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F7/08(2006.01)i,
B22F9/24(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i,
H01B13/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01L21/52, B22F1/00, B22F7/08, B22F9/24, H01B1/02, H01B1/22,
H01B13/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2016-033260 A (YAMAGATA UNIV) 10 March 2016, paragraphs [0002], [0003], [0019], [0055], [0059]-[0062], [0068]-[0081] (Family: none)	1-8
A	JP 2017-022125 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 26 January 2017, paragraphs [0022], [0029], [0084] (Family: none)	1-8
A	JP 2016-003343 A (JSR CORPORATION) 12 January 2016, paragraphs [0073], [0074] (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
11 October 2019 (11.10.2019)

Date of mailing of the international search report
21 October 2019 (21.10.2019)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/52(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F7/08(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i,
H01B1/02(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B13/00(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. H01L21/52, B22F1/00, B22F7/08, B22F9/24, H01B1/02, H01B1/22, H01B13/00

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 2016-033260 A（国立大学法人山形大学）2016.03.10, [0002], [0003], [0019], [0055], [0059]-[0062], [0068]-[0081]（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2017-022125 A（大日本印刷株式会社）2017.01.26, [0022], [0029], [0084]（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2016-003343 A（JSR株式会社）2016.01.12, [0073], [0074]（ファミリーなし）	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.10.2019

国際調査報告の発送日

21.10.2019

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）

池田 安希子

4E

4175

電話番号 03-3581-1101 内線 3425