

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6958434号
(P6958434)

(45) 発行日 令和3年11月2日(2021.11.2)

(24) 登録日 令和3年10月11日(2021.10.11)

(51) Int. Cl.	F 1		
B 2 2 F	9/00	(2006.01)	B 2 2 F 9/00 A
B 2 2 F	9/24	(2006.01)	B 2 2 F 9/24 B
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F 9/24 E
B 2 2 F	1/02	(2006.01)	B 2 2 F 1/00 L
H 0 1 B	1/02	(2006.01)	B 2 2 F 1/00 K

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-39518 (P2018-39518)
 (22) 出願日 平成30年3月6日(2018.3.6)
 (65) 公開番号 特開2019-151908 (P2019-151908A)
 (43) 公開日 令和1年9月12日(2019.9.12)
 審査請求日 令和2年9月29日(2020.9.29)

(73) 特許権者 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
 (74) 代理人 100085372
 弁理士 須田 正義
 (74) 代理人 100129229
 弁理士 村澤 彰
 (72) 発明者 山口 朋彦
 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱
 マテリアル株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 増山 弘太郎
 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱
 マテリアル株式会社 中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属粒子凝集体及びその製造方法並びにペースト状金属粒子凝集体組成物及びこれを用いた接合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

銀又は銅のいずれか一方又は双方の金属を全ての金属100質量%に対して70質量%以上含有し、粒径が100nm以上500nm未満である第1粒子を20~30個数%の割合で含み、粒径が50nm以上100nm未満である第2粒子と粒径が50nm未満である第3粒子を合計で80~70個数%の割合で含む金属粒子と、

有機物とを含み、

前記第2粒子を55~65個数%の割合で含み、前記第3粒子を25~5個数%の割合で含み、

前記第1~第3粒子の各粒子の表面を被覆する保護膜が同一であることを特徴とする金属粒子凝集体。

【請求項2】

銀又は銅のいずれか一方又は双方の金属を含む金属塩水溶液とカルボン酸塩水溶液を水中に滴下してカルボン酸金属スラリーを調製する工程と、

前記カルボン酸金属スラリーに有機還元剤の水溶液を滴下した後に、15 / 時間を超え40 / 時間以下の昇温速度で65 以上85 以下の範囲内の所定温度まで昇温してこの温度に2時間以上3時間以下保持する還元熱処理を行うことにより、金属粒子を生成し凝集させて金属粒子凝集体を得る工程と、

前記金属粒子凝集体を乾燥する工程と

を含む金属粒子凝集体の製造方法であって、

前記金属粒子凝集体中の金属粒子が、銀又は銅のいずれか一方又は双方の金属を全ての金属100質量%に対して70質量%以上含有し、粒径が100nm以上500nm未満である第1粒子を20~30個数%の割合で含み、粒径が50nm以上100nm未満である第2粒子と粒径が50nm未満である第3粒子を合計で80~70個数%の割合で含むことを特徴とする金属粒子凝集体の製造方法。

【請求項3】

前記第2粒子を55~65個数%の割合で含み、前記第3粒子を25~5個数%の割合で含む請求項2記載の金属粒子凝集体の製造方法。

【請求項4】

請求項1に記載の金属粒子凝集体と、揮発性溶媒とを含むペースト状金属粒子凝集体組成物。

10

【請求項5】

第一の部材と第二の部材とが接合層を介して接合される接合体の製造方法であって、前記接合層を請求項4に記載のペースト状金属粒子凝集体組成物を用いて形成することを特徴とする接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属粒子凝集体と、この金属粒子凝集体を製造する方法と、上記金属粒子凝集体を含むペースト状金属粒子凝集体組成物と、このペースト状金属粒子凝集体組成物を用いて接合体を製造する方法に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

電子部品の組立てや実装等において、2つ以上の部品を接合する場合、一般的に接合材が用いられる。このような接合材として、銀、金等の高熱伝導性を有する金属粒子を揮発性溶剤に分散させたペースト状の接合材が知られている。接合材を用いて部品を接合する際は、一方の部品の表面に接合材を塗布し、塗布面に他方の部品を接触させ、この状態で加熱処理を行う。この加熱処理によって金属粒子を焼結させて接合層を生成させることによって部品を接合することができる。

【0003】

30

接合材としては、粒径がサブミクロンサイズである金属粒子を用いたもの（例えば、特許文献1及び2参照。）や、粒径がナノサイズである金属粒子を凝集させた凝集体を用いたもの（例えば、特許文献3及び4参照。）等が開示されている。特許文献1には、平均粒径が0.1~6μmの球状銀粒子を用いた接合材が記載されている。また、特許文献2には、平均粒径が0.1~18μmの非球状銀粒子を用いた接合材が記載されている。また、特許文献3には、表面が有機物で被覆された平均粒径が1nm以上100nm以下の金属粒子と、この金属粒子が凝集して形成された粒径10nm以上100μm以下の凝集体とを有する接合材が記載されている。更に、特許文献4には、数平均粒径50nm以下でありかつ粒径100~200nmの金属ナノ粒子と、凝集助剤と、高分子分散剤とを含む接合材が記載されている。

40

【0004】

しかし、上記従来の特許文献1及び2に示されるサブミクロンサイズの金属粒子を用いた接合材は、上記従来の特許文献3及び4に示されるナノサイズの金属粒子を凝集させた凝集体を用いた接合材と比較すると、接合強度が低い傾向がある。この理由は、サブミクロンサイズの金属粒子は、ナノサイズの金属粒子と比較して、金属粒子同士の隙間が大きくなるため、サブミクロンサイズの金属粒子を用いた接合材を焼成させて形成した接合層には、微細なボイド（空隙）が発生し易いためであると考えられる。このボイドの発生を抑える方法として、接合時に、接合対象である電子部品などの部材を加圧する方法があるが、この場合は加圧設備が必要となる。

【0005】

50

一方、特許文献3及び4に示されるナノサイズの金属粒子を用いた接合材は、時間の経過とともに接合強度が低下するなど長期信頼性が劣る場合がある。この理由は、ナノサイズの金属粒子を用いた接合材では、ナノサイズの金属粒子表面に凝集を抑制するための保護剤（有機物）を含むのが一般的であるが、この保護剤が接合層に残留し、時間の経過とともに分解して、接合層にボイドを発生させることによって接合強度を低下させるためであると考えられる。

【0006】

これらの問題点を解消するために、平均粒径の異なる2種以上の金属粒子を用いた金属接合用組成物が開示されている（例えば、特許文献5参照。）。この特許文献5に示された金属接合用組成物は、平均粒径の異なる2種以上の金属粒子と、有機成分と、分散剤とを含有し、最も平均粒径が小さな金属粒子Sの平均粒径 D_S と最も平均粒径が大きな金属粒子Lの平均粒径 D_L との粒径比（ D_S / D_L ）を $1 \times 10^{-4} \sim 0.5$ にして、金属粒子の平均粒径比の組合せを最適化する。このように構成された金属接合用組成物では、比較的低温かつ無加圧での接合によって高い接合強度が得られるとともに、使用温度上昇時における樹脂成分の分解、劣化などによる接合強度の低下が生じ難い耐熱性も具備した金属接合用組成物を得ることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2006/126614号（請求項1）

【特許文献2】国際公開第2007/034833号（請求項1）

【特許文献3】特開2008-161907号公報（請求項1及び7）

【特許文献4】特開2011-94223号公報（請求項1及び3）

【特許文献5】国際公開第2014/185073号（請求項1、段落[0012]、[0018]）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記従来の特許文献5に示された金属接合用組成物では、比較的低い焼成温度で基材上に接合層を成膜させるために、ナノ粒子とサブミクロン粒子の混合粉末を用いているけれども、各粒子は別々の反応場で作製されていることが多い。このうち小粒径であるナノ粒子は一般的に表面エネルギーの高さから粉末同士が凝集し易く、分散性を確保する必要があるため、粉末同士の凝集抑制を目的として強固な表面保護膜が形成されており、熱分解による保護膜の脱離温度が高くなる。結果として、低温焼結特性を有する粒径の効果よりも表面保護膜の熱分解による脱離が律速となってしまう、ナノ粒径とサブミクロン粒径との金属粒子を混合させても、十分な低温焼結を達成できない問題点があった。

【0009】

本発明の目的は、電子部品などの部材を接合する接合層を比較的低温で焼結できるとともに、この接合層による電子部品などの部材の接合強度を向上できる、金属粒子凝集体及びその製造方法並びにペースト状金属粒子凝集体組成物及びこれを用いた接合体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の第1の観点では、銀又は銅のいずれか一方又は双方の金属を全ての金属100質量%に対して70質量%以上含有し、粒径が100nm以上500nm未満である第1粒子を20～30個数%の割合で含み、粒径が50nm以上100nm未満である第2粒子と粒径が50nm未満である第3粒子を合計で80～70個数%の割合で含む金属粒子と、有機物とを含み、前記第2粒子を55～65個数%の割合で含み、前記第3粒子を25～5個数%の割合で含み、第1～第3粒子の各粒子の表面を被覆する保護膜が同一であることを特徴とする金属粒子凝集体である。

10

20

30

40

50

【0012】

本発明の第2の観点は、銀又は銅のいずれか一方又は双方の金属を含む金属塩水溶液とカルボン酸塩水溶液を水中に滴下してカルボン酸金属スラリーを調製する工程と、カルボン酸金属スラリーに有機還元剤の水溶液を滴下した後に、15 / 時間を超え40 / 時間以下の昇温速度で65 以上85 以下の範囲内の所定温度まで昇温してこの温度に2時間以上3時間以下保持する還元熱処理を行うことにより、金属粒子を生成し凝集させて金属粒子凝集体を得る工程と、この金属粒子凝集体を乾燥する工程とを含む金属粒子凝集体の製造方法であって、金属粒子凝集体中の金属粒子が、銀又は銅のいずれか一方又は双方の金属を全ての金属100質量%に対して70質量%以上含有し、粒径が100nm以上500nm未満である第1粒子を20～30個数%の割合で含み、粒径が50nm以上100nm未満である第2粒子と粒径が50nm未満である第3粒子を合計で80～70個数%の割合で含むことを特徴とする。

10

【0013】

本発明の第3の観点は、第2の観点に基づく発明であって、更に第2粒子を55～65個数%の割合で含み、第3粒子を25～5個数%の割合で含むことを特徴とする。

【0014】

本発明の第4の観点は、第1の観点に記載の金属粒子凝集体と、揮発性溶媒とを含むペースト状金属粒子凝集体組成物である。

【0015】

本発明の第5の観点は、第一の部材と第二の部材とが接合層を介して接合される接合体の製造方法であって、接合層を第4の観点に記載のペースト状金属粒子凝集体組成物を用いて形成することを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0016】

本発明の第1の観点の金属粒子凝集体では、第2粒子及び第3粒子を合計で80～70個数%の割合で含み、第1～第3粒子の各粒子の表面を被覆する保護膜が同一であるので、この金属粒子凝集体を用いたペースト状金属粒子凝集体組成物によりペースト層を形成し、このペースト層を焼結して接合層を作製すると、先ず、第1～第3粒子の保護膜は比較的低温で脱離して、第1～第3粒子の金属面が露出し、次に、粒径の小さい第2及び第3粒子（ナノ粒子）の金属粉末表面が優先的に活性になることでこれらの粒子が焼結し、この時点で粒径が律速となって焼結が進まなかった粒径の大きい第1粒子（サブミクロン粒子）も、未だ比較的低温であるけれども、ある程度まで温度が上昇すると、焼結が進む。この結果、接合強度が高い接合層を比較的低温で焼結できる。即ち、電子部品などの部材を接合する接合層を比較的低温で焼結できる。

30

【0017】

本発明の第2の観点の金属粒子凝集体の製造方法では、第2粒子及び第3粒子を合計で80～70個数%の割合で含み、第1～第3粒子の各粒子の表面を被覆する保護膜を同一の反応場で形成したので、上記と同様に、この金属粒子凝集体を用いたペースト状金属粒子凝集体組成物によりペースト層を形成し、このペースト層を焼結して接合層を作製すると、先ず、第1～第3粒子の保護膜は比較的低温で脱離して、第1～第3粒子の金属面が露出し、次に、粒径の小さい第2及び第3粒子（ナノ粒子）の金属粉末表面が優先的に活性になることでこれらの粒子が焼結し、この時点で粒径が律速となって焼結が進まなかった粒径の大きい第1粒子（サブミクロン粒子）も、未だ比較的低温であるけれども、ある程度まで温度が上昇すると、焼結が進む。この結果、上記と同様に、接合強度が高い接合層を比較的低温で焼結できる。即ち、電子部品などの部材を接合する接合層を比較的低温で焼結できる。

40

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明実施形態（実施例）の水（イオン交換水）中に金属塩水溶液とカルボン酸

50

塩水溶液を同時に滴下してカルボン酸金属スラリーを調製している状態を示す概念図である。

【図2】本発明実施形態（実施例）のカルボン酸金属スラリーに有機還元剤の水溶液を滴下している状態を示す概念図である。

【図3】本発明実施形態のペースト状金属粒子を用いて製造された接合体の一例を示す断面構成図である。

【図4】実施例1の金属粒子凝集体を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真図である。

【図5】比較例1の金属粒子凝集体を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真図である。

【図6】比較例2の金属粒子凝集体を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真図である。

【図7】比較例3の単分散の金属粒子を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真図である。

【図8】比較例4の単分散の金属粒子を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

次に本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。

【0020】

<金属粒子凝集体>

金属粒子凝集体は、金属粒子と有機物とを含む。上記金属粒子（一次粒子）は、銀又は銅のいずれか一方又は双方の金属を全ての金属100質量%に対して70質量%以上、好ましくは90質量%以上、更に好ましくは99質量%以上含有する。ここで、金属粒子の含有割合を上記範囲に限定したのは、金属粒子は純度が高い方が、比較的低い温度で焼結が進行し接合体を形成できるからである。

【0021】

また、金属粒子は、粒径が100nm以上500nm未満である第1粒子を20～30個数%の割合で含み、粒径が50nm以上100nm未満である第2粒子と粒径が50nm未満である第3粒子を合計で80～70個数%の割合で含む。ここで、第1粒子の含有割合と第2粒子及び第3粒子の合計の含有割合とをそれぞれ上記範囲に限定したのは、大部分を構成する第2及び第3粒子（ナノ粒子）が、低温焼結性とおおよそのレオロジーを決定し、また少量の第1粒子（サブミクロン粒子）が粘度及びチキソトロピー性を若干低下させているからであり、上記範囲内であれば、良好なペースト粘度及び低温焼結性を得ることができるからである。なお、金属粒子凝集体には、粒径が500nm以上である粒子を全く含まないか、或いは含んだ場合でも1個数%未満である。

【0022】

第1～第4粒子の粒径は、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、金属粒子の投影面積を測定し、得られた投影面積から算出された円相当径（金属粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の直径）である。また、第1～第4粒子の粒度分布は次のようにして求めることができる。まず、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、金属粒子凝集体の画像を所定数（例えば、500個）取得し、各金属粒子凝集体に含まれている金属粒子の粒径を測定し、所定数の金属粒子凝集体のSEM画像から、金属粒子（一次粒子）の全体の輪郭が視認できる金属粒子を抽出する。次に、画像処理ソフト（Image-J）を用いて、抽出した金属粒子の投影面積を測定し、得られた投影面積から円相当径を算出して、これを金属粒子の粒径とする。更に、これらの金属粒子を、100nm以上500nm未満の第1粒子と、50nm以上100nm未満の第2粒子と、50nm未満の第3粒子と、500nm以上の第4粒子とに分類して、第1～第4粒子の個数基準での含有割合を算出する。一方、金属粒子凝集体の粒度分布は次のようにして求めることができる。まず、金属粒子凝集体を水中に投入し、所定の周波数の超音波を照射して、水に金属粒子凝集体を分散させる。次に、得られた金属粒子凝集体分散液を、レーザ回折散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製：LA-960）の観察セルに適量滴下し、この装置の手順に従い粒度分布を測定する。なお、このレーザ回折散乱法によって測定される粒度分布は、金属粒子（一次粒子）の凝集体を1つの粒子として扱う、金属粒子凝集体（二次粒子）の粒度分布である。

10

20

30

40

50

【0023】

上記第1～第3粒子の各粒子の表面を被覆する保護膜は同一である。具体的には、第1～第3粒子を、後述するように、同一の反応場で作製することにより、第1～第3粒子の保護膜は同一になり、熱分解温度に差がない。また、粒径が50nm以上100nm未満である第2粒子との含有割合は55～65個数%であることが好ましく、粒径が50nm未満である第3粒子の含有割合は25～5個数%であることが好ましい。ここで、第2粒子と第3粒子の含有割合をそれぞれ上記範囲に限定したのは、大部分を構成する第2及び第3粒子（ナノ粒子）が、低温焼結性とおおよそのレオロジーを決定し、また少量の第1粒子（サブミクロン粒子）が粘度及びチキソトロピー性を若干低下させているからであり、上記範囲内であれば、良好なペースト粘度及び低温焼結性を得ることができるからである。

10

【0024】

一方、金属粒子凝集体に含まれる有機物は、150程度の比較的低温で分解若しくは揮発する有機還元剤或いはその分解物であることが好ましい。有機還元剤の例としては、アスコルビン酸、ギ酸、酒石酸等が挙げられる。有機物として有機還元剤或いはその分解物を含むことにより、金属粒子凝集体の保存時に、金属粒子の表面の酸化を抑制できるとともに、金属原子の拡散を抑制できるという効果がある。また、上記有機物は、金属粒子凝集体を接合対象部材の被接合面に印刷して加熱したときに、容易に分解若しくは揮発して、金属粒子の高活性な表面を露出させることができ、これにより金属粒子同士の焼結反応を進行しやすくする効果がある。更に、上記有機物の加熱により発生した分解物若しくは揮発物は、接合対象部材の被接合面の酸化膜を還元させる還元能力を有する。なお、有機物による上記効果を得るためには、有機物の含有割合は金属粒子100質量%に対して0.05質量%以上であることが好ましい。但し、金属粒子凝集体に含まれる有機物が接合層内に残留すると、時間の経過とともに分解して、接合層にポイドを発生させるおそれがあるため有機物の含有割合を、金属粒子100質量%に対して2質量%以下の量に制限される。

20

【0025】

金属粒子凝集体は、上記金属粒子（一次粒子）の凝集体であり、レーザ回折散乱法により測定される個数基準の粒度分布曲線において、D10が0.05μm以上0.25μm以下であり、D50が0.4μm以上0.6μm以下であり、D90が1.5μm以上2.5μm以下であることが好ましい。金属粒子凝集体が、上記のように比較的広い粒度分布を有することにより、金属粒子凝集体同士の隙間が少ない緻密な金属粒子凝集体層を形成できるとともに、ポイドの少ない接合層を形成できる。また、金属粒子凝集体の比表面積は2～8m²/gの範囲内にあることが好ましい。金属粒子凝集体の比表面積を上記の範囲内にすることにより、金属粒子の反応面積が大きくなって、加熱による反応性が高くなるので、金属粒子凝集体を比較的低い温度で焼結させることが可能となる。

30

【0026】

<金属粒子凝集体の製造方法>

このように構成された金属粒子凝集体の製造方法について説明する。まず、銀又は銅のいずれか一方又は双方の金属を含む金属塩水溶液とカルボン酸塩水溶液を水中に滴下してカルボン酸金属のスラリーを調製する。具体的には、図1に示すように、金属塩水溶液1とカルボン酸塩水溶液2を水3中に同時に滴下してカルボン酸金属スラリー4を調製する。上記金属塩水溶液1中の金属塩としては、硝酸銀、塩素酸銀、リン酸銀、硝酸銅、過塩素酸銅等が挙げられる。またカルボン酸塩水溶液2中のカルボン酸としては、シュウ酸、クエン酸、マレイン酸等が挙げられる。更に水3としては、イオン交換水、蒸留水等が挙げられ、後述の還元熱処理（合成）に悪影響を与えるおそれのあるイオンが含まれないことや、蒸留水と比べて製造コストが低いことからイオン交換水を用いることが特に好ましい。

40

【0027】

次いで、上記カルボン酸金属スラリーに有機還元剤の水溶液を滴下した後に還元熱処理

50

行って金属粒子凝集体を得る。具体的には、図2に示すように、カルボン酸金属スラリー4に有機還元剤の水溶液5を滴下した後に還元熱処理を行って金属粒子凝集体を得る。還元剤水溶液5中の還元剤としては、アスコルビン酸、ギ酸、酒石酸及びこれらの塩が挙げられる。更に、上記還元熱処理は、水中で、15 / 時間を超え40 / 時間以下の昇温速度で65 以上85 以下の範囲内の所定温度（最高温度）まで昇温し、この最高温度に2時間以上3時間以下保持する熱処理である。そして、最高温度に所定時間保持した後に、30 以下まで降温する。ここで、昇温速度を15 を超え40 / 時間以下の範囲内の所定温度に限定したのは、15 / 時間以下では第2及び第3粒子のナノ凝集体中の個々の金属粒子の粒径が不揃いになり、所望の粒径分布になり難いという不具合があり、40 / 時間を超えると所定の保持時間で還元が完了しないという不具合があるからである。また、最高温度を65 以上85 以下の範囲内の所定温度に限定したのは、65 未満では所定時間で還元が完了しないという不具合があり、85 を超えると金属粒子が粗大化してしまうという不具合があるからである。また、最高温度での保持時間を2時間以上3時間以下の範囲内に限定したのは、2時間未満では還元が完了せずカルボン酸金属が残存するという不具合があり、3時間を超えると金属粒子が粗大化してしまうという不具合があるからである。

【0028】

なお、第2及び第3粒子のナノ凝集体が一定のサイズであることが望ましいため、上記熱還元処理時に、カルボン酸金属スラリー及び還元剤水溶液の混合液を攪拌することにより、ナノ凝集体をある程度分散させることが好ましい。また、上記還元熱処理（湿式還元法）によって、金属粒子凝集体のスラリーの全溶液に対して1質量%～20質量%の金属粒子が得られる。この範囲内であれば、最終的に接合強度が高く長期信頼性を有する接合層が得られる。ここで、金属粒子が20質量%を超えると金属粒子が粗大化する傾向にあり、所定の粒径の金属粒子が得られない。

【0029】

上記還元熱処理により、カルボン酸金属スラリー中の金属塩の前駆体の表面に金属粒子の核が生成し凝集してナノ粒子（粒径50nm以上100nm未満の第2粒子及び粒径50nm未満の第3粒子）の凝集体が得られ、このナノ粒子の凝集体の一部が粒成長することにより、サブミクロン粒子（粒径100nm以上500nm未満の第1粒子）が得られ、上記ナノ粒子（第2粒子及び第3粒子）と上記サブミクロン粒子（第3粒子）とを含む金属粒子凝集体のスラリーを得る。上記金属粒子の核の成長、凝集及び粒成長の過程で、カルボン酸金属スラリー中のカルボン酸の一部が金属粒子の表面を覆う保護膜になる。そして、金属粒子凝集体のスラリーを固液分離することにより、固形物（金属粒子凝集体）を回収し、この固形物（金属粒子凝集体）に対して水洗等を行った後に乾燥させることにより、金属粒子凝集体を得る。この金属粒子凝集体は、銀又は銅のいずれか一方又は双方の金属を全ての金属100質量%に対して70質量%以上含有し、粒径が100nm以上500nm未満である第1粒子を20～30個数%の割合で含み、粒径が50nm以上100nm未満である第2粒子と粒径が50nm未満である第3粒子を合計で80～70個数%の割合で含む。

【0030】

上記固液分離する方法としては、遠心分離、ろ過、デカンテーションなどの方法が挙げられる。また、上記固形物（金属粒子凝集体）の乾燥方法としては、凍結乾燥法、減圧乾燥法、加熱乾燥法等が挙げられる。凍結乾燥法は、金属粒子凝集体のスラリーを密閉容器に入れて凍結し、密閉容器内を真空ポンプで減圧して被乾燥物の沸点を下げ、低い温度で被乾燥物の水分を昇華させて乾燥させる方法である。減圧乾燥法は、減圧して被乾燥物を乾燥させる方法であり、加熱乾燥法は、加熱して被乾燥物を乾燥させる方法である。

【0031】

<ペースト状金属粒子凝集体組成物>

上記金属粒子凝集体と、揮発性溶媒とを含むペースト状金属粒子凝集体組成物について説明する。揮発性溶媒の例としては、アルコール系溶媒、グリコール系溶媒、アセテート

10

20

30

40

50

系溶媒、炭化水素系溶媒およびアミン系溶媒が挙げられる。アルコール系溶媒の具体例としては、 -テルピネオール、イソプロピルアルコールが挙げられる。グリコール系溶媒の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールが挙げられる。アセテート系溶媒の具体例としては、 ブチルカルビトールアセテートが挙げられる。炭化水素系溶媒の具体例としては、デカン、ドデカン、テトラデカンが挙げられる。アミン系溶媒の具体例としては、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミンが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

ペースト状金属粒子凝集体組成物の金属粒子凝集体の含有量は、ペースト状金属粒子凝集体組成物の全体量に対して50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上95質量%以下の範囲にあることが特に好ましい。金属粒子凝集体の含有量が上記の範囲にあると、ペースト状金属粒子凝集体組成物の粘度が低くなり過ぎず、部材の表面に安定してペースト状金属粒子凝集体組成物を塗布することができる。また、ペースト状金属粒子凝集体組成物を焼成することによって、密度が高く、ボイドの発生量が少ない焼結体（接合層）を得ることができる。また、ペースト状金属粒子凝集体組成物は、更に酸化防止剤、粘度調整剤などの添加剤を含んでいてもよい。これらの添加剤の含有量は、ペースト状金属粒子凝集体組成物100質量%に対して1質量%以上5質量%以下の範囲であることが好ましい。更に、ペースト状金属粒子凝集体組成物は、例えば、揮発性溶媒と金属粒子凝集体とを混合して得た混合物を、混練装置を用いて混練することによって製造できる。混練装置としては、三本ロールミルが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

<ペースト状金属粒子凝集体組成物を用いた接合体>

このように構成されたペースト状金属粒子凝集体組成物を用いた接合体を図3に基づいて説明する。図3に示すように、接合体11は、基板12（第一の部材）と、被接合物16（第二の部材）と、基板12及び被接合物16間に介装されペースト状金属粒子凝集体組成物を用いて形成された接合層14とを備える。具体的には、接合体11は、基板12と接合層14との間には第1の金属層13が介装され、被接合物16と接合層14との間には第2の金属層15が介装される。基板12としては、例えば、アルミ板、アルミ板が接合された絶縁基板、回路基板等が挙げられ、第1の金属層13としては、金、銀、銅等からなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属が挙げられる。また、第2の金属層15としては、第1の金属層13に用いられる材料と同様のものを用いることができ、被接合物16としては、シリコン（Si）、シリコンカーバイド（SiC）、半導体チップ、LED素子などの電子部品が挙げられる。なお、接合層14は第1の金属層13と接触して界面17が形成され、接合層14は第2の金属層15と接触して界面18が形成される。また、接合層14の厚さとしては、基板12と被接合物16とを接合することができる厚さであれば、特に限定されないが、例えば1～100μmであってもよい。

【 0 0 3 4 】

<接合体の製造方法>

このように構成された接合体11の製造方法を図3に基づいて説明する。まず、基板12の表面に、周知の方法により金属を積層することにより、第1の金属層13を積層する。同様にして、被接合物16の表面に、第2の金属層15を積層する。基板12及び被接合物16の表面に金属を積層する方法としては、特に限定されないが、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、めっき法、印刷法等が挙げられる。次に、第1の金属層13の表面に、周知の方法により上述したペースト状金属粒子凝集体組成物を塗布してペースト層を形成する。第1の金属層13の表面にペースト状金属粒子凝集体組成物を塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、スピンコート法、メタルマスク法、スクリーン印刷法等が挙げられる。更に、第1の金属層13の表面に塗布したペースト層の上に、第2の金属層15が対向するように被接合物16を載せた後に加熱処理することにより、ペースト層が接合層14になり、この接合層14を介して第1の金属層13及び第2の金属

10

20

30

40

50

層 1 5 が接合されて、接合体 1 1 が製造される。

【 0 0 3 5 】

ここで、上記加熱処理の加熱温度としては、例えば、120 以上であることが好ましく、120 以上400 以下の範囲であることが更に好ましい。加熱温度が上記の範囲であることにより、接合層 1 4 の接合強度と長期信頼性を高くすることができる。また、加熱処理時に、基板 1 2 又は被接合物 1 6 のいずれか一方を 10 MPa 以下の圧力で加圧してもよい。加圧することにより、接合層 1 4 が緻密になり、接合強度と長期信頼性を高くすることができる。加熱処理の加熱時間としては、例えば、30 分以上であることが好ましい。加熱時間を 30 分以上とすることにより、接合層 1 4 の接合強度と長期信頼性を高くすることができる。

10

【 0 0 3 6 】

このように製造された接合体 1 1 では、接合層 1 4 は上述のペースト状金属粒子凝集体組成物を用いて形成されるため、接合層 1 4 の接合強度と長期信頼性が向上する。具体的には、ペースト状金属粒子凝集体組成物中の金属粒子の第 1 ~ 第 3 粒子を同一の反応場で作製することにより、上記第 1 ~ 第 3 粒子が同一の保護膜で被覆されているので、先ず、第 1 ~ 第 3 粒子の保護膜は 100 ~ 130 の比較的低温で脱離して、第 1 ~ 第 3 粒子の金属面が露出し、次に、粒径の小さい第 2 及び第 3 粒子（ナノ粒子）の金属粉末表面が優先的に活性になることでこれらの粒子が焼結し、この時点で粒径が律速となって焼結が進まなかった粒径の大きい第 1 粒子（サブミクロン粒子）も、150 ~ 200 まで温度が上昇すると、焼結が進む。この結果、接合強度が高く長期信頼性を有する接合層 1 4 を 150 程度の比較的低温で焼結できる。なお、接合層 1 4 の接合強度（シヤ強度）としては、具体的には、20 MPa 以上が好ましく、25 MPa 以上がより好ましい。なお、接合強度の測定は、例えば、市販のボンディングテスタ（例えば、RHESCA 社製等）を用いて行うことができる。

20

【実施例】

【 0 0 3 7 】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

【 0 0 3 8 】

< 実施例 1 >

先ず、図 1 に示すように、30 に保持した 1200 g のイオン交換水（水）3 に、30 に保持した 900 g の硝酸銀水溶液（金属塩水溶液）1 と、30 に保持した 600 g のクエン酸三アンモニウム水溶液（カルボン酸塩水溶液）2 とを、60 分かけて同時に滴下し、クエン酸銀スラリー（カルボン酸金属スラリー）4 を調製した。なお、イオン交換水 3 中に硝酸銀水溶液 1 とクエン酸三アンモニウム水溶液 2 を滴下している間、イオン交換水 3 を攪拌し続けた。また、硝酸銀水溶液中 1 の硝酸銀の濃度は 66 質量%であり、クエン酸三アンモニウム水溶液 2 中のクエン酸の濃度は 56 質量%であった。次いで、図 2 に示すように、上記クエン酸銀スラリー 4 に、300 g のギ酸アンモニウム水溶液（有機還元剤の水溶液）5 を滴下して混合スラリーを得た。このギ酸アンモニウム水溶液 5 中のギ酸の濃度は 58 質量%であった。次に、上記混合スラリーに所定の還元熱処理を行った。具体的には、上記混合スラリーを昇温速度 20 / 時間で最高温度 70 まで昇温し、70 （最高温度）に 2 時間保持した後に、30 まで温度を下げる還元熱処理を行った。これにより金属粒子凝集体を得た。上記金属粒子凝集体を遠心分離機に入れて 3000 rpm の回転速度で 10 分間回転させた。これにより金属粒子凝集体中の液層が除去され、脱水及び脱塩された金属粒子凝集体が得られた。この脱水及び脱塩された金属粒子凝集体を凍結乾燥法により 30 時間乾燥して金属粒子凝集体からなる金属粉末を得た。この金属粉末を実施例 1 とした。この実施例 1 の金属粉末は、図 4 に示すように、金属粒子が凝集した凝集体であった。

30

40

【 0 0 3 9 】

< 実施例 2 >

混合スラリーを昇温速度 20 / 時間で最高温度 70 まで昇温し、70 （最高温度

50

)に2.2時間保持した後に、30℃まで温度を下げる還元熱処理を行ったこと以外は、実施例1と同様にして金属粒子凝集体からなる金属粉末を得た。この金属粉末を実施例2とした。

【0040】

<実施例3>

混合スラリーを昇温速度20℃/時間で最高温度70℃まで昇温し、70℃(最高温度)に2.5時間保持した後に、30℃まで温度を下げる還元熱処理を行ったこと以外は、実施例1と同様にして金属粒子凝集体からなる金属粉末を得た。この金属粉末を実施例3とした。

【0041】

<実施例4>

混合スラリーを昇温速度15℃/時間で最高温度70℃まで昇温し、70℃(最高温度)に2時間保持した後に、30℃まで温度を下げる還元熱処理を行ったこと以外は、実施例1と同様にして金属粒子凝集体からなる金属粉末を得た。この金属粉末を実施例4とした。

【0042】

<実施例5>

混合スラリーを昇温速度40℃/時間で最高温度70℃まで昇温し、70℃(最高温度)に2時間保持した後に、30℃まで温度を下げる還元熱処理を行ったこと以外は、実施例1と同様にして金属粒子凝集体からなる金属粉末を得た。この金属粉末を実施例5とした。

【0043】

<実施例6>

混合スラリーを昇温速度20℃/時間で最高温度65℃まで昇温し、65℃(最高温度)に3時間保持した後に、30℃まで温度を下げる還元熱処理を行ったこと以外は、実施例1と同様にして金属粒子凝集体からなる金属粉末を得た。この金属粉末を実施例6とした。

【0044】

<実施例7>

混合スラリーを昇温速度20℃/時間で最高温度85℃まで昇温し、85℃(最高温度)に2時間保持した後に、30℃まで温度を下げる還元熱処理を行ったこと以外は、実施例1と同様にして金属粒子凝集体からなる金属粉末を得た。この金属粉末を実施例7とした。

【0045】

<比較例1>

混合スラリーを昇温速度20℃/時間で最高温度70℃まで昇温し、70℃(最高温度)に1.5時間保持した後に、30℃まで温度を下げる還元熱処理を行ったこと以外は、実施例1と同様にして金属粒子凝集体からなる金属粉末を得た。この金属粉末を比較例1とした。この比較例1の金属粉末は、図5に示すように、金属粒子が凝集した凝集体であった。

【0046】

<比較例2>

混合スラリーを昇温速度20℃/時間で最高温度70℃まで昇温し、70℃(最高温度)に20時間保持した後に、30℃まで温度を下げる還元熱処理を行ったこと以外は、実施例1と同様にして金属粒子凝集体からなる金属粉末を得た。この金属粉末を比較例2とした。この比較例1の金属粉末は、図6に示すように、金属粒子が凝集した凝集体であった。

【0047】

<比較例3>

アルキルアミン及び金属化合物を含む混合物を熱分解して、単分散金属粒子(ナノ粒子

10

20

30

40

50

)からなる金属粉末を得た。この金属粉末を比較例3とした。なお、この金属粉末の各金属粒子を被覆する保護膜は、金属粒子を単分散にするために強固なものであった。また、この比較例3の金属粉末は、図7に示すように、ナノ粒子が単分散した金属粒子であった。

【0048】

<比較例4>

金属アミン錯体を介してヒドラジン還元させた湿式還元法で単分散金属粒子(サブミクロン粒子)からなる金属粉末を得た。この金属粉末を比較例4とした。なお、この金属粉末の各金属粒子を被覆する保護膜は、金属粒子を単分散にするために強固なものであった。また、この比較例4の金属粉末は、図8に示すように、サブミクロン粒子が単分散した金属粒子であった。

10

【0049】

<比較試験1>

実施例1~7及び比較例1~4の金属粉末において、金属粒子の粒度分布と金属凝集体の粒度分布とを求めるとともに、金属粒子表面の保護膜の脱離温度を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0050】

なお、金属粒子の粒度分布は次のようにして求めた。まず、SEM(走査型電子顕微鏡)を用いて、金属粒子凝集体500個の画像を取得し、各金属粒子凝集体に含まれている金属粒子の粒径を測定した。このとき、SEMの装置倍率は100000倍とした。500個の金属粒子凝集体のSEM画像から、金属粒子(一次粒子)の全体の輪郭が視認できる金属粒子を抽出した。次に、画像処理ソフト(Image-J)を用いて、抽出した金属粒子の投影面積を測定し、得られた投影面積から円相当径を算出して、これを金属粒子の粒径とした。輪郭が視認できない箇所がある金属粒子については、円相当径を測定しなかった。更に、これらの金属粒子を、100nm以上500nm未満の第1粒子と、50nm以上100nm未満の第2粒子と、50nm未満の第3粒子と、500nm以上の第4粒子に分類して、第1~第4粒子の個数基準での含有割合を算出した。

20

【0051】

また、金属粒子凝集体の粒度分布は次のようにして求めた。まず、金属粒子凝集体0.1gをイオン交換水20g中に投入し、25kHzの超音波を5分間照射して、イオン交換水に金属粒子凝集体を分散させた。次に、得られた金属粒子凝集体分散液を、レーザ回折散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所製:LA-960)の観察セルに適量滴下し、この装置の手順に従い粒度分布を測定した。なお、このレーザ回折散乱法によって測定された粒度分布は、金属粒子(一次粒子)の凝集体を1つの粒子として扱う、金属粒子凝集体(二次粒子)の粒度分布である。

30

【0052】

更に、金属粒子表面の保護膜の脱離温度を、熱重量・示差熱同時測定装置(TG-DTA)を用いて測定した。具体的には、熱重量・示差熱同時測定装置の示差熱分析(DTA)で発熱ピークを測定し、同時に熱重量測定(TG)で重量減少を測定し、両側定値から重量減少開始温度を算出し、この温度を脱離温度とした。

40

【0053】

次に、実施例1~7及び比較例1~4の金属粉末を用いてペースト状組成物(ペースト状金属粒子凝集体組成物又はペースト状金属粒子組成物)を調製した。具体的には、金属粉末とエチレングリコールを、質量比で70:30の割合で混合し、得られた混合物を、三本ロールミルを用いて混練することにより、実施例1~7及び比較例1~4のペースト状組成物を調製した。

【0054】

<比較試験2>

実施例1~7及び比較例1~4のペースト状組成物の粘度を測定した。その結果を表1に示す。なお、ペースト状組成物の粘度は、レオメータ(TAインスツルメント製:DH

50

R - 3) により、測定温度を 25 とし、せん断速度を 10 (1 / s) として得られた粘度値 (Pa · s) を 3 回測定し、その平均値を用いた。

【 0055 】

次に、実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 4 のペースト状組成物を用いて接合体をそれぞれ作製した。具体的には、図 3 に示すように、先ず、第一の部材として、最表面に金めっき (第一の金属層) 13 を施した 20 mm 角の Cu 製の基板 12 (厚さ : 1 mm) を用意し、第二の部材として、最表面に金めっき (第二の金属層) 15 を施した 2.5 mm 角の Si ウェーハ (厚さ : 200 μ m) からなる被接合物 16 を用意した。次に、基板 12 の金めっき 13 を施した表面に、ペースト状組成物を、メタルマスク法により塗布してペースト層を形成した。更に、ペースト層の上に被接合物 16 を金めっき 15 がペースト層に接するよう

10

に載せて、150 の温度で 60 分加熱して、基板 12 と被接合物 16 とが接合層 14 を介して接合された接合体 11 と、250 の温度で 60 分加熱して、基板 12 と被接合物 16 とが接合層 14 を介して接合された接合体 11 とをそれぞれ作製した。これらの接合体を実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 4 の接合体とした。

【 0056 】

< 比較試験 3 >

実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 4 の接合体得られた接合体 11 の接合強度 (シェア強度) を測定した。この結果を表 1 に示す。なお、接合体 11 の接合強度 (シェア強度) は、せん断強度評価試験機 (レスカ社製ボンディングテスタ (Model : PTR - 1101)) を用いて次のように測定した。先ず、接合体 11 の基板 (第一の部材) 12 を水平に固定した。次に、接合層 14 の表面から 50 μ m 上方の位置で、シェアツールを用いて、被接合物 (第二の部材) 16 を横から水平方向に押した。そして、被接合物 (第二の部材) 16 が破断したときの強度を測定した。シェアツールの移動速度は 0.1 mm / sec とした。一条件につき 3 回強度試験を行い、それらの算術平均値を測定値とした。この結果を表 1 に示す。

20

【 0057 】

【表 1】

	金属粉末		金属粒子の粒度分布(個数%)				金属凝集体 の粒度分布 体積D50 nm	保護膜 の脱離 温度 ℃	ペースト 状組成物の 粘度 Pa・s	シヤ強度(MPa)	
	金属 種類	粉末構造	第1粒子 100- 500nm	第2粒子 50- 100nm	第3粒子 50nm 未満	第4粒子 500 nm以上				150 ℃焼成	250 ℃焼成
実施例1	Ag	粒子凝集体	28	64	8	0	580	110	30	25	40
実施例2	Ag	粒子凝集体	25	61	14	0	620	108	25	26	44
実施例3	Ag	粒子凝集体	21	57	22	0	530	108	25	25	43
実施例4	Ag	粒子凝集体	28	60	12	0	600	110	25	28	45
実施例5	Ag	粒子凝集体	20	55	25	0	550	108	35	27	40
実施例6	Ag	粒子凝集体	22	54	24	0	510	107	34	26	45
実施例7	Ag	粒子凝集体	27	64	7	0	650	110	22	22	39
比較例1	Ag	粒子凝集体	3	27	70	0	550	104	48	28	39
比較例2	Ag	粒子凝集体	90	10	0	0	2000	125	14	4	17
比較例3	Ag	単分散	0	2	98	0	40	200	65	0	50
比較例4	Ag	単分散	88	0	0	12	400	205	8	0	5

【0058】

< 評価 >

表1から明らかなように、粒径が50nm以下100nm未満である第2粒子と粒径が50nm未満である第3粒子の合計が97個数%と多すぎる比較例1の金属粉末を用いた接合体では、保護膜の脱離温度が104℃と比較的低温であり、150℃焼成時及び250℃焼成時のシヤ強度が28MPa及び39MPaといずれも良好であったけれども、ペースト状組成物の粘度が48Pa・sと高くなりすぎて印刷性が低下した。また、粒径が50nm以下100nm未満である第2粒子と粒径が50nm未満である第3粒子の合計が10個数%と少なすぎる比較例2の金属粉末を用いた接合体では、ペースト状組成物の粘度が14Pa・sと低下して印刷性が良好になったけれども、150℃焼成時のシヤ強度が4MPaと極めて低く、250℃焼成時のシヤ強度が17MPaまで上がり、焼成温度を250℃まで上げないと焼結性が発現しなかった。また、単分散にするために強固な保護膜で被覆したナノ粒子からなる比較例3の金属粉末を用いた接合体では、ペースト状組成物の粘度が65Pa・sと高くなりすぎて印刷性が低下し、150℃焼成時のシヤ強度が0MPaと、ナノ粒子の微小粒径による低温焼結性を発現できず、焼成温度を250℃付近まで上げることにより、シヤ強度が50MPaと高くなった。更に、単分散にするために強固な保護膜で被覆したサブミクロン粒子からなる比較例4の金属粉末を用いた接合体では、ペースト状組成物の粘度が8Pa・sと低下して印刷性が良好になったけれども、150℃焼成時及び250℃焼成時のシヤ強度が0MPa及び5MPaといずれも極めて低く、低温焼結性を発現できなかった。

【 0 0 5 9 】

これらに対し、粒径が50nm以下100nm未満である第2粒子と粒径が50nm未満である第3粒子の合計が72~80個数%と適切な範囲(70~80個数%)内にある実施例1~7の金属粉末を用いた接合体では、保護膜の脱離温度が107~110と比較的低温であり、ペースト状組成物の粘度が22~30Pa・sと低く印刷性が良好であり、更に150 焼成時及び250 焼成時のシヤ強度が22~28MPa及び40~45MPaといずれも良好であった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 0 】

本発明の金属粒子凝集体は、回路基板と半導体チップとの接合や、無加圧での回路基板とLED素子との接合等に利用できる。

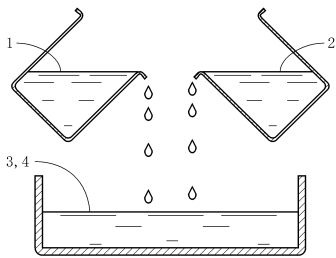
10

【符号の説明】

【 0 0 6 1 】

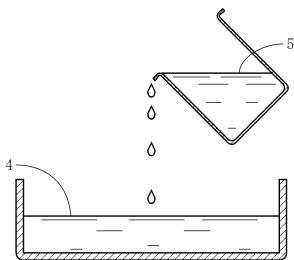
- 1 1 接合体
- 1 2 基板(第一の部材)
- 1 4 接合層
- 1 6 被接合物(第二の部材)

【 図 1 】



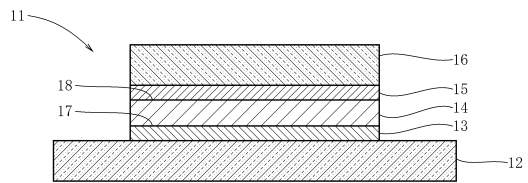
- 1 金属塩水溶液
- 2 カルボン酸塩水溶液
- 3 水(イオン交換水)
- 4 カルボン酸金属スラリー

【 図 2 】

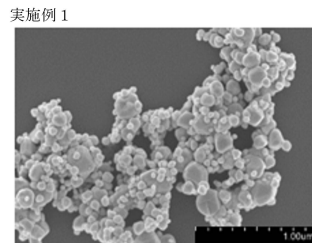


- 4 カルボン酸金属スラリー
- 5 有機還元剤の水溶液

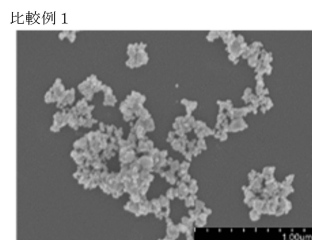
【 図 3 】



【 図 4 】

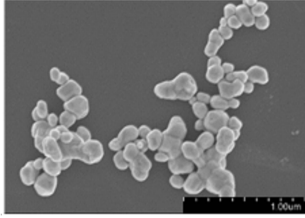


【 図 5 】



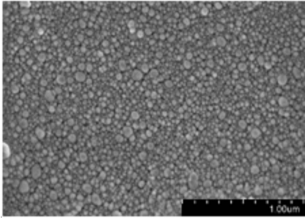
【 図 6 】

比較例 2



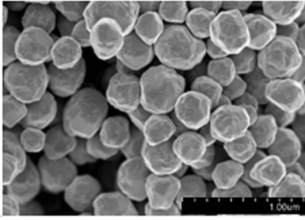
【 図 7 】

比較例 3



【 図 8 】

比較例 4



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 2 2 F</i>	<i>1/02</i>	<i>B</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/02</i>	<i>A</i>
<i>B 8 2 Y</i>	<i>30/00</i>	<i>(2011.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/22</i>	<i>A</i>
<i>B 8 2 Y</i>	<i>40/00</i>	<i>(2011.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>5 0 1 Z</i>
			<i>B 8 2 Y</i>	<i>30/00</i>	
			<i>B 8 2 Y</i>	<i>40/00</i>	

- (72)発明者 山崎 和彦
茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内
- (72)発明者 樋上 晃裕
茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開2011-094223(JP,A)
特開2017-111975(JP,A)
特開2016-148089(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 2 2 F 1 / 0 0 - 1 2 / 9 0
C 2 2 C 1 / 0 4 - 1 / 0 5
C 2 2 C 3 3 / 0 2