



등록특허 10-2188054



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월07일
(11) 등록번호 10-2188054
(24) 등록일자 2020년12월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/00 (2006.01) *B23K 1/00* (2006.01)
B23K 31/02 (2006.01) *B23K 35/02* (2006.01)
B32B 15/01 (2006.01) *B32B 3/26* (2006.01)
H01L 21/64 (2006.01) *H01L 21/67* (2006.01)
H01L 23/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B22F 1/0014 (2013.01)
B22F 1/0062 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7016150(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2011년05월13일
심사청구일자 2020년06월04일
- (85) 번역문제출일자 2020년06월04일
- (65) 공개번호 10-2020-0067952
- (43) 공개일자 2020년06월12일
- (62) 원출원 특허 10-2018-7000257
원출원일자(국제) 2011년05월13일
심사청구일자 2018년01월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/061089
- (87) 국제공개번호 WO 2012/070262
국제공개일자 2012년05월31일
- (30) 우선권주장
JP-P-2010-260617 2010년11월22일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2008161907 A

- (73) 특허권자
도와 일렉트로닉스 가부시키가이샤
일본, 도쿄, 치요다구, 소토칸다 4쵸메, 14-1
- (72) 발명자
쿠리타 사토루
일본, 도쿄 1010021, 치요다-ку, 소토칸다 4-
쵸메, 14-1, 도와 일렉트로닉스 가부시키가이샤
내
엔도 케이이치
일본, 도쿄 1010021, 치요다-ку, 소토칸다 4-
쵸메, 14-1, 도와 일렉트로닉스 가부시키가이샤
내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
청운특허법인

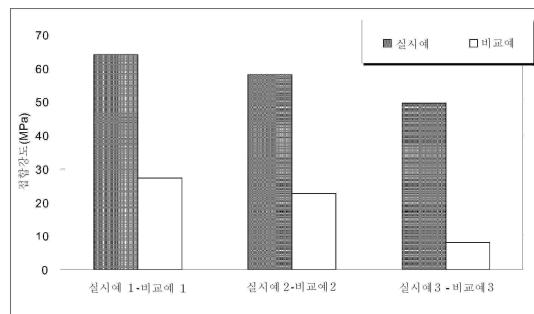
전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 최진석

(54) 발명의 명칭 접합재료, 접합체, 및 접합방법

(57) 요약

질소를 비롯한 불활성 분위기하에서의 접합체 형성이 가능하고, 또한 고온의 열처리 조작을 하지 않고도 실제 사용에 견딜 수 있는 접합 강도를 발휘하는 접합재료를 제공한다. 탄소수 8 이하의 지방산으로 피복되어 평균 1차 입자 직경이 1mm이상 200mm 이하의 은나노 입자와 평균 입자 직경이 0.5μm 이상 10μm 이하의 은입자와 2 이상의 카르복실기를 갖는 유기물질과 분산매를 포함한 접합재료를 제공한다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

B23K 1/0016 (2013.01)

B23K 31/02 (2013.01)

B23K 35/025 (2013.01)

B32B 15/018 (2013.01)

B32B 3/26 (2013.01)

H01L 21/64 (2013.01)

H01L 24/27 (2013.01)

H01L 24/29 (2013.01)

H01L 24/83 (2013.01)

(72) 발명자

사이트 유

일본, 도쿄 1010021, 치요다-쿠, 소토칸다 4-쵸메,
14-1, 도와 일렉트로닉스 가부시키가이샤 내

히사에다 유타카

일본, 도쿄 1010021, 치요다-쿠, 소토칸다 4-쵸메,
14-1, 도와 일렉트로닉스 가부시키가이샤 내

유에야마 토시히코

일본, 도쿄 1010021, 치요다-쿠, 소토칸다 4-쵸메,
14-1, 도와 일렉트로닉스 가부시키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

복수의 피접합 부재가 접합층에 의해 접합된 접합체로서, 상기 접합층에 존재하는, X선 측정에 의한 보이드율이 0.01 내지 0.25%이며,

상기 접합체는,

제1의 피접합 부재의 접합면에 페이스트 상태의 접합재료를 도포하는 공정과,

상기 접합재료가 도포된 상기 제1의 피접합 부재를, 상기 접합재료에 사용되고 있는 분산매의 비점보다 저온으로 가열함으로써 상기 접합재료 중의 기포 및 가스를 제거하는 예비소성공정과,

상기 예비소성공정에 의해 기포 및 가스를 제거한 접합재료의 층상에, 제2의 피접합 부재를 설치하는 공정과,

상기 제2의 피접합 부재가 설치된 상기 제1의 피접합 부재를, 상기 예비소성공정의 온도보다 높은 온도로 가열해 상기 접합재료를 금속화하여, 상기 제1의 피접합 부재와 상기 제2의 피접합 부재와의 사이에 접합층을 형성하는 본소성공정을 포함하는, 복수의 피접합 부재를 접합시키는 접합방법에 의해 제조되는, 접합체.

발명의 설명

기술분야

[0001]

본 발명은 접합재료 및 이를 이용한 접합체, 및 접합방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

자동차나 산업 기기에 이용하는 전자 부품에 흐르는 전류의 증대 경향에 따라, 상기 전자 부품 내부에 사용되는 반도체의 동작 온도는 고온이 되는 경향이 있다. 이 때문에, 상기 전자 부품에서는 고온 환경에 견딜 수 있는 접합재료가 요구되었다. 상기 요망에 대해, 종래는 고온에서도 강도를 유지하는 납 함유 땜납이 사용되어 왔다. 그러나 요즘 납 사용 억제의 추세로 납 함유 땜납을 사용하지 않는 접합방법이 요구되고 있다.

[0003]

상기 요구에 대응 가능한 접합재료, 접합방법의 후보로서 은을 이용하는 방법을 생각할 수 있지만, 열처리 조작시에 고온 가열이 필요하다. 한편, 전자 부품은 정밀화, 미세화가 진행되어 접합 조작시의 가열 온도는 낮게 억제하는 것이 요구되고 있다. 상기 상황하에서 은나노 입자를 이용한 접합재료, 접합방법이 주목받고 있다.

[0004]

예를 들면, 산화은 입자와 미리스털알코올을 혼합하여 접합재료를 이루는 방법 (비특허 문헌 1, 특허 문헌 1), 탄산은 또는 산화은과 은나노 입자와의 혼합물에 카르본산을 첨가하여 접합재료로 하는 방법 (특허 문헌 2) 등이 제안되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005]

(특허문헌 0001) JP 2009-267374 A

(특허문헌 0002) JP 2009-279649 A

비특허문헌

[0006]

(비특허문헌 0001) 모리타 등 「마이크로 미터 크기의 산화은 입자를 이용한 고온 환경을 위한 납프리 접합 기

술의 개발」 마테리아 제 49 각권 1호 (2010)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 상술한 특허 문헌에도 기재되어 있는 바와 같이, 종래의 기술에 관한 접합재료를 이용하여 접합체를 형성할 때, 상기 접합 조작은 산소 함유 분위기인 대기중에서 실시되고 있다.
- [0008] 본 발명자들은 상기 접합 조작을 대기 중에서 실시하면, 접합체의 계면부에 존재하는 접합재료에 유래하는 은이 산화은이 되어, 접합재료의 접합력에 악영향을 미칠 가능성이 있다는 것에 상도하였다. 그 중에서도, 미세한 구조를 갖는 접합체에 있어서는, 이러한 악영향은 현저해진다고 생각되었다.
- [0009] 따라서, 상기 접합 조작을 질소를 비롯한 불활성 분위기하에서 실시하는 것을 생각하였다. 그런데 종래의 기술에 관한 접합재료를 이용하여 질소를 비롯한 불활성 분위기하에서 접합 조작을 실시한 경우, 조건에 의해 충분한 강도를 얻을 수 없다는 것을 알게 되었다.
- [0010] 또한, 종래의 기술에 관한 접합방법을 이용했을 경우, 접합층안에 빈공간(이후, 보이드라고 기재하는 경우도 있다.)이 생성되고, 접합체의 접합 강도에 영향을 줄 뿐만 아니라, 접합체의 신뢰성에도 영향을 주는 경우가 있다는 것도 알게 되었다.
- [0011] 본 발명은, 상술의 상황하에서 실시된 것이며, 그 해결하려고 하는 과제는, 질소를 비롯한 불활성 분위기하에서도 접합체 형성이 가능하고, 보이드의 발생을 억제할 수 있는 접합방법과 접합재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명자들은 상술한 과제를 해결할 수 있도록 예의 연구한 결과, 접합 조작에서, 제1의 피접합 부재의 접합면에 접합재료를 도포하고, 예비소성을 실시한 후에, 접합재료의 층상에 제2의 피접합 부재를 배치하여 본 소성을 실시하며, 제1의 피접합 부재와 제2의 피접합 부재와의 사이에 접합층을 형성시키는 접합방법에 의해, 실제로 사용에 견딜 수 있는 강도를 발휘함과 동시에, 보이드 생성도 억제할 수 있다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.
- [0013] 그리고 적어도 은나노 입자와 은입자와 플러스와 분산매로 구성되는 접합재료에서, 상기 은나노 입자로서 탄소 수 8 이하의 지방산으로 피복된 것을 이용하고, 은입자로서 평균 입자 직경이 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 의 것을 이용하여 플러스로서 2 이상의 카르복실기를 갖는 유기물질을 이용하면, 질소를 비롯한 불활성 분위기하에 있어서, 500°C 이하에서도 접합이 가능하게 된다는 획기적인 지견을 얻어 본 발명을 완성시켰다.
- [0014] 즉, 본 발명에 관한 제1 발명은,
- [0015] 복수의 피접합 부재를 접합시키는 접합방법에서,
- [0016] 제1의 피접합 부재의 접합면에 접합재료를 도포하는 공정과,
- [0017] 접합재료가 도포된 제1의 피접합 부재를, 소정의 온도에 가열하는 예비소성공정과,
- [0018] 가열된 제1의 피접합 부재에 도포된 접합재료의 층상에, 제2의 피접합 부재를 설치하는 공정과,
- [0019] 제2의 피접합 부재가 설치된 제1의 피접합 부재를, 상기 예비소성공정의 온도보다 높은 온도로 가열하고, 제1의 피접합 부재와 제2의 피접합 부재와의 사이에 접합층을 형성하는 본소성공정을 포함하는 접합방법이다.
- [0020] 제2 발명은,
- [0021] 상기 접합재료는, 2 이상의 카르복실기를 갖는 유기물질을 함유하는 제1 발명에 기재된 접합방법이다.
- [0022] 제3 발명은, 상기 접합재료는, 적어도 평균 1차 입자 직경이 1nm 이상 200nm 이하의 은나노 입자를 함유하는, 제1 또는 제2 발명에 기재된 접합방법이다.
- [0023] 제4 발명은,
- [0024] 상기 본소성공정에서, 제1의 피접합 부재와 제2의 피접합 부재와의 접합면에 20MPa 이하의 가압을 실시하는 제1

내지 제3 중 어느 하나의 발명에 기재된 접합방법이다.

[0025] 제5 발명은,

탄소수 8 이하의 지방산으로 피복되어 평균 1차 입자 직경이 1nm 이상 200nm 이하의 은나노 입자와 평균 입자 직경이 0.5μm 이상 10μm 이하의 은입자와 2 이상의 카르복실기를 갖는 유기물질과 분산매를 포함한 접합재료이다.

[0027] 제6 발명은,

상기 2 이상의 카르복실기를 갖는 유기물질이 에테르 결합을 갖는 제5의 발명에 기재된 접합재료이다.

[0029] 제7 발명은,

상기 2 이상의 카르복실기를 갖는 유기물질이, 옥시디아세트산인 제5 또는 제6에 기재된 접합재료이다.

[0031] 제8 발명은,

상기 은나노 입자는 탄소수 3 이상 6 이하의 지방산으로 피복되어 있는 제5내지 제7 발명 중 어느 하나에 기재된 접합재료이다.

[0033] 제9 발명은,

복수의 피접합 부재를 접합시키는 접합방법에서,

제1의 피접합 부재의 접합면에 제5 내지 제8의 발명 중 어느 하나에 기재된 접합재료를 도포하는 공정과,

상기 접합재료가 도포된 제1의 피접합 부재를, 소정의 온도로 가열하는 예비소성공정과,

가열된 제1의 피접합 부재에 도포된 전기 접합재료의 층상에, 제2의 피접합 부재를 설치하는 공정과,

제2의 피접합 부재가 설치된 제1의 피접합 부재를, 상기 예비소성공정의 온도보다 높은 온도로 가열하고, 제1의 피접합 부재와 제2의 피접합 부재와의 사이에 접합층을 형성하는 본소성공정을 갖는 접합방법이다.

[0039] 제10 발명은,

상기 본소성공정을 불활성 가스 분위기하에서 실시하는 제1 내지 제4, 제9 발명 중 어느 하나에 기재된 접합방법이다.

[0041] 제11 발명은,

상기 본소성공정을 150°C 이상 500°C 이하의 온도로 실시하는 제1 내지 제4, 제9 또는 제10의 발명 중 어느 하나에 기재된 접합방법이다.

[0043] 제12 발명은,

상기 본소성공정에 있어서의 가열의 온도상승 속도를, 0.1°C / 초 이상 2.0°C / 초 이하로 실시하는 제1내지 제4, 제9 내지 제11 발명 중 어느 하나에 기재된 접합방법이다.

[0045] 제13 발명은,

복수의 피접합 부재가 접합층에 의해 접합된 접합체에서, 상기 접합층에 존재하는 보이드율이 2.0% 이하인 접합체이다.

발명의 효과

[0047] 본 발명에 관한 접합재료를 사용함으로써, 특히 질소를 비롯한 불활성 분위기하에서도 500°C 이하에서, 실용적인 접합 강도를 발휘하는 접합체를 형성할 수 있다. 또, 본 발명에 관한 접합방법에 의하면, 형성되는 접합층의 내부에서 보이드의 발생이 억제되므로, 신뢰성과 고강도를 발휘하는 접합체를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0048] 실시예 및 비교예에 관한 접합체의 접합 강도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 우선, 본 발명에 관한 접합재료를 구성하는 은나노 입자, 은입자, 플렉스, 및 분산매에 대해 상세하게 설명하고 이어서, 접합재료 (페이스트)의 제조, 접합체의 형성에 대해 설명한다.
- [0050] <은나노 입자>
- [0051] 본 발명에 관한 접합재료를 구성하는 은나노 입자는, 평균 1차 입자 직경이 200nm 이하, 바람직하게는 1~150 nm, 더욱 바람직하게는 10~100nm의 것이다. 상기 입자 직경을 갖는 은나노 입자를 사용하는 것으로, 강한 접합력을 갖는 접합체를 형성할 수 있다.
- [0052] 본 발명에 관한 접합재료를 구성하는 은나노 입자는, 표면이 보호제인 유기물질로 피복되어 있다. 상기 유기물질은 전탄소수가 8 이하인 지방산이 바람직하다. 구체적으로는, 포화 지방산인 옥탄산(카프릴산), 헵탄산(에난트산), 헥산산(카프로산), 펜탄산(발레르산), 부탄산(부티르산), 프로판산(프로피온산) 등을 들 수가 있다. 또, 디카르본산으로서 옥살산, 말론산, 메틸말론산, 호박산, 메틸호박산, 에틸호박산, 페닐호박산, 클루탈산, 아디핀산, 피메린산, 스베린산 등을 들 수 있다. 불포화 지방산에서는, 소르빈산, 말레인산 등을 들 수 있다.
- [0053] 그 중에서도, 생산성, 작업성의 관점에서, 헥산산, 헵탄산, 아디핀산, 소르빈산, 말론산이 바람직하고, 상기 지방산으로 은나노 입자 표면을 피복하는 것으로, 적당히 응집한 분말 형태의 은나노 입자를 얻을 수 있다.
- [0054] 상기 지방산으로 표면이 피복된 은나노 입자는, 은나노 입자로서 1차 입자의 형태를 유지하면서, 응집괴가 되어 용이하게 회수할 수 있는 형태로 되어 있다. 상기 응집괴의 입자 직경은 적어도 $2.5\mu\text{m}$ 이상이다. 이것은 상기 응집괴가, No 5C 여과지 (JIS P-3801)로 회수 가능하기 때문에 확인할 수 있다. 즉, 이 응집괴 (2차 응집)를, 상기 여과지를 이용하여 여과 구별하면 노액이 맑고 깨끗한 것이 되기 때문에, 응집괴는 그 여과지의 구멍 (aperture) 이상의 입자 직경을 갖고 있다고 생각할 수 있기 때문이다. 또한, 상기 회수물에 저온 (100°C 미만)의 건조 조작을 더하는 것으로, 은나노 입자의 응집괴로 이루어진 건조 분말을 얻을 수도 있었다.
- [0055] 은나노 입자를 분말의 형태를 갖는 것으로 함으로써, 본 발명에 관한 접합재료를 제조할 때, 배합시의 작업성이 크게 향상한다. 또한, 복수 종의 유기물질에 의해 피복된 은나노 입자를 사용하는 것, 또는 다른 평균 1차 입자 직경을 갖는 은나노 입자를 병용하는 것도 가능하다. 접합재료로 할 때, 상기 은나노 입자의 첨가량으로서는 총 페이스트 질량에 대해서 10~80 질량%, 바람직하게는 15~75 질량%로 하면 좋다.
- [0056] 여기서, 상기 입자 직경을 갖는 은나노 입자는, 예를 들면 일본 특허 제 4344001호에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다. 상기 제조 방법에 대해서, 조액공정, 온도상승 공정, 반응 공정, 숙성 공정, 여과·세정 공정 및 건조 공정의 순서로 간단하게 설명한다.
- [0057] 《조액 공정》
- [0058] 환원성을 갖는 물질을 용해시킨 환원액과 원료인 금속염 (특히 은염)이 용해된 원료액을 준비한다.
- [0059] 환원액은 환원제, 보호제 및 안정화제의 암모니아수를 균일 혼합한 것이다. 또한, 환원제는 금속을 환원 가능한 것이면 좋다. 예를 들면, 히드라진 수화물, 또한 히드라진, 수소화 봉소 알칼리염 (NaBH_4 등), 리튬알루미늄하이드라이드(LiAlH_4), 아스코르бин산, 제1급 아민, 제2급 아민, 제3급 아민 등을 병용할 수도 있다.
- [0060] 보호제는 상술한 것처럼 은입자의 표면에 부착하여 입자끼리의 결합을 저해하는 유기물질로, 안정된 미소 은입자를 얻는 것이다. 상기 유기물질은 총 탄소수가 8 이하인 지방산이 바람직하지만, 그 중에서도 헥산산이나 소르빈산을 이용하는 것이 매우 적합하다.
- [0061] 안정화제는 수중에 산을 용해시키기 위한 것으로 암모니아수를 이용할 수 있다.
- [0062] 용매는 극성 용매가 바람직하고, 물 또는 극성기를 갖는 유기용매를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 물, 알코올, 폴리올, 글리콜에테르, 1-메틸피롤리디논(1--Methylpyrrolidinone), 피리딘, 타피네올, 부틸카르비톨, 부틸카르비톨아세테이트, 텍사놀, 페녹시프로판올 등을 예시할 수 있다.
- [0063] 이상으로부터 환원액의 구체적인 예는, 물과 히드라진 수화 수용액과 헥산산과 암모니아수의 혼합물이며, 원료액의 구체적인 예는 질산은 수용액이다.
- [0064] 《온도상승 공정》
- [0065] 환원액과 원료액을 온도상승하여, 반응 온도까지 상승시킨다. 이때, 환원액과 원료액을 똑같이 가열해 두면, 반

응시에서 반응의 불균일이 방지되는 효과가 있고 입자의 균일성을 유지할 수 있으므로 바람직하다. 이때에 온도 상승시키는 온도는 40~80°C의 범위이다.

[0066] 《반응 공정》

환원액과 원료액이 목적 온도까지 상승하면, 환원액에 대해서 원료액을 첨가한다. 첨가는 범핑 (bumping)에 주의한 후, 한꺼번에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0068] 《숙성 공정》

환원액과 원료액을 혼합한 후, 10~30분간 정도 교반을 계속하여 입자의 성장을 완결시킨다.

[0070] 《여과 · 세정 공정》

얻어진 슬러리는 여과법에 의해 고액분리한다. 세정 공정은, 상기 여과 공정에서 얻어진 케이크에 대해서 순수한 물을 더하여 다시 상기 순수한 물을 여과하는 것에 의해서 실시한다. 본 발명의 제조법에 의하면, 나노 오더 (nano-order)의 1차 미립자가 완만한 응집체를 형성하고, 반응액 중에 자연스럽게 침강하기 때문에 용이하게 회수할 수 있다.

[0072] 《건조 공정》

얻어진 금속 (은)괴에 60~90°C, 6~24시간의 건조 공정을 실시하는 것으로, 건조한 금속 (은)입자괴가 얻어진다.

[0074] 《은나노 입자의 측정 · 평가》

은나노 입자의 입자 직경은, 투과형 전자현미경(TEM) 사진으로부터 산출된다.

구체적으로는, 금속 나노 입자 2질량부를, 시클로헥산 96 질량부와 올레인산 2 질량부와의 혼합 용액에 첨가하고 초음파에 의해서 분산시켜 분산 용액을 얻는다. 얻어진 분산용액을, 지지막 부착 Cu 마이크로그리드 (Microgrid)에 적하하고, 건조하는 것으로 TEM 시료를 작성한다. 작성한 TEM 시료인 마이크로그리드를 투과형 전자현미경 (니혼덴시가부시키가이샤 제조 JEM-100CX Mark-II형)을 이용하여 100kV의 가속 전압으로 밝은 시야에서 입자를 관찰한 상을, 배율 300,000배로 촬영하면 된다.

얻어진 은나노 입자의 TEM 사진상으로부터, 직접 노니우스(Nonius) 등에 의한 입자 직경 측정도 가능하지만, 화상 소프트에 의해 산출할 수도 있다. 어쨌든, 은나노 입자의 평균 일차 입자 직경은, TEM 사진 중에 있어서의 개개로 독립한 입자에 대해서, 적어도 200개 측정하여 그 수평균으로 산출한다.

[0078] <은입자>

본 발명에 관한 접합재료를 구성하는 은입자는, 평균 입자 직경의 범위가 0.5~10 μm , 바람직하게는 0.5~9.0 μm , 더욱 바람직하게는 0.5~8.0 μm 의 범위의 은입자이다. 은입자의 형태에 대해서는 특별히 제한은 없다. 은입자의 형태로서는, 구상, 조각 (비늘 조각)형태, 직방체 형태, 입방체 형태, 응집체 형태인 여러가지 형태를 사용할 수 있다.

상술한 은나노 입자에 가세하여 상기 서브 미크론 오더의 은입자를 병용함으로써 접합재료의 접합 강도의 향상에 기여하여, 접합력이 높은 접합체를 얻을 수 있다. 접합재료로 할 때, 상기 은입자의 첨가량으로서는 총 페이스트 질량에 대해서 10~80 질량%, 바람직하게는 15~75 질량%로 하면 좋다.

상기 은입자의 평균 1차 입자 직경 측정은, 레이저 회절법에 의하면 된다. 예를 들면, 은입자의 시료 0.3g을 이소프로필 알코올 50mℓ에 넣어 출력 50W의 초음파 세척기로 5분간 분산시킨다. 상기 분산액에 대해, 마이크로트랙(Microtrac) 입도 분포 측정 장치 (하네웰-닛키소 제조의 9320-X100)를 이용하여 레이저 회절법으로 D₅₀(누적 50질량% 입자 직경)의 값을 측정하고, 상기 값을 평균 1차 입자 직경이라고 하면 된다.

[0082] <플럭스>

본 발명의 접합재료는, 유기물로부터 되는 플럭스 성분 (소결 촉진 성분)을 첨가하는 것을 특징으로 한다. 여기서 플럭스 성분이란, 구체적으로 말하면, 2 이상의 카르복실기를 갖는 유기물질이다. 더욱 바람직하게는 또한 에테르 결합을 갖는 디카르본산이다. 접합재료에 해당 구성을 갖는 플럭스 성분을 첨가함으로써 질소를 비롯한 불활성 분위기하에 있어서의 500°C 이하의 열처리 조작이라도, 상술한 유기물질로 피복된 은나노 입자를 별크 형태의 은으로 변화시킬 수 있다.

- [0084] 상술한 열처리 조작시, 상기 플럭스 성분은 이산화탄소나 물 등의 단순한 구성에 분해되는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 플럭스 성분은 탄소, 수소, 산소라고 하는 원소만으로 구성되어 있는 유기물질이며, 그 분해온도가 열처리 조작의 설정 온도 이하인 것이 바람직하다. 구체적으로는 500°C 이하, 더욱 바람직하게는 300°C 이하이다.
- [0085] 상기 관점에서 상기 플럭스 성분의 분자량은 1000 이하, 바람직하게는 500 이하, 더욱 바람직하게는 300 이하이다. 또, 구조중에 있어서의 합계 탄소수는 많아도 15 이하, 바람직하게는 10 이하인 것이 좋다. 이 정도의 분자량 및 탄소수를 갖는 구조라면, 비교적 저온인 접합 온도로 설정하여도 분해 또는 휘산시킬 수 있다.
- [0086] 상기 플럭스 성분인 2 이상의 카르복실기를 갖는 유기물질이 바람직한 예로서 디카르본산 구조를 갖는 유기물질인 글리콜산, 또한 에테르 결합을 갖는 디카르본산인 옥시디아세트산(디글리콜산)을 들 수 있다. 이때, 플럭스 성분의 첨가량은 총 페이스트 질량에 대해서 0.01~1.0%, 바람직하게는 0.02~0.7%, 더욱 바람직하게는 0.05~0.5%이다.
- [0087] <분산매>
- [0088] 본 발명에 관한 접합재료를 구성하는 분산매는, 은나노 입자를 분산시키는 관점에서부터 증기압이 낮은 극성 용매로 하는 것이 바람직하다. 또한, 이때 분산매는 반드시 한 종류로 구성할 필요는 없고, 병용 혼합할 수도 있다.
- [0089] 구체적인 예로서는, 물, 알코올, 폴리올, 글리콜에테르, 1-메틸페롤리디논, 피리딘, 옥탄디올, 타피네올, 부틸카르비톨, 부틸카르비톨 아세테이트, 텍사놀, 폐녹시프로판올, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, γ-부티로락톤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 메톡시부틸아세테이트, 메톡시프로필아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 유산에틸, 1-옥타놀 등을 들 수 있다. 총 페이스트 중의 상기 용매의 첨가량(2종 이상을 혼합할 때는, 당연히 합계량이다.)은 인쇄성 등을 고려하여 전 페이스트 질량에 대해서 1~25%, 바람직하게는 3~20%, 더욱 바람직하게는 5~15%이다.
- [0090] <그 외의 첨가제>
- [0091] 상술한 분산매에, 은나노 입자의 소결 온도 저하나 밀착의 촉진을 도모하는 첨가제나, 점도 조정제를 첨가하는 것도 바람직한 구성이다. 점도 조정제의 예로서는, 탄화수소 용제, 각종 지방산, 수용화 수지, 수성 분산 수지, 및 무기 바인더가 있다. 구체적으로는, 나프텐계 탄화수소 용제, 올레인산, 아크릴 수지, 말레인산 수지, 푸말산 수지, 스틸렌·말레인산 공중합 수지의 고산가 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리올레핀 수지, 폐녹시 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드 수지 또는 초산비닐계 에멀젼, 아크릴에멀젼, 합성고무 라텍스, 에폭시 수지, 폐놀수지, DAP 수지, 우레탄 수지, 불소 수지, 실리콘 수지, 에틸 셀룰로오스 및 폴리비닐 알코올 등을 첨가할 수 있다. 무기 바인더의 예로서는, 실리카 콜, 알루미나 콜, 산화지르코늄 콜, 이산화티타늄 콜을 것을 들 수 있다.
- [0092] 상기 점도 조정제의 첨가에 의해, 페이스트를 기판에 인쇄했을 때에, 전사성의 개선이나, 흰 부분이 생김 등의 억제 등의 이른바 인쇄성의 개선 효과가 기대된다. 또한, 이러한 점도 조정제는, 소결성을 개선하는 관점에서 첨가량이 적은 것이 바람직하다. 또한, 상기 점도 조정제의 첨가제의 총량은 타성분과의 균형도 있지만, 페이스트의 총 질량에 대해서 0.2~2.0 질량%, 바람직하게는 0.3~1.5 질량%, 한층 바람직하게는 0.3~1.0 질량%로 하는 것이 좋다.
- [0093] <접합재료(페이스트)의 제조>
- [0094] 본 발명에 관한 접합재료의 제조 방법에 대해 설명한다. 상기 혼합물을 혼련탈포기에 도입하여 혼련하여 혼련물을 형성시킨다. 그 후, 상기 혼련물에 기계적 분산처리를 하여 본 발명에 관한 접합재료를 얻는다.
- [0095] 상기 기계적 분산처리 프로세싱은, 은나노 입자 및 은입자의 현저한 개질을 수반하지 않는 것이라면 공지의 어느 방법도 채용하는 것이 가능하다. 구체적으로는, 초음파 분산, 디스퍼, 3개 를 밀, 볼 밀, 비즈 밀, 2축 니더, 자공전식 교반기 등을 예시할 수 있고, 이들은 단독 또는 복수를 병용하여 사용할 수도 있다.
- [0096] 상술한 은나노 입자의 금속화 온도는, 그 표면을 피복하는 유기물질이나 분산매 또는 첨가물의 종류에 의해, 크게 변화하는 경우가 있다. 따라서 제조된 접합재료로 미리 TG 측정 등에 의해 열적 성질을 파악해 두는 것이 바람직하다.

[0097] <접합체의 형성>

[0098] 접합체의 형성은, 접합부가 형성되는 1의 피접합 부재인 기판 표면에, 예를 들면 메탈 마스크, 디스펜서 또는 스크린 인쇄법에 의해, $20\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 정도의 두께로 접합재료를 도포한다. 도포 후, 저온에 의한 열처리 (이후, 예비소성이라고 한다)를 거친 후, 2의 피접합 부재인 피접합물을 붙여, 고온에 의한 열처리 공정(이후는, 본소성이라고 한다.)에 의해 접합재료를 금속화한다.

[0099] 본 발명에 관한 접합재료는 질소를 비롯한 불활성 분위기하에 있어서의 500°C 이하의 본소성에서도 금속화하지만, 종래의 제조법과 같이 대기 중에서 본소성한 경우에서도 금속화할 수 있다.

[0100] *여기서, 기판 표면에 도포된 접합재료 중에 기포가 존재하거나 가스가 포함되어 있으면, 형성된 접합층에 있어 보이드가 생성하는 원인이 된다. 따라서, 상기 접합재료 중의 기포나 가스를 제거하기 위해, 접합재료에 이용되고 있는 은나노 입자의 분해 온도나 분산매의 비율보다 저온의 조건으로, 기판 표면에 도포된 접합재료에, 예비소성으로서 열처리를 실시하여 기포나 가스를 제외한 것이 바람직하다. 상기 예비소성의 실시에 의해, 접합체를 형성했을 때의 접합층에 있어서의 보이드의 생성을 억제할 수 있고 나아가서는 접합층의 접합 강도를 높일 수 있으므로 바람직하다.

[0101] 일반적으로, 예비소성온도는 $50\sim150^\circ\text{C}$ 의 범위이며, 또한, 본소성때의 온도보다 $50\sim350^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도로 하는 것이 바람직하다. 또, 예비소성시간은 그 접합 대상 면적에 의존하지만, 대체로 10분간 정도 있으면 충분하고, 30초간 정도의 가열이어도 상관없는 경우도 있다.

[0102] 이상 설명한 예비소성은, 본 발명에 관한 접합재료뿐만 아니라, 종래의 기술과 관련한 접합재료에 적용했을 경우라도, 접합층 안의 보이드의 생성을 억제할 수 있다.

[0103] 예비소성 후, 접합재료의 도포층 상부에 피접합물을 배열 설치한다. 또한, 접합체를 형성하기 때문에 피접합물을 기판에 가압하면서 온도상승 한다. 이때의 가압 압력은 그 접합하는 재료에 의해 적절히 설정할 수 있다. 또한, 접합되는 피접합물이나 기판으로의 영향을 고려하면, 20MPa 이하, 바람직하게는 15MPa 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0104] 본소성에 있어서의 접합층 형성시에 있어서의 온도는, 150°C 이상 500°C 이하의 저온으로 실시하는 것이 바람직하다. 상기 본소성 온도도 접합되는 접합물이나 기판의 종류에 의해 적절히 설정 가능하다. 또한, 본소성에 있어서의 온도상승 속도는 $0.1\sim2.0^\circ\text{C}/\text{초}$, 바람직하게는 $0.2\sim1.5^\circ\text{C}/\text{초}$ 이다. 상기 온도상승 속도를 취하는 것으로, 치밀한 접합층을 형성할 수 있어서 안정된 접합체를 얻을 수 있다.

[0105] 또한, 상기 본소성 온도를 60분간~30분간 유지하여 접합층 안에 있어서의 은입자의 금속화를 진행시키면 더욱 강고한 접합층을 얻을 수 있다.

[0106] 실시예

[0107] 이하, 실시예를 참조하면서, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0108] [실시예 1]

[0109] <은나노 입자의 합성>

[0110] 500ml 비커를 이용하여 질산은(토요가카구 가부시키가이샤 제조) 13.4g을 순수한 물 72.1g에 용해시켜 원료액을 조제하였다.

[0111] 또한, 5l 비커에 1.4l의 순수한 물을 넣고, 여기에 질소를 30분간 환기시켜 용존 산소를 제거하면서 40°C 까지 온도 상승하였다. 또한, 상기 순수한 물에 보호제로서 소르빈산 (와코준야쿠고교 가부시키가이샤 제조) 17.9g을 첨가하고 이어서 안정화제로서 28% 암모니아수 (와코준야쿠고교 가부시키가이샤 제조) 2.8g을 첨가하였다.

[0112] 이후 실시예, 비교예 모두, 이 암모니아 수소 첨가 시점으로서 반응 개시하였다.

[0113] 상기 암모니아 첨가 용액의 교반을 계속하여 반응 개시 5분 경과후에 환원제로서 함수 히드라진 (순도 80% 오오츠카카가쿠 가부시키가이샤 제조) 6.0g을 첨가하고 환원액을 조제하였다. 반응 개시 10분 경과후에, 액체의 온도를 40°C 로 조정한 원료액을, 환원액에 한꺼번에 첨가하여 반응시켜서 교반을 종료하였다.

[0114] 교반 종료 후, 30분 숙성하여 소르빈산으로 피복된 은나노 입자 응집체를 형성시켰다. 그 후, 은나노 입자 응집체가 형성된 액을 No 5C의 여과지로 여과하여 회수물을 순수한 물로 세정하여 은나노 입자 응집체를 얻었다. 상

기 은나노 입자 응집체를 진공 건조기 중에서 80°C 12시간의 조건으로 건조시켜, 은나노 입자 응집체의 건조분을 얻었다.

[0115] <접합재료의 조제>

얻어진 소르빈산이 피복된 은나노 입자 응집체 건조가루 (평균 1차 입자 직경 : 100nm) 45.0g (총 은 중의 비율은 50.00 질량%)를 은나노 입자분으로 하고, 구형태 은입자의 분말 (DOWA일렉트로닉스가부시키가이샤 제조 2-1C 구 형태 은 분말 : 평균 일차 입자 직경(D_{50}) 1.0 μm) 45.0g(총 은 중의 비율은 50.00 질량%)과 플렉스로서 옥시디초산(와코준야쿠고교가부시키가이샤 제조 : 디글리콜산) 0.05g과 분산매로서 옥탄디올 (쿄와하코케미컬사 제조 : 2-에틸-1, 3-헥산디올) 9.95g을 혼합하여 혼합물로 하였다.

[0117] 상기 혼합물을 혼련탈포기 (EME사 제조 V-mini 300형)로 30초간 (혼련 조건/Revolution ; 1400rpm, Rotation ; 700rpm)로 혼련한 후, 3개 룰 (EXAKT Apparatebaus사 제조 22851 Norderstedt형)로 5회 패스시켜서 실시예 1에 관한 접합재료 (페이스트)를 얻었다. 실시예 1에 관한 접합재료의 배합을 표 1, 2에 나타낸다. 또한, 옥탄 디올의 비점은 244°C이며, 인화점은 135°C이다.

[0118] <접합 부재의 형성>

[0119] 메탈 마스크 (마스크 두께 50 μmt)를 준비하고 은도금 된 동기판상에 메탈 스퀴지에 의한 손인쇄로, 실시예 1에 관한 접합재료(페이스트)를 인쇄법에 의해 도포하였다. 패턴은 □5.5 mm, 50 μm 두께로 하였다.

[0120] 이렇게 하여 얻어진 접합재료가 도포된 동기판을, 로(플립칩본더 M-90DON-400 하이솔가부시키가이샤 제조)에 설치하여, 질소 분위기(산소 농도 : 500ppm 이하) 중, 100°C 10분간 가열하여 예비 소성하는 것으로, 접합재료 중에 있어서의 기포나 가스 성분을 제거하였다.

[0121] 상기 예비소성 후, 접합재료가 도포된 동기판을 25°C까지 냉각하여, 칩 (□5 mm, 두께 0.3mm의 은도금된 Si칩)을 상기 도포면에 대해서 장착하였다.

[0122] 상기 칩이 장착된 동기판을 다시 로 중에 설치하여, 10MPa의 가압을 실시하고, 250°C까지 온도상승 속도 1°C / 초로 온도상승하여, 본소성으로서 250°C에 이르고 나서 5분간 유지하고, 실시예 1에 관한 접합체를 얻었다.

[0123] 얻어진 실시예 1에 관한 접합체의 접합력의 측정을 실시하였다. 구체적으로는, JISZ-03918-5 : 2003의 「납프리 땜납 시험 방법 제 5부 땜납 이음새의 인장 및 전단 시험 방법」에 기재가 있는 방법에 준하여 실시하였다. 즉, 기판상에 접합된 피접합체(칩)를 수평 방향으로 누르고, 밀리는 힘에 견디기 힘들어 접합면이 파단할 때의 힘을 측정하는 방법이다. 본 실시예에서는 DAGE사 제조 본드 테스터(시리즈 4000)를 사용하여 시험을 실시하였다. 쉐어(shear) 높이는 50 μm , 시험 속도는 5 mm/min, 측정은 실온에서 실시하였다.

[0124] 그 결과, 실시예 1에 관한 접합체에 있어서의, 기판과 칩과의 사이의 접합 강도(평균 전단 강도)는 64.0MPa이었다. 또한, 전단 시험 방법은 접합면이 파단할 때의 힘(N)을 직접 측정하고 있고, 접합 면적에 의존하는 값이다. 따라서, 측정된 전단 강도를 규격화하기 때문에, 측정된 파단할 때의 힘을 접합 면적 (이번 경우는 5.0mm \times 5.0 mm=25.0mm 2)에서 제거한 값 (단위는 MPa)을 갖고 접합 강도 (평균 전단 강도)라고 정했다. 이후 실시예, 비교예에 대해서도 동일하다.

[0125] 또한, 실시예 1에 관한 접합체의 내부에 있어서의 보이드의 존재율을 X선측정 (X선투시 장치 SMX-160LT 시마즈 세이사쿠소 제조)에 의해 측정하였다. 구체적으로는, 화상 해석 소프트웨어를 이용하고, 보이드의 부분이 붉게 채색되도록 휙도의 레인지(색 레인지)를 조정하여, □5mm의 면적을 2값화하는 것으로 보이드의 면적비율을 계산한 것이다. 상기 결과를 표 1, 2에 나타냈다.

[0126] [실시예 2]

[0127] 실시예 1에 관한 접합재료의 분산매인 옥탄디올의 첨가량을 7.95g으로 변경하고, 다시 점도 조정을 목적으로서 EXXSOL D130 FLUID (액슨모빌사 제조)를 2.0g첨가한 것 이외는, 실시예 1과 같은 제조 공정을 거쳐, 실시예 2에 관한 접합재료를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 같은 공정을 거쳐, 실시예 2에 관한 접합체를 형성하여 실시예 1과 같은 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0128] [실시예 3]

[0129] 실시예 1에 관한 접합재료의 은가루를 구상 은입자로부터, 조각 은입자 분말 (DOWA일렉트로닉스 가부시키가이샤 제조 FA-D-6 : 평균 1차 입자 직경(D_{50}) 8.3 μm)에 변경한 것 이외는, 실시예 1과 같은 제조 공정을 거쳐, 실시예

3에 관한 접합재료를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 같은 공정을 거쳐, 실시예 3에 관한 접합체를 형성하여 실시예 1과 같은 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0130] [실시예 4]

실시예 1에 관한 접합재료의 소르빈산이 피복된 은나노 입자 응집체 건조분말 (평균 1차 입자 직경 : 100nm)로부터, 소르빈산이 피복된 은나노 입자 응집체 건조분말 (평균 1차 입자 직경 : 60nm)으로 변경하여, 플럭스를 옥시디아세트산(와코준야쿠가부시키가이샤 제조 : 디글리콜산) 0.1g, 분산매로서 옥탄디올(쿄와하코케미컬사 제조 : 2-에틸-1, 3-헥산디올)의 첨가량을 9.9g으로 변경한 것 이외는, 실시예 1으로 같은 제조 공정을 거쳐, 실시예 4에 관한 접합재료를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 같은 공정을 거쳐, 실시예 4에 관한 접합체를 형성하여 실시예 1과 같은 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0132] [실시예 5]

실시예 1에 관한 접합재료의 분산매인 옥탄디올의 첨가량을 7.45g으로 변경하고, 다시 점도 조정을 목적으로서 EXXSOL D130 FLUID (엑슨모빌사 제조)를 2.0g첨가하고, 다시 점도 조정을 목적으로 하여 올레인산 (키시다카가쿠 가부시키가이샤 제조)을 0.5g 첨가한 것 이외는, 실시예 1과 같은 제조 공정을 거쳐, 실시예 5에 관한 접합재료를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 같은 공정을 거쳐 실시예 5에 관한 접합체를 형성하고 실시예 1과 같은 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0134] [비교예 1]

실시예 1에 관한 접합재료를 준비하였다. 그리고 칩 장착전의 예비소성을 실시하지 않고, 접합재료가 도포된 동기판에 칩을 장착하여 10MPa의 가압을 실시하고, 예비 건조로서 100°C 10분간 가열 후, 250°C까지 온도상승 속도 1°C / 초에 온도상승 하여, 본소성으로서 250°C에 이르고 나서 5분간 유지하는 것으로, 비교예 1에 관한 접합체를 형성하여 실시예 1과 같은 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0136] [비교예 2]

실시예 2에 관한 접합재료를 이용하여 비교예 1과 같은 공정을 거쳐, 비교예 2에 관한 접합체를 형성하여 실시예 1과 같은 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0138] [비교예 3]

실시예 3에 관한 접합재료를 이용하여 비교예 1과 같은 공정을 거쳐, 비교예 3에 관한 접합체를 형성하여 실시예 1로 같은 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

표 1

온나노 입자			구형데 온나노 입자 분말			플레이트 형태 온나노 입자			풀러스			첨가제(첨도조절)		
입자 직경 (nm)	표본물질	첨가량 (g)	입자 직경 (μm)	첨가량 (g)	비율 (%)	입자 직경 (μm)	첨가량 (g)	비율 (%)	중금 속(%)	첨가량 (g)	첨가량 (g)	첨가량 (g)	첨가량 (g)	첨가량 (g)
실시 예1	100 소르빈산	45.0	1.0	45.0	50.0	-	-	-	-	옥시디아세트산	0.05	-	-	-
실시 예2	100 소르빈산	45.0	1.0	45.0	50.0	-	-	-	-	옥시디아세트산	0.05	-	-	-
실시 예3	100 소르빈산	45.0	-	-	8.3	45.0	50.0	50.0	옥시디아세트산	0.05	-	-	-	-
실시 예4	60 소르빈산	45.0	1.0	45.0	50.0	-	-	-	-	옥시디아세트산	0.1	-	-	-
실시 예5	100 소르빈산	45.0	1.0	45.0	50.0	-	-	-	-	옥시디아세트산	0.05	0.5	0.5	0.5
비교 예1	100 소르빈산	45.0	1.0	45.0	50.0	-	-	-	-	옥시디아세트산	0.05	-	-	-
비교 예2	100 소르빈산	45.0	1.0	45.0	50.0	-	-	-	-	옥시디아세트산	0.05	-	-	-
비교 예3	100 소르빈산	45.0	-	-	8.3	45.0	50.0	50.0	옥시디아세트산	0.05	-	-	-	-

[0140]

표 2

	용매(분산매)	용매(집도조정)	접합재료			접합고정	접합체		
			첨가량 중량 (g)	첨가량 (g)	접도 (g)	급속농도 5ppm(Pa·s)	(질량 %)	접착전 예비소성	접합강도 (MPa)
실시예 1	옥탄디올	9.95	-	-	109	89.5	있음	64.0	0.01
실시예 2	옥탄디올	7.95	EXXSOL D130	2.0	81.6	89.5	있음	58.0	0.18
실시예 3	옥탄디올	9.95	-	-	57.1	89.5	있음	49.6	0.25
실시예 4	옥탄디올	9.9	-	-	171	89.5	있음	56.0	0.17
실시예 5	옥탄디올	7.45	EXXSOL D130	2.0	57.4	89.5	있음	53.0	0.15
비교예 1	옥탄디올	9.95	-	-	109	89.5	없음	27.2	2.10
비교예 2	옥탄디올	7.95	EXXSOL D130	2.0	81.6	89.5	없음	22.7	2.63
비교예 3	옥탄디올	9.95	-	-	57.1	89.5	없음	8.0	5.07

[0141]

[정리]

[0142]

도 1에, 실시예 1~3 및 비교예 1~3에 관한 접합체의 접합 강도를 나타낸다. 도 1은 세로축에 접합 강도(전단 강도)를 취하고, 횡축에, 실시예 1-비교예 1, 실시예 2-비교예 2, 실시예 3-비교예 3을 취한 막대 그래프이다. 실시예 1-비교예 1과 실시예 2-비교예 2와 실시예 3-비교예 3은 접합재료로서 동일한 조성의 페이스트를 이용하고, 실시예 1~3에서는 칩 장착전 예비소성을 실시하고, 비교예 1~3에서는 칩 장착전에 예비소성을 실시하지 않았던 것이다.

[0143]

도 1로부터, 칩 장착전에 예비소성을 실시한 실시예 1~3에 관한 접합체는, 예비소성을 실시하지 않았던 비교예 1~3에 관한 접합체보다 2.3~6.2의 접합 강도를 발휘한다는 것이 판명되었다.

[0144]

(산업상의 이용 분야)

[0146]

본 발명에 관한 접합재료 및 접합체, 및 접합방법은, 비절연형 반도체 장치, 베어 칩 실장 조립 기술로의 응용, 파워 디바이스 (IGBT, 정류 다이오드, 파워트랜지스터, 파워 MOSFET, 절연 게이트 바이폴러 트랜지스터, 사이리스터 (hyristor), 게이트 턴 오프 사이리스터 (gate turn-off thyristor), 트라이액 (triac)으로의 적용이 가능하다. 또, 표면을 크롬 처리한 유리상으로의 접합재에도 적용 가능하고, LED를 사용한 조명 장치의 전극이나 프레임의 접합재에도 적용 가능하다.

도면

도면1

