

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6352444号
(P6352444)

(45) 発行日 平成30年7月4日(2018.7.4)

(24) 登録日 平成30年6月15日(2018.6.15)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 L	21/52	(2006.01)	HO 1 L	21/52	E
CO 1 G	3/02	(2006.01)	CO 1 G	3/02	
HO 1 R	43/02	(2006.01)	HO 1 R	43/02	Z
			HO 1 L	21/52	D

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2016-562374 (P2016-562374)	(73) 特許権者	000005108
(86) (22) 出願日	平成27年11月18日(2015.11.18)		株式会社日立製作所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/082333		東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(87) 国際公開番号	W02016/088554	(74) 代理人	110000350
(87) 国際公開日	平成28年6月9日(2016.6.9)		ポレール特許業務法人
審査請求日	平成29年3月10日(2017.3.10)	(72) 発明者	保田 雄亮
(31) 優先権主張番号	特願2014-244707 (P2014-244707)		日本国東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
(32) 優先日	平成26年12月3日(2014.12.3)	(72) 発明者	守田 俊章
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		日本国東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
		(72) 発明者	小林 芳男
			日本国茨城県日立市中成沢町四丁目12番1号 国立大学法人茨城大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接合用金属酸化物粒子、これを含む焼結接合剤、接合用金属酸化物粒子の製造方法、及び電子部品の接合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複合粒子と分散媒を含む焼結接合剤であって、
 前記複合粒子は、金属の銅、酸化第一銅及び不可避免の不純物を含み、
 前記複合粒子全体における前記酸化第一銅の含有量は78質量%以上であり、
 前記銅が前記複合粒子の内部に分散した構造を有し、
 前記複合粒子の平均粒径が1000nm以下であり、
 前記酸化第一銅の大きさが2nm以上500nm以下であり、
 前記銅の大きさが0.1nm以上100nm以下であり、
 前記焼結接合剤全体における前記複合粒子の含有量は90質量%以上である、焼結接合剤。 10

【請求項4】

複合粒子と分散媒を含む焼結接合剤の製造方法であって、
 前記複合粒子は、金属の銅、酸化第一銅及び不可避免の不純物を含み、
 前記複合粒子全体における前記酸化第一銅の含有量は78質量%以上であり、
 前記銅が前記複合粒子の内部に分散した構造を有し、
 前記複合粒子の平均粒径が1000nm以下であり、
 前記酸化第一銅の大きさが2nm以上500nm以下であり、
 前記銅の大きさが0.1nm以上100nm以下であり、
 前記焼結接合剤全体における前記複合粒子の含有量は90質量%以上であり、

2価以上の銅を含む銅化合物の水溶液に還元剤を混合し、前記複合粒子を析出により生成する工程を有する、焼結接合剤の製造方法。

【請求項5】

前記銅化合物は、硝酸銅三水和物、塩化銅、水酸化銅及び酢酸銅からなる群から選択された少なくとも一種である、請求項4記載の焼結接合剤の製造方法。

【請求項6】

前記還元剤は、 NaBH_4 である、請求項4又は5に記載の焼結接合剤の製造方法。

【請求項7】

前記分散媒は、水、アルコール類、アルデヒド類又はポリオール類を含む、請求項4～6のいずれか一項に記載の焼結接合剤の製造方法。

10

【請求項8】

2つの電子部品を接合する方法であって、請求項1に記載の焼結接合剤を2つの電子部品の接合面のうち少なくとも一方に塗布し、前記2つの電子部品の接合面の間に前記接合用金属酸化物粒子又は前記焼結接合剤を挟み込む工程と、その後、還元雰囲気中 $100 \sim 500$ にて前記電子部品の焼結熱処理をする工程と、を含む、電子部品の接合方法。

【請求項9】

前記還元雰囲気は、水素、ギ酸又はエタノールを含むものである、請求項8記載の電子部品の接合方法。

20

【請求項10】

前記焼結熱処理は、前記2つの電子部品の接合面が密着するように加圧しながら行う、請求項8又は請求項9に記載の電子部品の接合方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接合用金属酸化物粒子、これを含む焼結接合剤、接合用金属酸化物粒子の製造方法、及び電子部品の接合方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属ナノ粒子（例えば、粒径 100 nm 以下）は、粒子の体積に比して表面積が大きいために化学的活性が高く、焼結温度が大幅に低下する性質を有することから、新しい機能性材料として注目を浴びている。例えば、金属ナノ粒子を含有するペーストは、電子機器中の電子部品同士の接合や回路配線の形成に用いられる材料として期待されている。そのような用途においては、一般に、高い熱伝導率・導電性・耐熱性（耐酸化性）を有する金属ナノ粒子が好ましい。そのため、金や銀などの貴金属ナノ粒子が用いられることが多く、中でも比較的安価な銀がしばしば用いられる。

30

【0003】

しかしながら、銀は、イオンマイグレーションが発生しやすく、短絡の要因になりやすいという弱点がある。イオンマイグレーションの抑制に関しては、銅ナノ粒子を用いることが有効である。また、銅は、銀と同程度の熱伝導率を有し（銀： $430 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、銅： $400 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ）、かつ、コスト面で銀よりもはるかに有利である。

40

【0004】

銅ナノ粒子の製造方法としては、例えば、非特許文献1においてCTAB（Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide）を分散剤として用いて粒径が 100 nm 以下の銅ナノ粒子を製造する方法が報告されている。ただし、焼結熱処理前に過剰なCTABを除去するため、銅ナノ粒子を洗浄する必要がある。

【0005】

しかしながら、銅ナノ粒子を洗浄すると、金属銅が酸化して酸化第一銅に変化してしまうという問題がある。通常、酸化第一銅粒子は、水素中で 600 で還元して焼結するた

50

め、このような状態になると、400 以下の低温での焼結が困難となり、接合が出来ない。

【0006】

これに対し、銅ナノ粒子の酸化を防ぐ技術としては、銅ナノ粒子の作製時にシリコンオイルによってナノ粒子の周囲を被覆する方法（例えば、特許文献1、特許文献2参照）、銅の微細粉末を作製した後に添加剤を加えて銅の酸化を抑制する方法（例えば、特許文献3参照）、銅ナノ粒子の分散性や粘度を調整するとともに酸化を抑制するために樹脂と混合する方法（例えば、非特許文献2参照）などが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0007】

【特許文献1】特開2005-60779号公報

【特許文献2】特開2005-60778号公報

【特許文献3】特開2007-258123号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Szu-Han Wu and Dong-Hwang Chen, Journal of Colloid and Interface Science 273 (2004) pp. 165-169.

【非特許文献2】14th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics" (2008) p. 191-194.

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1や特許文献2に記載の銅ナノ粒子は、耐酸化性という点において優れていると思われるが、電子部品同士の接合用途のような狭小空間においては、焼結熱処理時にシリコンオイルの残渣が接合箇所に残りやすく、接合強度や熱伝導性を低下させることが危惧される。また、非特許文献2に記載の方法も、焼結熱処理時に樹脂の残渣が残りやすく、焼結性を阻害することが危惧される。

【0010】

さらに、特許文献3に記載されている添加剤被覆の方法は、作製した銅微粉末の表面にボールミル等を用いて酸化防止剤を吸着させるものであるが、該方法では粒径が100nm以下のナノ粒子に対する均一なコーティングが難しく、ナノ粒子の酸化を抑制することが困難であることが危惧される。

30

【0011】

本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解決し、ナノ粒子を用いた焼結接合剤において粒子の安定性と接合性とを両立するとともに、イオンマイグレーションを抑制することができる酸化第一銅ナノ粒子を主材とする焼結接合剤、その製造方法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】

【0012】

40

本発明は、金属の銅を含み、残部が酸化第一銅及び不可避免的不純物である複合粒子を金属等の接合に用いる。当該複合粒子は、銅がその粒子の内部に分散した構造を有し、平均粒径が1000nm以下である。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、銅系粒子を用いた焼結接合剤において、粒子の安定性と接合性とを両立するとともに、イオンマイグレーションを抑制することができる銅・酸化第一銅複合ナノ粒子を主材とする焼結接合剤、その製造方法およびそれを用いた接合方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

50

【0014】

【図1】本発明に係る銅・酸化第一銅複合ナノ粒子の合成方法の一例を示すフローチャートである。

【図2】図1の合成方法のうち望ましい例を示すフローチャートである。

【図3】本発明に係る銅・酸化第一銅複合ナノ粒子の構造を概念的に示す模式図である。

【図4】合成した複合ナノ粒子のXRD測定の結果を示すグラフである。

【図5】実施例の試料1～3及び比較例の粒子の平均粒径と接合強度との関係を示すグラフである。

【図6A】本発明を適用した絶縁型半導体装置を示す平面図である。

【図6B】図6AのA-A断面図である。

【図7】図6Aの絶縁型半導体装置の要部を模式的に示す斜視図である。

【図8】図6Aの半導体素子の設置部分を模式的に示す拡大断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明は、電子部品同士の接合や回路配線の形成に用いられる焼結接合剤に関し、特に、酸化第一銅粒子を主材とする高伝熱性の焼結接合剤、その製造方法およびそれを用いた接合方法に関するものである。なお、本明細書においては、半導体素子、集積回路、回路基板等を「電子部品」と総称する。半導体素子には、ダイオード、トランジスタ等が含まれる。また、集積回路には、ICだけでなく、LSI等も含まれる。

【0016】

前述したように、本発明に係る焼結接合剤は、酸化第一銅を主成分とする粒子の内部に銅粒子が分散した平均粒径が1000nm以下の複合粒子を含むことを特徴とする。また、複合粒子の平均粒径は、500nm以下であることが望ましい。

【0017】

また、本発明は、上記の焼結接合剤において、以下のような改良や変更を加えることができる。

【0018】

(1)上記の複合粒子(銅・酸化第一銅複合ナノ粒子)の合成に用いる溶媒は、水、または水とアルコール系溶剤との混合溶液であってもよい。

【0019】

(2)焼結接合剤に含まれる銅・酸化第一銅複合ナノ粒子の含有量が90質量%以上であることが望ましい。

【0020】

(3)上記の焼結接合剤の製造方法においては、上記(1)に記載の溶媒中に銅化合物を溶解して銅イオンを生成する工程の後に、その溶液中に不活性ガスを流しながら水素化ホウ素ナトリウム溶液(NaBH_4 溶液)を加えて銅・酸化第一銅複合ナノ粒子を生成する工程を有していてもよい。

【0021】

(4)上記の焼結接合剤の製造方法において、銅化合物は、硝酸銅水和物、銅酸化物及びカルボン酸銅塩のうちの少なくとも一種を用いてもよい。

【0022】

(5)電子部品同士の接合する際、上記の焼結接合剤を接合箇所に塗布する工程の後に、還元雰囲気中100～500の焼結熱処理を施す工程を有することが望ましい。

【0023】

(6)上記の電子部品同士の接合方法において、還元雰囲気は、水素、ギ酸、またはエタノール雰囲気であることが望ましい。

【0024】

(7)上記の電子部品同士の接合方法において、電子部品は、半導体装置のチップ及び配線基板であり、チップと配線基板とを接合する方向に加圧しながら焼結熱処理を施すことが望ましい。

10

20

30

40

50

【0025】

なお、上記の複合粒子は、金属の銅を含み、残部が酸化第一銅及び不可避的不純物である複合粒子であって、銅が当該複合粒子の内部に分散した構造を有するが、上記の不可避的不純物は、上記の複合粒子の合成の際に、溶液に含まれ、当該複合粒子に包み込まれてしまった物質である。この物質としては、ホウ素、ナトリウム、硝酸塩等が考えられる。よって、上記の複合粒子は、実質的に酸化第一銅で構成されているといえることができる。

【0026】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら焼結接合剤の製造手順に沿って説明する。ただし、本発明は、ここで取り上げた実施形態に限定されることはなく、要旨を変更しない範囲で適宜組み合わせや改良が可能である。

10

【0027】

(焼結接合剤の製造方法)

図1は、本発明に係る焼結接合剤の構成要素として必須の銅・酸化第一銅複合ナノ粒子を合成する方法を示すフローチャートである。

【0028】

本図においては、銅・酸化第一銅複合ナノ粒子を次の手順で作製する。この複合ナノ粒子は、水溶液中における反応を利用して作製する。

【0029】

はじめに、銅・酸化第一銅複合ナノ粒子を合成するための溶媒として、攪拌しながら不活性ガスによるバブリング(以下、「不活性ガスバブリング」という。)を行った蒸留水を準備する(S11)。不活性ガスバブリングは、30分以上行うことが望ましい。不活性ガスバブリングを行う理由は、溶媒中の溶存酸素を取り除き、合成時において銅・酸化第一銅複合粒子以外の不純物が生成するのを防ぐためである。不活性ガスとしては、溶液中の銅イオンが銅・酸化第一銅複合粒子以外へ反応することを抑制するものであれば何でもよく、例えば、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなどが挙げられる。なお、不活性ガスバブリングは、銅・酸化第一銅複合粒子の合成完了まで継続されることが望ましい。また、バブリングの流量に特段の限定はないが、例えば、水1000mLに対して1mL/min以上1000mL/min以下の範囲が好適である。

20

【0030】

次に、5以上90以下に温度制御した該溶媒を攪拌しながら、原料となる銅化合物の粉末を溶解させて銅イオンを生成させる(S12)。原料となる銅化合物としては、溶解時のアニオンに起因する残留物を少なくできる化合物が好ましく、例えば、硝酸銅三水和物、塩化銅、水酸化銅、カルボン酸銅塩として酢酸銅などが好ましく用いられる。中でも硝酸銅三水和物は、酸化第一銅合成時の不純物生成量が少ないことから、特に好ましい。

30

【0031】

銅化合物溶液の濃度としては、銅濃度が0.001~1mol/Lとなるようにすることが好ましく、0.010mol/Lが特に好ましい。0.001mol/L未満の濃度では、希薄過ぎるため、銅・酸化第一銅複合ナノ粒子の収率が低下することから好ましくない。また、1mol/L超の濃度では、銅・酸化第一銅複合ナノ粒子が過度に凝集してしまうため、好ましくない。

40

【0032】

溶媒温度を5以上90以下とした理由は、次のとおりである。本合成方法は水を主体とする溶媒を用いることから、溶媒温度(反応温度)が90超となると、サイズや形状が安定したナノ粒子を得ることが出来なくなるため好ましくない。また、溶媒温度(反応温度)が5未満では目的とする銅・酸化第一銅粒子が生成されにくく、収率が低下することから好ましくない。

【0033】

次に、還元剤を加えること(S13)により、銅・酸化第一銅複合ナノ粒子を生成する(S14)。添加する還元性物質には、限定はないが、例えば、水素化ホウ素ナトリウム

50

(NaBH_4)、ヒドラジン、アスコルビン酸などが好適に用いられる。中でも NaBH_4 が特に好ましい。 NaBH_4 は、不純物の含有量が少なく合成時に副生成物や不純物を生成しにくいからである。

【0034】

添加する還元剤の量は、銅イオン量 $[\text{Cu}^{2+}]$ に対する NaBH_4 のモル比($\text{NaBH}_4 / [\text{Cu}^{2+}]$)が1.0以上3.0未満となるようにすることが好ましい。「 $\text{NaBH}_4 / [\text{Cu}^{2+}]$ 」が3.0以上になると量論比を過剰に超えることとなり、不純物が残るという悪影響が生じるためである。また、「 $\text{NaBH}_4 / [\text{Cu}^{2+}]$ 」が1.0より小さくとなると還元力が不足となるためである。

【0035】

前述したように、本合成方法は水を主体とする溶媒を用いるが、極性有機溶媒を混合させることで反応速度および1次粒子径の制御が可能である。極性有機溶媒としては、アルコール類(例えば、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコールや2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル等)や、アルデヒド類(例えば、アセトアルデヒド等)や、ポリオール類(例えば、グリコール等)を好適に利用できる。水と極性有機溶媒の混合比は任意とすることができる。また、極性有機溶媒に加えて、非極性有機溶媒(例えば、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、キシレン、ベンゼン等)を添加してもよい。

【0036】

なお、合成時間として特段の限定はないが、1分~336時間(14日間)の範囲で行うことが好ましい。1分以下になると合成反応が終了していないため、収率が低下する。一方、合成反応は遅くとも336時間の間に完了するため、それよりも長い時間は無駄になる。

【0037】

上記で合成したナノ粒子は、焼結接合剤としてそのまま用いてもよいが、合成時の未反応物や副生成物、アニオンなどが残留しているため、合成後には遠心洗浄を1~10回行うことが好ましい。これにより、合成時の未反応物や副生成物、アニオンなどを取り除くことができる。洗浄液としては、上述した水や極性有機溶剤を好ましく用いることができる。

【0038】

遠心洗浄して得られた銅・酸化第一銅複合ナノ粒子を乾燥させた後に、適当な液体(分散媒)に分散させてペースト状の焼結接合剤を調合することは好ましい。このとき、焼結接合剤中の銅・酸化第一銅複合ナノ粒子の含有量は、接合強度向上の観点から90質量%以上とすることが好ましい。分散媒としては、水や前述した極性有機溶媒(例えば、アルコール類、アルデヒド類、ポリオール類)を好ましく用いることができる。また、極性有機溶媒に加えて、前述した非極性有機溶媒を添加してもよい。

【0039】

図2は、銅・酸化第一銅複合ナノ粒子の合成方法の望ましい例を具体的に示したものである。

【0040】

本図においては、不活性ガスとして窒素を用いて蒸留水のバブリングを行う(S21)。その後、銅化合物として硝酸銅三水和物を添加し、溶解する(S22)。つぎに、還元剤として NaBH_4 を添加し、溶解する(S23)。これにより、銅・酸化第一銅複合ナノ粒子を生成する(S24)。

【0041】

焼結接合剤中の酸化第一銅ナノ粒子の分散性を向上させるため、分散剤を添加してもよい。このとき、分散剤としては焼結接合時に影響が少ないもの(残渣の少ないもの)が好ましい。例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライド(CTAC)、クエン酸、エチレンジアミン四酢酸、ビス(2-エチルヘキシル)スルホン

10

20

30

40

50

酸ナトリウム (AOT)、セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB)、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。分散剤は、ナノ粒子の分散性を向上させる程度に混ぜればよく、銅・酸化第一銅複合ナノ粒子 100 質量部に対して分散剤 30 質量部以下が好適である。それよりも多く添加すると、接合層中に残渣が残りやすく、接合強度を低下させる要因となる。

【0042】

(銅・酸化第一銅複合ナノ粒子の性状)

銅・酸化第一銅複合ナノ粒子の平均粒径は、2 ~ 500 nm が好ましく、10 ~ 200 nm がより好ましい。平均粒子径が 2 nm 未満になると、化学活性度が高くなり過ぎて、酸化第一銅粒子中の銅成分も酸化してしまうためである。また、平均粒子径が 500 nm 超の場合は、凝集成分が多くなり、接合強度の低下を招くからである。

10

【0043】

本発明に係る接合用金属酸化物粒子は、酸化第一銅粒子の内部に銅の微粒子成分が内包されていることに最大の特徴がある。酸化第一銅粒子のサイズとしては、2 nm 以上 500 nm 以下が好ましい。これは、500 nm 超になると、接合層にポーラス領域が増加した結果、均一な粒子層を得ることが困難となることで、接合強度が低下するためである。また、内包される銅微粒子の大きさは、母体となる酸化第一銅粒子よりも小さい必要があり、0.1 ~ 100 nm 以内が好ましい。これは、100 nm 以下になると銅の比表面積が急激に増加し、触媒作用が高まることで、酸化第一銅の還元が促進されるためである。

20

【0044】

内包する銅微粒子の量は構成する粒子全体において、20% 以下であることが好ましい。これよりも多くなると、合成プロセス中で、銅イオンから、0 価の銅へ還元する量が増加するため、粒径の大きな粒子が出来てしまうためである。このように粒径が大きくなると、接合層にポーラス領域が増加した結果、均一な粒子層を得ることが困難となることで、接合強度が低下するためである。

【0045】

銅・酸化第一銅複合粒子の成分は、X線回折法 (XRD法) から得られる。また、水素中での熱重量分析 (TGA) により、重量減少量から、銅及び酸化第一銅の成分をそれぞれ算出することが可能である。また、粒子径は、電子顕微鏡や粒度分布測定により算出が可能である。さらに、銅・酸化第一銅複合ナノ粒子の性状は、電子顕微鏡を用いて、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) や電子エネルギー損失分光法 (EELS) 等により観察することが出来る。

30

【0046】

図 3 は、銅・酸化第一銅複合ナノ粒子の構造を示す模式図である。

【0047】

本図に示すように、銅・酸化第一銅複合ナノ粒子 100 は、酸化第一銅ナノ粒子 101 の内部に銅微粒子 102 が分散された構造を有すると考える。この構造において銅微粒子 102 は、通常の透過型電子顕微鏡 (TEM) によっても観察できていないが、後述の XRD 装置による測定結果 (図 4) から妥当であると考えられる。この構造は、本発明者が見出したものである。

40

【0048】

(焼結熱処理)

本発明に係る焼結接合剤に対する焼結熱処理としては、還元雰囲気中 100 ~ 500 の温度で熱処理を施すことが好ましい。また、還元雰囲気としては特段に限定されるものではないが、例えば、水素雰囲気、ギ酸雰囲気、エタノール雰囲気などが好適である。

【0049】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの記載に限定されるものではない。

【実施例 1】

【0050】

50

(酸化銅ナノ粒子の作製)

原料となる銅化合物として $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 粉末(関東化学株式会社製)を用い、溶媒として水を用い、銅・酸化第一銅ナノ粒子の析出剤として NaBH_4 (関東化学株式会社製、92.0%)を用いた。容積1000mLのビーカーにて30分間の窒素バブリングを行った蒸留水1000mLに対し、銅イオン濃度が 0.01mol/L となるように $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 粉末を加え、40のウォーターバス中で均一に溶解させた。その後、 $0.2 \sim 0.6\text{mol/mL}$ の NaBH_4 水溶液(50mL)を滴下することで、銅・酸化第一銅ナノ粒子を合成した。

【0051】

室温で24時間攪拌した後、合成した銅・酸化第一銅ナノ粒子の遠心分離(遠心洗浄機:株式会社トミー精工製、Suprema21)と洗浄作業とを3回ずつ行った。その後、銅・酸化第一銅ナノ粒子を取り出し、乾燥し、 0.0850g の銅・酸化第一銅複合粒子(試料1~3)を得た。

【0052】

(銅・酸化第一銅複合ナノ粒子の性状調査)

作製した銅・酸化第一銅複合粒子(試料1~3)に対し、粒度分布計(Malvern Instruments Ltd製、ゼータサイザーナノZS90)を用いて粒径を測定した。測定試料は作製後の溶液を希釈したものを使用した。X線回折装置(株式会社リガク製、RU200B)を用いて粒子を構成する成分を測定した(スキャン速度= 2deg/min)。また、粒子に含まれる銅及び酸化銅粒子の成分と、その粒子の還元温度を水素中の示差熱重量同時測定装置(メトラ・トレド株式会社製、TGA/SDTA851型)を用いて算出した。

【0053】

比較例1では、和光純薬の酸化第一銅粒子を、比較例2ではAldrich製の銅ナノ粒子(Cu ナノ粒子)を用いた。比較例3では、酸化第一銅粒子(和光純薬工業株式会社製)にAldrichの銅ナノ粒子を50質量%ずつ混合させて作製した。

【0054】

図4に試料1~3のXRDの測定結果を示す。試料1、2及び3のどの粒子からも酸化第一銅が検出された。試料3からは、明確な銅のピークも観察された。試料1及び2のXRDの測定結果からは、明確な銅のピークが観察されていないが、別途、XPS測定(日本電子株式会社製、JPS-9010TR)を実施することで、多量の酸化第一銅と僅かながらの銅が検出された。

【0055】

したがって、試料1、2及び3は、図3に模式的に示す銅・酸化第一銅のナノ粒子(複合粒子)であることがわかった。また、水素中の示差熱重量同時測定装置の測定結果を用いて、銅及び酸化第一銅の割合を算出した。

【0056】

試料1~3(NaBH_4 濃度を $0.01\text{M} \sim 0.02\text{M}$ で合成した粒子)は、銅と酸化第一銅との複合粒子であり、その還元温度は、比較例1に示した酸化第一銅単体よりも $250 \sim 300$ 程度低下することが判った。これは、酸化第一銅粒子の中に銅の微粒子が存在し、これが触媒として作用することにより、バルクの還元温度よりも低下したと考えられる。

【0057】

また、酸化第一銅粒子(和光純薬製)とAldrichの銅ナノ粒子とを50質量%ずつ混合して作製した試料である比較例3は、酸化第一銅粒子の還元温度が銅ナノ粒子の触媒作用により、70程低下しているが、試料1~3ほどの効果は見られなかった。

【0058】

この結果から、酸化第一銅粒子中に銅の微粒子が含有されていることが重要であることがわかった。これは、より微細な銅粒子が、酸化第一銅中に含有されることで、触媒作用が高まったためと考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

表 1 は、試料 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 の合成条件及び粒子の性状をまとめて示したものである。

【 0 0 6 0 】

【表 1】

表 1

試料1~3における接合材料の性状

		試料1	試料2	試料3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	
合成条件	NaBH ₄ 濃度 (M)	0.01	0.015	0.02	-	-	-	
粒子の性状	平均粒径 (nm)	334	656	491	5000	100	5000	
	構成成分	銅(質量%)	4	3	22	-	99	50
		酸化第一銅 (質量%)	96	97	78	99	-	50
	還元温度 (°C)	330	322	273	572	-	500	
	接合強度 (MPa)	27.9	18.2	8.9	0	16	0	

【実施例 2】

【 0 0 6 1 】

(銅・酸化第一銅複合ナノ粒子の接合強度試験)

電子部品同士の接合を模擬して接合強度試験を実施した。試験方法は次のとおりである。測定用に用いた銅の試験片としては、直径 10 mm・厚さ 5 mm の下側試験片と、直径 5 mm・厚さ 2 mm の上側試験片とを用いた。下側試験片上に用意した焼結接合剤を塗布し、その上に上側試験片を設置し、水素中 400 の温度で 5 分間の焼結熱処理を行った。このとき、面圧 1.2 MPa の荷重を同時に加えた。剪断試験機 (西進商事株式会社製、ボンドテスター SS-100KP、最大荷重 100 kg) を用いて、接合させた試片に剪断応力を負荷し (剪断速度 30 mm/min)、破断時の最大荷重を測定した。最大荷重を接合面積で除して接合強度を求めた。

【 0 0 6 2 】

試料 1 ~ 3 における接合強度の結果は、表 1 に併記してある。また、平均粒径と接合強度との関係は、図 5 に示す。図 5 においては、試料 1 ~ 3 を 印で表し、比較例は、 印又は 印で表している。

【 0 0 6 3 】

図 5 に示すように、本発明の銅・酸化第一銅粒子の平均粒子径が小さくなると接合強度が高くなることがわかった。これは、平均粒径を小さくすることで、還元後の粒子も微細化し、焼結性が高まり、これにより、接合層における緻密性が向上しやすくなり、接合強度が向上するためと考えられる。

【 0 0 6 4 】

また、試料 1 及び 2 においては、比較例 1 及び 2 よりも高い接合強度が得られることが確認された。比較例 1 よりも接合強度が高い理由としては、酸化第一銅の還元温度が低くなった結果、酸化銅粒子から還元して生成した銅粒子の焼結がより起こりやすくなったためである。また、比較例 2 の銅ナノ粒子よりも接合強度が高い理由としては、銅ナノ粒子の周囲には粒子を安定化させるための有機物被膜が存在しているが、本発明の銅・酸化第一銅粒子ではそのような被膜が存在しないため、良好な焼結が得られ、その結果として、高い接合強度が得られたと考えられる。

【実施例 3】

【0065】

(半導体装置への適用)

図6Aは、本発明を適用した絶縁型半導体装置を示す平面図である。図6Bは、図6AのA-A断面図である。図7は、図6Aの要部を示す斜視図である。図8は、図6Aの半導体素子を設置した部分を拡大して示す模式断面図である。以下、図6A～8を参照しながら説明する。

【0066】

セラミックス絶縁基板303と配線層302とからなる配線基板は、はんだ層309を介して支持部材310に接合されている。配線層302は、銅配線にニッケルめっきが施されたものである。半導体素子301のコレクタ電極307とセラミックス絶縁基板303上の配線層302とが、本発明に係る銅・酸化第一銅複合粒子によって形成された接合層305(接合後は純銅層化)を介して接合されている。

10

【0067】

また、半導体素子301のエミッタ電極306と接続用端子401とが、実施例1のNaBH₄濃度0.01Mで作製した粒子を使用した接合材によって形成された接合層305(接合後は純銅層化)を介して接合されている。

【0068】

さらに、接続用端子401とセラミックス絶縁基板303上の配線層304とが、本発明に係る焼結接合剤によって形成された接合層305(接合後は純銅層化)を介して接合されている。接合層305は、厚さが80μmである。コレクタ電極307の表面及びエミッタ電極306の表面には、ニッケルめっきが施されている。また、接続用端子401は、CuまたはCu合金で構成されている。

20

【0069】

なお、図6A及び6Bにおける他の符号は、それぞれ、ケース311、外部端子312、ボンディングワイヤ313、封止材314である。

【0070】

接合層305の形成は、例えば、本発明に係る銅・酸化第一銅複合粒子を90質量%含み、かつ、水を10質量%含む焼結接合剤を接合する部材の接合面に塗布し、80℃で1時間乾燥した後、1.0MPaの圧力を加えながら水素中350℃で1分間の焼結熱処理を施すことにより可能である。接合にあたって、超音波振動を加えてもよい。また、接合層305の形成は、それぞれ個別に行ってもよいし、同時に行ってもよい。

30

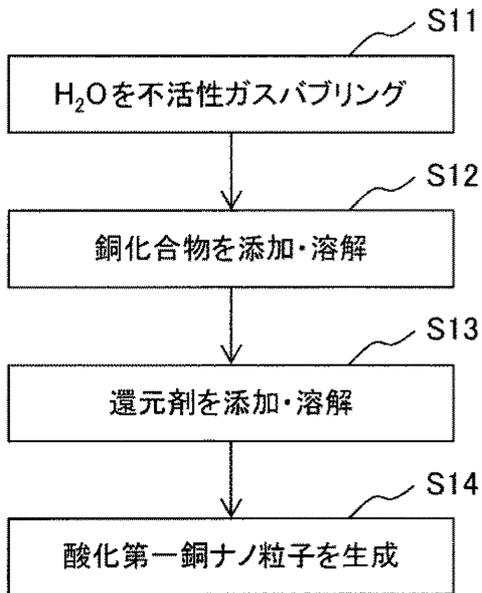
【符号の説明】

【0071】

100：銅・酸化第一銅複合ナノ粒子、101：酸化第一銅ナノ粒子、102：銅微粒子、301：半導体素子、302、304：配線層、303：セラミックス絶縁基板、305：接合層、306：エミッタ電極、307：コレクタ電極、309：はんだ層、310：支持部材、311：ケース、312：外部端子、313：ボンディングワイヤ、314：封止材、401：接続用端子。

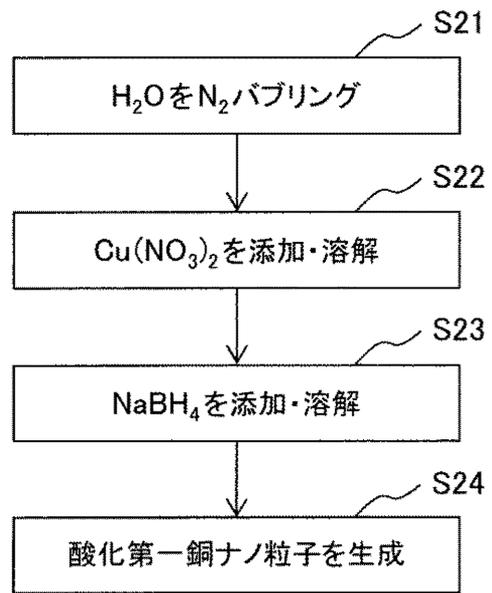
【図1】

図 1



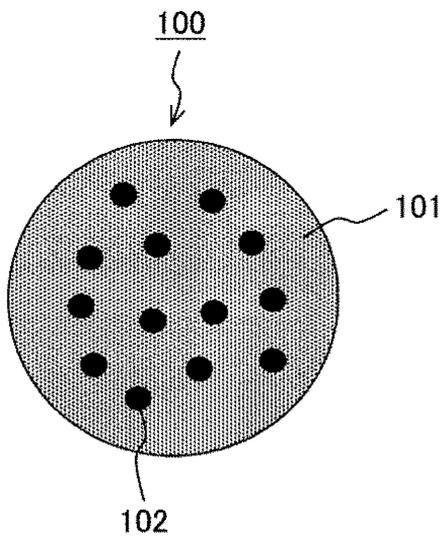
【図2】

図 2



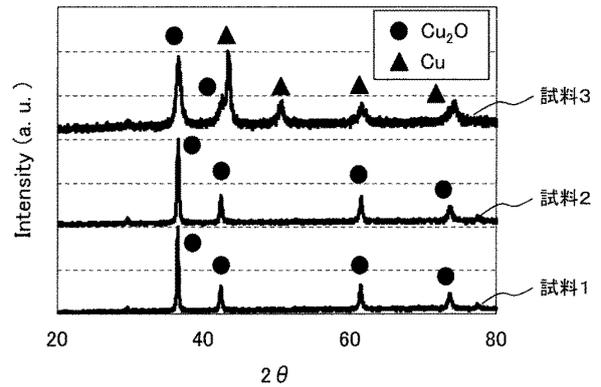
【図3】

図 3

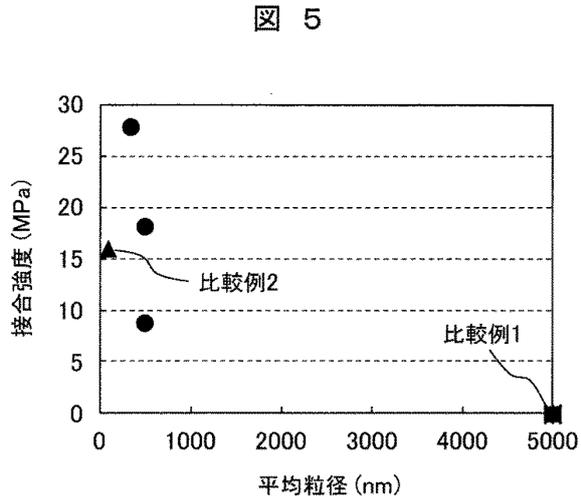


【図4】

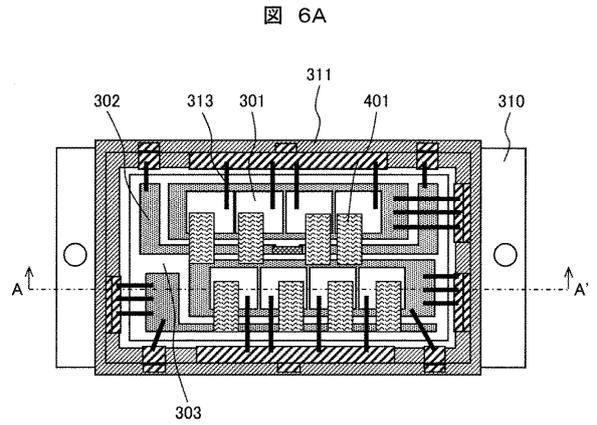
図 4



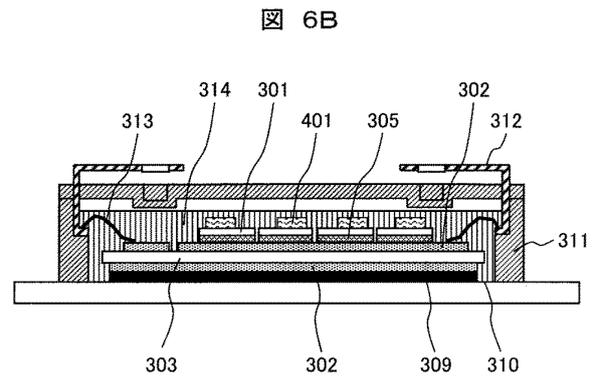
【 図 5 】



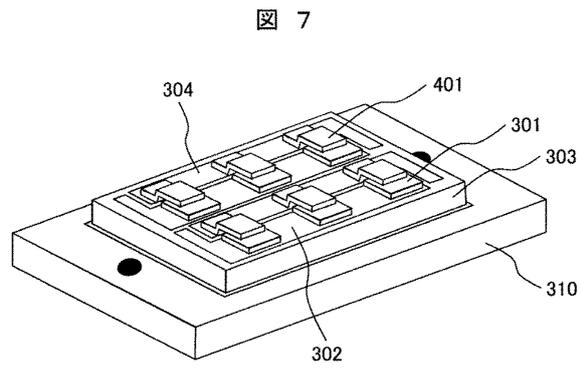
【 図 6 A 】



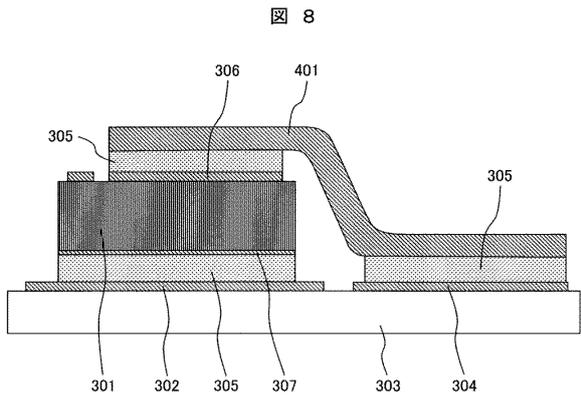
【 図 6 B 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 前田 貴史

日本国茨城県日立市中成沢町四丁目12番1号 国立大学法人茨城大学内

審査官 小川 将之

(56)参考文献 特開2010-189681(JP, A)

国際公開第2010/018782(WO, A1)

特開2009-84678(JP, A)

国際公開第2011/048937(WO, A1)

特開2013-91835(JP, A)

米国特許出願公開第2003/0051580(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/52

H05K 1/09