

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-58041

(P2011-58041A)

(43) 公開日 平成23年3月24日(2011.3.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 2 F 1/00 (2006.01)</b>	B 2 2 F 1/00 K	4 K O 1 7
<b>B 2 2 F 7/08 (2006.01)</b>	B 2 2 F 7/08 C	4 K O 1 8
<b>B 2 3 K 35/30 (2006.01)</b>	B 2 3 K 35/30 3 1 O B	
<b>B 2 3 K 35/22 (2006.01)</b>	B 2 3 K 35/30 3 1 O C	
<b>B 2 2 F 9/18 (2006.01)</b>	B 2 3 K 35/22 3 1 O A	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-208307 (P2009-208307)	(71) 出願人 508114454
(22) 出願日 平成21年9月9日(2009.9.9)	地方独立行政法人 大阪市立工業研究所 大阪府大阪市城東区森之宮1丁目6番50号
(出願人による申告)平成21年度、文部科学省、地域 科学技術振興事業委託事業、産業技術力強化法第19条 の適用を受ける特許出願	(71) 出願人 591040292 大研化学工業株式会社 大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号
	(74) 代理人 100105821 弁理士 藤井 淳
	(72) 発明者 森貞 好昭 大阪府大阪市城東区森之宮1-6-50 地方独立行政法人大阪市立工業研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀-銅系混合粉末及びそれを用いた接合方法

(57) 【要約】

【課題】銀ナノ粒子単体と同等レベルの接合強度を発揮できるとともに耐マイグレーション特性にも優れた材料を提供する。

【解決手段】有機成分を含む銀系微粒子からなる粉末と有機成分を含む銅系微粒子とを含む混合粉末であって、前記銀系微粒子からなる粉末の平均粒子径が50nm以下であり、前記銅系微粒子からなる粉末の平均粒子径が50nm以上であることを特徴とする銀-銅系混合粉末に係る。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

有機成分を含む銀系微粒子からなる粉末と有機成分を含む銅系微粒子からなる粉末とを含む混合粉末であって、前記銀系微粒子からなる粉末の平均粒子径が50nm以下であり、前記銅系微粒子からなる粉末の平均粒子径が50nm以上であることを特徴とする銀 - 銅系混合粉末。

**【請求項 2】**

前記銀系微粒子からなる粉末と前記銅系微粒子からなる粉末の合計100重量部に対して、前記銀系微粒子からなる粉末が40～60重量部であり、前記銅系微粒子からなる粉末が60～40重量部である、請求項1に記載の銀 - 銅系混合粉末。

10

**【請求項 3】**

前記銀系微粒子の金属含有量が60～98重量%である、請求項1に記載の銀 - 銅系混合粉末。

**【請求項 4】**

前記銅系微粒子の金属含有量が80～99重量%である、請求項1に記載の銀 - 銅系混合粉末。

**【請求項 5】**

前記銅系微粒子及び/又は前記銀系微粒子が、金属塩を含む出発材料をアミン化合物の存在下で熱処理することにより得られたものである、請求項1に記載の銀 - 銅系混合粉末。

**【請求項 6】**

接合のために用いる、請求項1に記載の銀 - 銅系混合粉末。

20

**【請求項 7】**

請求項1に記載の銀 - 銅系混合粉末と、溶剤及び粘度調整用樹脂の少なくとも1種とを含むペースト。

**【請求項 8】**

接合すべき2つの部材の間に請求項1に記載の銀 - 銅系混合粉末又はそれを含むペーストを介在させた後、150～400 で加熱する工程を含む接合方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、銀 - 銅系混合粉末及びそれを用いた接合方法に関する。

30

**【背景技術】****【0002】**

金属ナノ粒子は、粒子径が1～数百nmの超微粒子であり、表面に存在する原子が非常に不安定であるために自発的に粒子間で融着を起こし、粗大化することが知られている。そのため、通常、金属ナノ粒子は有機保護基を用いて表面を覆うことにより安定化されている。金属ナノ粒子は、バルク金属と異なり、低融点化・低温焼結性といった特異な物性を示し、工学的応用として配線形成用、接合用の導電ペースト等に利用されている。

**【0003】**

金属ナノ粒子は、合成法によって分類されることが多い。金属ナノ粒子の合成法は、バルク金属を粉砕して粒子を得る物理的方法と、金属塩や金属錯体等の前駆体からゼロ価の金属原子を生成し、それらを凝集させてナノ粒子を得る化学的方法との2つに大きく分類される。物理的方法のひとつである粉砕法は、ボールミル等の装置を用いて金属をすりつぶすことで微細化し、金属ナノ粒子を得る方法である。しかし、この手法で得られる粒子は粒子径分布が広く、数百nm以下のサイズの粒子を得ることは難しい。一方、化学的方法としては、1)レーザー合成法というCO<sub>2</sub>レーザーで反応ガスを加熱して金属ナノ粒子を合成する方法、2)噴霧熱分解法という金属塩溶液を高温雰囲気中に噴霧して瞬間的な溶液の蒸発と熱分解を起こすことによって金属ナノ粒子を得る方法、3)還元法という金属塩溶液から還元反応により金属ナノ粒子を得る方法等があるが、いずれも大量合成が困難という欠点がある。

40

50

## 【0004】

これに対し、本発明者らは、このような既存の金属ナノ粒子合成法の問題を解決するため、金属源となる金属錯体を無溶媒で加熱するだけで金属ナノ粒子を合成できる熱分解制御法を先に開発している（特許文献1、特許文献2等）。この熱分解制御法の最大の特徴は、無溶媒で加熱するだけという簡便さであり、そのため大量合成も可能である。さらに、穏やかな還元性を有する有機化合物等を反応系に加えることによって反応条件が穏やかになり、また粒子径や形状、表面保護層の設計等が可能になることを見出している。

## 【0005】

このような金属ナノ粒子の工業的応用は、様々な分野において活発に検討されているが、その一つに金属ナノ粒子を用いた接合プロセスがある。特に、銀を用いた接合プロセスが盛んに検討されており、鉛-錫はんだ等に匹敵する接合強度が得られることが報告されている（非特許文献1、非特許文献2等）。

10

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献1】特開2007-63579号

【特許文献2】特開2007-63580号

## 【非特許文献】

## 【0007】

【非特許文献1】E. Ide, S. Angata, A. Hirose, K.F. Kobayashi, Acta Mater, 53 (2005) 2385.

20

【非特許文献2】井出英一，安形真治，廣瀬明夫，小林紘二郎，“銀ナノ粒子を用いた接合プロセス-Cuとの接合性の検討-” Mate 2004 ”, Yokohama, (Feb., 2004) 213.

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

しかしながら、銀については接合強度等の点では優れるものの、コストが高くなるという問題のほか、高湿度下での使用において、銀がイオン化して回路外で再析出することによって電極間を短路するマイグレーションという現象が非常に起こりやすいことが問題視されている。一方、前記のような従来技術においても、優れた接合強度とともに良好な耐マイグレーション特性を発揮できる具体的な技術については特に開示されていない。

30

## 【0009】

従って、本発明の主な目的は、銀ナノ粒子単体と同等レベルの接合強度を発揮できるとともに耐マイグレーション特性にも優れた材料を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明者は、従来技術の問題点に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、有機成分を含む銀系微粒子からなる粉末と有機成分を含む銅系微粒子からなる粉末とを含む混合粉末を適用することにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0011】

40

すなわち、本発明は、下記の銀-銅系混合粉末及びそれを用いた接合方法に係る。

1. 有機成分を含む銀系微粒子からなる粉末と有機成分を含む銅系微粒子からなる粉末とを含む混合粉末であって、前記銀系微粒子からなる粉末の平均粒子径が50nm以下であり、前記銅系微粒子からなる粉末の平均粒子径が50nm以上であることを特徴とする銀-銅系混合粉末。

2. 前記銀系微粒子からなる粉末と前記銅系微粒子からなる粉末の合計100重量部に対して、前記銀系微粒子からなる粉末が40~60重量部であり、前記銅系微粒子からなる粉末が60~40重量部である、前記項1に記載の銀-銅系混合粉末。

3. 前記銀系微粒子の金属含有量が60~98重量%である、前記項1に記載の銀-銅系混合粉末。

50

4. 前記銅系微粒子の金属含有量が80～99重量%である、前記項1に記載の銀-銅系混合粉末。

5. 前記銅系微粒子及び/又は前記銀系微粒子が、金属塩を含む出発材料をアミン化合物の存在下で熱処理することにより得られたものである、前記項1に記載の銀-銅系混合粉末。

6. 接合のために用いる、前記項1に記載の銀-銅系混合粉末。

7. 前記項1に記載の銀-銅系混合粉末と、溶剤及び粘度調整用樹脂の少なくとも1種とを含むペースト。

8. 接合すべき2つの部材の間に前記項1に記載の銀-銅系混合粉末又はそれを含むペーストを介在させた後、150～400 で加熱する工程を含む接合方法。

10

#### 【発明の効果】

##### 【0012】

本発明の銀-銅系混合粉末は、有機成分を含む微粒子を用いることを前提として、比較的粒子径の大きな銅系微粒子と、比較的粒子径小さな銀系微粒子とを組合せて用いられているので、銀ナノ粒子単体と同等の接合強度を発揮できるとともに、銀ナノ粒子単体の欠点であった耐マイグレーション特性を改善することができる。

##### 【0013】

また、銀ナノ粒子単体を用いる場合に比して、その一部が比較的安価な銅微粒子で置き換えることができるため、それだけコスト的にも有利となる。

##### 【0014】

このような長を有する本発明の銀-銅系混合粉末は、特に接合用材料として好適に用いることができる。例えば、電子材料（プリント配線、導電性材料、光学素子等）、構造材料（遠赤外材料、複合皮膜形成材等）の各種の用途に幅広く用いることが可能である。特に、本発明の混合粉末は、耐マイグレーション性が要求される配線形成用又は高温はんだ代替の接合用としても好適に用いることができる。

20

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0015】

【図1】接合試験に用いたサンプル片（部材）の形状及び配置方法を示す図である。図1（a）は、各部材の形状及びサイズ、両部材の接合方法を示す。図1（b）は、接合体にせん断試験を行うときの状態を示す図である。

30

【図2】接合材料として銀系粉末の含有量と接合強度との関係を示すグラフである。

【図3】各接合体におけるせん断試験後の破断面のSEM写真を示す図である。

【図4】各接合体の接合層断面のSEM写真を示す図である。

【図5】各電極のマイグレーション試験後のサンプル外観を示す図である。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0016】

#### 1. 銀-銅系混合粉末

本発明の銀-銅系混合粉末（本発明粉末）は、有機成分を含む銀系微粒子からなる粉末と有機成分を含む銅系微粒子からなる粉末とを含む混合粉末であって、前記銀系微粒子からなる粉末の平均粒子径が50nm以下であり、前記銅系微粒子からなる粉末の平均粒子径が50nm以上であることを特徴とする。

40

##### 【0017】

銀系微粒子は、有機成分を含む。この有機成分の種類は特に限定されないが、通常は出発原料として用いる有機化合物又はその熱分解生成物から構成されていることが好ましい。この場合、有機成分の含有量も限定的ではないが、銀系微粒子の金属含有量が通常は60～98重量%、特に75～95重量%となるように調整することが好ましい。

##### 【0018】

銀系微粒子からなる粉末（銀系粉末）の平均粒子径は、通常50nm以下であり、特に5～40nm、さらには5～30nmとすることが好ましい。この範囲内に設定することにより、高い接合強度と良好な耐マイグレーション特性を得ることができる。

50

## 【0019】

銅系微粒子は、有機成分を含む。この有機成分の種類は特に限定されないが、通常は出発原料として用いる有機化合物又はその熱分解生成物から構成されていることが好ましい。この場合、有機成分の含有量も限定的ではないが、銅系微粒子の金属含有量が通常は70～99重量%、特に80～99重量%となるように調整することが好ましい。

## 【0020】

銅系微粒子からなる粉末（銅系粉末）の平均粒子径は、通常50nm以上であり、特に200～600nm、さらには400～500nmとすることが好ましい。この範囲内に設定することにより、高い接合強度と良好な耐マイグレーション特性とを得ることができる。

10

## 【0021】

本発明粉末における銀系粉末と銅系粉末との含有割合は、本発明粉末の用途等に応じて適宜設定することができるが、一般的には銀系粉末及び銅系粉末の合計100重量部に対して、前記銀系微粒子からなる粉末が40～60重量部（特に45～55重量部）であり、前記銅系微粒子からなる粉末が60～40重量部（特に55～45重量部）とすることが好ましい。かかる範囲内に設定することによって、より高い接合強度とともに良好な耐マイグレーション特性を得ることができる。

## 【0022】

また、本発明粉末では、本発明の効果を妨げない範囲内で他の成分が含まれていても良い。例えば、他の成分の含有量は15重量%以下とすることが好ましい。

20

## 【0023】

銀系粉末の平均粒子径と銅系粉末の平均粒子径との関係は、前記のように銀系粉末の平均粒子径の方が小さくなれば良いが、特に銅系粉末の平均粒子径が銀系粉末の平均粒子径の2倍以上、特に10倍以上、さらには50倍以上に設定することが望ましい。この場合の上限は限定的ではないが100倍程度とすれば良い。

## 【0024】

本発明の銀系粉末及び銅系粉末は、公知又は市販のものを使用することができる。また、公知の合成方法で製造したものも使用することができる。前記合成方法としては、液相法、固相法又は気相法のいずれであっても良い。

## 【0025】

本発明では、例えば金属塩を含む出発材料をアミン化合物の存在下で熱処理して得られたものを好適に使用することができる。以下、この方法を代表例として以下に説明する。

30

## 【0026】

金属塩（Ag塩又はCu塩）としては、例えば硝酸塩、塩化物、炭酸塩、硫酸塩等の無機酸塩；ステアリン酸塩、ミスチン酸塩等の有機酸塩のほか、金属錯体（錯塩）等も用いることができる。特に、本発明では、（1）金属炭酸塩、（2）脂肪酸塩及び（3）金属錯体の少なくとも1種の金属塩（Ag塩又はCu塩）を好適に使用することができる。

## 【0027】

脂肪酸塩としては、 $R^1 - COOH$ 又は $HOOC - R^1 - COOH$ （ただし、 $R^1$ は、炭素数7以上（特に7～17）であって置換基を有していても良い炭化水素基を示す。）又は $HOOC - R^2 - COOH$ （ただし、 $R^2$ は、炭素数3以上であって置換基を有していても良い炭化水素基を示す。）で示される脂肪酸の金属塩が好ましい。上記炭化水素基 $R^1$ 及び $R^2$ は、飽和又は不飽和のいずれであっても良い。

40

## 【0028】

また、金属錯体としては、カルボキシレート配位子を含む金属錯体が好ましい。このような金属錯体としては、 $R^1COO$ （ただし、 $R^1$ は、炭素数7以上であって置換基を有していても良い炭化水素基を示す。）で示される単座配位子又は $OOC - R^2 - COO$ （ただし、 $R^2$ は、炭化水素基を示す。）で示される二座配位子（キレート配位子を含む。）のいずれであっても良い。単座配位子の場合は直鎖状アルキル基が好ましい。二座配位子の場合は直鎖状メチレン基が好ましい。上記炭化水素基 $R^1$ は、炭素数7～30である

50

ことが好ましく、炭素数7～17であることがより好ましい。また、上記炭化水素基 $R^2$ は、メチレン基等の飽和炭化水素基；フェニル基、プロピレン基、ビニレン基等の不飽和炭化水素基のいずれであっても良い。上記炭化水素基 $R^2$ の炭素数は限定的でないが、6～12程度であることが好ましい。

【0029】

金属錯体は、カルボキシレート配位子を有するものであれば、それ以外にホスフィン配位子等の他の配位子を有していても良い。

【0030】

本発明における金属錯体としては、例えば下記に示される錯体a)を好ましく用いることができる。

a)  $M(R^1R^2R^3P)(O_2CR')$  (ただし、MはAg又はCuを示す。 $R^1$ ～ $R^3$ 及び $R'$ は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1～30のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)

上記a)における前記置換基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、スルホン基、OH基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン基(Cl、Br等)、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、置換基の位置及び数は特に限定されない。

これらの中でも、 $M(PPh_3)(O_2CC_nH_{2n+1})$  (ただし、MはAg又はCuを示す。Phはフェニル基を示す。nは7～17を示す。)で表わされる金属錯体を好適に用いることができる。

【0031】

また、本発明では、必要に応じて、出発材料に他の成分を含有させることもできる。例えば、脂肪酸又はその塩を添加することができる。好ましくは、脂肪酸としては、上記の脂肪酸塩における脂肪酸と同様のものを使用することができる。例えば、金属塩としてオクタン酸銅を用いる場合は、オクタン酸を好適に用いることができる。その含有量等は、用いる出発物材料の種類等に応じて適宜設定することができる。

【0032】

本発明の製造方法では、上記のような金属成分を含む出発材料をアミン化合物の存在下において熱処理する。特に、本発明では、有機溶媒を用いることなく、金属成分を含む出発材料とアミンを反応容器に仕込んで、熱処理するだけでも良い。アミンが固体の場合は、金属成分を含む出発材料とアミンを固体のまま熱処理すれば良い。

【0033】

上記アミン化合物の種類は、1級アミン、2級アミン又は3級アミンのいずれであっても特に限定されない。

【0034】

1級アミンとしては、特に一般式 $RNH_2$  (ただし、Rは、炭素数8以上の炭化水素基を示す。)で示されるものが好ましい。例えば、オクチルアミン $C_8H_{17}NH_2$ 、ラウリルアミン $C_{12}H_{25}NH_2$ 、ステアリルアミン $C_{18}H_{37}NH_2$ 等が挙げられる。

【0035】

2級アミンとしては、特に一般式 $R^1R^2NH$  (ただし、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに同一又は別異であって、炭素数2～8の炭化水素基を示す。)で示されるものが好ましい。例えば、ジエチルアミン $(C_2H_5)_2NH$ 、ジヘキシルアミン $(C_6H_{13})_2NH$ 、ジオクチルアミン $(C_8H_{17})_2NH$ 等が挙げられる。

【0036】

3級アミンとしては、特に一般式 $R^1R^2R^3N$  (ただし、 $R^1$ ～ $R^3$ は、互いに同一又は別異であって、炭素数2～8の炭化水素基を示す。)で示されるものが好ましい。例えば、トリエチルアミン $(C_2H_5)_3N$ 、トリプロピルアミン $(C_3H_7)_3N$ 、トリオクチルアミン $(C_8H_{17})_3N$ 等が挙げられる。

【0037】

アミン化合物の使用量は、金属成分を含む出発材料と等モル以上であれば特に限定されない。従って、必要に応じて過剰量を用いても良い。なお、アミン化合物は、あらかじめ

10

20

30

40

50

適当な有機溶媒に溶解又は分散させた上で使用することもできる。

【0038】

熱処理温度は、金属塩がアミン化合物と反応して所定の金属ナノ粒子が得られる限り特に制限されず、用いる金属塩及びアミン化合物の種類等に応じて適宜決定することができる。一般的には50以上の範囲で設定すれば良く、特に、出発材料とアミン化合物との混合物が最終的に液状になる温度以上で、かつ、アミン化合物の沸点未満の温度領域とすることが好ましい。すなわち、上記混合物が最終的にすべて熔融状態になる温度以上での熱処理により、P、N及びOを少なくとも1種を含む物質で構成される金属ナノ粒子の形成をより効果的に進行させることができる。

【0039】

熱処理時間は、使用する出発材料の種類、熱処理温度等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は1～10時間程度、好ましくは3～8時間とすれば良い。

【0040】

熱処理雰囲気は、酸化性雰囲気中、大気中、還元性雰囲気中、不活性ガス中等のいずれであっても良く、例えば金属塩の金属種に応じて適宜設定することができる。また、前記の不活性ガスとしては、例えば窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを使用すれば良い。

【0041】

熱処理が終了した後、必要に応じて精製を行う。精製方法は、公知の精製法も適用でき、例えば洗浄、遠心分離、膜精製、溶媒抽出等により行えば良い。

【0042】

このようにして得られた銀系粉末と銅系粉末とを均一に混合することによって本発明の混合粉末を得ることができる。すなわち、少なくとも有機成分を含む銀系微粒子からなる粉末と有機成分を含む銅系微粒子とを混合することによって本発明の混合粉末を製造することができる。混合方法は、乾式混合であっても良いし、後記に示す溶媒等を用いて湿式混合を実施しても良い。

【0043】

本発明粉末は、従来金属ナノ粒子と同様に様々な用途に使用することができるが、特に接合用として好適に用いることができる。例えば、金属どうしの接合用（例えば、銅系金属-銅系金属、銀系金属-銅系金属等）として好適に用いることができる。より具体的には、本発明粉末又はそれを含むペーストを用いて電気的接合領域を好適に形成することができる。これにより、2つの回路を接合することができる。接合方法は、例えば後記2.の方法に従って実施することができる。

【0044】

本発明は、本発明に係る銀-銅系混合粉末と、溶剤及び粘度調整用樹脂の少なくとも1種とを含むペーストを包含する。溶剤としては特に限定されず、例えばテルペン系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、セロソルブ系溶剤、カルピトール系溶剤等が挙げられる。より具体的には、ターピネオール、メチルエチルケトン、アセトン、イソプロパノール、ブチルカーピトール、デカン、ウンデカン、テトラデカン、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ジエチルエーテル、ケロシン等の有機溶剤を例示することができる。また、粘度調整用樹脂としては限定的ではなく、例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂等の熱硬化性樹脂、フェノキシ樹脂、アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂等の硬化剤硬化性樹脂等を用いることができる。ペーストとして用いる場合、銀-銅系混合粉末の固形分含有量は20～90重量%程度の範囲で適宜設定することができる。

【0045】

2. 接合方法

本発明の接合方法は、接合すべき2つの部材の間に本発明に係る銀-銅系混合粉末又はそれを含むペーストを介在させた後、150～400で熱処理する工程を含む方法である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 6 】

上記の銀 - 銅系混合粉末又はそれを含むペーストとしては、前記 1 . で説明した粉末又はペーストを使用することができる。

## 【 0 0 4 7 】

また、接合すべき部材としては、金属（合金、金属間化合物も含む。）のほか、セラミックス、プラスチック、これらの複合材料等を例示できるが、本発明では特に金属（金属どうしの接合）が好ましい。また、部材の形状等も、これらの粉末又はペーストが部材間に適切に配置できる限り、特に限定されない。

## 【 0 0 4 8 】

接合すべき部材の間に前記銀 - 銅系混合粉末又はそれを含むペーストを介在させる。前記銀 - 銅系混合粉末又はそれを含むペーストの使用量は特に限定されず、接合面全体に亘り均一に介在できる量となるように適宜設定すれば良い。なお、溶剤を含むペーストを用いる場合は、部材間にペーストを介在させた後、熱処理に先立って、その溶剤の一部又は全部を蒸発させるための前処理を実施することが好ましい。前処理の方法としては、例えば 1 0 0 ~ 1 5 0 程度で加熱する方法等が挙げられる。

## 【 0 0 4 9 】

次いで、1 5 0 ~ 4 0 0 で熱処理を行う。熱処理温度は、例えば用いる混合粉末の種類、所望の接合強度、部材の材質等に応じて適宜設定することができる。熱処理雰囲気は特に限定されず、例えば酸化性雰囲気中、大気中、還元性雰囲気中、不活性ガス中のいずれでも実施することができる。また、熱処理する際は、接合すべき部材どうしを加圧しながら熱処理することが望ましい。その場合の圧力としては、例えば 5 ~ 2 0 M P a 程度の範囲内で適宜設定することができる。熱処理時間は、熱処理温度等に応じて適宜設定することができるが、通常は 1 ~ 6 0 分程度とすれば良い。このようにして、部材どうしの間に本発明粉末の焼成体が介在した状態の接合体を得ることができる。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 5 0 】

以下に実施例を示し、本発明の特徴をより具体的に説明する。ただし、本発明の範囲は、実施例に限定されない。

## 【 0 0 5 1 】

なお、本発明微粒子（粉末）の物性は次の方法により測定・分析した。

## ( 1 ) 定性分析

金属成分の同定は、強力 X 線回折装置「R I N T 2 5 0 0 V」（リガク社製）を用い、粉末 X 線回折分析法で行った。

## ( 2 ) 平均粒子径

透過型電子顕微鏡（T E M）「J E M - 2 1 0 0」（日本電子社製）により測定し、任意に選んだ粒子 1 0 0 個の直径の算術平均値を求め、その値をもって平均粒子径とした。

## ( 3 ) 金属成分の含有量

熱分析装置「S S C / 5 2 0 0」（セイコー電子工業）を用い、T G / D T A 分析することにより求めた。

## ( 4 ) 有機成分等の分析

金属ナノ粒子における P（リン成分）、N（窒素成分）と O（酸素成分）の確認は、X 線光電子スペクトル装置「E S C A - 7 0 0」（アルバックファイ社製）、F T - I R 装置「G X I - R O」（パーキンエルマー社製）により行った。有機成分の確認は、F T - N M R 装置「J N M - E X 2 7 0」（日本電子製）、G C / M S（ガスクロマトグラフ質量分析）装置「5 9 7 3 N e t w o r k M S D」（ヒューレットパカード社製）を用いて行った。

## 【 0 0 5 2 】

## 実施例 1

## ( 1 ) 銀系粉末及び銅系粉末の調製

## ( 1 - 1 ) 銀系粉末 1 の調製

10

20

30

40

50

炭酸銀 ( 4 1 . 4 g ) とオクチルアミン ( 4 0 . 7 g ) をパイレックス ( 登録商標 ) 製三つ口フラスコに固体のまま入れ、大気中 1 0 0 まで徐々に加熱した。1 0 0 で 4 時間保持した後、7 0 まで放冷し、メタノールを加えて数回洗浄し、生成した粉末を桐山ルートでろ別し、減圧下で乾燥させ、銀系粉末を得た。得られた粉末の平均粒子径は 7 . 9 n m であり、金属含有量は 7 2 重量 % であった。

【 0 0 5 3 】

( 1 - 2 ) 銅系粉末 1 の調製

オクタン酸銅 ( 1 . 7 5 g ) とトリオクチルアミン ( 3 . 5 7 g ) をパイレックス ( 登録商標 ) 製三つ口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で 1 6 0 まで徐々に加熱した。1 6 0 で 1 6 時間保持した後、7 0 まで放冷し、メタノールを加えて数回洗浄し、生成した粉末を桐山ルートでろ別し、減圧下で乾燥させ、銅系粉末を得た。得られた粉末の平均粒子径は 4 . 6 n m であり、金属含有量は 8 2 . 6 重量 % であった。

10

【 0 0 5 4 】

( 1 - 3 ) 銅系粉末 2 の調製

オクタン酸銅 ( 3 . 5 4 g ) とトリオクチルアミン ( 1 . 9 0 g ) をパイレックス ( 登録商標 ) 製三つ口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で 1 6 0 まで徐々に加熱した。1 6 0 で 2 4 時間保持した後、7 0 まで放冷し、メタノールを加えて数回洗浄し、生成した粉末を桐山ルートでろ別し、減圧下で乾燥させ、銅系粉末を得た。得られた粉末の平均粒子径は 6 3 . 6 n m であり、金属含有量は 9 1 . 0 重量 % であった。

20

【 0 0 5 5 】

( 1 - 4 ) 銅系粉末 3 の調製

オクタン酸銅 ( 3 . 5 4 g ) とトリオクチルアミン ( 1 . 9 0 g ) をパイレックス ( 登録商標 ) 製三つ口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で 1 8 0 まで徐々に加熱した。1 8 0 で 5 時間保持した後、7 0 まで放冷し、メタノールを加えて数回洗浄し、生成した粉末を桐山ルートでろ別し、減圧下で乾燥させ、銅系粉末を得た。得られた粉末の平均粒子径は 4 9 8 . 0 n m であり、金属含有量は 9 8 . 4 重量 % であった。

【 0 0 5 6 】

( 2 ) ペーストの調製

前記 ( 1 ) で得られた粉末をターピネオールに分散させて固形分濃度約 7 0 重量 % のペーストをそれぞれ調製した。後記の各試験例において、銀系粉末と銅系粉末とが所定の配合割合となるようにペーストを混合して用いた。

30

【 0 0 5 7 】

試験例 1

銅系粉末 3 に対して銀系粉末 1 の含有割合が 1 0 ~ 7 0 m a s s % ( 1 0 % , 3 0 % , 5 0 % , 7 0 % ) の範囲となるように変更した混合粉末をそれぞれ調製し、各粉末を用いて接合試験を実施した。また、比較のため、銅系粉末 3 単体及び銀系粉末 1 単体についても同様の試験を実施した。

【 0 0 5 8 】

接合試験に用いた無酸素銅からなる接合試験片の形状を図 1 ( a ) に示す。それぞれの試験片の接合面は  $R_{max} = 3 . 2 S$  となるように旋盤加工により仕上げ、アセトン中での超音波洗浄と塩酸中での酸洗を行った後、水洗と乾燥を経て試験に供した。大きい方の円板試験片の接合面に金属ナノ粒子ペーストを一定量塗布し、小さい方の試験片を重ねて軽く押しつけながらペーストが接合面全体に広がるように接合試験片を調整した。当該試験片を 1 5 0 で 5 分間保持後、2 5 0 ~ 3 5 0 の接合温度 ( 熱処理温度 ) で大気中での接合試験を行なった。接合に際しては、最初から加圧は行なわずに、1 5 0 で 5 分間の保持後、加圧力 1 0 M P a で加圧を行った。試験後は直ちに試験片を装置外に取り出して空冷した。

40

【 0 0 5 9 】

接合試験により得られた各接合継手について、インストロン万能材料試験機を用いて図 1 ( b ) に示すようにせん断試験を行い、それぞれの接合強度を求めた。図 2 には、銀

50

系粉末の含有割合と接合強度との関係を示す。なお、図2中、印が熱処理温度350、 が熱処理温度300、 が熱処理温度250の結果を示す。

#### 【0060】

図2の結果からも明らかなように、銅系粉末3の平均粒子径が比較的大きいため、銅系粉末3単体のみでは、熱処理温度350・加圧力10MPaの接合条件でせん断強度が153N(7.8MPa)という低い値にとどまった。これに対し、銅系粉末3に50mass%の銀系粉末1を含む混合粉末の場合は、同じ接合条件でせん断強度が1010N(51.5MPa)にまで上昇し、銀系粉末1単独の場合とほぼ同等の値を示した。すなわち、銀系粉末の平均粒子径の60~70倍の平均粒子径を有する銅系粉末を併用することにより、高い接合強度が得られることがわかる。

10

#### 【0061】

なお、TG/DTAによって計測された窒素雰囲気中での銅系粉末3の有機保護層(有機成分)分解終了温度が約350であり、300以下でのせん断強度の低下は有機保護層の残存に起因するものと考えられる。このように、銅系粉末の有機成分の分解終了温度(上記のような場合では、例えば340~360付近)で熱処理することにより、より高強度で接合できることがわかる。また、このことから、有機成分の分解温度を低下させることにより、接合プロセスのより低温化を図ることも期待できる。

#### 【0062】

図3には、各種金属ナノ粒子ペーストを用いて接合した試験片について、せん断試験後の破断面のSEM写真を示す。1000N(51.0MPa)以上の高いせん断強度を示した試験片(銀系粉末1単独を用いて接合したもの(Ag)、50mass%の銀系粉末1を含む混合粉末を用いて接合したもの(Cu5Ag5))の破面には、伸長ディンプルが明瞭に観察された。これに対し、銅系粉末3のみで接合した試験片(Cu)の破面は多数の空隙(ポイド)を伴っており、銅系粉末3の粒子間の焼成がほとんど進行していない様子が観察された。

20

#### 【0063】

また、FIBを用いて接合層(銅系粉末3単体を用いたもの(Cu)、50mass%の銀系粉末1を含む混合粉末を用いたもの(Cu5Ag5))断面を作製し、SIM(Scanning Ion Microscopy)像を観察した。その結果を図4に示す。銅系粉末3単体(Cu)を用いて焼成した接合層には大小多数の空隙が確認される。これに対し、前記混合粉末を用いた場合(Cu5Ag5)は、被接合材との界面に僅かな剥離が観察されるものの、非常に緻密な接合層が得られることがわかる。

30

#### 【0064】

##### 試験例2

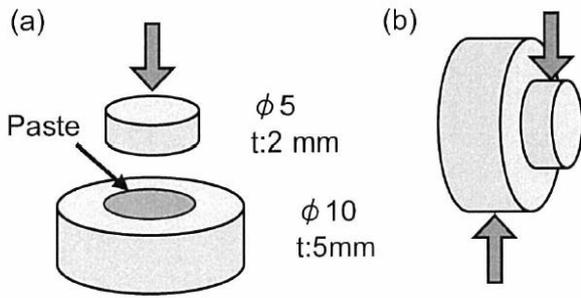
本発明粉末の耐マイグレーション特性について調べた。銀系粉末1単独及び銀系粉末1を50mass%含む混合粉末を用いたペーストによりスクリーン印刷を行って対向電極を印刷後、150で5分間乾燥し、次いで350で5分間保持して焼成させた。次いで、マイグレーション耐性の評価をウォータードロップ法により行った。具体的には、電極間に水を滴下し、電圧(3~6V)を印加してから電極間を短絡するまでの時間を計測して評価した。

40

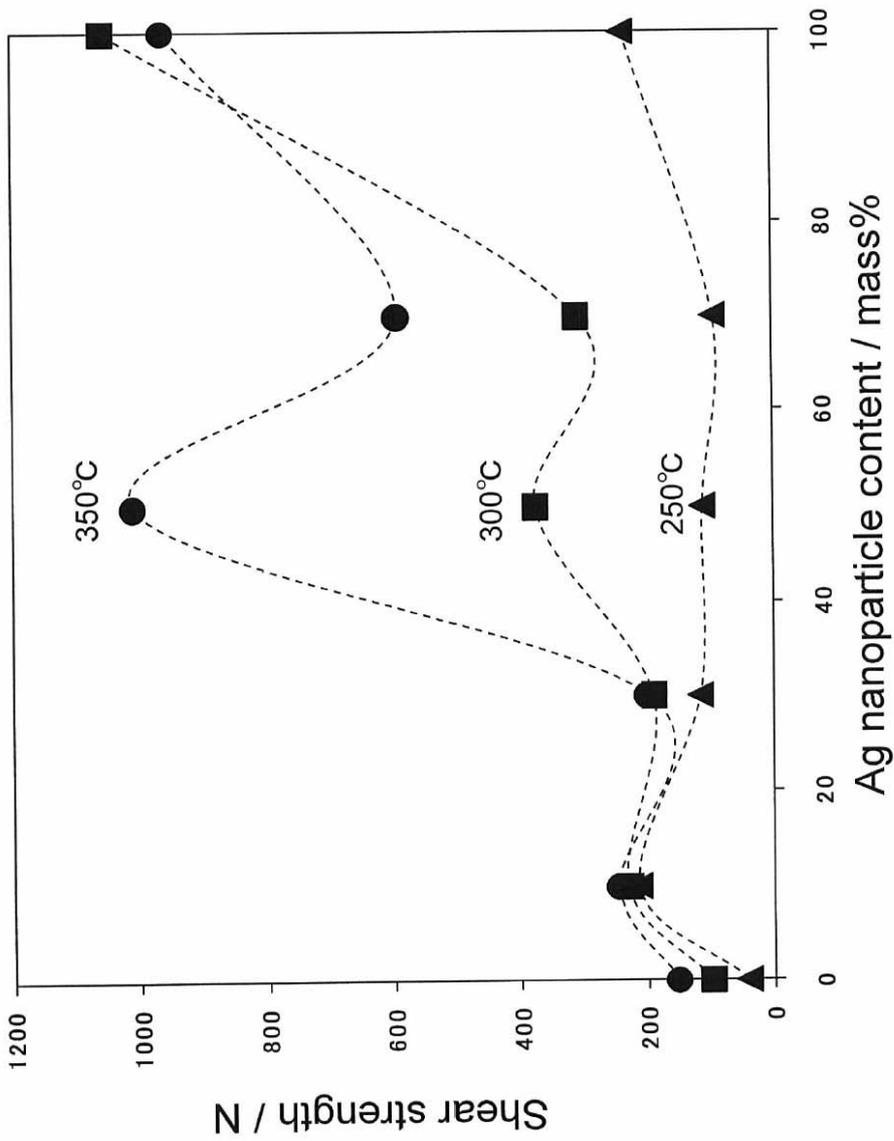
#### 【0065】

その結果、比較のために銀系粉末1単独により作製した銀電極の場合は、3Vの電圧を印加してから短絡するまでの時間が4分27秒であった。これに対し、銅系粉末3に50mass%の銀系粉末1を含む混合粉末を用いたペーストにより作成した電極の場合、15分経過後も電極に変化は認められなかった。加えて、3Vの電圧を15分印加後に電圧を6Vにして10分保持したが、電極からの顕著なマイグレーションは確認できなかった。図5には、耐マイグレーション特性評価後の各サンプルの写真を示す。前記の銀電極(Ag)では、マイグレーションにより短絡していることがわかる。

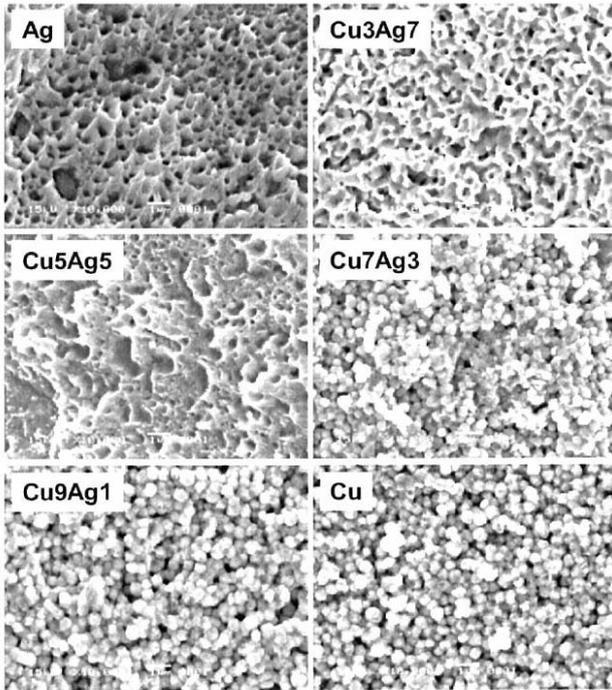
【 図 1 】



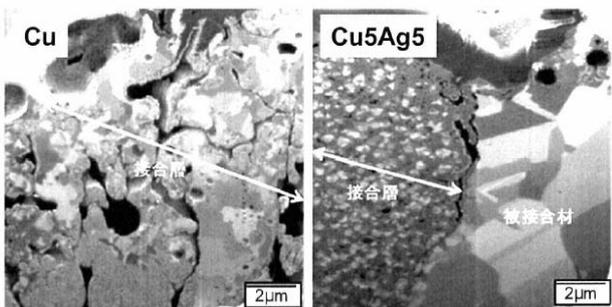
【 図 2 】



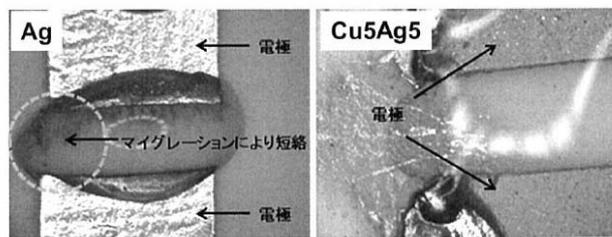
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	B 2 2 F 1/00	L
	B 2 2 F 9/18	

- (72)発明者 長岡 亨  
大阪府大阪市城東区森之宮 1 - 6 - 5 0 地方独立行政法人大阪市立工業研究所内
- (72)発明者 福角 真男  
大阪府大阪市城東区森之宮 1 - 6 - 5 0 地方独立行政法人大阪市立工業研究所内
- (72)発明者 柏木 行康  
大阪府大阪市城東区森之宮 1 - 6 - 5 0 地方独立行政法人大阪市立工業研究所内
- (72)発明者 山本 真理  
大阪府大阪市城東区森之宮 1 - 6 - 5 0 地方独立行政法人大阪市立工業研究所内
- (72)発明者 中許 昌美  
大阪府大阪市城東区森之宮 1 - 6 - 5 0 地方独立行政法人大阪市立工業研究所内
- (72)発明者 吉田 幸雄  
大阪府大阪市城東区放出西 2 丁目 7 番 1 9 号 大研化学工業株式会社内
- (72)発明者 垣内 宏之  
大阪府大阪市城東区放出西 2 丁目 7 番 1 9 号 大研化学工業株式会社内

F ターム(参考) 4K017 AA03 BA02 BA05 CA08 DA09 EH01  
4K018 BA01 BA02 BB05 BC12 BD04 JA36