

明 細 書

発明の名称：接合用シート及び接合構造

技術分野

[0001] 本発明は、接合用シート及び接合構造に関する。

背景技術

[0002] 近年の世界的な省エネルギー化の流れに伴い、インバータなど電力変換・制御装置としてパワーデバイスと呼ばれる半導体デバイスが盛んに用いられるようになってきている。半導体素子の高効率化及び省スペース化を実現するために、金属セラミックス基板上に複数の半導体素子が配されており、該半導体素子の上面に金属層及び金属ワイヤが配されたパワーモジュールと呼ばれる電子部品が用いられている。

[0003] パワーモジュールの導電信頼性の向上を目的として、特許文献1には、第1導体板と、第1導体板上に配置された複数の半導体素子と、第1導体板に接続されている第1外部接続端子とを備える半導体装置が開示されている。この半導体装置は、複数の半導体素子がそれぞれはんだ付けされていることも同文献に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：US2019/244888A1

発明の概要

[0005] しかし、特許文献1に記載の半導体装置は、接合用材料として、熱伝導性が低いはんだが用いられているため、パワーモジュール駆動時の熱が十分に放熱できず、該モジュールの故障につながるおそれがあった。これに加えて、駆動時の熱によって、はんだが溶融し、導電信頼性が損なわれるおそれがあった。

[0006] したがって、本発明は、熱伝導性及び導電信頼性に優れた接合用シート及び接合構造を提供することにある。

[0007] 本発明は、銅箔と、該銅箔の両面に形成された焼結可能な接合用膜とを有する接合用シートであって、

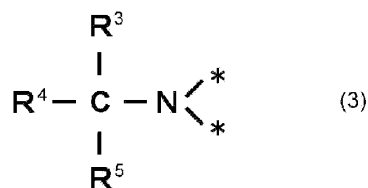
前記各接合用膜は銅粒子と固体還元剤とを含み、

前記接合用膜のうち少なくとも一方が、表面に金、銀、銅及びニッケルの少なくとも一種の金属を有する接合対象物と接合するように用いられる、接合用シートを提供するものである。

[0008] 更に本発明は、表面に金、銀、銅及びニッケルの少なくとも一種の金属を有する第1の接合対象物と、表面に金、銀、銅及びニッケルの少なくとも一種の金属を有する第2の接合対象物とが、銅粒子の焼結構造からなる接合層を介して電氣的に接続されている接合構造であって、

前記接合層に以下の構造(3)が形成されている、接合構造を提供するものである。

[化1]



(式中、 R^3 ないし R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素原子数1以上10以下の炭化水素基、又は水酸基を有する炭素原子数1以上10以下の炭化水素基を表し、*は銅との結合部位を表す。)

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、接合用シートの一実施形態を模式的に示す側面図である。

[図2]図2(a)は、接合構造の一実施形態を模式的に示す側面図であり、図2(b)は接合構造の別の実施形態を模式的に示す側面図である。

[図3]図3は、接合構造の別の実施形態を模式的に示す側面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の接合用シート及び接合構造を、その好ましい実施形態に基

づき説明する。図1に示すように、接合用シート1は、銅箔2と、その両面に形成された接合用膜3、3とを有している。各接合用膜3はいずれも、銅粒子と固体還元剤とを含む。

[0011] 接合用シート1は、金、銀、銅及びニッケルのうち少なくとも一種の金属を表面に有する接合対象物5（以下、これを単に「接合対象物」ともいう。）と接合するために好適に用いられる。また、本発明の接合用シートは、接合用膜3が銅箔2の両面に形成されているので、2つの接合対象物5、5の間に接合用シート1を配して、接合用膜3の両面に接合対象物5が接合するように用いることもできる。接合対象物5の表面に存在する金属の形態としては、例えば接合対象物5の表面に層状に形成された金属層が挙げられる。

[0012] 接合用シート1に配されている各接合用膜3、3はいずれも焼結可能な構造となっている。「焼結可能」とは、銅粒子どうしが融着していない状態で接合用膜3中に存在しており、接合用膜3中の銅粒子を焼結させることによって、銅粒子どうしが融着した銅粒子の焼結構造からなる焼結体を形成できることをいう。接合用シート1における接合用膜3と接合対象物5とを好ましくは加圧下で焼成することによって、接合用シート1における銅箔2と、接合対象物5とを接合させることができる。

[0013] 焼成後の接合用膜3は、図2（a）及び（b）に示すように、銅粒子の焼結構造からなる導電性の接合層30となる。接合層30は、銅箔2と、2つの接合対象物5、5とを接合させるとともに導通させる。接合用シート1は、例えば後述する製造方法によって得ることができる。

[0014] 接合用シート1を構成する銅箔2は、銅と残部が不可避不純物とからなる銅箔であるか、又は、銅と銅以外の金属とを含む銅合金からなる銅箔である。

[0015] 銅箔自体の強度と、接合構造の導電性とを両立する観点から、銅箔2中に銅を好ましくは97質量%以上含み、より好ましくは99質量%以上含み、更に好ましくは銅及び残部不可避不純物からなる。

同様の観点から、銅箔の厚みは、0.5 μm 以上1000 μm 以下である

ことが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。銅箔の厚みは、例えば接合用シートの厚み方向の断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察することで測定することができる。

[0016] 図1に示すように、接合用シート1における接合用膜3は、銅箔2の両面の全域に形成されていてもよく、銅箔2の一方の面に不連続に形成され且つ銅箔2の他方の面の全域に形成されていてもよく、銅箔2の両面に不連続に形成されていてもよい。接合用膜3が銅箔2の面に不連続に形成されている場合、接合用膜3が形成されていない部位は銅箔2が露出した部位となっている。

[0017] 図1に示すように、接合用シート1において、銅箔2と接合用膜3との間には、何らの固体層も介在していないことが好ましい。

また同図に示すように、接合用シート1において、接合用シート1の第1面1A及び第2面1Bにおいて、追加の銅箔や追加の接合用膜をはじめとする他の固体層も存在していないことが好ましい。

なお、本発明の効果が奏される限りにおいて、接合用シート1における表面の少なくとも一方に他の固体層が存在することは妨げられない。

[0018] 接合用膜3に含まれる銅粒子は、例えば、(i)銅及び残部が不可避不純物のみからなる銅粒子、(ii)銅及び銅以外の他の金属を含む銅合金からなる銅粒子、(iii)前記(i)及び(ii)の混合物のいずれかの態様とすることができる。本発明においては、これらの態様を総称して単に「銅粒子」ともいう。また文脈に応じて、「銅粒子」は、銅粒子そのものを指すか、あるいは銅粒子の集合体である銅粉を指す。

[0019] 熱伝導性の向上と導電性の向上とを両立する観点から、銅粒子は、銅を好ましくは50質量%以上含み、より好ましくは70質量%以上含み、更に好ましくは90%質量以上含む銅及び残部が不可避不純物からなる。また同様の観点から、銅粒子の含有態様として、(i)銅及び残部が不可避不純物のみからなる銅粒子の集合体であることが更に好ましい。銅粒子の集合体に複数種の粒子を含む場合、銅の含有量は、全ての銅粒子を基準として算出する。

[0020] 接合用膜3に含まれる固体還元剤は、1気圧、室温（25℃）において固体であり、接合用膜3の焼成による銅粒子の焼結を促進させるために用いられる。この目的のために、固体還元剤は少なくとも1個のアミノ基及び複数の水酸基を有する化学構造のものであることが有利である。このような構造を有する還元剤を用いることで、複数の水酸基を有し且つアミノ基を含まない還元剤と比較して、焼結時における銅粒子の酸化を抑制することができるので、銅粒子どうしの焼結の促進に起因する緻密な焼結構造を得ることができる。その結果、熱伝導性及び導電信頼性の高い接合構造を得ることができる。「室温（25℃）において固体」とは、固体還元剤の融点が25℃超であることを指す。

[0021] 固体還元剤の融点は、300℃以下であることが好ましい。また、固体還元剤の沸点は、後述する液媒体の沸点よりも高いことも好ましい。このような物性を有する固体還元剤を用いることによって、接合用膜3を焼成する際に、還元剤が溶融して接合用膜3中に均一に広がることにより、銅粒子の焼結が均一に促進され、より緻密な焼結構造を有する。その結果、熱伝導性及び導電信頼性を両立して向上し、且つ耐熱性の高い接合構造を得ることができる。

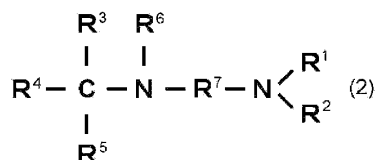
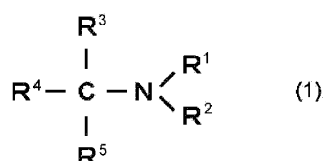
これに加えて、固体還元剤は、焼成する前には接合用膜3中に固体として残留するので、接合用膜3の保形性を高くすることができる。その結果、接合用膜3の焼成時に、接合用膜3が加圧された場合でも、接合対象物5と銅箔2との間から接合用膜3がはみ出し難く、厚みの制御が一層容易になるので、接合強度の高い接合構造を得ることができる。

[0022] 上述した構成を有する接合用シート1は、接合用膜3中に固体還元剤を含むことによって、接合対象物5との焼結時において、銅粒子どうしが十分に焼結して、密な焼結構造が形成される。その結果、銅箔2と接合対象物5との間において、熱伝導性と導電信頼性とが両立して向上した焼結構造を得ることができる。これに加えて、銅箔2と接合対象物5との間に高い接合強度が発現した焼結構造が得られる。

また、銅箔 2 及び接合用膜 3 はともに銅を含んでいるので、接合用シート 1 をパワーモジュールの製造過程で用いた場合、接合強度を高めるためのメタライズ等の表面処理工程を別途行わずに接合させることができるので、熱伝導性と導電信頼性とを高いレベルで発現しつつ、接合強度の高いパワーモジュールを得ることができる。

[0023] 焼結構造における高い熱伝導性と高い導電信頼性とを両立する観点から、接合用膜 3 は、固体還元剤としてアミノアルコール化合物を含むことが好ましく、以下の化学式 (1) 又は (2) で表されるアミノアルコール化合物を含むことがさらに好ましい。「アミノアルコール化合物」とは、第一級ないし第三級アミンの少なくとも一種のアミンと、第一級ないし第三級アルコールの少なくとも一種のアルコールとを一つの化学構造中に有する有機化合物を指す。

[0024] [化2]



[0025] 化学式 (1) 又は (2) 中、 R^1 ないし R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素原子数 1 以上 10 以下の炭化水素基、又は水酸基を有する炭素原子数 1 以上 10 以下の炭化水素基を表す。炭化水素基としては飽和又は不飽和の脂肪族基が挙げられる。この脂肪族基は直鎖状のものであってもよく、あるいは分岐鎖状のものであってもよい。 R^1 ないし R^6 における炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。

[0026] 式 (2) 中、 R^7 は、炭素原子数 1 以上 10 以下の炭化水素基、又は水酸基

を有する炭素原子数 1 以上 10 以下の炭化水素基を表す。炭化水素基としては飽和又は不飽和の脂肪族基が挙げられる。この脂肪族基は直鎖状のものであってもよく、あるいは分岐鎖状のものであってもよい。R⁷における炭化水素基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などが挙げられる。

[0027] 化学式(1)において、銅粒子の焼結性を高める観点から、R¹ないしR⁵の少なくとも2つは水酸基を含んでいる。すなわち、R¹ないしR⁵の少なくとも2つは、水酸基であるか、又は水酸基を有する炭素原子数 1 以上 10 以下の炭化水素基である。また式(2)においては、R¹ないしR⁶の少なくとも2つは水酸基を含んでいる。すなわち、R¹ないしR⁶の少なくとも2つは、水酸基であるか、又は水酸基を有する炭素原子数 1 以上 10 以下の炭化水素基である。特に化学式(1)において、R¹ないしR⁵の少なくとも2つは水酸基を有する炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基であることが好ましい。また化学式(2)において、R¹ないしR⁶の少なくとも2つは水酸基を有する炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基であることが好ましい。この場合、ヒドロキシアルキル基における水酸基は、アルキル基の末端に結合していることが好ましい。

[0028] 化学式(1)で表される還元剤は、銅粒子の焼結性を高める観点から、R¹ないしR⁵のうちの3つ以上が水酸基を含んでいることが好ましく、4つ以上が水酸基を含んでいることがより好ましく、R¹ないしR⁵のすべてが水酸基を含むことが更に好ましい。同様の観点から、化学式(2)で表される還元剤は、R¹ないしR⁶のうちの3つ以上が水酸基を含んでいることが好ましく、4つ以上が水酸基を含んでいることがより好ましい。

[0029] 化学式(1)又は(2)で表されるアミノアルコール化合物の具体例としては、ビス(2-ヒドロキシエチル)イミノトリス(ヒドロキシメチル)メタン(BIS-TRIS、融点: 104℃、沸点: 300℃超、化学式(1)に該当)、2-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-1, 3-プロパンジオール(TRIS、融点: 169~173℃、沸点: 300℃超、化学式(

1) に該当)、1, 3-ビス(トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ)プロパン(BIS-TRIS propane、融点: 164~165℃、沸点: 300℃超、化学式(2)に該当)などが挙げられる。これらのうち、銅粒子どうしの焼結性を高めて緻密な接合層を有する接合構造を得る観点から、固体還元剤としてビス(2-ヒドロキシエチル)イミノトリス(ヒドロキシメチル)メタン(BIS-TRIS)を用いることが好ましい。

[0030] 上述した固体還元剤は、一種を単独で用いることができ、あるいは二種以上を組み合わせて用いることができる。いずれの場合であっても、接合用膜における固体還元剤の割合は、銅粒子の焼結性を高める観点から、銅粒子100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることが更に好ましい。また、接合用組成物中に占める銅粒子の割合を維持しつつ、銅箔への好適な塗布性能を発揮する観点から、10質量部以下とすることが現実的であり、8質量部以下とすることが好ましく、5質量部以下とすることが更に好ましい。

[0031] 接合用膜3は、1気圧における沸点が300℃未満の液媒体を更に含んでもよい。液媒体は、接合用膜を形成する際に、接合用膜3の成形性を良好にするために用いられる。このような観点から、上述の液媒体は1気圧、室温(25℃)において液体であることが好ましい。

[0032] 接合用膜に液媒体を含有させる場合、銅粒子の酸化を抑制する観点から、液媒体は非水媒体であることも好ましい。

[0033] 接合用膜の成形性と、液媒体の適度な揮発性とを兼ね備える観点から、液媒体は、一価又は多価のアルコールであることが好ましく、多価アルコールであることが更に好ましい。多価アルコールとしては、例えばプロピレングリコール(沸点: 188℃)、エチレングリコール(沸点: 197℃)、ヘキシレングリコール(沸点: 197℃)、ジエチレングリコール(沸点: 245℃)、1, 3-ブタンジオール(沸点: 207℃)、1, 4-ブタンジオール(沸点: 228℃)、ジプロピレングリコール(沸点: 231℃)、トリプロピレングリコール(沸点: 273℃)、グリセリン(沸点: 290

℃)、ポリエチレングリコール200(沸点:250℃)、ポリエチレングリコール300(沸点:250℃)などが挙げられる。液媒体は一種を単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。これらのうち、接合用膜3の保形性を高めるとともに、接合用膜3中の成分の分散性を高めて、均一且つ緻密な焼結構造とする観点から、液媒体が、ヘキシレングリコール、並びにポリエチレングリコール200及びポリエチレングリコール300等のポリエチレングリコールのうち一種以上を含むことが好ましい。

[0034] 接合用膜が液媒体を含む場合、接合用膜における液媒体の含有量は、接合用膜の保形性を高める観点から、銅粒子100質量部に対して9質量部以下であることが好ましく、7質量部以下であることが更に好ましい。接合用膜における液媒体の含有割合は、例えば後述する製造方法に従って製造した場合、塗膜と、該塗膜を乾燥させた乾燥塗膜である接合用膜3とは、液媒体以外の各構成材料の含有量は実質的に同一となっているので、例えば、乾燥前後の塗膜の質量変化を測定して算出することができる。

[0035] 接合用膜3に含まれる銅粒子の形状は、例えば、球状、扁平状(フレーク状)、デンドライト状(樹枝状)、棒状等であり、これらを単独で又は複数組み合わせて用いることができる。銅粒子の形状は、その製造方法に依存する。例えば、銅粒子の製造方法として、湿式還元法やアトマイズ法を用いた場合には球状の粒子が得られやすい。電解還元法を用いた場合にはデンドライト状や棒状の粒子が得られやすい。扁平状の粒子は、例えば球状の粒子に機械的な外力を加えて塑性変形させることで得られる。

[0036] 銅粒子は、その形状が球状であることが好ましい。この場合、球状の銅粒子の粒径は、走査型電子顕微鏡像の画像解析により測定できる。具体的には、マウンテック社製Mac-Viewを用い、走査型電子顕微鏡により取得された銅粒子の画像データを読み込んだ後、画像データ上の銅粒子を無作為に50個以上選んで、該粒子の粒径(ハイウッド径)、該粒子の二次元投影像の面積S、及び該粒子の二次元投影像の周囲長Lをそれぞれ測定する。次いで、得られたハイウッド径から、粒子が真球であると仮定したときの体積

を算出し、該体積の累積体積50容量%における体積累積粒径を D_{SEM50} とする。

[0037] また、銅粒子が球形であるか否かは、上述の方法で無作為に選んだ各粒子の面積 S と周囲長 L とから円形度係数 $4\pi S/L^2$ を算出し、さらにその算術平均値を算出する。円形度係数の算術平均値が0.85以上、特に0.90以上である場合に、銅粒子が球状であると定義する。

[0038] 球状の銅粒子の粒径は、上述した累積体積50容量%における体積累積粒径 D_{SEM50} で表して、30nm以上200nm以下であることが好ましく、40nm以上180nm以下であることが更に好ましい。このような構成となっていることによって、銅箔と接合対象物との接合の際に密な焼結構造を形成することができ、その結果、接合用シートを用いた接合構造に、高い熱伝導性、耐熱性及び高い接合強度とを兼ね備えて発現させることができる。これに加えて、比較的低温の焼結条件であっても密な焼結構造を形成することができるので、製造時における接合対象物への過度な熱負荷を抑制して、所望の性能を発現できる接合構造を得ることができる。

[0039] 銅粒子は、その形状が扁平状のものを含むことも好ましい。このとき、扁平状の銅粒子は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径 D_{50} が、0.3 μm 以上100 μm 以下であることが好ましく、0.5 μm 以上70 μm 以下あることがより好ましく、0.7 μm 以上50 μm 以下であることが更に好ましい。このような粒径の粒子を含むことによって、接合用シートを用いた接合構造に、高い熱伝導性と導電信頼性を両立して発現できるとともに、耐熱性及び高い接合強度とを兼ね備えて発現させることができる。これに加えて、比較的低温の焼結条件であっても密な焼結構造を形成することができる。扁平状とは、粒子の主面を形成している一対の板面と、これらの板面に交差する側面とを有する形状を指し、板面及び側面はそれぞれ独立して、平面、曲面又は凹凸面でありうる。

[0040] D_{50} の測定は、例えば、0.1gの測定試料と純水50mLとを混合し、超音波ホモジナイザ（日本精機製作所製、US-300T）で1分間分散させ

る。その後、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置として、例えばマイクロトラックベル製MT3300 EX IIを用いて粒度分布を測定する。

[0041] 扁平状の銅粒子を含む場合、扁平状銅粒子は、その板面における短軸の長さに対する長軸の長さの比（以下、これを「アスペクト比」ともいう。）が2以上80以下であることが好ましく、5以上40以下であることが好ましい。このような形状の粒子を更に含むことによって、緻密に焼結した接合層を形成することができ、熱伝導性の向上と、導電信頼性の向上とを実現することができる。

[0042] 扁平状銅粒子における長軸及び短軸の長さは、以下のようにして求める。即ち、測定対象の粒子を走査型電子顕微鏡により観察し、該粒子の板面に水平な方向において360度回転させながら、各二次元投影像における仮想的な外接長方形を考えたときに、その中で外接長方形の一辺が最大となるものについて、その長辺を長軸とし、その短辺を短軸とする。同様にして、当該粒子を無作為に50個以上選んで長軸及び短軸をそれぞれ測定し、これらの算術平均値から求める。

[0043] 次に、上述した接合用シート1の製造方法について説明する。接合用シート1の製造方法は、例えば銅箔2の表面に接合用組成物を塗布して塗膜を形成する塗布工程、及び該塗膜を乾燥させて、乾燥塗膜である接合用膜3を形成する乾燥塗膜形成工程を備える。

[0044] 接合用シート1の製造方法として、例えば（a）第1の塗布工程として、銅箔2の一方の面に接合用組成物を塗布して塗膜を形成したあと、第1の乾燥塗膜形成工程を行い、次いで、第2の塗布工程として、銅箔2の他方の面に接合用組成物を塗布して塗膜を形成したあと、第2の乾燥塗膜形成工程を行ってもよい。これに代えて、（b）銅箔2の両面に接合用組成物を塗布して塗膜を形成したあと、乾燥塗膜形成工程を行ってもよい。以下の説明は、前記（a）及び（b）の双方の態様に適用される。

[0045] まず、銅粒子と固体還元剤とを含む接合用組成物を銅箔2の表面に塗布して、塗膜を形成する。接合用組成物の塗布の手段に特に制限はなく、公知の

塗布手段を用いることができる。例えばスクリーン印刷、ディスペンス印刷、グラビア印刷、オフセット印刷などを用いることができる。接合用組成物の塗布工程を効率よく行う観点から、接合用組成物は、液媒体を含むペースト状又はインク状のものであることが好ましい。接合用組成物は、上述した銅粒子及び固体還元剤、並びに必要なに応じて上述の液媒体を混合することによって得ることができる。

[0046] 形成する塗膜の厚みは、高い保形性を有する接合用膜を得る観点、並びに熱伝導性及び導電信頼性を安定的に発現する接合構造を形成する観点から、塗布直後において $1\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下に設定することが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $700\ \mu\text{m}$ 以下に設定することが更に好ましい。

[0047] 接合用組成物に液媒体を含む場合、接合用組成物における液媒体の含有量は、接合用組成物に適度な粘性を付与し、該接合用組成物を銅箔上に塗布したときの塗膜の保形性を高める観点から、銅粒子 100 質量部に対して 40 質量部以下であることが好ましく、 35 質量部以下であることが更に好ましい。また、接合用組成物における液媒体の含有量は、 10 質量部以下であることが好ましい。

[0048] 接合用組成物は、銅箔への塗膜の塗布性及び保形性を高める観点から、未加熱時において、せん断速度 $10\ \text{s}^{-1}$ 及び 25°C における粘度が、 $20\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $25\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $180\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが更に好ましい。接合用組成物の粘度は、センサーを平行プレート型とし、レオメーター（粘弾性測定装置）にて測定することができる。

[0049] 接合用組成物は、本発明の効果が奏される限りにおいて、他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、例えばバインダー成分、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤などが挙げられる。他の成分の割合は、その総量が、銅粒子 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 10 質量部以下であることが好ましい。

[0050] 次に、銅箔表面に形成した塗膜を乾燥させて、接合用膜 3 と、銅箔 2 とを

有する接合用シート 1 を得る。本工程では、塗膜の乾燥を行うことによって、該塗膜から液媒体の少なくとも一部を除去して、塗膜中の液媒体の量が低減した接合用膜 3 を銅箔 2 の表面に形成する。塗膜から液媒体を除去することで、接合用膜 3 の保形性を一層高めることができる。更に、銅箔 2 及び接合用膜 3 を有する接合用シート 1 と接合対象物 5 とを焼成により接合させたときに、接合層 30 の密着性を高め、熱伝導性及び導電信頼性を両立して高いものとすることができる。接合用膜 3 は、上述のとおり、銅粒子 100 質量部に対する液媒体の割合が 9 質量部以下のものであることが好ましい。本工程では、塗膜と、該塗膜を乾燥させた乾燥塗膜である接合用膜 3 とは、液媒体以外の各構成材料の含有量は実質的に同一となっている。また本工程で形成される接合用膜は、接合用膜中の銅粒子は互いに融着しておらず、焼結可能なものである。

[0051] 液媒体を乾燥して除去するためには、該液媒体の揮発性を利用した自然乾燥、熱風乾燥、赤外線照射、ホットプレート乾燥等の乾燥方法を用いて、液媒体を揮発させればよい。本工程は、用いる接合用組成物の組成に応じて適宜変更可能であるが、銅粒子の融点未満で行うことが好ましく、例えば大気雰囲気下で、60℃以上150℃以下、大気圧、1分以上30分以下で行うことができる。

[0052] 接合用膜 3 の厚みは、接合対象物 5 との密着性を高めて、優れた熱伝導性及び導電信頼性を有する接合構造 10 を得る観点から、0.5 μm 以上であることが好ましく、3 μm 以上であることが更に好ましい。また、接合用膜 3 の厚みは、電子部品の省スペース化を実現する観点から、980 μm 以下であることが好ましく、600 μm 以下であることが更に好ましい。接合用膜 3 の厚みは、例えば上述の工程において形成する塗膜の厚さを適宜調整することによって調整することができる。接合用膜 3 の厚みは、例えば走査型電子顕微鏡を用いて、接合用シート 1 の厚み方向断面を観察することで測定することができる。

[0053] 次に、接合構造 10 の製造方法について説明する。一実施形態として、上

述の工程を経て得られた接合用シート１と、接合対象物５とをともに接合して、図２（ａ）及び（ｂ）に示す構造を有する接合構造１０を得ることができる。本実施形態における接合構造１０は、金、銀、銅及びニッケルの少なくとも一種の金属を表面に有する第１の接合対象物５１と、金、銀、銅及びニッケルの少なくとも一種の金属を表面に有する第２の接合対象物５２とが、銅粒子どうしの焼結構造からなる接合層３０を介して電氣的に接続されている。

[0054] 接合構造１０における接合対象物５としては、例えば金、銀、又は銅等の金属からなるスペーサーや放熱板、半導体素子、並びに金、銀、銅及びニッケルの少なくとも一種の金属を表面に有する基板等が挙げられる。基板としては、例えば、DBC（Direct Bonded Copper）基板等といった、セラミックス又は窒化アルミの板の表面に銅を有する絶縁基板等を用いることができる。

[0055] 接合構造１０の製造工程では、まず、上述の工程を経て接合用シート１が得られたら、図２（ａ）及び（ｂ）に示すように、接合用シート１における接合用膜３と、接合対象物５とを対向させて、接合対象物５と、該接合用シート１における銅箔２との間に接合用膜３が配された積層体１０Ａを得る。

[0056] 図２（ａ）に示す実施形態では、積層体１０Ａは、接合用シート１における接合用膜３の存在面である第１面１Ａと、第１の接合対象物５１とが互いに面接触した状態で配されている。これに加えて、積層体１０Ａは、接合用シート１における接合用膜３の存在面である第２面１Ｂと、第２の接合対象物５２とが互いに面接触した状態で配されている。

つまり、図２（ａ）に示す積層体１０Ａは、第１の接合対象物５１と、第２の接合対象物５２との間に接合用シート１が配されている。積層体１０Ａを形成した状態では、接合用膜３はいずれも焼結されていない。

[0057] 図２（ｂ）に示す実施形態では、積層体１０Ａは、第１の接合用シート１Ｓにおける接合用膜３の存在面である第１面１Ａと、第１の接合対象物５１とが互いに面接触した状態で配されている。これに加えて、積層体１０Ａは

、第1の接合用シート1Sにおける接合用膜3の存在面である第2面1Bと、第3の接合対象物53とが互いに面接触した状態で配されている。

更に、積層体10Aは、第2の接合用シート1Tにおける接合用膜3の存在面である第1面1Cと、第3の接合対象物53とが互いに面接触した状態で配されている。これに加えて、積層体10Aは、第2の接合用シート1Tにおける接合用膜3の存在面である第2面1Dと、第2の接合対象物52とが互いに面接触した状態で配されている。

つまり、図2(b)に示す積層体10Aは、第1の接合対象物51と第2の接合対象物52との間に第3の接合対象物53が配されており、第1の接合対象物51と第3の接合対象物53との間、並びに第2の接合対象物52と第3の接合対象物53との間にそれぞれ接合用シート1S、1Tが配されている。本実施形態においても、積層体10Aを形成した状態では、接合用膜3はいずれも焼結されていない。

[0058] 積層体10Aにおける接合対象物5としては、接合構造10における接合対象物5と同様のものを用いることができる。図2(b)に示す実施形態では、第3の接合対象物53は、好ましくは半導体素子であるか、又は金、銀、銅及びニッケルの少なくとも一種の金属を表面に有する基板である。

[0059] 次いで、この積層体10Aを加熱して、接合用膜3に含まれる銅粒子を焼結させて、接合対象物5と銅箔2とを接合する接合層30を形成する。

[0060] 焼結時の雰囲気は、窒素等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

焼結温度は、好ましくは300℃未満、より好ましくは150℃以上300℃未満、更に好ましくは200℃以上300℃未満、一層好ましくは230℃以上300℃未満である。

焼結時間は、焼結温度が前記範囲であることを条件として、好ましくは30分以下、より好ましくは0.5分以上25分以下、更に好ましくは1分以上20分以下である。

[0061] 焼結は、加圧下で行うことが好ましく、このとき接合用膜に加える圧力は、好ましくは0.001MPa以上、より好ましくは0.001MPa以上

20 MPa 以下、更に好ましくは 0.01 MPa 以上 15 MPa 以下である。

[0062] 以上の工程を経て形成された接合層 30 は、接合用膜 3 に含まれる銅粒子の焼結構造となる。つまり、接合層 30 は、接合用膜 3 に含まれる銅粒子の焼結体からなり、接合用膜 3 が焼結されることによって形成されたものである。

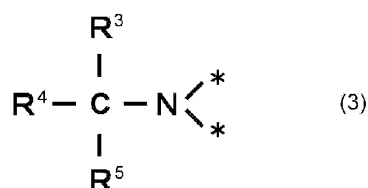
[0063] 図 2 (a) に示す実施形態の積層体 10A を焼結した場合、各接合用膜 3 に含まれる銅粒子が焼結し、接合用シート 1 が配されている部位が、銅箔 2 と、銅箔 2 の両面に形成された接合層 30 とを有する複合接合層 1L となる。したがって、図 2 (a) に示す実施形態の積層体 10A を焼結して得られた接合構造 10 は、第 1 の接合対象物 51 と第 2 の接合対象物 52 とが、銅箔 2 と、銅箔 2 の両面に形成された接合層 30, 30 とを有する複合接合層 1L を介して電氣的に接続されているものとなる。

[0064] また、図 2 (b) に示す実施形態の積層体 10A を焼結した場合、各接合用膜 3 に含まれる銅粒子が焼結し、各接合用シート 1S, 1T がそれぞれ、銅箔 2 と、銅箔 2 の両面に形成された接合層 30 とを有する複合接合層 1L となる。したがって、図 2 (b) に示す実施形態の積層体 10A を焼結して得られた接合構造 10 は、第 1 の接合対象物 51 及び第 3 の接合対象物 53 どうし、並びに第 2 の接合対象物 52 及び第 3 の接合対象物 53 どうしがそれぞれ、複合接合層 1L を介して電氣的に接続されているものである。

[0065] 図 2 (a) 及び (b) に示す実施形態の積層体 10A を焼結した場合、上述した化学式 (1) 又は (2) で表される固体還元剤が接合用膜 3 に含まれる場合、銅粒子中の銅と固体還元剤とに由来する以下の構造 (3) が接合層 30 に形成されてなる。

[0066]

[化3]



[0067] 式中、 R^3 ないし R^5 は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素原子数1以上10以下の炭化水素基、又は水酸基を有する炭素原子数1以上10以下の炭化水素基を表す。 R^3 ないし R^5 の詳細は、上述した化学式(1)及び(2)の説明が適宜適用される。また、*は、銅との結合部位を表す。

[0068] 接合層30に前記構造(3)が形成されているか否かは、接合層の断面を対象として、TOF-SIMSによる質量分析等を行うことによって確認することができる。例えば固体還元剤としてBIS-TRISを用いる場合、TOF-SIMSでの正極側のマスペクトルにおいて、 $C-N(Cu)_2$ に起因する分子量152のフラグメントが観察される。

[0069] 接合層30は、その厚みが、銅箔と接合対象物とを確実に結合し、且十分に高い導電性及び熱伝導性となるように調整されることが好ましい。具体的には、接合層30の厚みを0.1 μm 以上950 μm 以下とすることが好ましく、1 μm 以上500 μm 以下とすることが更に好ましい。接合層30は、その製造過程において、接合用膜3中の液媒体が存在しない状態となるので、接合層30の厚みは接合用膜3の厚みと同一であるか、又は接合用膜3の厚みよりも薄くなる。

[0070] 接合層30の厚みは、例えば上述した接合用組成物を用いて形成した膜の厚み、接合用膜3の厚み、又は焼成時における加圧条件を調整することで適宜制御できる。また、接合層30の厚みは、該接合層を樹脂包埋した後に研磨し、その研磨面を電子顕微鏡により観察することで測定される。

[0071] 上述した接合用シート1、及び上述した接合層30を有する接合構造10は、その高い熱伝導性及び導電信頼性の特性を活かして、高温に曝される環境、例えば車載用電子回路やパワーデバイスが実装された電子回路に好適に

用いられる。

接合構造 10 は、パワーモジュール構造体として好適に用いられる。パワーモジュール構造体としては、例えば、複数の接合構造 10 と、リードフレーム等の電極とがそれぞれ、金や銅等の金属からなる金属ワイヤを介して電氣的に接続されている態様が挙げられる。金属ワイヤは、例えば半導体素子や、銅などの金属を表面に有する基板等の接合対象物 5 上に単独で又は複数配されており、接合構造 10 及び電極をそれぞれ電氣的に接続しているものである。

[0072] パワーモジュール構造の一例を図 2 (b) を参照して説明すると、第 1 の接合対象物 5 1 として半導体素子を用い、第 2 の接合対象物 5 2 として銅などの金属からなる放熱板を用い、第 3 の接合対象物 5 3 として DBC 基板を用いる。そして、両接合対象物 5 1, 5 2 との間、並びに両接合対象物 5 2, 5 3 との間のうち少なくとも一方に接合用シート 1 の焼結体である複合接合層 1 L が形成された接合構造 10 とすることができる。

[0073] 以上、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明したが、本発明は前記実施形態に制限されない。例えば、図 2 (b) に示す実施形態の積層体 10 A を焼結して得られた接合構造 10 は、各接合対象物 5 1, 5 2, 5 3 の間にそれぞれ複合接合層 1 L が配された態様となっていたが、当該形態に限られない。詳細には、各接合対象物 5 1, 5 3 の間に複合接合層 1 L が配され、且つ各接合対象物 5 2, 5 3 の間に接合層 30 のみが配されていてもよく、各接合対象物 5 1, 5 3 の間に接合層 30 のみが配され、且つ各接合対象物 5 2, 5 3 の間に複合接合層 1 L が配されていてもよい。

[0074] また、図 3 に示すように、2 つの接合対象物 5, 5 の間に接合層 30 のみが配された接合構造 10 を採用してもよい。当該接合構造 10 の製造方法としては、例えば第 1 の接合対象物 5 1 に接合用組成物を塗布して塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させて接合用膜 3 を得る。その後、接合用膜 3 上に第 2 の接合対象物 5 2 を配置し、接合用膜 3 を各接合対象物 5 1, 5 2 とともに焼結し接合させることで形成することができる。本実施形態では、各接合対象

物 5 1, 5 2 が、接合層 3 0 のみを介して電氣的に接続されているものとなる。この実施形態は、接合用シート 1 を用いる設計と比較して、接合層 3 0 となる接合用膜 3 のみを必要最低限の寸法となるように形成すればよいので、製造過程にて余剰に形成された接合層 3 0 (又は接合用膜 3) を除去する等の後加工が不要となる利点がある。接合用組成物、接合用膜 3、各接合対象物 5 及び接合層 3 0 に関する説明は、上述した各実施形態に関する説明が適宜適用される。

[0075] また、本発明の効果を損なわない範囲で、防食等を目的として、銅箔 2 の少なくとも一面が、ベンゾトリアゾール等の有機化合物によって表面処理されていてもよい。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明によれば、熱伝導性及び導電信頼性に優れた接合用シート及び接合構造が提供される。