

明 細 書

発明の名称：

接合用銅ペースト、被接合体の接合方法、接合体の製造方法及び接合用銅ペーストの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は接合用銅ペーストに関する。また本発明は、接合用銅ペーストを用いた被接合体の接合方法、接合体の製造方法、及び接合用銅ペーストの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、はんだの代替の接合材料として焼結性金属粉を含むペーストが用いられている。例えば特許文献1には、体積平均粒径が $0.12\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下であるサブマイクロ銅粒子と、体積平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であるマイクロ銅粒子とを含む接合用銅ペーストが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：US2018/0250751A1

発明の概要

[0004] 前記ペーストは2種類の銅粒子及び溶媒を含んで構成されている。このペーストを用いて2つの被接合体を接合する場合には、両被接合体の間にペーストの塗膜を配置した状態下、該塗膜を焼成する工程が行われる。塗膜を焼成する工程においては、該塗膜に含まれる溶媒が温度の上昇につれて揮発除去される。溶媒の除去が適正に行われない場合には、塗膜中にボイドと呼ばれる空間が生じ、これが原因で被接合体との接合率が十分となり難い。その結果、被接合体との接合強度が十分に得られないという不都合が生じることがある。この不都合は、被接合体間の接合面積が大きい場合や、接合を無加圧状態で行う場合に顕著なものとなる。

[0005] したがって本発明の課題は、塗膜の焼成工程で発生しうるボイドが抑制さ

れ、被接合体間の接合率を十分に高くし得る接合用銅ペーストを提供することにある。

[0006] 本発明は、粒径が異なる２種以上の銅粉と、溶媒とを含む接合用銅ペーストであって、

前記銅粉のうちの１種の銅粉は、 150°C における結晶子サイズ D_1 (nm) に対する 250°C における結晶子サイズ D_2 (nm) の増加割合 $(D_2 - D_1) / D_1 \times 100$ が５％以上であり、

前記溶媒の沸点が 150°C 以上 300°C 未満であり、

前記銅ペースト１００質量％に対する前記銅粉の全量の割合が８８質量％以上である、接合用銅ペーストを提供するものである。

[0007] また本発明は、上記接合用銅ペーストを用いて二つの被接合体を 4 mm^2 を超える接合面積で重ね合わせ、無加圧下に該銅ペーストを焼成して両被接合体を接合する被接合体の接合方法を提供するものである。

[0008] 更に本発明は、上記接合用銅ペーストを用いて二つの被接合体を 4 mm^2 を超える接合面積で重ね合わせ、無加圧下に該銅ペーストを焼成して両被接合体を接合する接合体の製造方法を提供するものである。

[0009] また、本発明は、銅粉と溶媒とを混合する工程を有する接合用銅ペーストの製造方法であって、

前記銅粉は、 150°C における結晶子サイズ D_1 (nm) に対する 250°C における結晶子サイズ D_2 (nm) の増加割合 $(D_2 - D_1) / D_1 \times 100$ が５％以上である第一銅粉と、該第一銅粉とは粒径の異なる第二銅粉とを含んでなり、

前記溶媒は、沸点が 150°C 以上 300°C 未満であり、

前記接合用銅ペースト１００質量％に対する前記銅粉の全量の割合が８８質量％以上である、接合用銅ペーストの製造方法を提供するものである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明の接合用銅ペースト（以下、「ペースト」という場合がある）は、

粒径が異なる2種以上の銅粉と、溶媒と、必要に応じて調整剤を含む。

[0011] ペーストに含まれる銅粉は、その形状に特に制限はなく、球状及び非球状のいずれのものも用いられる。ここで、銅粉が球状であるとは、円形度係数が0.85以上であることをいう。円形度係数は、一次粒子の銅粉の走査型電子顕微鏡像を撮影し、銅粉の二次元投影像の面積をSとし、周囲長をLとしたときに、 $4\pi S/L^2$ の式から算出する。

[0012] 一方、銅粉が非球状であるとは、上述の円形度係数が0.85未満であることをいう。非球状の具体例としては、扁平状、六面体や八面体等の多面体状、紡錘状、異形状等の形状が挙げられる。

なお、本発明において扁平状とは、粒子の主面を形成している一对の板面と、これらの板面に直交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ものとする。

[0013] 本発明は、粒径が異なる銅粉を2種類以上含む。このような粒径の異なる銅粉を用いることにより、粒径の小さい銅粉は粒径の大きな銅粉の隙間に入り込むようになるので、ペースト中における銅粉の密度が向上する。この結果、当該ペーストを2つの被接合体間に配設して焼成した際に、銅粉の焼結が十分に進行し、当該銅粉どうしの接合率が向上し、結果として被接合体との接合率も向上することとなる。このため、無加圧下においてもこれら2つの被接合体を十分に接合することができる。

[0014] 上述した2種以上の銅粉はいずれも球状であることが好ましい。いずれも球状であることにより、ペーストを被接合体に塗布し焼成した際の接合層中における銅粉の充填密度を向上させることができる。また、当該ペーストを2つの被接合体間に配設して焼成した際に、銅粉の焼結がより十分に進行し、無加圧下においてもこれら2つの被接合体を十分に接合することができる。

[0015] 銅粉が球状である場合の粒径は以下の方法により定めるものとする。すなわち、10,000倍以上150,000倍以下の範囲で走査型電子顕微鏡による観察像を用いて輪郭のはっきりした一次粒子の銅粉を50個以上選ん

だ各粒子のヘイウッド径を測定する。次いで、得られたヘイウッド径から、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} により定めるものとする。

[0016] また、銅粉が球状の第一銅粉及び第二銅粉を含む場合において、第一銅粉の粒径 d_1 は $0.11\mu m$ 以上 $1\mu m$ 未満であることが好ましく、 $0.11\mu m$ 以上 $0.8\mu m$ 以下であることが更に好ましく、 $0.11\mu m$ 以上 $0.6\mu m$ 以下であることが一層好ましい。

また、第二銅粉の粒径 d_2 は $1\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下であることが好ましく、 $1\mu m$ 以上 $8\mu m$ 以下であることが更に好ましく、 $1\mu m$ 以上 $6\mu m$ 以下であることが一層好ましい。

[0017] 第一銅粉及び第二銅粉における粒径 D_{SEM50} の比、具体的には第一銅粉の粒径 d_1 に対する第二銅粉の粒径 d_2 の比 d_2/d_1 は2以上90以下であることが好ましく、4以上70以下であることがより好ましく、6以上50以下であることが更に好ましい。

粒径の異なる2種の銅粉の粒径を上述のような比に設定することによって、ペーストを1つの被接合体に塗布してなる塗膜を焼成して接合層とするとときに収縮割れが生じにくくなり、接合層のフィレット部と当該被接合体とを十分に接合することができる。

[0018] 上記2種類以上の銅粉の内、1種の銅粉は、 $150^\circ C$ における結晶子サイズ D_1 (nm) に対する $250^\circ C$ における結晶子サイズ D_2 (nm) の増加割合 $(D_2 - D_1) / D_1 \times 100$ が5.0%以上、好ましくは7.5%以上、より好ましくは8.0%以上であるものを用いる。かかる条件を満足することにより、ペーストを構成する銅粉の焼結性が向上するので、当該ペーストを2つの被接合体間に配設して焼成した際に、銅粉の焼結がより十分に進行してボイドの発生が抑制され、無加圧下においてもこれら2つの被接合体を高い接合率によって接合することができる。したがって、ボイド発生による影響が顕著となる、後述するような接合面積の大きい被接合体を接合する際に好適に用いられる。

以下の説明においては、説明の簡便のために「増加割合」というときには「 $(D2 - D1) / D1 \times 100$ 」から算出される値のことを意味する。前記増加割合の上限値に特に制限はないが、100%程度とすることができる。

前記増加割合が5%以上の銅粉は特別な製造方法によって得られるものではなく、銅粉の製造において用いる銅源、有機表面処理剤、還元剤及び有機溶媒等の種類、並びに製造時の反応時間及び反応温度によって調整することができる。あるいは、汎用されている銅粉から、前記増加割合が5%以上のものを適宜選択して用いることもできる。

[0019] 銅粉の結晶子サイズは、高温XRD（粉末X線回折）法に基づきXRD測定によって得られるX線回折パターンを解析し、その後、Scherrerの式によって算出される。

高温XRD法とは、測定試料を加熱できる高温ユニットに試料を設置し、徐々に加熱しながらXRD測定を行う方法である。XRD測定はリガク社製全自動水平型多目的X線回折装置と、検出器として同社製の高速二次元X線検出器PILATUS100K/Rを用いて測定する。X線回折パターンの測定条件は以下のとおりである。

光学系 : 平行ビーム

X線源 : CuK α 線

測定モード : Stillモード $2\theta = 42^\circ$ 固定

(上述の二次元検出器にて $2\theta = 38 \sim 48^\circ$ に相当するX線回折強度が得られる)

露光時間 : 60秒

コリメータ : $\Phi 0.2\text{ mm}$

測定雰囲気 : 窒素

測定温度 : 150、250℃

昇温速度 : 10℃/min

各測定温度でXRD測定（露光時間60秒）している間は昇温せずに、測

定温度を保持する。

[0020] 次いで、上述のXRD測定によって得られる銅粉の結晶面（111）のX線回折パターンの半値幅から、下記のScherrerの式により結晶子サイズを算出する。

Scherrerの式 : $D = K\lambda / \beta \cos \theta$

D : 結晶子径

K : Scherrer定数（0.94）

λ : X線の波長

β : 半値幅[rad]

θ : ブラッグ角[rad]

[0021] 銅粉の全量に対して、増加割合が5%以上を満たす銅粉の割合は全銅粉の10質量%以上80質量%以下であることが好ましく、20質量%以上70質量%以下であることがより好ましい。これによって、ボイドの発生を抑制して銅粉の焼結性を高め、2つの被接合体を高い接合率によって接合することができる。そして、無加圧下においても2つの被接合体を十分に接合することができるようになる。また、増加割合が5%以上の銅粉は特別な製造方法によって得るものではなく、汎用されている銅粉から適宜選択して得ることができる。このような銅粉としては、例えば三井金属鉱業社製のCH-0200及びCH-0200L1が挙げられる。

[0022] 銅粉は、その表面に表面処理剤が付着していてもよい。銅粉の表面に表面処理剤を付着させておくことで、銅粉どうしの過度な凝集を抑制することができる。

[0023] 銅粉間での凝集を抑制するための表面処理剤として本発明において好適に用いられるものは、例えば各種の脂肪酸、脂肪族アミン、及び銅への親和性を有する錯化剤である。特に炭素数が6以上18以下、とりわけ炭素数が10以上18以下である飽和又は不飽和脂肪酸あるいは脂肪族アミン並びにこれらの銅塩を用いることが、耐酸化性向上の点から好ましい。そのような脂肪酸あるいは脂肪族アミンの具体例としては、安息香酸、ペンタン酸、ヘキ

サン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、オレイルアミン、ステアリルアミンなどが挙げられる。また、銅への親和性を有する錯化剤としては、例えばグリシンなどのアミノ酸、及びジメチルグリオキシムなどが挙げられる。これらの脂肪酸、脂肪族アミン、及び錯化剤は、それぞれ1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0024] 本発明では、沸点が150℃以上300℃未満の溶媒を用いることが好ましい。これによって、ペーストの焼結時において所定の温度まで溶媒が残存することになるので、突沸等によるボイドの発生を抑制することができる。また、ガス抜けが緩やかに生じるようになるのでボイドの発生を抑制することができるようになる。更には、溶媒中に存在する銅粒子間に液架橋力が作用するので、隣接する銅粒子間に付着力が作用するようになる。

結果として、ペーストを被接合体に塗布して焼成した場合において、生成した接合層中のボイドが減少し、当該接合層、すなわち焼結した銅粒子と被接合体との接合率が増大することとなる。それにより、無加圧下においても2つの被接合体を十分な接合強度の下に接合することができる。このことから、4mm²を超える接合面積を有する被接合体を接合する際に本発明のペーストが好適に用いられる。

なお、同様の観点から、上記溶媒中において、沸点が300℃以上の溶媒は非含有であることが好ましい。

[0025] 沸点が150℃以上300℃未満の溶媒としては、例えばモノアルコール、多価アルコール、ケトン、エーテル、多価アルコールアルキルエーテル、多価アルコールアリールエーテル、脂肪族有機酸、エステル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、飽和炭化水素などが挙げられる。これらの溶媒は、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。それらの中でも、プロピレングリコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタ

ンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ターピネオール及びジヒドロターピネオール等のアルコール、エチルカルビトール及びブチルカルビトール等のエーテル、並びに脂肪族有機酸のうち少なくとも一種が好ましく、とりわけ脂肪族有機酸を用いることが好ましい。これらを用いることで銅粉の表面に存在しうる酸化膜を除去し、活性の高い銅粉を析出させて焼結させることができるため、電気抵抗の上昇が抑制された接合体を得やすくなるからである。

[0026] 前記脂肪族有機酸としてはカルボン酸が挙げられる。カルボン酸としては、分枝鎖を有する第一級カルボン酸、第二級カルボン酸、及び第三級カルボン酸が挙げられ、好ましくは第二級又は第三級のカルボン酸であり、更に好ましくは第三級カルボン酸である。

このようなカルボン酸を用いることによって、カルボン酸の分子構造の嵩高さによって粒子どうしの分散性を適度に維持することができるため銅粉どうしの焼結時にボイドの発生が抑制しやすいものとなり、被接合体との接合率が向上することとなる。これに加えて、銅ペーストの焼結性を十分に高め、被接合体との接合強度とが高いレベルで両立した接合層を容易に得ることができる。

本発明に好適なカルボン酸としては、例えば、イソ酪酸、ピバル酸、2,2-メチル酪酸、イソペンタン酸、イソヘキサン酸、イソヘプタン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、ネオデカン酸等の分枝鎖且つ脂肪族飽和モノカルボン酸；メタクリル酸等の分枝鎖の脂肪族不飽和モノカルボン酸；アコニット酸などの不飽和トリカルボン酸等のうち一種以上が挙げられる。これらは単独で又は組み合わせて使用することができる。

[0027] ペーストに対する銅粉の全量の割合は、88質量%以上であることが好ましく、92質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましく、96質量%以上であっても良い。また、ペーストに対する銅粉の全量の割合が98質量%以下であることが更に好ましい。ペースト中の銅粉の割合を上記範囲に設定することにより、ペースト中の銅粉の割合

が増大し、溶媒の割合が減少するので、ボイドの発生を抑制して被接合体と銅粉、すなわち当該銅粉が焼結してなる接合層と被接合体との接合率が向上し、接触面積が増大することとなる。それにより、無加圧下においても2つの被接合体を十分に接合することができ、 4 mm^2 を超える大きな接合面積を有する場合においても当該2つの被接合体の接合強度を十分に向上させることができる。

なお、ペーストを構成する2種の銅粉をいずれも球状とし、第一銅粉の粒径 d_1 に対する第二銅粉の粒径 d_2 の比 d_2/d_1 を2以上90以下、好ましくは6以上50以下としているので、ペースト中の銅粉濃度が上述のような高濃度であっても良好な塗布性を有する。

[0028] ペーストの塗布性又は印刷性を高める観点から、せん断速度 10 s^{-1} のときの粘度値が $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることが好ましく、 $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることがより好ましい。また、せん断速度 10 s^{-1} のときの粘度値が $800\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $700\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下としても良い。なお、粘度の測定方法は、レオメータ（粘弾性測定装置）にて測定する。

ペーストの粘度はThermo Scientific社製のレオメータMARS IIIを用いて測定することができる。ペーストの粘度の測定条件は以下のとおりである。

測定モード : せん断速度依存性測定
センサー : パラレル型（ $\Phi 20\text{ mm}$ ）
測定温度 : 25°C
ギャップ : 0.300 mm
せん断速度 : $0.05\sim 120.01\text{ s}^{-1}$
測定時間 : 2分

[0029] ペーストには、上述したように各種特性を調整するための調整剤を適宜含有させてもよい。調整剤としては、例えば還元剤、粘度調整剤、表面張力調整剤が挙げられる。

- [0030] 還元剤としては、銅粉の焼結を促進させるものがよく、例えばモノアルコール、多価アルコール、アミノアルコール、クエン酸、シュウ酸、ギ酸、アスコルビン酸、アルデヒド、ヒドラジン及びその誘導体、ヒドロキシルアミン及びその誘導体、ジチオスレイトール、ホスファイト、ヒドロホスファイト、亜リン酸及びその誘導体等が挙げられる。
- [0031] 粘度調整剤としては、ペーストの粘度の高低を調整して、好ましくは上記粘度範囲内に設定できるものがよく、例えばケトン類、エステル類、アルコール類、グリコール類、炭化水素、ポリマーなどが挙げられる。
- [0032] 表面張力調整剤としては、例えばアクリル系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、アルキルポリオキシエチレンエーテル、脂肪酸グリセロールエステルなどのポリマーやアルコール系、炭化水素系、エステル系、グリコール等のモノマーが挙げられる。
- [0033] 被接合体の種類に特に制限はない。一般的には、被接合体の接合対象面に金属を含むことが好ましい。例えば2つの被接合体の少なくとも一方として、金属からなる面を有する部材を用いることができる。なお、ここでいう「金属」とは、他の元素と化合物を形成していない金属そのもの、又は2種類以上の金属の合金のことである。このような金属としては、例えば銅、銀、金、アルミニウム、パラジウム、ニッケル又はそれらの2種以上の組み合わせからなる合金が挙げられる。
- [0034] 2つの被接合体のうちの少なくとも一方が、金属からなる面を有する部材である場合、該金属からなる面は一種の金属から構成されていてもよく、あるいは二種以上の金属から構成されていてもよい。二種以上の金属から構成されている場合には、当該面は合金であってもよい。金属からなる面は一般には平面であることが好ましいが、場合によっては曲面であってもよい。
- [0035] 被接合体の具体例としては、例えば上述の金属からなるスペーサーや放熱板、半導体素子、並びに上述した金属の少なくとも一種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、セラミックス又は窒化アルミニウム板の表面に銅等の金属層を有する絶縁基板等を用いることができる。被接

合体として半導体素子を用いる場合、半導体素子は、S i、G a、G e、C、N、A s等の元素のうち一種以上を含む。一方の被接合体は、好ましくは基板である。他方の被接合体は、スペーサー、放熱板、又は半導体素子のいずれかであることが好ましい。

[0036] また、被接合体の少なくとも一方として、金属微粒子及び溶媒を含むペーストの乾燥体を用いることもできる。具体的には、一方の被接合体として、金属からなる面を有する部材を用い、他方の被接合体として、金属微粒子及び溶媒を含むペーストの乾燥体を用いることができる。なお、ペーストの乾燥体を用いる場合には、銅等の金属からなる支持基材にペーストを塗工し乾燥することで乾燥体とすることが好ましい。

[0037] 次に、被接合体の好適な接合方法について説明する。

最初に、ペーストを第一被接合体に塗布して塗膜を形成する（塗膜形成工程）。第一被接合体としては上述した被接合体から構成することができ、好ましくは上述の金属からなるスペーサー、放熱板、半導体素子、及び上述した金属の少なくとも一種を表面に有する基板等である。

[0038] 第一被接合体の表面に塗膜が形成されたら、この塗膜上に第二被接合体を載置して、第一被接合体、塗膜及び第二被接合体がこの順で積層されてなる積層体を形成する（積層体形成工程）。第二被接合体としては、先に述べた第一被接合体と同様のものを特に制限なく用いることができる。

なお、第一被接合体が例えば基板である場合には、第二被接合体は、例えばスペーサー、放熱板又は半導体素子のいずれかであることが好ましい。また、本発明においては、上述のように記載したペーストを用いて第一被接合体と第二被接合体とを接合するものであり接合時にボイドの発生を抑制できるため、ボイドの発生の問題が顕著となる接合面積が 4 mm^2 を超える被接合体を用いる際に好適に用いられる。更には、ボイドの発生の問題が特に顕著となる接合面積が 25 mm^2 以上であってもボイドの発生が抑制されるという点において意義がある。接合面積の上限は特に限定されるものではないが、例えば 900 mm^2 である。

[0039] 上述のようにして形成された積層体は、これを加熱する第一加熱工程に付される。本工程においては、一般に積層体を室温付近から加熱を開始して、塗膜に含まれる溶媒を除去する。本工程においては、塗膜に含まれる銅粒子どうしの焼結は生じない。

[0040] 本工程においては、積層体を漸増的に加熱する（第一加熱工程）。本明細書において「漸増的に加熱する」とは、第一加熱工程における加熱の開始から後述する最高温度に達するまで連続的に上昇するように加熱を行うことをいう。なお、前記最高温度に達した後は温度を一定（例えば１０分以上１２０分以下程度）に保つようにしてもよい。また、第一加熱工程において一時的に加熱温度が一定となる場合や加熱温度が低下することは許容されるものとする。

第一加熱工程を漸増的に行うことで、塗膜に含まれている溶媒を徐々に除去できることから、後述する第二加熱工程において銅粒子を焼結させるときに、ボイドが発生しづらくなるという利点がある。

[0041] 本工程における加熱は、時間の経過とともに温度が直線的に上昇するように行ってもよく、温度が指数関数的に上昇するように行ってもよく、温度が対数関数的に上昇するように行ってもよく、あるいはそれらを組み合わせた温度上昇線を描くように行ってもよい。いずれの加熱態様であっても、加熱を無加圧下且つ不活性雰囲気で行うことが好ましい。「無加圧下」とは、上記積層体において、第一被接合体及び第二被接合体間に、第二被接合体の自重以外の外力を加えない状態をいう。また、不活性雰囲気で行うことで、後述する雰囲気での第二加熱と相俟って、焼成によって形成された焼結体中にボイドが発生することを効果的に抑制することができる。このこととは対照的に、第一加熱工程を還元雰囲気で行うと、塗膜からの溶媒の除去と、塗膜中の銅粒子どうしの焼結とが同時に進行することから、焼結体中にボイドが発生しやすくなる。

[0042] 第一加熱工程で採用される不活性雰囲気としては、例えば窒素ガス雰囲気、アルゴンやネオン等の希ガス雰囲気などが挙げられる。経済性の観点から

は窒素ガス雰囲気を用いることが好ましい。本加熱工程で採用される不活性雰囲気には、不可避免的に混入するガスを除き、不活性ガス以外のガス、例えば水素ガスなどの還元性ガスや、酸素ガス及び大気などの酸化性ガスは含有されない。

[0043] 第一加熱工程における積層体の加熱は、昇温速度が $0.01^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下となるように行われることが、塗膜に含まれている溶媒を徐々に除去できることから好ましい。この利点を一層顕著なものとする観点から、本工程における加熱の昇温速度は $0.01^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $0.8^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $0.6^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下であることが一層好ましい。

第一加熱工程における昇温速度が一定でない場合には、該昇温速度の平均値が前記の範囲内に収まっていればよい。

[0044] 第一加熱工程の終了温度、換言すれば、第一加熱工程における最高温度は、銅ペーストに含まれる溶媒の沸点を B_p としたとき、 110°C 以上 $B_p^{\circ}\text{C}$ 以下とすることが、溶媒の揮発及び銅ペーストが吸湿した水分の揮発が良好となり、ボイドの発生を抑制しやすくなる点から好ましい。この利点を一層顕著なものとする観点から、第一加熱工程における最高温度の下限としては、好ましくは 140°C 、より好ましくは 160°C とする。

[0045] 特に、銅ペーストに含まれる溶媒が脂肪族有機酸である場合、第一加熱工程における加熱の最高温度を 240°C 以下とすることが、溶媒成分が急激に蒸発することによるボイド発生を抑制し得る観点から好ましい。

[0046] 第一加熱工程に付された積層体は次いで第二加熱工程に付される（第二加熱工程）。本工程においては、第一加熱工程での加熱温度以上の温度に積層体を加熱して、塗膜中の銅粒子どうしを焼結させ焼結体、すなわち接合層を形成する。

[0047] 第二加熱工程は、先に述べた第一加熱工程と、雰囲気の相違によって区別される。詳細には、第一加熱工程での雰囲気は不活性雰囲気であったところ、第二加熱工程での雰囲気は還元雰囲気である。このように、本製造方法に

においては、不活性雰囲気と還元雰囲気との組み合わせを採用することによって、焼結体中にボイドが発生することを効果的に抑制している。

[0048] 第二加熱工程で採用している還元雰囲気とは、雰囲気中に還元性ガスを含む雰囲気のことである。還元性ガスとしては、例えば水素、ギ酸、一酸化炭素、アンモニアなどが挙げられる。これらの還元性ガスのうちの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で用いることができる。これらの還元性ガスのうち、ギ酸含有ガスを用いると、銅粒子の表面に存在する酸化膜がギ酸によって除去されやすく、それによって銅粒子の表面活性が高くなり、低温で銅粒子どうしの焼結が進行しやすくなるので好ましい。

[0049] 第二加熱工程で採用している還元雰囲気においては、還元性ガスのみを用いてもよく、還元性ガスに加えて他のガスを用いてもよい。他のガスとしては例えば第一加熱工程で用いる不活性ガスが挙げられる。具体的には窒素ガスや希ガスなどを用いることができる。第二加熱工程で採用している還元雰囲気が、還元性ガス及び不活性ガスの混合雰囲気である場合、該混合雰囲気における還元性ガスの濃度は、好ましくは1 vol %以上、より好ましくは2 vol %以上であることが、銅粒子の表面に存在する酸化膜がギ酸等の還元性ガスによって除去されやすく、それによって銅粒子の表面活性が高くなり、低温で銅粒子どうしの焼結が進行しやすくなるので好ましい。

[0050] 第二加熱工程における変温速度それ自体は、第二加熱工程における加熱温度が第一加熱工程における加熱温度以上であることを前提として、 $-0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $1.0^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下、好ましくは $-0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下であることが、焼結ムラが生じることなく適切に進むようになる点から好ましい。この利点を一層顕著なものとする観点から、第二加熱工程における昇温速度は $-0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $0.3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下であることが更に好ましい。

第二加熱工程における変温速度が一定でない場合には、該変温速度の平均値が前記の範囲内に収まっていればよい。なお、前記変温速度には $0^{\circ}\text{C}/\text{s}$

も含まれるものとする。

[0051] 第二加熱工程における加熱の最高温度は250℃以下であることが、残溶媒が一気に揮発することで発生し得るボイドを抑制する点から好ましい。また、第二加熱工程における加熱時間は10分以上180分以下であることが好ましい。

[0052] 積層体を第二加熱工程に付すことによって、ペーストの塗膜から焼結体が生成し、該焼結体が第1被接合体と第2被接合体とを接合する。これによって目的とする接合体が得られる。第二加熱工程の完了、すなわち冷却工程の開始は、系内の雰囲気気を不活性雰囲気気に切り替え且つ系内の温度を低下させることで行われる。系内の温度を低下させるには例えば加熱を停止して自然冷却してもよく、あるいは冷却用のガス（このガスは不活性ガスである）を流通させてもよい。冷却工程を行っている間は、系内を不活性雰囲気気に保つことが接合体の酸化を防止し得る点から好ましい。不活性雰囲気の種類は、第一加熱工程と同じであってもよい。

第二加熱工程における加熱は、無加圧下で行われる。無加圧下とは上述と同様である。

[0053] 上述したように本発明のペーストを用いることで、膜の焼成工程で発生しうるボイドが抑制されることとなり、接合層の接合率が高いものとなる。それにより、被接合体間の接合強度を十分に高くすることができる。また、接合率が高いことの副次的効果として、熱特性や電気特性にも優れたものとなる。

このような本発明のペーストは、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等に好適に用いられる。

[0054] 上述した実施形態に関し、本発明は更に以下の接合用銅ペースト、被接合体の接合方法、接合体の製造方法、及び接合用銅ペーストの製造方法を開示する。

[1]

粒径が異なる2種以上の銅粉と、溶媒とを含む接合用銅ペーストであって

、

前記銅粉のうちの1種の銅粉は、 150°C における結晶子サイズ D_1 (nm) に対する 250°C における結晶子サイズ D_2 (nm) の増加割合 $(D_2 - D_1) / D_1 \times 100$ が5%以上であり、

前記溶媒の沸点が 150°C 以上 300°C 未満であり、

前記銅ペースト100質量%に対する前記銅粉の全量の割合が88質量%以上である、接合用銅ペースト。

[2]

前記銅粉がいずれも球状である、[1]に記載の接合用銅ペースト。

[3]

前記銅粉は第一銅粉と第二銅粉を含み、

前記第一銅粉の粒径 d_1 に対する前記第二銅粉の粒径 d_2 の比 d_2 / d_1 が2以上90以下である、[2]に記載の接合用銅ペースト。

[4]

前記銅粉の全量100質量%に対して、前記増加割合 $(D_2 - D_1) / D_1 \times 100$ が5%以上の銅粉の割合が10質量%以上80質量%以下である、[1]ないし[3]のいずれか一つに記載の接合用銅ペースト。

[5]

前記銅ペースト100質量%に対する前記銅粉の全量の割合が92質量%以上である、[1]ないし[4]のいずれか一つに記載の接合用銅ペースト。

[6]

沸点が 300°C 以上の溶媒を非含有である、[1]ないし[5]のいずれか一つに記載の接合用銅ペースト。

[7]

せん断速度 10 s^{-1} のときの粘度値が $10\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $800\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である、[1]ないし[6]のいずれか一つに記載の接合用銅ペースト。

[8]

接合面積が 4 mm^2 を超える被接合体の接合用である、〔１〕ないし〔７〕のいずれか一つに記載の接合用銅ペースト。

〔９〕

無加圧接合用である、〔１〕ないし〔８〕のいずれか一つに記載の接合用銅ペースト。

〔１０〕

〔１〕ないし〔９〕のいずれか一つに記載の接合用銅ペーストを用いて二つの被接合体を 4 mm^2 を超える接合面積で重ね合わせ、無加圧下に該銅ペーストを焼成して両被接合体を接合する被接合体の接合方法。

〔１１〕

〔１〕ないし〔９〕のいずれか一つに記載の接合用銅ペーストを用いて二つの被接合体を 4 mm^2 を超える接合面積で重ね合わせ、無加圧下に該銅ペーストを焼成して両被接合体を接合する接合体の製造方法。

〔１２〕

銅粉と溶媒とを混合する工程を有する接合用銅ペーストの製造方法であって、

前記銅粉は、 150°C における結晶子サイズ $D1 \text{ (nm)}$ に対する 250°C における結晶子サイズ $D2 \text{ (nm)}$ の増加割合 $(D2 - D1) / D1 \times 100$ が 5% 以上である第一銅粉と、該第一銅粉とは粒径の異なる第二銅粉とを含んでなり、

前記溶媒は、沸点が 150°C 以上 300°C 未満であり、

前記接合用銅ペースト 100 質量％に対する前記銅粉の全量の割合が 88 質量％以上である、接合用銅ペーストの製造方法。

実施例

[0055] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。また、特に断らない限り、「％」は「質量％」を意味する。

[0056] 〔実施例１〕

(1) ペーストの調製

銅粉として、平均一次粒子径 D_{SEM50} が $0.14\mu m$ の球状の第一銅粉（三井金属鉱業社製CH-0200L1）と、平均一次粒子径 D_{SEM50} が $2.2\mu m$ の球状の第二銅粉（三井金属鉱業社製CS20）とを用い、第一銅粉：第二銅粉＝30：70の質量比で混合したものを用いた。第一銅粉の粒径に対する第二銅粉の粒径の比は15.7であった。

なお、第一銅粉の $150^{\circ}C$ における結晶子サイズ $D1$ （nm）に対する $250^{\circ}C$ における結晶子サイズ $D2$ （nm）の増加割合 $(D2-D1)/D1 \times 100$ は10.1%であった。

溶媒としてネオデカン酸（ヘキシオン社製バーサティック10、沸点 $270^{\circ}C$ 以上 $280^{\circ}C$ 以下）を用いた。

ネオデカン酸を、銅ペースト100%に対して7.5%（銅ペースト100%に対する銅粉割合92.5%）となるよう添加し、ヘラで予備混練した後、株式会社シンキー製の自転・公転真空ミキサーARE-500を用いて、攪拌モード（ $1000rpm \times 1$ 分間）と脱泡モード（ $2000rpm \times 30$ 秒間）を1サイクルとした処理を2サイクル行い、ペースト化した。このペーストを、更に3本ロールミルを用いて処理することで更に分散混合を行い、実施例の銅ペーストを調製した。

[0057] (2) 第一被接合体への塗布

第一被接合体としての銅製のリードフレーム（厚み $2.0mm$ ）のチップ搭載部上に、スクリーン印刷によって、前記銅ペーストを塗布して塗膜を形成した。塗膜は、 $6mm \times 10mm$ の長方形に形成した。塗膜の厚みは $100\mu m$ であった。

[0058] (3) 積層体の製造

塗膜の上に、第二被接合体としての $5mm$ 四方の正方形のSiCチップ（厚み $0.2mm$ ）を載置し、塗膜の厚みが $50\mu m$ となるようにデジマチックインジケータ（ミットヨ社製）で調整した。

[0059] (4) 第一加熱工程

積層体を加熱炉内に載置した。加熱炉内に100%窒素ガスを流通させた。窒素ガスの流量は3 L/minとした。この状態下に、積層体を室温(25℃)から200℃まで加熱し、200℃に到達後10分間温度を保持した。昇温は、時間の経過に対して直線的に行い、昇温速度は0.1℃/secとした。なお、積層体の加熱は無加圧下で行った。

[0060] (5) 第二加熱工程

加熱炉内を200℃に10分間保持した後、加熱炉内に流通させるガスを還元性ガスに切り替えた。また、昇温を停止して加熱炉内の温度を200℃に維持した。還元性ガスとして3vol%のギ酸を含む窒素ガスを用いた。還元性ガスの流量は0.5 L/minとした。本工程では、加熱炉内の温度を60分にわたり200℃で一定に維持した。なお、積層体の加熱は無加圧下で行った。

[0061] (6) 冷却工程

第二加熱工程を60分間行った後、加熱炉内に流通させるガスを100%窒素ガスに切り替えた。また、加熱炉内の加熱を停止した。その後、加熱炉内を冷却し、炉内温度が室温まで低下した後に炉内から接合体を取り出した。

[0062] [実施例2]

ペースト100%に対する第一銅粉及び第二銅粉の全量の割合が92.0%となるようにネオデカン酸を添加した以外は、実施例1と同様にして接合体を得た。

[0063] [実施例3]

ペースト100%に対する第一銅粉及び第二銅粉の全量の割合が90.0%となるようにネオデカン酸を添加した以外は、実施例1と同様にして接合体を得た。

[0064] [実施例4]

ペースト100%に対する第一銅粉及び第二銅粉の全量の割合が88.0%となるようにネオデカン酸を添加した以外は、実施例1と同様にして接合体を得た。

体を得た。

[0065] 〔実施例 5〕

実施例 1 の (2) 第一被接合体への塗布及び (3) 積層体の製造を、以下の方法に変更した。すなわち、第一被接合体としての銅製のリードフレーム (厚み 2.0 mm) のチップ搭載部上に、ディスペンサー (武蔵エンジニアリング社製: S-SIGMA-CM3-V5) によって、前記銅ペーストを塗布した。次いで、塗布した銅ペースト上に第二被接合体としての 5 mm 四方の正方形の SiC チップ (厚み 0.2 mm) をその SiC チップの接地面が銅ペーストと密着するように載置した。SiC チップ載置後の塗膜の厚みは 50 μ m であった。銅ペーストは、SiC チップにおける接地面の全域に行き渡っていた。また、実施例 1 の (5) 第二加熱工程にて、200℃の維持時間を 60 分から 120 分に変更した。それ以外は実施例 1 と同様にして接合体を得た。

[0066] 〔実施例 6〕

実施例 5 の (1) ペーストの調製にて、ネオデカン酸を、銅ペースト 100% に対して 5.0% (銅ペースト 100% に対する銅粉割合 95.0%) となるよう添加した。それ以外は実施例 5 と同様にして接合体を得た。

[0067] 〔実施例 7〕

実施例 5 の (1) ペーストの調製にて、ネオデカン酸を、銅ペースト 100% に対して 4.0% (銅ペースト 100% に対する銅粉割合 96.0%) となるよう添加した。それ以外は実施例 5 と同様にして接合体を得た。

[0068] 〔比較例 1〕

ペースト 100% に対する第一銅粉及び第二銅粉の全量の割合が 86.0% となるようにネオデカン酸を添加した以外は、実施例 1 と同様にして接合体を得た。

[0069] 〔比較例 2〕

ペースト 100% に対する第一銅粉及び第二銅粉の全量の割合が 84.0% となるようにネオデカン酸を添加した以外は、実施例 1 と同様にして接合体を得た。

[0070] 〔接合層の接合率〕

銅粒子どうしの焼結時のボイドの発生が抑制されたか否かの指標として、接合層の接合率を確認した。

実施例及び比較例で得られた接合体を、超音波探傷装置（日立パワーソリューションズ社製、型番：FineSAT III）を用い、銅製のリードフレームの裏面側から観察した。75MHzのプロブを用い、反射法によって観察を行った。接合層の剥離状態を観察する際、ゲインの値を25～35dBの値にした後、Sゲートのピーク位置が銅製のリードフレームの表面となるようSゲートのディレイと幅を調節した。接合層の観察範囲を指定するためFゲートのディレイを調整し、幅を1.5波長分のピーク幅に設定した。観察ピークの振幅が最大となるようプロブのZ軸座標を調整し、観察を行った。観察像のコントラストはオート機能を用いて調節した。

得られた画像データを画像処理ソフトウェアImage-Jを用いて二値化し、観察した面積中における黒色の面積割合を算出した。すなわち、Image-Jを起動した後、Analyze-Set measurementを選択し、Area、Area fraction、Limit to Thresholdにチェックを入れた。その後、File-Openを選択し、接合率を算出する画像データを開いた後に、画像中のSiCチップ搭載部の範囲（A）を指定した。次いで、Edit-Copy to systemを選択し、指定した範囲（A）をコピーした後、File-New-System clipboardを選択して指定した範囲（A）の画像を貼り付けた。その後、接合部を明確にするために、Image-Type-8bitを選択し、画像を変換した後、Image-Adjust-Thresholdを選択して画像の閾値を110に調整した。そして、調整後の画像におけるSiCチップ搭載部の範囲（A）内に存在する黒色範囲（B）を指定した。前記黒色範囲（B）がSiCチップ接合部となり、その接合率は $(B) / (A) \times 100$ で算出される。前述の接合率が高ければ、ボイドの発生が抑制されていることを示す。

[0071] [表1]

	ペースト		評価
	銅粉の全量の割合 (%)	粘度 (Pa・s)	接合率 (%)
実施例1	92.5	171.98	88.3
実施例2	92.0	113.71	93.5
実施例3	90.0	50.75	90.9
実施例4	88.0	25.67	81.7
実施例5	92.5	171.98	100.0
実施例6	95.0	278.13	100.0
実施例7	96.0	456.27	100.0
比較例1	86.0	13.99	61.9
比較例2	84.0	8.35	50.7

[0072] 表1に示す結果から明らかなとおり、各実施例で得られた接合体は、比較例の接合体よりも接合率が高いものであった。各実施例で得られた接合体は、比較例で得られた接合体に比べて接合層中の銅粉の焼結が進行し、ボイドの発生が抑制されていることが分かる。

なお、表には示していないが、実施例で得られた接合体について、それぞれ破断強度を測定した。測定にはXYZTEC社製のボンドテスター Condor Sigmaを用いた。破断強度(MPa)は、破断荷重(N)／接合面積(mm²)で定義される値である。すべての実施例において破断強度が25MPaを超えており、接合強度にも優れるものであった。

産業上の利用可能性

[0073] 以上、詳述したとおり、本発明によれば、塗膜の焼成工程で発生しうるボイドが抑制され、被接合体間の接合率を十分に高くし得る接合用銅ペースト、特に被接合体間の接合面積が大きい場合や、接合を無加圧状態で行う場合であっても、ボイドの発生が抑制され、接合率を十分に高くし得る接合用銅ペーストが提供される。

請求の範囲

- [請求項1] 粒径が異なる2種以上の銅粉と、溶媒とを含む接合用銅ペーストであって、
前記銅粉のうちの1種の銅粉は、150℃における結晶子サイズD1 (nm) に対する250℃における結晶子サイズD2 (nm) の増加割合 $(D2 - D1) / D1 \times 100$ が5%以上であり、
前記溶媒の沸点が150℃以上300℃未満であり、
前記銅ペースト100質量%に対する前記銅粉の全量の割合が88質量%以上である、接合用銅ペースト。
- [請求項2] 前記銅粉がいずれも球状である、請求項1に記載の接合用銅ペースト。
- [請求項3] 前記銅粉は第一銅粉と第二銅粉を含み、
前記第一銅粉の粒径d1に対する前記第二銅粉の粒径d2の比 $d2 / d1$ が2以上90以下である、請求項2に記載の接合用銅ペースト。
- [請求項4] 前記銅粉の全量100質量%に対して、前記増加割合 $(D2 - D1) / D1 \times 100$ が5%以上の銅粉の割合が10質量%以上80質量%以下である、請求項1に記載の接合用銅ペースト。
- [請求項5] 前記銅ペースト100質量%に対する前記銅粉の全量の割合が92質量%以上である、請求項1に記載の接合用銅ペースト。
- [請求項6] 沸点が300℃以上の溶媒を非含有である、請求項1に記載の接合用銅ペースト。
- [請求項7] せん断速度 10 s^{-1} のときの粘度値が $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $800 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である、請求項1に記載の接合用銅ペースト。
- [請求項8] 接合面積が 4 mm^2 を超える被接合体の接合用である、請求項1に記載の接合用銅ペースト。
- [請求項9] 無加圧接合用である、請求項1に記載の接合用銅ペースト。
- [請求項10] 請求項1ないし9のいずれか一項に記載の接合用銅ペーストを用い

て二つの被接合体を 4 mm^2 を超える接合面積で重ね合わせ、無加圧下に該銅ペーストを焼成して両被接合体を接合する被接合体の接合方法。

[請求項11] 請求項1ないし9のいずれか一項に記載の接合用銅ペーストを用いて二つの被接合体を 4 mm^2 を超える接合面積で重ね合わせ、無加圧下に該銅ペーストを焼成して両被接合体を接合する接合体の製造方法。

[請求項12] 銅粉と溶媒とを混合する工程を有する接合用銅ペーストの製造方法であって、

前記銅粉は、 150°C における結晶子サイズ D_1 (nm) に対する 250°C における結晶子サイズ D_2 (nm) の増加割合 $(D_2 - D_1) / D_1 \times 100$ が5%以上である第一銅粉と、該第一銅粉とは粒径の異なる第二銅粉とを含んでなり、

前記溶媒は、沸点が 150°C 以上 300°C 未満であり、

前記接合用銅ペースト100質量%に対する前記銅粉の全量の割合が88質量%以上である、接合用銅ペーストの製造方法。