

明 細 書

発明の名称：

シート状接合材及びその製造方法、並びに、接合体及びその製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、シート状接合材及びその製造方法、並びに、接合体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、電子部品の接合材として、半田の材料が広く用いられていた。しかしながら、半田の材料は、耐熱性に乏しいという問題があった。そのため、例えば、 150°C 以上の高温での使用が見込まれるSiC素子を用いたパワーデバイスでは、接合材として半田の材料の使用が困難であった。

[0003] そこで、焼結型接合材として、銀粒子を用いた接合材が提案されている。また、コストやイオンマイグレーションの観点で銅ナノ粒子が期待されている。

[0004] 特許文献1には、「平均粒子径が 300nm 以下の銅を主成分とする微粒子の焼結体を含む、板状又はシート状の接合材であって、比抵抗値が $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ 以下である、接合材」が記載されており、これにより、2以上の被接合部材を不活性雰囲気中で接合した場合であっても高い接合力を発揮できることが記載されている。

[0005] しかしながら、特許文献1では、不活性雰囲気中での接合が達成できるものの、シート状接合材の作製時には、銅ナノ粒子を還元性雰囲気で加圧しながら焼結するため、還元性ガスを必要とし、排ガス処理などのガス設備面での制約があった。また、還元性ガスによって銅ナノ粒子が焼結されているため、ナノ粒子特有の表面活性が損なわれてしまい、焼結状態によっては性能が安定しない課題もあった。

[0006] そこで、特許文献2及び特許文献3では、シート状接合材の作製時に還元剤を添加することで、接合時に還元性ガスを必要とせず、不活性雰囲気中で

安定した接合ができるシート状接合材が提案されている。具体的には、特許文献2には、「銅を主成分とし、平均粒子径が300nm以下である銅微粒子を含む板状又はシート状の接合材であって、前記銅微粒子を還元する還元剤をさらに含む、接合材」が記載されており、特許文献3には、「板状又はシート状の接合材であって、平均粒子径が300nm以下の銅微粒子と、平均粒子径が3μm以上11μm以下の銅粗大粒子と、前記銅微粒子及び前記銅粗大粒子を還元する還元剤と、を含む、接合材」が記載されている。還元剤としては、エチレングリコール等のポリオール溶媒や、有機酸が挙げられている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2018-12871号公報
特許文献2：特開2019-203172号公報
特許文献3：特開2021-116450号公報

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、特許文献2及び特許文献3に記載のシート状接合材では、250℃以下の低温接合では還元剤の還元効果が十分に発揮されないため、接合強度が不十分であったり、加圧接合面における中央部の焼結状態と加圧エッジ部の焼結状態にムラが生じるという課題があった。
- [0009] 上記課題に鑑み、本発明は、250℃以下の低温接合であっても、十分な接合強度が得られ、加圧接合面における中央部の焼結状態と加圧エッジ部の焼結状態との間にムラが生じにくい接合が可能な接合材と、その好適な製造方法を提供することを目的とする。
- [0010] また、本発明は、このような接合材を用いて上記のような良好な接合が実現された接合体と、その好適な製造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

[0011] 上記の課題を解決する本発明の要旨構成は、以下のとおりである。

[1] 銅粒子と、前記銅粒子を還元する還元剤と、を含み、

前記銅粒子は、平均粒子径が300nm以下の銅微粒子と、任意で含まれる平均粒子径が3μm以上11μm以下の銅粗大粒子と、を含み、

前記銅微粒子及び前記銅粗大粒子の合計含有量に対する前記銅微粒子の含有量が、50質量%以上100質量%以下であり、

前記還元剤がトリエタノールアミンからなり、前記トリエタノールアミンの含有量が、前記銅微粒子及び前記銅粗大粒子の合計含有量に対して1.5質量%以上10.0質量%以下であることを特徴とするシート状接合材。

[0012] [2] 前記銅微粒子の比表面積に対する質量酸素濃度の割合が、0.1質量%・g/m²以上1.2質量%・g/m²以下である、上記[1]に記載のシート状接合材。

[0013] [3] 前記銅微粒子の比表面積に対する質量炭素濃度の割合が、0.008質量%・g/m²以上0.3質量%・g/m²以下である、上記[1]又は[2]に記載のシート状接合材。

[0014] [4] 銅粒子と、前記銅粒子を還元する還元剤と、を混合して混合物を得る混合工程と、

前記混合物を加圧成形して、シート状接合材を得る加圧成形工程と、を有し、

前記銅粒子は、平均粒子径が300nm以下の銅微粒子と、任意で含まれる平均粒子径が3μm以上11μm以下の銅粗大粒子と、を含み、

前記混合物において、前記銅微粒子及び前記銅粗大粒子の合計含有量に対する前記銅微粒子の含有量が、50質量%以上100質量%以下であり、

前記還元剤がトリエタノールアミンからなり、前記混合物において、前記トリエタノールアミンの含有量が、前記銅微粒子及び前記銅粗大粒子の合計含有量に対して1.5質量%以上10.0質量%以下であることを特徴とするシート状接合材の製造方法。

[0015] [5] 前記混合工程は、前記銅粒子と前記還元剤と有機溶媒とを混合して

スラリーを得る工程と、前記スラリーを乾燥して前記混合物を得る工程と、を含む、上記〔４〕に記載のシート状接合材の製造方法。

[0016] 〔６〕第１部材と、第２部材と、上記〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の接合材と、を有し、

前記第１部材と前記第２部材との間に前記接合材が位置する接合体。

[0017] 〔７〕第１部材と第２部材との間に、上記〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の接合材を配置した状態で加圧し、前記第１部材と前記第２部材とが前記接合材により接合されてなる接合体を得る工程を有する、接合体の製造方法。

[0018] 〔８〕接合温度を２５０℃以下とする、上記〔７〕に記載の接合体の製造方法。

発明の効果

[0019] 本発明の接合材によれば、２５０℃以下の低温接合であっても、十分な接合強度が得られ、加圧接合面における中央部の焼結状態と加圧エッジ部の焼結状態との間にムラが生じにくい接合が可能である。本発明の接合材の製造方法によれば、このような接合材を製造することができる。

[0020] 本発明の接合体は、このような接合材を用いて上記のような良好な接合が実現されている。本発明の接合体の製造方法によれば、このような接合材を用いて上記のような良好な接合が実現された接合体を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0021] 〔シート状接合材〕

本発明の一実施形態によるシート状接合材は、銅粒子と、前記銅粒子を還元する還元剤と、を含む。銅粒子は、銅微粒子（「銅ナノ粒子」とも称する。）と銅粗大粒子とを含み、好ましくは、銅微粒子と銅粗大粒子とからなる。ここで、「銅微粒子」は、粒子径が８００ｎｍ未満の銅粒子を意味し、「銅粗大粒子」は、粒子径が８００ｎｍ以上の銅粒子を意味するものとする。

[0022] （銅微粒子）

銅微粒子は、銅を主成分とする。銅微粒子は、銅微粒子100質量%に対し銅元素を95質量%以上100質量%以下含むことが好ましく、97質量%以上含むことがさらに好ましい。銅元素を95質量%以上含むと、接合材の耐熱性が優れ、接合力がさらに優れる。

[0023] 銅微粒子の平均粒子径は300nm以下である。ただし、銅微粒子の平均粒子径は150nm以下がより好ましい。銅粒子の平均粒子径が300nm以下であることにより、接合材は接合力に優れる。銅微粒子の平均粒子径は5nm以上が好ましい。銅微粒子の平均粒子径が5nm以上であると、銅微粒子の入手が容易となる。

[0024] 銅微粒子の粒度分布は、銅粗大粒子の粒度分布と重複しない。例えば、銅微粒子の粒度分布は、D10;40nm、D50;110nm、D90;300nmのものをを用いることができる。

[0025] 銅微粒子の形状（形態）は、特に限定されない。銅微粒子の形状としては、球状（球体）、楕円状（楕円体）、板状等が挙げられ、これらの中でも、球状や楕円状が好ましく、球状がより好ましい。

[0026] 銅微粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）を使用して倍率：10000倍で10視野観察し、10視野において以下の選定基準（1）～（5）によって選定された全ての銅微粒子（粒子径が800nm未満の銅粒子）について、各銅微粒子の粒子径を測定し、その算術平均を求めることにより、特定することができる。なお、楕円など真円ではない粒子については、長径を粒子径とする。なお、銅微粒子の粒度分布も、上記の測定対象とした全ての銅微粒子の粒子径によって特定される。ここで、シート状接合材における銅微粒子の平均粒子径及び粒度分布を求める際には、シートの最表面部を観察する。シート作製前の粉末状態では、粉末をカーボンテープの上にスパチュラでのせ、余分な粉末をエアダスターで除去し、テープ表面を観察する。

（1）粒子の一部が画像の視野の外にはみだしている粒子は測定しない。

（2）輪郭がはっきりしており、孤立して存在している粒子は測定する。

(3) 平均的な粒子形状から外れている場合でも、独立しており、単独粒子として測定が可能な粒子は測定する。

(4) 粒子同士に重なりがあるが、両者の境界が明瞭で、粒子全体の形状も判断可能な粒子は、それぞれの粒子を単独粒子として測定する。

(5) 重なり合っている粒子で、境界がはっきりせず、粒子の全形も判らない粒子は、粒子の形状が判断できないものとして測定しない。

[0027] 銅微粒子としては、保護剤、分散剤などを必要としないものを用いることが好ましい。このような銅微粒子としては、特許第4304221号公報に記載された製造方法によって得られる金属超微粉が例示される。ただし、銅微粒子はこの例示に限定されない。

[0028] 銅微粒子は、表面に炭酸銅を含む被膜を有することが好ましい。銅微粒子が表面に炭酸銅を含む被膜を有することで、銅微粒子の焼結温度を、従来に比べて低く抑えながら接合力を高めることができる。また、炭酸銅を含む銅微粒子が焼結することで銅粗大粒子にもネッキングして銅焼成層全体が強固となる。炭酸銅を含む被膜は、亜酸化銅をさらに含んでもよい。

[0029] 銅微粒子の比表面積に対する質量酸素濃度の割合は、空気中の酸素との反応性を低くして、再酸化の影響を低減する観点から、 $0.1 \text{ 質量}\% \cdot \text{g} / \text{m}^2$ 以上であることが好ましく、 $0.2 \text{ 質量}\% \cdot \text{g} / \text{m}^2$ 以上であることがより好ましい。他方で、銅微粒子の比表面積に対する質量酸素濃度の割合は、接合時に酸化膜を除去しやすくして、接合力をより高める観点から、 $1.2 \text{ 質量}\% \cdot \text{g} / \text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $0.5 \text{ 質量}\% \cdot \text{g} / \text{m}^2$ 以下であることがより好ましい。

[0030] 銅微粒子の比表面積に対する質量炭素濃度の割合は、ボイド、クラックの発生を抑制して、接合力をより高める観点から、 $0.3 \text{ 質量}\% \cdot \text{g} / \text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $0.1 \text{ 質量}\% \cdot \text{g} / \text{m}^2$ 以下であることがより好ましく、 $0.05 \text{ 質量}\% \cdot \text{g} / \text{m}^2$ 以下であることがさらに好ましい。銅微粒子の比表面積に対する質量炭素濃度の割合は、 $0.008 \text{ 質量}\% \cdot \text{g} / \text{m}^2$ 以上であることが好ましい。

[0031] 銅微粒子の比表面積に対する質量酸素濃度の割合は、それぞれ測定された比表面積と質量酸素濃度から算出できる。比表面積は、窒素ガスのBET吸着装置（例えば、株式会社マウンテック社製「MACSORB HM-1201」）を使用して測定できる。質量酸素濃度は、酸素窒素分析装置（例えば、LECO社製「TC600」）を使用して測定できる。

[0032] 銅微粒子の比表面積に対する質量炭素濃度の割合は、それぞれ測定された比表面積と質量炭素濃度から算出できる。比表面積は、窒素ガスのBET吸着装置（例えば、株式会社マウンテック社製「MACSORB HM-1201」）を使用して測定できる。質量炭素濃度は、炭素硫黄分析装置（例えば、株式会社堀場製作所製「EMIA-920V」）を使用して測定できる。

[0033] （銅粗大粒子）

本実施形態の接合材は、任意で銅粗大粒子を含む。銅粗大粒子は、銅を主成分とする。銅粗大粒子は、銅粗大粒子100質量%に対し銅元素を95質量%以上100質量%以下含むことが好ましく、97質量%以上含むことがさらに好ましい。銅元素を95質量%以上含むと、接合材の焼結性が優れ、接合力がさらに優れる。

[0034] 銅粗大粒子の平均粒子径は、 $3\mu\text{m}$ 以上 $11\mu\text{m}$ 以下である。銅粗大粒子の平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上であると、接合材を焼結する際に銅微粒子の収縮が低減され、被接合部材のひび割れを抑制する。この観点では、銅粗大粒子の平均粒子径は $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。銅粗大粒子の平均粒子径が $11\mu\text{m}$ 以下であると、銅微粒子の収縮の低減効果を維持しながら、接合材を十分に焼結でき、接合体の接合強度を損なわない。この観点では、銅粗大粒子の平均粒子径は $9\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0035] 銅粗大粒子の粒度分布は、銅微粒子の粒度分布と重複しない。例えば、銅粗大粒子の粒度分布は、 $D10; 1.9\mu\text{m}$ 、 $D50; 3.8\mu\text{m}$ 、 $D90; 8.2\mu\text{m}$ のものをを用いることができる。

[0036] 銅粗大粒子の形状（形態）は、特に限定されない。銅粗大粒子の形状とし

ては、球状（球体）、楕円状（楕円体）、板状（フレーク状）等が挙げられ、これらの中でも、球状や楕円状が好ましく、楕円状がより好ましい。

[0037] 銅粗大粒子としては、例えば、三井金属鉱業株式会社製「MA-C03KP」、三井金属鉱業株式会社製「MA-C025KFD」などの市販のフレーク銅や、三井金属鉱業株式会社製「1300Y」などの市販のマイクロ銅を用いることができる。

[0038] 銅粗大粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）を使用して倍率：2000倍で10視野観察し、10視野において以下の選定基準（1）～（5）によって選定された全ての銅粗大粒子（粒子径800nm以上の銅粒子）について、各銅粗大粒子の粒子径を測定し、その算術平均を求めることにより、特定することができる。なお、楕円など真円ではない粒子については、長径を粒子径とする。なお、銅粗大粒子の粒度分布も、上記の測定対象とした全ての銅粗大粒子の粒子径によって特定される。ここで、シート状接合材における銅粗大粒子の平均粒子径及び粒度分布を求める際には、シートの最表面部を観察する。シート作製前の粉末状態では、粉末をカーボンテープの上にスパチュラでのせ、余分な粉末をエアダスターで除去し、テープ表面を観察する。

（1）粒子の一部が写真の視野の外にはみだしている粒子は測定しない。

（2）輪郭がはっきりしており、孤立して存在している粒子は測定する。

（3）平均的な粒子形状から外れている場合でも、独立しており、単独粒子として測定が可能な粒子は測定する。

（4）粒子同士に重なりがあるが、両者の境界が明瞭で、粒子全体の形状も判断可能な粒子は、それぞれの粒子を単独粒子として測定する。

（5）重なり合っている粒子で、境界がはっきりせず、粒子の全形も判らない粒子は、粒子の形状が判断できないものとして測定しない。

[0039] （銅微粒子と銅粗大粒子の質量比）

銅微粒子及び銅粗大粒子の合計含有量に対する銅微粒子の含有量は、50質量%以上100質量%以下であり、好ましくは75質量%以上であり、さ

らに好ましくは100質量%である。換言すると、銅微粒子及び銅粗大粒子の合計含有量に対する銅粗大粒子の含有量は、0質量%以上50質量%以下であり、好ましくは25質量%以下であり、さらに好ましくは0質量%である。これにより、十分な接合力を有する接合材とすることができる。

[0040] シート状接合材における「銅微粒子及び銅粗大粒子の合計含有量に対する銅微粒子の含有量」は、例えばシートをイソプロピルアルコールなどの有機溶媒に入れ、超音波分散させた分散液を遠心分離することによって銅微粒子と銅粗大粒子とを分離し、それぞれの重量を測定することにより、算出することができる。

[0041] (還元剤)

還元剤は、銅微粒子及び銅粗大粒子を還元する化合物である。還元剤は、銅微粒子及び銅粗大粒子が分散する分散媒として機能できる化合物が好ましい。分散媒として機能できる化合物は、常温で液体の化合物であることが好ましく、150℃以上の高温下で気化する液体の化合物であることがさらに好ましい。これにより、接合の際に還元剤が気化し、後述の接合体に還元剤が残存しにくくなる。その結果、ボイド、クラックが発生しにくくなり、接合力がさらに優れる。

[0042] このように分散媒として機能できる還元剤としては、アミン溶媒が好ましく、具体例としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが挙げられる。ただし、本実施形態では、この中でも、還元剤が、トリエタノールアミンからなるものとするのが特徴である。これにより、250℃以下の低温接合であっても、十分な接合強度が得られ、加圧接合面における中央部の焼結状態と加圧エッジ部の焼結状態との間にムラが生じにくい接合が可能である。還元剤としてトリエタノールアミンを用いると、このような効果を得ることができる理由は定かではないが、本発明者らは以下のように考えている。加圧中央部に存在する還元剤は外部に抜けづらいが、加圧エッジ部周辺に存在する還元剤は外部に抜けやすいと推測される。沸点が高く、揮発性が低い還元剤であるトリエタノールアミンの場合は、加圧

エッジ部であっても還元剤が外部に抜けづらいため、銅微粒子の還元が始まる200℃程度の温度まで滞留しているため、焼結ムラが生じづらいと考えられる。

[0043] 還元剤、すなわちトリエタノールアミンの含有量は、銅微粒子と銅粗大粒子との合計100質量%に対して1.5質量%以上であることが好ましく、3.8質量%以上であることがより好ましく、5.5質量%以上であることがさらに好ましい。これにより、窒素雰囲気下で接合した際の接合力がさらに優れ、還元雰囲気下で接合した際の接合力より高い接合力が得られるとともに加圧中央部とエッジ部の焼結ムラが少ない。

[0044] 還元剤、すなわちトリエタノールアミンの含有量は、銅微粒子と銅粗大粒子との合計100質量%に対して10.0質量%以下であることが好ましく、7.5質量%以下であることがより好ましい。これにより、ポイド、クラックが発生しにくく、接合力がさらに優れ、接合材を板状又はシート状に成形しやすくなる。

[0045] なお、シート状接合材中における還元剤の含有量は、混合物における還元剤の含有量と同等である。ただし、シート状接合材における「還元剤の含有量」は、例えば、シート接合材の熱重量測定において175℃から600℃の重量減少から還元剤の量を測定することにより、算出することができる。

[0046] (その他の成分)

本実施形態の接合材は、本発明の効果を損なわない範囲で、銅粒子及び還元剤以外に、分散剤等の任意成分をさらに含んでもよい。ただし、任意成分の含有量は、銅微粒子に対して2質量%以下とすることが好ましい。

[0047] (シート状)

本実施形態の接合材は、シート状であるため、ペースト状の従来品と比較して、扱いやすい。さらに、接合材を長期間保存する場合でも、銅微粒子の分散性の維持が容易である。さらに、冷凍して保存する必要がなくなり、分散剤を過大に混合する必要もなくなる。その結果、接合材及び後述の接合体の品質に優れる。

[0048] 本実施形態の接合材は、後述するように、銅粒子を所要の還元剤と混合し、その混合物を加圧成形して、シート状に形成したものである。ここで、接合材の厚さ（加圧方向の厚さ）は、特に限定されず、例えば100 μm 以上1 mm未満とすることができる。

[0049] また、接合材の形状（厚さ方向から平面視した際の形状）は、特に限定されるものではなく、被接合部材の接合面の形状等に応じて、適宜選択することができる。上述した混合物を所要の圧力で加圧成形して、シート状に形成する際の加圧面の形状としてもよい。具体的には、例えば、矩形や円形等が挙げられる。

[0050] [シート状接合材の製造方法]

本発明の一実施形態によるシート状接合材の製造方法は、上記した本発明の一実施形態によるシート状接合材を好適に製造する方法である。

[0051] したがって、銅微粒子、銅粗大粒子、及び還元剤の詳細、並びに好ましい態様は、[シート状接合材]の項で上記した内容と同様である。また、銅微粒子、銅粗大粒子、及び還元剤のそれぞれの含有量についても、[シート状接合材]の項で上記した内容と同様である。

[0052] 本実施形態のシート状接合材の製造方法では、まず、銅粒子（銅微粒子及び任意の銅粗大粒子）と、銅粒子を還元する還元剤と、を混合して混合物を得る混合工程を行う。銅粒子及び還元剤を混合する方法は、特に限定されない。混合する方法としては、例えば、自公転式ミキサー、乳鉢、ミル攪拌、スターラー攪拌等を用いる方法が挙げられる。

[0053] 還元剤としてのトリエタノールアミンは粘度が非常に高いため、銅粒子との均一混合が難しい。このため、銅粒子とトリエタノールアミンに有機溶媒を加えて、これらを混合してスラリーを得て、このスラリーを乾燥して有機溶媒を飛ばすことによって、混合物を得ることが好ましい。有機溶媒は、低沸点（100℃未満）かつ高揮発性のアルコール又はケトン系溶剤であることが好ましい。低沸点かつ高揮発性の有機溶媒を使用すると、トリエタノールアミンが蒸発しづらい温度域（100℃未満）で接合材としては不要な希

積有機溶媒を除去しやすいため、銅粒子の還元及び焼結に必要なトリエタノールアミンの濃度がほとんど変わらない利点がある。

[0054] 本実施形態のシート状接合材の製造方法では、次いで、混合工程で得られた混合物を加圧成形して、シート状接合材を得る加圧成形工程を行う。加圧の方法は、特に限定されない。加圧の方法としては、例えば、金属製の治具、圧縮成型機等を用いる方法が挙げられる。

[0055] 加圧する際の雰囲気は、特に限定されず、不活性雰囲気でも大気雰囲気でもよい。ただし、利便性の点から大気中で加圧することが好ましい。

[0056] 加圧する際の圧力は、10MPa以上が好ましく、40MPa以上がより好ましい。加圧する際の圧力が10MPa以上であると、シート状に成形した接合材の耐久性が高くなる。また、加圧力が高いほど接合材に含まれる銅微粒子の緻密度がさらに高くなり、接合体の接合面のせん断強度がさらに高くなる。他方で、加圧する際の圧力が過大であると成形体に割れが生じる可能性があるため、加圧する際の圧力は500MPa以下が好ましい。

[0057] 加圧する際の成形温度は限定されないが、操作性を考慮すると常温（10～30℃）での成形が望ましい。加圧する際の成形時間は特に限定されないが、例えば、1分以上10分以下とすることができる。

[0058] [接合体]

本発明の一実施形態による接合体は、第1部材（第1被接合部材）と、第2部材（第2被接合部材）と、上記した本発明の一実施形態による接合材と、を有する。接合体は、第1部材と第2部材との間に接合材の加圧物が位置し、接合材によって第1部材と第2部材とが接合された接合物である。

[0059] 第1部材及び第2部材の材質は、上記した接合材を用いて加圧接合した際、接合されるものであれば、特に限定されない。このような材質としては、銅、シリコン、アルミニウム、酸化銅、酸化ケイ素、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、炭化ケイ素等の金属；これらの合金；これらの混合物等が挙げられる。第1部材及び第2部材は、1種の材質を単独で用いたものであってもよく、2種以上の材質を併用したものであってもよ

い。第1部材及び第2部材は、同じ材質であってもよく、異なる材質であってもよい。

[0060] 第1部材及び第2部材の接合面のせん断強度は、35MPa以上が好ましく、45MPa以上がより好ましく、55MPa以上がさらに好ましい。第1部材及び第2部材の接合面のせん断強度が35MPa以上であると、接合体に熱衝撃をくり返し与えた場合であっても、被接合部材から接合材が剥離しづらく、接合信頼性に優れる。

[0061] せん断強度は、接合材中の還元剤の含有量、接合材を加圧成形する際の圧力、接合する際の圧力、接合する際の雰囲気条件（還元性雰囲気又は不活性雰囲気）によって調節可能である。

[0062] [接合体の製造方法]

本発明の一実施形態による接合体の製造方法は、第1部材と第2部材との間に、上記した本発明の一実施形態による接合材を配置した状態で加圧し、第1部材と第2部材とが接合材により接合されてなる接合体を得る工程を有する。

[0063] 接合条件は、特に限定されず、第1部材及び第2部材の材質及び組合せ等によって適宜選択可能である。接合の際の雰囲気は不活性雰囲気であることが好ましい。不活性雰囲気下における接合の圧力は、例えば、1MPa以上40MPa以下とすることができる。不活性雰囲気下における接合温度は、例えば、150℃以上400℃以下とすることができる。特に、本発明の一実施形態では、接合温度（接合時の雰囲気温度）を250℃以下としても、良好な接合が実現できる。不活性雰囲気下における接合の時間は、例えば、1分以上60分以下とすることができる。

実施例

[0064] [接合材の製造]

特許第4304221号公報に記載された製造方法によって得られる銅微粒子を原料として準備した。得られた銅微粒子中の銅元素の含有量は98.8質量%であった。得られた銅微粒子の平均粒子径を既述の方法で求めた結

果、110 nmであった。得られた銅微粒子の粒度分布は、D10 ; 40 nm、D50 ; 110 nm、D90 ; 300 nmであった。また、得られた銅微粒子の比表面積に対する質量酸素濃度の割合は、0.25 質量%・g/m²であり、質量炭素濃度の割合は、0.03 質量%・g/m²であった。

[0065] また、銅粗大粒子として、三井金属鉱業株式会社製「MA-CO3KP」（平均粒子径：3.8 μm、タップ密度5.26 g/cm³）を準備した。銅粗大粒子中の銅元素の含有量は97.5 質量%であった。銅粗大粒子の粒度分布は、D10 ; 1.9 μm、D50 ; 3.8 μm、D90 ; 8.2 μmであった。銅微粒子の粒度分布と銅粗大粒子の粒度分布とは重複していない。

[0066] 銅微粒子及び銅粗大粒子の合計含有量に対する銅微粒子の含有量が表1に示す値となるように、銅微粒子と銅粗大粒子とを混合し、混合した銅微粒子及び銅粗大粒子の合計含有量に対する還元剤の含有量（混合時）が表1に示す値となるように、表1に示す還元剤種の還元剤を添加し、希釈溶媒として2-プロパノールを加え自公転式ミキサーで攪拌して混合スラリーを得た。次に、得られた混合スラリーを70℃、2時間かけて2-プロパノールを乾燥して、銅微粒子、銅粗大粒子（一部の例）、及び還元剤の混合物を得た。

[0067] 次に、中心に7 mm角の穴が開いた、炭化タングステン製の長さ50 mmの円筒状の治具の中心穴に、混合物を添加した。次いで、治具の中心穴の両端から、7 mm角の炭化タングステン製の角柱を中心穴に対して垂直に差し込み、加圧してシート状に成形した。加圧成形は、常温大気中、圧力74 MPaの条件下で5分間行った。これにより、表1に示す各例において、7 mm角、厚さ250 μmのシート状接合材が得られた。シート状接合材中における、銅微粒子及び銅粗大粒子の合計含有量に対する還元剤の含有量は、表1に示す混合時の還元剤の含有量と同等である。

[0068] [接合体の製造]

第1部材として、Auメッキが施されたSiC（5 mm四方、厚さ350 μm）を用意し、第2部材として、無酸素銅板C1020（20 mm四方、厚さ2 mm）を用意した。表1に示す各例において得られたシート状接合材

を用いて、第1部材と第2部材とを100体積%窒素雰囲気（不活性雰囲気）にて、接合温度（雰囲気温度）を表1に示す温度とし、接合圧力10MPa、接合時間5分間として加圧接合して、表1に示す各例において接合体を製造した。

[0069] [せん断強度の評価]

接合体のせん断強度は、ボンドテスター（デ이지社製、4000Plus）を用いて測定した。ツール高さは100μm、ツール速度は200μm/sとした。結果を表1に示す。

[0070] [加圧接合面の焼結性の評価]

せん断強度測定後に破壊された接合サンプルにおける破面をSEMに供し、加圧面における中央部とエッジ部の銅微粒子の焼結性を観察した。銅微粒子同士のネッキングが認められた場合は「良」、部分的に銅微粒子同士のネッキングが認められた場合は「可」、銅微粒子同士のネッキングが認められない場合は「不可」とした。結果を表1に示す。

[0071] [接合材の形状の評価]

接合体の外観を確認した。接合材の形状が崩れていない場合は「良」、接合材の形状は崩れていないものの、還元剤の染み出しが認められる場合は「可」、接合材の形状が崩れ、接合面からの接合材の流出が認められる場合は「不可」とした。結果を表1に示す。

[0072]

[表1]

No.	接合材				接合条件	評価				区分
	銅微粒子含有量(質量%)	粗大粒子種	還元剤種	還元剤含有量(質量%)		せん断強度(MPa)	加圧中央部焼結性	加圧エッジ部焼結性	接合材の形状	
1	50	MA-C03KP	トリエタノールアミン	3.8	250	38.0	良	良	良	発明例
2	75	MA-C03KP	トリエタノールアミン	3.8	250	57.1	良	良	良	発明例
3	100	—	トリエタノールアミン	3.8	250	>80.0	良	良	良	発明例
4	100	—	トリエタノールアミン	2.0	250	48.7	良	良	良	発明例
5	100	—	トリエタノールアミン	9.1	250	>80.0	良	良	可	発明例
6	100	—	トリエタノールアミン	3.8	200	24.7	良	可	良	発明例
7	100	—	トリエタノールアミン	5.7	200	>80.0	良	良	良	発明例
8	100	—	トリエタノールアミン	7.4	200	>80.0	良	良	良	発明例
9	100	—	トリエタノールアミン	9.1	200	>80.0	良	良	可	発明例
10	100	—	トリエタノールアミン	1.0	250	接合されず				比較例
11	100	—	トリエタノールアミン	10.7	250	シート化不可				比較例
12	50	MA-C03KP	エチレングリコール	3.8	250	29.8	良	不可	良	比較例
13	100	—	エチレングリコール	3.8	250	31.9	良	不可	良	比較例
14	50	MA-C03KP	ジエタノールアミン	3.8	250	28.4	良	不可	良	比較例
15	100	—	ジエタノールアミン	3.8	250	34.8	良	不可	良	比較例
16	40	MA-C03KP	トリエタノールアミン	3.8	250	30.0	良	不可	良	比較例

[0073] [還元剤種の影響]

還元剤としてトリエタノールアミンを使用した発明例N o. 1は、焼結性が良好であった。他方で、還元剤としてエチレングリコールを使用した比較例N o. 12、ジエタノールアミンを使用した比較例N o. 14は、エッジ部でネッキングが認められなかった。

[0074] [トリエタノールアミンの含有量の影響]

トリエタノールアミンの含有量が1.5質量%以上10質量%以下である発明例N o. 1～9は、焼結性が良好であった。他方で、トリエタノールアミンの含有量が1.0質量%の比較例N o. 10は、接合することができなかった。また、トリエタノールアミンの含有量が10.7質量%の比較例N o. 11は、シート状に成形することができなかった。

[0075] 発明例N o. 4, 5の結果、及び、発明例N o. 6～9の結果から、トリエタノールアミンの含有量が高いほど、接合強度が高くなることが確認された。しかし、トリエタノールアミンの含有量が9.1質量%の発明例N o. 5, 9では、接合材の流出が認められた。このことから、トリエタノールアミンの含有量は、7.5質量%以下であることが好ましいことがわかった。なお、発明例N o. 5, 9は、接合材の流出が認められたが、接合強度が十分であり、中央部とエッジ部の焼結状態にムラも生じていないため、接合材として使用することができた。

[0076] [銅微粒子含有量の影響]

銅微粒子と銅粗大粒子との合計含有量に対する銅微粒子の含有量が50質量%以上である発明例N o. 1～9は、焼結性が良好であった。他方で、銅微粒子が少ない比較例N o. 16は、エッジ部でネッキングが認められなかった。

[0077] [接合温度の影響]

発明例N o. 6は、接合材の組成が同じである発明例N o. 3に比べ、加圧エッジ部焼結性に劣るが、比較的良好な結果が得られた。この結果から、トリエタノールアミンを還元剤に使用すれば、接合温度200℃でも接合で

きることが確認された。

産業上の利用可能性

[0078] 本発明のシート状接合材及びその製造方法、並びに、接合体及びその製造方法は、電子部品を接合する用途で産業上利用可能である。具体的には、パワーデバイスと呼ばれる電子デバイス内のような、半田等の接合材の使用が困難な高温環境において、基盤、素子等の部品の接合用途が例示される。

請求の範囲

- [請求項1] 銅粒子と、前記銅粒子を還元する還元剤と、を含み、
前記銅粒子は、平均粒子径が300nm以下の銅微粒子と、任意で含まれる平均粒子径が3μm以上11μm以下の銅粗大粒子と、を含み、
前記銅微粒子及び前記銅粗大粒子の合計含有量に対する前記銅微粒子の含有量が、50質量%以上100質量%以下であり、
前記還元剤がトリエタノールアミンからなり、前記トリエタノールアミンの含有量が、前記銅微粒子及び前記銅粗大粒子の合計含有量に対して1.5質量%以上10.0質量%以下であることを特徴とするシート状接合材。
- [請求項2] 前記銅微粒子の比表面積に対する質量酸素濃度の割合が、0.1質量%・g/m²以上1.2質量%・g/m²以下である、請求項1に記載のシート状接合材。
- [請求項3] 前記銅微粒子の比表面積に対する質量炭素濃度の割合が、0.008質量%・g/m²以上0.3質量%・g/m²以下である、請求項1に記載のシート状接合材。
- [請求項4] 銅粒子と、前記銅粒子を還元する還元剤と、を混合して混合物を得る混合工程と、
前記混合物を加圧成形して、シート状接合材を得る加圧成形工程と、
を有し、
前記銅粒子は、平均粒子径が300nm以下の銅微粒子と、任意で含まれる平均粒子径が3μm以上11μm以下の銅粗大粒子と、を含み、
前記混合物において、前記銅微粒子及び前記銅粗大粒子の合計含有量に対する前記銅微粒子の含有量が、50質量%以上100質量%以下であり、

前記還元剤がトリエタノールアミンからなり、前記混合物において、前記トリエタノールアミンの含有量が、前記銅微粒子及び前記銅粗大粒子の合計含有量に対して1.5質量%以上10.0質量%以下であることを特徴とするシート状接合材の製造方法。

[請求項5] 前記混合工程は、前記銅粒子と前記還元剤と有機溶媒とを混合してスラリーを得る工程と、前記スラリーを乾燥して前記混合物を得る工程と、を含む、請求項4に記載のシート状接合材の製造方法。

[請求項6] 第1部材と、第2部材と、請求項1～3のいずれか一項に記載の接合材と、を有し、

前記第1部材と前記第2部材との間に前記接合材が位置する接合体。

[請求項7] 第1部材と第2部材との間に、請求項1～3のいずれか一項に記載の接合材を配置した状態で加圧し、前記第1部材と前記第2部材とが前記接合材により接合されてなる接合体を得る工程を有する、接合体の製造方法。

[請求項8] 接合温度を250℃以下とする、請求項7に記載の接合体の製造方法。