

## 明 細 書

発明の名称：

接合用組成物、並びに導電体の接合構造及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、2つの部位を接合するために用いられる接合用組成物に関する。また本発明は、該接合用組成物を用いた導電体の接合構造の製造方法、及び該方法で製造された導電体の接合構造に関する。

### 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。パワーデバイスは、メモリやマイクロプロセッサといった集積回路と異なり、高電流を制御するためのものなので、駆動時の発熱量が非常に大きくなる。したがって、その熱によって半導体素子がダメージを受けないようにするために、半導体パッケージには冷却システムなどの放熱対策が要求される。

[0003] ところで、機器のエネルギー利用効率を大幅に改善するために、従来のSiに代えて、SiC及びGaNを初めとするワイドバンドギャップ半導体(WBG)などの新たな材料を用いた半導体素子が種々提案されている。SiCやGaNは、Siよりもバンドギャップが広い。そのことに起因して、SiCやGaNはSiよりも駆動温度を上げることが可能である。そのため、半導体パッケージの冷却システムの簡素化が図れ、ひいては装置全体の小型化を図ることができる。

[0004] しかし、従来接合材料として使用されているはんだは耐熱性が低く、175℃を超えるWBGの駆動には適用できない。そこで、はんだを用いることに代えて、金属粒子を用いた焼結型接合材料の検討が進められている。例えば本出願人は先に、相対的に粒径の大きな大径銅粒子と、該大径銅粒子よりも相対的に粒径の小さな小径銅粒子と、アミン化合物と、該アミン化合物と

の反応性基を有するシランカップリング剤と、を含む組成物の焼結体からなる接合部位によって、2つの導電体を接合する方法を提案した（特許文献1参照）。

[0005] 前記の組成物の焼結体からなる接合部位によって2つの導電体を接合することで、熱に起因する膨張・収縮による寸法変化に起因して生じる応力が効果的に緩和される。また、前記接合部位は、耐熱性及び接合強度が高く、且つ低抵抗なものである。

[0006] 前記の技術とは別に、特許文献2には、金属微粒子を含む接合材料をプレスしてシート体を製造し、このシート体を2つの導電体の間に介在させて加圧した状態下に加熱・焼成して2つの導電体を接合する技術が記載されている。前記の接合材料には25℃において固形状の多価アルコールが含まれている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：US2017/0140847A1

特許文献2：特開2013-39580号公報

### 発明の概要

[0008] 特許文献1に記載の組成物を用いて2つの導電体を接合する場合には、一般に2つの導電体の間に該組成物を介在させて加圧することなく焼結を行う。しかし該組成物の使用方法や該組成物を適用する対象によっては、2つの導電体の間に該組成物を介在させて加圧した状態下に焼結を行うことが好ましい場合がある。この理由は、焼結時に圧力でアシストすることによって粒子の焼結駆動力が高まり、焼結がより促進されるので、接合対象基材との接合強度がより一層向上するからである。そのような場合、同文献に記載の組成物を用いると、接合強度は十分に得られるものの、2つの導電体の間で該組成物が流動するため、塗布パターン形状によっては2つの導電体間から該組成物が流出することがある。該組成物が2つの導電体間から流出してしまうと、2つの導電体間の該組成物の厚みの制御が困難となり、該組成物の焼結

体からなる接合部位の厚みが不均一となる場合がある。また、流出自体が、半導体パッケージの信頼性を低下させる要因となることもある。

[0009] したがって本発明の課題は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得る接合用組成物及び接合構造を提供することにある。

[0010] 本発明は、銅粉、液媒体及び還元剤を含み、  
前記還元剤が、少なくとも1個のアミノ基及び複数の水酸基を有し、  
前記還元剤の沸点が、前記液媒体の沸点よりも高く、  
前記還元剤の融点が、前記銅粉の焼結温度以下である、接合用組成物を提供することにより前記の課題を解決したものである。

[0011] また本発明は、前記の接合用組成物を、第1の導電体の表面上に塗布して塗膜を形成し、

前記塗膜を乾燥させて、前記液媒体の少なくとも一部を除去し、乾燥塗膜を得、

第2の導電体を前記乾燥塗膜上に積層して、前記乾燥塗膜を前記第1の導電体と前記第2の導電体の間に介在させ、

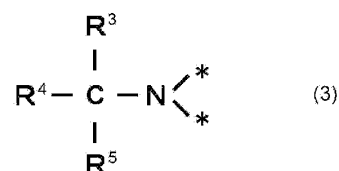
前記乾燥塗膜を加熱して該乾燥塗膜中の前記銅粉を焼結させることによって、前記第1の導電体と前記第2の導電体とを接合する、導電体の接合構造の製造方法を提供するものである。

[0012] 更に本発明は、2つの導電体が接合部位によって電氣的に接続されてなる導電体の接合構造であって、

前記接続部位は、銅を主とする材料からなり、

前記接合部位に以下の構造(3)が形成されている導電体の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。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明は、銅粉、液媒体及び還元剤を含む接合用組成物に関するものである。本発明の接合用組成物は、2つの導電体を接合するために好適に用いられるものである。接合用組成物は、これを2つの導電体間に介在させ、その状態下に焼成することで導電膜となり、2つの導電体を接合させるとともに導通させる。

[0014] 接合用組成物は、その構成成分として以下のものを含んでいる。以下、これらの成分についてそれぞれ説明する。

- (a) 銅粉
- (b) 液媒体
- (c) 還元剤

[0015] 接合用組成物に含まれる(a)の銅粉は銅粒子の集合体からなる。以下の説明において「銅粉」とは文脈に応じ銅粒子のことを指すか、あるいは銅粒子の集合体のことを指す。銅粒子は銅を主たる構成成分とする粒子であり、例えば実質的に銅のみからなり、残部に不可避不純物を含むものであるか、又は銅を主体とし（例えば50質量%超が銅である。）、銅に加えて他の成分を含むものである。導電性を高める観点からは、銅粒子は銅を80質量%以上含むことが好ましい。

[0016] 銅粒子の形状は、例えば球状であり得る。あるいは球状以外の形状、例えばフレーク状、板状、樹枝状、棒状等であってもよい。銅粒子の形状は、その製造方法に依存する。例えば湿式還元法やアトマイズ法を用いた場合には球状粒子が得られやすい。電解還元法を用いた場合には樹枝状や棒状の粒子が得られやすい。フレーク状や板状の粒子は、例えば球状の粒子に機械的な外力を加えて扁平状に塑性変形させることで得られる。かかる銅粒子は、例

えば球状のみで構成してもよく、あるいは球状とフレーク状等を混合して用いてもよい。

[0017] 銅粒子が球状である場合の粒径は、走査型電子顕微鏡観察の画像解析によって測定された累積体積50容量%における体積累積粒径 $D_{SEM50}$ で表して、 $0.03\mu m$ 以上であることが好ましく、 $0.05\mu m$ 以上であることがより好ましい。また、 $20\mu m$ 以下であることが好ましく、 $10\mu m$ 以下であることがより好ましい。

$D_{SEM50}$ は、銅粒子の走査型電子顕微鏡像から、無作為に50個以上選んで粒径（ハイウッド径）を測定し、次いで、得られた粒径から、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。

具体的には、マウンテック社製Mac-Viewを用い、銅粒子の画像データを読み込んだ後、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。

[0018] 銅粒子が球形であるか否かは、次に述べる方法で判断する。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、更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好ましくは0.85以上、更に好ましくは0.90以上である場合に、銅粒子が球状であると定義する。

[0019] また、銅粒子がフレーク状である場合の粒径は、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、 $0.3\mu m$ 以上であることが好ましく、 $0.5\mu m$ 以上あることがより好ましく、 $0.7\mu m$ 以上であることが更に好ましい。またフレーク状の銅粒子の粒径は、 $D_{50}$ で表して、 $100\mu m$ 以下であることが好ましく、 $70\mu m$ 以下であることがより好ましく、 $50\mu m$ 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緻密に焼結した塗膜を形成することができ、導電体どうしの高い接合強度と、導電信頼性の向上とを実現することができる。フレーク状とは、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。

[0020]  $D_{50}$ の測定は、例えば以下の方法で行うことができる。すなわち、0.1 gの測定試料と分散剤水溶液とを混合し、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MT3300EXIIを用いて粒度分布を測定する。なお、本測定方法は、球状以外の銅粒子にも適用可能である。

[0021] 銅粒子がフレーク状のものを含む場合、フレーク状銅粒子は、短軸bの長さに対する長軸aの長さの比（以下、これをアスペクト比（ $a/b$ ）ともいう。）が2以上であることが好ましく、5以上であることが好ましい。また、アスペクト比は、80以下であることが好ましく、40以下であることがより好ましい。このような形状の粒子を更に含むことによって、緻密に焼結した塗膜を形成することができ、導電体どうしの高い接合強度と、導電信頼性の向上とを実現することができる。

フレーク状銅粒子における長軸a及び短軸bの長さは、以下のようにして求める。すなわち、測定対象の粒子について、その横断長が最も長い線分を決定し、その線分を回転軸として該回転軸まわりに360度回転させて得られる立体を考える。この立体について、回転軸と直交する方向への二次元投影像を求め、該二次元投影像が外接する長方形を決定する。この長方形の長辺の長さを長軸aとする。一方、短軸bについては、上述の立体について、回転軸に沿った方向への二次元投影像を求め、該二次元投影像が外接する長方形を決定する。この長方形の長辺の長さを短軸bとする。粒子を無作為に50個以上選んで上述の方法で各粒子について長軸a及び短軸bをそれぞれ決定し、これらの算術平均値を算出する。

[0022] 接合用組成物に含まれる（b）の液媒体は、銅粉及び還元剤を分散させて接合用組成物をペーストないしインク状の性状にするために用いられる。液媒体は、室温（25℃）において液体であることが好ましい。また、接合用組成物の印刷性を良好にするという観点及び接合用組成物中に均一に還元剤を存在させるという観点から、液媒体は（c）の還元剤を溶解し得るものであることが好ましい。また、銅粉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が好ましい。例えば一価又は多価のアルコールであることが好ましい。特に接合用組成物の印刷性、液媒体への還元剤の溶解性、及び液媒体の揮発性の観点から、アルコールは、沸点が300℃未満の多価アルコールであることが好ましい。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る用いることができる。

[0023] 接合用組成物に含まれる（c）の還元剤は、接合用組成物の焼成による銅粒子どうし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、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、複数の水酸基を有するもののアミノ基を含まない還元剤と比較して、銅粒子どうしの焼結が促進され、密な焼結構造を得ることができる。そのため、還元剤が少量であっても、高い接合強度を持つ接合部位を有する接合構造を得ることができる。

また、還元力を高めるという観点より、還元剤は水酸基を3個以上有することが好ましく、4個以上有することが更に好ましく、5個以上有すること

がより一層好ましい。

[0024] 還元剤の沸点は、液媒体の沸点よりも高く、また還元剤の融点は銅粉の焼結温度以下であることが好ましい。そのため還元剤は、接合用組成物の乾燥時（接合用組成物の塗膜を乾燥させて液媒体を除去し、乾燥塗膜を得るとき）において接合用組成物中に留まり、且つ乾燥後の接合用組成物の焼成時（接合用組成物の乾燥塗膜を焼成して、銅粉どうしを焼結させるとき）において熔融する。このような還元剤を用いると、該接合用組成物の塗膜から液媒体を除去することができるため、該接合用組成物の乾燥塗膜の保形性を高くすることができる。その結果、焼成時に、該接合用組成物の乾燥塗膜が加圧されても、2つの導電体間から該接合用組成物がはみ出し難く、厚みの制御が容易になる。また、該接合用組成物の乾燥塗膜を焼成する際に、還元剤が熔融して乾燥塗膜中に均一に広がることにより、銅粉の焼結が均一に促進され、より密な焼結構造を得ることができる。

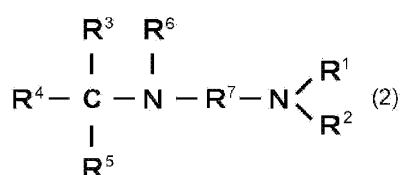
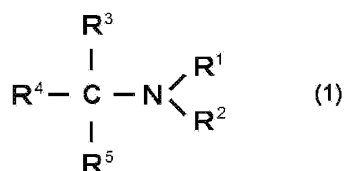
[0025] 還元剤は、乾燥塗膜の保形性を高めるという観点より、室温（25℃）において固体であることが好ましい。還元剤の融点は、上述した観点より、30℃以上200℃以下であることが好ましく、50℃以上200℃以下であることが更に好ましく、70℃以上200℃以下であることがより一層好ましい。

[0026] 還元剤の沸点は、上述した観点より、300℃以上であることが好ましく、330℃以上であることが更に好ましく、350℃以上であることがより一層好ましい。

[0027] 還元剤は、接合用組成物の印刷性を良好にするという観点及び接合用組成物中に均一に還元剤を存在させるという観点から、液媒体に室温（25℃）で溶解し得るもの、又は液媒体を加温して溶解させた後、室温（25℃）まで冷却したときに析出することなく溶解しているものが好ましい。還元剤が液媒体に溶解したか否かは、液媒体4gに対して6gの還元剤を添加して、上述の条件で溶解させたときに、還元剤の全量が溶解したか否かで判断する。

[0028] 上述した観点より、還元剤としては、下記の式（１）又は（２）で表されるアミノアルコール化合物を用いることが好ましい。

[0029] [化2]



[0030] 式（１）又は（２）中、 $\text{R}^1$ ないし $\text{R}^6$ 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、好ましくは炭素原子数１以上４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。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。

[0031] 式（２）中、 $\text{R}^7$ は、炭素原子数１以上１０以下、好ましくは炭素原子数１以上４以下の二価の炭化水素基、又は水酸基を有する炭素原子数１以上１０以下、好ましくは炭素原子数１以上４以下の二価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。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。

[0032] 式（１）において、 $\text{R}^1$ ないし $\text{R}^5$ の少なくとも２つは水酸基を含んでいる。すなわち、 $\text{R}^1$ ないし $\text{R}^5$ の少なくとも２つは、水酸基又は水酸基を有する炭素原子数１以上１０以下の炭化水素基である。また式（２）においては、

R<sup>1</sup>ないしR<sup>6</sup>の少なくとも2つは水酸基を含んでいる。すなわち、R<sup>1</sup>ないしR<sup>6</sup>の少なくとも2つは、水酸基又は水酸基を有する炭素原子数1以上10以下の炭化水素基である。特に式(1)において、R<sup>1</sup>ないしR<sup>5</sup>の少なくとも2つは炭素原子数1以上4以下の低級のヒドロキシアルキル基であることが好ましい。また式(2)において、R<sup>1</sup>ないしR<sup>6</sup>の少なくとも2つは炭素原子数1以上4以下の低級のヒドロキシアルキル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。

[0033] 式(1)で表される還元剤は、還元力を高めるという観点より、R<sup>1</sup>ないしR<sup>5</sup>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更に好ましく、水酸基を5つ含んでいることがより一層好ましい。同様の理由によって、式(2)で表される還元剤は、R<sup>1</sup>ないしR<sup>6</sup>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更に好ましく、水酸基を5つ含んでいることがより一層好ましい。

[0034] 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、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、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、式(2)に該当)などが挙げられる。これらの化合物はいずれも融点が高く、乾燥工程において液状を維持し得るので、塗膜の平滑性に優れる観点から好ましい。

[0035] 上述した還元剤は、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用いることができる。いずれの場合であっても、接合用組成物における還元剤の割合は、銅粒子の焼結性を高める観点から、銅粉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、還元剤の割合は、銅の焼結構造を密にする観点から、銅粉100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、8質量部以下であることが更に好ましい。

[0036] 一方、接合用組成物における液媒体の割合は、接合用組成物に適度な粘性を付与し、該接合用組成物を導電体上に塗布したときの塗膜の保形性を高める観点から、銅粉100質量部に対して10質量部以上40質量部以下であることが好ましく、10質量部以上35質量部以下であることが更に好ましい。

[0037] 接合用組成物は、塗布性又は印刷性を高める観点から、焼成前の状態における粘度(25℃)が、10Pa・s以上200Pa・s以下であることが好ましく、15Pa・s以上200Pa・s以下であることがより好ましく、20Pa・s以上180Pa・s以下であることが更に好ましく、20Pa・s以上100Pa・s以下であることが一層好ましく、20Pa・s以上60Pa・s以下であることが更に一層好ましい。接合用組成物の粘度は、レオメーター(粘弾性測定装置)にて測定する。測定値は、センサーを平行型とした場合のせん断速度10s<sup>-1</sup>での値である。

[0038] 接合用組成物は、上述した(a)ないし(c)の成分に加えて、他の成分も含んでいてもよい。そのような成分としては、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。接合用組成物におけるこれらの成分の割合は、その全量が、銅粉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。

[0039] 次に、上述した接合用組成物を用いた導電体の接合構造の製造方法について説明する。この接合構造は、2つの導電体が銅の接合部位によって電氣的に接続されているものである。この接合構造を製造するには、まず、第1の導電体が塗布工程に付される。塗布工程では、第1の導電体の表面上に接合用組成物を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。

[0040] 塗膜の厚みは、十分に厚い接合構造を形成する観点から、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下に設定することが好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下に設定することが更に好ましい。

[0041] 接合用組成物の塗膜が形成されたら、該塗膜は乾燥工程に付される。乾燥工程では、乾燥により該塗膜から液媒体の少なくとも一部を除去し、該液媒体の量が低減した乾燥塗膜を得る。塗膜から液媒体を除去することで、乾燥塗膜の保形性を一層高めることができ、後述する焼成工程において乾燥塗膜に圧力を加えるときに、該乾燥塗膜の変形を抑制でき、2つの導電体の間から乾燥塗膜がはみ出すことが効果的に防止される。乾燥塗膜とは、塗膜の全質量に対して液媒体が9質量%以下になるまで乾燥された、塗膜のことである。

[0042] 液媒体の除去には、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などを用いることができる。液媒体が除去された後の乾燥塗膜における該液媒体の割合は、塗膜の全質量100質量部に対して、上述のとおり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く、5質量部以下であることが更に好ましい。

[0043] 乾燥塗膜が得られたら、次いで第2の導電体を該乾燥塗膜上に積層する。第1の導電体と第2の導電体は同種の材料から構成されていてもよく、あるいは異種の材料から構成されていてもよい。塗膜に含まれている銅粉との接合性を考慮すると、導電体は銅、銀、金などの金属から構成されていることが好ましい。

[0044] 2つの導電体によって挟持された乾燥塗膜は次いで焼成工程に付される。焼成工程においては塗膜を加熱して塗膜に含まれる銅粒子どうしを焼結させる。焼成の雰囲気は不活性ガス雰囲気であることが好ましい。不活性ガスとしては、例えば窒素やアルゴンなどを好適に用いることができる。焼成温度は、 $150^{\circ}\text{C}$ 以上 $350^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $200^{\circ}\text{C}$ 以上 $350^{\circ}\text{C}$

℃以下であることが更に好ましく、230℃以上300℃以下であることがより一層に好ましい。焼成時間は、焼成温度が前記の範囲であることを条件として、0.5分以上60分以下、特に1分以上30分以下であることが好ましい。

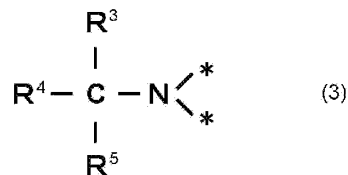
[0045] 焼成は無加圧下に又は加圧下に行うことができる。無加圧下とは、2つの導電体の自重による力（重力）以外に乾燥塗膜に圧力を加えないことをいう。無加圧下に焼成を行うことで、高さの異なる半導体チップを同時に接合できるという利点や加圧装置が不要であるという利点がある。一方、加圧下に焼成を行う場合には、銅粒子どうしの焼結をアシストする目的で、好ましくは0.001MPa以上20MPa以下、更に好ましくは0.01MPa以上15MPa以下の圧力を加える。

[0046] 従来知られている接合用組成物、例えば特許文献1に記載の接合用組成物を用いて加圧下に焼成を行うと、塗膜が乾燥しておらず、その結果塗膜の流動性が高いために、塗膜が変形して2つの導電体間から塗膜がはみ出してしまふ。塗膜のはみ出しを防止する目的で、特許文献1に記載の接合用組成物で形成した塗膜を乾燥させると、液媒体とともに焼結助成分も揮発してしまふ。したがって、このような塗膜を用いて加圧下に焼成を行うと、銅の焼結性が乏しく、十分な接合強度が得られない。

[0047] これに対して、本発明によれば、接合用組成物に含まれる還元剤として特定のものを用いていることに起因して、塗膜を乾燥した後に加圧下に焼成を行っても、塗膜のはみ出しが効果的に防止されるとともに、十分に高い接合強度が得られる。また、焼成によって、乾燥塗膜中の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、接合用組成物の焼結体からなる接合部位によって第1及び第2の導電体が電氣的に接続される。しかも、密な焼結構造が形成されることによって、2つの導電体の接合強度は極めて良好となる。その上、接合部位においては、銅粒子どうしの焼結が高度に進行しているので、バルクの銅に近い構造体となる。その結果、接合部位の熱伝導性も高くなる。

[0048] このようにして形成された接合部位は、銅を主とする材料からなる。接合部位の形成に用いる接合用組成物中に上述した式（１）で表される還元剤が含まれている場合、接合部位には、以下の構造（３）が形成されている。

[0049] [化3]



[0050] 式中、 $\text{R}^3$ ないし $\text{R}^5$ 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。 $\text{R}^3$ ないし $\text{R}^5$ の詳細は上述したとおりである。また、\*は、銅との結合部位を表す。

[0051] 接合部位に前記の構造（３）が形成されているか否かは、接合部位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り確認することができる。例えば還元剤として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 $\text{C}-\text{N}(\text{Cu})_2$ に起因する分子量１５２のフラグメントが観察される。

[0052] 接合部位は、その厚みが、２つの導電体を確実に結合し、且つ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。例えば接合部位は、その厚みを１μm以上２００μm以下とすることが好ましく、３μm以上１５０μm以下とすることが更に好ましい。接合部位の厚みは、例えば上述した接合用組成物の塗膜の厚みを調整することで制御できる。接合部位の厚みは、該接合部位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。

[0053] このような接合部位を有する導電体の接合構造は、その高い接合強度や熱伝導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。

## 実施例

[0054] 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。特に断らない限り、「%」及び「部」はそれぞれ「質量%」及び「質量部」を意味する。

[0055] [実施例1]

(1) 接合用組成物の調製

銅粉として、 $D_{SEM50}$ が $0.16\mu m$ である球状のものを用いた。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)メタンを用いた。この還元剤は $25^{\circ}C$ において固体であり、融点は $104^{\circ}C$ であり、沸点は $300^{\circ}C$ 超である。液媒体としてエチレングリコールを用いた。この液媒体の沸点は $197^{\circ}C$ である。これらを混合してペースト状の接合用組成物を得た。接合用組成物における還元剤の割合は銅粉100部に対して2.5部であり、液媒体の割合は銅粉100部に対して22.5部であった。また、せん断速度 $10s^{-1}$ における接合用組成物の粘度は $25^{\circ}C$ において $25Pa\cdot s$ であった。

[0056] (2) 接合構造の製造

$10mm$ 四方の正方形の銅板(厚み $0.5mm$ )の中央に、スクリーン印刷によって接合用組成物を塗布して塗膜を形成した。塗膜は、 $5mm$ 四方の正方形に形成した。塗膜の厚みは $35\mu m$ であった。この塗膜を熱風乾燥機中、 $110^{\circ}C$ 、10分で乾燥させて液媒体を除去し、室温下に放置し、乾燥塗膜を得た。また、乾燥塗膜中の液媒体の含有量を確認した結果、4質量%以下であった。

[0057] 次いで、乾燥塗膜の上に、 $5mm$ 四方の正方形の銅板(厚み $0.5mm$ )を載置した。この状態下に $6MPa$ の圧力を加え、窒素雰囲気下に $280^{\circ}C$ で10分間にわたり焼成を行い、接合構造を2個作製した。また、銅の接合部位に、前記の構造(3)で表される構造が形成されていることを、TOF-SIMSによる質量分析によって確認した。

[0058] [実施例2]

接合用組成物における還元剤の割合を銅粉100部に対して5.0部とし

、液媒体の割合を銅粉 100 部に対して 20.0 部とした他は、実施例 1 と同様にしてペースト状の接合用組成物を得た。また、せん断速度  $10\text{ s}^{-1}$  における接合用組成物の粘度は  $25^{\circ}\text{C}$  において  $42\text{ Pa}\cdot\text{s}$  であった。そして、実施例 1 と同様の条件で乾燥塗膜を得た。また、乾燥塗膜中の液媒体の含有量を確認した結果、4 質量%以下であった。そして、実施例 1 と同様の条件で接合構造を作製した。銅の接合部位に、前記の構造 (3) で表される構造が形成されていることを、TOF-SIMS による質量分析によって確認した。

[0059]        [比較例 1]

還元剤を *meso*-エリスリトール (融点:  $121^{\circ}\text{C}$ 、沸点:  $330^{\circ}\text{C}$ ) とし、接合用組成物における還元剤の割合を銅粉 100 部に対して 2.5 部とし、液媒体の割合を銅粉 100 部に対して 22.5 部とした他は、実施例 1 と同様にしてペースト状の接合用組成物を得た。せん断速度  $10\text{ s}^{-1}$  における接合用組成物の粘度は  $25^{\circ}\text{C}$  において  $59\text{ Pa}\cdot\text{s}$  であった。そして、実施例 1 と同様の条件で乾燥塗膜を得た。また、乾燥塗膜中の液媒体の含有量を確認した結果、4 質量%以下であった。そして、実施例 1 と同様の条件で接合構造を作製した。銅の接合部位に、前記の構造 (3) で表される構造が形成されていないことを、TOF-SIMS による質量分析によって確認した。なお、*meso*-エリスリトールとは、4 つの水酸基を有するものの、アミノ基を有さない還元剤である。

[0060]        [比較例 2]

還元剤を *meso*-エリスリトール (融点:  $121^{\circ}\text{C}$ 、沸点:  $330^{\circ}\text{C}$ ) とし、接合用組成物における還元剤の割合を銅粉 100 部に対して 5.0 部とし、液媒体の割合を銅粉 100 部に対して 20.0 部とした他は、実施例 1 と同様にしてペースト状の接合用組成物を得た。せん断速度  $10\text{ s}^{-1}$  における接合用組成物の粘度は  $25^{\circ}\text{C}$  において  $70\text{ Pa}\cdot\text{s}$  であった。そして、実施例 1 と同様の条件で乾燥塗膜を得た。また、乾燥塗膜中の液媒体の含有量を確認した結果、4 質量%以下であった。そして、実施例 1 と同様の条件

で接合構造を作製した。銅の接合部位に、前記の構造（３）で表される構造が形成されていないことを、TOF-SIMSによる質量分析によって確認した。

[0061]       〔比較例３〕

還元剤をトリメチロールプロパン（融点：５８℃、沸点：２９６℃）とし、接合用組成物における還元剤の割合を銅粉１００部に対して２．５部とし、液媒体の割合を銅粉１００部に対して２２．５部とした他は、実施例１と同様にしてペースト状の接合用組成物を得た。せん断速度 $10\text{ s}^{-1}$ における接合用組成物の粘度は２５℃において $51\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。そして、実施例１と同様の条件で乾燥塗膜を得た。また、乾燥塗膜中の液媒体の含有量を確認した結果、４質量％以下であった。そして、実施例１と同様の条件で接合構造を作製した。銅の接合部位に、前記の構造（３）で表される構造が形成されていないことを、TOF-SIMSによる質量分析によって確認した。なお、トリメチロールプロパンは、水酸基を有するもののアミノ基を有さない還元剤である。

[0062]       〔比較例４〕

還元剤をトリメチロールプロパン（融点：５８℃、沸点：２９６℃）とし、接合用組成物における還元剤の割合を銅粉１００部に対して５．０部とし、液媒体の割合を銅粉１００部に対して２０．０部とした他は、実施例１と同様にしてペースト状の接合用組成物を得た。せん断速度 $10\text{ s}^{-1}$ における接合用組成物の粘度は２５℃において $66\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。そして、実施例１と同様の条件で乾燥塗膜を得た。また、乾燥塗膜中の液媒体の含有量を確認した結果、４質量％以下であった。そして、実施例１と同様の条件で接合構造を作製した。銅の接合部位に、前記の構造（３）で表される構造が形成されていないことを、TOF-SIMSによる質量分析によって確認した。

[0063]       〔実施例３〕

接合用組成物における銅粉を、 $D_{SEM50}$ が $0.14\text{ }\mu\text{m}$ の球状銅粉と、 $D_5$

が4.9  $\mu\text{m}$ でアスペクト比が13のフレーク状銅粉との混合物に変更した。銅粉の混合物中に占める球状銅粉とフレーク状銅粉の含有割合は、球状銅粉70質量%：フレーク状銅粉30質量%とした。また、還元剤の割合を銅粉100部に対して2.5部とした。更に、液媒体をポリエチレングリコール300とヘキシレングリコールとの混合物に変更した。銅粉100部に対する各液媒体の含有割合は表2に示すとおりとした。その他は実施例1と同様にして、ペースト状の接合用組成物を得た。せん断速度 $10\text{ s}^{-1}$ における接合用組成物の粘度は $25^{\circ}\text{C}$ において $34\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。そして、実施例1と同様の条件で乾燥塗膜を得た。乾燥塗膜中の液媒体の含有量を確認した結果、5質量%以下であった。実施例1と同様の条件で接合構造を作製したところ、銅の接合部位に、前記の構造(3)で表される構造が形成されていることを、TOF-SIMSによる質量分析によって確認した。

[0064]      [実施例4]

接合用組成物における銅粉を、実施例3と同様の球状銅粉とフレーク状銅粉との混合物に変更した。また、還元剤の割合を銅粉100部に対して0.1部とした。更に、液媒体をポリエチレングリコールとヘキシレングリコールの混合物に変更した。銅粉100部に対する各液媒体の含有割合は表2に示すとおりとした。その他は実施例1と同様にして、ペースト状の接合用組成物を得た。せん断速度 $10\text{ s}^{-1}$ における接合用組成物の粘度は $25^{\circ}\text{C}$ において $14\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。そして、実施例1と同様の条件で乾燥塗膜を得た。乾燥塗膜中の液媒体の含有量を確認した結果、5質量%以下であった。実施例1と同様の条件で接合構造を作製したところ、銅の接合部位に、前記の構造(3)で表される構造が形成されていることを、TOF-SIMSによる質量分析によって確認した。

[0065]      [評価]

実施例及び比較例で得られた接合構造について、外観及びシェア強度を以下の方法で評価及び測定した。また、乾燥塗膜についても以下の方法で外観の評価を行った。それらの結果を以下の表1及び表2に示す。

## [0066]       〔乾燥塗膜の外観〕

乾燥塗膜を目視にて観察し、割れ、表面の異物、穴の有無を確認し、以下の基準で評価した。

A：割れ、表面の異物及び穴がいずれも確認されない。

B：割れ、表面の異物及び穴のうちのいずれかが確認される。

## [0067]       〔接合部位の外観〕

接合部位を目視観察して、銅板の周囲からのはみ出しの程度を以下の基準で評価した。

A：銅板の周囲からの接合部位のはみ出しが観察されない。

B：銅板の周囲からの接合部位のはみ出しが観察される。

## [0068]       〔シア強度〕

X Y Z T E C社製のボンドテスター Condor Sigmaを用いて接合構造のシア強度を測定した。以下の基準で評価した。シア強度 (MPa) は、破断荷重 (N) / 接合面積 (mm<sup>2</sup>) で定義される値である。

A：30 MPa 以上

B：30 MPa 未満

## [0069]

[表1]

|      | 接合用組成物              |                                           |               |               |               |                                 | 評価   |      |            |
|------|---------------------|-------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------------------------|------|------|------------|
|      | 銅粉<br>含有割合<br>(質量部) | 還元剤                                       |               | 液媒体           |               | 粘度(@10s <sup>-1</sup> )<br>Pa・s | 外観   |      | 接合強度<br>評価 |
|      |                     | 種類                                        | 含有割合<br>(質量部) | 種類            | 含有割合<br>(質量部) |                                 | 乾燥塗膜 | 接合部位 |            |
| 実施例1 | 100                 | ビス(2-ヒドロキシエチル)<br>イミノトリス(ヒドロキシメチ<br>ル)メタン | 2.5           | エチレングリ<br>コール | 22.5          | 25                              | A    | A    | A          |
| 実施例2 | 100                 |                                           | 5.0           |               | 20.0          | 42                              | A    | A    | A          |
| 比較例1 | 100                 | meso-エリスリトール                              | 2.5           |               | 22.5          | 59                              | A    | A    | B          |
| 比較例2 | 100                 |                                           | 5.0           |               | 20.0          | 70                              | B    | A    | A          |
| 比較例3 | 100                 | トリメチロールプロパン                               | 2.5           |               | 22.5          | 51                              | B    | A    | B          |
| 比較例4 | 100                 |                                           | 5.0           |               | 20.0          | 66                              | B    | A    | B          |

[0070]

[表2]

|      | 接合用組成物                |                          |               |                                           |               |                    | 評価   |      |            |
|------|-----------------------|--------------------------|---------------|-------------------------------------------|---------------|--------------------|------|------|------------|
|      | 銅粉の混合物                |                          | 還元剤           |                                           | 液媒体           |                    | 外観   |      | 接合強度<br>評価 |
|      | 銅粉1                   | 銅粉2                      | 含有割合<br>(質量部) | 種類                                        | 含有割合<br>(質量部) | 種類                 | 乾燥塗膜 | 接合部位 |            |
|      |                       |                          |               |                                           |               |                    |      |      |            |
| 実施例3 | 球状<br>(混合物中<br>70質量%) | フレーク状<br>(混合物中<br>30質量%) | 100           | ビス(2-ヒドロキシエチ<br>ル)イミノトリス(ヒドロキシ<br>メチル)メタン | 2.5           | ポリエチレン<br>グリコール300 | A    | A    | 30超        |
|      |                       |                          |               |                                           |               | ヘキシレン<br>リコール      |      |      |            |
| 実施例4 | 球状<br>(混合物中<br>70質量%) | フレーク状<br>(混合物中<br>30質量%) | 100           |                                           | 0.1           | ポリエチレン<br>グリコール300 | A    | A    | 30超        |
|      |                       |                          |               |                                           |               | ヘキシレン<br>リコール      |      |      |            |
|      |                       |                          |               |                                           |               |                    |      |      |            |

[0071] 表1及び表2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構造は、加圧下に接合用組成物を焼成して得られたものであるにもかかわらず

、該組成物の銅板からのはみ出しが観察されず、均一な厚みを有する接合部位が得られたことが判る。更に各実施例で得られた接合構造は、銅板との接合強度が高いことが判る。

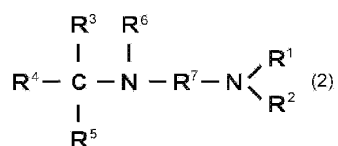
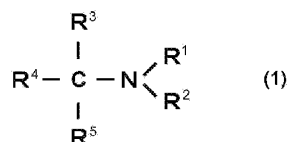
#### **産業上の利用可能性**

[0072] 本発明によれば、接合用組成物のはみ出しの発生が少なく、且つ高い接合強度を持つ接合部位を有する接合構造を容易に形成することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 銅粉、液媒体及び還元剤を含み、  
前記還元剤が、少なくとも1個のアミノ基及び複数の水酸基を有し、  
前記還元剤の沸点が、前記液媒体の沸点よりも高く、  
前記還元剤の融点が、前記銅粉の焼結温度以下である、接合用組成物。
- [請求項2] 前記還元剤が下記式(1)又は(2)で表されるものである請求項1に記載の接合用組成物。

[化1]



式中、 $\text{R}^1$ ないし $\text{R}^6$ 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し、

$\text{R}^7$ 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し、

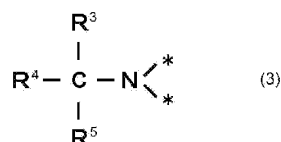
式(1)において、 $\text{R}^1$ ないし $\text{R}^5$ の少なくとも2つは水酸基を含んでおり、

式(2)において、 $\text{R}^1$ ないし $\text{R}^6$ の少なくとも2つは水酸基を含んでいる。

- [請求項3] 前記還元剤が、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)メタンである請求項2に記載の接合用組成物。

- [請求項4]           せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  及び  $25^\circ\text{C}$  における粘度が  $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上  $200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以下である請求項1ないし3のいずれか一項に記載の接合用組成物。
- [請求項5]           前記銅粉100質量部に対し、前記還元剤が0.1質量部以上10質量部以下含まれ、且つ前記液媒体が10質量部以上40質量部以下含まれる請求項1ないし4のいずれか一項に記載の接合用組成物。
- [請求項6]           請求項1ないし5のいずれか一項に記載の接合用組成物を、第1の導電体の表面上に塗布して塗膜を形成し、  
                         前記塗膜を乾燥させて、前記液媒体の少なくとも一部を除去し、乾燥塗膜を得、  
                         第2の導電体を前記乾燥塗膜上に積層して、前記乾燥塗膜を前記第1の導電体と前記第2の導電体の間に介在させ、  
                         前記乾燥塗膜を加熱して該乾燥塗膜に含まれる前記銅粉を焼結させることによって、前記第1の導電体と前記第2の導電体とを接合する、導電体の接合構造の製造方法。
- [請求項7]           2つの導電体が接合部位によって電氣的に接続されてなる導電体の接合構造であって、  
                         前記接合部位は、銅を主とする材料からなり、  
                         前記接合部位に以下の構造(3)が形成されている導電体の接合構造。

[化2]



式中、 $\text{R}^3$ ないし $\text{R}^5$ 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。