

明 細 書

発明の名称：

接合用導電性組成物及びこれを用いた接合構造及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、接合用導電性組成物及びこれを用いた接合構造及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の小型化や高性能化に伴って、電子機器内の電子回路形成において、寸法安定性や導電性、部材との接合強度等の各種性能の向上が求められている。

[0003] 特許文献1には、耐酸化性や焼結性、導電性等の向上を目的として、平均凝集粒子径が0.5～20 μ mである銅フィラーと、平均凝集粒子径が50～200nmである銅ナノ粒子と、脂肪族カルボン酸とを含む導電性フィラーが開示されている。

[0004] 特許文献2には、導体の生産性の向上を目的として、銅含有粒子と脂肪酸とを含み、脂肪酸の含有量が銅含有粒子100質量部に対して0.1質量部～5.8質量部である導体形成組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2010/032841号パンフレット

特許文献2：特開2017-204371号公報

発明の概要

[0006] 特許文献1及び2に開示されている組成物はいずれも、導電体どうしの接合材料として焼結して用いたときに、得られる接合層は、導電性及び接合強度を十分に両立できたものとはいえず、さらなる改良の余地があった。特に、特許文献1及び2に記載の技術は、無加圧接合したときの接合強度が十分なものとはならない。

[0007] したがって、本発明は、高い導電性及び高い接合強度が両立して発現できる接合用導電性組成物に関する。

[0008] 本発明は、銅粉とカルボン酸とが混合されてなり、
前記カルボン酸はその構造中に分枝炭素鎖を有し、
前記銅粉は、走査型電子顕微鏡によって測定した粒度分布のうち $1\ \mu\text{m}$ 未満の領域における累積体積 50 容量%の体積累積粒径 D_{50} が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 未満の第 1 銅粒子と、走査型電子顕微鏡によって測定した粒度分布のうち $1\ \mu\text{m}$ 以上の領域における累積体積 50 容量%の体積累積粒径 D_{50} が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の第 2 銅粒子とを含み、
前記カルボン酸の含有量が、前記銅粉 100 質量部に対して 6 質量部以上 24 質量部以下である、接合用導電性組成物に関する。

発明を実施するための形態

[0009] 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、導電体等の電子部品用材料どうしを接合するための組成物、すなわち接合用の導電性組成物に関する。この導電性組成物は、電子部品用材料どうしを無加圧下で又は加圧下で接合するために用いられ、好ましくは接合対象となる材料の自重による力や大気圧以外に圧力を加えない無加圧下で材料どうしを接合する際に好適なものである。以下の説明では、特に断りのない限り、接合用導電性組成物を単に導電性組成物と表記する。

[0010] 導電性組成物は、銅粉と、カルボン酸とが混合されてなる混合物である。
銅粉は、第 1 銅粒子と第 2 銅粒子との二種類の銅粒子を少なくとも含む。

[0011] 第 1 銅粒子及び第 2 銅粒子はいずれも銅元素からなり、不可避不純物を除いて銅元素以外の他の元素を含まないものである。つまり、第 1 銅粒子及び第 2 銅粒子は、それぞれ独立して、銅元素以外の他の元素を不可避免的に微量含むことや、各銅粒子の表面が不可避免的に微量酸化される等して、酸素元素を不可避免的に微量含むことは許容される。通常、各銅粒子における銅元素以外の他の元素の含有量は、それぞれ独立して 5 質量%以下である。これらの元素の含有量は、例えば ICP 発光分光分析法や不活性ガス融解・非分散型

赤外線吸収法で測定することができる。

[0012] 導電性組成物に含まれる銅粉は、走査型電子顕微鏡によって測定した体積基準の粒度分布において、粒子径が $0.11\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満の領域に少なくとも一つのピークを有し、且つ粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の領域に少なくとも一つのピークを有することが好ましい。

[0013] 詳細には、銅粉を構成する第1銅粒子及び第2銅粒子の粒子径は、導電性組成物中の銅粉を走査型電子顕微鏡によって測定した粒度分布のうち、粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満の領域と粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の領域とに分け、それぞれの領域における累積体積50容量%の体積累積粒径 D_{50} から算出される。

具体的には、測定対象となる導電性組成物に対して、10倍等量（質量）の2-プロパノールを添加して十分に攪拌した後、固形分（ケーキ）を残しながら上澄み液のみを除去する洗浄操作を繰り返す。次いで、得られたケーキを常温で静置して十分に乾燥させた後、その乾燥物を走査型電子顕微鏡にて確認する。

[0014] 走査型電子顕微鏡の確認においては、倍率1000倍～10万倍における各粉末の走査型電子顕微鏡像から、粒子の輪郭が観察されるものを無作為に選んで粒径（ヘイウッド径）を測定し、粒度分布を算出する。次いで、得られた粒度分布を粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満の領域と粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の領域とに分け、粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満の領域の粒度分布から累積体積50容量%の体積累積粒径 D_{50} を測定し、第1銅粒子の粒子径とする。また、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の領域の粒度分布から累積体積50容量%の体積累積粒径 D_{50} を測定し、第2銅粒子の粒子径とする。上述の測定対象となる粒子の粒径は、 $1\mu\text{m}$ 未満と $1\mu\text{m}$ 以上のそれぞれの領域において少なくとも50点以上測定して算出するものとする。

[0015] 導電性組成物中での第1銅粒子の凝集を防止し粒子分散性を好適なものとする観点から、走査型電子顕微鏡によって測定した粒度分布のうち $1\mu\text{m}$ 未満の領域における累積体積50容量%の第1銅粒子の体積累積粒径 D_{50} は、好ましくは $0.11\mu\text{m}$ 以上である。また、導電性組成物の低温焼結性の向上

の観点から、第1銅粒子の体積累積粒径 D_{50} は、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下、一層好ましくは $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0016] 導電性組成物を焼結した際に密な接合構造となり接合強度が向上し易くなる観点から、走査型電子顕微鏡によって測定した粒度分布のうち $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の領域における累積体積50容量%の第2銅粒子の体積累積粒径 D_{50} は、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。また、導電性組成物を電子部品用材料に塗布する際の塗布性を向上させる観点から、第2銅粒子の体積累積粒径 D_{50} は、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0017] 第1銅粒子及び第2銅粒子の各形状に特に制限はなく、それぞれ独立して、例えば球状、フレーク状（鱗片状）、多面体状、デンドライト状（樹枝状）、柱状等の種々の形状を採用することができる。粒子の充填性を高めて、無加圧下での接合においても接合強度を十分に発現する観点から、第1銅粒子及び第2銅粒子はいずれも球状であることが好ましい。

[0018] 銅粒子が球状であるか否かは、上述した粒子径の測定方法にて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 以上である場合に、銅粒子が球状であると定義する。

[0019] 導電性組成物中の第1銅粒子及び第2銅粒子の合計質量に対する第1銅粒子の割合は、好ましくは20質量%以上95質量%以下、より好ましくは25質量%以上90質量%以下、更に好ましくは30質量%以上80質量%以下である。

同様に、第1銅粒子及び第2銅粒子の合計質量に対する第2銅粒子の割合は、好ましくは5質量%以上80質量%以下、より好ましくは10質量%以上75質量%以下、更に好ましくは20質量%以上70質量%以下である。

このような配合割合となっていることによって、粒子の充填性を高めて、無加圧下での接合においても接合強度を十分に発現させることができる。

[0020] 導電性組成物は、カルボン酸を含む。カルボン酸は、1気圧、20℃で液体又は固体の有機酸である。カルボン酸を導電性組成物に含有させることによって、銅粉を構成する各銅粒子の表面がエッチングされ、粒子表面に不可避免的に形成された酸化物層や水酸化物層を除去して、金属銅を露出させて粒子表面を活性化させることができる。また、銅粒子由来の銅とカルボン酸との化学反応によって生成されるカルボン酸銅が銅粒子どうしの焼結性を促進させることができる。その結果、導電性組成物を焼結して得られる接合層は、金属銅が有する導電性を十分に発現できるとともに、無加圧下での接合においても接合強度を十分に発現できる。

[0021] 導電性組成物に含まれるカルボン酸としては、直鎖炭素鎖、又は分枝炭素鎖（以下、これを単に分枝鎖ともいう）を有する脂肪族又は芳香族カルボン酸が挙げられる。

これらのうち、導電性組成物に含まれるカルボン酸は、分枝鎖の脂肪族カルボン酸であることが好ましい。これによって、カルボン酸が有する分枝鎖に起因する立体障害によって、銅粒子どうしが適度な距離を取ることができるため、導電性組成物中の粒子の分散性が向上するとともに、該組成物の印刷性も向上する。

[0022] 導電性組成物に含ま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、導電性組成物の取り扱い性を良好にすることができる。これに加えて、導電性組成物の焼結性を十分に高めて、導電性と、他の部材どうし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。

[0023] またカルボン酸は、一価であってもよく、多価であってもよい。またカルボン酸は、飽和カルボン酸であってもよく、不飽和カルボン酸であってもよく

い。

[0024] 導電性組成物に含まれるカルボン酸としては、取り扱い性の向上の観点から、好ましくは炭素数が4以上18以下、より好ましくは炭素数が5以上15以下、更に好ましくは炭素数が6以上13以下である。

[0025] 詳細には、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、イソトリデカン酸、イソテトラデカン酸、イソパルミチン酸、イソステアリ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。

[0026] カルボン酸は、1気圧、20℃で液体のものをを用いることが好ましい。このようなカルボン酸を用いることによって、後述する分散媒を別途用いずとも、カルボン酸自体が分散媒としても機能するので、各銅粒子が均一に分散した導電性組成物を生産性高く得ることができる。また、焼結後のボイドの原因となり得る分散媒等の他の揮発成分を用いずとも、各銅粒子を容易に分散させ且つその状態を維持することができるので、導電性を高めつつ、他の部材どうしの高い接合強度とが両立した接合層を容易に得ることができる。

1気圧、20℃で液体のカルボン酸としては、例えば、炭素数が4以上18以下の分枝鎖且つ脂肪族飽和モノカルボン酸が挙げられる。

[0027] 導電性と接合強度とを高いレベルで兼ね備える観点から、1気圧、20℃で液体の第三級飽和脂肪族モノカルボン酸であることが更に好ましい。このようなカルボン酸としては、2,2-ジメチル酪酸、ネオデカン酸が挙げられ、特に好ましくはネオデカン酸である。このようなカルボン酸を導電性組成物に用いることによって、無加圧下での接合においても一層高い接合強度を発現できる。

[0028] 導電性組成物中のカルボン酸の含有量は、銅粉100質量部に対して、好

ましくは6質量部以上24質量部以下、より好ましくは6質量部以上20質量部以下である。カルボン酸含有量をこの範囲にすることによって、導電性組成物中の粒子の分散性及び該組成物の印刷性を良好にするとともに、接合構造としたときの高い接合強度を得ることができる。カルボン酸を二種以上含む場合、カルボン酸の含有量はその総量が上述の範囲を満たせばよい。

[0029] 上述した導電性組成物の形態としては、例えば導電性スラリー、導電性インク又は導電性ペーストである。

カルボン酸として1気圧、20℃で固体のカルボン酸を含む場合、銅粒子及びカルボン酸の均一分散性を高めるとともに、銅粒子どうしの分散性を高める観点から、分散媒を更に含むことが好ましい。

[0030] 導電性組成物に用いられ得る分散媒としては、例えば水、アルコール、ケトン、エステル、エーテル及び炭化水素や、バインダ樹脂等が挙げられる。バインダ樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂及びセルロース樹脂等のうち少なくとも一種が挙げられる。

これらの中でも、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、並びに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のうち少なくとも一種が好ましい。

[0031] 導電性組成物に分散媒を更に含む場合、導電性組成物中の分散媒の含有量は、銅粉100質量部に対して、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。分散媒の含有量をこの範囲にすることによって、導電性組成物の焼結時にボイドを少なく抑えることができ、接合構造とした際の充填性を高めて接合強度を向上することができる。

[0032] 導電性組成物の充填性を高めて緻密な接合層を得たり、高い還元作用によ

って焼結時における銅粒子の意図しない酸化を防いだりすることを目的として、導電性組成物は、焼結助剤を更に含むことも好ましい。焼結助剤は、単独で用いてもよく、複数組み合わせ用いてもよい。

[0033] 導電性組成物の充填性を高める焼結助剤としては、ホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸バリウムガラス、ホウケイ酸亜鉛ガラス等の無機材料等が挙げられる。

高い還元作用を有する焼結助剤としては、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールなどのポリエーテルが挙げられる。これらのポリエーテルは、上述した分散媒からは除外される。上述した有機高分子化合物のうち、ポリエチレングリコールを用いる場合、その数平均分子量は、120以上400以下であることが好ましく、180以上400以下であることが更に好ましい。

[0034] 導電性組成物に焼結助剤を更に含む場合、導電性組成物中の焼結助剤の含有量は、銅粉100質量部に対して、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。焼結助剤を二種以上含む場合、焼結助剤の含有量はその総量が上述の範囲を満たせばよい。焼結助剤の含有量をこの範囲にすることによって、導電性組成物を焼結させた際の接合構造の接合強度が低下することを防止できる。

[0035] 上述した各銅粒子は、特段の表面処理が行われていなくてもよい。これに代えて、本発明の効果が奏される限りにおいて、銅粉を構成する各銅粒子は、有機物や無機物による被覆又は表面処理が施されていてもよい。

[0036] 次に、導電性組成物の好適な製造方法について説明する。本製造方法は、第1銅粒子、第2銅粒子及びカルボン酸を含むところ、第1銅粒子と第2銅粒子とをそれぞれ別個に製造し、然る後で、第1銅粒子、第2銅粒子及びカルボン酸、並びに必要に応じて用いられる分散媒及び焼結助剤を同時に混合するか、又はこれらを任意の順序で添加して混合する工程を有する。各原料の混合においては、ロールミルなどの公知の混合装置を用いることができる。

- [0037] 各銅粒子の製造方法としては、湿式還元法、アトマイズ法、電界還元法等の種々の方法を採用することができる。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柱状の粒子が得られやすい。フレーク状の粒子は、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。
- [0038] 第1銅粒子及び第2銅粒子の製造はいずれも、粒径の制御の容易性と、球状の粒子の得やすさを両立する観点から、湿式還元法を採用することが好ましい。湿式還元法は、例えば特開2003-34802号公報、特開2015-168878号公報又は特開2017-179555号公報に記載の方法を採用することができる。
- [0039] 湿式還元法は、例えば水と、好ましくは炭素原子数が1以上5以下の一価アルコールとを含む液媒体に、塩化銅、酢酸銅、水酸化銅、硫酸銅、酸化銅又は亜酸化銅等の一価又は二価の銅源を含む反応液を調製する。この反応液とヒドラジンとを、銅1モルに対して好ましくは0.5モル以上50モル以下の割合となるように混合し、該銅源由来の銅イオンを還元して、目的とする第1銅粒子又は第2銅粒子を得る。得られた銅粒子は、必要に応じて、デカンテーション法や、ロータリーフィルター法等の洗浄方法により洗浄してもよい。この方法で得られる各銅粒子は、粒子の集合体を含むスラリーであるか、又は該集合体からなる乾燥粉末である。得られた銅粒子に対して、上述の表面処理又は被覆処理が更に施してもよい。
- [0040] 湿式還元法において、銅粒子の平均一次粒子径を制御するためには、例えば反応液に含まれる銅イオン濃度、反応液の温度などの条件を変更することによって容易に調整することができる。これによって、粒子径が互いに異なる第1銅粒子と第2銅粒子とをそれぞれ得ることができる。その後、目的とする銅粉が上述した粒度分布及び質量割合を有するように、第1銅粒子及び第2銅粒子を混合すればよい。
- [0041] 導電性組成物とした際の銅粉の粒度分布、並びに第1銅粒子及び第2銅粒子の所望の粒子径を得やすくする観点から、導電性組成物の製造に用いる第

1 銅粒子の平均一次粒子径は、 $0.11\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0.11\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

同様の観点から、導電性組成物の製造に用いる第2銅粒子の平均一次粒子径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0042] 導電性組成物の製造において用いる第1銅粒子及び第2銅粒子の平均一次粒子径はそれぞれ、例えば倍率1000倍～10万倍における銅粒子の走査型電子顕微鏡像から、粒子どうしが重なり合っていないものを無作為に50個以上選んで粒径（ハイウッド径）を測定し、これらの測定値から、球に換算した体積平均粒径を算出したものとする。

[0043] 以上の工程を経て得られた導電性組成物は、例えばこれを所定の手段によって適用対象物の表面に塗布する等して塗膜を形成し、然る後で、該塗膜を無加圧下又は加圧下で加熱して導電膜としてもよい。

[0044] 本発明の導電性組成物は、各種の導電体等の電子部品用材料どうしを接合するためのダイボンディング用材料などといった導電性の接合用材料として好適に用いられる。またこのほかに、プリント配線基板中のビア充填用材料や、プリント配線基板に電子デバイスを表面実装するときの接着剤として用いることもできる。特に、本発明の導電性組成物は、無加圧下での接合において十分な接合強度を発現させることができる。

[0045] 接合対象物としての電子部品用材料としては、例えば金、銀、又は銅等の導電性の各種金属からなるスペーサーや放熱板、金属線、該金属を表面に有する基板や、半導体チップ等の導電体が好ましく挙げられる。

[0046] 導電体どうしを接合するための接合用材料として導電性組成物を用いる方法の一例を以下に説明する。本方法は、導電性組成物を2つの導電体の間に配し、前記接合用導電性組成物を焼結させる工程を有する。

[0047] まず、第1の導電体の表面に導電性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。形成する塗膜は、第1の導電体の表面の全域に形成されていてもよ

く、あるいは第1の導電体の表面に不連続に形成されていてもよい。接合強度をより高く発現させる観点から、後述する第2の導電体の配置予定領域の全域に塗膜が形成されることが好ましい。

[0048] 形成する塗膜の厚みは、高い接合強度を安定的に有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 $500\ \mu\text{m}$ 以下に設定することが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下に設定することが更に好ましい。

[0049] 続いて、塗膜上に第2の導電体を積層する。これによって、第1の導電体と第2の導電体と、これらの間に導電性組成物としての塗膜が介在して配された導電性部材を得る。

第1の導電体及び第2の導電体はそれぞれ、同種の材料であってもよく、あるいは異種の材料であってもよい。

[0050] 最後に、導電性部材を無加圧下又は加圧下で加熱処理して、塗膜を加熱して含まれる銅粉を焼結させることで、第1の導電体と第2の導電体とを接合する。これによって、導電性組成物由来の接合部位が形成された導電性の接合構造を得ることができる。

[0051] 焼結時の雰囲気は、水素やギ酸等の還元ガス雰囲気や、窒素やアルゴン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°C 未満、より好ましくは 150°C 以上 300°C 未満、更に好ましくは 200°C 以上 300°C 未満、一層好ましくは 230°C 以上 300°C 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20分以上、より好ましくは20分以上60分以下、更に好ましくは30分以上60分以下である。

[0052] 焼結時に圧力を付与する場合、好ましくは 0.001MPa 以上、より好ましくは 0.001MPa 以上 20MPa 以下、更に好ましくは 0.01MPa 以上 15MPa 以下である。

[0053] 不活性ガス雰囲気とし、且つ上述の焼結温度条件を採用した焼結条件は、従来技術では粒子どうしの焼結が良好に進行せず接合強度も発現しづらい緩やかな条件である。また、無加圧下で接合を行うことは、銅粒子の熔融性や

、粒子どうしのネッキングの形成が十分になりづらく、その結果、接合強度が十分に発現しなかったり、得られた焼結体にボイドが発生しやすかったりする。

[0054] この点に関して、本発明の導電性組成物を用いることによって、上述の緩やかな焼結条件であっても、分枝鎖を有するカルボン酸の存在によって銅粒子どうしの分散性が高く、また各銅粒子の表面活性が高く維持されているので、銅粒子どうしの焼結が良好に進行し、高い接合強度を発現させることができる。また無加圧下で接合した場合であっても、粒子径の大きな第2銅粒子が骨材のような役割を担い、且つ粒子径の小さな第1銅粒子が銅粒子間の隙間を埋めるフィラーのような役割を担うので、充填性を高めることができる。その結果、得られる焼結体の構造が緻密となり、ボイドが生じにくく、高い接合強度を発現させることができる。また、塗膜の厚みが均一となり、接合対象物の意図しない傾斜や接合不良が生じにくくなる。これに加えて、無加圧下で接合を行うことは、高さの異なる複数の接合対象物を同時に接合できるという利点や、加圧装置を別途設けることが不要で製造コストが低減できるという利点がある。

更に、分散媒を非含有とした場合には、分散媒に由来する揮発成分に起因するボイドの発生を更に低減できるので、焼結が良好に進行しつつ、一層高い接合強度を発現できる点でも有利である。

[0055] 以上の工程を経て形成された接合部位は、導電性組成物の焼結によって形成されるものである。詳細には、接合部位は、導電性組成物を構成する各銅粒子の焼結体であり、導電性を有する。

[0056] このような接合部位を有する接合構造は、その高い接合強度や導電性等の特性を活かして、各種の電子回路や、高温に曝される環境で用いられる電子回路、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

[0057] 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。以下の表中、「－」で示す欄は非含有であるか、又は評価不実施であることを示す。また「平均一次粒子径」は、原料として用いた各銅粒子について、上述の方法で測定した粒子径を示す。この値は、導電性組成物としたときの各銅粒子の体積累積粒径 D_{50} と同等となることを本発明者は確認している。

[0058] 〔実施例1〕

銅粉として、平均一次粒子径が $0.14\mu\text{m}$ の球状の第1銅粒子（CH-0200L1、三井金属鉱業社製）と、平均一次粒子径が $2.2\mu\text{m}$ の球状の第2銅粒子（CS20、三井金属鉱業社製）とを用い、質量比として、第1銅粒子：第2銅粒子＝90：10の割合で混合したものを用いた。カルボン酸としてネオデカン酸（ヘキシオン社製バーサティック10；1気圧、 20°C で液体の分枝鎖且つ第三級飽和脂肪族モノカルボン酸、炭素数10）を用いた。

ネオデカン酸を、銅粉100質量部に対して12.99質量部添加し、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（ $1000\text{rpm}\times 1$ 分間）と脱泡モード（ $2000\text{rpm}\times 30$ 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、ペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0059] 〔実施例2〕

実施例1で作製した導電性組成物に、銅粉100質量部に対して1質量部の焼結助剤（ポリエチレングリコール300（PEG300））を更に添加し、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（ $1000\text{rpm}\times 1$ 分間）と脱泡モード（ $2000\text{rpm}\times 30$ 秒間）とを1サイクル実施し、本実施例のペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0060] 〔実施例3〕

第1銅粒子と第2銅粒子の質量比を第1銅粒子：第2銅粒子＝70：30

の割合とし、ネオデカン酸の添加量を銅粉100質量部に対して11.11質量部とした。これら以外は、実施例1と同様に予備混錬、ペースト化及び分散混合を行って、ペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0061] 〔実施例4〕

実施例3で作製した導電性組成物に、銅粉100質量部に対して1質量部の焼結助剤（ポリエチレングリコール300（PEG300））を更に添加し、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×1分間）と脱泡モード（2000rpm×30秒間）を1サイクル実施し、本実施例のペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0062] 〔実施例5〕

第1銅粒子と第2銅粒子の質量比を第1銅粒子：第2銅粒子＝50：50の割合とし、ネオデカン酸の添加量を銅粉100質量部に対して11.11質量部とした。これら以外は、実施例1と同様に予備混錬、ペースト化及び分散混合を行って、ペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0063] 〔実施例6〕

実施例5で作製した導電性組成物に、銅粉100質量部に対して1質量部の焼結助剤（ポリエチレングリコール300（PEG300））を更に添加し、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×1分間）と脱泡モード（2000rpm×30秒間）を1サイクル実施し、本実施例のペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0064] 〔実施例7〕

第1銅粒子と第2銅粒子の質量比を第1銅粒子：第2銅粒子＝30：70の割合とし、ネオデカン酸の添加量を銅粉100質量部に対して8.11質量部とした。これら以外は、実施例1と同様に予備混錬、ペースト化及び分散混合を行って、ペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0065] 〔実施例8〕

実施例7で作製した導電性組成物に、銅粉100質量部に対して1質量部の焼結助剤（ポリエチレングリコール300（PEG300））を更に添加し、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×1分間）と脱泡モード（2000rpm×30秒間）を1サイクル実施し、本実施例のペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0066] 〔比較例1〕

第1銅粒子と第2銅粒子の質量比を第1銅粒子：第2銅粒子＝10：90の割合とした以外は、実施例3と同様に予備混錬、ペースト化及び分散混合を行って、ペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0067] 〔比較例2〕

第1銅粒子と第2銅粒子の質量比を第1銅粒子：第2銅粒子＝10：90の割合とした以外は、実施例4と同様に予備混錬、ペースト化及び分散混合を行って、ペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0068] 〔比較例3〕

カルボン酸を非含有とし、第1銅粒子と第2銅粒子の質量比を第1銅粒子：第2銅粒子＝50：50の割合とし、分散媒としてターピネオールを銅粉100質量部に対して11.11質量部添加した。それ以外は、実施例1と同様に予備混錬、ペースト化及び分散混合を行って、ペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0069] 〔比較例4〕

比較例3で作製した導電性組成物に、銅粉100質量部に対して1質量部の焼結助剤（ポリエチレングリコール300（PEG300））を更に添加し、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×1分間）と脱泡モード（2000rpm×30秒間）とを1サイクル実施し、本比較例のペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0070] 〔比較例5〕

カルボン酸としてデカン酸（直鎖炭素鎖の第一級飽和カルボン酸、炭素数 10、富士フイルム和光純薬社製）を銅粉 100 質量部に対して 11.11 質量部添加し、分散媒としてターピネオールを銅粉 100 質量部に対して 7.41 質量部添加した以外は実施例 5 と同様に、ペースト状の導電性組成物を調製した。

[0071] 〔実施例 9～11 及び比較例 6〕

ネオデカン酸の添加量を銅粉 100 質量部に対して、以下の表 1 に示す量で添加した以外は、実施例 5 と同様に予備混練、ペースト化及び分散混合を行って、ペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0072] 〔実施例 12〕

実施例 5 で用いた第 1 銅粒子に代えて、平均一次粒子径が $0.16\ \mu\text{m}$ の球状の第 1 銅粒子（CH-0200、三井金属鉱業社製）を用いた以外は、実施例 5 と同様に予備混練、ペースト化及び分散混合を行って、ペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0073] 〔実施例 13〕

実施例 12 で作製した導電性組成物に、銅粉 100 質量部に対して 1 質量部の焼結助剤（ポリエチレングリコール 300（PEG300））を更に添加し、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（1000 rpm×1 分間）と脱泡モード（2000 rpm×30 秒間）とを 1 サイクル実施し、本実施例のペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0074] 〔比較例 7〕

カルボン酸を非含有とし、第 1 銅粒子と第 2 銅粒子の質量比を第 1 銅粒子：第 2 銅粒子＝50：50 の割合とし、分散媒としてターピネオールを銅粉 100 質量部に対して 11.11 質量部添加した。それ以外は、実施例 12 と同様に予備混練、ペースト化及び分散混合を行って、ペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0075] 〔比較例 8〕

比較例 7 で作製した導電性組成物に、銅粉 100 質量部に対して 1 質量部の焼結助剤（ポリエチレングリコール 300（PEG 300））を更に添加し、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（1000 rpm × 1 分間）と脱泡モード（2000 rpm × 30 秒間）とを 1 サイクル実施し、本比較例のペースト状の接合用導電性組成物を調製した。

[0076] 〔導電性の評価〕

実施例及び比較例の導電性組成物をそれぞれガラス板上に 10 mm × 20 mm の寸法で塗布し、次いで、260℃で30分間焼結を行い、導電性組成物の焼結体である導電膜を製造した。この導電膜について、三菱アナリテック社製の四探針法比抵抗測定装置であるロレスタ MCP-T600 を用い、比抵抗（ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）を測定した。なお、比較例 5 の導電性組成物に関しては、経時変化により固体化してしまい、ガラス板に印刷を行なうことができなかったため、導電性の評価は実施しなかった。結果を以下の表 1 に示す。

[0077] 〔接合強度の評価〕

銅製のリードフレーム（厚み 2.0 mm）のチップ搭載部上に、スクリーン印刷によって、実施例又は比較例の導電性組成物を塗布して塗膜を形成した。塗膜は、5 mm 四方の正方形に形成した。塗膜の厚みは 100 μm であった。

次いで、塗膜の上に、2 mm 四方の正方形の SiC チップ（厚み 0.37 mm）を載置し、塗膜の厚みが 50 μm 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。そして、窒素雰囲気下に 260℃で30分間焼結を行い、銅板と SiC チップとの間に導電性組成物の焼結体が形成された接合構造を製造した。

上述の方法で得られた接合構造について、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（ mm^2 ）で定義される値である。なお、比較例 5 の導電性組成物に関しては、上述のとおり

固体化したため、接合強度の評価は実施しなかった。結果を以下の表 1 に示す。

[0078] [表1]

	カルボン酸		焼結助剤		導電性の評価	接合強度の評価
	種類	銅粉 100質量部 に対する 質量部	種類	銅粉 100質量部 に対する 質量部	比抵抗 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	破断強度 [MPa]
実施例1	ネオデカン酸	12.99	—	—	17	16.1
実施例2	ネオデカン酸	12.99	ポリエチレングリコール	1	21	11.5
実施例3	ネオデカン酸	11.11	—	—	13	12.4
実施例4	ネオデカン酸	11.11	ポリエチレングリコール	1	15	17.8
実施例5	ネオデカン酸	11.11	—	—	13	15.9
実施例6	ネオデカン酸	11.11	ポリエチレングリコール	1	12	30.0
実施例7	ネオデカン酸	8.11	—	—	14	12.0
実施例8	ネオデカン酸	8.11	ポリエチレングリコール	1	16	18.0
実施例9	ネオデカン酸	13	—	—	17	22.2
実施例10	ネオデカン酸	19	—	—	16	26.3
実施例11	ネオデカン酸	22	—	—	18	14.4
実施例12	ネオデカン酸	11.11	—	—	14	10.4
実施例13	ネオデカン酸	11.11	ポリエチレングリコール	1	12	13.4
比較例1	ネオデカン酸	11.11	—	—	9	0.9
比較例2	ネオデカン酸	11.11	ポリエチレングリコール	1	9	3.7
比較例3	—	—	—	—	8	2.0
比較例4	—	—	ポリエチレングリコール	1	10	6.1
比較例5	デカン酸	11.11	—	—	—	—
比較例6	ネオデカン酸	25	—	—	15	7.5
比較例7	—	—	—	—	12	2.2
比較例8	—	—	ポリエチレングリコール	1	10	4.7

産業上の利用可能性

[0079] 本発明によれば、高い導電性及び高い接合強度が両立して発現できる接合用導電性組成物が提供される。

請求の範囲

- [請求項1] 銅粉とカルボン酸とが混合されてなり、
前記カルボン酸はその構造中に分枝炭素鎖を有し、
前記銅粉は、走査型電子顕微鏡によって測定した粒度分布のうち $1\ \mu\text{m}$ 未満の領域における累積体積 50 容量%の体積累積粒径 D_{50} が $0.11\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 未満の第 1 銅粒子と、走査型電子顕微鏡によって測定した粒度分布のうち $1\ \mu\text{m}$ 以上の領域における累積体積 50 容量%の体積累積粒径 D_{50} が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の第 2 銅粒子とを含み、
前記カルボン酸の含有量が、前記銅粉 100 質量部に対して 6 質量部以上 24 質量部以下である、接合用導電性組成物。
- [請求項2] 前記カルボン酸は、炭素数 4 以上 18 以下の脂肪族一価カルボン酸である、請求項 1 に記載の接合用導電性組成物。
- [請求項3] 前記カルボン酸は第三級カルボン酸である、請求項 1 又は 2 に記載の接合用導電性組成物。
- [請求項4] 前記カルボン酸は、1 気圧、 20°C で液体である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の接合用導電性組成物。
- [請求項5] 前記カルボン酸はネオデカン酸である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の接合用導電性組成物。
- [請求項6] 第 1 の導電体、第 2 の導電体、並びに第 1 の導電体と第 2 の導電体とを接合する接合部位を備え、
前記接合部位が請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の接合用導電性組成物の焼結体からなる、接合構造。
- [請求項7] 請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の接合用導電性組成物を 2 つの導電体の間に配し、前記接合用導電性組成物を焼結させる工程を有する、接合構造の製造方法。