明　細　書

発明の名称 ： 接合用組成物及び接合構造

技術分野

[0001]　本発明は、接合用組成物及び接合構造に関する。

背景技術

[0002]　近年、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素子が盛んに用いられている。この半導体素子は、回路基板やセラミックス基板等の基板又はリードフレームなどの配線体の上に実装（接合）される。一方で、半導体素子の実装には、従来からはんだが多用されている。また、近年の環境意識の高まりに伴い、鉛を含まない鉛フリーはんだの使用が要望されている。

[0003]　しかしながら、パワーデバイスは、高電流を制御するという性格上、動作時の発熱量が大きい。これに対して、鉛フリーはんだは耐熱性が低く、パワーデバイス実装には不十分という問題があった。

[0004]　そこで、はんだに代えて、銅粉等の金属粉を含むペースト状の接合用組成物を用いることが提案されている。接合（実装）の際は、一方の被接合体（基板等）の表面に接合用組成物を塗布して塗膜を形成する。次いで、塗膜の上に他方の被接合体（パワーデバイス等）を載置して積層体とする。積層体を加熱処理すれば、接合用組成物中の金属粉が焼結して接合部位を形成し、これにより被接合体同士が接合された接合構造が得られる。

[0005]　このような接合用組成物を開示する文献として特許文献１及び２が挙げられる。特許文献１には、金属粒子と分散媒とを含み、前記金属粒子がサブマイクロ銅粒子とマイクロ銅粒子とを含む接合用銅ペーストが開示されている（特許文献１の請求項１）。この接合用銅ペーストは、半導体素子等の第一の部材及び第二の部材を接合するために用いられる（特許文献１の［００７２］～［００８５］）。また、特許文献２には、銅粒子と溶媒とリン酸エステルからなる添加剤とを含む接合用銅ペーストが開示されている（特許文献

２の請求項１）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０２２－１８０４００号公報

特許文献2：特開２０２２－１２８１８５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] このように、銅粉等の金属粉を含む接合用組成物（以下、単に「組成物」と称する場合がある）が従来から提案されるものの、従来の組成物には改良の余地があった。

[0008] 上述したように、接合時にはペースト状の接合用組成物が基板等の被接合体表面に塗布される。塗布は印刷等の手段で行われる。この際、接合用組成物に含まれる溶媒が、被接合体（基板）上で濡れ広がり、印刷領域以外の部分に達することがある。このような溶媒が濡れ広がる現象を、ブリードアウト現象と呼ぶ。

[0009] 例えば、図１及び２に示すように、被接合体たる基板２と半導体素子６を接合する場合を例に挙げると、基板２の上に接合用組成物４が塗布され、その上に、半導体素子６が載置される。なお、図１は半導体素子６が載置された状態を示す上面図であり、図２は側面図である。このとき、塗布された接合用組成物４から溶媒が分離し、基板２の上面で濡れ広がることがある。これがブリードアウト現象である。この場合、接合用組成物４が塗布された領域（ペースト領域）を超えて、溶媒が濡れ広がる領域（ブリードアウト領域）８が形成される。なお、ブリードアウト領域８は、溶媒が濡れ広がる領域であって、ペースト領域以外の領域である。

[0010] ブリードアウト現象は少なからず発生する。しかしながら、ブリードアウトが顕著に起こると、接合用組成物に含まれる金属粉（銅粉等）が溶媒とともに流れ出し、被接合体（基板等）上の絶縁部に付着して、絶縁不良等の問

題を引き起こす恐れがある。したがって、このような問題を防ぐためにも、ブリードアウト現象を如何に抑えるかが重要である。

[0011] また、被接合体間の接合部位のシェア強度（接合強度）を高めて、接合構造の信頼性を確保することが望まれるものの、従来の技術では、ブリードアウト抑制とシェア強度向上を両立して実現することが困難であった。

[0012] 本発明者らは、このような問題点に鑑みて鋭意検討を行った。その結果、銅粉と溶媒を含む接合用組成物において、溶媒の一部を、所定の物性を有する高表面張力溶媒で置換することで、ブリードアウトが抑制され、且つシェア強度の高い接合部位を有する接合構造を得ることが可能になるとの知見を得た。

[0013] 本発明は、このような知見に基づき完成されたものであり、ブリードアウト抑制の効果があるとともに、シェア強度の高い接合部位を有する接合構造を得ることができる接合用組成物の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、下記（１）～（７）の態様を包含する。なお本明細書において「～」なる表現は、その両端の数値を含む。すなわち「Ｘ～Ｙ」は「Ｘ以上Ｙ以下」と同義である。

[0015] （１）銅粉と溶媒とを含む接合用組成物であって、

前記溶媒は、沸点が１５０℃以上３００℃以下であり且つ表面張力が３０ｍＮ／ｍ以上である第１溶媒と、表面張力が３０ｍＮ／ｍ未満である第２溶媒と、を含み、

前記第１溶媒の含有量は前記銅粉に対して０．１質量％以上２０質量％以下であり、

前記第２溶媒の含有量は前記銅粉に対して１．５質量％以上２０質量％以下である、接合用組成物。

[0016] （２）前記第１溶媒の表面張力は３０ｍＮ／ｍ以上６５ｍＮ／ｍ以下であり、且つ前記第２溶媒の表面張力は２０ｍＮ／ｍ以上３０ｍＮ／ｍ未満である、上記（１）の接合用組成物。

[0017] （３）前記第１溶媒は、アルコール系溶媒、グリコール系溶媒、ケトン系溶媒、及びエステル系溶媒からなる群から選ばれる１種以上である、上記（１）又は（２）の接合用組成物。

[0018] （４）前記第２溶媒は液体カルボン酸である、上記（１）～（３）のいずれかの接合用組成物。

[0019] （５）前記接合用組成物における前記銅粉の含有量は８０質量％以上９６質量％以下である、上記（１）～（４）のいずれかの接合用組成物。

[0020] （６）前記接合用組成物のペースト粘度は１０Ｐａ・ｓ以上８００Ｐａ・ｓ以下である、上記（１）～（５）のいずれかの接合用組成物。

[0021] （７）第１の被接合体と、第２の被接合体と、前記第１の被接合体と前記第２の被接合体とを接合する上記（１）～（６）のいずれかの接合用組成物の焼結体と、を備える、接合構造。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、ブリードアウト抑制の効果があるとともに、シェア強度の高い接合部位を有する接合構造を得ることができる接合用組成物が提供される。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]ブリードアウト現象の説明に供する図面（上面図）である。

[図2]ブリードアウト現象の説明に供する図面（側面図）である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の具体的な実施形態（以下、「本実施形態」という）について説明する。なお本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において種々の変更が可能である。

[0025] ＜＜１．接合用組成物＞＞

本実施形態の接合用組成物は、銅粉と溶媒とを含む。溶媒は、沸点が１５０℃以上３００℃以下であり且つ表面張力が３０ｍＮ／ｍ以上である第１溶媒と、表面張力が３０ｍＮ／ｍ未満である第２溶媒と、を含む。第１溶媒の含有量は銅粉に対して０．１質量％以上２０質量％以下である。第２溶媒の

含有量は銅粉に対して１．５質量％以上２０質量％以下である。各成分の詳細について以下に説明する。

[0026] ＜銅粉＞

銅粉は、銅を主成分として含む粉末であり、接合用組成物を焼成して得られる接合部位の構成材料となるものである。すなわち、組成物に含まれる銅粉の焼結体が接合部位を構成する。なお、本明細書において、粉末又は粉とは、多数の粒子の集合体である。多数の粒子が粉末又は粉を構成するということもできる。

[0027] 銅粉は、銅元素を含み、残部不可避不純物の組成を有してもよい。不可避不純物は、例えば、銅粉を構成する銅粒子表面に不可避的に形成された酸化物であってもよい。通常、銅粉における銅元素以外の他の元素の含有量は５質量％以下である。あるいは、銅粉は、銅を５０質量％以上の割合で含み、それ以外の他の元素を残部に含んでもよい。このような銅粉として、銅合金粉末が挙げられる。導電性を高める観点から、銅粉中の銅の含有量は、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、さらに好ましくは９５質量％以上である。銅粉中の各元素の含有量は、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。

[0028] 銅粉を構成する銅粒子の形状は特に制限されない。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有してもよい。しかしながら、粒子の充填性を高めてシェア強度の高い接合部位を得る観点から、銅粒子は球状であることが好ましい。銅粒子が球状であるか否かは、粒子の円形度係数から判別できる。具体的には、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて銅粉を観察し、無作為に選んだ銅粒子の面積Ｓと周囲長Ｌを測定し、これから円形度係数$4\pi S/L^2$を求める。複数個の銅粒子について円形度係数を求め、その平均値を算出する。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。

[0029] 好ましくは、接合用組成物における銅粉の含有量は８０質量％以上９６質量％以下である。銅粉量を適度に高めることで、接合部位の導電性及びシェ

ア強度がより一層高くなる。また、銅粉量を適度に抑えることで、組成物中での銅粒子の凝集が抑制され、その結果、組成物の塗布性が向上する。なお、含有量は、接合用組成物に含まれる銅粉の総量である。すなわち、後述するように、銅粉が第１銅粉末と第２銅粉末を含む場合には、第１銅粉末と第２銅粉末の合計量である。

[0030] 銅粉の平均粒子径（D_{50}）は、好ましくは０．０３μｍ以上、より好ましくは０．０５μｍ以上である。銅粉の粒子径を適度に大きくすることで、組成物中での粒子の凝集を防ぎ、粒子分散性を向上させることができる。一方で、銅粉の平均粒子径（D_{50}）は、好ましくは２０μｍ以下、より好ましくは１０μｍ以下である。銅粉の粒子径を適度に小さくすることで、銅粉の焼結性向上を図ることができる。

[0031] なお、銅粉の平均粒子径（D_{50}）は、次のようにして求めることができる。まず、接合用組成物に対して１０倍等量（質量）の２－プロパノールを添加して充分に撹拌した後、固形分（ケーク）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。得られたケークを常温で静置して十分に乾燥し、得られた乾燥物（銅粉）をＳＥＭ観察する。ＳＥＭ観察の際は、倍率１０００倍～１０万倍のＳＥＭ像を得る。そして、このＳＥＭ像において、粒子の輪郭が観察されるものを無作為に５０個以上選んで粒径（ヘイウッド径）を測定する。粒子が真球である場合の粒子体積をヘイウッド径から算出し、得られたデータから体積基準での粒度分布を求める。次いで、得られた粒度分布において、粒径の小さい側から累積した体積（累積体積）が５０容量％となる粒子径（累積体積５０％径）を算出し、これを平均粒子径（D_{50}）と定める。

[0032] より好適には、銅粉は、ＳＥＭ観察によって測定した粒度分布のうち１μｍ未満の領域における累積体積５０％径（D_{50}）が０．１１μｍ以上１μｍ未満の第１銅粉末と、この粒度分布のうち１μｍ以上の領域における累積体積５０％径（D_{50}）が１μｍ以上１０μｍ以下の第２銅粉末を含むことが好ましい。

[0033] 第１銅粉末のＤ$_{50}$は、接合用組成物中での凝集を防止して良好な粒子分散性を得る観点から、好ましくは０．１１μｍ以上である。また、第１銅粉末のＤ$_{50}$は、銅粉の焼結性を十分に確保する観点から、好ましくは０．９μｍ以下、より好ましくは０．８μｍ以下、さらに好ましくは０．６μｍ以下である。第２銅粉末のＤ$_{50}$は、銅粉を焼結して得られる接合部位のシェア強度向上を図る観点から、好ましくは１μｍ以上である。また、第２銅粉末のＤ$_{50}$は、組成物の塗布性向上の観点から、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは８μｍ以下、さらに好ましくは６μｍ以下である。

[0034] なお、第１銅粉末及び第２銅粉末のＤ$_{50}$は、次のようにして求めることができる。まず、上述した手法で銅粉全体の粒度分布を求める。次いで、得られた粒度分布を、粒子径が１μｍ未満の領域（第１銅粉末領域）と粒子径が１μｍ以上の領域（第２銅粉末領域）とに分ける。また、粒径測定の際は、第１銅粉末領域及び第２銅粉末領域のそれぞれにおいて５０個以上の粒子について測定を行う。そして、第１銅粉末領域の粒度分布から累積体積５０％径（Ｄ$_{50}$）を測定して、これを第１銅粉末の粒子径と定める。また、第２銅粉末領域の粒度分布から累積体積５０％径（Ｄ$_{50}$）を測定して、これを第２銅粉末の粒径と定める。

[0035] 接合用組成物中の第１銅粉末及び第２銅粉末の合計質量に対する第１銅粉末の割合は、好ましくは１０質量％以上９５質量％以下、より好ましくは１５質量％以上９０質量％以下、さらに好ましくは２０質量％以上８０質量％以下である。また、第１銅粉末及び第２銅粉末の合計質量に対する第２銅粉末の割合は、好ましくは５質量％以上９０質量％以下、より好ましくは１０質量％以上８５質量％以下、さらに好ましくは２０質量％以上８０質量％以下である。配合割合を上述した範囲内に設定することで、粒子の充填性を高めて、接合部位のシェア強度を十分に高めることが可能となる。なお、かかる第１銅粉末及び第２銅粉末の質量は以下のように算出できる。即ち、上述のように作製した乾燥物（銅粉）をＳＥＭ観察により粒度分布が１μｍ未満の領域と１μｍ以上の領域とに分け、前者の領域にある銅粉末の質量を第１

銅粉末の質量とし、後者の領域にある銅粉末の質量を第２銅粉末の質量とする。具体的には、粒度分布１μｍ未満の領域と１μｍ以上の領域のそれぞれにおける銅粉末の平均粒径を算出する。次いで、平均粒径から銅粉末の体積を算出し、体積×密度によりそれぞれの領域における銅粉末の質量を算出する。

[0036] 銅粉は、表面処理が行われていないもの（表面未処理銅粉）であってもよい。あるいは、本実施形態の効果を損なわない範囲で表面処理が行われたもの（表面処理銅粉）であってもよい。表面処理銅粉として、銅粉の表面に脂肪酸、脂肪酸銅塩、脂肪族アミン、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤等からなる表面処理層が設けられたものが例示される。

[0037] ＜溶媒＞

溶媒は、適切な粘度及びそれによる良好な塗布性を接合用組成物に付与する働きがある。また、組成物中での銅粒子を均一に分散させることで、組成物を焼成して得られる接合部位の良好な導電性及びシェア強度を確保する効果がある。

[0038] 本実施形態において、溶媒として、第１溶媒と第２溶媒の混合溶媒を用いる。このうち、第１溶媒は、表面張力が３０ｍＮ／ｍ以上と比較的大きい成分である。表面張力の大きい第１溶媒を用いることで、ブリードアウト抑制を図ることが可能になる。これは、溶媒全体（第１溶媒と第２溶媒の混合溶媒）の表面張力が大きくなることで、被接合体への濡れ性が小さくなり、その結果、被接合体上に接合用組成物を塗布した際の溶媒の濡れ広がりが抑えられるためと考えられる。これに対して、第１溶媒の表面張力が３０ｍＮ／ｍ未満であると、溶媒の濡れ広がりが進むため、ブリードアウト抑制の効果が不十分になる。第１溶媒の表面張力は、接合用組成物の分散性の観点から、３０．２ｍＮ／ｍ以上６５ｍＮ／ｍ以下が好ましく、３０．４ｍＮ／ｍ以上５０ｍＮ／ｍ以下がより好ましい。なお、表面張力測定は、後述する実施例の手法又はそれに準じた手法で行う。

[0039] 接合用組成物における第１溶媒の含有量は銅粉に対して０．１質量％以上２０質量％以下である。ここで、第１溶媒含有量は、銅粉に対する第１溶媒の質量比率である。含有量が０．１質量％未満であると、第１溶媒に基づく効果、つまりブリードアウト抑制の効果が不十分になる。含有量が２０質量％超であると、溶媒全体の量が過剰に多くなる。接合用組成物のペースト粘度が過度に低くなるため、やはりブリードアウト現象が生じる恐れがある。また、接合用組成物を焼成して得た接合部位のシェア強度が低下する恐れがある。シェア強度向上及びブリードアウト抑制をより高いレベルで実現する観点から、第１溶媒の含有量は銅粉に対して０．１質量％以上１５質量％以下が好ましく、０．１質量％以上１０質量％以下がより好ましい。

[0040] 第１溶媒の沸点は１５０℃以上３００℃以下である。沸点が３００℃を超えると、接合用組成物を焼成した際の揮発除去が不十分になる。揮発除去が不十分であると、得られた接合部位に有機物が残留し、シェア強度が低下すると共に導電性が低下する恐れがある。一方で沸点が１５０℃未満であると、焼成時に組成物が突沸して、接合部位にポアが生じ、接合部位の導電性及びシェア強度が低下する恐れがある。接合部位の導電性及びシェア強度をより一層高める観点から、第１溶媒の沸点は１５０℃以上２９０℃以下が好ましく、１５０℃以上２８０℃以下がより好ましい。

[0041] 第２溶媒は、表面張力が３０ｍＮ／ｍ未満と比較的小さい成分である。かかる第２溶媒には銅粉に対する濡れ性を向上させる作用があり、銅粉の分散性が向上する。それにより、接合構造における接合部位のシェア強度向上の効果がある。一方、表面張力の大きい第１溶媒にはブリードアウト抑制の効果があるものの、第１溶媒のみでは接合部位の所望のシェア強度が得られない。そこで、本発明のように表面張力の小さい第２溶媒を第１溶媒と組み合わせて用いることで、ブリードアウト抑制を維持しつつシェア強度向上を図ることができる。第２溶媒の表面張力が３０ｍＮ／ｍ以上であると、シェア強度向上の効果が不十分になる。第２溶媒の表面張力はブリードアウト抑制の観点から、２０ｍＮ／ｍ以上２９．５ｍＮ／ｍ以下が好ましく、２２ｍＮ

／ｍ以上２９ｍＮ／ｍ以下がより好ましい。

[0042] 接合用組成物における第２溶媒の含有量は銅粉に対して１．５質量％以上２０質量％以下である。ここで、第２溶媒含有量は、銅粉に対する第２溶媒の質量比率である。含有量が１．５質量％未満であると、第２溶媒に基づく効果が不十分となり、シェア強度向上の効果が不十分になる。含有量が２０質量％超であると、溶媒全体の量が過剰に多くなる。接合用組成物のペースト粘度が過度に低くなるため、ブリードアウト現象が生じる恐れがある。また、接合用組成物を焼成して得た接合部位のシェア強度が低下する恐れがある。シェア強度向上の観点から、第２溶媒の含有量は銅粉に対して２質量％以上が好ましい。一方、シェア強度向上及びブリードアウト抑制をより高いレベルで実現する観点から、第２溶媒の含有量は銅粉に対して１５質量％以下が好ましく、１０質量％以下がより好ましい。

[0043] 第２溶媒の沸点は限定されない。しかしながら、１５０℃以上３００℃以下が好ましい。沸点を３００℃以下にすることで、接合部位に有機物が残留するのを防止して導電性及びシェア強度が低下するのを防止し易くなる。一方で沸点を１５０℃以上にすることで、同様に接合部位の導電性及びシェア強度が低下するのを防止し易くなる。接合部位の導電性及びシェア強度をより一層高める観点から、沸点は１５０℃以上２９０℃以下が好ましく、１５０℃以上２８０℃以下がより好ましい。

[0044] 好ましくは、第１溶媒の表面張力は３０ｍＮ／ｍ以上６５ｍＮ／ｍ以下であり、且つ第２溶媒の表面張力は２０ｍＮ／ｍ以上３０ｍＮ／ｍ未満である。これにより、シェア強度向上及びブリードアウト抑制がより高いレベルで両立される。

[0045] 第１溶媒及び第２溶媒の種類は、上述した要件を満足する範囲において限定されない。例えば、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、炭化水素、及び有機酸が挙げられる。具体的には、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、及びジヒドロターピネオール等のアルコール、エチレンカルビトール、ブチルカルビトール等のエーテル；カルボン酸等の有機酸が挙げられる。ただし、第１溶媒と第２溶媒は互いに相溶性のある溶媒であることが好ましい。相溶性の有無は、第１溶媒と第２溶媒の混合溶媒を静置した際に相分離するか否かを調べることで判断できる。

[0046] 好ましくは、第１溶媒は、アルコール系溶媒、グリコール系溶媒、ケトン系溶媒、及びエステル系溶媒からなる群から選ばれる１種以上である。限定される訳ではないが、第１溶媒として、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、グリセリン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、モノアセチン、トリアセチン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、メチルトリグリコール、Γ－ブチロラクトン、ジプロピレングリコール、ターピネオール、ジヒドロターピネオール、オクチレングリコール、ベンジルアルコール、エトキシエトキシエタノール、ブトキシエトキシエタノール、トリプロピレングリコール、イソホロン、及びブチルカルビトールアセテートからなる群から選ばれる１種以上が例示される。第１溶媒は１種類の溶媒のみであってもよく、あるいは複数種の溶媒の混合溶媒であってもよい。混合溶媒を用いる場合には、混合溶媒に含まれる各溶媒が互いに相溶性を有することが好ましい。また、混合溶媒に含まれる各溶媒の合計量が、第１溶媒量の望ましい範囲（銅粉に対して０．１質量％以上２０質量％以下）を満足すればよい。

[0047] 好ましくは、第２溶媒は液体カルボン酸である。液体カルボン酸は、１気圧、２０℃で液状のカルボン酸である。カルボン酸を溶媒として用いると、銅粒子が表面エッチングされて活性化されるとともに、焼結促進効果のあるカルボン酸銅が生成する。そのため、銅粉の焼結性が向上して、接合部位のシェア強度を十分に高めることが可能になる。また液体カルボン酸を用いることで、銅粒子が均一分散して塗布性の良好な組成物を得ることができる。

[0048] 液体カルボン酸として、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、１気圧、２０℃で液体の第二級飽和脂肪族モノカルボン酸及び第三級飽和脂肪族モノカルボン酸から選ばれる１種以上が好ましい。このようなカルボン酸として、２，２－ジメチル酪酸、ネオデカン酸、及びオクチル酸から選ばれる１種以上が好ましく、ネオデカン酸及びオクチル酸からなる群から選ばれる１種以上がより好ましい。このようなカルボン酸を用いることで、接合部位のシェア強度をより一層高めることが可能となる。第２溶媒は１種類の溶媒のみであってもよく、あるいは複数種の溶媒の混合溶媒であってもよい。混合溶媒を用いる場合には、混合溶媒に含まれる各溶媒が互いに相溶性を有することが好ましい。また、混合溶媒に含まれる各溶媒の合計量が、第２溶媒量の望ましい範囲（銅粉に対して１．５質量％以上２０質量％以下）を満足すればよい。

[0049] 好ましくは、接合用組成物における第１溶媒と第２溶媒の合計含有量は４質量％以上２０質量％以下であり、より好ましくは、４質量％以上１５質量％以下であり、特に好ましくは４質量％以上１０質量％以下である。

[0050] 好ましくは、第１溶媒と第２溶媒の混合溶媒は、その表面張力が２０ｍＮ／ｍ以上４０ｍＮ／ｍ以下である。ここで、混合溶媒とは、第１溶媒と第２溶媒を、液体組成物中での割合と同じ割合になるように混合して得た溶媒である。混合溶媒の表面張力を上述した範囲内に設定することで、ブリードアウト抑制の効果をより顕著に発揮できる。

[0051] 特に、第１溶媒と第２溶媒について、下記組み合わせが好ましい。

・第１溶媒：ターピネオール、第２溶媒：ネオデカン酸
・第１溶媒：ジプロピレングリコール、第２溶媒：ネオデカン酸
・第１溶媒：オクチレングリコール、第２溶媒：ネオデカン酸
・第１溶媒：ジエチレングリコール、第２溶媒：ネオデカン酸
・第１溶媒：ターピネオール、第２溶媒：オクチル酸
・第１溶媒：ジプロピレングリコール、第２溶媒：オクチル酸
・第１溶媒：オクチレングリコール、第２溶媒：オクチル酸
・第１溶媒：ジエチレングリコール、第２溶媒：オクチル酸

[0052] ＜その他成分＞

本実施形態の接合用組成物は、銅粉と第１溶媒と第２溶媒以外に他の添加剤を含んでもよい。他の添加剤として、焼結助剤、バインダ樹脂、還元剤、表面張力調整剤、消泡剤、及び粘度調整剤が挙げられる。しかしながら、接合用組成物は、他の添加剤を含まず、銅粉と第１溶媒と第２溶媒のみで構成されてもよい。他の添加剤を含まなくても、シャア強度向上及びブリードアウト抑制の効果を十分に発揮できる。

[0053] ＜粘度＞

好ましくは、接合用組成物のペースト粘度は１０Ｐａ・ｓ以上８００Ｐａ・ｓ以下である。粘度をある程度に高めることで、ブリードアウト抑制の効果をより確実に発揮できる。また、組成物中での銅粒子の均一分散が可能となり、その沈降を抑えることができる。さらに、組成物を塗布して得た塗膜中での銅粒子の充填性が向上し、導電性及びシェア強度の点でより優れた接合部位を得ることが可能となる。同様の観点にて、接合用組成物のペースト粘度は好ましくは３０Ｐａ・ｓ以上、より好ましくは５０Ｐａ・ｓ以上である。一方で、粘度を適度に抑えることで、組成物の塗布性向上を図ることができる。また組成物中で銅粒子が密集すると凝集しやすくなる。粘度を抑えることで、銅粒子の凝集を抑え、導電性及びシェア強度の点で特に優れた接合部位を得ることが可能になる。同様の観点にて、接合用組成物のペースト粘度は好ましくは６００Ｐａ・ｓ以下、より好ましくは４００Ｐａ・ｓ以下である。なお、粘度測定は、後述する実施例の手法又はそれに準じた手法で行う。

[0054] 本実施形態の接合用組成物を用いることで、組成物塗布後のブリードアウト現象が起こり難い。そのため、ブリードアウトに起因する絶縁不良等の問題発生を抑えることが可能である。また、この接合用組成物を用いて形成された接合部位は、シェア強度（接合強度）が高い。そのため、信頼性の高い接合構造の作製を可能にする。

[0055] ＜＜２．接合用組成物の製造方法＞＞

本実施形態の接合用組成物は、銅粉、第１溶媒、第２溶媒、及び必要に応じてその他添加剤を混合して製造する。銅粉は、湿式還元法、アトマイズ法、電解還元法等の種々の方法で製造したものを用いることができる。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。また、微細な第１銅粉末と粗大な第２銅粉末を含む銅粉末を用いる場合には、第１銅粉末と第２銅粉末をそれぞれ準備し、これらを混合すればよい。混合は、ロールミルなどの公知の混合装置を用いて行えばよい。

[0056] ＜＜３．接合構造の製造方法＞＞

本実施形態の接合構造の製造方法は、上述した接合用組成物を第１の被接合体の表面に塗布して塗膜を形成し、その後、この塗膜の上に第２の被接合体を載置して積層体を得る工程（塗布積層工程）、及び得られた積層体を加熱処理して、塗膜に含まれる銅粉を焼結し、それにより、第１の被接合体と第２の被接合体とを接合するとともに、接合用組成物由来の接合部位が形成された接合構造を得る工程（加熱工程）、を含む。

[0057] ＜塗布積層工程＞

塗布積層工程では、接合用組成物を第１の被接合体の表面に塗布して塗膜を形成し、その後、この塗膜の上に第２の被接合体を載置して積層体を得る。塗膜の形成は、公知の塗布手法、例えばスクリーン印刷、ディスペンス印刷、グラビア印刷、リバースコート法又はドクターブレード法等で行えばよい。塗膜を第１の被接合体の表面全域に設けてもよく、あるいは表面の一部に不連続に設けてもよい。また高いシェア強度をより確実に確保する観点から、第１の被接合体のみならず第２の被接合体の表面にも塗膜を設けてもよい。

[0058] 塗膜の上に第２の被接合体を載置することで、第１の被接合体、第２の被接合体、及びこれらの間に介在する塗膜を有する積層体が得られる。第１の

被接合体及び第２の被接合体は、同種の材料で構成されていてもよく、あるいは異種の材料で構成されていてもよい。高いシェア強度を安定的に有する接合部位を得る観点から、第１被接合体と第２被接合体を重ね合わせた際の塗膜部分の厚みは、１μｍ以上５００μｍ以下が好ましく、５μｍ以上３００μｍ以下がより好ましい。

[0059] ＜加熱工程＞

加熱工程では、得られた積層体を加熱処理して、塗膜に含まれる銅粉を焼結し、それにより、第１の被接合体と第２の被接合体とを接合するとともに、接合用組成物由来の接合部位が形成された接合構造を得る。必要に応じて、加熱処理前に塗膜を低温で乾燥してもよい。加熱処理により形成された銅粉焼結体である接合部位が、第１の被接合体と第２の被接合体を機械的に接合するとともに電気的及び熱的に接続する。そのため、導電性、シェア強度、及び熱伝導性に優れた接合部位を有する接合構造が得られる。

[0060] 加熱処理は、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下で行うことが好ましい。また、加熱温度は、好ましくは３００℃未満、より好ましくは１５０℃以上３００℃未満であり、１８０℃以上３００℃未満としてもよく、２００℃以上３００℃未満としてもよい。加熱時間（焼成時間）は、加熱温度が前記範囲内であることを前提として、好ましくは２０分以上、より好ましくは２０分以上１２０分以下、さらに好ましくは３０分以上１２０分以下である。

[0061] 加熱処理は、無加圧下又は加圧下で行う。無加圧処理とは、被接合体の自重及び大気圧以外の圧力を加えずに行う処理であり、加圧処理は圧力を加えて行う処理である。加圧処理を行う場合には、好ましくは０．００１ＭＰａ以上、より好ましくは０．００１ＭＰａ以上２０ＭＰａ以下、さらに好ましくは０．０１ＭＰａ以上１５ＭＰａ以下の圧力を加える。

[0062] ＜接合構造＞

本実施形態の接合構造は、第１の被接合体と、第２の被接合体と、前記第１の被接合体と前記第２の被接合体とを接合する接合用組成物の焼結体から

なる。ここで、被接合体（第１の被接合体、第２の被接合体）は、接合対象物となるものであり、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、金属線を表面に有する基板、あるいは半導体チップ等の導電体が例示される。具体的には、パワーモジュール、発信機、増幅機、ＬＥＤモジュール等の半導体素子、リードフレーム、金属板貼付セラミック基板、半導体素子搭載用基材、金属配線、ブロック体、給電用部材、放熱板、水冷板、金属クリップなどが挙げられる。

[0063] 接合構造の具体例として、例えば、第１の被接合体として半導体素子搭載用基材を用い、第２の被接合体として半導体チップを用い、両者を接合用組成物の焼結体にて接合した半導体装置が挙げられる。また、第１の被接合体として半導体素子搭載用基材を用い、第２の被接合体として放熱板を用い、両者を接合用組成物の焼結体にて接合した接合体や、第１の被接合体として半導体チップ電極を用い、第２の被接合体として金属クリップを用い、両者を接合用組成物の焼結体にて接合した接合体などが挙げられる。

[0064] 本実施形態の方法で得られた接合構造は、接合用組成物の焼結体からなる接合部位を備える。この組成物は銅粉の焼結性が良好であり、その焼結体からなる接合部位は導電性及びシェア強度が高い。このような特長を有する接合構造は、各種電子回路、特に高温環境下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

[0065] 本発明を、以下の実施例を用いて更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0066] （１）接合用組成物の作製

［実施例１］

銅粉として、第１銅粉末（三井金属鉱業株式会社，ＣＨ－０２００Ｌ１）と第２銅粉末（三井金属鉱業株式会社，ＣＳ－２０）を、質量比で、第１銅粉末：第２銅粉末＝３：７の割合で混合したものを用いた。第１銅粉末及び第２銅粉末のD_{50}は後述するようにペースト状の接合用組成物に調整した後

、上述したような測定方法により測定した。第１銅粉末のＤ$_{50}$は０．１４μｍであり、第２銅粉末のＤ$_{50}$は２．２μｍであった。第１銅粉末及び第２銅粉末は何れも球状粉であった。

[0067] 第１溶媒としてターピネオール（Ｔｅｒｐｉｎｅｏｌ）を、第２溶媒としてネオデカン酸（Ｎｅｏｄｅｃａｎｏｉｃ　ａｃｉｄ；ヘキシオン社，バーサティック１０）を用いた。ネオデカン酸（バーサティック１０）は、１気圧、２０℃で液体の分子鎖且つ第三級飽和脂肪族モノカルボン酸であり、その炭素数は１０であった。

[0068] 銅粉９５質量部に第１溶媒（ターピネオール）２質量部と第２溶媒（ネオデカン酸）３質量部を加えた。得られた混合物をヘラで予備混錬した後、自転・公転真空ミキサー（株式会社シンキー、ＡＲＥ－５００）を用いてペースト化した。ペースト化の際は、撹拌モード（１０００ｒｐｍ×１分間）と脱泡モード（２０００ｒｐｍ×３０秒間）を１サイクルとした処理を２サイクル行った。次いで、得られたペーストを、３本ロールミルを用いて分散混合し、ペースト状の接合用組成物を調製した。

[0069] （２）接合構造の作製

第１の被接合体として銅製のリードフレーム（厚み２．０ｍｍ）のチップ搭載部中央に、ディスペンス印刷法で接合用組成物を塗布した。次いで、接合用組成物の中央部に第２の被接合体として３ｍｍ四方の正方形のＳｉＣ（厚み０．２ｍｍ、裏面に金メッキ処理）の裏面側を載置して積層体を得た。このときの接合用組成物の厚みは５０μｍであった。この状態下で、ギ酸雰囲気下１５０℃で９０分間にわたり焼成を行い、接合構造を作製した。

[0070] ［実施例２］

第１溶媒として、ターピネオールの代わりにジプロピレングリコール（Ｄｉｐｒｏｐｙｌｅｎｅ　ｇｌｙｃｏｌ）を用いた。それ以外は実施例１と同様の手順で接合用組成物と接合構造を作製した。

[0071] ［実施例３］

第１溶媒として、ターピネオールの代わりにオクチレングリコール（Ｏｃ

ｔｙｌｅｎｅ　ｇｌｙｃｏｌ）を用いた。それ以外は実施例１と同様の手順で接合用組成物と接合構造を作製した。

[0072] ［実施例４］

第１溶媒（ターピネオール）の添加量を３．５質量部に、第２溶媒（ネオデカン酸）の添加量を１．５質量部にそれぞれ変更した。それ以外は実施例１と同様の手順で接合用組成物と接合構造を作製した。

[0073] ［実施例５］

銅粉量を９３．５質量部に、第１溶媒（ターピネオール）の添加量を３．５質量部に、第２溶媒（ネオデカン酸）の添加量を３質量部にそれぞれ変更した。それ以外は実施例１と同様の手順で接合用組成物と接合構造を作製した。

[0074] ［実施例６］

第２溶媒として、ネオデカン酸の代わりにオクチル酸を用いた。それ以外は実施例１と同様の手順で接合用組成物と接合構造を作製した。

[0075] ［比較例１］

第１溶媒（ターピネオール）を加えなかった。また第２溶媒（ネオデカン酸）の添加量を５質量部に変更した。それ以外は実施例１と同様の手順で接合用組成物と接合構造を作製した。

[0076] ［比較例２］

第１溶媒として、ターピネオールの代わりにドデカンを用いた。それ以外は実施例１と同様の手順で接合用組成物と接合構造を作製した。

[0077] ［比較例３］

第１溶媒として、ターピネオールの代わりに１－ヘキサノールを用いた。それ以外は実施例１と同様の手順で接合用組成物と接合構造を作製した。

[0078] ［比較例４］

第１溶媒（ターピネオール）の添加量を４質量部に、第２溶媒（ネオデカン酸）の添加量を１質量部にそれぞれ変更した。それ以外は実施例１と同様の手順で接合用組成物と接合構造を作製した。

[0079] 実施例１～６及び比較例１～４で用いた第１溶媒、第２溶媒、及びこれらの混合溶媒の物性値（表面張力、沸点）、並びに組成物中の第１溶媒と第２溶媒の含有量（銅粉に対する質量比率、組成物中での質量割合）を下記表１に示す。

[0080] （３）評価

実施例１～６及び比較例１～４で得られた接合用組成物と接合構造について、各種特性の評価を以下の手順で行った。

[0081] ＜表面張力＞

第１溶媒及び第２溶媒のそれぞれの表面張力を、表面張力計（Ｋｒｕｓｓ社製、Ｋ２０　Ｅａｓｙ　Ｄｙｎｅ）を用いてＰｔプレート法で測定した。測定は２５℃の環境下で行った。また、第１溶媒と第２溶媒の混合溶媒の表面張力も同様の手法で行った。混合溶媒中の第１溶媒と第２溶媒のそれぞれの割合は、接合用組成物中での割合と同じにした。

[0082] ＜ペースト粘度＞

接合用組成物ペーストの粘度を測定した。粘度測定は、以下の条件で行ない、せん断速度１０s^{-1}のときの粘度値を得た。

[0083] －測定装置　：　レオメーターＭＡＲＳ　ＩＩＩ
（Ｔｈｅｒｍｏ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製）
－測定モード：　せん断速度依存性測定
－センサー　：　パラレル型（φ２０ｍｍ）
－測定温度　：　２５℃
－ギャップ　：　０．３００ｍｍ
－せん断速度：　０．０５～１２０．０１s^{-1}
－測定時間　：　２分

[0084] ＜ブリードアウト率＞

ブリードアウト試験用に銅製のリードフレームを１０ｍｍ四方のＡＭＢ基板に変えた以外は各実施例及び各比較例と同様にして積層体を作製した。ＡＭＢ基板として、厚み０．３２ｍｍの窒化ケイ素セラミックスと厚み０．２

ｍｍの銅板（無酸素銅Ｃ１０２０）との接合構造を、ベンゾトリアゾールを主成分とする防錆剤で防錆処理したものを用いた。また、ＡＭＢ基板の算術平均高さＳａは０．１３μｍであった。なお、算術平均高さＳａは白色干渉計（Ｚｙｇｏ社製ＺｅＧａｇｅ（登録商標）　Ｐｒｏ）を用いて、２ｍｍ四方の範囲にて計測した。

[0085] 光学顕微鏡を用いて、積層体上面から観察して、光学顕微鏡像を撮影した。次いで、得られた光学顕微鏡像（上面視野像）において、接合用組成物が塗布された領域（図１における接合用組成物領域４）の面積（接合用組成物面積）と溶媒が濡れ広がった領域（図１のブリードアウト領域８）の面積（ブリードアウト面積）を求め、その比（ブリードアウト面積／接合用組成物面積×１００）をブリードアウト率（％）として算出した。

[0086] ＜シェア強度＞

接合構造のシェア強度を、ボンドテスター（ＸＹＺＴＥＣ社，Ｃｏｎｄｏｒ　Ｓｉｇｍａ）を用いて測定した。なお、シェア強度は、破断荷重（単位：Ｎ）と接合面積（単位：mm^2）の比（破断荷重／接合面積）として算出した。

[0087] （４）評価結果

得られた評価結果を下記表１にまとめて示す。

[0088] 第１溶媒及び第２溶媒の表面張力及び含有量が本実施形態で規定される範囲を満足する実施例サンプル（実施例１～６）は、ブリードアウト率が２２．９％以下であり、且つ接合部位のシェア強度が２７ＭＰａ以上であった。特に実施例１、２及び６はブリードアウト率が１６．３％以下と小さく、シェア強度が５０ＭＰａ以上と大きかった。

[0089] これに対して、第１溶媒を含まない比較例サンプル（比較例１）はブリードアウト率が２４．２％と大きかった。また、第１溶媒を含むものの、その表面張力が小さい比較例サンプル（比較例２及び３）はブリードアウト率が２３．６％以上と比較的大きかった。さらに、第２溶媒量が過度に小さい比較例サンプル（比較例４）は、シェア強度が８ＭＰａと非常に小さかった。

[0090] 以上の結果より、本実施形態によれば、ブリードアウト抑制の効果があるとともに、シェア強度の高い接合部位を有する接合構造を得ることができる接合用組成物が提供されることが理解される。

[0091] [表1]

表１ 接合用組成物の配合組成及び特性

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
第１溶媒	種類	ﾀｰﾋﾟﾈｵｰﾙ	ｼﾞﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ	ｵｸﾀﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ	ﾀｰﾋﾟﾈｵｰﾙ	ﾀｰﾋﾟﾈｵｰﾙ	ﾀｰﾋﾟﾈｵｰﾙ	-	ﾄﾞﾃﾞｶﾝ	1-ﾍｷｻﾉｰﾙ	ﾀｰﾋﾟﾈｵｰﾙ
	表面張力 [mN/m]	32.3	34.5	30.8	32.3	32.3	32.3	-	25.6	26.4	32.3
	沸点 [°C]	214	232	244	214	214	214	-	216	157	214
	含有量A[注1] [mass%]	2.1	2.1	2.1	3.7	3.8	2.1	-	2.1	2.1	4.2
	含有量B[注2] [mass%]	2	2	2	3.5	3.5	2	-	2	2	4
第２溶媒	種類	ﾈｵﾃﾞｶﾝ酸	ﾈｵﾃﾞｶﾝ酸	ﾈｵﾃﾞｶﾝ酸	ﾈｵﾃﾞｶﾝ酸	ﾈｵﾃﾞｶﾝ酸	ｵｸﾀﾙ酸	ﾈｵﾃﾞｶﾝ酸	ﾈｵﾃﾞｶﾝ酸	ﾈｵﾃﾞｶﾝ酸	ﾈｵﾃﾞｶﾝ酸
	表面張力 [mN/m]	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	27.7	28.5	28.5	28.5	28.5
	沸点 [°C]	275	275	275	275	275	228	275	275	275	275
	含有量A[注1] [mass%]	3.2	3.2	3.2	1.6	3.2	3.2	5.3	3.2	3.2	1.1
	含有量B[注2] [mass%]	3	3	3	1.5	3	3	5	3	3	1
混合溶媒	表面張力 [mN/m]	29.4	29.2	29.2	30.8	30	29.2	28.5	26.6	27.1	31.3
接合用組成物	銅粉含有量 [mass%]	95	95	95	95	93.5	95	95	95	95	95
	ペースト粘度 [Pa·s] (10/s)	229	485	375	215	115	221	274	86	141	248
	ブリードアウト率[注3] [%]	16.2	8.9	19.2	11.5	22.9	16.3	24.2	44.3	23.6	10.1
	シェア強度 [MPa]	68	50	66	27	62	69	65	45	60	8

注１）含有量Aは、銅粉に対する溶媒の量（質量）である。
注２）含有量Bは、接合用組成物中の溶媒の量（質量）である。
注３）ブリードアウト率は、ブリードアウト面積／ペースト面積×100で求められる値である。

符号の説明

[0092] 2 被接合体

4 接合用組成物（接合用組成物領域）

６　　半導体素子

８　　ブリードアウト（ブリードアウト領域）

請求の範囲

[請求項1] 銅粉と溶媒とを含む接合用組成物であって、

前記溶媒は、沸点が１５０℃以上３００℃以下であり且つ表面張力が３０ｍＮ／ｍ以上である第１溶媒と、表面張力が３０ｍＮ／ｍ未満である第２溶媒と、を含み、

前記第１溶媒の含有量は前記銅粉に対して０．１質量％以上２０質量％以下であり、

前記第２溶媒の含有量は前記銅粉に対して１．５質量％以上２０質量％以下である、接合用組成物。

[請求項2] 前記第１溶媒の表面張力は３０ｍＮ／ｍ以上６５ｍＮ／ｍ以下であり、且つ前記第２溶媒の表面張力は２０ｍＮ／ｍ以上３０ｍＮ／ｍ未満である、請求項１に記載の接合用組成物。

[請求項3] 前記第１溶媒は、アルコール系溶媒、グリコール系溶媒、ケトン系溶媒、及びエステル系溶媒からなる群から選ばれる１種以上である、請求項１又は２に記載の接合用組成物。

[請求項4] 前記第２溶媒は液体カルボン酸である、請求項１又は２に記載の接合用組成物。

[請求項5] 前記接合用組成物における前記銅粉の含有量は８０質量％以上９６質量％以下である、請求項１又は２に記載の接合用組成物。

[請求項6] 前記接合用組成物のペースト粘度は１０Ｐａ・ｓ以上８００Ｐａ・ｓ以下である、請求項１又は２に記載の接合用組成物。

[請求項7] 第１の被接合体と、第２の被接合体と、前記第１の被接合体と前記第２の被接合体とを接合する請求項１又は２に記載の接合用組成物の焼結体と、を備える、接合構造。