

明 細 書

発明の名称：

酸化銀粒子、酸化銀粉末、接合用組成物、酸化銀ペースト、該接合用組成物若しくは該酸化銀ペーストを用いた半導体デバイスの製造方法、酸化銀粒子若しくは酸化銀粉末の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、酸化銀ペースト、該酸化銀ペーストを用いた半導体デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、自動車や、送電システム、鉄道、太陽電池、家電等の電力制御や、モーター制御においては、パワー半導体デバイスが用いられている。これまで、Siを用いたSi系半導体デバイスが主流であったが、より大電流化、大電圧化が求められており、SiCやGaN等を用いたパワー半導体デバイスが検討されている。

[0003] パワー半導体デバイスの動作温度は200℃以上になるとされており、現在の主流であるSi系半導体デバイスの動作温度よりも高い。そのため、従来より用いられているはんだ合金やエポキシ系導電性接着剤等の接合材料が動作温度に耐えられないという問題がある。

[0004] 近年、200℃以上の高温への耐久性があり、電気抵抗が低く、放熱特性が高い接合材料として、銀や酸化銀等の銀系の接合材料を用いることが検討されている。

パワーモジュールにおける半導体素子と回路層とを接合する材料として、特許文献1では、酸化銀粒子が採用され、半導体素子への接合温度を低く抑えることができ、半導体素子の熱負荷を低減できることが開示されている。また、特許文献1では、酸化銀粒子として、 $0.1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ の酸化銀粒子が開示され、その実施例ではミクロンサイズの酸化銀粒子が検証されている。通常、このような微細な酸化銀粒子は、銀塩溶液からの析出により得ら

れる、一般に球状や略球状等の比較的等方的な形状の酸化銀粒子である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2014-96545号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記で検討されてきた、球状の形態の酸化銀粒子からなる接合材料では、例えば、250℃程度の比較的低温での接合において、不十分な接合強度が生じる場合があり、実用化のためには改善が必要となることがわかった。本開示は、低温での接合においても、良好な接合強度が得られる酸化銀ペースト等の接合材料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、酸化銀粒子のナノサイズ化に注目し、更に、酸化銀粒子の形状をフレーク状とすることにより、熱収縮によるクラックや剥離の発生を生ずることなく、良好な接合強度を提供できる接合材料を見出した。

[0008] 即ち、本開示の1つは、厚みがナノサイズのフレーク状酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末に関するものである。

本開示は以下のとおりである。

[0009] 本開示(1-1)は、フレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末であって、

前記フレーク形状を有する酸化銀粒子の平均厚みが、1～100nmであり、D50が、100～350nmであることを特徴とするフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末に関する。

[0010] 本開示(1-2)は、前記フレーク形状を有する酸化銀粒子の平均長径が、300～1000nmである、本開示(1-1)に記載のフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末に関する。

[0011] 本開示(1-3)は、前記フレーク形状を有する酸化銀粒子のX線回折スペ

クトルにおいて、(111)面に由来する回折ピークの半値幅が、0.80以上である、本開示(1-1)又は(1-2)に記載のフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末に関する。

[0012] 本開示(1-4)は、前記フレーク形状を有する酸化銀粒子の少なくとも一部の粒子の表面が、主鎖及び／又は側鎖にグリコールエーテル系骨格を有する化合物を有する、本開示(1-1)～(1-3)のいずれか1項に記載のフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末に関する。

[0013] 本開示(1-5)は、本開示(1-1)～(1-4)のいずれか1項に記載のフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末と、分散剤と、分散媒体と、を有することを特徴とする接合用組成物に関する。

[0014] 本開示(1-6)は、前記分散剤が、主鎖及び／又は側鎖にグリコールエーテル系骨格を有する化合物である、本開示(1-5)に記載の接合用組成物に関する。

[0015] 本開示(1-7)は、前記分散媒体が、エチレン系又はプロピレン系のグリコールエーテルの骨格を有する化合物である、本開示(1-5)又は(1-6)に記載の接合用組成物に関する。

[0016] 本開示(1-8)は、本開示(1-1)～(1-4)のいずれか1項に記載のフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末の製造方法であって、酸化銀粒子を、ビーズミル粉砕することを特徴とする、フレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末の製造方法に関する。

[0017] 本開示(1-9)は、前記ビーズミル粉砕が、以下の工程、前記酸化銀粒子と、前記分散剤と、前記分散媒体とをビーズミル粉砕用の装置へ供給する工程、及び前記装置内でビーズミル粉砕を行い、フレーク形状を有する酸化銀粒子を含有するスラリーを得る工程、

を有する、本開示（１－８）に記載のフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末の製造方法に関する。

[0018] 本開示（１－１０）は、前記分散剤が、主鎖及び／又は側鎖にグリコールエーテル系骨格を有する化合物である、本開示（１－８）又は（１－９）に記載のフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末の製造方法に関する。

[0019] 本開示（１－１１）は、半導体デバイスの製造方法であって、

（１）半導体基板上に、本開示（１－５）～（１－７）のいずれか１項に記載の接合用組成物を塗布して前記接合用組成物の層を形成する工程、

（２）前記接合用組成物の層の上に、半導体チップを載せて積層体とする工程、

（３）得られた積層体を、０～３０ＭＰaで加圧しながら、３００℃以下で加熱して、一体化させる工程、

を含むことを特徴とする、半導体デバイスの製造方法に関する。

[0020] 本開示（１－１２）は、前記工程（１）と、工程（２）との間に、前記接合用組成物の層を乾燥させる工程を更に含む、本開示（１－１１）に記載の半導体デバイスの製造方法に関する。

[0021] 本開示（１－１３）は、前記半導体チップが、ＳｉＣ半導体チップである、本開示（１－１１）又は（１－１２）に記載の半導体デバイスの製造方法に関する。

[0022] 本開示（２－１）は、フレーク形状を有する酸化銀粒子と、

分散剤と、

分散媒体と、

を含み、

前記酸化銀粒子は、平均厚みが１～１００ｎｍであり、Ｄ５０が１００～３５０ｎｍである、

酸化銀ペーストに関する。

[0023] 本開示（２－２）は、更にプロトン系添加剤を含む、本開示（２－１）に記

載の酸化銀ペーストに関する。

- [0024] 本開示（２－３）は、前記分散剤が、主鎖及び／又は側鎖にグリコールエーテル系骨格を有する化合物である、本開示（２－１）又は（２－２）に記載の酸化銀ペーストに関する。
- [0025] 本開示（２－４）は、前記分散媒体が、エチレン系又はプロピレン系のグリコールエーテルの骨格を有する化合物である、本開示（２－１）～（２－３）のいずれか１項に記載の酸化銀ペーストに関する。
- [0026] 本開示（２－５）は、前記酸化銀粒子の平均長径が３００～１０００nmである、本開示（２－１）～（２－４）のいずれか１項に記載の酸化銀ペーストに関する。
- [0027] 本開示（２－６）は、前記酸化銀粒子のX線回折スペクトルにおいて、（１１１）面に由来する回折ピークの半値幅が０．８０以上である、本開示（２－１）～（２－５）のいずれか１項に記載の酸化銀ペーストに関する。
- [0028] 本開示（２－７）は、前記分散剤の含有量が、酸化銀ペースト全体の質量に対して、１２質量％以下である、本開示（２－１）～（２－６）のいずれか１項に記載の酸化銀ペーストに関する。
- [0029] 本開示（２－８）は、前記プロトン系添加剤の含有量が、酸化銀ペースト全体の質量に対して、０．５～１０質量％である、本開示（２－２）に記載の酸化銀ペーストに関する。
- [0030] 本開示（２－９）は、接合用途に用いられる、本開示（２－１）～（２－８）のいずれか１項に記載の酸化銀ペーストに関する。
- [0031] 本開示（２－１０）は、半導体デバイスの製造方法であって、
- （１）第１の基板上に、本開示（２－１）～（２－９）のいずれか１項に記載の酸化銀ペーストを塗布して前記酸化銀ペーストの層を形成する工程、
 - （２）前記酸化銀ペーストの層の上に、第２の基板を載せて積層体とする工程、
 - （３）得られた積層体を、０～３０MPaで加圧しながら、３００℃以下で加熱して、一体化させる工程、

を含む、半導体デバイスの製造方法に関する。

[0032] 本開示（２－１１）は、前記工程（１）と、前記工程（２）との間に、前記酸化銀ペーストの層を乾燥させる工程を更に含む、本開示（２－１０）に記載の半導体デバイスの製造方法に関する。

[0033] 本開示（２－１２）は、前記第２の基板が、半導体チップである、本開示（２－１０）又は（２－１１）に記載の半導体デバイスの製造方法に関する。

発明の効果

[0034] 本開示により、低温での接合においても、良好な接合強度が得られる酸化銀ペースト等の接合材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]本開示のフレーク形状を有する酸化銀粒子を含有する、組成物としてのペーストによるパワー半導体の接合方法を示す図である。

[図2]フレーク形状を有する酸化銀粒子の（a）平均長径及び（b）平均厚みの測定時に用いた電子顕微鏡写真である。

[図3]比較例２～５で用いた原料酸化銀粒子（分散処理前）の図面代用写真である。

[図4]（a）実施例３、（b）比較例６の接合層の断面を示す図面代用写真である。

[図5]実施例３の接合層の断面を示す図面代用写真である。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、本開示について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本開示の実施形態の一例であり、これらの具体的内容に限定はされない。その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0037] 本明細書において、数値範囲の説明における「X～Y」との表記は、特に断らない限り、X以上Y以下のことを表す。例えば、「１～５質量％」とは「１質量％以上５質量％以下」を意味する。

[0038] 本開示の酸化銀ペーストは、
フレーク形状を有する酸化銀粒子と、

分散剤と、
分散媒体と、
を含み、
前記酸化銀粒子は、平均厚みが1～100nmであり、D50が100～350nmである、
酸化銀ペーストである。これにより、低温（例えば、250℃）での接合においても、良好な接合強度が得られる。

[0039] 以下、本開示について、詳述する。

（フレーク形状を有する酸化銀粒子、酸化銀粉末）

本開示において、酸化銀粉末を構成するフレーク形状を有する酸化銀粒子は、個別のフレーク形状を有する酸化銀粒子を意味するのではなく、集合体としてのフレーク形状を有する酸化銀粒子又はフレーク形状を有する酸化銀粒子群を意味する。

本開示の酸化銀粉末は、フレーク形状を有する酸化銀粒子を含み、そのフレーク形状を有する酸化銀粒子の厚みの平均値（平均厚み）は、1～100nmであり、D50は、100～350nmであることを特徴とする。なお、「フレーク形状を有する酸化銀粒子」とは、フレーク形状を有し、かつ上記範囲内の厚みの平均値及びD50を示す酸化銀粒子を指すものとする。

本発明者らの検討により、酸化銀粒子を従来から用いられている球形でなく、上記のフレーク形状を有する酸化銀粒子とすることで、低温でも良好な接合強度が得られることがわかった。

[0040] また、本開示の1つの側面において、本発明者らの検討により、フレーク形状を有する酸化銀粒子は粒子径が小さくなるほど250℃以下の低温域で還元されやすくなるが、一方で加熱時の収縮が大きくなりクラックや剥離等が発生しやすくなることもわかった。更に、上記の収縮は、酸化銀の還元による酸素の脱離にも由来すると考えられ、銀粒子を用いた時より酸化銀粒子を用いた時の方が生じやすい傾向にあることがわかった。また一方で、粒子径が大きくなるに伴ってクラックや剥離等は生じ難くなるが、上記の低温域で

の還元が難しくなりやすい。本開示の1つの側面は酸化銀粒子の形状をフレーク形状とすることにより、還元のし易さとクラックや剥離発生の抑制を両立させたものである。

[0041] また、本開示の酸化銀粉末は、各種性能に悪影響を与えない範囲であれば、フレーク形状でない酸化銀粒子を含んでいてもよいものとする。そのような酸化銀粒子の含有量は特に限定されるものではないが、酸化銀粉末を100とした場合、例えば30質量%以下としてもよい。

[0042] 上記の「フレーク形状」とは、非球形であり、少なくとも上面と下面と厚みとを有し、上面と下面が実質的に平たい形態の構造を意味する。このとき、上面と下面は部分的に凹凸があっても、変形が見られてもよく、全体として見た場合に、平板状または厚みの薄い（長さに対して厚みが小さい）直方体であればよい。また、薄片状や鱗片状等の扁平な板のような形状（片状：JIS Z2500：2000に記載されている「板のような形状」）であることを指すものとしてもよい。

より具体的には、後述する平均厚みの測定において説明する方法に従って、酸化銀粒子の断面方向から観察できるサンプルを用意し、該サンプルを走査電子顕微鏡により観察を行い、ある粒子の中央部分の上面と下面の距離を粒子の厚みとし、その粒子の厚み方向と交差する辺の長さが上記厚みよりも大きい場合、その粒子はフレーク形状を有すると判断してよい。

[0043] 前記フレーク形状を有する酸化銀粒子の平均厚みは、1～100nmとすることにより、250℃以下での還元（特に接合時）のし易さを良好なものとし、接合強度を30MPa以上とすることを可能とする。また、5～90nmであることが好ましく、より好ましくは10～50nm、更に好ましくは15～40nmとしてもよい。

[0044] 前記フレーク形状を有する酸化銀粒子のD50は、個々の粒子を球と見立てた時のメディアン径（中央値）を示す値である。前記D50を100～350nmとすることにより、良好な接合強度を得ることが可能となる。また、前記酸化銀粒子は、粒径が小さくなるに伴って熱収縮に由来して接合部にク

ラックや剥離が発生しやすくなる傾向にあることがわかった。一方、前記D50を100～350nmとすることにより、接合部におけるクラックや剥離の発生の抑制と良好な接合強度を両立することが可能となる。接合部におけるクラックや剥離の発生をより抑制しやすくする観点から、180～350nmであることが好適であるとしてもよく、更に好ましくは200～320nmとしてもよい。ここで、熱収縮によるクラックや剥離は、酸化銀の還元時、後述する酸化銀ペースト（以下においては、単にペーストとも記載する）の乾燥時、焼結時、接合時等、加熱を伴うプロセスの各工程で生じ得る。特にD50が200nm以上である時、酸化銀の還元時やペーストの乾燥時に発生するクラックや剥離の抑制を助ける成分（後述する可塑剤等）を含まなくとも、上記のクラックや剥離の発生を抑制しやすくなるため好適である。

[0045] 別の観点からは、フレーク形状を有する酸化銀粒子の長径の平均値（平均長径）は、例えば、300～1000nmであるとしてもよく、好ましくは300～900nm、より好ましくは300～700nm、さらに好ましくは400～700nmとしてもよい。上記の範囲内であると、接合部におけるクラック発生や剥離発生の抑制の観点から好適である。

また、更に別の観点からは、フレーク形状を有する酸化銀粒子の長径の平均値（平均長径）は、例えば、300～1000nmであることが好適であり、更に、400～900nmであることが、接合部におけるクラック発生や剥離発生の抑制の観点から好適である。

[0046] 別の観点からは、フレーク形状を有する酸化銀粒子のX線回折スペクトルにおいて、酸化銀の（111）面に由来する回折ピークの半値幅が、0.80以上であることが好適であり、更に0.85以上であることが好ましいとしてもよい。上限値は特に限定されるものではないが、例えば1.20以下、好ましくは1.12以下としてもよい。また、前記の酸化銀の（111）面はメインピークを32°～33°に有する。

前記半値幅が上記の範囲内である時、D50が同程度の球状の酸化銀粒子と

比較すると、接合強度が向上しやすくなる傾向にあり、好適である。これは、半値幅が0.80以上の場合、酸化銀の結晶性が低く、結晶を構成するAg-Oの結合力が低下すると考えられることから、より低温において還元が生じやすくなると推測される。酸化銀の結晶性の低下は、後述する粉碎処理に起因するものと推測される。原料酸化銀粒子を粉碎していくと、ある程度の大きさまでは小さくなるものの、限界まで微小化した後は破壊できなくなり塑性変形してフレーク形状になるものと推測され、この塑性変形により、結晶性が低下するものと推測される。

[0047] また、平均厚み（t）に対する平均長径（l）のアスペクト比（ l/t ）は、通常、8～20、好ましくは、14～18であることが、接合部におけるクラック発生や剥離発生の抑制の観点から好適である。当該アスペクト比は、フレーク形状を有する酸化銀粒子の平均厚みと平均長径から算出される値を用いてもよい。

[0048] また、前記酸化銀粉末に含まれる少なくとも一部のフレーク形状を有する酸化銀粒子の表面が、主鎖及び／又は側鎖にグリコールエーテル系骨格を有する化合物を有すると、低温で還元しやすくなるため好適である。当該化合物は、後述する組成物の分散剤と同様の化合物である。また、表面に有するとは、フレーク形状を有する酸化銀粒子の表面に、化学的結合や物理吸着等によって付着している状態を指す。また、酸化銀粉末を構成する全てのフレーク形状を有する酸化銀粒子に付着した状態であることがより好ましい。

なお、粒子の形状の確認や、D50、平均厚み、平均長径、及びXRDの半値幅は、それぞれ、下記で詳述する測定方法により、確認又は測定することができる。

[0049] （フレーク形状を有する酸化銀粒子の製造方法）

本開示のフレーク形状を有する酸化銀粒子は、例えば、市販の酸化銀粒子（形状は、一般に球形や略球形であり、粒子サイズは1～20 μ m程度）を原料として、ビーズミル装置による粉碎処理により得ることができる。通常、マイクロ粒子以下の粒子径を有する酸化銀粒子は、特開2005-1048

25号公報に開示されるように、銀塩溶液からの析出により得られる球状の粒子となっている。これに対して、本開示の酸化銀粒子は、ビーズミル装置による粉碎処理により形成されており、粒子はフレーク形状で得られる。

[0050] ビーズミル装置による粉碎処理においては、原料となる酸化銀粒子（原料酸化銀粒子）は、粒子の凝集を抑制する分散剤及び分散媒体とともに、ビーズミル装置内の粉碎室に導入され、攪拌機構（ローター）を高速回転（高周速）し、粉碎室内の粉碎用媒体であるビーズを原料酸化銀粒子に衝突させることにより、粉碎される。

[0051] 使用される分散剤としては、分散媒体中において原料である酸化銀粒子や粉碎中の酸化銀粒子、及び粉碎後のフレーク形状を有する酸化銀粒子を分散でき、原料酸化銀粒子の物性等に特に影響を与えない分散剤であれば、特に制限されることなく、各種の分散剤を使用することができる。また、通常、分散剤は少なくとも一部のフレーク形状を有する酸化銀粒子の表面に付着し、後述するように固形分を分離、乾燥した後も残留して、フレーク形状を有する酸化銀粒子が強い力で凝集するのを防ぐことが可能である。このような分散剤としては、例えば、ポリアクリレート系や、脂肪族系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリエーテル系などの市販の分散剤を使用することができる。分散剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、分散剤としては、後述の主鎖及び／又は側鎖にグリコールエーテル系の骨格を有する化合物も好適に使用することができる。

[0052] 分散媒体としては、ビーズで粉碎を行う際に原料酸化銀粒子に強いエネルギーを加えることから、酸化銀と反応（例えば還元反応等）しない媒体を使用する。更に、原料酸化銀粒子や粉碎中の酸化銀粒子、及び粉碎後のフレーク形状を有する酸化銀粒子を分散状態で保持できる媒体であれば、特に制限されることなく、各種の分散媒体を使用することができる。このような分散媒体としては、例えば、水などを使用することができる。分散媒体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0053] 使用される粉碎用媒体（ビーズ）としては、ビーズミル粉碎の分野において

従来より使用されているものであれば、特に制限されることなく、各種のビーズを使用することができる。このようなビーズとしては、例えば、ガラスや、ジルコニア、アルミナ、シリカ、スチールなどの材料から製造されたビーズが使用される。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。ビーズのサイズは、大きすぎても小さすぎても粉砕が不十分になりやすいことから、直径0.01～0.5 mmのビーズを用いるのが望ましい。上記の範囲内とすることにより、所望のサイズ及び形状のフレーク形状を有する酸化銀粒子を得ることができる。

[0054] また、企図するフレーク形状を有する酸化銀粒子の平均厚みや、D50値、及び平均長径は、ビーズミル装置による粉砕処理時間や、ローター周速、ビーズ充填率などを適宜調整することにより、調整することができる。処理時間は、所望するフレーク状酸化銀粉末のサイズにもよるが、例えば、100～500分程度としてもよく、処理時間が長くなるに従って粉砕が進み、D50の値が小さくなる傾向にある。また、ローター周速は、例えば、5～20 m/s程度が好適であり、ビーズ充填率は、例えば、70～95容量%程度が好適である。

当業者であれば、このような条件の下に、下記で説明するフレーク形状を有する酸化銀粒子の粒子形態を確認することにより、適宜条件を設定することができる。

また、所望するフレーク形状を有する酸化銀粒子のサイズによっては、ビーズ径や種類等の異なるビーズを用いて2回以上、徐々にサイズを小さくするように段階的に粉砕してもよい。また、ビーズミル装置や粉砕室内が過度に高温になることを防ぐ目的で、公知の冷却機構や温度調節機構が備えられていてもよい。

[0055] ビーズミル処理される原料酸化銀粒子の量は、十分に粉砕可能とするものであれば特に限定されるものではない。例えば、ビーズミル装置の粉砕室に供給される被処理材料を100としたとき、2～60質量%、好ましくは、5～40質量%としてもよい。また、分散媒体は、例えば、28～90質量%

、好ましくは、30～90質量%、より好ましくは、60～88質量%としてもよい。

また、分散剤は、原料酸化銀粒子やフレーク形状を有する酸化銀粒子を分散可能であれば特に限定されるものではないが、分散剤は、使用する原料酸化銀粒子に対して8～70質量%、好ましくは、10～70質量%、より好ましくは、15～60質量%としてもよい。

このようにしてフレーク形状を有する酸化銀粒子を含有するスラリー（以下、単に「スラリー」と記載することがある）が得られ、当該スラリーから固形分を分離、乾燥することによりフレーク形状を有する酸化銀粒子を含有する酸化銀粉末が得られる。また、次いで酸化銀ペーストの組成物（好ましくは接合用組成物）を調製する場合は、固形分を乾燥させる工程を経ることなく、スラリー中の液体を置換して、後述する酸化銀ペーストを得てもよい。

[0056] 上記の固形分を分離する方法としては、酸化銀粉末の各種性能を損なわない方法であれば特に限定されるものではないが、例えば公知の遠心分離法を用いて固形分と上澄液とに分離するのが簡便である。固形分を乾燥させる際は、酸化銀の還元が生じない方法であれば特に限定されるものではないが、例えば、上澄液を除去した後、固形分を常温で真空乾燥することで、固体の酸化銀粉末が得られる。なお、フレーク形状を有する酸化銀粒子の精製や余剰の分散剤を除去するために、新しい分散媒体に再度固形分を分散させ、同様の操作を繰り返してもよい。他の乾燥手法として、スプレードライ法などを適用することもできる。

[0057] （フレーク形状を有する酸化銀粒子を含む、ペーストなどの組成物（好ましくは接合用組成物））

組成物（例えば、本開示の酸化銀ペースト）は、上記のフレーク形状を有する酸化銀粒子、分散媒体、及び分散剤を含む。前記分散媒体及び前記分散剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

前述した通り、製造時に使用した分散剤がフレーク形状を有する酸化銀粒子の表面に付着し、固形分を分離、乾燥した後でも残留している。この分散剤

が後述するペーストの分散剤である時、ペースト用の分散媒体を加えるだけで組成物（例えば、酸化銀ペースト）を得ることが可能である。または、上記スラリーを乾燥させて得た上記酸化銀粉末に、ペースト用の分散媒体と、必要に応じてペースト用の分散剤とを混合し、攪拌するなどして、均一な分散体として、組成物（例えば、酸化銀ペースト）を得てもよい。

[0058] 上記スラリーから乾燥工程を経ることなく組成物（例えば、酸化銀ペースト）を調製する場合は、上記スラリーを遠心分離により固形分と上澄液とに分離し、上澄液を除去して得られた固形分に対して、再度分散媒体を加えて固形分を再分散させることによって、所望の組成物を得ることが好ましい。この時、製造時と異なる分散剤を用いる場合は、分散媒体と同時に所望の分散剤を加えて置換を行ってもよい。また、遠心分離、分散媒体や分散剤の置換、及び再分散等を複数回繰り返して所望の組成物を調製してもよい。上記の操作の後得られた固形分に所定量の分散媒体を加えて攪拌することにより、均一な分散液としてフレーク形状を有する酸化銀粒子を含む組成物（例えば、酸化銀ペースト）が調製される。また、この時必要に応じて更に分散剤を加えてもよい。以上により、均一な分散体として組成物（例えば、酸化銀ペースト）が得られるが、必要に応じてさらに組成物を攪拌してもよい。

[0059] 上記スラリーを乾燥させて酸化銀粉末を得た場合は、少なくとも当該酸化銀粉末と、ペースト用の分散媒体とを混合し、攪拌等を行うことによって、均一な分散体として組成物（例えば、酸化銀ペースト）を得ることが可能である。また、必要に応じて任意の分散剤や分散媒体等をさらに混合してもよい。

[0060] 攪拌は、公知のペーストや塗料用に用いられる分散機や混練装置等を用いて、更なる粉砕が生じない程度の条件で行えばよく、例えば、各種ミキサー、3本ロールミル、ペイントシェーカー等が挙げられる。

また、上記フレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末は公知の分級処理等によって、極度な大径品や極度な小径品を除去したものをを用いてもよい。

[0061] (ペーストの組成物(好ましくは接合用組成物))

本開示の好適な実施形態の一つであるペーストの組成物(好ましくは接合用組成物)について、以下記載する。なお、本開示は当該実施形態に限定されるものではない。

[0062] 上記のペーストは、フレーク形状を有する酸化銀粒子と、そのフレーク形状を有する酸化銀粒子を分散状態で保持する媒体である分散媒体としてのエチレン系又はプロピレン系のグリコールエーテル骨格を有する化合物と、そのフレーク形状を有する酸化銀粒子を分散するための分散剤としての主鎖及び／又は側鎖にグリコールエーテル系の骨格を有する化合物と、を含有することが好ましい。

上記組成物とすることによって、室温では還元反応を生じず、かつ100～150℃の温度範囲で酸化銀の還元を促進させるペーストとすることが可能である。また、室温(20～30℃)程度では還元反応が生じないことから、ポットライフが良好であり、ペースト調製後にすぐ使用せず、調製後ある程度(例えば、1ヵ月以上)保管した後に使用することが可能である。

[0063] 組成物に含まれるフレーク形状を有する酸化銀粒子の量は、塗布時に適した塗工性を有するのであれば特に限定する必要はないが、組成物全体の質量に基づいて、例えば、70～95質量%、好ましくは、75～85質量%が好適である。

[0064] 上記のペーストに用いられるペースト用の分散媒体としては、塗布に適した塗工性を有し、かつエチレン系又はプロピレン系のグリコールエーテル骨格を有する化合物であり、接合時の処理過程で揮発可能であればよい。例えば、ジエチレングリコールメチルエーテル(メチルカルビトール)、トリエチレングリコールメチルエーテル(メトキシトリグリコール)、ジエチレングリコールメチルエーテル(カルビトール)、トリエチレングリコールメチルエーテル(エトキシグリコール)、エチレングリコールプロピルエーテル(プロピルセロソルブ)、エチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルセロソルブ)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルカルビトール)

ル)、トリエチレングリコールn-ブチルエーテル(ブトキシトリグリコール)、エチレングリコールヘキシルエーテル(ヘキシルセロソルブ)、ジエチレングリコールヘキシルエーテル(ヘキシルカルビトール)、エチレングリコールn-ブチルエーテルアセテート(ブチルセロソルブアセテート)、ジエチレングリコールn-ブチルエーテルアセテート(ブチルカルビトールアセテート)、エチレングリコールフェニルエーテル(E P h)、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテルなどを好適に挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、ジエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましい。

[0065] 分散媒体は、組成物全体の質量に対して、例えば、8~30質量%、好ましくは、10~25質量%、より好ましくは、13~20質量%の量で使用してもよい。

ここで、2種以上の分散媒体を使用する場合は、上記量は、合計量を意味する。他の同様の記載についても同様である。

[0066] 上記のペーストに用いられる分散剤としては、主鎖及び/又は側鎖にグリコールエーテル系の骨格を有する化合物を好適に挙げることができ、フレーク形状を有する酸化銀粒子を分散媒体中において、分散状態で保持できるようにすることができるものであれば、特に限定されることなく、各種の分散剤が使用可能である。このような分散剤としては、例えば、主鎖にスチレンや、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アミノエチルメタクリレートなどの骨格を有し、側鎖に分子量100以上のグリコールエーテル系高分子を

有する高分子化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記の分散剤の分子量の上限は、例えば10000以下としてもよい。また、主鎖のマレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸のカルボキシル基は、アミン化合物により塩を形成し、酸価、アミン価を調整してもよい。上記のような高分子化合物としては、例えば、商品名として、BYK-190や、BYK-194N、BYK-2055（いずれもビツケミー製）などを好適に挙げることができる。

[0067] 分散剤は、組成物全体の質量に対して、例えば12質量%以下含むとしてもよい。好ましくは5質量%以下、より好ましくは、3.5質量%以下の量で使用してもよい。また、分散させることが可能であれば下限は特に限定されるものではないが、例えば、0.5質量%以上としてもよく、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上としてもよい。分散剤の含有量が、組成物全体の質量に対して、3.5質量%以下である場合、より良好な接合強度が得られる傾向がある。

[0068] 一般的に、酸化銀粉末の還元反応は、通常、下記のように進行する。

(1) 酸化銀の還元→(2) Agの焼結→(3) 粒成長（接合；Agの焼結と粒成長）

一般的に酸化銀は、大気中では200℃程度から分解が始まり、完全に金属銀に還元されるには300℃以上の加熱が必要とされている。

250℃以下の低温領域において還元剤が未配合の場合は、酸化銀の還元反応（(1)→(2)）が十分に進行せず、(3)の為の処理後に得られる接合層や焼結層内に未還元の酸化銀が残留するおそれがあった。未還元の酸化銀が残留すると、接合強度や熱伝導、導電性に悪影響が出る可能性がある。

一方で、還元剤を配合させた場合は、上記の低温領域でも酸化銀の還元反応（1）を十分に進行させることが可能だが、還元作用が強い系の場合は、常温で放置しても徐々に還元反応（1）が進行することが知られている。なお、この系に対して乾燥等の為に所定時間の加熱処理を行うと、上記の（1）→（2）→（3）の（3）の段階まで反応が進行し、還元反応の段階で反応

を止めることが難しいとされている。

[0069] 特許文献 1 に記載の発明では、ジエチレングリコール等の強い還元剤が使用され、十分な接合強度を示す接合層を得ている。ここで、上記のようなペーストを塗布した後の塗布層を加熱乾燥すると、(1) → (2) → (3) まで反応が進行してしまい、この後に接合したい半導体チップや基材を設置しても、所望の接合ができない可能性がある。よって、還元剤を含むペーストは加熱乾燥しないか、還元剤を揮発させない程度に分散媒体の除去を行う目的で不十分な乾燥状態で接合等を行わざるを得なかった。このようにして得られた接合層は、塗布層を乾燥させた場合と比べて、接合時に生じる分散媒体や還元剤の揮発により、接合層にボイド（空隙）が発生しやすい傾向にある。これにより、半導体デバイスの繰り返し使用時の安定性等に悪影響が出る可能性がある。また、ジエチレングリコール等の強い還元剤をペーストに含む場合、ペーストの保管時に還元が進行してしまい接合材として使用できなくなるといった問題もある。

[0070] 本開示の好適な実施形態の一つでは、ペースト中に還元剤を含まないことが好ましい。ペースト中に還元剤を含まないとは、ペースト中に意図して還元剤を加えていないことを指し、仮に混入したとしても 1 質量%以下、好ましくは 0.5 質量%以下である。

還元剤は、還元性を有する有機物とされており、本開示においては、多価アルコール、有機酸である。

多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 10-デカンジオールなどを挙げられる。

有機酸としては、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナンデカン酸などの飽和脂肪酸を挙げられる。

[0071] 一方、本開示では、厚みがナノサイズのスレーク形状を有する酸化銀であることから、上記で示した一般的な酸化銀の還元反応とは異なり、（１）酸化銀の還元→（２）ナノＡｇの析出→（３）ナノＡｇの焼結→（４）粒成長（接合；Ａｇの焼結と粒成長）といった過程を経ることが分かった。還元時のナノＡｇの析出により、２５０℃以下の低温領域においてもＡｇ粒子の焼結の進行により高い接合力が得られる。

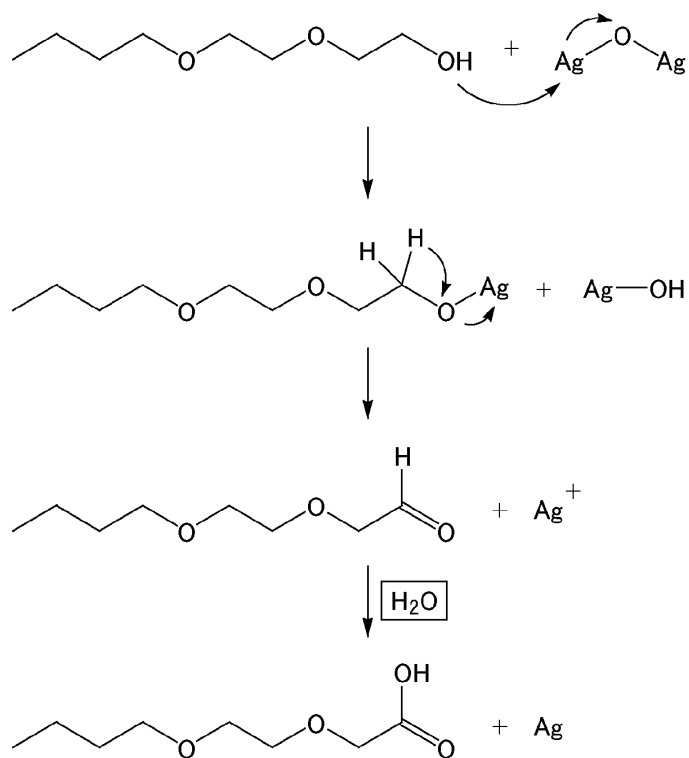
本開示の好適な実施形態の一つでは、酸化銀用の公知の還元剤の代わりとして、プロトン系添加剤を使用することが好ましい。プロトン系添加剤を使用することにより、酸化銀の還元反応が進行しやすくなるものの、還元剤を使用する場合に比べると、還元反応の進行が非常に遅いため、ペーストを加熱乾燥することが可能であり、乾燥後の塗布層を用いてチップ等と接合することが可能となる。これにより、接合層内に空隙を生じにくくすることができる。

[0072] 以上の通り、上記のペーストは、更にプロトン系添加剤を含むことが好ましい。これにより、還元剤が未配合であっても、酸化銀の還元反応がより進行しやすくなり、接合層内の未還元酸化銀を低減することができる。未還元の酸化銀が接合層内に多少存在していても接合強度には大きな影響はないものの、熱伝導や導電性に悪影響が出る可能性がある。更には、ペーストを加熱乾燥することが可能であるため、乾燥後の塗布層を用いてチップ等と接合することが可能となり、接合層内に空隙を生じにくくすることができる。

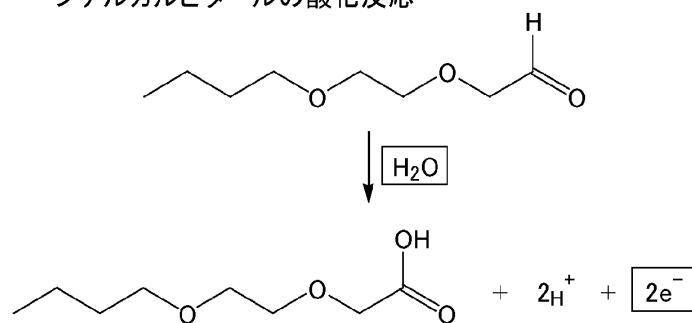
[0073] プロトン系添加剤を用いた場合の酸化銀の還元反応の一例を説明する。例えば、プロトン系添加剤として水を、分散媒体としてジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）を使用した場合の酸化銀の還元反応は、以下のように進行すると推測される。このように、水などのプロトン系添加剤が存在することにより、酸化銀の還元反応がより進行しやすくなると予想される。

[化1]

ブチルカルビトールと酸化銀の酸化還元反応



ブチルカルビタールの酸化反応



[0074] 上記の通り、本開示では、上記のペーストに用いられる分散媒体として、エチレン系又はプロピレン系のグリコールエーテル骨格を有する化合物が使用されることが好ましい。プロトン系添加剤と共に分散媒体（エチレン系又はプロピレン系のグリコールエーテル骨格を有する化合物）を用いることによ

り、反応過程でグリコールエーテルから生成したアルデヒドが酸化され電子を放出することにより、より適度な速度で酸化銀の還元反応が進行する傾向がある。

- [0075] プロトン系添加剤としては、プロトンを放出できるものであれば、特に限定されることなく、各種のプロトン系添加剤が使用可能である。このようなプロトン系添加剤としては、例えば、水、メタノールやエタノールなどの一価アルコール類、過酸化水素水等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、水が好ましい。

プロトン系添加剤は、組成物全体の質量に対して、例えば、0.5～10質量%、好ましくは、1～7質量%、より好ましくは、3～6質量%の量で使用してもよい。

- [0076] 例えば、フレーク形状を有する酸化銀粒子を製造する際の分散媒体として水を使用して、ビーズミル処理により得られたフレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーを遠心分離により、固形分と上澄液とに分離し、上澄液を除去し、得られた固形分に対して、再度、分散媒体として水を含む媒体を加えて、固形分を分散させることによって、組成物を得る場合にはプロトン系添加剤である水が組成物に含まれる。更には、上記の酸化銀粒子を製造する際の分散媒体として水を使用して、ビーズミル処理により得られたフレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーを遠心分離により、固形分と上澄液とに分離し、上澄液を除去し、得られた固形分に対して、再度、製造時と異なる分散媒体を加えて、分散媒体の置換を行って、製造時と異なる分散媒体に固形分を分散させることによって、組成物を得る場合にも、元のスラリー中の分散媒体の完全置換は困難であるため、プロトン系添加剤である水が組成物に含まれる。

一方、上記スラリーを乾燥させて得た酸化銀粉末に、分散媒体と、分散剤とを混合し、攪拌するなどして、均一な分散体として、組成物を得る場合は、元のスラリー中の分散媒体は除去されているため、ペースト用の分散媒体や分散剤中に含まれていない場合は、所定量のプロトン系添加剤を添加するこ

とが好ましい。

[0077] 上記の組成物は、組成物の各種性能を損なわない範囲であれば、他の任意成分を有していても良い。例えば、公知の可塑剤（ポリエチレングリコール（PEG）、フタル酸ジブチル、ブチルベンジルフタレート等）を用いることで、D50が200nm未満のフレーク形状を有する酸化銀粒子において、酸化銀の還元時やペースト乾燥時に発生するクラックや剥離の発生をより低減しやすくすることが可能である。

上記の他にも、組成物の各種性能を損なわない範囲であれば、各種フィラーや公知の還元剤等を含有していてもよい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0078] 組成物全体の質量に対して、フレーク形状を有する酸化銀粒子、分散剤、及び分散媒体の合計量は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上である。これにより、低温での接合においても、より良好な接合強度が得られる傾向がある。

組成物全体の質量に対して、フレーク形状を有する酸化銀粒子、分散剤、分散媒体、及びプロトン系添加剤の合計量は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上である。これにより、低温での接合においても、より良好な接合強度が得られると共に、酸化銀の還元反応がより進行しやすくなる傾向がある。

[0079] 上記の組成物は、低温での接合においても、良好な接合強度が得られるため、接合用途に好適に用いられる。すなわち、上記の組成物は、接合用組成物であることが好ましい。

[0080] （酸化銀ペーストを用いた接合方法、半導体デバイスの製造方法）

このようにして得られた組成物（好ましくは接合用組成物）は、図1で示されるように、基板1上に塗布された後、加熱により乾燥されて、接合用層3を形成し、その接合用層3の上に、半導体チップ2が載置され、次いで、基板1と、半導体チップ2とを、所定の温度において、接合用層3を挟持した状態で、大気圧下又は加圧下で処理することによって、被接合体間の接合を

行うことが可能である。

本開示では、第1の基板上に組成物を塗布した後、第2の基板として半導体チップ等を載せる前に、その組成物の層を乾燥することが好ましい。これにより、接合層内の空隙（ボイド）を低減することが可能である。また、良好な接合が可能である場合に限り、組成物を塗布した後、その組成物の層を乾燥することなく、そのまま、基板1と、半導体チップ2とで挟持された状態で、加熱及び加圧を行ってもよい。また、以下は図1を用いて説明を行うが、半導体チップ2の代わりに第2の基板として他の任意の基板や、半導体チップ2が接合された基板等を用いても良い。同様に、半導体基板である基板1の代わりに第1の基板として他の任意の基板や、半導体チップ2が接合された基板等を用いても良い。

[0081] 組成物は、基板1に、各種の印刷方法で塗装又は塗工することができる。このような印刷方法としては、例えば、スクリーン印刷や、ディスペンス塗布、アプリケーション塗工などを好適に挙げることができる。

組成物の使用量は、乾燥後の厚みとして、例えば、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ となるような量で使用する事が好ましい。

[0082] 組成物の乾燥は、フレーク形状を有する酸化銀粒子が還元される温度であり、かつ接合が完了する温度以下であればよく、例えば、 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度で行われるとしてもよい。また、前述したプロトン系添加剤を有するペーストの場合は、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲内で急激な発熱が一時的に生じ還元反応が促進される。その発熱によって分散媒体の揮発が生じることから、乾燥温度を還元反応が生じる温度としてもよい。具体的には、例えば、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ とするのが好ましく、また、 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ としてもよい。

乾燥時間は、採用される乾燥温度との関係で変動するが、一般に、10分～1時間であり、20分～40分の範囲としてもよい。

組成物の層の乾燥によって接合用層3が形成されると、当該接合用層3においては、少なくとも一部の酸化銀は銀に還元され、大部分の分散媒体は除去

されている。また、接合が完了するまでに還元可能な程度であれば、未還元の酸化銀が一部残留していたり、接合が完了するまでに除去可能であれば、分散媒体が一部残留していてもよい。

また、上記の接合用層3にクラックや剥離が生じると、接合後の接合層内にクラック由来の空隙や剥離由来の未接合部分等が残留する傾向にあることがわかった。これは、半導体デバイス製造時の接合温度が低温や低加圧であることに依拠すると考えられる。よって、接合層にクラックや剥離を生じさせない目的で、上記の接合用層3のクラックや剥離発生を抑制することが好ましい。

[0083] 基板としては、半導体デバイスやパワーモジュールを作製する際に、従来より使用されている各種の基板を使用することができる。そのような基板としては、例えば、銅基板や、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミニウム基板、セラミック基板、その他各種放熱基板などを好適に挙げることができる。

また、半導体チップとしては、従来より採用される各種の半導体チップを使用することができる。このような半導体チップとしては、例えば、Si半導体チップや、SiC半導体チップ、GaN半導体チップ、Ga₂O₃半導体チップなどのパワー半導体に使用される半導体チップを好適に挙げることができる。なかでも、SiC半導体チップが好ましい。

[0084] 接合圧力としては、パワー半導体デバイスの製造において要求される範囲の接合圧力を適宜採用することができる。特に、本開示の酸化銀粉末は、接合性に優れているので、より低圧、低温下において、良好な接合強度を提供することができる。

接合圧力としては、例えば、0～30 MPaや0～10 MPaが採用され、特に、0～5 MPa程度であることが好適であり、より好ましくは0.5～5 MPaとしてもよい。

[0085] また、接合温度は、パワー半導体デバイスの製造において要求される範囲の接合温度を適宜採用することができる。接合温度としては、例えば、300℃以下、好ましくは250℃以下、より好ましくは230℃以下、更に好ま

しくは210℃以下であるとしてもよい。本開示においては、230℃近い低温領域においても、優れた接合強度が得られる。下限は銀を焼結可能な温度であれば特に限定されるものではないが、例えば乾燥時の温度超としてもよく、好ましくは160℃以上、より好ましくは180℃以上としてもよい。

[0086] 得られた接合層は、酸化銀が還元されることによって形成された金属銀によって構成されている。本開示の組成物（好ましくは接合用組成物）を用いることによって、接合強度を30MPa以上とすることが可能である。また、本開示の酸化銀粉末を用いることで、接合層内に局所的なボイドの発生を抑制可能であることがわかった。

[0087] （各種特性の測定方法について）

（1）平均長径の測定

上記で調製された組成物を、ブチルカルビトールで1000倍に希釈し、得られた希釈液の1mlをスピコート法（回転数2000rpm）にて平滑なガラス基板（20×20mm）上に塗布し、常温で真空乾燥を行って、フレーク形状を有する酸化銀粒子の堆積物を得る。ここでフレーク形状を有する酸化銀粒子は、ガラス基板などに塗布した場合、その形状によりフレーク形状の平面部分が上下に配向した状態で堆積する。

次に、走査電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ製SU-8220）を使用して、上記堆積物を上から観察し、ランダムに20個の粒子の長径を測定し、得られた値からその平均値を算出し、フレーク形状を有する酸化銀粒子の平均長径とする。ここで、粒子を上から観察した際の最も長い対角線を粒子の長径とする。

（2）平均厚みの測定

上記で調製された組成物の1mlを、平滑なガラス基板（20×20mm）上にスクリーン印刷にて塗布し、常温で真空乾燥を行い、フレーク形状を有する酸化銀粒子の堆積物を得る。次に、形成された堆積物を含む位置でガラス基板を切断し、フレーク形状を有する酸化銀粒子の断面方向から観察でき

るサンプルとする。次に、走査電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ製SU-8220）を使用して、上記断面の堆積物からランダムに20個の粒子の厚みを測定し、得られた値からその平均値を算出し、フレーク形状を有する酸化銀粒子の平均厚みとする。ここで、各粒子の中央部分の上面と下面の距離を粒子の厚みとする。

[0088] （3）D50の測定

D50値は、個々の粒子を球と見立てた時（動的光散乱法における散乱強度基準）のメディアン径（中央値）を意味し、フレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末全体の内、半分の粒子がこの値より上に存在し、残りの半分の粒子が、この値より、下に位置する統計学上の値である。

D50値は、上記で調製された組成物を、ブチルカルビトールで1000倍に希釈し、得られた希釈液を、動的光散乱測定器（マルバーン・パナリティカル製ゼータサイザーナノZS）を使用して測定する。

[0089] （4）粉末X線回折（XRD）測定

上記で調製されたスラリーを、遠心分離（遠心力20000×g）にかけ、固形分と、上澄液とに分離し、上澄液を除去した後、得られた固形分を常温で真空乾燥し、本開示の酸化銀粉末の乾燥粉末を得る。

この乾燥粉末について、粉末XRD測定装置（リガク製MINIFLEX600）を使用して回折ピークを測定し、得られた回折ピークからフレーク形状を有する酸化銀粒子の（111）面のメインピーク（32°）のデータを擬フォークト関数によりフィッティングし、半値幅を算出する。

[0090] （5）接合体の断面観察

接合体を2液硬化型のエポキシ樹脂で包埋し、硬化後に切断し、その切断面を、光学研磨して接合断面観察用のサンプルを作製する。次に加工したサンプルを走査電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ製SU-8220）にて断面観察を実施する。接合層のクラック発生の評価については、×、△及び○で評価し、×は、重大なクラック発生が観察された場合、△は、重大とまで

は言えないが、接合強度の低下や、接合安定性に影響する可能性がある場合、そして、○は、クラック発生がない場合として、評価した。

[0091] (6) 分散剤の確認

上記で調製されたスラリーを、遠心分離（遠心力 $20000 \times g$ ）にかけ、固形分と、上澄液とに分離し、上澄液を除去した後、固形分を常温で真空乾燥し、フレーク形状を有する酸化銀粒子を含有する酸化銀粉末の乾燥粉末を得る。この乾燥粉末について、示差熱重量・示差熱分析計（TG-DTA；リガク製 Thermoplus TG8120）で分析し、質量減少率から、使用された（酸化銀に付着した）分散剤の含有量を算出する。

実施例

[0092] 以下において、本開示について、実施例及び比較例により、更に詳述するが、本開示の範囲は、これらの実施例及び比較例によって何ら限定されるものではない。また、下記の各測定値は、前述した各測定方法によって得たものである。

[0093] (実施例1)

・フレーク形状を有する酸化銀粒子の調製

原料として使用した原料酸化銀粒子は、マイクロ酸化銀（DOWAエレクトロニクス製、酸化銀PS）（形状は、球形であり、粒子サイズは、 $10 \mu m$ ）であった。この原料酸化銀粒子と水（分散媒体）とを、原料酸化銀：水＝10：90（質量比）で混合し、更に分散剤（ビックケミー製DISPERBYK-190（主鎖及び／又は側鎖にグリコールエーテル系の骨格を有する化合物））を原料酸化銀に対して30質量％となるように加え、ビーズミル装置（広島メタル&マシナリー製ウルトラアペックスミルUAM-015）の粉碎室に投入し、粉碎処理を行い、フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーを得た。この粉碎処理においては、使用したビーズは、ジルコニア（材料）からなる球体であり、その直径は、0.1 mmであり、粉碎処理時間は、200分間であった。

[0094] ・酸化銀ペーストの調製

実施例1で得られたフレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーを、遠心分離（遠心力 $20000\times g$ ）にかけ、固形分と、上澄液とに分離し、余剰の分散剤と水とを除去するため、上澄液を除去した。次いで、得られた固形分に、分散媒体として、ブチルカルビトールを供給し、前記固形分を再度分散させた後、遠心分離（遠心力 $20000\times g$ ）にかけて固形分と上澄液とに分離し、上澄液を除去し、これにより、分散液中の水をブチルカルビトールへと置換した。

得られた固形分に、以下の表1で示す組成となるように、ブチルカルビトールを配合し、粉碎機能を有さない自転・公転ミキサーで攪拌後、3本ロールミルで分散させて、フレーク形状を有する酸化銀粒子を含む酸化銀ペーストを調製した。なお、酸化銀ペースト中の水分含有量は、ガスクロマトグラフィーにより測定した。また、酸化銀ペースト中の水分含有量は3質量%であった。

[0095]（実施例2）

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、分散剤（ビッケミー製DISPERBYK-190）を原料酸化銀に対して20質量%となるように加え、粉碎時間を300分間とした以外は、実施例1と同様にして、酸化銀ペーストを調製した。

（実施例3）

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、原料酸化銀と水（分散媒体）とを、原料酸化銀：水＝40：60（重量比）で混合し、粉碎時間を315分間とした以外は、実施例2と同様にして、酸化銀ペーストを調製した。

（実施例4）

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、実施例2と同様にして、フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーを得た。次に、遠心分離・溶媒置換した固形分にブチルカルビトールを配合する際、ペースト中の分散剤含有量が4質量%になるよう分散剤を添加した以外は、実

施例 1 のペーストの調整方法と同様にして、酸化銀ペーストを調整した。

[0096] (実施例 5)

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、ペースト中の分散剤含有量が 11 質量%になるよう分散剤を添加した以外は、実施例 4 と同様にして、酸化銀ペーストを調整した。

[0097] (実施例 6)

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、実施例 2 と同様にして、フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーを得た。次に得られたスラリーをスプレードライ装置（日本ビュッヒ製ミニスプレードライヤー S-300）に投入し、分散媒体を加熱により揮発させることでフレーク形状を有する酸化銀粒子を含む乾燥粉末を得た。

次に、得られた乾燥粉末に、以下の表 1 で示す組成となるように、ブチルカルビトールを配合し、粉碎機能を有さない自転・公転ミキサーで攪拌後、3 本ロールミルで分散させて、酸化銀ペーストを調製した。得られた酸化銀ペーストのガスクロマトグラフィーの測定から、酸化銀ペースト中から水分は検出されなかった。

(実施例 7)

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、得られた乾燥粉末に、以下の表 1 で示す組成となるように、ブチルカルビトールに加えて水を配合した以外は、実施例 6 と同様にして、酸化銀ペーストを調整した。得られた酸化銀ペーストのガスクロマトグラフィーの測定から、酸化銀ペースト中の水分量は、2 質量%であった。

(実施例 8)

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、ペースト中の水分量が 3.5 質量%になるように添加した以外は、実施例 7 と同様にして、酸化銀ペーストを調製した。

(実施例 9)

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、ペースト

中の水分量が5質量%になるように添加した以外は、実施例8と同様にして、酸化銀ペーストを調製した。

(実施例10)

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、ペースト中の水分量が7質量%になるように添加した以外は、実施例8と同様にして、酸化銀ペーストを調製した。

[0098] (実施例11)

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、分散剤（ビッケミー製DISPERBYK-190）を原料酸化銀に対して20質量%となるように加え、粉碎時間を360分間とした以外は、実施例2と同様にして、酸化銀ペーストを調製した。

(実施例12)

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、分散剤として、ビッケミー製DISPERBYK-194N（主鎖及び／又は側鎖にグリコールエーテル系の骨格を有する化合物）を使用し、粉碎時間を270分間とした以外は、実施例1と同様にして、酸化銀ペーストを調製した。

(実施例13)

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、分散剤として、ビッケミー製DISPERBYK-2055（主鎖及び／又は側鎖にグリコールエーテル系の骨格を有する化合物）を使用し、粉碎時間を160分間とした以外は、実施例1と同様にして、酸化銀ペーストを調製した。

[0099] (実施例14)

・フレーク形状を有する酸化銀粒子の調製

原料として使用した酸化銀粒子は、マイクロ酸化銀（DOWAエレクトロニクス製、酸化銀PS）（形状は、球形であり、粒子サイズは、 $10\mu\text{m}$ ）であった。この原料酸化銀粒子と水（分散用液体）とを、原料酸化銀：水＝10：90（質量比）で混合し、更に分散剤（ビッケミー製DISPERBYK-190）を原料酸化銀に対して30質量%となるように加え、ビーズ

ミル装置（広島メタル&マシナリー製ウルトラアベックスミルUAM-015）の粉碎室に投入し、粉碎処理を2回行い、フレーク状酸化銀粉末を含むスラリーを得た。この時の処理条件は、以下の通りであった。1回目の粉碎処理は、ビーズは、ジルコニア（材料）からなる球体であり、その直径は、0.1mmであり、粉碎処理時間は、360分間であった。2回目の粉碎処理は、ビーズは、ジルコニア（材料）からなる球体であり、その直径は、0.05mmであり、粉碎処理時間は、30分間であった。

[0100] ・酸化銀ペーストの調製

実施例14で得られたフレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーを、遠心分離（遠心力20000×g）にかけ、固形分と、上澄液とに分離し、余剰の分散剤と水とを除去するため、上澄液を除去した。次いで、得られた固形分に、分散媒体として、ブチルカルビトールを供給し、前記固形分を再度分散させた後、遠心分離（遠心力20000×g）にかけて固形分と上澄液とに分離し、上澄液を除去し、これにより、分散液中の水をブチルカルビトールへと置換した。

得られた固形分に、以下の表1で示す組成となるように、ブチルカルビトールと、可塑剤としてポリエチレングリコール（PEG400）とを配合し、自転・公転ミキサーで攪拌後、3本ロールミルで分散させて、フレーク形状を有する酸化銀粒子を含む酸化銀ペーストを調製した。

[0101] （実施例15）

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、分散剤（ビックケミー製DISPERBYK-190）を原料酸化銀に対して50質量%となるように加え、2回目の粉碎処理の粉碎時間を150分間とした以外は、実施例7と同様にして、酸化銀ペーストを調製した。

（実施例16）

・フレーク形状を有する酸化銀粒子の調製

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、実施例2と同様にして、フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーを得た。

・酸化銀ペーストの調製

実施例 16 で得られたフレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーを、遠心分離（遠心力 $20000 \times g$ ）にかけ、固形分と、上澄液とに分離し、余剰の分散剤と水とを除去するため、上澄液を除去した。次いで、得られた固形分に、分散媒体として、ブチルカルビトールを供給し、前記固形分を再度分散させた後、遠心分離（遠心力 $20000 \times g$ ）にかけて固形分と上澄液とに分離し、上澄液を除去し、これにより、分散液中の水をブチルカルビトールへと置換した。得られた固形分からさらに残留水分を除去する目的で、ブチルカルビトールを供給し、前記固形分を再度分散させた後、遠心分離（遠心力 $20000 \times g$ ）にかけて固形分と上澄液とに分離し、上澄液を除去した。

得られた固形分に、以下の表 1 で示す組成となるように、ブチルカルビトールを配合し、粉碎機能を有さない自転・公転ミキサーで攪拌後、3 本ロールミルで分散させて、フレーク形状を有する酸化銀粒子を含む酸化銀ペーストを調製した。なお、酸化銀ペースト中の水分含有量は、ガスクロマトグラフィーにより測定し、酸化銀ペースト中の水分含有量は 1.7 質量%であった。

（実施例 17）

接合用組成物としてのペーストの調製において、さらに固形分から残留水分を除去する目的で、ブチルカルビトールへの溶媒置換を合計 3 回繰り返した以外は、実施例 16 と同様にして、酸化銀ペーストを調製した。なお、酸化銀ペースト中の水分含有量は、ガスクロマトグラフィーにより測定し、酸化銀ペースト中の水分含有量は 0.8 質量%であった。

[0102] （比較例 1）

フレーク形状を有する酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、分散剤（ビッケミー製 DISPERSBYK-190）を原料酸化銀に対して 20 質量%となるように加え、粉碎時間を 60 分間とした以外は、実施例 1 と同様にして、酸化銀ペーストを調製した。

[0103] (比較例2)

使用する酸化銀粒子として、市販のサブミクロンサイズの酸化銀粒子（形状は図3参照）を使用した。酸化銀粒子を酸化銀粒子：水＝10：90（質量比）で混合し、更に分散剤（ビッケミー製DISPERBYK-190）を酸化銀粒子に対して30質量%になるように加え、280分間超音波処理することにより、酸化銀粒子が均一に分散したスラリーを得た。

上記スラリーを、まず遠心分離（遠心力20000×g）にかけ、固形分と上澄液とに分離し、上澄液を除去し、これにより、余剰の分散剤及び水を除去した。当該スラリー内に含まれる酸化銀粒子の電子顕微鏡写真を観察したところ、図3の当初の凝集状態が一部解れた程度であり、全て球形の粒子が観察された。

得られた固形分に対して、分散媒体としてブチルカルビトールを供給し、前記固形分を再度分散させた後、遠心分離にかけて固形分と上澄液とを分離し、上澄液を除去し、これにより、残留する水をブチルカルビトールへと置換した。

得られた固形分に対して、以下の表1の組成となるように、分散媒体としてブチルカルビトールを配合し、自転・公転ミキサーで攪拌後、3本ロールミルで分散させて、ペーストを調製した。

[0104] (比較例3)

使用する酸化銀粒子として、市販のサブミクロンサイズの酸化銀粒子（図3参照）を使用した。酸化銀粒子を酸化銀粒子：水＝10：90（質量比）で混合し、更に分散剤（ビッケミー製DISPERBYK-190）を酸化銀粒子に対して30質量%になるように加え、ペイントシェイカー装置（浅田鉄工株式会社製V型）にて5分間分散させることにより、酸化銀粒子の凝集体を一部解し、酸化銀粒子が均一に分散したスラリーを得た。分散処理は、ビーズは、ジルコニア（材料）からなる球体であり、その直径は、0.3mmであり、分散処理時間は、5分間であった。

上記スラリーを、まず遠心分離（遠心力20000×g）にかけ、固形分と

上澄液とに分離し、上澄液を除去し、これにより、余剰の分散剤及び水を除去した。当該スラリー内に含まれる酸化銀粒子の電子顕微鏡写真を観察したところ、図3の当初の凝集状態が解れた程度であり、全て球形の粒子が観察された。

得られた固形分に対して、分散媒体としてブチルカルビトールを供給し、前記固形分を再度分散させた後、遠心分離にかけて固形分と上澄液とを分離し、上澄液を除去し、これにより、残留する水をブチルカルビトールへと置換した。

得られた固形分に対して、以下の表1の組成となるように、分散媒体としてブチルカルビトールを配合し、自転・公転ミキサーで攪拌後、3本ロールミルで分散させて、ペーストを調製した。

[0105] (比較例4)

酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、ペイントシェイカーでの分散処理の時間を15分間とした以外は、比較例3と同様にして、ペーストを調製した。また、得られたスラリーに含まれる酸化銀粒子を電子顕微鏡で観察したところ、図3の当初の凝集状態が解れた程度であり、全て球形の粒子が観察された。

[0106] (比較例5)

酸化銀粒子を含むスラリーの製造において、ペイントシェイカーでの分散処理の時間を30分間とした以外は、比較例3と同様にして、ペーストを調製した。また、得られたスラリーに含まれる酸化銀粒子を電子顕微鏡で観察したところ、図3の当初の凝集状態が解れた程度であり、全て球形の粒子が観察された。

[0107] (比較例6、比較例7)

福田金属製フレーク状銀粒子（平均長径：6000nm、平均厚み：100nm）と、ブチルカルビトールとを、90：10（質量比）で混合し、ペーストを調製した。

[0108] 上記で得られた実施例及び比較例のペーストについて、以下の方法により、

接合試験を行った。

図1に示されるように、表面にNi-Agめっきが施されたCu基板（最表層がAgめっき層で、表面の大きさが 20×20 mm、厚みが3 mm）を準備し、Agめっき層上に、実施例及び比較例のペーストをスクリーン印刷により塗布し、 100°C で30分間加熱し、分散媒体を除去した。なお、この時に、乾燥した接合用層において、いずれも目視で確認できるようなクラックや剥離は生じなかった。

次に、乾燥後の接合用層上に、Siチップ（最表層がAgスパッタ膜であり、表面の大きさが 3×3 mm、厚みが $625 \mu\text{m}$ ）のAgスパッタ層が接触するように載置し、上部から加圧（ 1.5 MPa ）及び加熱（設定温度 250°C ）を4分間行い、上記接合用層を接合層とし、上記Siチップと、Cu基板とを接合した。

[0109]（断面観察）

実施例3及び11と、比較例6及び7とで得られた接合体について、上記「各種特性の測定方法について」の項目で説明されている方法で断面観察を行った。実施例3と、比較例6との接合層の断面写真について、図4に示した。

更に、実施例3で得られた接合体について、上記「各種特性の測定方法について」の項目で説明されている方法で断面観察を行った。実施例3の接合層の断面写真について、図5に示した。

[0110]（接合強度試験）

得られた接合体について、ボンドテスター（デイジ・ジャパン製DAGE 4000 Plus）を用いてダイシェア試験（せん断）を行い、接合強度を求めた。

[0111]（接合後還元性）

上記接合強度試験でせん断剥離後の接合体について、剥離面の色を目視で観察した。色が黒い箇所は、酸化銀が残っており、未還元の部分があると判断し、色が銀白色の箇所は、酸化銀が還元されて銀となっていると判断した。

接合後還元性の評価については、×及び○で評価し、×は、剥離面の一部でも黒色になっている場合、○は、剥離面の全体が銀白色になっている場合として、評価した。

[0112] 実施例及び比較例で使用された酸化銀粒子又は金属銀粒子の特性及びそれらを含むペーストの組成について、下記の表 1 に記載した。

また、このようにして得られたペーストについて、接合強度、接合後還元性、クラック評価、及び接合の際の知見を、以下の表 1 に記載した。なお、表 1 の「BC 含有量」とはジエチレングリコールモノブチルエーテルの含有量を示すものとする。

[0113]

[0114] 表 1 より、本開示の酸化銀ペーストにより、被接合体間を接合すると、30 MPa 以上の優れた接合強度が得られることが分かった。また、接合層の断面写真より、クラックが生じないことがわかった。

一方、比較例 1 に示されるように、使用されるフレーク形状を有する酸化銀粒子の調製において、粉碎時間が短い場合には、フレーク形状を有する酸化銀粒子の粒子の D50 は、大きいものとなり、そのようなフレーク形状を有する酸化銀粒子を含むペーストを使用すると、接合強度が低いものとなった。また、比較例 2～5 で使用される球状酸化銀粒子を含むペーストで接合すると、D50 が本開示の範囲に入るものであっても、本開示の実施例に比べて、接合強度が 20 MPa 以下と、大幅に低くなることが分かった。また、接合強度試験後の剥離面の観察により、未還元酸化銀が残っていることがわかった。

[0115] また、水を含まない実施例 6 は、接合強度は高いものの、接合強度試験後の剥離面に一部未還元酸化銀が残留しており、還元性が低いものであった。更に、比較例 6 及び 7 で示されるように、市販のフレーク状銀粒子を含むペーストを使用して接合する場合、市販のフレーク状銀粒子は、平均長径 600 nm と、ミクロンサイズの大きさを有しており、その結果、接合層において、接合界面や接合層中に局所的にボイドが発生した。局所的なボイドが発生すると、接合層が不均一となり、接合安定性が劣るものとなりやすい。当該ボイドが生じたメカニズムは不明だが、大きい面積のフレーク状銀粒子の重なり由来し、250℃程度の低温ではボイドを解消できないと推測される。

[0116] 上記の通り、本開示の酸化銀ペーストは、半導体基板と、半導体チップとを（クラックが発生することなく）良好な接合強度で接合するのに有用である。

符号の説明

[0117] 1 基板

2 半導体チップ

3 本開示のフレーク形状を有する酸化銀粒子を含有する接合用層

請求の範囲

- [請求項1] フレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末であって、
前記フレーク形状を有する酸化銀粒子の平均厚みが、1～100nmであり、D50が、100～350nmであることを特徴とするフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末。
- [請求項2] 前記フレーク形状を有する酸化銀粒子の平均長径が、300～1000nmである、請求項1に記載のフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末。
- [請求項3] 前記フレーク形状を有する酸化銀粒子のX線回折スペクトルにおいて、(111)面に由来する回折ピークの半値幅が、0.80以上である、請求項1に記載のフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末。
- [請求項4] 前記フレーク形状を有する酸化銀粒子の少なくとも一部の粒子の表面が、主鎖及び／又は側鎖にグリコールエーテル系骨格を有する化合物を有する、請求項1に記載のフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末と、
分散剤と、
分散媒体と、
を有することを特徴とする接合用組成物。
- [請求項6] 前記分散剤が、主鎖及び／又は側鎖にグリコールエーテル系骨格を有する化合物である、請求項5に記載の接合用組成物。
- [請求項7] 前記分散媒体が、エチレン系又はプロピレン系のグリコールエーテルの骨格を有する化合物である、請求項5に記載の接合用組成物。
- [請求項8] 請求項1に記載のフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末の製造方法であって、

酸化銀粒子を、ビーズミル粉砕することを特徴とする、フレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末の製造方法。

- [請求項9] 前記ビーズミル粉砕が、以下の工程、
前記酸化銀粒子と、前記分散剤と、前記分散媒体とをビーズミル粉砕用の装置へ供給する工程、及び
前記装置内でビーズミル粉砕を行い、フレーク形状を有する酸化銀粒子を含有するスラリーを得る工程、
を有する、請求項8に記載のフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末の製造方法。
- [請求項10] 前記分散剤が、主鎖及び／又は側鎖にグリコールエーテル系骨格を有する化合物である、請求項8又は9に記載のフレーク形状を有する酸化銀粒子又はそれを含有する酸化銀粉末の製造方法。
- [請求項11] 半導体デバイスの製造方法であって、
（１）半導体基板上に、請求項5に記載の接合用組成物を塗布して前記接合用組成物の層を形成する工程、
（２）前記接合用組成物の層の上に、半導体チップを載せて積層体とする工程、
（３）得られた積層体を、0～30MPaで加圧しながら、300℃以下で加熱して、一体化させる工程、
を含むことを特徴とする、半導体デバイスの製造方法。
- [請求項12] 前記工程（１）と、工程（２）との間に、前記接合用組成物の層を乾燥させる工程を更に含む、請求項11に記載の半導体デバイスの製造方法。
- [請求項13] 前記半導体チップが、SiC半導体チップである、請求項11に記載の半導体デバイスの製造方法。
- [請求項14] フレーク形状を有する酸化銀粒子と、
分散剤と、
分散媒体と、

を含み、

前記酸化銀粒子は、平均厚みが1～100nmであり、D50が100～350nmである、

酸化銀ペースト。

- [請求項15] 更にプロトン系添加剤を含む、請求項14に記載の酸化銀ペースト。
- [請求項16] 前記分散剤が、主鎖及び／又は側鎖にグリコールエーテル系骨格を有する化合物である、請求項14に記載の酸化銀ペースト。
- [請求項17] 前記分散媒体が、エチレン系又はプロピレン系のグリコールエーテルの骨格を有する化合物である、請求項14に記載の酸化銀ペースト。
- [請求項18] 前記酸化銀粒子の平均長径が300～1000nmである、請求項14に記載の酸化銀ペースト。
- [請求項19] 前記酸化銀粒子のX線回折スペクトルにおいて、(111)面に由来する回折ピークの半値幅が0.80以上である、請求項14に記載の酸化銀ペースト。
- [請求項20] 前記分散剤の含有量が、酸化銀ペースト全体の質量に対して、12質量%以下である、請求項14に記載の酸化銀ペースト。
- [請求項21] 前記プロトン系添加剤の含有量が、酸化銀ペースト全体の質量に対して、0.5～10質量%である、請求項15に記載の酸化銀ペースト。
- [請求項22] 接合用途に用いられる、請求項14に記載の酸化銀ペースト。
- [請求項23] 半導体デバイスの製造方法であって、
- (1) 第1の基板の上に、請求項14～22のいずれか1項に記載の酸化銀ペーストを塗布して前記酸化銀ペーストの層を形成する工程、
 - (2) 前記酸化銀ペーストの層の上に、第2の基板を載せて積層体とする工程、
 - (3) 得られた積層体を、0～30MPaで加圧しながら、300℃以下で加熱して、一体化させる工程、
- を含む、半導体デバイスの製造方法。

- [請求項24] 前記工程（１）と、前記工程（２）との間に、前記酸化銀ペーストの層を乾燥させる工程を更に含む、請求項２３に記載の半導体デバイスの製造方法。
- [請求項25] 前記第２の基板が、半導体チップである、請求項２３に記載の半導体デバイスの製造方法。