

明 細 書

発明の名称：

接合材組成物、接合材組成物の製造方法、接合フィルム、接合体の製造方法、及び接合体

技術分野

[0001] 本発明は、接合材組成物、接合材組成物の製造方法、接合フィルム、接合体の製造方法、及び接合体に関し、特に、半導体素子と回路基板やセラミック基板等の基板とを接続するための接合材組成物、接合フィルム、並びに、該接合材組成物、該接合フィルムを用いた接合体の製造方法、及び接合体に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置は、一般に、リードフレームの素子担持部上または絶縁基板の回路電極部上に、半導体素子を接合するためのダイマウント材を形成する工程と、リードフレーム上もしくは回路電極上のダイマウント材表面に半導体素子を搭載し、リードフレームの素子担持部もしくは絶縁基板の回路電極部と半導体素子とを接合する工程と、半導体素子の電極部と、リードフレームの端子部もしくは絶縁基板の端子部を電氣的に接合するワイヤボンディング工程と、このようにして組み立てた半導体装置を樹脂被覆するモールド工程とを経て製造される。

[0003] ここで、リードフレームの素子担持部もしくは絶縁基板の回路電極部と半導体素子とを接合する際には、接合材が用いられている。例えば、I G B T や M O S - F E T 等のパワー半導体の接合材としては、高融点で耐熱性のある鉛を85質量%以上含んだ鉛はんだが広く用いられてきた。しかし、近年、鉛の有害性が問題視されており、接合材についても鉛フリーの要求が高まってきている。

[0004] また、S i C パワー半導体は、S i パワー半導体と比較して、低損失であるとともに、高速および高温での動作が可能であるという特徴があり、次世

代パワー半導体として期待されている。このようなSiCパワー半導体は、理論上200℃以上での動作が可能であるが、インバータ等のシステムの高出力高密度化を実用化の上では、接合材を含む周辺材料についても耐熱性の向上が望まれている。

[0005] これらの背景から、近年では、鉛フリータイプで、高融点の各種接合材料が評価されている。このような高融点の鉛フリータイプの接合材料としては、Au-Sn系合金やAu-Ge系合金等のAu系合金などが開示されており（例えば、特許文献1）、これらは電気伝導および熱伝導が良好で、化学的にも安定である点で注目されている。しかし、このようなAu系合金材料は、貴金属を含むため材料コストが高くなり、また、よりよい実装信頼性を得るためには高価な高温真空リフロー装置が必要となるため、未だ実用化には至っていない。

[0006] そこで、高温で動作する半導体素子の接合方法として、CuとSnを含む接合材料を半導体素子と基板との間に介在させ、Snの融点より高い温度で加熱し、前記接合材を Cu_6Sn_5 や Cu_3Sn からなる組成の金属間化合物（Inter-Metallic Compound: IMC）とする遷移的液相焼結法（Transient Liquid Phase Sintering: TLP法）と呼ばれる接合方法が注目されており、この接合方法を用いた接合方法や接合フィルムが開示されている（例えば、特許文献2，3参照）。

[0007] 特許文献2には、Cu粒子とSn粒子を含むペースト状の接合剤を、半導体チップの接合面と基板の接合面との間に介在させ、Snの融点より高い温度で加熱し、CuとSnを遷移的液相焼結させて、接合剤を Cu_6Sn_5 と Cu_3Sn を含む組成にし、さらに232℃～415℃の温度範囲で加熱し接合剤の Cu_6Sn_5 を Cu_3Sn に変化させて、接合剤における Cu_3Sn の比率を増やし、 Cu_3Sn の単相、或いは Cu_3Sn 相とCu粒子の平衡組織とする接合方法が開示されている。

[0008] 特許文献3には、Cu-Sn系などの金属間化合物を形成し得る第1の金

属粒子と第2の金属粒子と、樹脂と、ホスフィン類およびスルフィド類の少なくとも一方とを含む接合フィルムが開示されている。

- [0009] また、遷移的液相焼結法を利用しない接合用ペーストとして、Cuからなる中心核と前記中心核を被覆するCu₆Sn₅からなる被覆層とにより構成される平均粒径が0.05～1 μmの微細粉末と有機溶剤とを混合した接合用ペーストが開示されている（例えば、特許文献4参照）。この接合用ペーストを第1及び第2被接合部材間に介在させた後、窒素ガス雰囲気下又はギ酸ガス雰囲気下、第1及び第2被接合部材が互いに密着するように少なくとも0.1 MPaの圧力を加えて250～400℃の温度で5～120分間加熱することにより、Cu₆Sn₅の金属間化合物の内部にCu粒子が略均一に拡散して、凝固開始温度の676℃でCu₃Sn組織となり、初期接合強度及び冷熱サイクル時の接合強度が高い接合を実現することができるとされている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2006-032888号公報
特許文献2：特許第6061248号公報
特許文献3：国際公開第2017/138255号
特許文献4：特許第6753349号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、上記特許文献2に記載の接合方法では、Cu粒子表面に形成される酸化物の除去が難しいため、接合剤を加熱したときに、溶融した液相のSnがCu粒子表面に濡れにくく、接合層に未反応のCu粒子が残存するため、シア強度や放熱性が低いという問題があった。また、溶融したSnが固化するとバルクになるため、接合層の伸びが小さいことからパワー半導体の高い動作温度によりシア強度が低下し耐熱性が低いという問題があ

った。さらに、 Cu_6Sn_5 を Cu_3Sn に変化させて、 Cu_3Sn の比率を増やすために、二段階で加熱しなければならず、手間がかかるという問題があった。

[0012] 上記特許文献3に記載の接合方法では、ホスフィン類およびスルフィド類の少なくとも一方を含むため、 Cu 粒子表面に形成される酸化物は除去されるが、 Sn 液相は流動性があるため Sn 液相が局所的に偏り、やはり接合層に未反応の Cu 粒子が残存し、シヤ強度や放熱性が不十分であった。

[0013] 上記特許文献4に記載の接合フィルムでは、 Cu からなる中心核を被覆する Cu_6Sn_5 の融点は高いため、微細化した粒子を用いて、微細化効果および加圧により焼結させて接合層を形成する。接合層が焼結体であるため、多数の空隙が存在する。このため、導電性や放熱性が低いという問題や、伸びが小さく耐熱性が低いという問題があった。また、微細化した粒子を使用するために薄い膜には適用可能だが、厚膜の形成が困難であることが予想される。

[0014] そこで、本発明は、接合層のシヤ強度、耐熱性、導電性および放熱性を向上させることができる接合材組成物、接合材組成物の製造方法、接合フィルム、接合体の製造方法、及び接合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 以上の課題を解決するため、本発明に係る接合材組成物は、第1の金属粒子(P1)と第2の金属粒子(P2)とを含む金属粒子(P)と、フラックスとを含み、前記第1の金属粒子(P1)は Cu からなるコア(C1)と前記コア(C1)を被覆する Cu_2O 層とにより構成され、前記第2の金属粒子(P2)は Cu からなるコア(C2)と前記コア(C2)を被覆する Sn または Sn を含有するはんだとにより構成されることを特徴とする。

[0016] 上記接合材組成物は、前記第1の金属粒子(P1)は平均粒径が $1\sim 20\mu\text{m}$ であり、前記第2の金属粒子(P2)は平均粒径が $1\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0017] 上記接合材組成物は、前記コア(C1)の前記 Cu 及び前記コア(C2)

の前記Cuの総量100質量%に対して、前記コア(C2)を被覆するSnまたはSnを含有するはんだにおけるSnの割合が55～65質量%であることが好ましい。

- [0018] また、上記接合材組成物は、前記第1の金属粒子(P1)の、X線回折により測定されたCu(111)面の回析強度をH1、Cu₂O(111)面の回析強度をH2としたとき、下記式1で表される前記第1の金属粒子(P1)の酸化度Hが、0.05～0.3であることが好ましい。

$$H = H2 / (H1 + H2) \quad \text{[式1]}$$

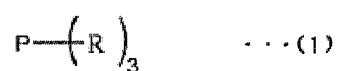
- [0019] また、上記接合材組成物は、前記金属粒子(P)が第3の金属粒子(P3)を更に含み、前記第3の金属粒子(P3)がSn粒子またはSnを含有するはんだ粒子であることが好ましい。

- [0020] また、上記接合材組成物は、前記コア(C1)の前記Cu及び前記コア(C2)の前記Cuの総量100質量%に対して、前記コア(C2)を被覆するSnまたはSnを含有するはんだにおけるSn、および前記Sn粒子またはSnを含有するはんだ粒子におけるSnの割合が55～65質量%であることが好ましい。

- [0021] また、上記接合材組成物は、前記フラックスが還元性を有し、反応生成物に水を含まないことが好ましい。

- [0022] また、上記接合材組成物は、前記フラックスが下記一般式(1)で示されるホスフィン類および下記一般式(2)で示されるスルフィド類の少なくとも一方を含むことが好ましい。ただし、下記一般式(1)および(2)においてRは、それぞれ独立して、有機基を示し、Rは互いに同一であっても異なってもよい。

- [0023] [化1]



- [0024] また、上記接合材組成物は、前記金属粒子(P)に対して、前記フラック

スの含有割合が、0.05～0.5質量%であることが好ましい。

[0025] また、上記接合材組成物は、金属粒子（P）の含有割合が、前記接合材組成物全量に対して80～95質量%であることが好ましい。

[0026] また、上記接合材組成物は、240℃以上で加熱されることにより、第1の部材と第2の部材とを接合する接合層を形成し、前記接合層は、Cu粒子がCuとSnとの化合物により接合されたネットワーク構造を有することが好ましい。

[0027] また、上記接合材組成物は、熱硬化性樹脂を含むことが好ましい。

[0028] また、以上の課題を解決するため、本発明に係る接合材組成物の製造方法は、前記第1の金属粒子（P1）、前記第2の金属粒子（P2）を混合、攪拌する工程を含むことを特徴とする。

[0029] また、以上の課題を解決するため、本発明に係る接合フィルムは、接合材層を有する接合フィルムであって、前記接合材層が、上述のいずれかに記載の接合材組成物を用いて形成されたものであることを特徴とする。

[0030] また、上記接合フィルムは、前記接合材層の厚さが10～100μmであることが好ましい。

[0031] また、以上の課題を解決するため、本発明に係る接合体の製造方法は、上述のいずれかの接合材組成物を用いて第1の部材と第2の部材とを接合層により接合する接合体の製造方法であって、前記接合材組成物を前記第1の部材と前記第2の部材との間に介在させ、240℃以上で加熱することにより、前記フラックスが前記第1の金属粒子（P1）の前記Cu₂O層を除去し、前記第2の金属粒子（P2）の前記Snまたは前記Snを含有するはんだが溶融して、前記コア（C1）の前記Cu及び前記コア（C2）の前記Cuと反応し、Cu粒子がCuとSnとの化合物により接合されたネットワーク構造を有する前記接合層が形成されることを特徴とする。

[0032] また、以上の課題を解決するため、本発明に係る接合体の製造方法は、上述のいずれかの接合フィルムを用いて第1の部材と第2の部材とを接合層により接合する接合体の製造方法であって、前記接合材層を前記第1の部材と

前記第2の部材との間に介在させ、240℃以上で加熱することにより、前記フラックスが前記第1の金属粒子(P1)の前記Cu₂O層を除去し、前記第2の金属粒子(P2)の前記Snまたは前記Snを含有するはんだが溶融して、前記コア(C1)の前記Cu及び前記コア(C2)の前記Cuと反応し、Cu粒子がCuとSnとの化合物により接合されたネットワーク構造を有する前記接合層が形成されることを特徴とする。

[0033] また、以上の課題を解決するため、本発明に係る接合体は、上述のいずれかの接合材組成物を用いて、第1の部材と第2の部材とを接合層により接合した接合体であって、前記接合層は、前記接合材組成物を240℃以上で加熱することにより形成されたものであることを特徴とする。

[0034] また、以上の課題を解決するため、本発明に係る接合体は、上述のいずれかの接合フィルムを用いて、第1の部材と第2の部材とを接合層により接合した接合体であって、前記接合層は、前記接合材層を240℃以上で加熱することにより形成されたものであることを特徴とする。

[0035] 上記の接合体は、前記接合層は、Cu粒子がCuとSnとの化合物により接合されたネットワーク構造を有することが好ましい。

[0036] 上記の接合体は、前記接合層の厚さが10～300μmであることが好ましい。

発明の効果

[0037] 本発明によれば、接合層のシェア強度、耐熱性、導電性および放熱性を向上させることができる接合材組成物、接合材組成物の製造方法、接合フィルム、接合体の製造方法、及び接合体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0038] 以下、本発明の実施の形態に係る接合材組成物について説明する。

[0039] 本発明の一実施形態に係る接合材組成物は、第1の金属粒子(P1)と第2の金属粒子(P2)とを含む金属粒子(P)と、フラックスとを含み、第1の金属粒子(P1)はCuからなるコア(C1)と前記コア(C1)を被覆するCu₂O層とにより構成され、第2の金属粒子(P2)はCuからなる

コア（C 2）と前記コア（C 2）を被覆するS nまたはS nを含有するはんだにより構成される。

[0040] 本発明の接合材組成物は、接合ペーストとして半導体素子と基板との接合などに用いることができる。また、本発明の接合材組成物は、フィルム状に成形することにより、接合材層を有する接合フィルムの接合材層とすることもできる。

[0041] 以下、本実施形態の接合材組成物の各構成要素について詳細に説明する。

[0042] （第1の金属粒子（P 1））

第1の金属粒子（P 1）はCuからなるコア（C 1）と前記コア（C 1）を被覆するCu₂O層とにより構成される。Cu₂O層は、Cu粒子をオープン等で、170～300℃で30分～50時間、加熱することにより形成することができる。なお、Cu₂O層が形成される範囲であれば、加熱温度や加熱時間は適宜調整することができる。

[0043] 第1の金属粒子（P 1）の酸化度Hは、0.05～0.3であることが好ましく、0.05～0.2であることがより好ましい。酸化度Hは、第1の金属粒子（P 1）の、X線回折により測定されたCu（111）面の回析強度をH1、Cu₂O（111）面の回析強度をH2としたとき、下記式1で求めることができる。

$$H = H2 / (H1 + H2) \quad \text{[式1]}$$

[0044] X線源としてCu K α を用いたX線回折によると、酸化銅（I）（Cu₂O）の（111）面は2 θ = 36°付近にピークが現れ、一方、銅（Cu）の（111）面は2 θ = 43°付近にピークが現れる。なお、酸化銅として存在するのは、酸化銅（I）（Cu₂O）のみであり、酸化銅（II）（CuO）は、本条件下では存在しない。これにより、X線回折測定において2 θ = 43°付近に存在するCu（111）面のピーク高さをH1、2 θ = 36°付近に存在するCu₂O（111）面のピーク高さをH2としたときに、X線回折ピーク強度比（H2 / [H1 + H2]）から酸化度Hを求めることができる。

- [0045] 酸化度Hが0.05未満であると、第1の金属粒子(P1)のコア(C1)のCuと第2の金属粒子(P2)のSnまたはSnを含有するはんだの反応が部分的に起きてしまい、接合層全体に均一な組織が得られにくくなる。酸化度Hが0.3を超えると、酸化被膜が厚すぎて、フラックスによる酸化被膜の除去が十分に行われず、第1の金属粒子(P1)のコア(C1)のCuと第2の金属粒子(P2)のSnまたはSnを含有するはんだの反応も不十分になるおそれがあり、その結果、接合層のシア強度、耐熱性、放熱性が低下するおそれがある。さらに、酸化度Hが0.5を超えると、フラックスによる酸化被膜の除去が間にあわず、接合層の導電性も低下するおそれがある。
- [0046] 酸化度Hは、コア(C1)の加熱温度や加熱時間を調整することにより、調整することができる。
- [0047] 第1の金属粒子(P1)の平均粒径は、1～20 μ mであることが好ましく、5～8 μ mであることがより好ましい。第1の金属粒子(P1)は平均粒径が1 μ m未満であると、凝集しやすく、触媒効果が強くなりすぎてしまい、熱硬化性樹脂との分散性も低下するおそれがあり、その結果、接合層のシア強度、耐熱性、導電性、放熱性が低下するおそれがある。第1の金属粒子(P1)は平均粒径が20 μ m超であると、接合材組成物を240℃以上で加熱したときに、第2の金属粒子(P2)のSnと均一に反応しにくくなり、均一な組織の接合層が得られず、接合層のシア強度および放熱性が低くなるおそれがある。また、接合層が厚くなりすぎてしまい、信頼性が低下するおそれがある。さらに、第1の金属粒子(P1)は平均粒径が25 μ mを超えると、はんだの濡れ性が悪くなり導電性が低下するおそれがある。
- [0048] また、接合材組成物をフィルム状に成形して接合フィルムの接合材層とする場合は、第1の金属粒子(P1)の平均粒径は、1～10 μ mであることが好ましい。第1の金属粒子(P1)の平均粒径が10 μ m超であると、接合材層の厚みが大きくなりすぎるため、フィルムとしての取り扱いが難しくなり、量産性が悪くなる。

[0049] 本発明における各粒子の平均粒径は、メジアン径（頻度の累積が50%になる粒径：D50）により定める。具体的には、原料粉末またはペースト中から抽出・分離した粒子群について、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置を用いた測定により定める。

[0050] （第2の金属粒子（P2））

第2の金属粒子（P2）はCuからなるコア（C2）とコア（C2）を被覆するSnまたはSnを含有するはんだとにより構成される。ここでいう被覆とは、コア（C2）の表面積の半分以上を覆われていればよい。第2の金属粒子（P2）は、コア（C2）に、SnまたはSnを含有するはんだを無電解めっき法で被覆することで得ることができる。Snを含有するはんだは、鉛フリーはんだであり、スズ（Sn）－ニッケル（Ni）－銅（Cu）系、スズ（Sn）－銀（Ag）－銅（Cu）系、スズ（Sn）－亜鉛（Zn）－ビスマス（Bi）系、スズ（Sn）－銅（Cu）系、スズ（Sn）－銀（Ag）－インジウム（In）－ビスマス（Bi）系、スズ（Sn）－亜鉛（Zn）－アルミニウム（Al）系などを用いることができる。

[0051] 第2の金属粒子（P2）の平均粒径は、1～10 μ mであることが好ましく、1～5 μ mであることがより好ましく、1.5～3 μ mであることがさらに好ましい。また、耐熱性の低いSnの残留を避け、第2の金属粒子（P2）を緻密に充填するためには、第2の金属粒子（P2）の平均粒径が第1の金属粒子（P1）の平均粒径より小さいことも好ましい。

[0052] 第2の金属粒子（P2）の平均粒径を1 μ m以上とすることにより、接合材組成物を240℃以上で加熱して形成した接合層内部で、第1の金属粒子（P1）のCu粒子の表面にSnが濡れ広がり反応して形成されたCu₃Snと第2の金属粒子（P2）のコア（C2）のCu粒子とSnが反応して形成されたCu₃Sn粒子との間に空隙が形成されやすくなるため、接合層の伸びが大きくなりパワー半導体の高い動作温度下にあってもシア強度が低下せず耐熱性が向上する。

[0053] 第2の金属粒子（P2）の平均粒径を10 μ m以下とすることにより、接

合材組成物を240℃以上で加熱したときに、第1の金属粒子(P1)間に第2の金属粒子(P2)が入り、均一に反応が進行し、均一な組織の接合層が得られるため、接合層のシア強度および放熱性が向上する。

[0054] 第2の金属粒子(P2)の平均粒径が1μm未満であると、コア(C2)を被覆するSnまたはSnを含有するはんだの熔融速度が第1の金属粒子(P1)のCu₂Oの還元速度よりも速くなってしまい、またコア(C2)を被覆するSnまたはSnを含有するはんだの表面も酸化しやすくなり、はんだの濡れ性が悪くなるおそれがある。その結果、接合層のシア強度、耐熱性、導電性、放熱性のすべてが低下するおそれがある。第2の金属粒子(P2)は平均粒径が10μm超であると、接合材組成物を240℃以上で加熱したときに、第1の金属粒子(P1)のCuと均一に反応しにくくなり、均一な組織の接合層が得られず、接合層のシア強度および放熱性が低くなるおそれがある。さらに、第2の金属粒子(P2)の平均粒径が12μmを超えると、はんだの濡れ性が悪くなり接合層の導電性が低下するおそれがある。

[0055] 接合材組成物は、コア(C1)のCu及びコア(C2)のCuの総量100質量%に対して、コア(C2)を被覆するSnまたはSnを含有するはんだにおけるSnの割合が55～65質量%であることが好ましい。Snの割合が55質量%未満であると、接合材組成物を240℃以上で加熱したときに、Snがコア(C2)のCuとの反応に使われ、第1の金属粒子(P1)のコア(C1)のCuと反応しにくくなるため、均一な組織の接合層が得られず、接合層のシア強度および放熱性が低くなるおそれがある。また、CuとSnとの化合物が十分に形成できず、接合層の耐熱性、導電性が低下するおそれがある。Snの割合が65質量%超であると、第1の金属粒子(P1)のコア(C1)のCuの多くがCu₃Snとなり、Cuが少なくなるため放熱性が低くなる。また、Snの割合が65質量%超であると、熔融したSnがCuと反応せずに固化してバルクになって第1の金属粒子(P1)及び第2の金属粒子(P2)の隙間を埋めてしまうため、接合層の伸びが小さくなり耐熱性が低くなるおそれがある。

[0056] (第3の金属粒子(P3))

接合材組成物において、コア(C2)を被覆するSnまたはSnを含有するはんだにおけるSnの割合が、コア(C1)のCu及びコア(C2)のCuの総量100質量%に対して、55質量%より少ない場合は、Sn全体の割合が65質量%を超えない範囲で、金属粒子(P)が、第3の金属粒子(P3)としてSn粒子またはSnを含有するはんだ粒子を含有していてもよい。すなわち、接合材組成物は、コア(C1)のCu及びコア(C2)のCuの総量100質量%に対して、コア(C2)を被覆するSnまたはSnを含有するはんだにおけるSn、およびSn粒子またはSnを含有するはんだ粒子におけるSnの割合が55～65質量%であることが好ましい。Snを含有するはんだ粒子は、鉛フリーはんだであり、スズ(Sn)－ニッケル(Ni)－銅(Cu)系、スズ(Sn)－銀(Ag)－銅(Cu)系、スズ(Sn)－亜鉛(Zn)－ビスマス(Bi)系、スズ(Sn)－銅(Cu)系、スズ(Sn)－銀(Ag)－インジウム(In)－ビスマス(Bi)系、スズ(Sn)－亜鉛(Zn)－アルミニウム(Al)系などを用いることができる。

[0057] (フラックス)

接合材組成物は、フラックスを含む。フラックスは特に限定されず、はんだ接合等に一般的に用いられているフラックスを用いることができる。

[0058] 上記フラックスとしては、塩化亜鉛、塩化亜鉛と無機ハロゲン化物との混合物、塩化亜鉛と無機酸との混合物、熔融塩、リン酸、リン酸の誘導体、有機ハロゲン化物、ヒドラジン、アミン化合物、有機酸及び松脂等が挙げられる。上記フラックスは、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0059] 上記熔融塩としては、塩化アンモニウム等が挙げられる。上記有機酸としては、乳酸、クエン酸、ステアリン酸、グルタミン酸及びグルタル酸等が挙げられる。上記松脂としては、活性化松脂及び非活性化松脂等が挙げられる。上記フラックスは、カルボキシル基を有する有機酸であってもよく、松脂

であってもよい。

- [0060] 上記カルボキシル基を有する有機酸としては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸等が挙げられる。中でも、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸が好ましく、セバシン酸等が挙げられる。
- [0061] 上記松脂はアビエチン酸を主成分とするロジン類である。上記ロジン類としては、アビエチン酸、及びアクリル変性ロジン等が挙げられる。
- [0062] 上記アミン化合物としては、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ベンズヒドリルアミン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、フェニルイミダゾール、カルボキシベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、及びカルボキシベンゾトリアゾール等が挙げられる。
- [0063] また、本願発明においてフラックスには、金属表面の酸化膜を除去するフラックスとしての機能、すなわち還元性を有する化合物も含まれる。このような化合物として、リンまたは硫黄を分子構造中に一つ以上含んでいる化合物が挙げられる。リンまたは硫黄を分子構造中に一つ以上含んでいる化合物としては、有機リン化合物、有機硫黄化合物等が挙げられる。
- [0064] リンまたは硫黄を分子構造中に一つ以上含んでいる化合物は、反応生成物に水を含まない、つまり水の生成を伴わずに酸素原子と結合し、金属酸化物から酸素原子を除去することができる。一般に、水などの蒸発潜熱の大きい生成物は加熱によって激しい突沸を引き起こし構造中のボイド形成を誘発する。したがって、反応生成物に水を含まないフラックスを用いることにより、ボイドの形成を防止することができる。
- [0065] また、リンまたは硫黄を分子構造中に一つ以上含んでいる化合物は、吸湿しにくく、ブリードアウトもしにくいため、カルボン酸等の一般的なフラックスのようにリフロー後にフラックス洗浄を行う必要がない。
- [0066] 有機リン化合物は、ホスフィン類及びホスファイト類の中から選択される

少なくとも1種であることが好ましい。ホスフィン類として、例えば、トリフェニルホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、4-(ジフェニルホスフィノ)スチレン、メチレンビス(ジフェニルホスフィン)、エチレンビス(ジフェニルホスフィン)、トリメチレンビス(ジフェニルホスフィン)、テトラメチレンビス(ジフェニルホスフィン)を用いることができる。また、ホスファイト類として、例えば、亜りん酸トリメチル、亜りん酸トリエチル、亜りん酸トリイソプロピル、亜りん酸トリブチル、亜りん酸トリオクチル、亜りん酸トリス(2-エチルヘキシル)、亜りん酸トリイソデシル、亜りん酸トリオレイル、亜りん酸トリフェニル、亜りん酸トリ-*p*-トリル、亜りん酸トリス(2, 4-*tert*-ブチルフェニル)、亜りん酸トリステアシル、亜りん酸トリス(ノニルフェニル)、トリチオ亜りん酸トリラウリルを用いることができる。

[0067] 有機硫黄化合物はスルフィド類、ジスルフィド類、トリスルフィド類及びスルホキシド類の中から選択される少なくとも1種であることが好ましい。スルフィド類として、例えば、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、2-メチルチオフェノチアジン、ジアリルスルフィド、エチル2-ヒドロキシエチルスルフィド、ジアミルスルフィド、ヘキシルスルフィド、ジヘキシルスルフィド、*n*-オクチルスルフィド、フェニルスルフィド、4-(フェニルチオ)トルエン、フェニル-*p*-トリルスルフィド、4-*tert*-ブチルジフェニルスルフィド、*tert*-ブチルスルフィド、ジフェニレンスルフィド、フルフリルスルフィド、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィドを用いることができる。また、ジスルフィド類として、例えば、ジエチルジスルフィド、ジプロピルジスルフィド、ジブチルジスルフィド、アミルジスルフィド、ヘプチルジスルフィド、シクロヘキシルジスルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ビス(3-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ベンジル

ジスルフィドを用いることができる。トリスルフィド類として、例えば、ジメチルトリスルフィド、ジイソプロピルトリスルフィドを用いることができる。スルホキシド類として、ジメチルスルホキシド、ジブチルスルホキシド、ジー n -オクチルスルホキシド、メチルフェニルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、ジベンジルスルホキシド、p -トリルスルホキシドを用いることができる。

[0068] 特に、フラックスは、下記一般式 (1) で示されるホスフィン類および下記一般式 (2) で示されるスルフィド類の少なくとも一方を含むことが好ましい。ただし、下記一般式 (1) および (2) において R は、それぞれ独立して、有機基を示し、R は互いに同一であっても異なってもよい。

[0069] [化2]



[0070] 上記一般式 (1) および (2) において、R は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、官能基を有する有機基、ヘテロ原子を有する有機基、および不飽和結合を有する有機基から選択されるいずれかであることが好ましく、R の少なくとも 1 つは、アリール基であることが好ましい。

[0071] 上記アルキル基は、直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよく、置換基を有していてもよい。アルキル基は、直鎖状又は分岐状であることが好ましい。また、上記アルキル基は、炭素数が 3 以上であることが好ましく、炭素数が 4 ~ 18 であることがより好ましく、炭素数が 6 ~ 15 であることが更に好ましい。このようなアルキル基としては、具体的には、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ステアリル基およびイソステアリル基等が挙げられる。

[0072] 上記アリール基は、置換基を有していてもよく、炭素数が 6 ~ 10 であることが好ましい。このようなアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、1 -ナフチル基等が挙げられる。

- [0073] 上記官能基を有する有機基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数が1～6であることがより好ましく、炭素数が1～3であることが更に好ましい。また、上記有機基が有する官能基としては、クロロ基、ブロモ基、フルオロ基等が挙げられる。また、このような官能基を有する有機基としては、具体的には、クロロエチル基、フルオロエチル基、クロロプロピル基、ジクロロプロピル基、フルオロプロピル基、ジフルオロプロピル基、クロロフェニル基およびフルオロフェニル基等が挙げられる。
- [0074] 上記ヘテロ原子を有する有機基は、炭素数が3以上であることが好ましく、炭素数が4～18であることがより好ましく、炭素数が6～15であることが更に好ましい。また、上記有機基が有するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。また、このようなヘテロ原子を有する有機基としては、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルスルホキシド基、エチルスルホキシド基およびフェニルスルホキシド基等が挙げられる。
- [0075] 上記不飽和結合を有する有機基は、炭素数が3以上であることが好ましく、炭素数が4～18であることがより好ましく、炭素数が6～15であることが更に好ましい。このような不飽和結合を有する有機基としては、具体的には、プロペニル基、プロピニル基、ブテニル基、ブチニル基、オレイル基、フェニル基、ビニルフェニル基およびアルキルフェニル基等が挙げられる。中でも、ビニルフェニル基を有することがより好ましい。
- [0076] また、上記一般式(1)および(2)において、Rは、それぞれ独立して、その一部にビニル基、アクリル基、メタクリル基、マレイン酸エステル基、マレイン酸アミド基、マレイン酸イミド基、1級アミノ基、2級アミノ基、チオール基、ヒドロシリル基、ヒドロハウ素基、フェノール性水酸基およびエポキシ基から選択されるいずれか1種以上を有することが好ましい。中でも、ビニル基やアクリル基、メタクリル基、2級アミノ基を有することがより好ましい。具体的には、ホスフィン類は、p-ースチリルジフェニルホスフィンを含むことが好ましい。このような化合物は、反応性の高いビニル基

を有する事で低ブリードアウトである点で好適である。

[0077] また、スルフィド類は、ビス（ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（アクリロイルチオフェニル）スルフィド、2-メチルチオフェノチアジン、ビス（2-メタクリロイルチオエチル）スルフィドおよびビス（メタクリロイルチオフェニル）スルフィドの少なくとも1種を含むことが好ましく、ビス（アクリロイルチオフェニル）スルフィドおよびビス（メタクリロイルチオフェニル）スルフィドの少なくとも一方を含むことがより好ましい。これらの化合物は、反応性の高いフェノール性水酸基、アクリル基、メタクリル基を有することで低ブリードアウトである点で好適であり、中でも、アクリル基やメタクリル基を有する化合物が最も好適である。

[0078] また、ホスフィン類およびスルフィド類は、それぞれ単独で用いることもできるが、両方を組み合わせて用いてもよい。

[0079] また、このようなホスフィン類およびスルフィド類は、後述の熱硬化性樹脂がマレイミド樹脂を含む場合に、マレイミド樹脂と共重合体を形成し得るため、熱硬化性樹脂成分としても作用する。また、ホスフィン類およびスルフィド類は、吸湿しにくく、分子量が十分に大きく、かつ重合性であるため、フラックス成分として用いた場合にブリードアウトを有効に防止できる。したがって、吸湿しやすいアルコールやカルボン酸に替えて、このようなホスフィン類やスルフィド類を用いることにより、フラックス洗浄を経なくても、ブリードアウトのリスクを低減でき、十分な信頼性、特に吸湿後の耐リフロー性を担保できる。

[0080] 接合材組成物は、金属粒子（P）に対して、フラックスの含有割合が、0.05～0.5質量%であることが好ましい。フラックスの含有割合が0.05質量%未満であると、第1の金属粒子（P1）のCu₂O層を十分に除去できず、Snの濡れ性やSnと第1の金属粒子（P1）のコア（C1）のCuの反応性が低下する。一方、フラックスの含有割合が0.5質量%超であると、フラックスが残留し、Snと第1の金属粒子（P1）のコア（C1）のCuの反応を阻害して耐熱性や放熱性、導電性を低下させる結果が予想さ

れる。また、フラックスの種類によっては、残留フラックスが吸湿したりブリードアウトしたりすることでデバイスに悪影響を及ぼしたり、CuとSnの拡散反応を必要以上に促進させることで拡散ボイドが成長したりしてしまい、接合材の強度および伸びを低下させて信頼性が低くなるおそれがある。

[0081] 金属粒子（P）に対して、フラックスの含有割合を0.05～0.5質量％とするには、第1の金属粒子（P1）の表面にフラックスを修飾するか、接合材組成物にフラックスを微量添加するとよい。

[0082] 第1の金属粒子（P1）の表面にフラックスを修飾するには、第1の金属粒子（P1）をフラックス溶液に浸漬して、超音波装置を用いてフラックスを第1の金属粒子（P1）表面に配位させた。このような方法を用いると、接合材組成物にフラックスを添加するよりも過剰にフラックス添加する必要がなく、フラックス残留による反応の阻害やフラックス成分によるデバイスへの影響を最小限にすることができ、信頼性への改善が期待できる。

[0083] 第1の金属粒子（P1）表面にフラックスを修飾する場合のフラックス含有量は、超音波装置の出力や攪拌時間により調整することができる。また、第1の金属粒子（P1）表面にフラックスを修飾した場合のフラックス含有量は、FT-IR（フーリエ変換型赤外分光）測定を用いて特定することができる。

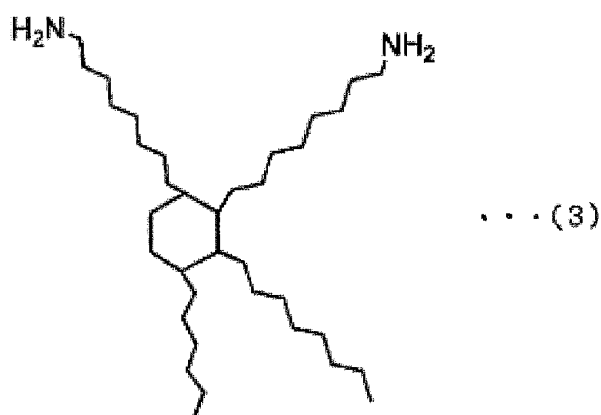
[0084] （熱硬化性樹脂）

接合材組成物は、フィルム状に成形し接合フィルムの接合材層とする場合は、熱硬化性樹脂を含むが、接合ペーストとして使用する場合は、熱硬化性樹脂を含まないことが好ましい。接合材組成物が、熱硬化性樹脂を含むことにより、フィルム状に成形し接合フィルムの接合材層とする場合に、製膜性や取扱性が向上する。また、接合時に半導体素子やリードフレーム等との密着性が良くなる。さらに、接合材組成物を加熱して形成された接合層においては、熱サイクルによって半導体素子とリードフレーム等との間に生じる応力を緩和する役割を果たす。このため、フラックスの粘度が低い場合は、特に熱硬化性樹脂を含むことが好ましい。

[0085] 熱硬化性樹脂は、特に、耐熱性と、金属粒子（P）を混入した際の製膜性の観点から、イミド基を1分子中に2単位以上含むマレイン酸イミド化合物を含むマレイン酸イミド樹脂（以下、「マレイミド樹脂」ということがある。）または脂肪族ジオールのグリシジルエーテルに由来する分子骨格を有するエポキシ樹脂を含むことが好ましく、マレイン酸イミド樹脂を含むことがより好ましい。特に、上記いずれかの樹脂を含有する熱硬化性樹脂は応力緩和性に優れるため、接合材組成物を加熱して形成された接合層の耐熱性が向上する。

[0086] マレイン酸イミド樹脂としては、例えば、マレイン酸またはその無水物と、ジアミンまたはポリアミンとを縮合すること等により得られる。また、マレイン酸イミド樹脂は、炭素数10以上の脂肪族アミンに由来する骨格を含むものが、応力緩和性の観点から好ましく、特に、炭素数30以上であり、下記構造式（3）のような骨格を有するものがより好ましい。また、マレイン酸イミド化合物は、数平均分子量が3000以上のものであることが好ましい。

[0087] [化3]

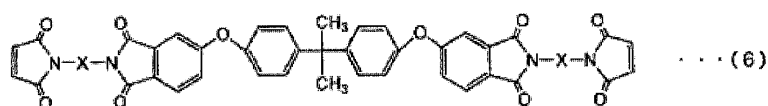
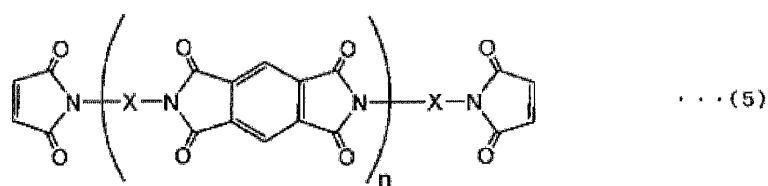
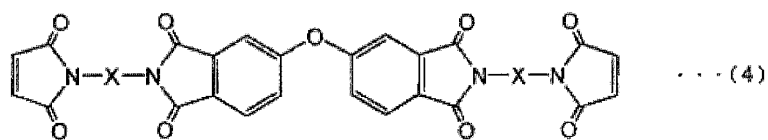


[0088] マレイン酸イミド樹脂には、マレイン酸以外の酸成分、例えば、ベンゼンテトラカルボン酸またはその無水物、ヒドロキシフタル酸ビスエーテルまたはその無水物等に由来する骨格を含むことにより、分子量やガラス転移温度 T_g などを調整してもよい。また、マレイン酸イミド樹脂の硬化剤としては

、フェノールノボラック樹脂やラジカル発生剤等が好ましい。

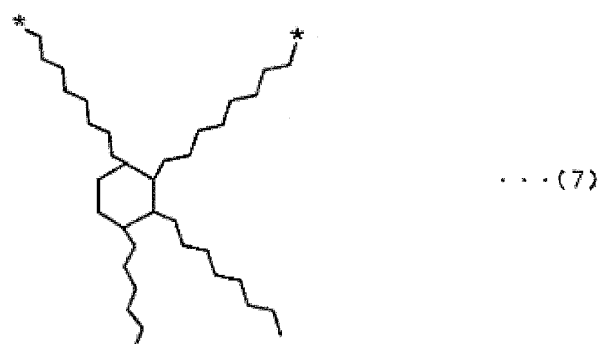
[0089] また、このようなマレイン酸イミド樹脂としては、例えば、下記構造式（4）～（6）に示されるビスマレイミド樹脂等が好適に用いられる。

[0090] [化4]



[0091] 但し、上記式（5）において、 n は、1～10の整数である。また、上記式（4）～（6）において、「X」の部分は、下記構造式（7）で表される「 $C_{36}H_{72}$ 」の骨格である。なお、下記式（7）において、「*」はNとの結合部位を意味する。

[0092] [化5]



[0093] また、脂肪族ジオールのグリシジルエーテルに由来する分子骨格を有するエポキシ樹脂としては、例えばエチレングリコール変性型エポキシ樹脂、ブ

ロピレングリコール変性型エポキシ樹脂、ブタンジオール変性型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、柔軟性の観点から好ましい。また、このようなエポキシ樹脂は、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂やビスフェノール F 型エポキシ樹脂、分子量の大きなエポキシ樹脂であるフェノキシ樹脂等と混合して用いることが、接着強度と柔軟性を両立する観点からより好ましい。

[0094] また、上記のようなエポキシ樹脂の硬化剤としては、酸無水物、フェノールノボラック樹脂、アミン、イミダゾール系化合物やジシアンジアミド等を選択できる。中でも、フェノールノボラック樹脂およびイミダゾール系化合物が好ましい。

[0095] 熱硬化性樹脂は、フェノールノボラック樹脂をさらに含むことが好ましい。例えば、上記マレイン酸イミド樹脂またはエポキシ樹脂と、フェノールノボラック樹脂とを組み合わせることで用いることにより、フェノールノボラック樹脂が硬化剤として作用し、熱硬化性樹脂の接着性が更に向上する。

[0096] 本実施形態に係る接合材組成物における熱硬化性樹脂の含有量は、4～30質量%であることが好ましく、6～20質量%であることがより好ましい。熱硬化性樹脂の含有量を4質量%以上とすることにより、接合時に半導体素子やリードフレーム等との密着性が良くなる。また、接合材組成物を加熱して形成された接合層においては、熱サイクルによって半導体素子とリードフレーム等との間に生じる応力緩和性にも優れる。熱硬化性樹脂の含有量が30質量%超であると、放熱性が低下するおそれがある。

[0097] 接合材組成物で接合フィルムの接合材層を形成する場合は、製膜性および取扱性と放熱性とのバランスの観点から、接合材組成物における熱硬化性樹脂の含有量は、6～9質量%であることが好ましい。

[0098] なお、熱硬化性樹脂は、1種の樹脂のみからなるものであってもよいし、2種以上の樹脂を混合したものであってもよい。また、必要に応じて上記以外の樹脂をさらに含有してもよい。

[0099] 接合材組成物は、金属粒子（P）の含有割合が、接合材組成物全量に対し

て80～95質量%であることが好ましい。金属粒子(P)の含有割合が80質量%未満であると、放性が低下する。金属粒子(P)の含有割合が95質量%超であると、フラックスや熱硬化性樹脂の含有量が少なくなるため、Snの濡れ性や第1の金属粒子(P1)のCuとSnとの反応性、接合時における半導体素子やリードフレーム等との密着性や接合後の応力緩和性などが低下する。

[0100] 本実施形態に係る接合材組成物は、上記成分の他に、本発明の目的を外れない範囲で、各種添加剤を含んでいてもよい。このような添加剤としては、必要に応じて適宜選択できるが、例えば、分散剤、ラジカル重合開始剤、レベリング剤、可塑剤等が挙げられる。

[0101] 次に、接合材組成物の製造方法について説明する。接合材組成物の製造方法は特に限定されるものではない。上述の接合材組成物を構成する成分を混合し、さらに攪拌、分散等の処理をすることにより得ることができる。なお、フラックスは、上述の方法で予め第1の金属粒子(P1)表面に修飾しておくことが好ましい。これらの混合、攪拌、分散等のための装置としては、特に限定されるものではなく、3本ロールミル、プラネタリーミキサ、遊星式ミキサ、自転公転型攪拌装置、らいかい機、二軸混練機、薄層せん断分散機等を使用することができる。

[0102] 次に、本発明による接合フィルムについて、説明する。接合フィルムは、少なくとも、半導体素子とリードフレーム等を接合するための接合材層を有しており、この接合材層は、上述の接合材組成物を用いて形成されている。製膜性の向上の観点から、接合材組成物は、さらに溶剤を含有してもよい。

[0103] 接合材層を形成する方法としては、まず、接合材組成物をフィルム状に成形する。接合材組成物をフィルム状に成形する方法としては、特に限定されるものではなく従来の方法を用いることができ、インクジェット印刷、スクリーン印刷、ジェットプリンティング法、ディスペンサー、ジェットディスペンサ、カンマコータ、スリットコータ、ダイコータ、グラビアコータ、スリットコート、凸版印刷、凹版印刷、グラビア印刷、ステンシル印刷、バー

コート、アプリータ、スプレーコート、電着塗装等を用いることができる。

[0104] 接合材層は、フィルム状に成形された接合材組成物の溶剤を乾燥させることで得られる。乾燥方法としては、常温放置による乾燥、加熱乾燥又は減圧乾燥を用いることができる。加熱乾燥又は減圧乾燥には、ホットプレート、温風乾燥機、温風加熱炉、窒素乾燥機、赤外線乾燥機、赤外線加熱炉、遠赤外線加熱炉、マイクロ波加熱装置、レーザー加熱装置、電磁加熱装置、ヒーター加熱装置、蒸気加熱炉、熱板プレス装置等を用いることができる。乾燥の温度及び時間は、使用した分散媒の種類及び量に合わせて適宜調整することが好ましく、例えば、50～180℃で1～120分間乾燥させることが好ましい。

[0105] 接合材層は、成形基材にフィルム状に接合材層を形成した後、剥離してもよい。成形基材としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、PEEK、アルミニウム、ガラス、アルミナ、窒化ケイ素、ステンレススチールを用いることができる。また、耐熱性を有する基板やクロスに上記材質をコート又は含浸したものを、成形基材として用いてもよい。

[0106] 接合フィルムは、接合材層を使用するまでの間、接合材層の表面を保護するために接合材層の表面に貼合された離型フィルムを有していてもよい。

[0107] 接合材層は、厚さが10～100μmであることが好ましい。

[0108] 次に、上述の接合材組成物および接合材層の使用方法、すなわち接合体の製造方法について、説明する。

[0109] 接合体としては、半導体装置、電子部品等が挙げられる。半導体装置の具体例としては、ダイオード、整流器、サイリスタ、MOS (Metal Oxide Semiconductor) ゲートドライバ、パワースイッチ、パワーMOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor)、IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor)、

ショットキーダイオード、ファーストリカバリダイオード等を備えるパワーモジュール、発信機、増幅器、LEDモジュールなどが挙げられる。

[0110] まず、上述の接合材組成物または接合材層を前記第1の部材と前記第2の部材との間に介在させる。すなわち、第1の部材における第2の部材と接合する箇所と第2の部材における第1の部材と接合する箇所とを接触させることで、第1の部材と第2の部材とを、接合材組成物または接合材層を介して貼り合わせる。ここで、第1の部材は、特に限定されるものではないが、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、リジッド配線板、フレキシブル配線板、配線済みのガラス基板、配線済みのシリコンウエハ、ウエハーレベルCSP (Wafer Level Chip Size Package) で採用される再配線層等の支持部材である。第2の部材は、特に限定されるものではなく、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、抵抗アレイ、コイル、スイッチ等の受動素子などが挙げられるが、本発明による接合材組成物は、高温で動作する半導体素子、特にパワー半導体に好適に用いられる。

[0111] 次に、接合材組成物または接合材層は、窒素などの不活性雰囲気下、240℃以上で加熱することにより、第1の部材と第2の部材とを接合する接合層を形成する。加熱温度の上限は、特に制限されないが、例えば300℃以下である。加熱時間としては、60～120分間であることが好ましく、30～90分間であることがより好ましく、5～60分間であることがさらに好ましい。

[0112] 加熱処理には、ホットプレート、温風乾燥機、温風加熱炉、窒素乾燥機、赤外線乾燥機、赤外線加熱炉、遠赤外線加熱炉、マイクロ波加熱装置、レーザー加熱装置、電磁加熱装置、ヒーター加熱装置、蒸気加熱炉等を用いることができる。また、加熱加圧処理には、熱板プレス装置等を用いてもよいし、加圧しながら上述の加熱処理を行ってもよい。

[0113] 接合材組成物または接合材層が加熱されると、まず、フラックスが第1の金属粒子(P1)のコア(C1)のCuを被覆するCu₂O層を除去しはじめ

る。Snの融点に達したら第2の金属粒子(P2)のコア(C2)のCuを被覆するSnまたはSnを含有するはんだが熔融し、コア(C2)のCuの表面および第1の金属粒子(P1)のコア(C1)のCuの表面に濡れ広がる。そして、Snとコア(C2)のCuが反応してCu-Snの中間化合物であるCu₆Sn₅が形成される。また、コア(C1)の表面でSnとCuが反応し、Cu-Snの中間化合物であるCu₆Sn₅が形成される。さらに、加熱を続けることにより、Cu₆Sn₅にCuが供給されているためCu₃Snが形成され、接合層が形成される。接合層は、厚さが10~300μmであることが好ましい。

- [0114] 以上のようにして、第1の部材と第2の部材とが接合層により接合された接合体が製造される。
- [0115] ここで、コア(C1)のCuはCu₂O層に被覆されており、加熱時にフラックスがCu₂O層を除去しながら、一方でSnが熔融するため、コア(C2)のCuとSnが先に反応しはじめるため、第2の金属粒子(P2)内部では、確実にCu₃Snが形成されるため、第2の金属粒子(P2)の多くはCu₃Sn粒子となるが、一部の粒子で内部にCuが残存していてもよい。
- [0116] また、コア(C1)のCuはCu₂O層に被覆されており、加熱時にフラックスがCu₂O層を除去しながら、一方でSnが熔融するため、熔融したSnが第1の金属粒子(P1)の周囲に均一に行きわたり、Cu₂O層が除去れるとSnとコア(C1)のCuが反応するため、コア(C1)の表面で均一にCu₃Snが形成される。第1の金属粒子(P1)は第2の金属粒子(P2)より平均粒径が大きいことが好ましく、また、Snとコア(C1)のCuとの反応は、第2の金属粒子(P2)内部の反応より遅れてはじまるため、コア(C1)の内部にはCuが残存する。
- [0117] その結果、接合材組成物または接合材層を加熱することにより形成された接合層は、Cu粒子がCuとSnとの化合物により接合されたネットワーク構造を有する。このため、得られた接合層は、極めて高いシェア強度、耐熱性、導電性および放熱性を有する。

実施例

[0118] 次に、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0119] <原料>

[第1の金属粒子(P1)]

(P1) A : Cu粒子(MAシリーズ、三井金属鉱業株式会社製)をオープンで、200℃で1時間加熱し、Cu粒子がCu₂O層で被覆された金属粒子を得た。平均粒径(D50)は5μm、酸化度Hは0.05であった。酸化度Hは、X線回折装置(X'Pert PRO(商品名)、マルバーン・パナリティカル株式会社製)で、Cu(111)面の回析強度H1、およびCu₂O(111)面の回析強度H2を測定し、 $H = H2 / (H1 + H2)$ より求めた。金属粒子の平均粒径(D50)は、レーザー回折計(SALD-3100(商品名)、株式会社島津製作所製)で測定した。

[0120] (P1) B : Cu粒子(MAシリーズ、三井金属鉱業株式会社製)をオープンで、180℃で3時間加熱し、Cu粒子がCu₂O層で被覆された金属粒子を得た。平均粒径(D50)は5μm、酸化度Hは0.3であった。酸化度Hおよび平均粒径(D50)は、(P1) Aと同様に測定した。

[0121] (P1) C : Cu粒子(MAシリーズ、三井金属鉱業株式会社製)をオープンで、300℃で40分加熱し、Cu粒子がCu₂O層で被覆された金属粒子を得た。平均粒径(D50)は5μm、酸化度Hは0.5であった。酸化度Hおよび平均粒径(D50)は、(P1) Aと同様に測定した。

[0122] (P1) D : Cu粒子(MAシリーズ、三井金属鉱業株式会社製)を用いた。平均粒径(D50)は5μm、酸化度Hは0であった。平均粒径(D50)は、(P1) Aと同様に測定した。

[0123] (P1) E : Cu粒子(MAシリーズ、三井金属鉱業株式会社製)をオープンで、200℃で1時間加熱し、Cu粒子がCu₂O層で被覆された金属粒子を得た。平均粒径(D50)は10μm、酸化度Hは0.05であった。酸化度Hおよび平均粒径(D50)は、(P1) Aと同様に測定した。

- [0124] (P1) F : Cu粒子(1030Yシリーズ、三井金属鉱業株式会社製)をオープンで、180℃で4時間加熱し、Cu粒子がCu₂O層で被覆された金属粒子を得た。平均粒径(D50)は0.5 μm、酸化度Hは0.1であった。酸化度Hおよび平均粒径(D50)は、(P1) Aと同様に測定した。
- [0125] (P1) G : Cu粒子(MAシリーズ、三井金属鉱業株式会社製)をオープンで、200℃で40時間加熱し、Cu粒子がCu₂O層で被覆された金属粒子を得た。平均粒径(D50)は50 μm、酸化度Hは0.05であった。酸化度Hおよび平均粒径(D50)は、(P1) Aと同様に測定した。
- [0126] (P1) H : Ag粒子(SPシリーズ、三井金属鉱業株式会社製)を用いた。平均粒径(D50)は5 μm、酸化度Hは0であった。平均粒径(D50)は、(P1) Aと同様に測定した。
- [0127] (P1) I : Cu粒子(MAシリーズ、三井金属鉱業株式会社製)をオープンで、200℃で30時間加熱し、Cu粒子がCu₂O層で被覆された金属粒子を得た。平均粒径(D50)は25 μm、酸化度Hは0.05であった。酸化度Hおよび平均粒径(D50)は、(P1) Aと同様に測定した。
- [0128] (P1) J : Cu粒子(MAシリーズ、三井金属鉱業株式会社製)をオープンで、170℃で4時間加熱し、Cu粒子がCu₂O層で被覆された金属粒子を得た。平均粒径(D50)は5 μm、酸化度Hは0.31であった。酸化度Hおよび平均粒径(D50)は、(P1) Aと同様に測定した。
- [0129] (P1) K : Cu粒子(1030Yシリーズ、三井金属鉱業株式会社製)をオープンで、170℃で3時間加熱し、Cu粒子がCu₂O層で被覆された金属粒子を得た。平均粒径(D50)は0.5 μm、酸化度Hは0.07であった。酸化度Hおよび平均粒径(D50)は、(P1) Aと同様に測定した。
- [0130] [第2の金属粒子(P2)]
- (P2) A : Cu粒子がSnで被覆された粒子(1050Yシリーズ、三井金属鉱業株式会社製)を用いた。平均粒径(D50)は2 μmであった。平均粒径(D50)は、(P1) Aと同様に測定した。

- [0131] (P 2) B : Cu 粒子が Sn で被覆された粒子 (1050Y シリーズ、三井金属鉱業株式会社製) を用いた。平均粒径 (D 50) は $5\ \mu\text{m}$ であった。平均粒径 (D 50) は、(P 1) A と同様に測定した。
- [0132] (P 2) C : Cu 粒子が Sn Ni Cu で被覆された粒子 (開発品、極東貿易株式会社製) を用いた。平均粒径 (D 50) は $2\ \mu\text{m}$ であった。平均粒径 (D 50) は、(P 1) A と同様に測定した。
- [0133] (P 2) D : Cu 粒子が Sn Ni Cu で被覆された粒子 (開発品、極東貿易株式会社製) を用いた。平均粒径 (D 50) は $5\ \mu\text{m}$ であった。平均粒径 (D 50) は、(P 1) A と同様に測定した。
- [0134] (P 2) E : Cu 粒子が Sn で被覆された粒子 (1050Y シリーズ、三井金属鉱業株式会社製) を用いた。平均粒径 (D 50) は $0.5\ \mu\text{m}$ であった。平均粒径 (D 50) は、(P 1) A と同様に測定した。
- [0135] (P 2) F : Cu 粒子が Sn で被覆された粒子 (1050Y シリーズ、三井金属鉱業株式会社製) を用いた。平均粒径 (D 50) は $20\ \mu\text{m}$ であった。平均粒径 (D 50) は、(P 1) A と同様に測定した。
- [0136] (P 2) G : Cu 粒子が In で被覆された粒子 (開発品、極東貿易株式会社製) を用いた。平均粒径 (D 50) は $2\ \mu\text{m}$ であった。平均粒径 (D 50) は、(P 1) A と同様に測定した。
- [0137] (P 2) H : Sn 粒子 (STC シリーズ、三井金属鉱業株式会社製) を用いた。平均粒径 (D 50) は $2\ \mu\text{m}$ であった。平均粒径 (D 50) は、(P 1) A と同様に測定した。
- [0138] (P 2) I : Cu 粒子が Sn で被覆された粒子 (1050Y シリーズ、三井金属鉱業株式会社製) を用いた。平均粒径 (D 50) は $12\ \mu\text{m}$ であった。平均粒径 (D 50) は、(P 1) A と同様に測定した。
- [0139] [第3の金属粒子 (P 3)]
- (P 3) A : Sn 粒子 (ST シリーズ、三井金属鉱業株式会社製) を用いた。平均粒径 (D 50) は $5\ \mu\text{m}$ であった。平均粒径 (D 50) は、(P 1) A と同様に測定した。

[0140] (P3) B : SnNiCu 粒子 (STC シリーズ、三井金属鉱業株式会社製) を用いた。平均粒径 (D50) は $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。平均粒径 (D50) は、(P1) A と同様に測定した。

[0141] [熱硬化性樹脂]

熱硬化性樹脂 A : ビスマレイミド樹脂 (BMI-3000 (商品名)、DESIGNER MOLECULES INC 製、数平均分子量 3000) および重合開始剤 (ノフマー BC (商品名)、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、日本油脂株式会社製) を、質量比 100 : 5 で混合し、マレイミド樹脂を得た。

[0142] [フラックス]

フラックス A : 有機スルフィド類 (MP SMA (登録商標)、ビス (4-メタクリロイルチオフェニル) スルフィド、住友精化株式会社製)

フラックス B : ホスフィン系 (DPPST、p-スチリルジフェニルホスフィン、北興産業株式会社製)

[0143] <接合材組成物 (接合ペースト) の作製>

(実施例 1)

まず、(P1) A をフラックス A の溶液に浸漬して、超音波装置 (NS-56 (商品名)、マイクロテック・ニチオン株式会社製) を用いて、出力 50W、3000 rpm で 120 分攪拌して、フラックスを第 1 の金属粒子 (P1) 表面に配位させた。フラックス含有量は、FT-IR (フーリエ変換型赤外分光) 測定を用いて特定した。次に、上記フラックスで修飾された (P1) A、(P2) A、および溶剤としてシクロペンタノン (関東化学株式会社製) を表 1 ~ 3 に示す配合割合で混合、攪拌して実施例 1 に係る接合材組成物すなわち接合ペーストを得た。

[0144] (実施例 2 ~ 4、10 ~ 20、比較例 1 ~ 5)

実施例 1 と同様にして、表 1, 2 に示す原料、配合割合で、実施例 2 ~ 4、10 ~ 20、比較例 1 ~ 5 に係る接合材組成物すなわち接合ペーストを得た。比較例 5 については、第 1 の金属粒子表面をフラックスで修飾せず、す

べての原料を混錬した。

[0145] (実施例5)

まず、(P1) AをフラックスBの溶液に浸漬して、超音波装置(NS-56(商品名)、マイクロテック・ニチオン株式会社製)を用いて、出力50W、3000rpmで120分攪拌して、フラックスを第1の金属粒子(P1)表面に配位させた。その後は実施例1と同様にして、表1, 2に示す原料、配合割合で、実施例5に係る接合材組成物すなわち接合ペーストを得た。

[0146] (実施例6)

実施例5と同様にして、表1, 2に示す原料、配合割合で、実施例6に係る接合材組成物すなわち接合ペーストを得た。

[0147] <接合材層の作製>

(実施例7)

まず、(P1) AをフラックスAの溶液に浸漬して、超音波装置(NS-56(商品名)、マイクロテック・ニチオン株式会社製)を用いて、出力50W、3000rpmで120分攪拌して、フラックスを第1の金属粒子(P1)表面に配位させた。フラックス含有量は、FT-IR(フーリエ変換型赤外分光)測定を用いて特定した。次に、上記フラックスで修飾された(P1) A、(P2) A、熱硬化性樹脂A、および溶剤としてシクロペンタノン(関東化学株式会社製)を表1, 2に示す配合割合で混合、攪拌したものをテフロン(登録商標)シート上に乾燥後の膜厚が100 μ mとなるように塗工し、100℃で5分乾燥させ、テフロン(登録商標)シートから剥離して、実施例7に係る接合材層を得た。

[0148] (実施例8、9)

実施例7と同様にして、表1, 2に示す原料、配合割合で、実施例8、9に係る接合材層を得た。

[0149] <評価>

上述のようにして得られた実施例および比較例に係る接合材組成物(接合

ペースト) および接合材層について、下記に示す特性評価を行った。その結果を表3に示す。

[0150] (実施例1～6、10～20、比較例1～5)

[シエア強度]

Cu製リードフレーム上に、上記実施例および比較例に係る接合材組成物(接合ペースト)を50mg塗布した。AuメッキがされたSiウエハを3mm角にダイシングしたチップを用意し、塗布した接合材組成物(接合ペースト)上に、Auメッキが接合材組成物(接合ペースト)と接するように該チップを載せ、ピンセットで軽く押さえて接合材組成物(接合ペースト)に密着させて積層体を得た。この積層体を窒素雰囲気下で、280℃、15分で焼成して、測定用サンプルを得た。

[0151] 得られた測定サンプルについて、ダイシエアー測定機(ノードソン・アドバンスト・テクノロジー株式会社製 万能型ボンドテスタ シリーズ4000)を用い、ボンドテスタの引っ掻きツールを上記測定サンプルのチップの側面に100μm/sで衝突させて、チップ/リードフレーム接合が破壊した際の応力を260℃におけるシエア強度として測定した。シエア強度が、10.0MPa以上のものを良品として「○」、10.0MPa未満3.0以上のものを許容品として「△」、3.0MPa未満のものを不良品として「×」で評価した。

[0152] [耐熱性]

次に、上記測定用サンプルと同様にして得られた測定用サンプルについて、冷熱衝撃試験(TCT)として、-65℃の温度条件で10分間保持した後、175℃の温度条件で10分間保持する処理工程を1サイクルとし、この処理を500サイクル行った。この処理後の測定用サンプルについて、上記TCT前のシエア強度と同様の方法でTCT後のシエア強度を測定した。TCT後のシエア強度が高いほど耐熱性に優れていることを意味している。TCT後のシエア強度が、7.0MPa以上のものを良品として「○」、7.0MPa未満2.0MPa以上のものを許容品として「△」、2.0MP

a 未満のものを不良品として「×」で評価した。

[0153] [導電性]

実施例および比較例に係る接合材組成物を 100mg、ガラス基板上に塗布し、280℃、15分で焼成して、測定用サンプルを得た。この測定用サンプルについて、JIS-K7194-1994に準拠して、四探針法により抵抗値を測定し、体積抵抗率を算出した。抵抗値の測定には、株式会社三菱化学アナリティック製ロレスターGXを用いた。なお、体積抵抗率は、その逆数が導電率であり、体積抵抗率は小さいほど導電性に優れていることを意味している。

本実施例では、体積抵抗率が、 $1.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満のものを良品として「○」、 $1.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $5.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものを許容品として「△」、 $5.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えるものを不良品として「×」で評価した。

[放熱性]

熱伝導率は、体積抵抗率を IACS 導電率で示すことで求められる。焼鈍標準銅の体積抵抗率 $1.724 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ を 100 IACS% として、体積抵抗率を比率で示し、銅が 100 IACS% の際の熱伝導率 360W に対してその比率で割ることで、銅を基準にして熱伝導率を算出した。なお、熱伝導率は、大きいほど放熱性に優れていることを意味している。

本実施例では、熱伝導率が、 $70 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上のものを優良品として「◎」、 $70 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 未満 $40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上のものを良品として「○」、 $40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 未満 $17 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上のものを許容品として「△」、 $17 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 未満のものを不良品として「×」で評価した。

[0154] (実施例 7～9)

[シェア強度]

Cu 製リードフレーム上に、上記実施例 7～9 に係る接合材層を載置した。Au メッキがされた Si ウェハを 3mm 角にダイシングしたチップを用意し、接合材層上に、Au メッキが接合材層と接するように該チップを載せて

積層体を得た。この積層体を窒素雰囲気下で、280℃、15分で焼成して、測定用サンプルを得た。

[0155] 得られた測定サンプルについて、上述のシェア強度と同様の方法でシェア強度を測定し、同様の方法でシェア強度の評価を行った。

[0156] [耐熱性]

次に、上記測定用サンプルと同様にして得られた測定用サンプルについて、上述のTCT後のシェア強度と同様の方法でTCT後のシェア強度を測定し、同様の方法で耐熱性の評価を行った。

[0157] [導電性]

実施例7～9に係る接合材層を280℃、15分で焼成して、測定用サンプルを得た。この測定用サンプルについて、上述と同様の方法で体積抵抗率を算出し、同様の方法で導電性の評価を行った。

[0158] [放熱性]

この測定用サンプルについて、上述と同様の方法で熱伝導率を算出し、同様の方法で放熱性の評価を行った。

[0159]

[表1]

	接合材組成物の種類				
	金属粒子 (P)				フラックス
	(P1)	(P2)	(P3)	各金属粒子の割合 P1/P2/P3 (wt%)	
実施例 1	A	A	-	61/39/0	A
実施例 2	E	B	-	60/40/0	A
実施例 3	E	D	-	59/41/0	A
実施例 4	B	A	-	62/38/0	A
実施例 5	A	A	A	57/36/7	B
実施例 6	A	C	B	54/37/9	B
実施例 7	A	A	-	61/39/0	A
実施例 8	A	A	A	57/36/7	A
実施例 9	A	A	A	57/36/7	B
実施例 10	F	A	-	60/40/0	A
実施例 11	A	E	-	61/39/0	A
実施例 12	G	F	-	59/41/0	A
実施例 13	C	A	A	57/36/7	A
実施例 14	A	A	-	61/39/0	A
実施例 15	A	A	-	61/39/0	A
実施例 16	I	I	-	59/41/0	A
実施例 17	J	A	-	62/38/0	A
実施例 18	K	E	-	61/39/0	A
実施例 19	A	A	-	61/39/0	A
実施例 20	A	A	A	57/36/7	B
比較例 1	D	A	-	61/39/0	A
比較例 2	H	A	-	60/40/0	A
比較例 3	A	G	-	61/39/0	A
比較例 4	A	H	-	61/39/0	A
比較例 5	A	A	-	61/39/0	-

[0160] [表2]

	接合材組成物における比率 (wt%)						Cuの総量 100wt%に 対するSn 含有割合 (wt%)	金属粒子 (P)に対す るフラッ クス含有 割合 (wt%)
	Sn	Cu	フラックス	溶剤	熱硬化 性樹脂	硬化剤		
実施例 1	34.2	54.4	1.10	9.0	-	-	62.87	0.50
実施例 2	34.2	54.8	1.10	8.7	-	-	62.41	0.50
実施例 3	34.4	55.0	1.10	8.7	-	-	62.55	0.50
実施例 4	34.2	54.4	1.10	8.7	-	-	62.87	0.50
実施例 5	34.2	54.4	1.10	9.0	-	-	62.87	0.50
実施例 6	33.2	54.1	1.10	8.7	-	-	61.37	0.50
実施例 7	30.6	48.8	0.95	7.6	9.0	0.5	62.70	0.50
実施例 8	30.5	48.9	0.94	7.5	9.0	0.5	62.37	0.50
実施例 9	30.5	48.9	0.94	7.5	9.0	0.5	62.37	0.50
実施例 10	34.3	54.5	1.10	8.6	-	-	62.94	0.50
実施例 11	34.2	54.4	1.10	8.7	-	-	62.87	0.50
実施例 12	34.3	54.5	1.10	8.6	-	-	62.94	0.50
実施例 13	33.5	53.8	1.10	8.6	-	-	62.27	0.50
実施例 14	27.2	50.1	1.10	10.0	-	-	54.29	0.50
実施例 15	34.3	54.6	9.00	1.5	-	-	62.82	5.00
実施例 16	34.2	54.4	1.10	8.8	-	-	62.87	0.50
実施例 17	34.2	54.5	1.10	8.6	-	-	62.75	0.50
実施例 18	34.5	54.8	1.10	8.6	-	-	62.96	0.50
実施例 19	34.2	54.4	0.10	10.1	-	-	62.87	0.05
実施例 20	34.2	54.5	0.10	10.0	-	-	62.75	0.05
比較例 1	34.2	54.4	1.10	8.6	-	-	62.87	0.50
比較例 2	34.2	30.1	1.10	8.5	-	-	113.62	0.50
比較例 3	34.3	54.7	1.10	8.6	-	-	62.71	0.50
比較例 4	34.3	54.6	1.10	8.5	-	-	62.82	0.50
比較例 5	34.2	54.6	0.00	8.6	-	-	62.64	0.00

[0161] [表3]

	評価			
	シア強度 (MPa)	耐熱性： TCT後シア 強度 (MPa)	導電性： 体積抵抗率 ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot \text{cm}$)	放熱性： 熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)
実施例 1	○	○	○	◎
実施例 2	○	○	○	◎
実施例 3	○	○	○	◎
実施例 4	○	○	○	◎
実施例 5	○	○	○	◎
実施例 6	○	○	○	◎
実施例 7	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○
実施例 10	△	△	△	△
実施例 11	△	△	△	△
実施例 12	△	△	△	△
実施例 13	△	△	△	△
実施例 14	△	△	△	△
実施例 15	△	△	△	△
実施例 16	△	△	○	△
実施例 17	△	△	○	△
実施例 18	△	△	△	△
実施例 19	○	○	○	○
実施例 20	○	○	○	○
比較例 1	△	×	×	×
比較例 2	△	×	△	×
比較例 3	△	×	×	×
比較例 4	△	×	×	△
比較例 5	×	×	×	×

- [0162] 実施例 1 ～ 20 に係る接合材組成物（接合ペースト）および接合材層は、Cu 粒子が Cu₂O 層で被覆された金属粒子と Cu 粒子が Sn または Sn Ni Cu で被覆された金属粒子を用いているために、Cu₂O 層が還元するまで拡散が抑制されるので反応が緩やかに進み、全体的に均一な反応ができたため、シェア強度、耐熱性、導電性、放熱性の全てにおいて良好な結果となった。
- [0163] 比較例 1 に係る接合材組成物は、第 1 の金属粒子（P 1）として Cu₂O 層で被覆されていない Cu 粒子を使用したため、溶融した Sn と反応性が良好で Cu 粒子表面との拡散反応が均一に形成されず、反応が十分に進んだ領域に Cu₃Sn が多く形成される一方、反応が不十分または未反応の部分があり、Cu 粒子をコアとしたネットワーク構造が得られず、耐熱性、導電性、放熱性において劣る結果となった。
- [0164] 比較例 2 に係る接合材組成物は、第 1 の金属粒子（P 1）として酸化状態が良好な Ag 粒子を使用したため、Sn と反応することにより、Ag₃Sn と Cu₃Sn の領域が分かれた構造となり、耐熱性、放熱性において劣る結果となった。
- [0165] 比較例 3 に係る接合材組成物は、第 2 の金属粒子（P 2）としてインジウムめっき Cu 粒子を使用したため、インジウムは低温で溶融するものの Cu との拡散反応性が悪く、その結果、部分的に Cu In 化合物が出来たのみで、耐熱性、導電性、放熱性において劣る結果となった。
- [0166] 比較例 4 に係る接合材組成物は、第 2 の金属粒子（P 2）として純粋な Sn 粒子を使用したため、Sn の溶融開始と Cu₂O の還元とのバランスが取れておらず、溶融した Sn は Si チップ裏面の Au と反応してしまい、Cu 粒子との反応が不十分となって耐熱性において劣る結果となった。
- [0167] 比較例 5 に係る接合材組成物は、フラックスを使用しなかったため、Cu₂O の還元が進まず、Sn は Cu コアと反応できずに、Cu₃Sn の構造が形成されず、シェア強度、耐熱性、導電性、放熱性の全てにおいて劣る結果となった。

請求の範囲

- [請求項1] 第1の金属粒子(P1)と第2の金属粒子(P2)とを含む金属粒子(P)と、フラックスとを含み、
前記第1の金属粒子(P1)はCuからなるコア(C1)と前記コア(C1)を被覆するCu₂O層とにより構成され、
前記第2の金属粒子(P2)はCuからなるコア(C2)と前記コア(C2)を被覆するSnまたはSnを含有するはんだとにより構成されることを特徴とする接合材組成物。
- [請求項2] 前記第1の金属粒子(P1)は平均粒径が1～20μmであり、
前記第2の金属粒子(P2)は平均粒径が1～10μmであることを特徴とする請求項1に記載の接合材組成物。
- [請求項3] 前記コア(C1)の前記Cu及び前記コア(C2)の前記Cuの総量100質量%に対して、前記コア(C2)を被覆するSnまたはSnを含有するはんだにおけるSnの割合が55～65質量%であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の接合材組成物。
- [請求項4] 前記第1の金属粒子(P1)の、X線回折により測定されたCu(111)面の回析強度をH1、Cu₂O(111)面の回析強度をH2としたとき、下記式1で表される前記第1の金属粒子(P1)の酸化度Hが、0.05～0.3であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の接合材組成物。
$$H = H2 / (H1 + H2) \quad \text{[式1]}$$
- [請求項5] 前記金属粒子(P)が第3の金属粒子(P3)を更に含み、
前記第3の金属粒子(P3)がSn粒子またはSnを含有するはんだ粒子であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の接合材組成物。
- [請求項6] 前記コア(C1)の前記Cu及び前記コア(C2)の前記Cuの総量100質量%に対して、前記コア(C2)を被覆するSnまたはSnを含有するはんだにおけるSn、および前記Sn粒子またはSnを

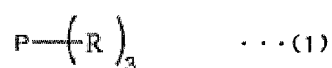
含有するはんだ粒子におけるS nの割合が55～65質量%であることを特徴とする請求項5に記載の接合材組成物。

[請求項7] 前記フラックスが還元性を有し、反応生成物に水を含まないことを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の接合材組成物。

[請求項8] 前記フラックスが、下記一般式(1)で示されるホスフィン類および下記一般式(2)で示されるスルフィド類の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1から請求項7のいずれか一項に記載の接合材組成物。

ただし、下記一般式(1)および(2)においてRは、それぞれ独立して、有機基を示し、Rは互いに同一であっても異なってもよい。

[化1]



[請求項9] 前記金属粒子(P)に対して、前記フラックスの含有割合が、0.05～0.5質量%であることを特徴とする請求項1から請求項8のいずれか一項に記載の接合材組成物。

[請求項10] 金属粒子(P)の含有割合が、前記接合材組成物全量に対して80～95質量%であることを特徴とする請求項1から請求項9のいずれか一項に記載の接合材組成物。

[請求項11] 240℃以上で加熱されることにより、第1の部材と第2の部材とを接合する接合層を形成し、

前記接合層は、Cu粒子がCuとSnとの化合物により接合されたネットワーク構造を有することを特徴とする請求項1から請求項10のいずれか一項に記載の接合材組成物。

- [請求項12] 熱硬化性樹脂を含むことを特徴とする請求項1から請求項11のいずれか一項に記載の接合材組成物。
- [請求項13] 請求項1から請求項12のいずれか一項に記載の接合材組成物の製造方法であって、前記第1の金属粒子（P1）、前記第2の金属粒子（P2）を混合、攪拌する工程を含むことを特徴とする接合材組成物の製造方法。
- [請求項14] 接合材層を有する接合フィルムであって、
前記接合材層が、請求項1～請求項12のいずれか一項に記載の接合材組成物を用いて形成されたものであることを特徴とする接合フィルム。
- [請求項15] 前記接合材層は、厚さが10～100 μ mであることを特徴とする請求項14に記載の接合フィルム。
- [請求項16] 請求項1から請求項12のいずれか一項に記載の接合材組成物を用いて第1の部材と第2の部材とを接合層により接合する接合体の製造方法であって、
前記接合材組成物を前記第1の部材と前記第2の部材との間に介在させ、240℃以上で加熱することにより、前記フラックスが前記第1の金属粒子（P1）の前記Cu₂O層を除去し、前記第2の金属粒子（P2）の前記Snまたは前記Snを含有するはんだが熔融して、前記コア（C1）の前記Cu及び前記コア（C2）の前記Cuと反応し、Cu粒子がCuとSnとの化合物により接合されたネットワーク構造を有する前記接合層が形成されることを特徴とする接合体の製造方法。
- [請求項17] 請求項14または請求項15に記載の接合フィルムを用いて第1の部材と第2の部材とを接合層により接合する接合体の製造方法であって、
前記接合材層を前記第1の部材と前記第2の部材との間に介在させ、240℃以上で加熱することにより、前記フラックスが前記第1の

金属粒子（P 1）の前記Cu₂O層を除去し、前記第2の金属粒子（P 2）の前記Snまたは前記Snを含有するはんだが溶融して、前記コア（C 1）の前記Cu及び前記コア（C 2）の前記Cuと反応し、Cu粒子がCuとSnとの化合物により接合されたネットワーク構造を有する前記接合層が形成されることを特徴とする接合体の製造方法。

[請求項18] 請求項1から請求項12のいずれか一項に記載の接合材組成物を用いて、第1の部材と第2の部材とを接合層により接合した接合体であって、

前記接合層は、前記接合材組成物を240℃以上で加熱することにより形成されたものであることを特徴とする接合体。

[請求項19] 請求項14または請求項15に記載の接合フィルムを用いて、第1の部材と第2の部材とを接合層により接合した接合体であって、

前記接合層は、前記接合材層を240℃以上で加熱することにより形成されたものであることを特徴とする接合体。

[請求項20] 前記接合層は、Cu粒子がCuとSnとの化合物により接合されたネットワーク構造を有することを特徴とする請求項18または請求項19に記載の接合体。

[請求項21] 前記接合層は、厚さが10～300μmであることを特徴とする請求項18から請求項20のいずれか一項に記載の接合体。