

明 細 書

発明の名称：接合用組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、接合用組成物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、部材との密着性等の各種性能の向上が求められている。これらの要求を実現するために、例えば粒子どうしの凝集が少ない金属粉を含む導電性ペーストが望まれている。

[0003] 特許文献1には、湿式還元法により金属粉末を析出させる工程と、水分が付着した状態の金属粉末に水溶性有機溶剤を添加して、水分を水溶性有機溶剤で置換する工程とを備える、導電性ペーストの製造方法が開示されている。

特許文献2には、金属粉末に対して水又は有機溶剤による洗浄を解砕とともに行う導電性ペースト用金属粉末の製造方法が開示されている。

上述の各特許文献にはそれぞれ、金属粉末の分散性を向上できることも開示されている。

[0004] また、特許文献3には、銀含有粒子と界面活性剤との分散液を真空凍結乾燥させる銀含有粉末の製造方法が開示されている。

更に特許文献4には、湿式還元法により得られた銀粒子を所定の含水率を有するウェットケーキとし、該ウェットケーキに分散剤を添加して碎解して得られた銀粉が開示されている。

これらの特許文献には、特許文献1及び2と同様に、金属粉末の分散性を向上できることも開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-151381号公報

特許文献2：特開2003-253301号公報

特許文献3：US2009/146117A1

特許文献4：特開2007-224422号公報

発明の概要

[0006] 特許文献1～4に記載の技術はいずれも、金属粒子の分散性について検討されているが、得られた金属粉又は該金属粉を含む導電性ペーストを用いて焼結に供したときの、他の部材との密着性に関しては何ら検討されていない。

[0007] 本発明は、焼結時において、他の部材との密着性に優れる接合用組成物の製造方法を提供することにある。

[0008] 本発明は、湿式還元法によって第1液媒中に銅粒子を生成させて、該銅粒子の分散体を調製し、然る後に、

前記分散体の湿潤状態を維持しながら、該分散体の第1液媒を最終的に第2液媒に置換して、前記銅粒子と第2液媒とを含む接合用組成物を得る、接合用組成物の製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1(a)及び(b)は、実施例及び比較例の接合用組成物を接合対象物とともに焼成して得られた焼結体の超音波画像である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の方法は、銅粒子と、第2液媒とを含む接合用組成物の製造に関するものである。接合用組成物は、例えば、2つの接合対象物どうしを接合したりするための導電性ペーストや導電性インクとして好適に用いられる。この場合、接合用組成物は、好ましくは導電性フィラーとしての銅粒子と、第2液媒とを含む分散体である。

[0011] 本発明の製造方法は、湿式還元法によって第1液媒中に銅粒子を生成させて、銅粒子の分散体を調製する工程と、分散体の湿潤状態を維持しながら、分散体の第1液媒を最終的に第2液媒に置換する工程との二つに大別される

。

ここでいう「湿潤状態」とは、銅粒子を例えば熱処理等によって乾燥させないものであって、銅粒子の表面が濡れており気相と銅粒子が直接接触しない状態をいう。詳細には、銅粒子の液媒分散体の固形分濃度が95質量%以下に維持された状態を指す。

[0012] また、「第1液媒を最終的に第2液媒に置換する」とは、第1液媒を直接第2液媒に置換して、最終目的物である第2液媒を含む分散体を得る場合、及び、第1液媒を、第2液媒以外的一种又は二種以上の他の液媒（第1液媒及び第2液媒を除く）と置換し、最終の液媒置換工程において、他の液媒（第1液媒及び第2液媒を除く）を第2液媒に置換して、最終目的物である第2液媒を含む分散体を得る場合の双方の態様を包含する。

[0013] まず、湿式還元法によって、液媒中に銅粒子を生成させる。湿式還元法は、例えば、銅源である銅化合物と、還元性化合物とを第1液媒中に混合して反応液を調製し、該反応液中の銅化合物を還元して、目的とする銅粒子を得る。銅粒子を湿式還元法によって製造することによって、粒子の粒子径の制御が容易となり、且つ球状の粒子を簡便に得ることができる。銅粒子は、例えば特開2015-168878号公報に記載の方法で製造することもできる。

[0014] 銅化合物と還元性化合物とを含む反応液の調製にあたり、銅化合物及び還元性化合物の添加順序や方法に特に制限はない。例えば、固形の銅化合物と、固形の還元性化合物とを同時に添加して反応液としてもよい。また、銅化合物及び還元性化合物の少なくとも一方を予め液媒中に分散又は溶解させた後、一方を他方に添加して、反応液を調製してもよい。銅化合物及び還元性化合物のうち一方を他方に添加する場合、一度に添加してもよく、例えば滴下等の方法で、連続的又は断続的に添加してもよい。

[0015] 銅化合物としては、液媒に溶解する化合物を用いることが好ましい。このような銅化合物としては、例えば塩化銅、酢酸銅、硫酸銅等の水溶性銅（II）塩等が挙げられる。これらの銅化合物は、無水物であってもよく、水和物

であってもよい。これらの銅化合物は、単独で又は複数組み合わせる用いることができる。

[0016] 銅化合物は、反応液中の銅元素の含有量に換算して、好ましくは 0.001 mol/L 以上 1 mol/L 以下、更に好ましくは 0.1 mol/L 以上 0.5 mol/L 以下となるように混合する。このような銅化合物の含有量とすることによって、粒子径が小さい銅粒子を生産性高く得ることができる。

[0017] 還元性化合物は、銅源の銅イオンを還元するものである。還元性化合物としては、例えば、ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジン及び抱水ヒドラジン等のヒドラジン系化合物、水素化ホウ素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、次亜硝酸ナトリウム、亜リン酸、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸、及び次亜リン酸ナトリウム等が挙げられる。これらの還元性化合物は、無水物であってもよく、水和物であってもよい。これらの還元性化合物は一種を単独で、又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

特に、ヒドラジンは還元後に不純物の発生や、得られる銅粒子への不純物の混入が少ないので特に好適に用いられる。還元力が強く、且つ粒子への不純物の混入を抑制する観点から、還元性化合物として、ヒドラジンの無水物又は水和物のみを用いることがより一層好ましい。

[0018] 反応液中の還元性化合物の含有量は、銅元素 1 mol に対して、好ましくは 0.5 mol 以上 50 mol 以下、より好ましくは 1 mol 以上 10 mol 以下、更に好ましくは 2 mol 以上 5 mol 以下となるように混合する。還元性化合物の含有量をこのような割合とすることによって、粒子径が小さい銅粒子を容易に得ることができる。還元性化合物による銅化合物の還元は、一回のみ行ってもよく、必要に応じて複数回行ってもよい。上述した還元性化合物の含有量は、無水物換算での値とする。

[0019] 反応液の反応条件は、混合開始時点から反応終了時点にわたって、加熱せずに反応させてもよく、加熱条件下で反応させてもよい。

また、還元反応を均一に発生させて、粒径のばらつきが少ない銅粒子を得る観点から、混合開始時点から反応終了時点までの全時間において、反応液の攪拌を継続することも好ましい。

[0020] 銅粒子の形成に十分な還元反応の進行と、製造コストの低減とを両立させる観点から、混合開始時点から反応終了時点にわたって、0℃以上80℃以下を維持するように反応させることが好ましい。混合開始時点から反応終了時点までの時間は、目的とする銅粒子の粒子径によって適宜変更可能であるが、好ましくは0.5時間以上4時間以下、更に好ましくは1時間以上3時間以下とすることができる。還元性化合物による銅化合物の還元処理を複数回行う場合、上述の時間は、各回の混合開始時点から反応終了時点までの時間の合計とする。

[0021] 以上の工程を経て、銅粒子を生成させる。銅粒子は、湿式還元法によって得られたものであるので、反応液の液媒である第1液媒に分散した銅粒子の分散体の状態となっている。

[0022] 生成した銅粒子は、その粒子径が、走査型電子顕微鏡観察の画像解析によって測定された累積体積50容量%における体積累積粒径 D_{SEM50} で表して、好ましくは100nm以上300nm以下、より好ましくは100nm以上250nm以下である。 D_{SEM50} は、外形上の幾何学的形態から判断して、粒子としての最小単位と認められる物体である一次粒子の粒子径を示しているので、銅粒子をこのような粒子径の範囲とすることによって、接合用組成物は良好な充填性且つ焼結性を発現し、接合対象物等の他の部材との高い密着性を発現可能であり且つ薄い塗膜を形成することに有利である。銅粒子の粒子径は、例えば、銅化合物と還元性化合物とのモル比を調整したり、還元反応の時間を調整したりすることによって、適宜調整することができる。

[0023] D_{SEM50} は、例えば以下の方法で測定することができる。まず、マウンテック社製ソフトウェアのMac-Viewを用い、走査型電子顕微鏡により真上から観察して得られた銅粒子の画像データを読み込んだ後、データ上の銅粒子を無作為に50個以上選んで、該粒子の粒径（ハイウッド径）を測定する

。次いで、得られたヘイウッド径から、粒子が真球であると仮定したときの体積を算出し、該体積の累積体積50容量%における体積累積粒径を D_{SEM50} とする。

[0024] 続いて、銅粒子分散体の湿潤状態を維持しながら、該分散体の第1液媒を第2液媒に置換する。本工程では、目的とする接合用組成物を得るにあたり、分散体の湿潤状態を維持しながら、該分散体中の第1液媒を、接合用組成物に最終的に含まれる液媒である第2液媒に置換することを特徴の一つとしている。

[0025] 導電性フィラーとして銅粒子を含む導電性ペーストや導電性インク等の接合用組成物の調製においては、典型的には、得られた銅粒子を乾燥させた乾燥銅粉を用いる。この方法では、銅粒子の含有量を適宜増減させて、所望のフィラー濃度を有するペーストやインクを容易に調製可能である。しかし、乾燥銅粉を用いて接合用組成物を調製する場合、乾燥銅粉中の銅粒子どうしが凝集したり、又は凝集しやすくなっていることに起因して、再分散の処理が煩雑となったり、再分散自体が不可能になったりすることがあった。その結果、接合用組成物の塗布によって得られた塗膜は平滑になりづらく、他の部材との密着性に劣るものとなっていた。また、乾燥時に銅粒子の表面が酸化等により変質して、密着性や導電性等の所望の特性を発現できないことがあった。

特に、インクやペーストに好適な粒径を有する銅粒子を乾燥状態で用いる場合、再分散の煩雑さや、酸化等による粒子の変質が顕著となっていた。

[0026] この問題点を解決すべく本発明者が検討したところ、得られた銅粒子を乾燥させずに、湿潤状態を維持したまま以後の工程に供することによって、銅粒子と大気中の酸素の接触が低減される。更に接合用組成物を調製する際の銅粒子の分散性が高くなることで、成膜及び焼結時における過剰な応力発生が抑制される。その結果、本発明の接合用組成物は、焼結時に他の部材との優れた密着性を発現するとともに、焼結時において過剰な体積収縮に起因する他部材からの剥離を抑制できることを見出した。

[0027] 第1液媒から第2液媒への置換は直接行ってもよく（以下、これを「直接置換」ともいう。）、第1液媒から他の液媒（ただし、第2液媒は除く。）に一回以上置換した後で、第2液媒に最終的に置換してもよい（以下、これを「間接置換」ともいう。）。湿潤状態を維持した分散体は、それぞれ独立して、例えば、スラリーや、ウェットケーキの態様であり得る。

[0028] 液媒の置換方法は、直接置換及び間接置換を問わず、分散体の湿潤状態を維持可能であれば特に制限はなく、例えば、リパルプ洗浄やデカンテーション法、ロータリーフィルター法、ろ過等を採用することができる。また、液媒の置換は、1回のみ行ってもよく、必要に応じて複数回行ってもよい。

[0029] 直接置換及び間接置換を問わず、液媒の置換は、液媒の温度を好ましくは100℃未満、より好ましくは80℃以下、更に好ましくは60℃以下に設定して行う。このような温度に設定して行うことによって、置換時における液媒の蒸発を抑制し、湿潤状態と、銅粒子の高い分散性とを維持しながら、他の部材との密着性に優れる接合用組成物を得ることができる。

[0030] 第1液媒を最終的に第2液媒に置換する過程において、不純物の原因となり得る第1液媒由来の成分を効率よく除去するとともに、目的とする接合用組成物に含有する第2液媒への置換の作業性を高める観点から、湿式還元法によって得られた銅粒子分散体に含まれる第1液媒を他の液媒（ただし、第1液媒及び第2液媒を除く。）に一回以上置換し、最終の置換に第2液媒を用いることが好ましい。つまり、本製造方法として、間接置換を採用することが好ましい。

[0031] また、第1液媒を他の液媒（ただし、第2液媒は除く。）に複数回置換する場合においても同様に、第1液媒から最初の他の液媒への置換、他の液媒を二種以上用いる場合の他の液媒間での置換、及び最後の他の液媒から第2液媒への置換の各工程において、分散体の湿潤状態を維持して置換を行うことが好ましい。

第1液媒を他の液媒に一回以上置換する場合、各置換工程での固形分濃度はそれぞれ独立して、同一であってもよく、異なってもよい。

銅粒子の湿潤状態を維持して液媒を置換することによって、不純物の原因となり得る第1液媒由来の成分を効率よく除去しつつ、再分散性が高く且つ変質が少ない銅粒子を得ることができるので、該銅粒子含む接合用組成物を焼結したときに、他の部材と密着性を一層優れたものとすることができる。

[0032] 第1液媒を他の液媒に一回以上置換する方法の一実施形態としては、例えば、湿式還元法によって得られた銅粒子の第1液媒分散体を、水等の他の液媒を用いて洗浄処理する方法が挙げられる。

洗浄処理を行う場合、その方法としては、例えば、リパルプ洗浄やデカンテーション法、ロータリーフィルター法、ろ過等を採用することができる。洗浄処理を行う場合、洗浄後の銅粒子は湿潤状態を維持した分散体の状態で、以後の工程に供することが好ましい。

[0033] デカンテーション法で銅粒子を洗浄処理する場合、例えば他の液媒を添加して、分散体の導電率を好ましくは5 mS以下となるまで洗浄を行う。このときの洗浄条件は、例えば、他の液媒として水を用いた場合、洗浄温度は、好ましくは100℃未満であり、更に好ましくは15℃以上30℃以下とする。このような条件で行うことによって、銅粒子に含まれる不純物を低減しつつ、粒子どうしが均一に分散したままで、以後の工程に供することができる。その後、洗浄した銅粒子の液媒分散体を、湿潤状態を維持した状態で、第2液媒を用いて最終の置換を行う。

[0034] 第1液媒を他の液媒に一回以上置換する方法の別の実施形態としては、例えば後述する実施例に記載の方法が挙げられるが、本発明の効果が奏される限りにおいて、その置換回数や、用いる液媒の種類に特に制限なく適用可能である。その後、銅粒子の液媒分散体を、湿潤状態を維持した状態で、第2液媒を用いて最終の置換を行う。

[0035] 以上の工程を経て、銅粒子と第2液媒とを含む接合用組成物を得ることができる。本製造方法によれば、接合用組成物を調製する際の銅粒子の分散処理が簡便となり、また銅粒子どうしの凝集が低減されているので、平滑性の高い塗膜を効率よく形成可能となる。また、銅粒子の表面の変質を低減させ

ることができる。その結果、接合用組成物によって形成された塗膜を焼結した際に、銅粒子どうしの溶融性を高めて、銅粒子の溶融性を高めて、溶融した粒子と他の部材との接触面積を大きくすることができる。その結果、クラックや剥離が生じにくく、他の部材との密着性に優れた焼結体を得ることができる。

[0036] 本製造方法に用いられる第1液媒としては、湿式還元法による銅の還元を効率よく進行させる観点から、水、アルコール、ケトン、エステル及びエーテルのうち一種以上が好ましく、湿式還元法による銅粒子の製造において銅塩との相溶性を高めて銅粒子の生成効率を高める観点から、水及びアルコールのうち一種以上が更に好ましい。

[0037] また、本製造方法に用いられる第2液媒としては、接合用組成物をそのまま導電性ペーストや導電性インクとして使用可能にして、生産性を高める観点から、水、アルコール、ケトン、エステル、エーテル及び炭化水素のうち一種以上が好ましく、アルコール及び炭化水素を用いることが更に好ましい。

なお、上述した第1液媒及び第2液媒は互いに同じものであってもよく、異なるものであってもよい。

[0038] 第1液媒の残存量の低減と、第2液媒への置換の容易性とを両立する観点から、他の液媒（ただし第1液媒及び第2液媒を除く）を用いる場合、他の液媒としては、水、アルコール、ケトン、エステル、エーテル及び炭化水素のうち一種以上を用いることが好ましく、水及びアルコールのうち一種以上を用いることが更に好ましい。

[0039] アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール及びn-ブタノール等の一価アルコールや、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンチレングリコール及びヘキシレングリコール等のジオール、グリセリン等のトリオール、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリオール等の多価アルコールを用いることがで

きる。

[0040] エステルとしては、例えば上述した多価アルコールの脂肪酸エステルが挙げられる。脂肪酸としては例えば炭素原子数が好ましくは1以上8以下、より好ましくは1以上5以下の一価脂肪酸である。多価アルコールのエステルは、少なくとも1個の水酸基を有していることが好ましい。

[0041] ケトンとしては、カルボニル基に結合しているアルキル基の炭素原子数が1以上6以下、特に1以上4以下のものが好ましい。ケトンの具体例としては、メチルエチルケトン、アセトン等が挙げられる。

[0042] エーテルとしては、ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル等の鎖状エーテルや、オキタセン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテルが挙げられる。

[0043] 炭化水素としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。

[0044] 直接置換の場合において、用いる第1液媒と第2液媒とは、1気圧、25℃の条件において互いに相溶可能であることが更に好ましい。相溶とは、二種以上の液体成分を含む流動体において、二種以上の液体成分が互いに混ざり合い、単一相を形成する現象をいう。

相溶可能な液媒を用いることによって、第1液媒の銅粒子分散体における粒子の分散性を維持したまま第2液媒に置換することができる。これに加えて、銅粒子の変質を低減した状態で第2液媒に置換することができるので、得られる接合用組成物を焼結したときに、銅粒子の熔融性を高めて、熔融した粒子と他の部材の表面との接触面積を大きくすることができる。その結果、他の部材との密着性が高く、不純物が少ない焼結体を得ることができる。

[0045] また間接置換の場合において、第1液媒を他の液媒に一回以上置換する場合、第1液媒及び最初の他の液媒、他の液媒を用いて二回以上置換する場合に工程上連続する他の液媒どうし、並びに最後の他の液媒及び第2液媒の各液媒の組み合わせは、いずれも互いに相溶可能であることが好ましく、1気

圧、25℃の条件において互いに相溶可能であることがより好ましい。

また、間接置換の場合、第1液媒と第2液媒とは、1気圧、25℃の条件において互いに相溶可能であってもよく、同条件で相溶不能であってもよい。

各液媒の置換において、互いに相溶可能な液媒を用いることによって、不純物の原因となり得る第1液媒及び他の液媒由来の成分を効率よく除去することができる。その結果、他の部材との密着性が高く、不純物が少ない焼結体を得ることができる。

[0046] また、間接置換における一態様として、第1液媒よりも粘度の低い他の液媒（ただし第1液媒及び第2液媒を除く）に置換して、分散体中の不純物を減少させた後、他の液媒（ただし第1液媒及び第2液媒を除く）よりも粘度の高い第2液媒に最終的に置換することもできる。液媒の粘度は、例えば振動式粘度計や回転式粘度計により測定することができる。

[0047] 上述した湿式還元法による銅粒子の生成、及び第1液媒から第2液媒への置換、並びに必要に応じて、第1液媒から他の液媒への置換、及び他の液媒から第2液媒への置換の各工程において、有機高分子の非存在下で行うことが好ましく、本発明の製造方法の全工程にわたって有機高分子の非存在下で行うことが更に好ましい。

本製造方法において、反応系中に有機高分子を非存在とするためには、例えば、還元湿式法及び液媒の置換の各工程において、有機高分子、及び有機高分子を含有する原材料を用いなければよい。

有機高分子の非存在下で各工程を行うことによって、銅粒子の凝集の程度が低い状態を維持しつつ、接合用組成物を焼結したときに、銅粒子どうしの焼結を十分に進行させることができる。これに加えて、不純物の一つであり焼結阻害成分となり得る残存有機物の含有量を低減することができるので、高密度で且つ他の部材との密着性に一層優れたものとなる。

[0048] 上述した有機高分子としては、当該技術分野において分散剤や表面処理剤として用いられる天然高分子及び合成高分子が挙げられる。詳細には、例え

ば、ゼラチン等のタンパク質、アラビアゴム、カゼイン、カゼイン酸ソーダ、カゼイン酸アンモニウム、デンプン、デキストリン、寒天、アルギン酸ソーダなどの天然高分子が挙げられる。合成高分子としては、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース及びエチルセルロース等のセルロース系化合物、ポリビニルアルコール等のポリビニル系化合物、ポリアクリル酸ソーダ及びポリアクリル酸アンモニウム等のポリアクリル酸系化合物などの合成高分子が挙げられる。

[0049] 以上の工程を経て得られる接合用組成物は、銅粒子と第2液媒とを含む分散体である。接合用組成物は、該組成物を構成する液媒として第2液媒のみが含まれていてもよく、あるいは、第2液媒に加えて、それまでの液媒置換に用いられた液媒が不可避免的に含まれていてもよい。いずれの場合であっても、接合用組成物を構成する全液媒のうち、質量割合として、第2液媒が最も多く含まれていることが好ましい。

[0050] 接合用組成物は、これをそのまま、あるいは必要に応じて、接合用組成物に含まれる銅粒子以外の金属粒子や、液媒、バインダ樹脂等のうち少なくとも一種を更に添加して、導電性ペーストや導電性インクなどの態様で用いることができる。すなわち、本発明は、上述の工程を経て得られた接合用組成物を少なくとも含み、該組成物と、必要に応じて、接合用組成物に含まれる銅粒子以外の金属粒子、液媒及びバインダ樹脂のうち少なくとも一種とを更に混合する、導電性ペーストの製造方法も包含する。

[0051] 接合用組成物に更に添加され得る金属粒子としては、例えば、銅、銀及び金等の金属を含む粒子が挙げられる。

接合用組成物に更に添加され得る液媒としては、例えば上述の第1液媒や第2液媒の説明において例示したものと同様のものであり、且つバインダ樹脂との相溶性が良好であるものを用いることができる。

接合用組成物に更に添加され得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一種以上が挙げられる。

[0052] 接合用組成物は、任意の2つの被接合材の間に所定の手段によって塗布する等の方法で配し、2つの被接合材どうしを接合して、接合構造とすることができる。すなわち、本発明は、2つの被接合材の間に接合用組成物を配して、被接合材を接合する方法並びに接合構造の製造方法も包含する。被接合材としては、それぞれ独立して、基板や半導体素子などを用いることができる。具体的な実施形態として例えば、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合剤や、プリント配線基板中のビア充填用材料として用いることができる。更に、プリント配線基板の配線回路を形成したり、チップ部品の電極形成に用いたりすることもできる。

[0053] 以上、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明したが、本発明は前記実施形態に制限されない。例えば、湿式還元法によって得られた銅粒子は、本発明の効果が奏される限りにおいて、得られた銅粒子が他の元素を不可避免的に微量含むことや、銅粒子表面が不可避免的に微量酸化されたりすることを排除するものではない。

実施例

[0054] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。

[0055] 〔実施例1〕

本実施例は、いずれの工程も有機高分子の非存在下で接合用組成物を製造した。

(1) 湿式還元法による銅粒子の生成

36リットルのステンレス製タンク中に、第1液媒として温純水5.0リットル及びメタノール5.0リットルの混合液媒と、銅源として2.5kgの酢酸銅とを入れて、液温40℃で30分間攪拌して酢酸銅を溶解させた。次いで、150gのヒドラジンを液媒中に一括添加した後、液温40℃で30分間攪拌を継続し、液媒中に亜酸化銅の粒子を生成させた。30分経過後、更に1400gのヒドラジンを液媒中に一括添加した後、液温40℃で60分間攪拌を継続し、亜酸化銅の微粒子を金属銅の微粒子に還元した。この

ようにして、銅粒子が第1液媒に分散した分散体を得た。この分散体は湿潤状態を維持していた。得られた銅粒子の粒径 D_{SEM50} は、155nmであった。

[0056] (2) 液媒の置換

本実施例では、第1液媒から他の液媒への置換を複数回行い、その後、最終の置換として第2液媒への置換を行った。すべての工程は、分散体の湿潤状態を維持した状態で行った。

詳細には、第1の他の液媒として、第1液媒に相溶可能な純水を用いた。銅粒子の第1液媒分散体をデカンテーション法によって、電導度が3.5mSになるまで純水で洗浄処理し、銅粒子が水に分散した第1分散体を得た。この第1分散体は湿潤状態を維持していた。

次いで、第2の他の液媒として、第1の他の液媒に相溶可能な変性アルコール（エタノール89質量%と2-プロパノール11質量%との混合液媒）を用いた。第1分散体中の水分濃度が1質量%以下になるまでロータリーフィルターにて変性アルコールで洗浄処理し、銅粒子が変性アルコールに分散した第2分散体を得た。この第2分散体は湿潤状態を維持していた。

続いて、最終の置換に用いる第2液媒として、第2の他の液媒に相溶可能なヘキシレングリコールを用いた。第2分散体中の変性アルコール濃度が3質量%以下になるまでロータリーフィルターにてヘキシレングリコールで洗浄処理した後、加圧ろ過によりヘキシレングリコールを固液分離し、銅粒子が第2液媒に分散した接合用組成物を得た。この接合用組成物は固形分濃度が92%の湿潤状態を維持していた。

[0057] (3) 接合用ペーストの調製

接合用組成物を7.6質量部、接合用組成物に含まれる銅粒子以外の金属粒子（銅粒子、1200YF、三井金属鉱業株式会社製）を3質量部、固形分濃度が50質量%のBIS-TRIS／ヘキシレングリコール溶液を0.5質量部、及びポリエチレングリコール300を0.1質量部混合し、残部としてヘキシレングリコールを用いて、銅粒子の濃度が76質量%となるように、銅粒子を含む接合用ペーストを調製した。

[0058] 〔比較例 1〕

実施例 1 と同様に (1) 湿式還元法による銅粒子の生成を行った後、銅粒子の第 1 液媒分散体をデカンテーション法によって、電導度が 3 mS になるまで純水で洗浄処理し、銅粒子が水に分散した分散体を得た。この分散体は湿潤状態を維持していた。

次いで、分散体を 50℃まで加温し、攪拌しながら、銅粒子含有量に対するジメチルグリオキシム含有量が 0.5 質量%となるように、ジメチルグリオキシム／メタノール溶液を添加し、液温 50℃で 1 時間攪拌し、表面処理された銅粒子の水／メタノール分散体を得た。

その後、表面処理済み銅粒子を真空乾燥し、乾燥状態の銅粒子を得た。この銅粒子には、液媒は存在していない。

最後に、接合用組成物に代えて、乾燥状態の銅粒子を用いて、実施例 1 と同様の組成及び濃度の接合用ペーストを調製した。

[0059] 〔密着性の評価〕

実施例及び比較例の接合用ペーストを、縦 10 mm×横 10 mm×厚み 110 μm の寸法で、銅板（縦 20 mm×横 20 mm×厚み 2 mm）の表面中央部にスクリーン印刷し、接合用ペーストを 110℃で 20 分間乾燥させて、乾燥膜を得た。

次に、表面が Ag メッキされたアルミナ板（縦 5 mm×横 5 mm×厚み 0.5 mm）を乾燥膜上に載せ、窒素雰囲気下で 6 MPa、昇温速度 120℃／分で 280℃、20 分間焼結させて、銅板とアルミナ板とを接合させた。

接合後、超音波探傷装置（日立パワーソリューションズ社製、型番：FineSAT111）で 75 MHz のプローブを用いて、反射法により、銅板におけるアルミナ板が配されている面側から観察し、乾燥膜の焼結体中のボイドの有無と、乾燥膜の焼結体におけるアルミナ板の外周部（加圧されていない領域）の状態とを観察した。密な焼結構造であるほど色が濃く観察される。結果を図 1 に示す。

[0060] 図 1 中、アルミナ板が配置されている領域を符号 A とし、乾燥膜の焼結体

の存在領域を符号Bとし、銅板が露出している領域を符号Cとして示す。

図1(a)に示すように、実施例1の接合用組成物を用いて得られたペーストの焼結体は、アルミナ板が配置されている領域Aは色が濃く観察されているので、ボイドが少ない緻密な構造が形成され、アルミナ板と銅板との接合状態が良好であることが判る。また、アルミナ板の外周に位置する焼結体の存在領域Bでは、観察される色が均一であり、該焼結体と銅板との剥離が観察されなかった。したがって、実施例1の接合用組成物を用いたペーストは、他の部材との密着性に優れることが判る。

[0061] 一方、図1(b)に示すように、比較例1の接合用組成物を用いて得られたペーストの焼結体は、アルミナ板が配置されている領域Aは色が濃く観察されているので、アルミナ板と銅板との接合状態が良好であることが判るが、アルミナ板の外周に位置する焼結体の存在領域Bでは、観察される色が不均一であり、該焼結体と銅板との剥離が多く観察された。したがって、比較例1の接合用組成物を用いたペーストは、他の部材との密着性に劣ることが判る。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明の製造方法によれば、焼結時において、他の部材との密着性に優れた接合用組成物を得ることができる。