

明 細 書

発明の名称： 仮固定用組成物及び接合構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二つの被接合材を接合するのに先立ち両者を仮固定するために用いられる組成物に関する。また本発明は該組成物を用いた接合構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子と、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との接続には、これまではんだが使用されてきた。はんだは本来的に鉛を含む合金であり、鉛が環境負荷物質であることから、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が種々提案されている。

[0003] ところで、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デバイスが盛んに用いられるようになってきている。パワーデバイスは、メモリやマイクロプロセッサといった集積回路と異なり、高電流を制御するためのものなので、動作時の発熱量が非常に大きくなる。したがって、パワーデバイスの実装に用いられるはんだには耐熱性が要求される。しかし、上述した鉛フリーはんだは、通常の鉛含有はんだに比べて耐熱性が低いという欠点を有する。

[0004] そこで、はんだを用いることに代えて、金属微粒子を含むペーストを用い、これを各種の塗工手段によって対象物に塗布し、焼成する技術が種々提案されている。例えば特許文献1には、半導体チップとチップ搭載部の間に銀粒子を含むペーストを配し、銀粒子の焼結体によって半導体チップとチップ搭載部とを接合する方法が記載されている。この方法においては、チップ搭載部と接触する部分を有するようにタック性を有する仮止剤を供給し、且つ半導体チップの裏面の一部が仮止剤と接触するように半導体チップをペースト上に搭載している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：US 2018／247884 A1

発明の概要

[0006] 特許文献1に記載の技術では、チップ搭載部に配された仮止剤と銀粒子を含むペーストとが接触する場合がある。その場合、仮止剤に含まれる成分の種類によっては、銀粒子を含むペーストの特性が変化してしまうことがある。このことは、半導体チップとチップ搭載部との接合に不具合を生じる一因となる。したがって本発明の課題は、接合材料の特性に影響を及ぼすことなく、該接合材料によって被接合材どうしを首尾よく接合するために用いられる仮固定用組成物、及び該組成物を用いた接合構造体の製造方法を提供することにある。

[0007] 本発明は、25℃における粘度が70 mPa・s未満であり且つ沸点が200℃以下である第1の有機成分と、
25℃における粘度が70 mPa・s以上であり且つ沸点が210℃以上である第2の有機成分とを含み、
第1の被接合材と第2の被接合材とを接合するのに先立ち両者を仮固定するために用いられる仮固定用組成物を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1(a)ないし(d)は、本発明の仮固定用組成物を用いて二つの被接合材を接合する工程を順次示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は仮固定用組成物に関する。仮固定用組成物は、第1の被接合材と第2の被接合材とを接合する（すなわち本固定する）のに先立ち両者を仮固定するために用いられるものである。仮固定された第1の被接合材と第2の被接合材とは、次工程、例えば焼結工程によって接合されて接合構造体となる。

「仮固定」とは、第1の被接合材と第2の被接合材とが固定されている状

態であって且つ大きな外力が加わったときに固定状態が変化するものの小さな外力（例えば第1の被接合材と第2の被接合材との仮固定物を、両被接合材の接合面が鉛直方向を向くように載置したときに、第1又は第2の被接合材のどちらかが自重により落下する程度の力）によっては固定状態に変化がないような固定態様のことである。

[0010] 第1の被接合材及び第2の被接合材の種類に特に制限はない。一般的には、第1の被接合材及び第2の被接合材はいずれも、それらの接合対象面に金属を含むことが好ましい。例えば第1の被接合材及び第2の被接合材の少なくとも一方として、金属からなる面を有する部材を用いることができる。また、第1の被接合材及び第2の被接合材の少なくとも一方として、金属微粒子及び有機溶媒を含むペーストの乾燥体を用いることもできる。具体的には、第1の被接合材として、金属からなる面を有する部材を用い、第2の被接合材として、金属微粒子及び有機溶媒を含むペーストの乾燥体を用いることができる。なお、ペーストの乾燥体を用いる場合には、銅等の金属からなる支持基材にペーストを塗工し乾燥することで乾燥体とすることが好ましい。

[0011] なお、上述した「金属微粒子及び有機溶媒を含むペーストの乾燥体」は、例えば次工程において加熱された場合には該乾燥体中に含まれる該金属微粒子どうしが焼結するので、該乾燥体は焼結前駆体とみなすことができる。したがって本明細書においては、これ以降、「金属微粒子及び有機溶媒を含むペーストの乾燥体」のことを「焼結前駆体」ともいう。

[0012] 第1の被接合材が金属からなる面を有する部材からなり、第2の被接合材が焼結前駆体からなる場合、第1の被接合材における金属と、第2の被接合材における金属微粒子の金属とは、同種であってもよく、異種であってもよい。ここでいう「金属」とは、他の元素と化合物を形成していない金属そのもの、又は二種類以上の金属の合金のことである。金属の種類に特に制限はないが、本発明の仮固定用組成物が、はんだ代替の接合部材と併用されるものであることを考慮すると、はんだの融点よりも高い融点を有する金属を用いることが有利である。そのような金属としては例えば銅、銀、金、アルミ

ニウム、チタン、ニッケル又はそれらの二種以上の組み合わせからなる合金が挙げられる。

[0013] 第1の被接合材及び第2の被接合材のうちの少なくとも一方が、金属からなる面を有する部材である場合、該金属からなる面は一種の金属から構成されていてもよく、あるいは二種以上の金属から構成されていてもよい。二種以上の金属から構成されている場合には、当該面は合金であってもよい。金属からなる面は一般には平面であることが好ましいが、場合によっては曲面であってもよい。

[0014] 第1の被接合材及び第2の被接合材のうちの少なくとも一方が、焼結前駆体である場合、該焼結前駆体は、金属微粒子及び有機溶媒を含むペーストの塗膜から該有機溶媒を揮発させて除去した乾燥体からなる。

ペーストに含まれる金属微粒子は、一種の金属から構成されていてもよく、あるいは二種以上の金属の合金から構成されていてもよい。また、金属微粒子は、異なる二種以上の金属微粒子の混合物から構成されていてもよい。

[0015] 金属微粒子の体積累積粒径 D_{SEM50} は、 $0.01\mu m$ 以上 $30\mu m$ 以下であることが第1の被接合材と第2の被接合材との接合を良好に保つ点から好ましい。同様の観点から、金属微粒子の体積累積粒径 D_{SEM50} は $0.03\mu m$ 以上 $20\mu m$ 以下であることが更に好ましく、 $0.05\mu m$ 以上 $15\mu m$ 以下であることが一層好ましい。

体積累積粒径 D_{SEM50} は、例えば次の方法で測定される。マウンテック社製Mac-Viewを用い、金属微粒子のSEM像を読み込んだ後、SEM像上の金属微粒子を無作為に50個以上選んで、該粒子の粒径（ヘイウッド径）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 D_{SEM50} とする。

[0016] 金属微粒子の形状に特に制限はなく、例えば球状、多面体状、扁平状、不定形、又はそれらの組み合わせなどが挙げられる。また金属微粒子はその粒度分布に二つ以上のピークを有していてもよい。

[0017] 金属微粒子は、その表面に表面処理剤が付着していてもよい。金属微粒子の表面に表面処理剤を付着させておくことで、金属微粒子どうしの過度の凝集を抑制することができる。

[0018] 表面処理剤は特に限定されるものではなく、脂肪酸、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を用いることができる。これらを用いることで、粒子の表面と相互作用しペースト中に含まれる有機溶媒との相溶性を向上させペーストの流動性を向上させることや、粒子表面の酸化を防止することができる。

[0019] 前記ペースト及びその乾燥体である焼結前駆体には、ペーストや焼結前駆体の各種特性を調整するための調整剤を適宜含有させてもよい。調整剤としては、例えば固体還元剤、粘度調整剤、表面張力調整剤が挙げられる。

固体還元剤としては、25℃で固体の性質を示し、且つ還元作用を示すものが好ましく、例えばビス(2-ヒドロキシエチル)イミノトリス(ヒドロキシメチル)メタン、トリメチロールプロパン、リビトール、グルコース、アスコルビン酸、ヒドロキノンなどが挙げられる。

粘度調整剤としては、前記ペーストの粘度の高低を調整できるものであればよく、例えばケトン類、エステル類、アルコール類、グリコール類、炭化水素、ポリマーなどが挙げられる。

表面張力調整剤としては、前記ペーストの表面張力を調整できるものであればよく、例えばアクリル系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、アルキルポリオキシエチレンエーテル、脂肪酸グリセロールエステルなどのポリマーやアルコール系、炭化水素系、エステル系、グリコール等のモノマーが挙げられる。

[0020] 上述した焼結前駆体は、金属微粒子及び有機溶媒並びに必要なに応じて調整剤を含むペーストの塗膜から該有機溶媒を揮発させて除去した乾燥体からなる。尤も、有機溶媒はその全量が除去される必要はなく、ペーストの塗膜が流動性を失う程度に有機溶媒が除去されていればよい。したがって、焼結前駆体中には有機溶媒が残存していてもよい。焼結前駆体に含まれる有機溶媒

の割合は、例えば15質量%以下とすることができ、特に10質量%以下とすることができる。

[0021] 前記の有機溶媒はその種類に特に制限はなく、金属微粒子を分散させてペースト状にすることができるものであればよい。有機溶媒の例としては、モノアルコール、多価アルコール、多価アルコールアルキルエーテル、多価アルコールアリールエーテル、エステル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、飽和炭化水素などが挙げられる。これらの有機溶媒は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0022] モノアルコールとしては、例えば1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、グリシドール、ベンジルアルコール、メチルシクロヘキサノール、2-メチル1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-プロパノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-n-ブトキシエタノール、2-フェノキシエタノール、テルピネオールなどを用いることができる。

[0023] 多価アルコールとしては、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、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール等を用いることができる。

[0024] 多価アルコールアルキルエーテルとしては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等を用いる

ことができる。

[0025] 多価アルコールアリアルエーテルとしては、エチレングリコールモノフェニルエーテル等を用いることができる。エステル類としては、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、 γ -ブチロラクトン等を用いることができる。含窒素複素環化合物としては、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等を用いることができる。アミド類としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等を用いることができる。アミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等を用いることができる。飽和炭化水素としては、例えばヘプタン、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、ヘキサデカンなどを用いることができる。

[0026] 本発明においては、第1の被接合材と、第2の被接合材との間に、仮固定用組成物を介在させて両者を仮固定し、仮固定された両者を接合することで、接合構造体が製造される。仮固定用組成物の成分は、焼結前駆体を形成するために用いられるペーストに含まれる有機溶媒の種類や、該ペーストに含まれる金属微粒子の表面に付着している表面処理剤の種類との関係で選択されることが好ましい。

[0027] 仮固定用組成物は、25℃における粘度が70 mPa・s未満であり且つ沸点が200℃以下である有機化合物（以下、この有機成分を「第1の有機成分」という。）と、25℃における粘度が70 mPa・s以上であり且つ沸点が210℃以上である有機化合物（以下、この有機成分を「第2の有機成分」という。）を含むことが好ましい。

本発明においては、前記仮固定用組成物に含まれる第1の有機成分が、25℃において前記ペーストの乾燥体、すなわち前記焼結前駆体の様態を変化させないものであることが好ましく、すべての有機成分が25℃において前記乾燥体の様態を変化させないものであることがより好ましい。このような有機成分が仮固定用組成物中に含まれていることによって、第1の被接合材

と第2の被接合材との間に仮固定用組成物を介在させて両者を仮固定するときに、焼結前駆体に変質しづらくなり、両被接合材を確実に仮固定することができる。

本発明でいう「乾燥体の様態を変化させない」とは、乾燥体上に1 μ lの有機成分を滴下し、110℃以下の条件で乾燥させた場合に顕微鏡で倍率140倍にて観察した際に滴下前後で乾燥体に変化が認められないことを指す。「変化が認められない」とは、滴下前後で乾燥体に変化が全く観察されないことのほか、接合後の超音波探傷像においても滴下の痕跡がみられないことも包含する。

[0028] また、仮固定用組成物を構成する第1の有機成分が、前記ペーストに含まれる前記有機溶媒及び／又は前記ペーストに含まれる前記金属微粒子の表面処理剤に対して難溶性の液状成分であることが好ましい。液状成分とは25℃において液体である成分のことである。液状成分の難溶性の程度を定量的に表すと、該液状成分は、前記有機溶媒1g、前記調整剤1g又は前記表面処理剤1gと、第1の有機成分9gとを25℃において混合したときに、両者の間に液－液界面が観察されるか、又は混合液中に析出物が観察されるものであることが好ましい。このような液状成分が仮固定用組成物中に含まれていることによって、仮固定用組成物を介して第1の被接合材と第2の被接合材とを接触させて仮固定した場合に、第1の被接合材及び／又は第2の被接合材の特性が、仮固定用組成物に影響されづらくなる。特に第1の被接合材及び／又は第2の被接合材が焼結前駆体である場合に、該焼結前駆体の特性が仮固定用組成物に影響されづらくなる。その結果、第1の被接合材と第2の被接合材との仮固定を確実に行いつつ、被接合材どうしを確実に接合させることが可能となる。

[0029] 仮固定用組成物を構成する第1の有機成分が、上述した液－液界面が観察されるものであるか、又は析出物が観察されるものであることが好ましく、すべての有機成分が、上述した液－液界面が観察されるものであるか、又は析出物が観察されるものであることがより好ましい。

[0030] 本発明でいう「両者の間に液－液界面が観察される」とは、前記有機溶媒 1 g、調整剤 1 g 又は前記表面処理剤 1 g と、前記液状成分 9 g とを 25℃において試験管に入れ、試験管ミキサーで 10 分混合した後、25℃において 5 分間静置したときに、両者が分離して両者の界面が観察されることをいう。

また、本発明でいう「混合液中に析出物が観察される」とは、同様に前記有機溶媒 1 g、調整剤 1 g 又は前記表面処理剤 1 g と、前記液状成分 9 g とを 25℃において試験管に入れ、試験管ミキサーで 10 分混合した後、25℃において 5 分間静置したときに、両者のうちの一方の析出物が、他方の液相中に観察されることをいう。

[0031] 仮固定用組成物に含まれる第 1 の有機成分は、第 1 の被接合材と第 2 の被接合材とを仮固定した場合に、これらの被接合材を変質させづらく、且つ両被接合材が仮固定状態の間に容易に揮発し得る物質である。

第 1 の有機成分は、25℃における粘度が 50 mPa・s 以下であることが更に好ましく、40 mPa・s 以下であることが一層好ましい。また、第 1 の有機成分は、その沸点が 195℃以下であることが更に好ましく、190℃以下であることが一層好ましい。

粘度は、レオメーターにより想定される粘度により適用するセンサー（パラレルプレート等）を適宜変更し測定した 100/s の値である（以下「粘度」というときにはこの方法で測定された値を意味する。）。

[0032] 第 1 の有機成分は、仮固定用組成物中に 1 質量%以上 70 質量%以下含まれることが、第 1 の被接合材と第 2 の被接合材との仮固定状態を確実に維持し得る観点、及び仮固定状態において第 1 の被接合材及び第 2 の被接合材を変質させづらい観点から好ましい。この観点から、第 1 の有機成分は、仮固定用組成物中に 1 質量%以上 70 質量%以下含まれることが更に好ましく、1 質量%以上 50 質量%以下含まれることが一層好ましく、1 質量%以上 30 質量%以下含まれることが更に一層好ましい。

[0033] 第 1 の有機成分としては、上述のように、前記焼結前駆体の様態を変化さ

せないものであればよく、モノアルコール、多価アルコール、多価アルコールアルキルエーテル、多価アルコールアリールエーテル、エステル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、飽和炭化水素、テルペンアルコール類、ケトン類、カルボン酸類など、上述の有機溶媒として列挙したものと同様のものが挙げられる。これらの有機成分は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0034] 仮固定用組成物には、第1の有機成分に加えて、第1の有機成分と異なる種類の第2の有機成分も含まれていることが好ましい。第2の有機成分は粘着性が高い化合物であることが好ましい。具体的には、第2の有機成分は、第1の被接合材及び第2の被接合材が仮固定されている状態において仮固定用組成物から第1の有機成分が揮発して除去された後においても第1の被接合材と第2の被接合材との間に残存し、粘着性によって両被接合材の仮固定状態を維持し得るものであることが好ましい。この利点を一層顕著なものにする観点から、第2の有機成分は、25℃における粘度が70 mPa・s以上であることが更に好ましく、粘度は無限大であってもよい。つまり第2の有機成分は25℃において固体であってもよい。また、第2の有機成分は、その沸点が210℃以上であることが好ましく、220℃以上であることが更に好ましい。

[0035] 第2の有機成分は、第1の被接合材と第2の被接合材とを加熱によって接合するときに、熱によって除去可能なものであることも好ましい。「熱によって除去可能」とは、熱によって揮発して除去される場合や、熱によって分解して除去される場合を包含する。この観点から、第2の有機成分は比較的低分子量のモノマーであることが好ましい。具体的には分子量が1000以下であることが好ましく、800以下であることが更に好ましく、600以下であることが一層好ましい。

[0036] 第2の有機成分は、仮固定用組成物中に30質量%以上99質量%以下含まれることが、第1の被接合材と第2の被接合材との仮固定状態を確実に維持し得る観点から好ましい。同様の観点から、第2の有機成分は、仮固定用

組成物中に50質量%以上99質量%以下含まれることがより好ましい。

第1の有機成分と第2の有機成分との質量比率は1:99~70:30であることが好ましく、3:97~60:40であることがより好ましく、5:95~50:50であることが更に好ましい。

[0037] 第2の有機成分としては、第1の有機成分として列挙したものと同様のものを用いることができる。これらの中でも、特にグリセリン（沸点290℃）、1, 2, 4-ブタントリオール（沸点312℃）、4-(1'-アセトキシ-1'-メチルエチル)-シクロヘキサノールアセテート（沸点223℃）、イソボルニルシクロヘキサノール（沸点313℃）などが好ましく用いられる。また、25℃において固体のものとしては、例えばボルネオール（沸点213℃）、2, 4, 6-トリイソプロピル-1, 3, 5-トリオキサン（沸点244℃）、トリメチロールプロパン（沸点295℃）、ミリスチルアルコール（沸点260℃超）、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール（沸点264℃）などが好ましく用いられる。これらの化合物は一種を単独で用いることができ、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0038] 仮固定用組成物は、第1の被接合材と第2の被接合材とを焼結によって完全に固定するまでの間の仮固定のために用いられるものであることから、焼結後に両被接合材間に極力残存していないことが、接合構造体に意図しない悪影響を及ぼさないようにする観点から好ましい。この観点から、仮固定用組成物は、窒素流通下、25℃から昇温速度2℃/minで40℃まで昇温し20分間保持後、昇温速度10℃/min、窒素雰囲気下（例えば窒素流通下）、試料質量30mgの条件で熱重量示差熱分析したときの質量95%減少温度が300℃未満であることが好ましく、290℃以下であることが更に好ましく、270℃以下であることが一層好ましい。

[0039] 仮固定用組成物は、上述した第1の有機成分及び第2の有機成分に加えて本発明の効果を阻害しない範囲で他の成分を含んでもよい。仮固定用組成物におけるこれら他の成分の割合は、それらの合計量が、仮固定用組成物

に対して5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることが一層好ましい。

[0040] 仮固定用組成物は、有機高分子化合物を実質的に非含有であることが好ましい。有機高分子化合物は一般に不揮発性であるか揮発しづらい物質であることから、有機高分子化合物が仮固定用組成物中に含まれていると、第1の被接合材と第2の被接合材とを焼結によって完全に固定した後に両被接合材間に有機高分子化合物又はそれに由来する化合物が残存する可能性がある。そのような化合物は、接合構造体に意図しない悪影響を及ぼすおそれがある。この観点から、仮固定用組成物は、有機高分子化合物を非含有であることが好ましい。同様の観点から、仮固定用組成物は、無機化合物を実質的に非含有であることも好ましい。「有機高分子化合物を実質的に非含有」とは、仮固定用組成物に意図的に有機高分子化合物を含有させないが、仮固定用組成物に不可避免的に有機高分子化合物が混入することは許容することを意味する。「無機化合物を実質的に非含有」も同様の意味である。

[0041] 前記の有機高分子化合物としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン及びエチレン- α -オレフィン共重合体等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリ塩化ビニル及びポリスチレン等のビニルポリマー；ポリ(メタ)アクリル酸及びポリ(メタ)アクリル酸アルキル等の(メタ)アクリル酸系ポリマー；ポリエチレングリコール、テルペン重合体、テルペンフェノール重合体などのテルペンポリマー；ポリカーボネート、ポリエーテルサルホンなどが挙げられる。

[0042] 次いで、本発明の仮固定用組成物の使用方法について説明する。

図1(a)ないし(d)には仮固定用組成物を用いて第1の被接合材と第2の被接合材とを接合する工程が模式的に示されている。まず図1(a)に示すとおり、基板10上に、金属微粒子及び有機溶媒を含むペーストを塗布して塗膜を形成し、この塗膜から有機溶媒を除去して、該ペーストの乾燥体である焼結前駆体、すなわち第2の被接合材11を形成する。図1(a)で

は、一枚の基板 10 の表面上に第 2 の被接合材 11 としての複数の焼結前駆体が形成されている状態が示されている。基板 10 としては例えば銅、銀、ニッケル、金、アルミニウムなどの金属、又はアルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどのセラミックスが挙げられる。また当該金属やセラミックス上に銅、銀、ニッケル、金、アルミニウムなどの金属めっきや金属パターンが片面又は両面に形成されていてもよい。

[0043] 次に図 1 (b) に示すとおり、第 2 の被接合材 11 の表面に仮固定用組成物 12 を付与する。仮固定用組成物 12 の付与は、同図に示すとおり第 2 の被接合材 11 の一部（例えば焼結前駆体 11 の隅部）にのみ行ってもよく、あるいは第 2 の被接合材 11 の全域にわたって行ってもよい。仮固定用組成物 12 の付与には、公知の方法、例えばディスペンス、ピン転写、インクジェット、スクリーン印刷などを採用することができる。

[0044] 次に図 1 (c) に示すとおり、第 2 の被接合材 11 上に、第 1 の被接合材 13 を重ね合わせる。第 1 の被接合材 13 は、第 2 の被接合材 11 との対向面が金属から構成されている。この重ね合わせによって、両被接合材 11, 13 間に仮固定用組成物 12 が介在する。仮固定用組成物 12 中には、好適には、第 2 の被接合材 11 である焼結前駆体の様態を変化させる成分は含まれていないので、第 2 の被接合材 11 はその形状が安定して保たれる。また、仮固定用組成物 12 中には、好適には、粘着性の高い成分が含まれているので、両被接合材 11, 13 の仮固定状態が安定して保たれる。

[0045] 次に、仮固定された両被接合材 11, 13 を加熱する。加熱によって第 2 の被接合材 11、すなわち焼結前駆体中に含まれる金属微粒子が焼結して、両被接合材 11, 13 が接合する。この工程が図 1 (d) に示されている。加熱は通常加熱炉（図示せず）で行われることから、図 1 (c) に示す仮固定された両被接合材 11, 13 は、搬送手段（図示せず）によって、同図に示すステージから加熱ステージへと搬送される。両被接合材 11, 13 は、仮固定用組成物 12 によって確実に仮固定されているので、搬送中に両被接合材 11, 13 間に位置ずれが生じることが効果的に防止される。その結果

、加熱炉において両被接合材 1 1, 1 3 は、当初の接合予定位置で確実に接合される。

[0046] 両被接合材 1 1, 1 3 を加熱するに当たり、加圧部材 1 4 を用いて加圧を行う場合がある。特に第 1 の被接合材 1 3 が半導体パワーデバイスである場合には、第 1 の被接合材 1 3 と第 2 の被接合材 1 1 との接合信頼性を高くする必要があることから、緻密な焼結構造を形成する目的で加圧部材 1 4 を用いる場合がある。加圧部材 1 4 を用いると、仮固定された状態の両被接合材 1 1, 1 3 間に位置ずれが生じやすいが、本発明の仮固定用組成物 1 2 を用いて両被接合材 1 1, 1 3 を仮固定すれば、加圧部材 1 4 によって両被接合材 1 1, 1 3 を加圧した場合であっても両被接合材 1 1, 1 3 間に位置ずれが生じにくくなる。

[0047] 加熱時の加圧部材 1 4 による加圧は、1 MP a 以上 4 0 MP a 以下であることが、両被接合材 1 1, 1 3 の接合を確実に行う点から好ましい。加熱温度は 2 0 0 °C 以上 3 0 0 °C 以下であることが好ましい。この温度で加熱することで、第 2 の被接合材 1 1 である焼結前駆体中の金属微粒子を確実に焼結させることができ、また仮固定用組成物 1 2 を熱によって除去することができる。焼成雰囲気は、大気等の酸素含有雰囲気、窒素等の不活性雰囲気、及び水素含有雰囲気のいずれを用いることもできる。

[0048] 以上のとおり、本発明によれば、2 5 °C における粘度が 7 0 m P a · s 未満であり且つ沸点が 2 0 0 °C 以下である第 1 の有機成分と、2 5 °C における粘度が 7 0 m P a · s 以上であり且つ沸点が 2 1 0 °C 以上である第 2 の有機成分とを含む組成物の、第 1 の被接合材と第 2 の被接合材とを接合するのに先立つ両者の仮固定のための使用も提供される。

実施例

[0049] 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。特に断らない限り、「%」は「質量 %」を意味する。

[0050] [実施例 1]

(1) 仮固定用組成物の調製

第1の有機成分としてデカン(25℃における粘度0.7 mPa・s、沸点174℃)を用いた。第2の有機成分として2,4,6-トリイソプロピルー1,3,5-トリオキサン(25℃において固体、沸点244℃)を用いた。両者を混合して仮固定用組成物を調製した。仮固定用組成物における第1の有機成分の濃度は70%であり、第2の有機成分の濃度は30%であった。この仮固定用組成物には有機高分子化合物及び無機化合物が含まれていなかった。

[0051] <仮固定用組成物の質量減少温度の確認>

仮固定用組成物について、窒素流通下、昇温速度2℃/minで40℃まで昇温し20分間保持後、昇温速度10℃/min、窒素流通下、試料質量30mgの条件で、ブルカー・エイエクセス社製の示差熱・熱重量同時測定装置TG-DTA2000SAにより熱重量示差熱分析したときの質量95%減少温度は152℃であった。

[0052] (2) 接合用ペーストの調製

湿式法で合成された二種類の銅粒子(球状、 $D_{SEM50}=0.14\mu m$; フレーク状 $D_{SEM50}=4.7\mu m$)と、有機溶媒としてヘキシレングリコール及びPEG300と、固体還元剤などのその他調整剤を混合して接合用ペーストを調製した。固体還元剤としてはビス(2-ヒドロキシエチル)イミノトリス(ヒドロキシメチル)メタン(以下「BIS-TRIS」ともいう。)を用いた。

接合用ペーストにおける銅粒子の割合は74%であり、ヘキシレングリコールの割合は23.4%であり、PEG300の割合は0.74%であった。また、銅粒子に占める球状粒子の割合は30%であり、フレーク状粒子の割合は70%であった。また、固体還元剤として使用されたBIS-TRISの割合は1.85%であった。

[0053] <乾燥体の様態変化確認>

無酸素銅からなる基板上に接合用ペーストをスクリーン印刷により塗布し

て、 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の寸法を有する矩形の塗膜を形成した。この塗膜を 110°C 、 20 分乾燥させて有機溶媒を除去することで、乾燥体を形成した。その後、乾燥体に実施例1の第1の有機成分であるデカン $1\text{ }\mu\text{l}$ 滴下し、そのまま顕微鏡で倍率 140 倍で状態を確認した結果、デカンの滴下前後で乾燥体の様態変化はみられなかった。

[0054] 接合用ペーストに含まれる有機溶媒であるPEG300 1 g と、仮固定用組成物における第1の有機成分であるデカン 9 g とを 25°C において混合して静置したところ、両者は相分離して、両者の液-液界面が観察された。

接合用ペーストに含まれる固体還元剤であるBIS-TRIS 1 g と、仮固定用組成物における第1の有機成分であるデカン 9 g とを 25°C において混合して静置したところ、両者は相分離して、両者の固-液界面が観察された。

[0055] (3) 焼結前駆体からなる第2の被接合材の形成

銅板($20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 、厚み 0.5 mm)からなる基板上に接合用ペーストをスクリーン印刷により塗布して、 $0.6\text{ cm} \times 0.6\text{ cm}$ の寸法を有する矩形の塗膜を形成した。この塗膜を 110°C 、 20 分乾燥させて有機溶媒を除去することで、乾燥体である焼結前駆体からなる第2の被接合材を形成した。

[0056] (4) 第1の被接合材の重ね合わせ

半導体パワーデバイスのモデル部材として、Agめっきしたアルミナチップを用意した($0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 、厚み 0.5 mm)。このアルミナチップを第1の被接合材として用いた。(3)で形成した焼結前駆体の全面に数滴の仮固定用組成物を滴下し、引き続き焼結前駆体上にアルミナチップを重ね合わせ、 0.8 MPa 、 2 秒の荷重をかけた。

[0057] <タック性の評価>

アルミナチップを重ね合わせた後、前記の銅板とアルミナチップとの接合面が鉛直方向を向くように接合体を立て、その後、水平に戻す操作を 10 分おきに計 6 回実施した。 6 回の操作のいずれにおいても、アルミナチップは

銅板から脱落せず、タック性は確保されていた。

[0058] [実施例 2]

実施例 1 の (1) 仮固定用組成物の調製で用いた第 2 の有機成分である 2, 4, 6-トリイソプロピル-1, 3, 5-トリオキサンに代わり 4-(1'-アセトキシ-1'-メチルエチル)-シクロヘキサノールアセテート (25℃で液体、25℃での粘度 7.7 mPa・s、沸点 223℃) を用い、第 1 の有機成分であるデカンとの質量比を 1 : 9.9 として仮固定用組成物を作製した。それ以外は実施例 1 の (4) 第 1 の被接合材の重ね合わせまで実施例 1 と同様にして作製した。

実施例 2 で作製した基板について上述したタック性の評価をしたところ、アルミナチップが 60 分後も脱落しなかったことから、タック性が確保されていることが分かった。更に接合評価を行ったところチップの位置にずれは発生しなかった。

仮固定用組成物について、実施例 1 と同様の条件で熱重量示差熱分析したときの質量 95% 減少温度は 233℃であった。

[0059] [比較例 1]

実施例 1 の (1) 仮固定用組成物の調製で用いた第 2 の有機成分である 2, 4, 6-トリイソプロピル-1, 3, 5-トリオキサンを用いずに仮固定用組成物を作製した。それ以外は実施例 1 の (4) 第 1 の被接合材の重ね合わせまで実施例 1 と同様にした。作製した基板について上述したタック性の評価をしたところ、20 分後にアルミナチップが脱落したことから、タック性が確保されていないことが分かった。

[0060] [比較例 2]

実施例 1 の (1) 仮固定用組成物の調製で用いた第 2 の有機成分である 2, 4, 6-トリイソプロピル-1, 3, 5-トリオキサンの代わりにショウノウ (25℃で固体、沸点 204℃) を用いて仮固定用組成物を作製した。それ以外は実施例 1 の (4) 第 1 の被接合材の重ね合わせまで実施例 1 と同様にした。作製した基板について上述したタック性の評価をしたところ、2

0分後にアルミナチップが脱落したことから、タック性が確保されていないことが分かった。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明によれば、接合材料によって被接合材どうしを接合するときに、該接合材料の特性を極力変化させずに、被接合材どうしを仮固定できる。

請求の範囲

- [請求項1] 25℃における粘度が70 mPa・s未満であり且つ沸点が200℃以下である第1の有機成分と、
25℃における粘度が70 mPa・s以上であり且つ沸点が210℃以上である第2の有機成分とを含み、
第1の被接合材と第2の被接合材とを接合するのに先立ち両者を仮固定するために用いられる仮固定用組成物。
- [請求項2] 前記第1の有機成分が、25℃において第2の被接合材の様態を変化させないものである、請求項1に記載の仮固定用組成物。
- [請求項3] 第1の被接合材及び第2の被接合材の少なくとも一方が、金属微粒子、有機溶媒及び調整剤を含むペーストの乾燥体であり、
前記有機溶媒1g、前記金属微粒子に付着している表面処理剤1g又は前記調整剤1gと、前記仮固定用組成物中の第1の有機成分9gとを25℃において混合したときに、両者の間に液-液界面が観察されるか、又は混合液中に析出物が観察される、請求項1又は2に記載の仮固定用組成物。
- [請求項4] 第1の有機成分と第2の有機成分との質量比率が1：99～70：30である、請求項1ないし3のいずれか一項に記載の仮固定用組成物。
- [請求項5] 昇温速度10℃/min、窒素雰囲気、試料質量30mgの条件下で熱重量示差熱分析したときの質量95%減少温度が300℃未満である、請求項1ないし4のいずれか一項に記載の仮固定用組成物。
- [請求項6] 有機高分子化合物を実質的に非含有である、請求項1ないし5のいずれか一項に記載の仮固定用組成物。
- [請求項7] 第1の被接合材と、第2の被接合材との間に、仮固定用組成物を介在させて両者を仮固定し、
仮固定された両者に対して焼成を行い両者を接合する工程を含む、接合構造体の製造方法であって、

前記仮固定用組成物として、25℃における粘度が70 mPa・s未満であり且つ沸点が200℃以下である第1の有機成分と、

25℃における粘度が70 mPa・s以上であり且つ沸点が210℃以上である第2の有機成分とを含むものを用いる、接合構造体の製造方法。

[請求項8] 第1の被接合材及び第2の被接合材のうちの少なくとも一方が、金属微粒子及び有機溶媒を含むペーストの乾燥体である焼結前駆体からなる、請求項7に記載の製造方法。

[請求項9] 25℃における粘度が70 mPa・s未満であり且つ沸点が200℃以下である第1の有機成分と、

25℃における粘度が70 mPa・s以上であり且つ沸点が210℃以上である第2の有機成分と、

を含む組成物の、第1の被接合材と第2の被接合材とを接合するのに先立つ両者の仮固定のための使用。