

明 細 書

発明の名称：銅ナノ粒子含有組成物

技術分野

[0001] 本発明は、銅ナノ粒子含有組成物、該銅ナノ粒子含有組成物を用いる接合体の製造方法、及び該銅ナノ粒子含有組成物を用いた接合体又は電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] 銅は導電性に優れているため、例えば、配線材料として広く用いられている。

また、銅は熱伝導性にも優れているため、熱伝達材料、熱交換材料、放熱材料等としても用いられ、さらに該性能を活かして、材料同士を接合するための接合材料として用いられることがある。

[0003] 近年インバータ等の電力変換・制御装置としてパワーデバイスと呼ばれる半導体の重要性が高まっている。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情報処理用の半導体とは異なり、大電流を制御するためのものであり、動作時の発熱量が大きくなる。したがって、パワーデバイスの実装に用いられる接合材料は、接合強度に加えて耐熱性も要求される。しかし、昨今広く接合材料に用いられている鉛フリーはんだは耐熱性が低いという欠点を有する。そこで、はんだに代えて、金属微粒子分散体を用い、これを各種の塗工手段によって対象物に塗布して焼成し、被接合物を接合する技術が種々提案され、実装に用いられる組成物として金属微粒子を分散媒に分散させた金属微粒子分散体が提案されている。その金属微粒子分散体の金属種としては、主に銀又は銅が用いられている。銀は、室温（25℃）で酸化被膜を有しない。そのため、銀微粒子分散体は還元剤なしで焼成して銀の連続体を形成し、被接合物を接合する。一方、銅は、室温（25℃）で酸化状態が安定であることから酸化状態の銅原子を含む。そのため、銅微粒子分散体を用いて被接合物を接合するためには、酸化状態の銅原子を還元し、焼成し

て銅の連続体とすることが必要である。

[0004] 特開 2020-053404 号（特許文献 1）には、被接合物との接合強度の高い銅ペーストの提供を目的として、銅粉と液媒体とを含む銅ペーストであって、前記液媒体はポリエチレングリコールを含み、前記銅粉を構成する銅粒子は、その一次粒子の平均粒径が $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、その表面に炭素数 6 以上 18 以下である脂肪酸が施されており、且つ（111）面の結晶子サイズが 50 nm 以下であり、前記銅ペースト中の銅粉の質量の割合が 50% 以上 99% 以下である銅ペーストが記載されている。

国際公開第 2018/030173 号（特許文献 2）には、接合強度が強い接合層を得るための接合用組成物の提供を目的として、銀ナノ粒子と、分散媒と、前記銀ナノ粒子の表面の少なくとも一部に付着している、炭素鎖に酸素原子を含む第一のカルボン酸と、を含む接合用組成物が記載されている。

特開 2010-189681 号（特許文献 3）には、耐酸化性と接合性を両立する銅ナノ粒子の作製方法の提供を目的として、表面にクエン酸を有する銅ナノ粒子を作製する所定の工程を有する銅ナノ粒子の作製方法が記載され、該作製方法で製造された銅ナノ粒子を用いた接合方法が記載されている。

発明の概要

[0005] 本発明は、銅ナノ粒子 A、モノカルボン酸 B、及び有機溶媒 C を含有し、該モノカルボン酸 B の炭素数が 5 以上 12 以下であり、

該モノカルボン酸 B がヒドロキシ基、ケトン性カルボニル基、及びエーテル結合からなる群から選ばれる 1 種以上の官能基又は結合を有する、銅ナノ粒子含有組成物、該銅ナノ粒子含有組成物を用いた接合体の製造方法、及び該銅ナノ粒子含有組成物を用いた接合体又は電子デバイスに関する。

発明を実施するための形態

[0006] はんだ代替の接合材料としてこれまでに提案されてきた金属微粒子分散体

は、はんだに比べて耐熱性は高いものの、被接合物との接合強度の点では未だ改良の余地を有している。また、昨今のパワーデバイスの駆動温度は上昇傾向にあり、250℃に達するといわれている。従来の銀微粒子分散体を用いた接合体は250℃の環境下での耐熱性が十分でなく、接合強度の低下が発生する場合があった。また、従来の銅微粒子分散体はその保存期間によっては、得られる接合体の接合強度に不良が発生する場合があった。そのため、このような、250℃の環境下での耐熱性が劣る銀微粒子分散体、及び保存安定性に劣る銅微粒子分散体は、次世代のパワーデバイスの実装に用いることは困難である。

また、これまでは、電子デバイス内の配線を銅メッキにより形成することが主流であったが、銅メッキは有害な廃液を多く排出するため環境負荷が大きい。そこで、電子デバイスの配線形成のための組成物としても金属微粒子分散体が提案されている。金属微粒子分散体は配線の形成を所望する箇所に印刷し焼成するだけで配線を形成することができるため、ほとんど廃棄物が発生せず環境負荷を著しく低減することができる。電子デバイスの配線を形成するにあたって銀微粒子分散体が提案されているが、銀はエレクトロマイグレーションが大きく、銀微粒子分散体を用いて微細な配線を形成して電気を流すと、その配線間で短絡するという問題がある。一方、銅は銀と比べてエレクトロマイグレーションが小さいため、これまで、電子デバイスの配線の形成には銅微粒子分散体が一般に用いられている。しかしながら、銅微粒子分散体は、保存期間によって抵抗率が増大し、導電性が低下することがあった。

特許文献1に記載された、疎水性の脂肪酸が施された銅粒子を親水性のポリエチレングリコールで分散した銅ペーストは、1か月保存後の銅ペーストを用いて接合体を作製した場合、得られる接合体の接合強度に不良が見られた。また、1か月保存後の銅ペーストを用いて印刷及び焼成して配線を形成した場合、抵抗率が増大し、導電性が低下することが判明した。これらの現象は、銅ペースト中における銅粒子の分散不良が原因であると考えられる。

特許文献2に記載された、炭素鎖に酸素原子を含む第一のカルボン酸がその表面に付着した銀ナノ粒子を含む接合用組成物は、接合強度と保存安定性に優れるものの、得られる接合体は250℃の環境下では接合強度が低下し、耐熱性に不良が見られた。また、この銀ペーストを用いてラインアンドスペース(L/S)が400 μ m/400 μ mのくし型に印刷して焼成し、配線を形成した後、高温下で電流を流したところ、短絡することが判明した。

特許文献3に記載された、表面にクエン酸を有する銅ナノ粒子を用いる接合方法では、焼成時に銅ナノ粒子を保護したクエン酸の除去が難しく、得られる接合体の接合強度に不良が見られた。

そのため、金属微粒子を分散媒に分散させてなる金属微粒子分散体中における金属微粒子の分散安定性及び金属微粒子分散体の保存安定性、200℃以上300℃以下という、金属微粒子を用いる接合又は配線形成においては低温となる条件下での焼成による接合性、導電性、及び接合体の250℃の環境下で長期間保持された際の耐熱性の更なる改善が求められている。

本発明は、200℃以上300℃以下という、金属微粒子を用いる接合又は配線形成においては低温下での焼成による接合性及び導電性に優れ、一定期間保存した後であっても高い接合強度を有する接合体、及び導電性に優れた導電構造を得ることができ、得られる接合体が250℃の環境下で長期間保持された際の耐熱性に優れる銅ナノ粒子含有組成物、及び該銅ナノ粒子含有組成物を用いる接合体の製造方法、及び該銅ナノ粒子含有組成物を用いた接合体又は電子デバイスに関する。

[0007] 本発明者らは、銅ナノ粒子が有機溶媒中でモノカルボン酸により分散されてなり、該モノカルボン酸の炭素数が5以上12以下であり、該モノカルボン酸がヒドロキシ基、ケトン性カルボニル基、及びエーテル結合からなる群から選ばれる1種以上の官能基又は結合を有することにより、銅ナノ粒子含有組成物中の銅ナノ粒子の分散安定性が向上して銅ナノ粒子含有組成物の保存安定性が向上することにより、200℃以上300℃以下という、金属微粒子を用いる接合又は配線形成においては低温下での焼成による接合性及び

導電性に優れ、一定期間保存した後であっても高い接合強度を有する接合体及び導電性に優れる導電構造を得ることができ、得られる接合体の250℃の環境下で長期間保持された際の耐熱性に優れる銅ナノ粒子含有組成物、該銅ナノ粒子含有組成物を用いる接合体の製造方法、及び該銅ナノ粒子含有組成物を用いた接合体又は電子デバイスを提供することができることを見出した。

すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔6〕に関する。

〔1〕銅ナノ粒子A、モノカルボン酸B、及び有機溶媒Cを含有し、

該モノカルボン酸Bの炭素数が5以上12以下であり、

該モノカルボン酸Bがヒドロキシ基、ケトン性カルボニル基、及びエーテル結合からなる群から選ばれる1種以上の官能基又は結合を有する、銅ナノ粒子含有組成物。

〔2〕前記〔1〕に記載の銅ナノ粒子含有組成物を複数の被接合部材の間に介在させて焼成する工程を含む、接合体の製造方法であって、

該被接合部材の少なくとも1つが金属板であり、

該工程が、該金属板を200℃以上の温度に30秒間以上保持し、少なくとも銅ナノ粒子Aを焼結処理する工程を含む、接合体の製造方法。

〔3〕複数の被接合部材の間に介在させた接合層を有する接合体であって、

該接合層が前記〔1〕に記載の銅ナノ粒子含有組成物の焼結体を含む、接合体。

〔4〕前記〔1〕に記載の銅ナノ粒子含有組成物の焼結体を含む導電構造を含有する、電子デバイス。

〔5〕前記〔1〕に記載の銅ナノ粒子含有組成物の複数の被接合部材の接合への使用。

〔6〕前記〔1〕に記載の銅ナノ粒子含有組成物の電子デバイスの導電構造への使用。

[0008] 本発明によれば、200℃以上300℃以下という、金属微粒子を用いる接合又は配線形成においては低温下での焼成による接合性及び導電性に優れ

、一定期間保存した後であっても高い接合強度を有する接合体及び導電性に優れる導電構造を得ることができ、得られる接合体が250℃の環境下で長期間保持された際の耐熱性に優れる銅ナノ粒子含有組成物、該銅ナノ粒子含有組成物を用いる接合体の製造方法、及び該銅ナノ粒子含有組成物を用いた接合体又は電子デバイスを提供することができる。

[0009] [銅ナノ粒子含有組成物]

本発明の銅ナノ粒子含有組成物は、銅ナノ粒子A、モノカルボン酸B、及び有機溶媒Cを含有し、該モノカルボン酸Bの炭素数が5以上12以下であり、該モノカルボン酸Bがヒドロキシ基、ケトン性カルボニル基、及びエーテル結合からなる群から選ばれる1種以上の官能基又は結合を有する。本発明の銅ナノ粒子含有組成物において、銅ナノ粒子Aは、有機溶媒Cを分散媒として、モノカルボン酸Bにより有機溶媒C中に分散されてなるものが好ましい。

なお、本明細書において、「低温下での焼結性」とは、200℃以上300℃以下において金属焼結が起こることを意味し、「低温焼結性」ともいう。「低温下での焼成による接合性」とは、200℃以上300℃以下での焼成における金属焼結による複数の被接合部材間の接合性を意味し、「低温接合性」ともいう。また、「低温下での焼成による導電性」とは、200℃以上300℃以下での焼成における金属焼結による導電性を意味し、「低温導電性」ともいう。

また、本明細書において、25℃、湿度50%の環境下で1か月保存した銅ナノ粒子含有組成物を用いて200℃以上300℃以下での焼成により得られる接合体の接合性を「保存後の接合性」という。また、25℃、湿度50%の環境下で1か月保存した銅ナノ粒子含有組成物を用いて200℃以上300℃以下での焼成により得られる導電構造の導電性を「保存後の導電性」という。

また、銅ナノ粒子含有組成物を用いて得られた接合体を250℃の環境下で1000時間保存した後の該接合体の接合性を「250℃耐熱性」ともい

う。

[0010] 本発明によれば、低温下での焼成による接合性及び導電性に優れ、一定期間保存した後の銅ナノ粒子含有組成物を用いて得られる接合体が高い接合強度を有し、また、一定期間保存した後の銅ナノ粒子含有組成物を用いて得られる導電構造が優れた導電性を有し、更に250℃耐熱性に優れる接合体を得ることができるという効果を奏する。その理由は定かではないが、以下のように考えられる。

本発明の銅ナノ粒子含有組成物は、銅ナノ粒子A、モノカルボン酸B、及び有機溶媒Cを含有する。前記銅ナノ粒子含有組成物中、銅ナノ粒子Aは、モノカルボン酸Bにより有機溶媒C中に分散されてなり、該モノカルボン酸Bが、炭素数が5以上であることによる立体的反発力、及び、カルボキシ基と、ヒドロキシ基、ケトン性カルボニル基、及びエーテル結合からなる群から選ばれる1種以上の官能基又は結合とによる銅ナノ粒子Aへの親和性により、カルボキシ基による静電的反発力が効果的に発現し、銅ナノ粒子含有組成物中における銅ナノ粒子Aの凝集を抑制し、銅ナノ粒子含有組成物中における銅ナノ粒子Aの分散安定性及び銅ナノ粒子含有組成物の保存安定性の向上に寄与していると考えられる。そして、モノカルボン酸Bは、炭素数が12以下であり、ヒドロキシ基、ケトン性カルボニル基、及びエーテル結合からなる群から選ばれる1種以上の官能基又は結合を有するため、銅ナノ粒子Aの表面を移動し易くなっていると考えられる。そのため、銅ナノ粒子Aの表面に銅原子が露出されて金属結合を形成し易くなり、これにより、低温焼結による銅原子同士のネッキング形成が進行し、低温接合性及び低温導電性が向上し、更に銅ナノ粒子含有組成物を一定期間保存した後であっても、高い接合強度を有する接合体及び優れた導電性を有する導電構造を得ることができると考えられる。

さらに、本発明の銅ナノ粒子含有組成物を焼成して得られる接合体の接合層中には微細な空孔が存在するものの、モノカルボン酸Bは、炭素数が12以下であり、かつ、ヒドロキシ基、ケトン性カルボニル基、及びエーテル結

合からなる群から選ばれる1種以上の官能基又は結合を有するため、該空孔中に残存するモノカルボン酸Bを低減することができ、その結果、250℃の環境下であっても、残存するモノカルボン酸Bによる銅の再酸化及び再還元による焼結の繰り返しに起因する空孔の拡大が抑制され、接合体の接合層の変化が生じ難く、250℃耐熱性も向上すると考えられる。

[0011] <銅ナノ粒子A>

本発明において銅ナノ粒子A（以下、単に「銅ナノ粒子A」ともいう）とは、銅の超微粒子の集合体であって、該銅ナノ粒子Aの平均粒径が500nm以下のものを意味する。銅ナノ粒子Aは、その表面に、後述するモノカルボン酸Bを保持することにより、有機溶媒C中で分散されてなる。モノカルボン酸Bは、銅ナノ粒子含有組成物中で銅ナノ粒子Aの凝集を抑制する作用を有していると考えられる。言い換えると、モノカルボン酸Bが銅ナノ粒子Aの分散剤として機能していると考えられる。

銅ナノ粒子Aの平均粒径は、低温焼結性、並びに低温接合性及び低温導電性を向上させる観点から、好ましくは150nm以上、より好ましくは170nm以上、更に好ましくは190nm以上、より更に好ましくは200nm以上であり、そして、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性及び低温導電性、並びに保存後の接合性及び導電性を向上させる観点から、好ましくは300nm以下、より好ましくは260nm以下、更に好ましくは250nm以下、より更に好ましくは240nm以下、より更に好ましくは230nm以下である。これらの観点を総合すると、銅ナノ粒子Aの平均粒径は、好ましくは150nm以上300nm以下、より好ましくは170nm以上300nm以下、更に好ましくは170nm以上260nm以下、より更に好ましくは190nm以上250nm以下、より更に好ましくは190nm以上240nm以下、より更に好ましくは200nm以上230nm以下である。

本発明において、銅ナノ粒子Aは500nm以上の粒径を有するものを含有していても、該銅ナノ粒子Aの平均粒径が500nm以下であれば本発明

の効果を発現できる。

銅ナノ粒子Aの平均粒径は、実施例に記載の方法で測定する。

[0012] 本発明の銅ナノ粒子含有組成物中の銅ナノ粒子Aの含有量は、低温接合性及び低温導電性、並びに保存後の接合性及び導電性を向上させる観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、より更に好ましくは55質量%以上であり、そして、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させる観点から、好ましくは97質量%以下、より好ましくは95質量%以下、更に好ましくは93質量%以下、より更に好ましくは90質量%以下である。これらの観点を総合すると、本発明の銅ナノ粒子含有組成物中の銅ナノ粒子Aの含有量は、好ましくは30質量%以上97質量%以下、より好ましくは40質量%以上97質量%以下、更に好ましくは50質量%以上97質量%以下、より更に好ましくは50質量%以上97質量%以下、より更に好ましくは50質量%以上95質量%以下、より更に好ましくは50質量%以上93質量%以下、より更に好ましくは55質量%以上90質量%以下である。

[0013] <モノカルボン酸B>

本発明においてモノカルボン酸B（以下、単に「モノカルボン酸B」ともいう）は、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、炭素数が5以上12以下であり、かつ、ヒドロキシ基、ケトン性カルボニル基、及びエーテル結合からなる群から選ばれる1種以上の官能基又は結合を有する。

モノカルボン酸Bは、その分子中にカルボキシ基を1つ有し、更にヒドロキシ基、ケトン性カルボニル基、及びエーテル結合からなる群から選ばれる1種以上の官能基又は結合を有するものであるため、銅ナノ粒子Aの表面への親和性と、焼結時の銅ナノ粒子Aからの脱離性とのバランスを最適にできると考えられる。

[0014] また、モノカルボン酸Bの炭素数が5以上であるため、該モノカルボン酸

Bの立体反発力が向上して銅ナノ粒子含有組成物中で銅ナノ粒子Aを良好に安定化させ、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させることができ、そして、モノカルボン酸Bの炭素数が12以下であるため、焼結時の銅ナノ粒子Aからのモノカルボン酸の脱離や移動が速やかに進行して低温焼結性を向上させることができ、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性と低温焼結性とを両立させつつ、低温接合性、低温導電性、保存後の接合性及び導電性、並びに250℃耐熱性を向上させることができると考えられる。

モノカルボン酸Bの炭素数は、銅ナノ粒子含有組成物中で銅ナノ粒子Aを良好に安定化させて、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性と低温焼結性とを両立させて、低温接合性、低温導電性、保存後の接合性及び導電性、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、好ましくは5以上10以下、より好ましくは5以上8以下、更に好ましくは5以上6以下、より更に好ましくは5である。

本発明においてモノカルボン酸Bの炭素数は、該モノカルボン酸Bが有している官能基の炭素数を含めた炭素数を意味する。

[0015] モノカルボン酸Bは、ヒドロキシ基、ケトン性カルボニル基、及びエーテル結合からなる群から選ばれる1種以上の官能基又は結合を有する。モノカルボン酸Bが、カルボキシ基に加えて、これらの親水的な官能基又は結合を有すると、銅ナノ粒子Aの表面への親和性と銅ナノ粒子含有組成物を構成する有機溶媒C等の銅ナノ粒子A以外の他の成分との親和性のバランスに優れることとなり、銅ナノ粒子含有組成物を一定期間保存した後においても銅ナノ粒子Aの凝集を抑制して銅ナノ粒子Aが良好に分散した状態のまま保持でき、当初の設計通りの接合強度及び導電性を発現できると考えられる。

[0016] モノカルボン酸Bがヒドロキシ基を有する場合、ヒドロキシ基の結合位置に特に制限はないが、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、カルボキシ基

から離れている位置に結合していることが好ましく、カルボキシ基から最も遠い位置にある炭素原子又は次に遠い位置にある炭素原子に結合していることがより好ましく、カルボキシ基から最も遠い位置にある炭素原子に結合していることが更に好ましい。

モノカルボン酸Bがケトン性カルボニル基を有する場合、ケトン性カルボニル基の結合位置は、分子鎖の末端にある炭素原子以外であれば特に制限はないが、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、カルボキシ基から離れている位置に結合していることが好ましく、カルボキシ基から次に遠い位置にある炭素原子に結合していることがより好ましい。

モノカルボン酸Bがエーテル結合を有する場合、エーテル結合の位置に制限はないが、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、カルボキシ基から離れている位置に結合していることが好ましい。

本発明において「エーテル結合」とは「炭素－酸素－炭素結合」を意味し、「エーテル結合の位置」とは炭素－酸素－炭素結合を構成する酸素原子のカルボキシ基からの位置を意味する。

[0017] モノカルボン酸Bは、分子内にヒドロキシ基、ケトン性カルボニル基、及びエーテル結合からなる群から選ばれる2種以上を組み合わせ有していてもよいが、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、ヒドロキシ基、ケトン性カルボニル基、及びエーテル結合からなる群から選ばれる1種のみを有するものであることが好ましい。

モノカルボン酸Bに含まれるヒドロキシ基、ケトン性カルボニル基、及びエーテル結合からなる群から選ばれる1種以上の官能基又は結合の数は2個

以上であってもよいが、前記と同様の観点から、1個であることが好ましい。

以上より、モノカルボン酸Bは、前記と同様の観点から、ヒドロキシ基を1個有するモノカルボン酸、ケトン性カルボニル基を1個有するモノカルボン酸、及びエーテル結合を1個有するモノカルボン酸からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

[0018] モノカルボン酸Bの具体例としては、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、4-オキソペンタン酸（レブリン酸）、5-オキソヘキサン酸、6-ヒドロキシヘキサン酸、2-ヒドロキシー-n-オクタン酸、12-ヒドロキシドデカン酸、2-メトキシブタン酸、及び3-エトキシプロピオン酸からなる群から選ばれる1種以上が好ましく挙げられる。

モノカルボン酸Bは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0019] 本発明の銅ナノ粒子含有組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、モノカルボン酸B以外のカルボン酸化合物を含有していてもよい。モノカルボン酸B以外のカルボン酸化合物の具体例としては、炭素数が5未満のモノカルボン酸、炭素数が12超のモノカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸、ポリカルボン酸が挙げられる。

本発明の銅ナノ粒子含有組成物において、全カルボン酸化合物中のモノカルボン酸Bの含有量は、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは99質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%である。

本発明において全カルボン酸化合物中のモノカルボン酸Bの含有量が実質

的に100質量%とは、モノカルボン酸B以外にはカルボン酸化合物を含まないが、モノカルボン酸Bが意図せず含むモノカルボン酸B以外のカルボン酸化合物、具体的にはモノカルボン酸Bに含まれる不純物の存在は許容するものであることを意味する。

[0020] 本発明の銅ナノ粒子含有組成物中のモノカルボン酸Bの含有量は、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、並びに及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、より更に好ましくは0.7質量%以上であり、そして、250℃耐熱性を向上させる観点から、好ましくは7質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは2質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下である。これらの観点を総合すると、本発明銅ナノ粒子含有組成物中のモノカルボン酸Bの含有量は、好ましくは0.1質量%以上7質量%以下、より好ましくは0.3質量%以上5質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以上3質量%以下、より更に好ましくは0.7質量%以上2質量%以下、より更に好ましくは0.7質量%以上1質量%以下である。

[0021] 本発明の銅ナノ粒子含有組成物中の銅ナノ粒子Aの質量及びモノカルボン酸Bの質量の合計に対するモノカルボン酸Bの質量の比（以下、「質量比[モノカルボン酸B／（銅ナノ粒子A＋モノカルボン酸B）]」と表記することがある）は、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、並びに及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点から、好ましくは0.003以上、より好ましくは0.005以上、更に好ましくは0.007以上であり、そして、250℃耐熱性を向上させる観点から、好ましくは0.015以下、より好ましくは0.013以下、更に好ましくは0.010以下、より更に好ましくは0.009以下である。これらの観点を総合すると、質量比[モノカルボン酸B／（銅ナノ粒子A＋モノカルボン酸B）]は、好ましくは0.003以上0.015以下

下、より好ましくは0.005以上0.013以下、更に好ましくは0.005以上0.010以下、より更に好ましくは0.007以上0.010以下、より更に好ましくは0.007以上0.009以下である。

質量比〔モノカルボン酸B／（銅ナノ粒子A＋モノカルボン酸B）〕は実施例に記載の方法で測定される。

[0022] <有機溶媒C>

本発明の銅ナノ粒子含有組成物には、銅ナノ粒子Aを分散させる分散媒として、銅ナノ粒子含有組成物用有機溶媒C（以下「有機溶媒C」ともいう）を含有する。

有機溶媒Cとしては、例えば、炭化水素、アルコール、エーテル、及びエステルからなる群から選ばれる1種以上が好ましく挙げられる。有機溶媒Cは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

有機溶媒Cとしては、アルコール、エーテル、及びエステルからなる群から選ばれる1種以上がより好ましく挙げられ、脂肪族1価アルコール、（ポリ）アルキレングリコール、及び（ポリ）アルキレングリコール誘導体からなる群から選ばれる1種以上が更に好ましく挙げられる。

[0023] 脂肪族1価アルコールとしては、例えば、アリルアルコール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール、n-ノナノール、n-デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ヘキサデセノール、ステアシルアルコール、オレイルアルコール、テルペンアルコールが挙げられる。これらの中でも、脂肪族1価アルコールとしては、テルペンアルコールが好ましい。テルペンアルコールとしては、例えば、 α -テルピネオール、リナロール、ゲラニオール、シトロネロール、ジヒドロテルピネオール等のモノテルペンアルコールが好ましく挙げられる。

[0024] （ポリ）アルキレングリコールは、アルキレングリコール及びポリアルキレングリコールからなる群から選ばれる1種以上である。

アルキレングリコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレ

ングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコールが挙げられる。

ポリアルキレングリコールとしては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（数平均分子量が好ましくは100以上1000以下、より好ましくは150以上600以下、更に好ましくは150以上500以下、より更に好ましくは180以上500以下）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（数平均分子量が好ましくは150以上1000以下、より好ましくは180以上600以下、更に好ましくは200以上500以下）、ポリテトラメチレングリコールが挙げられる。

[0025] （ポリ）アルキレングリコール誘導体としては、例えば、前記（ポリ）アルキレングリコールの末端のヒドロキシ基がエーテル化又はエステル化された化合物が挙げられる。具体的には、（ポリ）アルキレングリコールアルキルエーテル及び（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテートからなる群から選ばれる1種以上が挙げられる。

（ポリ）アルキレングリコールアルキルエーテルは、アルキレングリコールアルキルエーテル及びポリアルキレングリコールアルキルエーテルからなる群から選ばれる1種以上である。

（ポリ）アルキレングリコールアルキルエーテルとしては、例えば、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ブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルが挙げられる。

（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテートは、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート及びポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテートからなる群から選ばれる1種以上で

ある。

(ポリ) アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテートとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートが挙げられる。

[0026] これらの中でも、有機溶媒Cは、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、分子内に少なくとも1個のヒドロキシ基を有するヒドロキシ基含有化合物（以下、「ヒドロキシ基含有化合物」ともいう）、及び分子内に少なくとも1個のエステル基を有するエステル基含有化合物（以下、「エステル基含有化合物」ともいう）からなる群から選ばれる1種以上を含有するものであることが好ましく、ヒドロキシ基含有化合物を含有することがより好ましい。

なお、本発明において、モノカルボン酸Bはヒドロキシ基含有化合物及びエステル基含有組成物には含まれない。

[0027] ヒドロキシ基含有化合物は、好ましくは(ポリ) アルキレングリコール及び(ポリ) アルキレングリコールアルキルエーテルからなる群から選ばれる1種以上であり、より好ましくは(ポリ) アルキレングリコールである。

エステル基含有化合物は、好ましくは(ポリ) アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテートである。

[0028] 有機溶媒Cは、ヒドロキシ基含有化合物を2種以上組み合わせてもよく、ヒドロキシ基含有化合物と他の有機溶媒とを2種以上組み合わせてもよい。有機溶媒Cを2種以上組み合わせる例としては、(ポリ) アルキレングリコールの2種以上の組み合わせ、(ポリ) アルキレングリコールと脂肪族1価

アルコールとの組み合わせ、（ポリ）アルキレングリコールと（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルとの組み合わせ、又は、（ポリ）アルキレングリコールと（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテートとの組み合わせが好ましい。

（ポリ）アルキレングリコールの2種以上の組み合わせとしては、ジプロピレングリコールとテトラエチレングリコールとの組み合わせ、又は、ジプロピレングリコールとポリエチレングリコールとの組み合わせが好ましい。

（ポリ）アルキレングリコールと脂肪族1価アルコールとの組み合わせとしては、ポリエチレングリコールとテルペンアルコールとの組み合わせが好ましく、ポリエチレングリコールと α -テルピネオールとの組み合わせがより好ましい。

（ポリ）アルキレングリコールと（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルとの組み合わせとしては、ジプロピレングリコールとジエチレングリコールモノブチルエーテルとの組み合わせ、又は、ポリエチレングリコールとジエチレングリコールモノブチルエーテルの組み合わせが好ましい。

（ポリ）アルキレングリコールと（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテートとの組み合わせとしては、ポリエチレングリコールとジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートとの組み合わせが好ましい。

[0029] 本発明の銅ナノ粒子含有組成物中の有機溶媒Cの含有量は、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、より更に好ましくは7質量%以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは13質量%以下である。これらの

観点を総合すると、本発明の銅ナノ粒子含有組成物中の有機溶媒Cの含有量は、好ましくは1質量%以上30質量%以下、より好ましくは3質量%以上25質量%以下、更に好ましくは5質量%以上20質量%以下、より更に好ましくは7質量%以上15質量%以下、より更に好ましくは7質量%以上13質量%以下である。

[0030] 本発明の銅ナノ粒子含有組成物中のモノカルボン酸Bの含有量に対する有機溶媒Cの含有量の質量比〔有機溶媒C／モノカルボン酸B〕は、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、好ましくは1以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは5以上、より更に好ましくは7以上、より更に好ましくは9以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは20以下、より好ましくは17以下、更に好ましくは15以下、より更に好ましくは14以下、より更に好ましくは13以下である。これらの観点を総合すると、本発明の銅ナノ粒子含有組成物中のモノカルボン酸Bの含有量に対する有機溶媒Cの含有量の質量比〔有機溶媒C／モノカルボン酸B〕は、好ましくは1以上20以下、より好ましくは3以上17以下、更に好ましくは5以上15以下、より更に好ましくは7以上14以下、より更に好ましくは9以上13以下である。

[0031] 有機溶媒Cは、ヒドロキシ基含有化合物及びエステル基含有化合物からなる群から選ばれる1種以上を含有する場合、本発明の銅ナノ粒子含有組成物において、有機溶媒C中のヒドロキシ基含有化合物及びエステル基含有化合物の合計含有量は、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上

、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%である。

本発明において有機溶媒C中のヒドロキシ基含有化合物及びエステル基含有化合物の合計含有量が実質的に100質量%とは、ヒドロキシ基含有化合物及びエステル基含有化合物以外には有機溶媒を含まないが、ヒドロキシ基含有化合物又はエステル基含有化合物が意図せず含むヒドロキシ基含有化合物及びエステル基含有化合物以外の有機溶媒、具体的にはヒドロキシ基含有化合物又はエステル基含有化合物に含まれる不純物の存在は許容するものであることを意味する。

[0032] 有機溶媒Cは、ヒドロキシ基含有化合物を含有する場合、本発明の銅ナノ粒子含有組成物において、有機溶媒C中のヒドロキシ基含有化合物の含有量は、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%である。

本発明において有機溶媒C中のヒドロキシ基含有化合物の含有量が実質的に100質量%とは、ヒドロキシ基含有化合物以外には有機溶媒を含まないが、ヒドロキシ基含有化合物が意図せず含むヒドロキシ基含有化合物以外の有機溶媒、具体的にはヒドロキシ基含有化合物に含まれる不純物の存在は許容するものであることを意味する。

本発明の銅ナノ粒子含有組成物において、有機溶媒C中の（ポリ）アルキレングリコール及び（ポリ）アルキレングリコールアルキルエーテルの合計含有量は、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、好ましくは40質量%以

上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%である。

本発明において有機溶媒C中の（ポリ）アルキレングリコール及び（ポリ）アルキレングリコールアルキルエーテルの合計含有量が実質的に100質量%とは、（ポリ）アルキレングリコール及び（ポリ）アルキレングリコールアルキルエーテル以外には有機溶媒を含まないが、（ポリ）アルキレングリコール又は（ポリ）アルキレングリコールアルキルエーテルが意図せず含む（ポリ）アルキレングリコール及び（ポリ）アルキレングリコールアルキルエーテル以外の有機溶媒、具体的には（ポリ）アルキレングリコール及び（ポリ）アルキレングリコールアルキルエーテルに含まれる不純物の存在は許容するものであることを意味する。

[0033] <金属マイクロ粒子D>

本発明の銅ナノ粒子含有組成物は、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、金属マイクロ粒子Dを更に含有することが好ましい。本発明の銅ナノ粒子含有組成物中で、金属マイクロ粒子Dが銅ナノ粒子Aと共存することにより、該銅ナノ粒子Aがバインダーとして該金属マイクロ粒子Dを相互に結合させることに寄与し、高い電気伝導度を発現させることができ、また、高い接合強度を発現させることができる。

[0034] 本発明において金属マイクロ粒子Dは、任意の金属を1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができるが、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、好ましくは金、白金、銀、銅、ニッケル、ビスマス、スズ、及び鉄からなる群から選ばれる1種以上であり、より好ましくは、金、白金、銀、及び銅からなる群から選ばれる1種以上であり、更に好ましくは銀

及び銅からなる群から選ばれる1種以上であり、より更に好ましくは銅である。

[0035] 本発明において金属マイクロ粒子Dは、金属の微粒子の集合体であって、その平均粒径が500nm超のものを意味する。金属マイクロ粒子Dの平均粒径は、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、並びに及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点から、好ましくは0.6μm以上、より好ましくは0.65μm以上、更に好ましくは0.7μm以上、より更に好ましくは0.75μm以上、より更に好ましくは0.8μm以上であり、そして、250℃耐熱性の観点から、好ましくは8μm以下、より好ましくは6μm以下、更に好ましくは5μm以下であり、より更に好ましくは2μm以下、より更に好ましくは1μm以下である。これらの観点を総合すると、金属マイクロ粒子Dの平均粒径は、好ましくは0.6μm以上8μm以下、より好ましくは0.65μm以上6μm以下、更に好ましくは0.7μm以上6μm以下、より更に好ましくは0.7μm以上5μm以下、より更に好ましくは0.7μm以上2μm以下、より更に好ましくは0.7μm以上1μm以下、より更に好ましくは0.75μm以上1μm以下、より更に好ましくは0.8μm以上1μm以下である。

本発明において金属マイクロ粒子Dは、500nm以下の粒径を有するものを含有していても、平均粒径が500nm超であれば本発明の効果をより向上させることができる。

金属マイクロ粒子Dの平均粒径は、実施例に記載の方法で測定する。

なお、本発明の銅ナノ粒子含有組成物が金属マイクロ粒子Dを含有する場合は、実施例に記載の方法による測定において、平均粒径が500nm以下の粒子は銅ナノ粒子Aとみなし、平均粒径が500nm超の粒子は金属マイクロ粒子Dとみなす。

[0036] 本発明の銅ナノ粒子含有組成物が金属マイクロ粒子Dを更に含有する場合、銅ナノ粒子含有組成物の分散媒としての有機溶媒Cは、ポリエチレングリ

コールとテルペンアルコールとの組み合わせ（その中でも、好ましくはポリエチレングリコールと α -テルピネオールとの組み合わせ）、ポリエチレングリコールとジエチレングリコールモノブチルエーテルとの組み合わせ、又は、ポリエチレングリコールとジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートとの組み合わせが、好ましい。これらの組み合わせであると、モノカルボン酸Bとの組み合わせにおいて相乗効果が発現すると考えられる。そのような効果を奏するメカニズムは定かではないが、これらの組み合わせはいずれも、高分子量であるが高温で分解し易い性質を有するポリエチレングリコールを含み、及びモノカルボン酸Bに適した疎水性と親水性のバランスを有していても揮発し易い性質を有するため、金属マイクロ粒子Dを更に含有することにより、銅ナノ粒子Aの含有割合が相対的に低下する場合でも、銅ナノ粒子含有組成物を焼成する際に、効率的に粒子の焼結が進行するためと考えられる。

[0037] 本発明の銅ナノ粒子含有組成物中の金属マイクロ粒子Dの含有量は、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは25質量%以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは65質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは45質量%以下、より更に好ましくは35質量%以下である。

[0038] 本発明の銅ナノ粒子含有組成物が金属マイクロ粒子Dを含有する場合、本発明の銅ナノ粒子含有組成物中の銅ナノ粒子Aの含有量に対する金属マイクロ粒子Dの含有量の質量比〔金属マイクロ粒子D／銅ナノ粒子A〕は、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.2以上、より更に好ましくは0.3以上

、より更に好ましくは0.4以上であり、そして、好ましくは3以下、より好ましくは2以下、更に好ましくは1.5以下、より更に好ましくは1以下、より更に好ましくは0.7以下である。

[0039] 本発明の銅ナノ粒子含有組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、前記A～D成分以外の他の成分として、各種添加剤を含んでもよい。該添加剤としては、例えば、分散剤、界面活性剤、消泡剤、フィラーが挙げられる。

本発明の銅ナノ粒子含有組成物は、前記A～D成分以外の他の成分として、水を含有していてもよいが、本発明の銅ナノ粒子含有組成物中の水の含有量は、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下、更に好ましくは実質的に0質量%である。

本発明の銅ナノ粒子含有組成物中の水の含有量が実質的に0質量%であるとは、該銅ナノ粒子含有組成物は水を意図的には含まれないが、該銅ナノ粒子含有組成物に用いられる成分が意図せず含む水分の存在は許容するものであることを意味する。

[0040] (銅ナノ粒子含有組成物の調製)

本発明の銅ナノ粒子含有組成物の調製は、公知の方法により予め銅ナノ粒子Aを調製し、調製した銅ナノ粒子Aに、モノカルボン酸B、有機溶媒C、必要に応じて金属マイクロ粒子D、及び各種添加剤を混合する方法(i)；モノカルボン酸Bにより分散されてなる銅ナノ粒子Aの分散液を用いて、該分散液の分散媒が有機溶媒Cではない場合には有機溶媒C、更に必要に応じて金属マイクロ粒子D、及び各種添加剤を混合する方法(ii)が挙げられる。これらの中でも、銅ナノ粒子含有組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させて、低温接合性、低温導電性、及び保存後の接合性及び導電性を向上させる観点、並びに250℃耐熱性を向上させる観点から、方法(ii)が好ましい。

これらを混合する方法は特に限定されるものではなく、攪拌機、スターレー等を用いて従来公知の方法によって行うことができる。具体的な方法としては、板状物上でスパチュラを用いて練る方法、乳鉢を用いて混合する方法

、自転公転型攪拌装置を用いて混錬する方法が挙げられる。

[0041] 方法 (ii) で用いる銅ナノ粒子 A の分散液は、銅ナノ粒子 A を構成する銅の供給源として銅原料化合物と、モノカルボン酸 B とを、銅ナノ粒子 A 調製の有機溶剤の存在下で温度を 5 0℃以上 1 0 0℃以下の範囲に保持することにより、得ることができる。方法 (ii) によれば、銅ナノ粒子 A が、該銅ナノ粒子 A の表面の少なくとも一部にモノカルボン酸 B が付着した形態で得ることができる。

[0042] 銅原料化合物としては、特に限定されず、例えば、硝酸塩、硫酸銅、塩化銅、亜酸化銅、酸化銅、酢酸銅、硫化銅が挙げられる。また、銅原料化合物は、1 種を単独で又は 2 種以上を併用してもよい。これらの中では、銅原料化合物は、好ましくは酸化銅である。

銅ナノ粒子 A 調製の有機溶剤は、有機溶媒 C 以外の有機溶剤を用いることが好ましい。銅ナノ粒子 A 調製の有機溶剤として好適な例としては、アルコール、炭化水素、ケトンが好ましく挙げられるが、アルコールがより好ましく、メタノール、エタノール、プロパノール、及びブタノールからなる群から選ばれる 1 種以上が更に好ましい。

方法 (ii) による銅ナノ粒子 A の分散液の調製において、銅原料化合物、モノカルボン酸 B、銅ナノ粒子 A 調製の有機溶剤に加えて、還元剤を併用することが好ましい。還元剤は銅原料化合物を還元し、銅単体を得る目的で用いられる。還元剤としては、例えば、炭素、水素、一酸化炭素、ヒドラジンや、金属水素化物、アルデヒド基含有化合物、水酸基含有化合物が好ましく挙げられる。これらの中では、ヒドラジンがより好ましい。

[0043] 得られた銅ナノ粒子 A の分散液は精製して、銅ナノ粒子 A 調製の有機溶剤や残余の原料や副生成物を取り除いてもよい。

精製方法としては、例えば、得られた銅ナノ粒子 A の分散液を一定時間の静置又は遠心分離させ、上澄み液を取り除いて沈殿物を回収し、再度銅ナノ粒子 A 調製の有機溶剤又は銅ナノ粒子 A 精製の有機溶剤を加えて一定時間の静置又は遠心分離を所望の回数繰り返す方法；限外濾過装置で溶解物を

除去する方法が挙げられる。

銅ナノ粒子A精製用の有機溶剤の好適な例としては、前述の銅ナノ粒子A調製用の有機溶剤で例示したものが好ましく挙げられる。

精製した銅ナノ粒子Aの分散液は銅ナノ粒子A調製用の有機溶剤又銅ナノ粒子A精製用の有機溶剤を含有したままで銅ナノ粒子含有組成物に用いてもよいが、銅ナノ粒子Aの分散液を乾燥させて、銅ナノ粒子A調製用の有機溶剤又は銅ナノ粒子A精製用の有機溶剤を取り除き、モノカルボン酸Bを含む銅ナノ粒子Aの乾燥粉として銅ナノ粒子含有組成物に配合することが好ましい。得られたモノカルボン酸Bを含む銅ナノ粒子Aの乾燥粉は、有機溶媒C、必要に応じて金属マイクロ粒子D、及び各種添加剤と混合し、銅ナノ粒子含有組成物を得ることができる。銅ナノ粒子Aの分散液から銅ナノ粒子A調製用の有機溶剤又は銅ナノ粒子A精製用の有機溶剤を取り除く方法としては、常圧乾燥、減圧乾燥、凍結乾燥が挙げられるが、凍結乾燥が好ましい。

[0044] 本発明の銅ナノ粒子含有組成物は、複数の被接合部材の間に介在させて焼成することにより、少なくとも銅を含む焼結体を含む接合層を形成することができる。該接合層により複数の被接合部材を接合することができる。すなわち、本発明の銅ナノ粒子含有組成物は、接合用組成物として用いることが好ましい。係る接合層を有する接合体は、接合強度が高く、また、250℃耐熱性に優れることに加えて、高い導電性も有する。当該観点から、本発明の銅ナノ粒子含有組成物は、接合用組成物として、コンデンサ、抵抗等のチップ部品と回路基板との接合；メモリ、ダイオード、トランジスタ、IC、CPU等の半導体チップとリードフレーム又は回路基板との接合；高発熱の半導体チップと放熱基板との接合等に用いることができる。

[0045] [接合体の製造方法]

本発明の接合体の製造方法は、接合用組成物として上記の銅ナノ粒子含有組成物を複数の被接合部材の間に介在させて焼成する工程（以下、「工程1」ともいう）を含む。

[0046] 工程1において、銅ナノ粒子含有組成物を複数の被接合部材の間に介在さ

せる方法としては、該被接合部材の少なくとも1つと他の被接合部材との間、すなわち第1の被接合部材と第2の被接合部材との間に塗布する方法が好ましい。銅ナノ粒子含有組成物の塗布方法としては、種々の方法を用いることができる。銅ナノ粒子含有組成物の塗布方法としては、例えば、スクリーン印刷式、ステンシル印刷式、フレキソ印刷式、グラビア印刷式、ディッピング式、スプレー式、バーコート式、スピンコート式、インクジェット式、ディスペンサー式、ピン転写法、刷毛による塗布方式、流延式、又はシリンジ式が好ましく挙げられる。これらの中でも、ステンシル印刷式がより好ましい。

[0047] 工程1において焼成する際の雰囲気は、空気雰囲気であってもよく、窒素等の不活性ガス雰囲気であってもよく、水素ガス等の還元性ガス雰囲気下でもよいが、銅の酸化の抑制と安全性の観点から、窒素雰囲気がより好ましい。

工程1において焼成する温度は、好ましくは200℃以上、より好ましくは230℃以上、更に好ましくは240℃以上であり、そして、好ましくは300℃以下、より好ましくは280℃以下、更に好ましくは260℃以下である。

工程1において焼成の際に上記の所定の温度に保持する時間は、好ましくは10秒間以上、より好ましくは60秒間以上、更に好ましくは120秒間以上である。

工程1における焼成の際には、第1の被接合部材と第2の被接合部材とに圧力を付与しながら加熱することが好ましい。第1の被接合部材と第2の被接合部材とに付与する圧力は、好ましくは10MPa以上、より好ましくは15MPa以上、更に好ましくは18MPa以上であり、そして、好ましくは30MPa以下、より好ましくは28MPa以下である。

[0048] 本発明の接合体の製造方法で用いられる被接合部材の材質は、1種単独の材質であっても、複数の異なる種類の材質からなるものであってもよい。本発明の接合体の製造方法で用いられる被接合部材の材質としては、例えば、

金、白金、銀、銅、鉄、ニッケル、シリコン、ゲルマニウム、及びインジウムからなる群から選ばれる１種以上が好ましく挙げられる。

第１の被接合部材と第２の被接合部材の好ましい組み合わせとしては、好ましくは金、銀、銅、及びシリコンからなる群から選ばれる同種又は異種の組み合わせであり、より好ましくは銅と銅との組み合わせ又は銅とシリコンとの組み合わせであり、更に好ましくは銅とシリコンとの組み合わせである。

被接合部材の形状としては、板状等の種々の形状が挙げられる。被接合部材は、リジッドでもフレキシブルでもよい。被接合部材の厚さも適宜選択することができる。

被接合部材の少なくとも１つは、金属板であることが好ましい。

被接合部材が金属板である場合、該被接合部材は、ガラス、樹脂、又は該被接合部材以外の金属の表面に、前述の被接合部材として好適な金属がコーティング、メッキ、又は貼り付けられてなる形態であってもよい。

[0049] 被接合部材の少なくとも１つが金属板である場合、工程１は、該金属板を２００℃以上の温度に３０秒間以上保持し、少なくとも銅ナノ粒子Ａを焼結処理する工程（以下、「焼結処理工程」ともいう）を含むことが好ましい。

焼結処理工程における金属板の温度は、好ましくは２３０℃以上、より好ましくは２４０℃以上であり、そして、好ましくは３００℃以下、より好ましくは２８０℃以下、更に好ましくは２６０℃以下である。

焼結処理工程における金属板を上記の所定の温度に保持する時間は、好ましくは６０秒間以上、より好ましくは１２０秒間以上である。

焼結処理工程においては被接合部材に圧力を付与することが好ましい。焼結処理工程において被接合部材に付与する圧力は、好ましくは１０ＭＰａ以上、より好ましくは１５ＭＰａ以上、更に好ましくは１８ＭＰａ以上であり、そして、好ましくは３０ＭＰａ以下、より好ましくは２８ＭＰａ以下である。

[0050] 得られた接合体の接合強度は、好ましくは２０ＭＰａ以上、より好ましく

は25MPa以上、更に好ましくは30MPa以上である。

接合強度は、実施例に記載の低温接合性の評価で用いた方法により測定することができる。

得られた接合体を250℃にて1000時間保持した後の接合強度の低下率は、好ましくは20%以下、より好ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下である。

接合強度の低下率は、実施例に記載の250℃耐熱性の評価で用いた方法により算出することができる。

[0051] また、本発明の銅ナノ粒子含有組成物は、前述の接合用組成物以外の用途として、十分に低い抵抗率を有する配線、電極等の導電構造の形成に用いることができる。したがって、本発明の銅ナノ粒子含有組成物は、該銅ナノ粒子含有組成物の焼結体を含む導電構造を含有する電子デバイスとして、薄膜トランジスタ、薄膜トランジスタを含む集積回路、RFID (radio frequency identifier)、フレキシブルディスプレイ、有機ELディスプレイ、タッチパネル、有機EL素子、回路基板、センサーデバイス、導電性ピラー、フリップチップ実装用導電材料等の製造に好適に用いることができる。

[0052] (導電構造の製造)

本発明の導電構造の製造方法は、基材に銅ナノ粒子含有組成物を付与した後、焼成する工程を含む方法が好ましい。焼成する工程（以下、「工程I」ともいう）を含むことにより、付与された銅ナノ粒子含有組成物中の媒体を蒸発乾燥させて、更に少なくとも銅ナノ粒子Aを焼結させて導電構造内の残留成分を低減することができる。

銅ナノ粒子含有組成物の付与方法としては、種々の方法を用いることができるが、前述の接合体の製造方法において銅ナノ粒子含有組成物の塗布方法として例示した方法が好ましく挙げられる。それらの中でも、ステンシル印刷式がより好ましい。

[0053] 工程Iにおいて、焼成する際の雰囲気は、空気雰囲気であってもよく、窒素等の不活性ガス雰囲気であってもよく、水素ガス等の還元性ガス雰囲気下

でもよいが、銅の酸化の抑制と安全性の観点から、窒素雰囲気の方がより好ましい。

工程 I において、焼成する温度は、好ましくは 200℃ 以上、より好ましくは 230℃ 以上、更に好ましくは 240℃ 以上であり、そして、好ましくは 300℃ 以下、より好ましくは 280℃ 以下、更に好ましくは 260℃ 以下である。

工程 I において、焼成の際に上記の所定の温度に保持する時間は、焼成する温度によって適宜選択することができるが、好ましくは 1 分間以上、より好ましくは 3 分間以上、更に好ましくは 5 分間以上であり、そして、好ましくは 60 分間以下、より好ましくは 30 分間以下、更に好ましくは 20 分間以下である。

工程 I における加熱の方法としては、基材の銅ナノ粒子含有組成物が付与された面と反対側の面にヒーターを接触させて加熱する方法；銅ナノ粒子含有組成物が付与された基材を、温度を一定に保つことができる恒温装置内で保管する方法；基材上の銅ナノ粒子含有組成物が付与された面を熱風により加熱する方法；基材上の銅ナノ粒子含有組成物が付与された面にヒーターを近づけて加熱する方法；常圧又は高圧で高温蒸気を用いる蒸気養生によって加熱する方法；近赤外光、紫外光等の光照射により加熱する方法等が挙げられる。

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。

各種物性は、以下の方法により測定又は算出した。

[0055] [銅ナノ粒子 A 及び金属マイクロ粒子 D の平均粒径]

走査型電子顕微鏡（株式会社日立ハイテク製、電解放出型走査電子顕微鏡：S-4800）を用い、銅ナノ粒子 A 又は金属マイクロ粒子 D の走査型電子顕微鏡（SEM）像を撮影した。倍率は粒子の粒径に応じて決定し、5,000 倍から 150,000 倍の範囲で撮影を行った。画像解析ソフト「I

mage J」(アメリカ国立衛生研究所)を用いてSEM像を解析し、1サンプルあたり100個以上の粒子について粒径を求め、それらの算術平均値を銅ナノ粒子A又は金属マイクロ粒子Dの平均粒径とした。

[0056] [銅ナノ粒子Aの質量及びモノカルボン酸Bの質量の合計に対するモノカルボン酸Bの質量の比(質量比[モノカルボン酸B/(銅ナノ粒子A+モノカルボン酸B)])の算出]

示差熱重量同時測定装置(TG/DTA)「STA7200RV」(株式会社日立ハイテクサイエンス社製)を用いて、試料(モノカルボン酸Bを含む銅ナノ粒子Aの乾燥粉)10mgをアルミパンセルに計量し、50mL/分の窒素フロー下で10℃/分の昇温速度で35℃から550℃まで昇温し、質量減少量を測定した。35℃から550℃までの質量減少量をモノカルボン酸Bの質量、550℃での残質量を銅ナノ粒子Aの質量として、銅ナノ粒子Aの質量及びモノカルボン酸Bの質量の合計に対するモノカルボン酸Bの質量の比(質量比[モノカルボン酸B/(銅ナノ粒子A+モノカルボン酸B)])を算出した。

[0057] (モノカルボン酸Bを含む銅ナノ粒子Aの乾燥粉の製造)

製造例1

2Lビーカーに、銅原料化合物として酸化銅(日進ケムコ株式会社製、グレード:N-120)を50.0g、モノカルボン酸Bとして4-オキソペントタン酸(レブリン酸)(東京化成工業株式会社、純度:>97質量%)を4.40g、エタノール(95)(富士フイルム和光純薬株式会社、特級試薬)を500g投入し、15分間攪拌した。攪拌中はオイルバスで混合液の温度を70℃に制御した。

次いで、還元剤としてヒドラジーン水和物(富士フイルム和光純薬株式会社製、特級試薬)63.0gを50mLの滴下ロートに入れ、25℃にて、20分かけて前記混合液に滴下した。その後、オイルバスで反応液の温度を70℃に制御しながら1時間攪拌し、次いで空冷して、銅ナノ粒子を含有する赤褐色の分散液を得た。

得られた分散液全量を、日立工機株式会社製の冷却遠心分離機「h i m a c C R 2 2 G」及びロータ（R 1 2 A、半径 1 5 . 1 c m）を用い、同社製遠心沈降管 5 0 0 P A ボトルに入れて、2, 0 0 0 回転／分で遠心加速度 6 7 5 G をかけ、この状態で 3 0 分間保持した。遠心分離して分取した沈殿物にアセトン（富士フイルム和光純薬株式会社、一級試薬）を 3 0 0 g 加え、1 5 分間攪拌し再分散させた。再度、再分散液全量を同条件で遠心分離し、沈殿物を分取した。この操作を 2 回行った。

次いで、沈殿物にメタノール（富士フイルム和光純薬株式会社、特級試薬）を 3 0 0 g 加え、1 5 分間攪拌し再分散させた。再度、再分散液全量を同条件で遠心分離し、沈殿物を分取した。この操作を 2 回行った。

精製した銅ナノ粒子の沈殿物を、ドライチャンバー（東京理化器械株式会社製、型式：D R C - 1 0 0 0）を付属した凍結乾燥機（東京理化器械株式会社製、型式：F D U - 2 1 1 0）を用いて、凍結乾燥することにより、4 - オキソペンタン酸を含む銅ナノ粒子 A 1 の乾燥粉 A - 1 3 8 . 0 g を得た。乾燥条件は - 2 5 °C で 1 時間凍結し、- 1 0 °C で 9 時間、5 P a にて減圧乾燥し、さらに 2 5 °C で 5 時間、5 P a にて減圧乾燥した。得られた銅ナノ粒子 A 1 の平均粒径は 2 0 0 n m、銅ナノ粒子 A 1 の質量及び 4 - オキソペンタン酸の質量の合計に対する 4 - オキソペンタン酸の質量の比は 0 . 0 0 9 であった。結果を表 1 に示す。

[0058] 製造例 2 ～ 7 及び比較製造例 1 ～ 6

モノカルボン酸 B を表 1 に示すように変更した以外は製造例 1 と同様に行い、表 1 に示すモノカルボン酸 B を含む銅ナノ粒子 A の乾燥粉をそれぞれ得た。得られた銅ナノ粒子 A の平均粒径、及び銅ナノ粒子 A の質量及びモノカルボン酸 B の質量の合計に対するモノカルボン酸 B の質量の比を表 1 に示す。

[0059] （モノカルボン酸 B を含む銀ナノ粒子の乾燥粉の製造）

比較製造例 7

酸化銅を酸化銀（富士フイルム和光純薬株式会社、特級試薬）に変更し、

4-オキソペンタン酸（レブリン酸）を5-オキソヘキサン酸に変更した以外は製造例1と同様に行い、5-オキソヘキサン酸を含む銀ナノ粒子AC7の乾燥粉AC-7を得た。得られた銀ナノ粒子AC7の平均粒径は170 nm、銀ナノ粒子AC7の質量及び5-オキソヘキサン酸の質量の合計に対する5-オキソヘキサン酸の質量の比は0.011であった。

[0060] 比較製造例8

5-オキソヘキサン酸を12-ヒドロキシドデカン酸に変更した以外は比較製造例7と同様に行い、12-ヒドロキシドデカン酸を含む銀ナノ粒子AC8の乾燥粉AC-8を得た。得られた銀ナノ粒子AC8の平均粒径は220 nm、銀ナノ粒子AC8の質量及び12-ヒドロキシドデカン酸の質量の合計に対する12-ヒドロキシドデカン酸の質量の比は0.009であった。

[0061] [表1]

		乾燥粉の種類	銅ナノ粒子A	モノカルボン酸B	銅ナノ粒子Aの平均粒径 (nm)	質量比[モ/カルボンB/(銅ナノ粒子A+モ/カルボン酸B)] *1
製造例	1	A-1	A1	4-オキソペンタン酸	200	0.009
	2	A-2	A2	5-オキソヘキサン酸	210	0.009
	3	A-3	A3	6-ヒドロキシヘキサン酸	230	0.008
	4	A-4	A4	2-ヒドロキシ-n-オクタン酸	250	0.007
	5	A-5	A5	12-ヒドロキシドデカン酸	260	0.007
	6	A-6	A6	2-メトキシブタン酸	190	0.010
	7	A-7	A7	3-エトキシプロピオン酸	190	0.010
比較製造例	1	AC-1	AC1	(ピルビン酸)	120	0.016
	2	AC-2	AC2	(乳酸)	130	0.014
	3	AC-3	AC3	(16-ヒドロキシヘキサデカン酸)	260	0.007
	4	AC-4	AC4	(メトキシ酢酸)	150	0.013
	5	AC-5	AC5	(クエン酸)	160	0.012
	6	AC-6	AC6	(ヘキサン酸)	200	0.009
	7	AC-7	(銀ナノ粒子AC7)	5-オキソヘキサン酸	170	0.011
	8	AC-8	(銀ナノ粒子AC8)	12-ヒドロキシドデカン酸	220	0.009

*1: 銅ナノ粒子Aの質量及びモノカルボン酸Bの質量の合計に対するモノカルボン酸Bの質量の比を示す。
ただし、比較製造例7及び8は、銀ナノ粒子の質量及びモノカルボン酸Bの質量の合計に対するモノカルボン酸Bの質量の比を示す。

[0062] 製造例1～7及び比較製造例1～8で用いたモノカルボン酸B及び他のカルボン酸の詳細を以下に示す。

(モノカルボン酸B)

4-オキソペンタン酸：東京化成工業株式会社、純度：>97質量%

5-オキソヘキサン酸：東京化成工業株式会社、純度：>98質量%

6-ヒドロキシヘキサン酸：Sigma-Aldrich社製、純度：95質量%

2-ヒドロキシーノオクタン酸：東京化成工業株式会社、純度：>98質量%

12-ヒドロキシドデカン酸：Sigma-Aldrich社製、純度：97質量%

2-メトキシブタン酸：富士フイルム和光純薬株式会社、特級試薬

3-エトキシプロピオン酸：東京化成工業株式会社、純度：>98質量%
(他のカルボン酸)

ピルビン酸：東京化成工業株式会社、純度：>97質量%

乳酸：東京化成工業株式会社、純度：>85質量%

16-ヒドロキシヘキサデカン酸：Sigma-Aldrich社製、純度：98質量%

メトキシ酢酸：東京化成工業株式会社、純度：>96質量%

クエン酸：富士フイルム和光純薬株式会社、特級試薬

ヘキサン酸：富士フイルム和光純薬株式会社、特級試薬

[0063] 実施例 1

(銅ナノ粒子含有組成物の調製)

有機溶媒Cとして、ジプロピレングリコール（富士フイルム和光純薬株式会社製、一級試薬）0.5g、及びテトラエチレングリコール（富士フイルム和光純薬株式会社製、一級試薬）0.5g、並びに4-オキソペンタン酸を含む銅ナノ粒子A1の乾燥粉A-1 9.0gをメノウ乳鉢に加え、乾燥粉が目視で見えなくなるまで混練し、得られた混合液をポリ瓶に移した。密栓をしたポリ瓶を、自転公転型攪拌装置（株式会社シンキー製、型式：ARV-310）を用いて、2,000rpm（2,000回転/分）で5分間攪拌し、銅ナノ粒子含有組成物1を得た。

[0064] （接合体の製造）

得られた銅ナノ粒子含有組成物 1 を用いて、以下の方法に従って接合体を製造した。

まず、30 mm×30 mmの銅板（総厚：1 mm）上に、6 mm×6 mm 正方形の開口を3列有するステンレス製のメタルマスク（厚さ：150 μm）を載せ、メタルスキージを用いたステンシル印刷により銅ナノ粒子含有組成物 1 を銅板上に塗布した。その後、大気雰囲気下、シャマルホットプレート（アズワン株式会社製、型番：HHP-441）上で120℃にて10分加熱乾燥を行った。その後、5 mm×5 mmのシリコンチップ（厚さ：400 μm）に対して、チタン、ニッケル、金がこの順番でスパッタ処理されたシリコンチップを用意し、銅板に塗布された銅ナノ粒子含有組成物 1 上に、金が銅ナノ粒子含有組成物 1 と接するように該シリコンチップを載せた。これにより銅板、銅ナノ粒子含有組成物 1 及びシリコンチップがこの順で積層されてなる積層体を得た。

得られた積層体を以下の方法で焼成し、接合体を得た。

まず、積層体を加圧加熱接合装置（明昌機工株式会社製、型番：HTM-1000）にセットし、炉内に窒素を500 mL／分で流して炉内の空気を窒素に置換した。その後、上下の加熱ヘッドにより積層体を20 MPaで加圧しながら10分間かけて加熱ヘッドの温度を250℃まで昇温させた。昇温後、250℃で150秒間保持して焼結処理し接合体を得た。焼結処理後、加熱ヘッドを-60℃／分で水冷し、加熱ヘッドの温度が100℃以下となった時点で接合体を空気中に取り出した。

[0065] 実施例 2～17、比較例 1～9

銅ナノ粒子含有組成物の組成を表 2 及び表 3 に示す組成に変更した以外は実施例 1 と同様に行い、実施例 2～17 及び比較例 1～7 の銅ナノ粒子含有組成物、比較例 8～9 の銀ナノ粒子含有組成物、並びに接合体をそれぞれ得た。

[0066] 銅ナノ粒子含有組成物及び銀ナノ粒子含有組成物の製造に用いた原料を以下に示す。

(他の銅ナノ粒子)

銅ナノ粒子AC9:CH-0200L1(三井金属鉱業株式会社製、粒径190nm、ラウリン酸含有量1.3質量%)

(有機溶媒C)

ジプロピレングリコール:富士フィルム和光純薬株式会社製、一級試薬

テトラエチレングリコール:富士フィルム和光純薬株式会社製、一級試薬

PEG200:ポリアルキレングリコール200、富士フィルム和光純薬株式会社製、一級試薬、平均分子量:180~220

PEG400:ポリアルキレングリコール400、富士フィルム和光純薬株式会社製、一級試薬、平均分子量:360~440

α -テルピネオール:富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬

ジエチレングリコールモノブチルエーテル:富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬

ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート:東京化成工業株式会社、純度:>98質量%

(金属マイクロ粒子D)

銅マイクロ粒子D1:MA-C025(三井金属鉱業株式会社製、粒径5.0 μ m)

銅マイクロ粒子D2:1050Y(三井金属鉱業株式会社製、粒径0.8 μ m)

[0067] 実施例1~17及び比較例1~9によって得られた接合体を用いて、以下の評価を行った。結果を表2及び表3に示す。

<評価>

[低温接合性]

以下の手順に従って、実施例及び比較例で得られた各接合体の接合強度を測定した。

万能型ボンドテスター(ノードソン・アドバンスト・テクノロジー株式会社製、製品名:マテリアルテスター、型番:Prospector)を用い

、試験速度 5 mm/分、シエア高さ 50 μm で接合体のシリコンチップを水平方向に押し、接合体のダイシエア強度を測定した。接合体のそれぞれ 3 個について行い、3 個の接合体を測定して得た値の平均値を接合体の接合強度として、低温接合性を評価した。接合強度の数値が高いほど、低温接合性に優れる。

[0068] [保存後の接合性]

実施例及び比較例で得られた各銅ナノ粒子含有組成物又は銀ナノ粒子含有組成物を 25℃、湿度 50% の環境下で 1 か月保存し、その後、実施例 1 の接合体の製造と同様の方法で各接合体を得た後、前述の低温接合性の評価方法と同様の方法により接合体の接合強度を測定した。接合強度の数値が高いほど、保存後の接合性に優れる。

[0069] [250℃耐熱性]

実施例及び比較例で得られた各接合体を大気雰囲気中、250℃の環境下で 1000 時間保存し、その後、前述の低温接合性の評価方法と同様の方法により接合体の接合強度を測定した。接合強度の数値が高いほど、250℃耐熱性に優れる。

また、下記式により、接合強度の低下率を算出した。

接合強度の低下率 (%) = (1 - (保存後の接合強度 / 保存前の接合強度)) × 100

[0070]

[0071] [表3]

			比較例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
銅ナノ粒子含有組成物又は銀ナノ粒子含有組成物の種類			C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
銅ナノ粒子含有組成物又は銀ナノ粒子含有組成物の組成	銅ナノ粒子A又は銀ナノ粒子	種類	AC-1	AC-2	AC-3	AC-4	AC-5	AC-6	AC-9	(銀ナノ粒子AC-7)	(銀ナノ粒子AC-8)
		配合量(質量部)	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		種類	AC1	AC2	AC3	AC4	AC5	AC6	AC9	(銀ナノ粒子AC7)	(銀ナノ粒子AC8)
		配合量(質量部)	88.6	88.7	89.4	88.8	88.9	89.2	88.8	89.0	89.2
	モノカルボン酸B	種類	ヒルビン酸	乳酸	16-ヒドロキシヘキサデカン酸	ドデカン酸	クエン酸	ヘキサ酸	ラウリン酸	5-オキソヘキサ酸	12-ヒドロキシドデカン酸
		配合量(質量部)	1.4	1.3	0.6	1.2	1.1	0.8	1.2	1.0	0.8
		炭素数	2	3	16	3	6	6	12	6	12
		官能基又は結合の種類	ケトン性カルボニル基	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	エーテル結合	ヒドロキシ基	-	-	ケトン性カルボニル基	ヒドロキシ基
	有機溶媒C	種類及び配合量(質量部)	ジプロピレングリコール	5	5	5	5	5	5	5	5
			トリエチレングリコール	5	5	5	5	5	5	5	5
			PEG200								
			PEG400								
			α-テルピネオール								
			ジエチレングリコールモノブチルエーテル								
	金属マイクロ粒子D	種類									
		配合量(質量部)									
評価	低温接合性(接合強度(MPa))		21	18	3	22	3	29	22	26	23
	保存後の接合性(銅ナノ粒子含有組成物又は銀ナノ粒子含有組成物25℃湿度50%/1か月保存後の接合強度(MPa))		塗工不可	塗工不可	3	塗工不可	2	塗工不可	塗工不可	24	20
	250℃耐熱性(接合体250℃/1000h後の接合強度(MPa))		20	17	1	21	2	27	19	2	1
	接合体250℃/1000h後の接合強度の低下率(%)		5	6	67	5	33	7	14	92	96

[0072] 表2及び表3から、実施例1～17の銅ナノ粒子含有組成物は、低温接合性に優れ、モノカルボン酸Bを含有しない比較例1～7の銅ナノ粒子含有組成物及び銀ナノ粒子AC7及びAC8を用いた比較例8、9の銀ナノ粒子含有組成物に比べて、保存後の接合性に優れることから、実施例1～17の銅ナノ粒子含有組成物は分散安定性及び保存安定性に優れ、また、得られる接合体が250℃耐熱性に優れることが分かる。以上から、本発明によれば、分散安定性及び保存安定性に優れ、低温接合性に優れる銅ナノ粒子含有組成物を提供することができ、該銅ナノ粒子含有組成物を一定期間保存した後であっても200℃以上300℃以下の低温焼成により高い接合強度を有する接合体を得ることができ、更に250℃の環境下での耐熱性に優れる接合体を得ることができる。

[0073] 実施例 18

(導電構造の製造)

実施例 1 で得られた銅ナノ粒子含有組成物 1 を用いて、以下方法に従って導電構造を得た。

まず、40 mm×10 mmのスライドガラス(総厚: 1 mm)上に、10 mm×10 mm正方形の開口を有するステンレス製メタルマスク(厚さ: 50 μ m)を載せ、メタルスキージを用いたステンシル印刷により銅ナノ粒子含有組成物 1 をスライドガラス上に塗布した。その後、シャマルホットプレート(アズワン株式会社製、型番: HHP-441)に載せ、窒素配管を繋いだセパブルフラスコの蓋をかぶせ、窒素を 5 L/分でフローしながら 250 °C にて 10 分間加熱を行った。

[0074] 比較例 10

実施例 18 において、銅ナノ粒子含有組成物 1 に代えて比較例 6 で得られた銅ナノ粒子含有組成物 C6 を用いた以外は実施例 18 と同様にして導電構造を得た。

[0075] 実施例 18 及び比較例 10 によって得られた導電構造を用いて、以下の評価を行った。結果を表 4 に示す。

<評価>

[低温導電性]

以下の手順に従って、実施例及び比較例で得られた各導電構造の体積抵抗率を測定した。

まず、得られた導電構造をスライドガラスから剥し、マイクロメーターを用いて導電構造の厚み t を測定した。

次いで、上記の導電構造を、抵抗率計(本体: ロレスター GP、四探針プローブ: PSP プローブ、いずれも株式会社三菱ケミカルアナリテック社製)を用いて測定した。上記で測定した導電構造の厚み t を前記抵抗率計に入力することにより体積抵抗率を表示させた。上記の導電構造の他の場所でも同様に測定し、合計 3 か所の算術平均により、体積抵抗率 ρ_v を得た。体積

抵抗率 ρ_v の数値が低いほど、低温導電性に優れる。

[0076] [保存後の導電性]

実施例及び比較例で得られた各銅ナノ粒子含有組成物を 25℃、湿度 50% の環境下で 1 か月保存し、その後、実施例 18 の導電構造の製造と同様の方法で各導電構造を得た後、前述の低温導電性の評価方法と同様の方法により測定した。体積抵抗率 ρ_v の数値が低いほど、保存後の導電性に優れる。

[0077] [表4]

表4				実施例	比較例
				18	10
銅ナノ粒子含有組成物の種類				1	C6
銅ナノ粒子含有組成物の組成	銅ナノ粒子Aの乾燥粉	種類		A-1	AC-6
		配合量(質量部)		90	90
		銅ナノ粒子A	種類	A1	AC6
			配合量(質量部)	89.2	89.2
	モノカルボン酸B	種類		4-オキソヘンタン酸	ヘキサン酸
		配合量(質量部)		0.8	0.8
		炭素数		5	6
		官能基又は結合の種類		ケトン性カルボニル基	-
	有機溶媒C		種類及び配合量(質量部)	ジプロピレングリコール	5
				テトラエチレングリコール	5
評価	低温導電性(体積抵抗率 $\rho_v(\mu\Omega\cdot\text{cm})$)			5	6
	保存後の導電性 (銅ナノ粒子含有組成物25℃,湿度50%/1か月保存後の体積抵抗率 $\rho_v(\mu\Omega\cdot\text{cm})$)			6	塗工不可

[0078] 表 4 から、実施例 18 の銅ナノ粒子含有組成物は、低温導電性に優れ、モノカルボン酸 B を含有しない比較例 10 の銅ナノ粒子含有組成物に比べて、保存後の導電性にも優れることから、実施例 18 の銅ナノ粒子含有組成物は分散安定性及び保存安定性に優れ、また、得られる導電構造の低温導電性にも優れることが分かる。以上から、本発明によれば、分散安定性及び保存安定性に優れ、低温導電性に優れる銅ナノ粒子含有組成物も提供することができ、該銅ナノ粒子含有組成物を一定期間保存した後であっても低温導電性に優れる導電構造を得ることができる。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明によれば、200℃以上300℃以下という、金属微粒子を用いる

接合又は配線形成においては低温下での焼成による接合性及び導電性に優れ、一定期間保存した後であっても高い接合強度を有する接合体及び導電性に優れる導電構造を得ることができ、得られる接合体が250℃の環境下で長期間保持された際の耐熱性に優れる銅ナノ粒子含有組成物、該銅ナノ粒子含有組成物を用いる接合体の製造方法、及び該銅ナノ粒子含有組成物を用いた接合体又は電子デバイスを提供することができる。本発明においては、銅ナノ粒子を用いるため、エレクトロマイグレーションが抑制された、高い信頼性を有する電子デバイスを提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 銅ナノ粒子A、モノカルボン酸B、及び有機溶媒Cを含有し、
該モノカルボン酸Bの炭素数が5以上12以下であり、
該モノカルボン酸Bがヒドロキシ基、ケトン性カルボニル基、及び
エーテル結合からなる群から選ばれる1種以上の官能基又は結合を有
する、銅ナノ粒子含有組成物。
- [請求項2] 前記銅ナノ粒子Aの平均粒径が150nm以上300nm以下であ
る、請求項1に記載の銅ナノ粒子含有組成物。
- [請求項3] 前記銅ナノ粒子含有組成物中の銅ナノ粒子Aの質量及びモノカルボ
ン酸Bの質量の合計に対するモノカルボン酸Bの質量の比が0.00
3以上0.015以下である、請求項1又は2に記載の銅ナノ粒子含
有組成物。
- [請求項4] 前記モノカルボン酸Bが、4-オキソペンタン酸、5-オキソヘキ
サン酸、6-ヒドロキシヘキサン酸、2-ヒドロキシ-n-オクタン
酸、12-ヒドロキシドデカン酸、2-メトキシブタン酸、及び3-
エトキシプロピオン酸からなる群から選ばれる1種以上である、請求
項1～3のいずれか1項に記載の銅ナノ粒子含有組成物。
- [請求項5] 前記有機溶媒Cが、分子内に少なくとも1個のヒドロキシ基を有す
るヒドロキシ基含有化合物、及び分子内に少なくとも1個のエステル
基を有するエステル基含有化合物からなる群から選ばれる1種以上を
含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の銅ナノ粒子含有組成
物。
- [請求項6] 前記ヒドロキシ基含有化合物が、(ポリ)アルキレングリコール及
び(ポリ)アルキレングリコールアルキルエーテルからなる群から選
ばれる1種以上である、請求項5に記載の銅ナノ粒子含有組成物。
- [請求項7] 前記エステル基含有化合物が、(ポリ)アルキレングリコールモノ
アルキルエーテルアセテートである、請求項5又は6に記載の銅ナノ
粒子含有組成物。

- [請求項8] 金属マイクロ粒子Dを更に含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の銅ナノ粒子含有組成物。
- [請求項9] 前記金属マイクロ粒子Dの平均粒径が0.6 μm 以上8 μm 以下である、請求項8に記載の銅ナノ粒子含有組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の銅ナノ粒子含有組成物を複数の被接合部材の間に介在させて焼成する工程を含む、接合体の製造方法であって、
該被接合部材の少なくとも1つが金属板であり、
該工程が、該金属板を200℃以上の温度に30秒間以上保持し、
少なくとも銅ナノ粒子Aを焼結処理する工程を含む、接合体の製造方法。
- [請求項11] 得られた接合体を250℃にて1000時間保持した後の接合強度の低下率が20%以下である、請求項10に記載の接合体の製造方法。
- [請求項12] 複数の被接合部材の間に介在させた接合層を有する接合体であって、
該接合層が請求項1～9のいずれか1項に記載の銅ナノ粒子含有組成物の焼結体を含む、接合体。
- [請求項13] 請求項1～9のいずれか1項に記載の銅ナノ粒子含有組成物の焼結体を含む導電構造を含有する、電子デバイス。
- [請求項14] 請求項1～9のいずれか1項に記載の銅ナノ粒子含有組成物の複数の被接合部材の接合への使用。
- [請求項15] 請求項1～9のいずれか1項に記載の銅ナノ粒子含有組成物の電子デバイスの導電構造への使用。