

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6442688号
(P6442688)

(45) 発行日 平成30年12月26日 (2018.12.26)

(24) 登録日 平成30年12月7日 (2018.12.7)

(51) Int.Cl.	F I
B 2 3 K 20/00 (2006.01)	B 2 3 K 20/00 3 1 O M
B 2 3 K 20/24 (2006.01)	B 2 3 K 20/24

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-245757 (P2014-245757)	(73) 特許権者	504176911
(22) 出願日	平成26年12月4日 (2014.12.4)		国立大学法人大阪大学
(65) 公開番号	特開2016-107290 (P2016-107290A)		大阪府吹田市山田丘1番1号
(43) 公開日	平成28年6月20日 (2016.6.20)	(73) 特許権者	899000068
審査請求日	平成29年11月22日 (2017.11.22)		学校法人早稲田大学
特許法第30条第2項適用 発行日 (平成26年9月16日) [刊行物等] 発行日 (平成26年9月17日)			東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
		(74) 代理人	100129632
			弁理士 仲 晃一
		(72) 発明者	西川 宏
			大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内
		(72) 発明者	齋藤 美紀子
			東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属材の接合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第一の被接合材及び / 又は第二の被接合材の被接合面にめっき層を形成させる第一工程と、

前記めっき層に脱成分腐食処理を施してナノ多孔体金属層とする第二工程と、

前記ナノ多孔体金属層を介して前記第一の被接合材と前記第二の被接合材とを当接させた状態で、前記ナノ多孔体金属層を50～400 に加熱すると共に、前記第一の被接合材と前記第二の被接合材とを加圧する第三工程と、を含むこと、

を特徴とする金属材の接合方法。

【請求項2】

更に、前記第一工程と前記第二工程の間に、前記めっき層にアニーリング処理を施す組織調整工程を有すること、

を特徴とする請求項1に記載の金属材の接合方法。

【請求項3】

前記アニーリング処理の温度を50～150 とすること、

を特徴とする請求項2に記載の金属材の接合方法。

【請求項4】

前記ナノ多孔体金属層が、三次元的に配列する平均粒径が5～500nmの金属ナノ粒子を含むこと、

を特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の金属材の接合方法。

10

20

【請求項 5】

前記めっき層が二元系合金であること、
を特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の金属材の接合方法。

【請求項 6】

前記二元系合金が Au - Ag 合金であること、
を特徴とする請求項 5 に記載の金属材の接合方法。

【請求項 7】

前記第一の被接合材及び / 又は前記第二の被接合材が銅材であること、
を特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の金属材の接合方法。

【請求項 8】

金属基材の少なくとも一部分に二元系合金めっき層を有し、
前記二元系合金めっき層の少なくとも表面近傍が、三次元的に配列する平均粒径が 5～500nm の金属ナノ粒子を含むナノ多孔体構造となっていること、
を特徴とする金属材接合用金属部材。

【請求項 9】

前記二元系合金めっき層が Au - Ag 合金めっき層であること、
を特徴とする請求項 8 に記載の金属材接合用金属部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は金属材の低温接合方法に関し、より具体的には、接合層内のボイドや残留有機成分の低減によって、高い信頼性及び機械的特性を有する接合部の形成が低い接合温度でも可能であり、被接合界面への接合用組成物の塗布等が不要な、安価かつ簡便な金属材の接合方法に関する。

【背景技術】

【0002】

銅材及び銅被覆された部品に代表される金属部品と金属部品とを機械的及び / 又は電氣的及び / 又は熱的に接合するために、従来より、はんだ、導電性接着剤、銀ペースト及び異方導電性フィルム等が用いられている。

【0003】

特に、はんだ並びに金属からなる導電フィラーを含む接着剤、ペースト及びフィルムは、電氣的な接続を必要とする部分の接合に用いられている。更には、金属は一般的に熱伝導性が高いため、これらはんだ並びに導電フィラーを含む接着剤、ペースト及びフィルムは、放熱性を上げるために使用される場合もある。

【0004】

一方、例えば、LED 等の発光素子を用いて高輝度の照明デバイスや発光デバイスを作製する場合、或いは、パワーデバイスと言われる高温で高効率の動作をする半導体素子を用いて半導体デバイスを作製する場合等には、発熱量が上がる傾向にある。デバイスや素子の効率を向上させて発熱を減らす試みも行われているが、現状では十分な成果が出ておらず、デバイスや素子の使用温度が上がっているのが実情である。

【0005】

また、接合時におけるデバイスの損傷を防ぐという観点からは、低い接合温度（例えば 350 以下）で十分な接合強度を確保できる接合材が求められている。したがって、デバイスや素子等を接合するための接合材に対しては、接合温度の低下とともに、接合後におけるデバイスの動作による使用温度の上昇に耐えて十分な接合強度を維持できる耐熱性が求められているが、従来からの接合材では十分な対応ができないことが多い。例えば、はんだは、金属を融点以上に加熱する工程（リフロー工程）を経て部材同士を接合するが、一般的に融点はその組成に固有であるため、耐熱温度を上げようとすると加熱（接合）温度も上がってしまう。

【0006】

更に、はんだを用いて素子や基板を数層重ね合わせて接合する場合、重ね合わせる層の数だけ加熱工程を経る必要であり、既に接合した部分の溶融を防ぐためには、次の接合に用いるはんだの融点（接合温度）を下げる必要があり、また、重ね合わせる層の数だけのはんだ組成の種類が必要になり、取扱いが煩雑になる。

【0007】

他方、導電性接着剤、銀ペースト及び異方導電性フィルムでは、含有するエポキシ樹脂等の熱硬化を利用して部材同士を接合するが、得られたデバイスや素子の使用温度が上がると樹脂成分が分解、劣化することがある。例えば、特許文献1（特開2008-63688号公報）においては、接合材の主材として用いて被接合部材同士を接合した時により高い接合強度が得られるようにした微粒子が提案されているが、使用温度上昇時における樹脂成分の分解、劣化の問題は解消されていない。

10

【0008】

また、高い使用温度において用いられる高温はんだには、従来より鉛を含むはんだが用いられている。鉛は有毒性があるため、はんだは鉛フリー化への流れが顕著である。高温はんだには他に良い代替材料が存在しないため、依然として鉛はんだが使用されているが、環境問題の観点から、鉛を使用しない接合材が切望されている。

【0009】

近年、高温はんだの代替材料として、銀、金などの貴金属を中心とする金属ナノ粒子を用いた接合材が開発されている（例えば、特許文献2：特開2012-046779号公報）。しかしながら、金属ナノ粒子は高価であるだけでなく、室温でも容易に凝集することから、分散状態を長期間維持するためには金属ナノ粒子の表面を有機層で被覆し、溶媒に適当な分散剤を添加する必要がある。

20

【0010】

金属ナノ粒子の焼結による接合層は当該金属の融点相当の耐熱温度を有する等、従来のはんだと比較して優れた特性を有する一方、上記有機層及び分散剤等が焼結段階で接合層に残存してしまい、ボイドが形成するという問題がある。加えて、接合温度が上記有機層及び分散剤等の分解温度に依存するという不可避免的な問題点も存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

30

【特許文献1】特開2008-63688号公報

【特許文献2】特開2012-046779号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

以上のような状況に鑑み、本発明の目的は、接合層内のボイドや残留有機成分の低減によって高い信頼性及び機械的特性を有する接合部の形成が低い接合温度でも可能であると共に、被接合面への接合用組成物の塗布等が不要な、安価かつ簡便な金属材の接合方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

【0013】

本発明者は、上記目的を達成すべく金属材の接合方法について鋭意研究を重ねた結果、金属ナノ粒子が三次元的に配列してなるナノ多孔体金属層を被接合面に形成させることが上記目的を達成する上で極めて有効であることを見出し、本発明に到達した。

【0014】

即ち、本発明は、
第一の被接合材及び／又は第二の被接合材の被接合面にめっき層を形成させる第一工程と、
前記めっき層に脱成分腐食処理を施してナノ多孔体金属層とする第二工程と、
前記ナノ多孔体金属層を介して前記第一の被接合材と前記第二の被接合材とを当接させた

50

状態で、前記ナノ多孔体金属層を50～400 に加熱すると共に、前記第一の被接合材と前記第二の被接合材とを加圧する第三工程と、を含むこと、
を特徴とする金属材の接合方法、を提供する。

【0015】

本発明の金属材の接合方法においては、被接合面に形成させためっき層に脱成分腐食処理(Dealloying)を施してナノ多孔体金属層を形成させ、当該ナノ多孔体金属層を利用して接合を達成するため、接合時のハンドリングが極めて容易であり、被接合面への接合用組成物ペーストの塗布や接合用組成物シート等の挿入を行う必要がない。

【0016】

個々に生成した金属ナノ粒子を三次元的に配列することは極めて困難であるが、めっき層の脱成分腐食を用いることで、ナノ多孔体金属層を容易に得ることができる。また、めっき層の脱成分腐食によって得られるナノ多孔体金属層は基本的に面状であるため、被接合材間の接合用組成物として好適に用いることができる。なお、ナノ多孔体金属層は被接合面の全面に形成させてもよく、一部に形成させてもよい。

【0017】

ここで、脱成分腐食とは、適当な腐食液を用いた合金元素の選択溶解を利用したものであり、例えば、J. ErlebacherらによってNature, 410(2001), 40で報告されており、その技術を用いて形成されるナノ多孔体金属層を本発明の接合方法で用いるのが好ましい。

【0018】

また、本発明の金属材の接合方法においては、更に、前記第一工程と前記第二工程の間に、前記めっき層にアニーリング処理を施す組織調整工程を有すること、が好ましい。アニーリング処理によってナノ多孔体金属層を構成する組織のサイズを任意に調整することができ、接合用途に対して最適化を図ることができる。

【0019】

また、本発明の金属材の接合方法においては、前記アニーリング処理の温度を50～150 とすること、が好ましい。アニーリング処理の温度を50～150 とすることで、めっき層組織の適度な粗大化や原子の再配列が生じ、その後の脱成分腐食処理によって優れた低温焼結機能を有するナノ多孔体金属層を得ることができる。

【0020】

また、本発明の金属材料の接合方法においては、前記ナノ多孔体金属層が、三次元的に配列する平均粒径が5～500nmの金属ナノ粒子を含むこと、が好ましく、平均粒径が5～50nmの金属粒子を含むことがより好ましい。金属ナノ粒子がこれらの平均粒径を有することで、接合温度においてナノ多孔体金属層が優れた低温焼結機能を発現する。加えて、金属ナノ粒子が三次元的に配列してなるナノ多孔体金属層を用いることで、金属ナノ粒子の分散性確保等のために有機被覆層及び分散剤等を使用する必要がなく、接合層内のポイドや残留有機物を大幅に低減することができる。

【0021】

被接合界面には、本発明の効果を損なわない範囲で従来公知の種々の接合用組成物を更に塗布等してもよいが、ナノ多孔体金属層の低温焼結機能のみで接合を達成することが好ましい。有機溶媒や分散剤の使用を必要としないナノ多孔体金属層のみを接合用組成物として利用することで、有機層及び分散剤等が焼結段階で接合層に残存してしまい、ポイドが形成するという問題を効果的に解決することができる。加えて、接合温度が有機層及び分散剤等の分解温度に依存するという、金属ナノ粒子を用いた接合方法の不可避的な問題点を解決することができる。

【0022】

本発明の金属材の接合方法においては、脱成分腐食処理を施すめっき層が二元系合金であることが好ましく、Au-Ag合金であることがより好ましい。二元系合金を脱成分腐食することで、主として一方の元素が溶解除去され、他の元素を主成分とする金属ナノ粒子で構成されるナノ多孔体金属層を効率的に得ることができる。また、Au-Ag合金を

10

20

30

40

50

例えば硝酸 (HNO_3) で脱成分腐食することで、主として金 (Au) で構成されるナノ多孔体金属層を効率的に得ることができる。

【0023】

更に、本発明の金属材の接合方法においては、前記第一の被接合材及び／又は前記第二の被接合材が銅材であること、が好ましい。本発明の被接合材は被接合面にナノ多孔体金属層を形成できる限りにおいて特に限定されず、従来公知の種々の金属材を用いることができるが、銅材を用いることでより確実に良好な接合体を得ることができる。

【0024】

また、本発明は、
金属基材の少なくとも一部分に二元系合金めっき層を有し、
前記二元系合金めっき層の少なくとも表面近傍が、三次元的に配列する平均粒径が 5 ~ 500 nm の金属ナノ粒子を含むナノ多孔体構造となっていること、
を特徴とする金属材接合用金属部材、も提供する。

10

【0025】

金属基材の表面にナノ多孔体構造を有するめっき層が存在することで、被接合面に接合用組成物を塗布することなく良好な接合体を得ることができる。ここで、金属材接合用金属部材の一面にナノ多孔体構造を有するめっき層が形成されている場合は、当該めっき層を介して当該金属接合用金属部材と他の金属部材とを接合することができ、金属材接合用金属部材の複数面にナノ多孔体構造を有するめっき層が形成されている場合は、複数の金属部材を接合するジョイント部材として用いることができる。

20

【0026】

本発明の金属材接合用金属部材においては、二元系合金めっき層が Au - Ag 合金めっき層であること、が好ましい。Au - Ag 合金めっき層の表面近傍には、主として金 (Au) で構成されるナノ多孔体構造が形成され、当該ナノ多孔体構造は接合層として好適に用いることができる。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、接合層内のボイドや残留有機成分の低減によって高い信頼性及び機械的特性を有する接合部の形成が低い接合温度でも可能であると共に、被接合面への接合用組成物の塗布等が不要な、安価かつ簡便な金属材の接合方法を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の金属材の接合方法の工程図である。

【図2】本発明の金属材接合用金属部材の概略断面図である。

【図3】評価用試料1のAu - Ag合金めっき層表面のSEM写真である。

【図4】Au - Ag合金めっき層表面近傍のAg含有率を示すグラフである。

【図5】接合継手のせん断強度を示すグラフである。

【図6】評価用試料2のAu - Ag合金めっき層表面のSEM写真である。

【図7】評価用試料3のAu - Ag合金めっき層表面のSEM写真である。

【図8】評価用試料4のAu - Ag合金めっき層表面のSEM写真である。

40

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明の金属材の接合方法の好適な一実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、本発明の一実施形態を示すに過ぎず、これらによって本発明が限定されるものではなく、また、重複する説明は省略することがある。

【0030】

(1) 接合方法

図1に、本発明の金属材の接合方法の工程図を示す。本発明の金属材の接合方法は、第一の被接合材及び／又は第二の被接合材の被接合面にめっき層を形成させる第一工程 (S01) と、めっき層に脱成分腐食処理を施してナノ多孔体金属層とする第二工程 (S02

50

）と、ナノ多孔体金属層を介して第一の被接合材と第二の被接合材とを当接させた状態で、ナノ多孔体金属層を50～400 に加熱すると共に、第一の被接合材と第二の被接合材とを加圧する第三工程（S03）と、を含むこと、を特徴としている。以下において各工程について説明する。

【0031】

（1-1）第一工程（S01：めっき層形成工程）

第一工程（S01）は、第一の被接合材及び／又は第二の被接合材の被接合面にめっき層を形成させる工程である。用いるめっき方法は特に限定されず、従来公知の種々の方法でめっき層を形成させればよい。

【0032】

ここで、めっき層の組成は、脱成分腐食処理によって特定の元素が選択的に腐食される限りにおいて特に限定されないが、二元系合金であることが好ましく、Au-Ag合金であることがより好ましい。めっき層を二元系合金とすることで、脱成分腐食によって主として一方の元素を溶解除去することができ、他の元素を主成分とする金属ナノ粒子で構成されるナノ多孔体金属層を効率的に得ることができる。加えて、二元系合金とすることで、脱成分腐食後の組成の把握が容易となる。

【0033】

脱成分腐食によってナノ多孔体金属層を得ることができる金属材料としては、Au-Ag-Pt、Au-Cu、Au-Zn、Au-Al、Ag-Al、Ag-Zn、Cu-Al、Cu-Mg、Cu-Mn、Cu-Zn、Cu-Sn、Pt-Cu、Pt-Si、Pt-Al、Pt-Zn、Pd-Ag、Pt-Co、Pd-Al、Pd-Ni-P、Ni-Al、Ni-Cu等を例示することができる。

【0034】

なお、Au-Ag合金めっき層は従来公知の種々のめっき方法で形成させればよいが、例えば、めっき浴には、金属金1～5g/L、金属銀2～10g/L、シアソ5～15g/L、光沢剤適量の組成を用いることができ、液温20～30、-300～-900mV vs. Ag/AgClの電位、電流密度0.5～1A/dm²の条件でめっきすることによって、Au-Ag合金めっき層を形成させることができる。

【0035】

めっき層は被接合面の全体に形成させてもよく、任意の領域に部分的に形成させてもよい。また、めっき層の厚さは特に制限されないが、0.05～1μmであることが好ましく、0.1～0.5μmであることがより好ましい。めっき層の厚さを0.1μm以上とすることで、合金の安定な組成制御を可能とすることができ、0.5μm以下とすることで、ナノポーラス構造の機械的強度の確保を可能とすることができる。

【0036】

（1-2）第二工程（S02：脱成分腐食処理）

第二工程（S02）は、第一工程（S01）によって形成させためっき層に脱成分腐食処理を施して、ナノ多孔体金属層を得る工程である。

【0037】

脱成分腐食処理に用いる腐食液は、処理対象となるめっき層に応じて適宜選定すればよい。例えば、Au-Ag合金を硝酸（HNO₃）で脱成分腐食することで、主として金（Au）で構成されるナノ多孔体金属層を効率的に得ることができる。

【0038】

脱成分腐食によってナノ多孔体金属層を得ることができる金属材料としては、Au-Ag-Pt、Au-Cu、Au-Zn、Au-Al、Ag-Al、Ag-Zn、Cu-Al、Cu-Mg、Cu-Mn、Cu-Zn、Cu-Sn、Pt-Cu、Pt-Si、Pt-Al、Pt-Zn、Pd-Ag、Pt-Co、Pd-Al、Pd-Ni-P、Ni-Al、Ni-Cu等を例示することができるが、Au-Ag-Pt、Au-Cu、Au-Zn及びAu-Al等の脱成分腐食によってナノ多孔体Au層を、Ag-Al及びAg-Zn等の脱成分腐食によってナノ多孔体Ag層を、Cu-Al、Cu-Mg、Cu-Mn及びC

10

20

30

40

50

u - Z n等の脱成分腐食によってナノ多孔体Cu層を、Pt - Cu、Pt - Si、Pt - Al、Pt - Zn、Pd - Ag及びPt - Co等の脱成分腐食によってナノ多孔体Pt層を、Pd - Al及びPd - Ni - P等の脱成分腐食によってナノ多孔体Pd層を、Ni - Al及びNi - Cu等の脱成分腐食によってナノ多孔体Ni層を、それぞれ得ることができる。

【0039】

ナノ多孔体金属層は、平均粒径が5 ~ 500 nmの金属ナノ粒子が三次元的に配列してなるナノ多孔体金属層であることが好ましく、平均粒径が10 ~ 50 nmの金属ナノ粒子が三次元的に配列してなるナノ多孔体金属層であることがより好ましい。金属ナノ粒子は一般的に安定性及び分散性に乏しく、表面を有機物等で被覆する必要があるが、金属ナノ粒子が三次元的に配列することで、当該被覆等を用いることなく、長期の安定性及び分散性を担保することができる。

10

【0040】

また、ナノ多孔体金属層を構成する金属ナノ粒子の平均粒径を5 ~ 500 nmとすることで、金属ナノ粒子が本来有する低温焼成機能を発現することができ、50 ~ 400 程度の加熱であっても金属ナノ粒子同士の焼結を進行させることができる。金属材に脱成分腐食処理を施す場合、金属ナノ粒子の平均粒径が5 nm以上のナノ多孔体金属層が得られやすく、金属ナノ粒子の平均粒径が500 nm以下であると上記低温焼成機能が発現されやすい。また、金属ナノ粒子の平均粒径を10 ~ 50 nmとすることで、金属ナノ粒子の安定性及び低温焼結機能を高いレベルで両立させることができる。金属ナノ粒子の平均粒径は、例えば、電子顕微鏡写真から実測することができ、さらには、当該電子顕微鏡写真から、画像処理装置を用いて算出することもできる。なお、ナノ多孔体金属層を構成する金属ナノ粒子の平均粒径は、金属ナノ粒子が扁平している場合は、最短の直径の平均値を意味する。

20

【0041】

個々に生成した金属ナノ粒子を三次元的に配列することは極めて困難であるが、めっき層の脱成分腐食を用いることで、金属ナノ粒子が三次元的に配列したナノ多孔体金属層を容易に得ることができると共に、接合用組成物を被接合面に配置する手間を省くことができる。

【0042】

上述のとおり、脱成分腐食は適当な腐食液を用いた合金元素の選択溶解を利用したものであり、腐食液は処理対象となる金属材や目的とするナノ多孔体金属層の形状等に応じて適宜選択すればよい。腐食液としては、例えば、HF、HCl、NaOH、HNO₃、H₂SO₄、クエン酸、H₂SO₄ + MnSO₄、(NH₄)₂SO₄ + MnSO₄、AgNO₃等を用いることができる。

30

【0043】

脱成分腐食によってめっき層の全てをナノ多孔体金属層にしてもよいが、めっき層の表面近傍のみをナノ多孔体金属層としてもよい。被接合面の接点ナノ多孔体構造を有しさえすれば、低温焼成機能を有することで、良好な接合部を得ることができる。この場合、脱成分腐食が施されていないめっき層の内部では金属ナノ粒子の焼成が不要であり、極めて効率的に接合が達成される。

40

【0044】

(1 - 3) 第三工程 (S03: 接合工程)

第三工程 (S03) は、ナノ多孔体金属層を介して第一の被接合材と第二の被接合材とを当接させた状態で、ナノ多孔体金属層を50 ~ 400 に加熱すると共に、第一の被接合材と第二の被接合材とを加圧して接合する工程である。

【0045】

本発明の金属材の接合方法を用いれば、加熱を伴う金属部材同士の接合において簡便に高い接合強度を得ることができる。即ち、第一の被接合材及び/又は第二の被接合材の被接合面に形成させたナノ多孔体金属層を焼結させることで、第一の被接合材と第二の被接

50

合材とを接合することができる。この際、第一の被接合材及び第二の被接合材のうちの一方又は両方を加熱することにより、介在するナノ多孔体金属層を加熱してもよい。

【0046】

また、この加熱の際に、第一の被接合材及び第二の被接合材の外部からこれらを挟む方向に0.5～30MPa程度の加圧をすることで、強固な接合部を得ることができる。また、焼成を行う際、段階的に温度を上げたり下げたりすることもできる。更に、被接合部材表面に界面活性剤又は表面活性化剤等を塗布しておくことも可能である。

【0047】

なお、接合層内のボイドや残留有機成分を低減するという観点からは、ナノ多孔体金属層のみを介して第一の被接合材及び第二の被接合材を接合することが好ましいが、従来公知の種々の接合用組成物を被接合面に塗布してもよい。当該接合用組成物としては、例えば、金属ナノ粒子を主成分とする接合用組成物を用いることができる。

10

【0048】

接合用組成物の「塗布」とは、接合用組成物を面状に塗布する場合も線状に塗布（描画）する場合も含む概念である。塗布されて、加熱により焼成される前の状態の接合用組成物からなる塗膜の形状は、所望する形状にすることが可能である。したがって、加熱による焼成後の接合体では、接合用組成物は、面状の接合層及び線状の接合層のいずれも含む概念であり、これら面状の接合層及び線状の接合層は、連続していても不連続であってもよく、連続する部分と不連続の部分とを含んでいてもよい。

【0049】

20

本発明の接合方法を用いることができる第一の被接合材及び第二の被接合材としては、ナノ多孔体金属層を加熱により焼成して接合することのできるものであればよく、特に制限はないが、接合時の温度により損傷しない程度の耐熱性を具備した金属部材であることが好ましく、銅部材であることがより好ましい。

【0050】

なお、被接合銅部材は、銅以外の基材に銅をめっきや蒸着等の種々の方法で被覆したものであってもよい。このような基材としては、例えば、ポリアミド（PA）、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリカーボネート（PC）、ポリエーテルスルホン（PES）、ビニル樹脂、フッ素樹脂、液晶ポリマー、セラミクス、ガラス又は銅以外の金属等を挙げることができる。

30

【0051】

また、被接合銅部材は、例えば板状又はストリップ状等の種々の形状であってよく、リジッドでもフレキシブルでもよい。基材の厚さも適宜選択することができる。接着性若しくは密着性の向上又はその他の目的ために、親水化処理等の表面処理を施した銅部材を用いてもよい。

【0052】

接合用組成物を被接合面に塗布する場合においては、種々の塗布方法を用いることが可能であるが、上述のように、例えば、ディッピング、スクリーン印刷、スプレー式、バーコート式、スピコート式、インクジェット式、ディスペンサー式、ピントランスファ法、刷毛による塗布方式、流延式、フレキソ式、グラビア式、又はシリンジ式等のなかから適宜選択して用いることができる。

40

【0053】

上記焼成を行う方法は特に限定されるものではなく、例えば従来公知のオープン等を用いて、被接合面に形成されたナノ多孔体金属層の温度が、例えば400以下となるように焼成することによって接合することができる。上記焼成の温度の下限は必ずしも限定されず、被接合金属部材同士を接合できる温度であって、かつ、本発明の効果を損なわない範囲の温度であることが好ましい。

【0054】

本発明の接合方法で用いるナノ多孔体金属層によれば、例えば50～400程度の低

50

温加熱による焼成でも高い導電性を発現する接合層を有する接合を実現することができるため、比較的熱に弱い被接合部材同士であっても接合することができる。また、焼成時間は特に限定されるものではなく、焼成温度に応じて、接合できる焼成時間であればよい。なお、好適な接合温度はナノ多孔体金属層を構成する金属粒子の粒径を測定することによって判断することができ、当該粒径が小さい場合にはより低温での接合が可能となる。

【0055】

接合工程の雰囲気は特に制限されず、大気中、不活性ガス雰囲気下、減圧下等で行うことができる。

【0056】

(1-4) 組織調整工程(S01': アニール処理)

10

組織調整工程(S01')は、第一工程(S01)で被接合面に形成させためっき層に対してアニール処理を施し、第二工程(S02)で得られるナノ多孔体金属層を構成する組織のサイズを任意に調整する工程である。

【0057】

アニール処理の温度は、50～150 とすること、が好ましい。アニール処理の温度を50～150 とすることで、めっき層組織の適度な粗大化や原子の再配列が生じ、その後の脱成分腐食処理によって優れた低温焼結機能を有するナノ多孔体金属層を得ることができる。

【0058】

より具体的には、アニール処理によって、第二工程(S02)で得られるナノ多孔体金属層を構成する金属ナノ粒子の平均粒径を5～500nmとすることができる。なお、アニール処理の雰囲気は特に制限されず、大気中や不活性ガス雰囲気下等で行うことができる。

20

【0059】

以上、本発明の接合方法に係る代表的な実施形態について説明したが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。例えば、被接合部材とナノ多孔体金属層との間に種々の金属層(例えば、めっき層)を形成させてもよい。

【0060】

(2) 金属材接合用金属部材

本発明の金属材接合用金属部材は、本発明の金属材の接合方法に好適に用いることができる金属部材である。以下において、金属材接合用金属部材について説明する。なお、上記接合方法における説明と重複する部分は省略する。

30

【0061】

図2に本発明の金属材接合用金属部材の概略断面図を示す。金属材接合用金属部材1は、金属基材2の少なくとも一部分に二元系合金めっき層4を有し、二元系合金めっき層4の少なくとも表面近傍が、三次元的に配列する平均粒径が5～500nmの金属ナノ粒子を含むナノ多孔体構造領域6となっている。

【0062】

金属基材2の表面にナノ多孔体構造を有する二元系合金めっき層4が存在することで、被接合面に接合用組成物を塗布することなく良好な接合体を得ることができる。ここで、金属材接合用金属部材1の一面にナノ多孔体構造を有する二元系合金めっき層4が形成されている場合は、二元系合金めっき層4を介して金属接合用金属部材1と他の金属部材とを接合することができ、金属材接合用金属部材1の複数面にナノ多孔体構造を有する二元系合金めっき層4が形成されている場合は、複数の金属部材を接合するジョイント部材として金属材接合用金属部材1を用いることができる。

40

【0063】

本発明の金属材接合用金属部材1においては、二元系合金めっき層4がAu-Ag合金めっき層であること、が好ましい。Au-Ag合金めっき層の表面近傍には、主として金(Au)で構成されるナノ多孔体構造が形成され、当該ナノ多孔体構造は接合層として好適に用いることができる。なお、二元系合金めっき層4の下には、適宜他のめっき層等を

50

形成させてもよい。

【0064】

以下、実施例において本発明の金属材の接合方法について更に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0065】

実施例1

各種評価(SEM観察及びICP-MS分析)用の試料を得るために、白金スパッタ膜を形成させた20mm角のシリコン基板にAu-Ag合金めっき処理を施した。なお、めっき浴の組成は $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:1mM, AgNO_3 :2mM, Thiourea (チオ尿素):0.2M, H_2SO_4 :0.01Mとし、0.7Vの電圧で30分間の処理を行った。

10

【0066】

次に、Au-Ag合金めっき層(Au:50質量%, Ag:50質量%)に対して脱成分腐食を施してナノ多孔体金属層を形成させ、評価用試料1を得た。具体的には、Au-Ag合金めっき層の表面を研磨紙で研磨後、超音波の印加を伴った硝酸(HNO_3 : H_2O =2:1)に浸漬して表面近傍のAgをエッチングし、主として金(Au)で構成されるナノ多孔体構造を表面に有するAu-Ag合金めっき層を得た。ここで、浸漬時間は30秒とし、浸漬後の試料は純水で洗浄した。

【0067】

20

図3に、浸漬処理後のAu-Ag合金めっき層表面の走査電子顕微鏡(SEM)写真を示す。浸漬処理(脱成分腐食)後のAu-Ag合金めっき層の表面は、金属ナノ粒子が三次元的に配列してなるナノ多孔体構造となっており、当該金属ナノ粒子の平均粒径は約10nmであった。なお、走査電子顕微鏡には日立ハイテック社製の超高分解能分析走査電子顕微鏡S-4800を用いた。

【0068】

ICP-MS分析によってAu-Ag合金めっき層表面近傍のAg含有率を測定し、得られた値を図4に示した。なお、比較として浸漬処理(脱成分腐食)を施していないAu-Ag合金めっき層表面近傍のAg含有率の値も示している。当該結果より、浸漬処理(脱成分腐食)によってAu-Ag合金めっき層表面近傍のAg含有率が低下していることが分かる。これは、Au-Ag合金めっき層の表面がAuを主成分とする金属ナノ粒子によって構成されていることを意味している。

30

【0069】

接合実験用の試料を得るために、金めっき層を有する銅基材(10mm, 厚さ5mmの円柱状)の表面にAu-Ag合金めっき処理を施した。なお、めっき浴の組成は評価用試料を作製する場合と同様($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:1mM, AgNO_3 :2mM, Thiourea (チオ尿素):0.2M, H_2SO_4 :0.01M)とし、0.7Vの電圧で30分間の処理を行った。

【0070】

Au-Ag合金めっき層(Au:50質量%, Ag:50質量%)に対して評価用試料を作製する場合と同様の脱成分腐食を施し、接合試験片1を調整した。当該試験片の表面に形成させたAu-Ag合金めっき層の上に3mm, 厚さ2mmの円柱状の銅材を重ね、接合試験を行った(接合温度350℃、接合時間:30分、接合圧力:20MPa、雰囲気:窒素)。なお、試験後は直ちに試験片を装置外に取り出して空冷した。

40

【0071】

接合試験により得られた接合継手1について、ボンドテスターを用いてせん断試験(せん断速度1.0mm/min, せん断高さ200μm)を行い、接合強度を求めた。得られたせん断強度を図5に示す。なお、接合継手は3つ作製し、それぞれの接合継手についてせん断試験を行って平均値を求めた。

【0072】

50

実施例 2

硝酸 ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1$) への浸漬時間を 3600 秒とした以外は実施例 1 と同様にして、評価用試料 2 を得た。評価用試料 2 の Au - Ag 合金めっき層表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 6 に示す。Au - Ag 合金めっき層の表面は、金属ナノ粒子が三次元的に配列してなるナノ多孔体構造となっており、当該金属ナノ粒子の平均粒径は約 50 nm であった。浸漬時間が 30 秒の場合の平均粒径は約 10 nm であり、浸漬時間によって金属ナノ粒子の平均粒径を制御できることが分かる。

【0073】

評価用試料 2 における Au - Ag 合金めっき層表面近傍の Ag 含有率を図 4 に示す。

【0074】

10

実施例 3

脱成分腐食の前にアニーリング処理 (温度: 50 , 時間: 60 分, 雰囲気: 窒素) を施した以外は実施例 1 と同様にして、評価用試料 3 及び接合継手 3 を得た。評価用試料 3 の Au - Ag 合金めっき層表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 7 に示す。Au - Ag 合金めっき層の表面は、金属ナノ粒子が三次元的に配列してなるナノ多孔体構造となっており、当該金属ナノ粒子の平均粒径は約 20 nm であった。

【0075】

評価用試料 3 における Au - Ag 合金めっき層表面近傍の Ag 含有率を図 4 に示す。

【0076】

実施例 1 と同様にして得られた接合継手 3 のせん断強度を図 5 に示す。50 におけるアニーリング処理を施して得られた接合継手 3 のせん断強度は、接合継手 1 のせん断強度よりも高くなっており、当該アニーリング処理がせん断強度の向上に寄与していることが分かる。これは、アニーリング処理によって、Au - Ag 合金めっき層表面の金属ナノ粒子の平均粒径が好適な値となったためであると思われる。

20

【0077】

実施例 4

脱成分腐食の前にアニーリング処理 (温度: 150 , 時間: 60 分, 雰囲気: 窒素) を施した以外は実施例 1 と同様にして、評価用試料 4 及び接合継手 4 を得た。評価用試料 4 の Au - Ag 合金めっき層表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 8 に示す。Au - Ag 合金めっき層の表面は、金属ナノ粒子が三次元的に配列してなるナノ多孔体構造となっており、当該金属ナノ粒子の平均粒径は約 50 nm であった。

30

【0078】

評価用試料 4 における Au - Ag 合金めっき層表面近傍の Ag 含有率を図 4 に示す。

【0079】

実施例 1 と同様にして得られた接合継手 4 のせん断強度を図 5 に示す。150 におけるアニーリング処理を施して得られた接合継手 4 のせん断強度は、接合継手 1 のせん断強度よりは高いものの、50 におけるアニーリング処理を施して得られた接合継手 3 のせん断強度よりも低い値となっている。当該結果は、アニーリング処理はせん断強度の向上に寄与するが、当該寄与度は処理温度に依存することを示している。アニーリング処理が 150 と高い場合は原子の再配列等が進行し過ぎる結果、Au - Ag 合金めっき層表面の金属ナノ粒子の平均粒径が大きくなり過ぎることが、接合継手 4 の強度が接合継手 3 の強度よりも低くなった原因であると思われる。

40

【0080】

実施例 5

脱成分腐食の前にアニーリング処理 (温度: 100 , 時間: 60 分, 雰囲気: 窒素) を施した以外は実施例 1 と同様にして、評価用試料 5 を得た。評価用試料 5 における Au - Ag 合金めっき層表面近傍の Ag 含有率を図 4 に示す。

【0081】

図 4 より、Au - Ag 合金めっき層表面近傍の Ag 含有率は、アニーリング処理温度の上昇に伴い減少していることが分かる。当該結果は、アニーリング処理温度により、Au

50

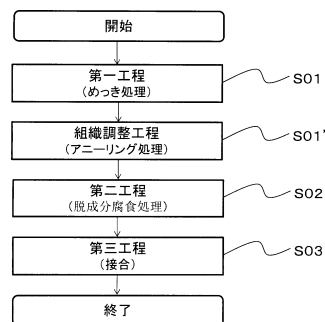
- Ag合金めっき層表面近傍に形成される金属ナノ粒子の組成を制御できることを意味している。

【符号の説明】

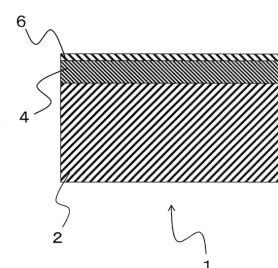
【0082】

- 1・・・金属材接合用金属部材、
- 2・・・金属基材、
- 4・・・二元系合金めっき層、
- 6・・・ナノ多孔体構造領域。

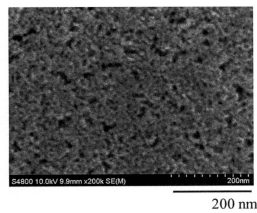
【図1】



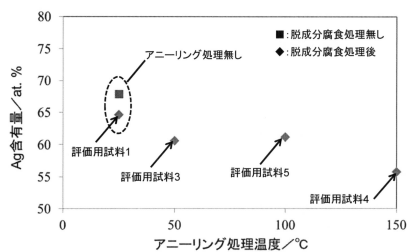
【図2】



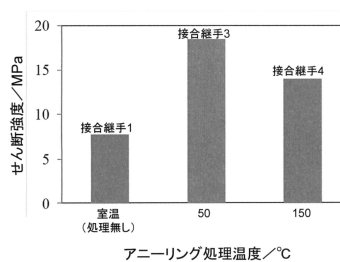
【図3】



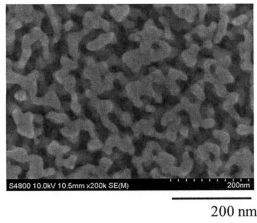
【図4】



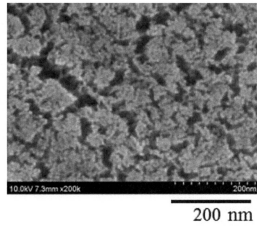
【図5】



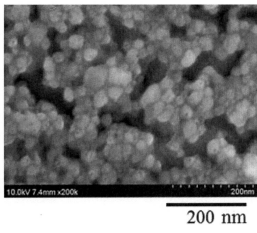
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 水野 潤

東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内

審査官 奥隅 隆

(56)参考文献 国際公開第2005/095040(WO, A1)

特開2008-184671(JP, A)

特開2011-236494(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B23K 20/00 - 20/26