

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6360157号
(P6360157)

(45) 発行日 平成30年7月18日(2018.7.18)

(24) 登録日 平成30年6月29日(2018.6.29)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 L 21/52	(2006.01)	HO 1 L 21/52		E	
HO 1 L 23/373	(2006.01)	HO 1 L 23/36		M	
HO 1 L 33/62	(2010.01)	HO 1 L 33/62			
HO 1 L 33/64	(2010.01)	HO 1 L 33/64			

請求項の数 16 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2016-511170 (P2016-511170)	(73) 特許権者	000006633
(86) (22) 出願日	平成26年4月4日(2014.4.4)		京セラ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/001962		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(87) 国際公開番号	W02015/151136	(74) 代理人	110001092
(87) 国際公開日	平成27年10月8日(2015.10.8)		特許業務法人サクラ国際特許事務所
審査請求日	平成29年3月29日(2017.3.29)	(72) 発明者	藤原 正和
			日本国京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内
		(72) 発明者	佐竹 由宇
			日本国京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内
		(72) 発明者	似内 勇哉
			日本国京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物、半導体装置及び電気・電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 厚さ又は短径が1~200nmの銀微粒子と、(B) 前記(A) 成分以外の平均粒子径が0.2µm超30µm以下である銀粉と、(C) 樹脂粒子と、(D) 熱硬化性樹脂と、を含み、

前記(A) 成分の銀微粒子と前記(B) 成分の銀粉の合計量を100質量部としたとき、前記(C) 成分が0.01~1質量部、前記(D) 成分が1~20質量部、配合されていることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

前記(A) 銀微粒子として、(A1) 中心粒子径が0.3~15µm、厚さが10~200nmのプレート型銀微粒子を含んでなる請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

10

【請求項3】

前記(A) 銀微粒子として、(A2) 平均粒子径10~200nmの球状銀微粒子を含んでなる請求項1又は2記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】

前記(A) 成分の銀微粒子が、100~250 で自己焼結するものである請求項1乃至3のいずれか1項記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】

前記(A) 成分と前記(B) 成分の質量比が、10:90~90:10である請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱硬化性樹脂組成物。

20

【請求項 6】

前記 (C) 樹脂粒子の平均粒子径が $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記 (C) 樹脂粒子が、ジビニルベンゼン、メタクリル酸メチル樹脂 (PMMA)、メタクリル酸エチル樹脂 (PEMA)、メタクリル酸ブチル樹脂 (PBMA)、メタクリル酸メチル-メタクリル酸エチル共重合体およびこれらの混合物、またはシリコンパウダーの何れかである請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記 (C) 樹脂粒子の圧縮弾性率が $200 \sim 3000 \text{N/mm}^2$ 、圧縮回復率 30% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の熱硬化性樹脂組成物。

10

【請求項 9】

前記 (C) 樹脂粒子が、平均粒子径が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ のシリコンパウダー、および / または、圧縮弾性率が $200 \sim 3000 \text{N/mm}^2$ 、圧縮回復率 30% 以下である架橋重合体である樹脂粒子であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

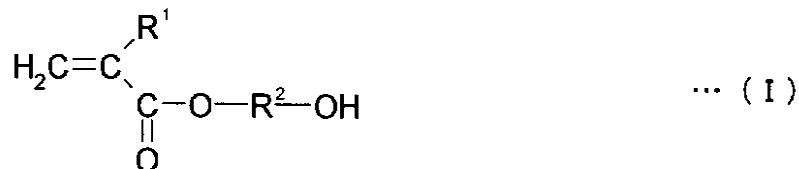
前記 (D) 熱硬化性樹脂が、シアネート樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂又はマレイミド樹脂ある 請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項記載の熱硬化性樹脂組成物。

20

【請求項 11】

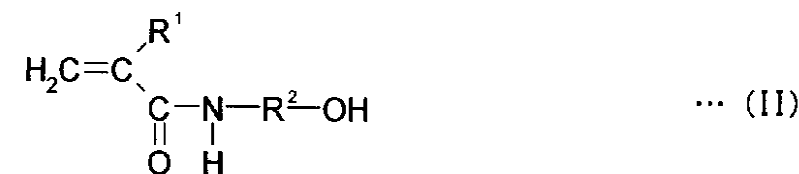
前記 (C) 成分が、次の一般式 (I) ~ (IV) から選ばれる化合物

【化 1】



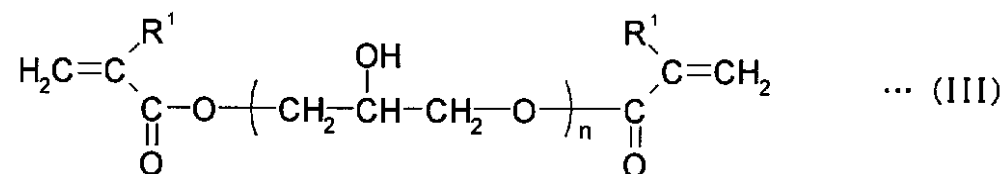
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数 1 ~ 100 の 2 価の脂肪族炭化水素基又は環状構造を持つ脂肪族炭化水素基を表す。)

【化 2】



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ上記と同じものを表す。)

【化 3】



40

(式中、 R^1 は上記と同じものを表し、 n は 1 ~ 50 の整数を表す。)

剤が、熱や光等で変色したり、電気抵抗値の経時変化が発生したりする問題があった。とりわけ接合を接着剤の接着力に完全に頼る方法では、電子部品のはんだ実装時に接合材料がはんだ溶融温度下に接着力を失い剥離し、不灯に至る致命的問題の懸念があった。また、白色発光LEDの高性能化は、発光素子チップの発熱量の増大を招くこととなり、これに伴いLEDの構造及びそれに使用する部材にも放熱性の向上が求められている。

【0005】

特に、近年、電力損失の少ない炭化ケイ素(SiC)、窒化ガリウムのようなワイドバンドギャップ半導体を使用するパワー半導体装置の開発が盛んとなり、素子自身の耐熱性が高く、大電流による250以上の高温動作が可能となっている。しかし、その特性を発揮するためには、動作発熱を効率的に放熱する必要があり、導電性及び伝熱性に加え、長期高温耐熱性に優れた接合材料が求められている。

10

【0006】

このように半導体装置及び電気・電子部品の各部材の接着に用いられる材料(ダイアタッチペーストや放熱部材接着用材料等)に高い熱伝導性が要求されている。また、これらの材料は、同時に製品の基板搭載時のリフロー処理に耐える必要もあり、さらには大面積の接着が要求される場合も多く、構成部材間の熱膨張係数の違いによる反りなどの発生を抑制するための低応力性も併せ持つ必要がある。

【0007】

ここで、通常、高熱伝導性を有する接着剤を得るには、銀粉、銅粉などの金属フィラーや窒化アルミニウム、窒化硼などのセラミック系フィラーなどを充填剤として有機系のバインダーに高い含有率で分散させる必要がある(例えば、特許文献2参照)。しかし、その結果、硬化物の弾性率が高くなってしまい、良好な熱伝導性と良好なリフロー性(上記リフロー処理後に剥離が生じにくいこと)を併せ持つことは困難であった。

20

【0008】

ところが、昨今、そうした要求に耐えうる接合方法の候補として、バルク体の銀よりも低温の条件下で接合を可能とする、銀ナノ粒子による接合方法が着目されるようになってきた(例えば、特許文献3参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2006-086273号公報

【特許文献2】特開2005-113059号公報

【特許文献3】特開2011-240406号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、銀ナノ粒子による接合は、通常、接合時に加圧と加熱を必要とするため、素子へのダメージが考えられること、また銀ナノ粒子の焼結時における体積収縮を利用して無加圧で接合する場合には焼結ポイドが発生すること、さらに装置上酸化雰囲気が必要となるため汎用性に乏しいこと、等が課題であった。

40

【0011】

ここで焼結ポイドとは、リードフレーム等の基材とチップとの間の熱硬化性樹脂組成物を加熱硬化する際に、溶剤成分やナノ粒子の分散剤が完全に揮発する前に銀粒子の焼結が進行し、溶剤成分やナノ粒子の分散剤が残留することにより発生すると考えられている。これら溶剤成分やナノ粒子の分散剤は、完全に揮発せず接合層に残存しているとリフロー時の衝撃によりクラックを誘引するおそれがある。

【0012】

さらに、樹脂組成物が加熱硬化する際に、溶剤成分やナノ粒子の分散剤が揮発することで樹脂組成物の体積が収縮したり、高温環境下で焼結がさらに進行し、焼結収縮による銀の移行により、チップに歪が残ったりする場合があります。特に薄片チップの実装においては

50

チップの変形を招くおそれがあった。

【0013】

また、銀ナノ粒子を用いて接合体を形成する際の雰囲気は、銀ナノ粒子の表面を被覆している有機物を酸化分解によって除去するため、大気中のような酸化雰囲気が必須となる。したがって、銅などの基材を用いた場合には、それ自体の酸化により、封止材の密着不良を引き起こす可能性があり、特に、微細な接合体においては、こうした影響は顕著となると考えられる。そのため、窒素を初めとした不活性雰囲気下で十分な接合力を発揮する接合材を提供することができれば、基材の酸化等を防止でき、接合剤の利用分野や可能性を飛躍的に広げることが可能になる。

【0014】

そこで、本発明は、熱伝導性に優れ、低応力性に優れ、接着特性が良好でリフロー剥離耐性を有する樹脂組成物並びに該樹脂組成物を接着用材料として使用することで信頼性に優れた半導体装置及び電気・電子部品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】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(A)厚さ又は短径が1~200nmの銀微粒子と、(B)前記(A)成分以外の平均粒子径が0.2µm超30µm以下である銀粉と、(C)樹脂粒子と、(D)熱硬化性樹脂と、を含み、前記(A)成分の銀微粒子と前記(B)成分の銀粉の合計量を100質量部としたとき、前記(C)成分が0.01~1質量部、前記(D)成分が1~20質量部、配合されることを特徴とする。

【0016】

この熱硬化性樹脂組成物において、上記(A)銀微粒子が、その中心粒子径が0.3~1.5µm、厚さが10~200nmの(A1)プレート型銀微粒子及び(A2)平均粒子径が10~200nmの球状銀微粒子の少なくとも1種を含んでなることが好ましく、100~250で自己焼結するものであることが好ましい。また、上記(C)樹脂粒子が、平均粒子径が0.5~50µmの粒子であることが好ましい。さらに、(A)成分と(B)成分の質量比が、10:90~90:10であることが好ましい。

【0017】

本発明の半導体装置は、上記本発明の樹脂組成物をダイアタッチ材料とし、半導体素子を基板上に接着したことを特徴とする。

【0018】

また、本発明の電気・電子部品は、上記本発明の樹脂組成物を放熱部材接着用材料とし、放熱部材を発熱部材に接着したことを特徴とする。

【発明の効果】

【0019】

本発明の熱硬化性樹脂組成物によれば、その硬化物は熱伝導性に優れ、低応力性に優れ、接着特性が良好でリフロー剥離耐性に優れるため、該熱硬化性樹脂組成物を素子接着用ダイアタッチペースト又は放熱部材接着用材料として好適である。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物によれば、その硬化物はボイドの発生を抑制されたもので、所定の特性を有する樹脂粒子を使用することで接合物の密着性を改善でき、チップの歪みや変形が発生するのを抑制できる。

【0020】

そして、上記熱硬化性樹脂組成物をこれら接着材料として使用することで信頼性に優れた半導体装置及び電気・電子部品を提供することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

上記のように、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(A)厚さ又は短径が1~200nmの銀微粒子と、(B)前記(A)成分以外の平均粒子径が0.2µm超30µm以下である銀粉と、(C)樹脂粒子と、(D)熱硬化性樹脂と、を含むことを特徴とするものである。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

このような構成とすることで、(A)銀微粒子と、(B)銀粉と、が焼結する際に、銀粒子同士の焼結経路を制約する「物理的障害効果」により、焼成ボイドの発生が抑制されると共に、塑性変形によりチップの変形や歪が抑制される。さらに、本発明の樹脂組成物は、無加圧での接合が可能で、接着性についても優れている。そのため、該熱硬化性樹脂組成物をダイアタッチペースト又は放熱部材接着用材料として使用して作製された半導体装置及び電気・電子部品は、耐リフロー特性に優れたものとなる。

【 0 0 2 3 】

以下、本発明について詳細に説明する。

【 0 0 2 4 】

本発明で用いられる(A)銀微粒子は、その厚さ又は短径が1~200nmのものであれば特に限定されず、形状はプレート型、フレーク状、鱗片状、樹枝状、ロッド状、ワイヤー状、球状等が使用できる。ここで、プレート型、フレーク状、鱗片状ではその厚さが、また樹枝状、ロッド状、ワイヤー状、球状ではその直径における最も短い径が上記範囲を満たしていればよい。そして、(A)銀微粒子は、これらのなかでも、(A1)プレート型銀微粒子及び(A2)球状銀微粒子の少なくとも1種を含んでいることが好ましく、(A1)成分と(A2)成分とを組み合わせ使用したものがさらに好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明で使用する(A1)プレート型銀微粒子は、球状のナノ粒子とは異なり、一つの金属結晶面を大きく成長させて得られる、厚みの均一なプレート状の薄片状粒子であり、樹脂組成物に配合可能な公知のプレート型銀微粒子が挙げられる。一般に、大きさがミクロンオーダーで厚みが数ナノメートル程度であり、三角形板状、六角形板状、切頂三角形板状などの形状を有している。また、その上面が[111]面で広く覆われていることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

(A1)プレート型銀微粒子は、樹脂組成物に含有させることで、通常の銀粉のみを充填したものよりも熱伝導率が高く、主として厚さ方向に焼結するため、球状の銀ナノ微粒子を使用したものと比べ内部応力が小さく、また、銀微粒子が高配向することにより反射率に優れる接合材料となる。さらに、この(A1)プレート型銀微粒子は、通常の銀微粒子(銀ナノ粒子)と異なり、酸素の有無の影響を受けにくいいため、窒素等の不活性ガス雰囲気下での焼結が可能である。

【 0 0 2 7 】

この(A1)プレート型銀微粒子は、中心粒子径が0.3~15 μ mであることが好ましい。この範囲とすることで、樹脂成分への分散性を向上できるとともに、ノズルの詰まりの問題や半導体素子の組立て時のチップの歪などを抑制できる。ここで、中心粒子径とは、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定して得られた体積基準の粒度分布曲線における50%積算値(50%粒子径)を指す。また、厚さは、10~200nmであることが好ましく、この厚さは、透過型電子顕微鏡(TEM)又は走査型電子顕微鏡(SEM)により取得された観察画像をデータ処理することで測定されるものである。さらに、この厚さの平均厚さが上記範囲内であることが好ましい。この平均厚さは、下記のようにして個数平均厚さとして算出される。

【 0 0 2 8 】

プレート型銀微粒子の50個から100個の観察画像から計測した厚さの範囲(最大厚さ： x_1 、最小厚さ： x_{n+1})をn分割し、それぞれの厚さの区間を、 $[x_j, x_{j+1}]$ ($j=1, 2, \dots, n$)とする。この場合の分割は対数スケール上での等分割となる。また、対数スケールに基づいてそれぞれの厚さ区間での代表厚さは、下記式で表される。

。

10

20

30

40

【数 1】

$$\frac{\log_{10} x_j + \log_{10} x_{j-1}}{2}$$

【0029】

さらに r_j ($j = 1, 2, \dots, n$) を、区間 $[x_j, x_{j+1}]$ に対応する相対量 (差分%) とし、全区間の合計を 100% とすると、対数スケール上での平均値 μ は下記式で計算できる。

【数 2】

$$\mu = \frac{1}{100} \sum_{j=1}^n r_j \left(\frac{\log_{10} x_j + \log_{10} x_{j+1}}{2} \right)$$

10

この μ は、対数スケール上の数値であり、厚さとしての単位を持たないので、厚さの単位に戻すために 10^μ すなわち 10 の μ 乗を計算する。この 10^μ を個数平均厚さとする。

【0030】

また、厚み方向に垂直な方向の長辺が厚みの 8 ~ 150 倍の範囲内であることが好ましく、10 ~ 50 倍であることがより好ましい。さらに、厚み方向に垂直な方向の短辺が厚みの 1 ~ 100 倍の範囲内であることが好ましく、3 ~ 50 倍であることがより好ましい。

20

【0031】

この (A1) プレート型銀微粒子は 100 ~ 250 で自己焼結可能である。このように 100 ~ 250 で自己焼結する銀微粒子を含有することで、熱硬化時に銀微粒子の流動性が向上し、その結果、銀微粒子同士の接点が多くなる上に、接点の面積が大きくなり、導電性が格段に向上する。したがって、プレート型銀微粒子の焼結温度は、より好ましくは 100 ~ 200 である。なお、ここで自己焼結可能であるとは加圧もしくは添加剤等を加えなくても、融点よりも低い温度での加熱で焼結することをいう。

【0032】

さらに、(A1) プレート型銀微粒子は単結晶であることが好ましい。単結晶とすることで、低温硬化での導電性を確保できる。

30

【0033】

(A1) プレート型銀微粒子は、塗布膜中で水平方向に配向し、より多くの接点を有して導電性を向上させることができる。これは、熱硬化時においてチップの自重による圧縮効果と、樹脂組成物の揮発成分の減少や硬化収縮等によって体積が収縮する体積排除効果によって、塗布膜中で厚み方向が積層するように自然配向して、銀微粒子同士の接点を大きく確保できるようになるためである。

【0034】

また (A1) プレート型銀微粒子の表面を、必要に応じて表面処理することも可能であり、例えば、相溶性を向上させるには、ステアリン酸、パルミチン酸、ヘキサン酸、オレイン酸等が挙げられる。

40

【0035】

このような (A1) プレート型銀微粒子としては、例えば、トクセン工業株式会社製の M612 (商品名; 中心粒子径 6 ~ 12 μm 、粒子厚み 60 ~ 100 nm、融点 250)、M27 (商品名; 中心粒子径 2 ~ 7 μm 、粒子厚み 60 ~ 100 nm、融点 200)、M13 (商品名; 中心粒子径 1 ~ 3 μm 、粒子厚み 40 ~ 60 nm、融点 200)、N300 (商品名; 中心粒子径 0.3 ~ 0.6 μm 、粒子厚み 50 nm 以下、融点 150) などが挙げられる。これらのプレート型銀微粒子は、単独で用いてもよく、組み合わせ用いてもよい。特に、充填率を向上するために、例えば上述のプレート型銀微粒子

50

のうち、M27やM13などの比較的大きな銀微粒子に、N300などの粒径の小さなものを組み合わせて用いることも好ましい。

【0036】

本発明で使用する(A2)球状銀微粒子は粒子径が10~200nmである。この(A2)球状銀微粒子は、通常、銀微粒子の金属表面には有機化合物による被膜層が設けられたものであるか又は該銀微粒子を有機化合物中に分散させてなるものである。このような形態とすると、含有される銀微粒子同士がその金属面を直接接触させないようにできるため、銀微粒子が凝集した塊が形成されることを抑制でき、銀微粒子を個々に分散させた状態で保持できる。なお、この粒子径は、透過型電子顕微鏡(TEM)又は走査型電子顕微鏡(SEM)により取得された観察画像をデータ処理することで測定されるものである。さらに、(A2)球状銀微粒子の平均粒子径が上記範囲内であることが好ましい。この平均粒子径は、球状銀微粒子の50個から100個の観察画像から計測した粒子径の個数平均粒子径として算出される。この個数平均粒子径は、上記平均厚さの算出と同様にして平均値を算出すればよい。

10

【0037】

この銀微粒子表面の被覆層又は銀微粒子を分散させる有機化合物としては、分子量2000以下の窒素、炭素、酸素を構成要素として有する有機化合物、具体的にはアミノ基、カルボキシル基等の官能基を含む有機化合物、が用いられる。

ここで使用されるカルボキシル基を含む有機化合物としては、分子量が110~2000の有機カルボン酸から選ばれる1種以上の有機化合物が挙げられ、例えば、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、エイコサン酸、ドコサン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、末端ジプロピオン酸ポリエチレンオキシドのようなカルボン酸が挙げられる。さらに、上記有機化合物としては、上記したカルボン酸のカルボン酸誘導体も使用できる。

20

【0038】

また、ここで使用されるアミノ基を含む有機化合物としては、アルキルアミン等が挙げられ、例えば、ブチルアミン、メトキシエチルアミン、2-エトキシエチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、ノニルアミン、ドデシルアミン、ヘキサドデシルアミン、オクタデシルアミン、ココアミン、タロウアミン、水酸化タロウアミン、オレイルアミン、ラウリルアミン、及びステアリルアミン、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどのような第1級アミン、ジココアミン、ジ水素化タロウアミン、及びジステアリルアミンなどのような第2級アミン、並びにドデシルジメチルアミン、ジドデシルモノメチルアミン、テトラデシルジメチルアミン、オクタデシルジメチルアミン、ココジメチルアミン、ドデシルテトラデシルジメチルアミン、及びトリオクチルアミンなどのような第3級アミンや、その他に、ナフタレンジアミン、ステアリルプロピレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナレンジアミン、末端ジアミンポリエチレンオキシド、トリアミン末端ポリプロピレンオキシド、ジアミン末端ポリプロピレンオキシドなどのようなジアミンがある。

30

【0039】

(A2)球状銀微粒子を被覆又は分散する有機化合物の分子量が20000より大きくなると、有機化合物の金属粒子表面からの脱離がおこりにくくなり、ペーストを焼成した後において硬化物内に上記有機化合物が残存する可能性があり、その結果導電性の低下が生じることがあるので好ましくない。したがって、その観点からは表面を被覆する有機化合物の分子量は小さい方が好ましい。また、分子量としては50以上が好ましい。この分子量が50未満では銀粒子の貯蔵安定性が劣るおそれがある。

40

【0040】

(A2)球状銀微粒子は、この銀微粒子とそれを被覆又は分散する有機化合物との質量比が90:10~99.5:0.5とするのが好ましい。このとき、銀微粒子に対する有機化合物の質量比が少ないと凝集し易くなり、多いと焼成した後の硬化物内に上記有機化

50

合物が残存して、その結果導電性や熱伝導性の低下が生じるおそれがある。

【0041】

これにより、後述する(B)銀粉も含めて銀粒子の充填率が向上でき、低温焼結性も付与できる。また、(A)銀微粒子として、上記した(A1)プレート型銀微粒子と(A2)球状銀微粒子とを併用することで、銀粒子の充填率や低温焼結性等の特性をより良好なものとする。

【0042】

本発明に用いられる(B)銀粉は、平均粒子径が0.2 μ m超30 μ m以下の銀粉であり、通常、樹脂接着剤中に導電性を付与するために添加される無機充填材としての銀粉であればよい。この(B)銀粉のようなミクロンオーダーの銀粒子を、上記の(A)成分の銀微粒子に加えて添加することで、得られる樹脂組成物を半導体素子等の素子と支持基板との接着に用いた場合、接合強度をより向上させることができる。また、ここで用いられる銀粒子の形状としては、例えば、フレーク状、鱗片状、樹枝状、ロッド状、ワイヤー状、球状等が挙げられる。なお、この(B)成分には、(A)成分に該当する銀微粒子は含まない。

【0043】

なお、ここで平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定して得られた体積基準の粒度分布曲線における50%積算値(50%粒子径)を指す。

【0044】

なお、これら(A)成分と(B)成分の割合は、これらの合計量を100としたとき、(A)成分:(B)成分の質量比が10:90~90:10であることが好ましく、10:90~50:50がさらに好ましい。(B)成分に対して(A)成分が少なすぎると、高熱伝導性の確保が難しく、(A)成分が多すぎると、硬化物中のポイド発生や、チキソ性が上昇することによるマウント時の糸引き現象などにより作業性が悪化するおそれがある。

【0045】

本発明で使用する(C)樹脂粒子は、樹脂製の粒子であれば特に限定されずに使用できる。(C)樹脂粒子の平均粒子径は0.5から50 μ mが好ましく、さらに好ましくは0.8~20 μ mであり、より好ましくは0.8~10 μ mであり、特に好ましくは0.8~5 μ mである。

【0046】

(C)樹脂粒子の平均粒子径がこの範囲にあると、作業性及び接合強度を損なうことなく、銀粒子同士の焼結経路を制約する「物理的障害効果」により、高温環境下での銀微粒子の焼結進行を抑制することが可能となる。これにより、焼成ポイドの発生が抑制され、リフロー剥離耐性及びヒートサイクル耐性に優れるため好ましい。さらに、その応力緩和能により、耐熱衝撃性を向上させることができ好ましい。

【0047】

なお、(C)樹脂粒子の平均粒子径を小さい粒子径、例えば、20 μ m以下、とすることで、焼結した接合層内に均一に分散しやすくなり、焼結進行の抑制をより効果的に行うことができる。ここで、(C)樹脂粒子の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定された粒度分布から算出される個数平均粒子径をいう。この個数平均粒子径は、上記平均厚さの算出と同様にして平均値を算出すればよい。

【0048】

(C)樹脂粒子の材質は上記のように樹脂製であれば特に限定されないが、例えば、シリコンパウダー、架橋重合体が好ましく用いることができる。また、焼結進行を抑制することができれば、(C)樹脂粒子の形状も特に限定されず、球状、不定形等が用いられる。なお、焼結進行を効果的に抑制するために、(C)熱硬化性樹脂中に分散して配合されることが好ましく、この観点から分散性が良好な球状であることが好ましい。

【0049】

シリコンパウダーとしては、例えば、直鎖状のジメチルポリシロキサンを架橋した構

10

20

30

40

50

造を持つシリコーンゴム粒子や、シロキサン結合が三次元網目状に架橋した構造を持つポリオルガノシルセスキオキサン硬化物であるシリコーンレジン粒子や、シリコーンゴム粒子の表面をシリコーンレジンで被膜したシリコーン複合粒子などが挙げられる。耐熱性及び分散性の観点から、シリコーンレジンもしくは、シリコーン複合粒子がより好ましい。

市販されている具体的なシリコーンパウダーとしては、例えば、信越化学工業(株)製のシリコーン複合パウダー(KMP-600、KMP-601、KMP-602、KMP-605、X-52-7030など)、シリコーンゴムパウダー(KMP-597、KMP-598、KMP-594、X-52-875など)、シリコーンレジンパウダー(KMP-590、KMP-701、X-52-854、X-52-1621など)が挙げられ、これらを単独もしくは、2種類以上組み合わせ使用してもよい。

10

ここで、シリコーンパウダーを使用する場合は、平均粒子径0.5から10 μm が好ましく、さらに好ましくは0.8~5 μm である。シリコーンパウダーの平均粒子径がこの範囲にあると有効な「物理的障害効果」を発現し、焼成ボイドの発生しない樹脂組成物が得られる。この平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定して得られた個数基準の平均粒子径をいう。

【0050】

架橋重合体としては、ジビニルベンゼン、メタクリル酸メチル樹脂(PMMA)、メタクリル酸エチル樹脂(PEMA)、メタクリル酸ブチル樹脂(PBMA)、メタクリル酸メチル-メタクリル酸エチル共重合体およびこれらの混合物などが挙げられ、なかでも、耐熱性及び安定性に優れる、ジビニルベンゼン架橋重合体及びメタクリル酸メチル樹脂が好ましい。

20

【0051】

さらに、(C)樹脂粒子は表面に金もしくは銀によって金属被覆されていてもよい。樹脂粒子が金属被覆されていると、銀粒子同士の焼結経路を制約する「物理的障害効果」に加えて、銀微粒子の焼結進行が(C)樹脂粒子表面の金属被覆に到達した時点で停止する「終端効果」も期待できる。この「終端効果」により、高温環境下での銀微粒子の焼結進行を抑制することが可能となるため、焼成ボイドの発生が抑制でき、リフロー剥離耐性及びヒートサイクル耐性に優れたものとして好ましい。このような金属被覆された樹脂粒子としては、例えば、積水ファインケミカル社製の商品名「マイクロパールAUシリーズ」等が挙げられる。

30

【0052】

また、本発明の(C)樹脂粒子において、ボイド発生の抑制に加え、密着性の向上等の観点からは、圧縮弾性率(30%K値)200~3000 N/mm^2 、圧縮回復率5%~40%の特性を有する樹脂粒子とすることが好ましい。この樹脂粒子の特性としては、さらに好ましくは圧縮弾性率(30%K値)200~2000 N/mm^2 、圧縮回復率5%~30%である。

圧縮弾性率および圧縮回復率が上記の範囲にあると、樹脂組成物の加熱硬化や焼結時において、ボイドの発生を抑制できるのに加え、樹脂と銀粒子やチップ等との密着性が改善され、実装時や高温保持時において、チップの歪みや変形を抑制できる樹脂組成物が得られる。

40

【0053】

上記樹脂粒子の圧縮弾性率(30%K値)が200 N/mm^2 に満たないと、架橋度が不十分のため、耐熱性が低く、焼結時の体積収縮の影響で変形し易くなることからチップの変形抑止効果が弱くなるおそれがある。また、圧縮弾性率が3000 N/mm^2 を超えると、組成物硬化時の焼結収縮に追従できないため、密着性の低下やボイド発生のおそれがある。

【0054】

上記樹脂粒子の圧縮回復率が5%に満たないと、組成物硬化時の焼結収縮に追従できず焼結ボイドの残存や、密着性低下のおそれがある。逆に、圧縮変形率が40%を超えると、焼結時の体積収縮に追従できずに樹脂組成物から突出するおそれがあり、これによりチ

50

チップの歪や変形が発生するおそれがある。

【0055】

圧縮弾性率（30%K値）は、下記数式（1）で定義される。

【数3】

$$\text{圧縮弾性率（30\%K値）} = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2} \quad \dots (1)$$

ここで、Fは30%圧縮変形における荷重値（N）、Sは30%圧縮変形における圧縮変位（mm）、Rは樹脂粒子の半径（mm）を示す。

【0056】

この圧縮弾性率（30%K値）は、以下のようにして測定する。

微小圧縮試験器（例えば、島津ダイナミック超微小硬度計DUH-W201〔島津製作所製〕）を用いて、ダイヤモンド製の直径50μmの円柱の平滑端面で、樹脂粒子を圧縮速度2.6mN/秒、及び最大試験荷重10gの条件下で圧縮し、30%圧縮変形における荷重値（N）と30%圧縮変形における変位（mm）を測定し、上記数式（1）により算出する。

【0057】

圧縮回復率は、下記数式（2）で定義される。

$$\text{圧縮回復率（\%）} = [(L1 - L2) / L1] \times 100 \quad \dots (2)$$

圧縮回復率は、20の雰囲気下、圧縮変形状態からの形状回復率のことであり、その算出は特公平7-95165号公報に記載の方法に準拠して、微小圧縮試験器（例えば、島津ダイナミック超微小硬度計DUH-W201〔島津製作所製〕）を用いて、ダイヤモンド製の直径50μmの円柱の平滑端面で、球状樹脂粒子を圧縮速度2.6mN/秒、及び最大試験荷重10gの条件下で圧縮し、荷重と変形量のヒステリシス曲線から求めた、総変形量（L1）及び塑性変形量（L2）の比を%で表した値である。

【0058】

このような樹脂粒子は、上記架橋重合体が好ましい。また、圧縮回復があらゆる方向に均一に機能できることから球状粒子であることが好ましい。さらに、架橋重合体とすると、合成条件によって樹脂粒子の大きさを制御可能で、球状で所望の大きさの粒子を製造しやすい。この場合には、樹脂粒子を合成後に後加工する必要がないことから好ましい。

【0059】

また、上記した焼結進行の抑制に加え、半導体チップを支持基板上に実装する際に、チップの変形や歪を抑制するために、（C）樹脂粒子として、平均粒子径が10～50μmの粒子を使用することが好ましい。このとき、チップの変形や歪を抑制するために用いる樹脂粒子としては、（B）銀粉の平均粒子径よりも大きい平均粒子径を有する樹脂粒子が好ましく、（B）銀粉の最大粒子径よりも大きい平均粒子径を有する樹脂粒子がより好ましい。さらに、チップの変形や歪を抑制するためには、上記範囲の圧縮弾性率および圧縮回復率に加えて、粒子の均一性が高い単分散粒子であることが好ましい。本明細書において、単分散粒子とは、均一な粒子径を有する粒子のことをいい、変動係数（CV値）が30%以下の粒子をいう。この変動係数（CV値）は、好ましく20%以下、より好ましくは10%以下である。

【0060】

なお、（C）樹脂粒子において、上記焼結進行の抑制には、（B）銀粉の平均粒子径よりも小さい平均粒子径を有する比較的小さい粒子が好ましく、上記チップの歪抑制には、（B）銀粉の平均粒子径よりも大きい平均粒子径を有する比較的大きい粒子が好ましい。したがって、両方の効果を得るために、（C）樹脂粒子として、平均粒子径の異なる2種類の粒子を併用することもできる。このように、大きさの異なる2種類の樹脂粒子を使用する場合には、平均粒子径の大きい樹脂粒子と平均粒子径の小さい樹脂粒子とを、質量比で10：1～1：10の範囲で併用することが好ましい。

【0061】

10

20

30

40

50

そして、(C)樹脂粒子は、組成物中に、(A)成分の銀微粒子と(B)成分の銀粉の合計量を100質量部としたとき、0.01~1質量部となるように配合される。(C)成分が0.01質量部未満であると銀粒子の焼結進行抑制が機能せず、耐熱衝撃性も低下するため、好ましくない。また、1質量部を超えると高粘度化による作業性の低下に加え、有機成分の体積増に伴う界面接合力が低下し、それに伴い高熱伝導性の確保が不十分となり熱放散性が低下する。

【0062】

本発明で使用する(D)熱硬化性樹脂は、一般に接着剤用途として使用される熱硬化性樹脂であれば特に限定されずに使用できる。中でも、液状樹脂であることが好ましく、室温(25)で液状である樹脂がより好ましい。この(D)熱硬化性樹脂としては、例えば、シアネート樹脂、エポキシ樹脂、ラジカル重合性のアクリル樹脂、マレイミド樹脂などが挙げられる。(D)熱硬化性樹脂を含むことで、適度な粘度を有する接着材料(ペースト)とできる。また、(D)熱硬化性樹脂を含むと、その硬化時の反応熱によって樹脂組成物の温度が上昇し、銀微粒子の焼結性を促進させる効果もあるため好ましい。

【0063】

シアネート樹脂は、分子内に-NCO基を有する化合物であり、加熱により-NCO基が反応することで3次元的網目構造を形成し、硬化する樹脂である。具体的に例示すると、1,3-ジシアナトベンゼン、1,4-ジシアナトベンゼン、1,3,5-トリシアナトベンゼン、1,3-ジシアナトナフタレン、1,4-ジシアナトナフタレン、1,6-ジシアナトナフタレン、1,8-ジシアナトナフタレン、2,6-ジシアナトナフタレン、2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、4,4'-ジシアナトビフェニル、ビス(4-シアナトフェニル)メタン、ビス(3,5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エーテル、ビス(4-シアナトフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアナトフェニル)スルホン、トリス(4-シアナトフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアナトフェニル)ホスフェート、及びノボラック樹脂とハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネート類などが挙げられる。また、これらの多官能シアネート樹脂のシアネート基を三量化することによって形成されるトリアジン環を有するプレポリマーも使用できる。このプレポリマーは、上記の多官能シアネート樹脂モノマーを、例えば、鉍酸、ルイス酸などの酸、ナトリウムアルコラート、第三級アミン類などの塩基、炭酸ナトリウムなどの塩類、を触媒として重合させることにより得られる。

【0064】

シアネート樹脂の硬化促進剤としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、アセチルアセトン鉄などの有機金属錯体、塩化アルミニウム、塩化錫、塩化亜鉛などの金属塩、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミンなどのアミン類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの硬化促進剤は1種又は2種以上混合して用いることができる。また、シアネート樹脂は、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、マレイミド樹脂などの他の樹脂と併用することも可能である。

【0065】

エポキシ樹脂は、グリシジル基を分子内に1つ以上有する化合物であり、加熱によりグリシジル基が反応することで3次元的網目構造を形成し、硬化する樹脂である。グリシジル基は1分子に2つ以上含まれていることが好ましいが、これはグリシジル基が1つの化合物のみでは反応させても十分な硬化物特性を示すことができないからである。グリシジル基を1分子に2つ以上含む化合物は、2つ以上の水酸基を有する化合物をエポキシ化して得ることができる。このような化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ピフェノールなどのビスフェノール化合物又はこれらの誘導体、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールF、水素添加ピフェノール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジエタノールなどの脂環構造を有するジオー

10

20

30

40

50

ル又はこれらの誘導体、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオールなどの脂肪族ジオール又はこれらの誘導体などをエポキシ化した2官能のもの、トリヒドロキシフェニルメタン骨格、アミノフェノール骨格を有する化合物などをエポキシ化した3官能のもの、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ピフェニルアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂などをエポキシ化した多官能のものなどが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。また、このエポキシ樹脂は、樹脂組成物として室温でペースト状又は液状とするため、単独で又は混合物として室温で液状のものが好ましい。通常行われるように反応性の希釈剤を使用することも可能である。反応性希釈剤としては、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテルなどの1官能の芳香族グリシジルエーテル類、脂肪族グリシジルエーテル類などが挙げられる。

10

【0066】

このとき、エポキシ樹脂を硬化させる目的で硬化剤を使用するが、エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、ジシアンジアミド、ジヒドラジド化合物、酸無水物、フェノール樹脂などが挙げられる。ジヒドラジド化合物としては、アジピン酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、p-オキシ安息香酸ジヒドラジドなどのカルボン酸ジヒドラジドなどが挙げられ、酸無水物としてはフタル酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水マレイン酸とポリブタジエンの反応物、無水マレイン酸とスチレンの共重合体などが挙げられる。

20

【0067】

エポキシ樹脂の硬化剤として用いられるフェノール樹脂としては1分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物であり、1分子内にフェノール性水酸基を1つ有する化合物の場合には架橋構造をとることができないため硬化物特性が悪化し使用できない。

【0068】

また1分子内のフェノール性水酸基数は2つ以上であれば使用可能であるが、好ましいフェノール性水酸基の数は2~5である。これより多い場合には分子量が大きくなりすぎるので導電性ペーストの粘度が高くなりすぎるため好ましくない。より好ましい1分子内のフェノール性水酸基数は2つ又は3つである。

【0069】

このような化合物としては、ビスフェノールF、ビスフェノールA、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシベンゾフェノン、テトラメチルピフェノール、エチリデンビスフェノール、メチルエチリデンビス(メチルフェノール)、シクロヘキシリデンビスフェノール、ピフェノールなどのビスフェノール類及びその誘導体、トリ(ヒドロキシフェニル)メタン、トリ(ヒドロキシフェニル)エタンなどの3官能のフェノール類及びその誘導体、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのフェノール類とホルムアルデヒドを反応することで得られる化合物で2核体又は3核体がメインのもの及びその誘導体などが挙げられる。

30

【0070】

さらに、硬化を促進するために硬化促進剤を配合でき、エポキシ樹脂の硬化促進剤としては、イミダゾール類、トリフェニルホスフィン又はテトラフェニルホスフィン及びそれらの塩類、ジアザピシクロウンデセンなどのアミン系化合物及びその塩類などが挙げられる。例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-C₁₁H₂₃-イミダゾール、2-メチルイミダゾールと2,4-ジアミノ-6-ピニルトリアジンとの付加物などのイミダゾール化合物が好適に用いられる。なかでも特に好ましいのは融点が180以上のイミダゾール化合物である。また、エポキシ樹脂は、シアネート樹脂、アクリル樹脂、マレイミド樹脂との併用も好ましい。

40

50

【0071】

ラジカル重合性のアクリル樹脂とは、分子内に(メタ)アクリロイル基を有する化合物であり、(メタ)アクリロイル基が反応することで3次元的網目構造を形成し、硬化する樹脂である。(メタ)アクリロイル基は分子内に1つ以上含まれていることが好ましい。

【0072】

ここで、アクリル樹脂としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,2-シクロヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、1,3-シクロヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、1,2-シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート、1,3-シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート、1,2-シクロヘキサジエタノールモノ(メタ)アクリレート、1,3-シクロヘキサジエタノールモノ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジエタノールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレートなどの水酸基を有する(メタ)アクリレートやこれら水酸基を有する(メタ)アクリレートとジカルボン酸又はその誘導体を反応して得られるカルボキシル基を有する(メタ)アクリレートなどが挙げられる。ここで使用可能なジカルボン酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、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、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びこれらの誘導体等が挙げられる。

【0073】

さらに、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、その他のアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4-ヘキサフロロブチル(メタ)アクリレート、パーフロロオクチル(メタ)アクリレート、パーフロロオクチルエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレ

10

20

30

40

50

ト、ラウロキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリロキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン、ヒドロキシエチルアクリルアミド、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N, N'-エチレンビス(メタ)アクリルアミド、1, 2-ジ(メタ)アクリルアミドエチレングリコール、ジ(メタ)アクリロイロキシメチルトリシクロデカン、N-(メタ)アクリロイロキシエチルマレイミド、N-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタルイミド、N-(メタ)アクリロイロキシエチルフタルイミド、n-ビニル-2-ピロリドン、スチレン誘導体、 α -メチルスチレン誘導体などを使用することも可能である。

10

【0074】

また、特に好ましいアクリル樹脂としては、分子量が100~10000のポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレートで(メタ)アクリル基を有する化合物、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリルアミド、等が挙げられる。

【0075】

ここで、ポリエーテル骨格としては、炭素数が1~6の有機基がエーテル結合を介して繰り返したものが好ましく、芳香族環を含まないものが好ましい。ポリエーテルで(メタ)アクリル基を有する化合物は、ポリエーテルポリオールと(メタ)アクリル酸又はその誘導体との反応により得ることが可能である。

20

【0076】

ポリエステル骨格としては、炭素数が1~6の有機基がエステル結合を介して繰り返したものが好ましく、芳香族環を含まないものが好ましい。ポリエステルで(メタ)アクリル基を有する化合物は、ポリエステルポリオールと(メタ)アクリル酸又はその誘導体との反応により得ることが可能である。

【0077】

ポリカーボネート骨格としては、炭素数が1~6の有機基がカーボネート結合を介して繰り返したものが好ましく、芳香族環を含まないものが好ましい。ポリカーボネートで(メタ)アクリル基を有する化合物は、ポリカーボネートポリオールと(メタ)アクリル酸又はその誘導体との反応により得ることが可能である。

30

【0078】

ポリ(メタ)アクリレート骨格としては、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリレートとの共重合体、水酸基を有する(メタ)アクリレートとカルボキシル基、水酸基などの極性基を有さない(メタ)アクリレートとの共重合体、グリシジル基を有する(メタ)アクリレートと極性基を有さない(メタ)アクリレートとの共重合体などが好ましい。

上記した共重合体は、それぞれカルボキシル基が水酸基を有する(メタ)アクリレートあるいはグリシジル基を有する(メタ)アクリレートと反応することで得ることが、水酸基が極性基を有さない(メタ)アクリル酸およびその誘導体と反応することで得ることが、グリシジル基が極性基を有さない(メタ)アクリル酸およびその誘導体と反応することで得ることが、可能である。

40

そして、ポリ(メタ)アクリレートで(メタ)アクリル基を有する化合物は、ポリ(メタ)アクリレートポリオールと(メタ)アクリル酸又はその誘導体との反応により得ることが可能である。

【0079】

ヒドロキシル基を有する、(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリルアミドは、それぞれ1分子中に1個以上の(メタ)アクリル基を有する(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリルアミドであり、かつ、ヒドロキシル基を含有するものである。

ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートは、ポリオール化合物と(メタ)アクリル酸及びその誘導体とを反応することで得ることが可能である。この反応は、公知反応を使用することができ、ポリオール化合物に対し、通常0.5~5倍モルのアクリル酸エス

50

テル又はアクリル酸を使用する。

また、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリルアミドは、ヒドロキシル基を有するアミン化合物と(メタ)アクリル酸及びその誘導体とを反応させることで得ることが可能である。(メタ)アクリル酸エステルとアミン化合物とを反応させて(メタ)アクリルアミド類を製造する方法は、(メタ)アクリル酸エステルの二重結合が極めて反応性に富む為に、アミン、シクロペンタジエン、アルコール等を予め二重結合に保護基として付加させ、アミド化終了後加熱して保護基を脱離させ目的物を製造するのが一般的である。

このようにヒドロキシル基を含有することにより、還元効果による焼結性が促進されると共に、接着性が向上する。

【0080】

10

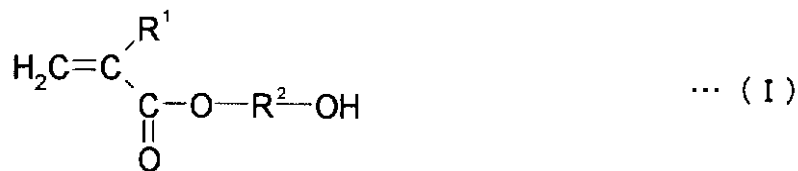
また、ここでいうヒドロキシル基は脂肪族炭化水素基の水素原子が置換されたアルコール性の基であり、このヒドロキシル基の含有量は、1分子中に1から50個が好ましく、ヒドロキシル基の含有量がこの範囲にあると硬化過多による焼結性の障害がないため好ましい。

【0081】

このようなヒドロキシル基を有するアクリル樹脂化合物としては、例えば、次の一般式(I)~(IV)で示される化合物が挙げられる。

【0082】

【化1】

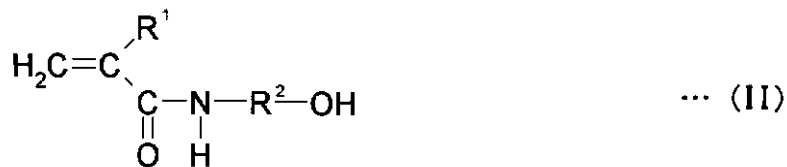


20

(式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²は炭素数1~100の2価の脂肪族炭化水素基又は環状構造を持つ脂肪族炭化水素基を表す。)

【0083】

【化2】

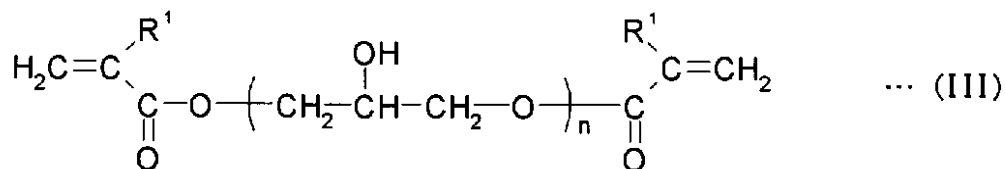


30

(式中、R¹及びR²はそれぞれ上記と同じものを表す。)

【0084】

【化3】

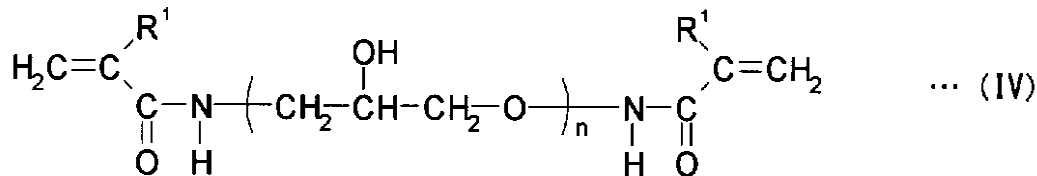


40

(式中、R¹は上記と同じものを表し、nは1~50の整数を表す。)

【0085】

【化4】

(式中、R¹及びnはそれぞれ上記と同じものを表す。)

【0086】

この(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリルアミドとしては、上記した化合物を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。なお、一般式(I)及び(II)におけるR²の炭素数は、1~100であることが好ましく、1~36であることがより好ましい。R²の炭素数がこのような範囲にあると硬化過多による焼結性の障害がないため好ましい。

10

【0087】

ここで、(D)成分がアクリル樹脂である場合は、その重合にあたって、一般に重合開始剤が使用されるが、重合開始剤としては熱ラジカル重合開始剤が好ましく、公知の熱ラジカル重合開始剤であれば特に限定されずに使用できる。また、熱ラジカル重合開始剤としては、急速加熱試験(試料1gを電熱板の上にのせ、4 /分で昇温した時の分解開始温度)における分解温度が40~140 となるものが好ましい。分解温度が40 未満だと、導電性ペーストの常温における保存性が悪くなり、140 を越えると硬化時間が極端に長くなってしまふ。このような特性を満たす熱ラジカル重合開始剤の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、t-ブチルヒドロパーオキサイド、p-メントールヒドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、t-ヘキシルヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、'-ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3、イソブチルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、桂皮酸パーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、'-ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシビバレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1-シクロ

20

30

40

50

ヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシイソブチレート、t - ブチルパーオキシマレイン酸、t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノエート、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ヘキシルパーオキシベンゾエート、t - ブチルパーオキシ - m - トルオイルベンゾエート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、ビス(t - ブチルパーオキシ)イソブタレート、t - ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、3, 3', 4, 4' - テトラ(t - ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどが挙げられる。これらは単独又は2種類以上を混合して用いることもでき、2種類以上混合して使用する場合はその種類、混合割合等により硬化性を制御できる。また、上記のラジカル重合性のアクリル樹脂は、シアネート樹脂、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂との併用も好ましい。

10

【0088】

この重合開始剤は、単独で又は硬化性を制御するために2種類以上を混合して用いてもよい。さらに、ダイアタッチペーストの保存性を向上するために各種の重合禁止剤を予め添加しておくことも可能である。

【0089】

この熱ラジカル開始剤の配合量は、ラジカル重合性のアクリル樹脂成分100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましい。10質量部を超えるとダイアタッチペーストの粘度の経時変化が大きくなり作業性に問題を生じる可能性があり、0.1質量部未満であると硬化性が著しく低下する可能性がある。

20

【0090】

マレイミド樹脂は、1分子内にマレイミド基を1つ以上含む化合物であり、加熱によりマレイミド基が反応することで3次元網目構造を形成し、硬化する樹脂である。例えば、N, N' - (4, 4' - ジフェニルメタン)ビスマレイミド、ビス(3 - エチル - 5 - メチル - 4 - マレイミドフェニル)メタン、2, 2 - ビス[4 - (4 - マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンなどのビスマレイミド樹脂が挙げられる。より好ましいマレイミド樹脂は、ダイマー酸ジアミンと無水マレイン酸の反応により得られる化合物、マレイミド酢酸、マレイミドカプロン酸といったマレイミド化アミノ酸とポリオールとの反応により得られる化合物である。マレイミド化アミノ酸は、無水マレイン酸とアミノ酢酸又はアミノカプロン酸とを反応することで得られ、ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリレートポリオールが好ましく、芳香族環を含まないものが特に好ましい。

30

【0091】

マレイミド基は、アリル基と反応可能であるのでアリルエステル樹脂との併用も好ましい。アリルエステル樹脂としては、脂肪族のものが好ましく、中でも特に好ましいのはシクロヘキサジアルキルエステルと脂肪族ポリオールのエステル交換により得られる化合物である。アリルエステル系化合物の数平均分子量は、特に限定されないが、500~10,000が好ましく、特に500~8,000が好ましい。数平均分子量が上記範囲内であると、硬化収縮を特に小さくすることができ、密着性の低下を防止することができる。またシアネート樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂との併用も好ましい。

40

【0092】

また、マレイミド樹脂は、主鎖に脂肪族炭化水素基を有するビスマレイミド樹脂であり、2つのマレイミド基を連結する主鎖が、炭素数が1以上の脂肪族炭化水素基を有して構成されるものが、特に好ましい。

ここで、脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分枝鎖状及び環状のいずれの形態でもよく、炭素数が6以上であることが好ましく、炭素数が12以上であることがより好ましく、炭素数が24以上であることが特に好ましい。また、この脂肪族炭化水素基はマレイミド基に

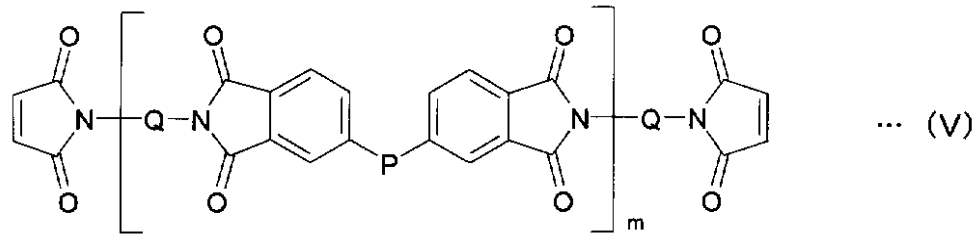
50

直接結合していることが好ましい。

【0093】

また、マレイミド樹脂としては、例えば、次の一般式(V)で表される化合物

【化5】



10

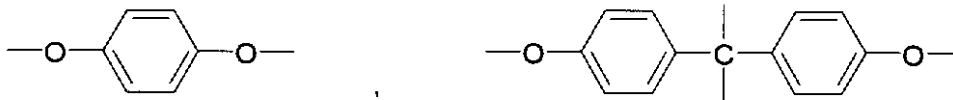
(式中、Qは炭素数6以上の2価の直鎖状、分枝鎖状又は環状の脂肪族炭化水素基を示し、Pは2価の原子又は有機基であって、O、CO、COO、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、S、S₂、SO及びSO₂から選ばれる2価の原子又は有機基を少なくとも1つ以上含む基であり、mは1~10の整数を表す。)も好ましく用いられる。

【0094】

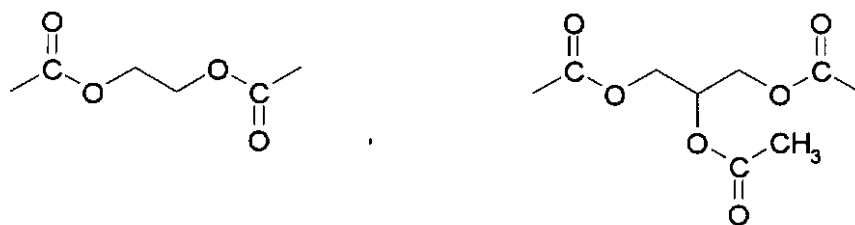
ここで、Pで表される2価の原子は、O、S等が挙げられ、2価の有機基は、CO、COO、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、S₂、SO、SO₂等、また、これらの原子又は有機基を少なくとも1つ以上含む有機基が挙げられる。上記した原子又は有機基を含む有機基としては、上記以外の構造として、炭素数1~3の炭化水素基、ベンゼン環、シクロ環、ウレタン結合等を有するものが挙げられ、その場合のPとして次の化学式で表される基が例示できる。

20

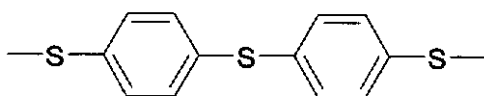
【化6】



30



40



【0095】

主鎖に脂肪族炭化水素基を有するビスマレイミド樹脂を用いると、耐熱性に優れるとともに、低応力で吸湿後の熱時接着強度の良好な半導体接着用熱硬化型樹脂組成物が得られるため好ましい。

このようなマレイミド樹脂の具体例としては、BMI-1500(デジグナーモレキュ

50

ールズ社製、商品名；分子量 1500)、BMI-1700(デジグナーモレキュールズ社製、商品名；分子量 1700)、等が挙げられる。

【0096】

さらに、マレイミド樹脂は、アリル化ビスフェノールとエピクロルヒドリンの重合物であるアリル化エポキシ樹脂もしくは、上記ヒドロキシ基含有するラジカル重合性アクリル樹脂との併用が特に好ましい。

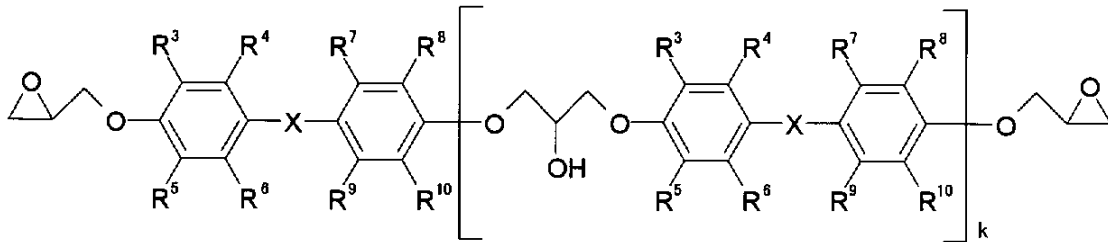
【0097】

ここで、アリル化ビスフェノールとエピクロルヒドリンの重合物であるアリル化エポキシ樹脂は、例えば、多価フェノール化合物をメタノール、イソプロパノール、n-プロパノール等のアルコール類やアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等の溶剤に溶解後、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の塩基を用いて塩化アリルや臭化アリル等のハロゲン化アリルと反応させて多価フェノール化合物のアリルエーテルを得た後、アリル化多価フェノール化合物とエピハロヒドリン類の混合物に触媒として水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の固体を一括添加又は徐々に添加しながら20~120で0.5~10時間反応させることによって得ることができる。

【0098】

アリル化エポキシ樹脂は、次の一般式(VI)で表される化合物

【化7】



... (VI)

(式中、 $R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に水素原子、置換又は無置換のアルキル基及び置換又は無置換のアリル基から選ばれる基であって、そのうちの少なくとも1つは置換又は無置換のアリル基であり、XはSO、SO₂、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、O、CO及びCOOから選ばれる2価の原子又は有機基であり、kは0又は1である。)が好ましく用いられる。

【0099】

マレイミド樹脂とアリル化エポキシ樹脂を併用する場合、その配合割合は、50/50~95/5が好ましく、より好ましくは65/35~90/10である。

【0100】

マレイミド樹脂とラジカル重合性アクリル樹脂を併用する場合、その配合割合は、5/95~95/5が好ましい。

【0101】

ここで、(D)成分は、上記(A)成分の銀微粒子と(B)成分の銀粉の合計量を100質量部としたとき、1~20質量部となるように配合される。(D)成分が1質量部未満であると銀成分が多くなりすぎるため、粘度が高すぎて取り扱いが困難で接着剤として好ましくない。(D)成分が20質量部を超えると銀成分の割合が低下するため、高熱伝導性の確保が不十分となり熱放散性が低下する。また、有機成分が多いことにより、光及び熱により劣化し、その結果、着色及び強度が低下するという、発光装置の寿命を低下させる。このような配合範囲とすることで、アクリル樹脂の接着性能を利用して、銀粒子相互の接触を防止し、かつ、接着層全体の機械的強度を保持することが、容易にできる。

【0102】

本発明は、本質的には上記(A)~(D)成分を必須成分として含有するものであるが

、必要に応じて以下に説明する (E) ~ (F) 成分を含有してもよい。

【 0 1 0 3 】

本発明において、さらに (E) フラックス成分としての有機物を添加してもよい。ここでフラックス成分は、基材の酸化被膜を除去するフラックス活性を有するものをいう。この (D) フラックス成分としては、例えば、カルボン酸類が挙げられる。

【 0 1 0 4 】

カルボン酸類としては、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸のいずれであってもよい。脂肪族カルボン酸としては、例えば、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、エチルマロン酸、アリルマロン酸、2, 2' - チオジ酢酸、3, 3' - チオジプロピオン酸、2, 2' - (エチレンジチオ) ジ酢酸、3, 3' - ジチオジプロピオン酸、2 - エチル - 2 - ヒドロキシ酪酸、ジチオジグリコール酸、ジグリコール酸、アセチレンジカルボン酸、マレイン酸、リンゴ酸、2 - イソプロピルリンゴ酸、酒石酸、イタコン酸、1, 3 - アセトンジカルボン酸、トリカルバリン酸、ムコン酸、 α - ヒドロムコン酸、コハク酸、メチルコハク酸、ジメチルコハク酸、グルタル酸、 α - ケトグルタル酸、2 - メチルグルタル酸、3 - メチルグルタル酸、2, 2 - ジメチルグルタル酸、3, 3 - ジメチルグルタル酸、2, 2 - ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、クエン酸、アジピン酸、3 - tert - ブチルアジピン酸、ピメリン酸、フェニルシュウ酸、フェニル酢酸、ニトロフェニル酢酸、フェノキシ酢酸、ニトロフェノキシ酢酸、フェニルチオ酢酸、ヒドロキシフェニル酢酸、ジヒドロキシフェニル酢酸、マンデル酸、ヒドロキシマンデル酸、ジヒドロキシマンデル酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、スベリン酸、4, 4' - ジチオジ酪酸、桂皮酸、ニトロ桂皮酸、ヒドロキシ桂皮酸、ジヒドロキシ桂皮酸、クマリン酸、フェニルピルビン酸、ヒドロキシフェニルピルビン酸、カフェ酸、ホモフタル酸、トリル酢酸、フェノキシプロピオン酸、ヒドロキシフェニルプロピオン酸、ベンジルオキシ酢酸、フェニル乳酸、トロパ酸、3 - (フェニルスルホニル)プロピオン酸、3, 3 - テトラメチルグルタル酸、5 - オキソアゼライン酸、アゼライン酸、フェニルコハク酸、1, 2 - フェニレンジ酢酸、1, 3 - フェニレンジ酢酸、1, 4 - フェニレンジ酢酸、ベンジルマロン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ウンデカン二酸、ジフェニル酢酸、ベンジル酸、ジシクロヘキシル酢酸、テトラデカン二酸、2, 2 - ジフェニルプロピオン酸、3, 3 - ジフェニルプロピオン酸、4, 4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)吉草酸、ピマール酸、パラストリン酸、イソピマル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、アガト酸などが挙げられる。芳香族カルボン酸としては、例えば、安息香酸、2 - ヒドロキシ安息香酸、3 - ヒドロキシ安息香酸、4 - ヒドロキシ安息香酸、2, 3 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 4 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 5 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 6 - ジヒドロキシ安息香酸、3, 4 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 3, 4 - トリヒドロキシ安息香酸、2, 4, 6 - トリヒドロキシ安息香酸、3, 4, 5 - トリヒドロキシ安息香酸、1, 2, 3 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸、2 - [ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メチル]安息香酸、1 - ナフトエ酸、2 - ナフトエ酸、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸、2 - ヒドロキシ - 1 - ナフトエ酸、3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸、1, 4 - ジヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸、3, 5 - ジヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸、3, 7 - ジヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2 - フェノキシ安息香酸、ピフェニル - 4 - カルボン酸、ピフェニル - 2 - カルボン酸、2 - ベンゾイル安息香酸などが挙げられる。これらの中でも、保存安定性や入手容易さの観点から、コハク酸、リンゴ酸、イタコン酸、2, 2 - ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、アジピン酸、3, 3' - チオジプロピオン酸、3, 3' - ジチオジプロピオン酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、スベリン酸、セバシン酸、フェニルコハク酸、ドデカン二酸、ジフェニル酢酸、ベンジル酸、4, 4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)吉草酸、アビエチン酸、2, 5 - ジヒドロキシ安息香酸、3, 4, 5 - トリヒドロキシ安息香酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸、2 - [ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メチル]安息香酸

10

20

30

40

50

などを用いることが望ましい。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0105】

(E)フラックス成分は、ジカルボン酸が特に好ましく、分解温度が100~300、好ましくは150~290であるものが好ましい。接合基材の酸化被膜の除去だけでなく、接合加熱時の交換反応による(A)成分と(B)成分の表面処理剤を、それに含まれる酸化被膜、酸化銀の除去と同時に、ジカルボン酸それ自身が分解もしくは蒸散するため、その後の銀同士の焼結を邪魔することはない。このことにより、添加前よりも低温で銀同士が焼結する焼結促進効果が得られる。この(E)フラックス成分の沸点が100未満であると、常温であっても揮発性が高くなるため、分散媒の揮発による還元能力の低下が生じやすく、安定した接着強度を得ることができなくなるおそれがある。また、(D)フラックス成分の沸点が300を超えると、導電膜の焼結が生じにくく、緻密性に欠け、揮発せず膜中にフラックス成分が残存することとなるので好ましくない。

10

【0106】

(E)フラックス成分の含有量としては、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して0.01~5質量部であることが好ましい。この含有量が5質量部を超えるとボイド発生による信頼性に悪影響を与えるおそれがあり、含有量が0.01質量部未満であると、フラックス活性が機能しないおそれがあるため好ましくない。

【0107】

さらに、本発明において、(F)溶剤を使用してもよい。(F)溶剤は、還元剤として機能する溶剤であれば公知の溶剤を用いることができる。この溶剤としては、アルコールが好ましく、例えば、脂肪族多価アルコールを挙げることができる。脂肪族多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、ポリエチレングリコールなどのグリコール類などを挙げることができる。これらの溶剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

20

【0108】

(F)溶剤としては、還元剤として機能するアルコール溶剤がペースト硬化(焼結)時の熱処理により高温となることでアルコールの還元力を増大させ、銀粉及び銀微粒子中に一部存在している酸化銀及び金属基板上の酸化金属(例えば、酸化銅)がアルコールによって還元され、純粋な金属となり、結果としてより緻密で導電性が高く、基板との密着性の高い硬化膜の形成ができていると考えられる。また、半導体素子と金属基板に挟まれていることでペースト硬化時の熱処理中にアルコールが一部還流状態となり、溶剤であるアルコールが揮発により系中から直ちに失われることがなく、沸点以上のペースト硬化温度で酸化金属がより効率的に還元されるようになる。

30

【0109】

(F)溶剤の沸点は、具体的には、100~300、好ましくは150~290であるものが好ましい。沸点が100未満であると、常温であっても揮発性が高くなるため、分散媒の揮発による還元能力の低下が生じやすく、安定した接着強度を得ることができなくなるので好ましくない。また、沸点が300を超えると、導電膜の焼結が生じにくく、緻密性に欠け、揮発せず膜中に溶剤が残存することとなるので好ましくない。

40

【0110】

(F)溶剤の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計量を100質量部としたとき、7~20質量部であることが好ましい。7質量部未満であると粘度が高くなり、作業性が低下するおそれがあり、20質量部を超えると粘度が低くなり、ペースト中の銀の沈下及び信頼性が低下するおそれがある。

【0111】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、以上の各成分の他、本発明の効果を阻害しない範囲で、この種の組成物に一般に配合される、硬化促進剤、ゴムやシリコン等の低応力化剤、カップリング剤、消泡剤、界面活性剤、着色剤(顔料、染料)、各種重合禁止剤、酸化

50

防止剤、溶剤、その他の各種添加剤を、必要に応じて配合することができる。これらの各添加剤はいずれも1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0112】

このような添加剤としては、エポキシシラン、メルカプトシラン、アミノシラン、アルキルシラン、クレイドシラン、ビニルシラン、スルフィドシランなどのシランカップリング剤や、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、アルミニウム/ジルコニウムカップリング剤などのカップリング剤、カーボンブラックなどの着色剤、シリコンオイル、シリコンゴムなどの固形低応力化成分、ハイドロタルサイトなどの無機イオン交換体、などが挙げられる。

【0113】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、上記した(A)~(D)成分、及び必要に応じて配合される(E)~(F)成分、その他カップリング剤等の添加剤及び溶剤等を十分に混合した後、さらにディスパース、ニーダー、3本ロールミル等により混練処理を行い、次いで、脱泡することにより、調製することができる。

【0114】

このようにして得られる本発明の熱硬化性樹脂組成物は、高熱伝導性、熱放散性に優れる。そのため、素子や放熱部材の基板等への接合材料として使用すると、装置内部の熱の外部への放散性が改善され、製品特性を安定させることができる。

【0115】

次に、本発明の半導体装置及び電気・電子部品について説明する。

本発明の半導体装置は、上記した熱硬化性樹脂組成物を用いて、半導体素子を素子支持部材となる基板上に接着してなるものである。すなわち、ここで熱硬化性樹脂組成物はダイアタッチペーストとして使用される。

【0116】

ここで、半導体素子は、公知の半導体素子であればよく、例えば、トランジスタ、ダイオード等が挙げられる。さらに、この半導体素子としては、LED等の発光素子が挙げられる。また、発光素子の種類は特に制限されるものではなく、例えば、MOCVD法等によって基板の上にInN、AlN、GaN、InGaN、AlGaN、InGaAlN等の窒化物半導体を発光層として形成させたものも挙げられる。また、素子支持部材は、銅、銀メッキ銅、PPF(プリプレティングリードフレーム)、ガラスエポキシ、セラミックス等が挙げられる。

【0117】

本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いることで、金属メッキ処理されていない基材をも接合できる。このようにして得られた半導体装置は、実装後の温度サイクルに対する接続信頼性が従来に比べ飛躍的に向上したものとなる。また、電気抵抗値が十分小さく経時変化が少ないため、長時間の駆動でも出力の経時的減少が少なく長寿命であるという利点がある。

【0118】

また、本発明の電気・電子部品は、上記した熱硬化性樹脂組成物を用いて、発熱部材に放熱部材を接着してなるものである。すなわち、ここで熱硬化性樹脂組成物は放熱部材接着用材料として使用される。

【0119】

ここで、発熱部材としては、上記した半導体素子又は該半導体素子を有する部材でもよいし、それ以外の発熱部材でもよい。半導体素子以外の発熱部材としては、光ピックアップ、パワートランジスタ等が挙げられる。また、放熱部材としては、ヒートシンク、ヒートスプレッダー等が挙げられる。

【0120】

このように、発熱部材に上記した熱硬化性樹脂組成物を用いて放熱部材を接着することで、発熱部材で発生した熱を放熱部材により効率良く外部へ放出することが可能となり、発熱部材の温度上昇を抑えることができる。なお、発熱部材と放熱部材とは、熱硬化性樹

10

20

30

40

50

脂組成物を介して直接接着してもよいし、他の熱伝導率の高い部材を間に挟んで間接的に接着してもよい。

【実施例】

【0121】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、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。

【0122】

(実施例1～10、比較例1～4)

表1及び表2の配合に従って各成分を混合し、ロールで混練し、樹脂ペーストを得た。得られた樹脂ペーストを以下の方法で評価した。その結果を表1及び表2に併せて示す。なお、実施例及び比較例で用いた材料は、下記の通りの市販品を使用した。

【0123】

(A1)：プレート型銀微粒子(トクセン工業(株)製、商品名：M13；中心粒子径：2 μ m、厚み：50nm以下)

(A2)：球状銀微粒子(三ツ星ベルト(株)製、商品名：MDot；平均粒径：50nm)

(B)：銀粉(福田金属箔粉工業(株)製、商品名：AgC-212D；平均粒子径：5 μ m)

(C1)：球状樹脂粒子1(信越化学工業(株)製、商品名：KMP-600；平均粒子径：1 μ m、圧縮弾性率(30%K値)：5300N/mm²、圧縮回復率：100%)

(C2)：球状樹脂粒子2(綜研化学(株)製、商品名：MX-1500；平均粒子径：15 μ m、圧縮弾性率(30%K値)：1500N/mm²、圧縮回復率：25%、CV値2%)

(C3)：球状樹脂粒子3(積水化学(株)製、商品名：ミクロパールAUEZ-035A；平均粒子径：35 μ m、Au層：20nm、中間Ni層：30nm、圧縮弾性率(30%K値)：750N/mm²、圧縮回復率：10%、CV値5%)

(C4)：球状樹脂粒子4(積水化学(株)製、商品名：ミクロパールAUE-035A；平均粒子径：35 μ m、Au層：20nm、中間Ni層：30nm、圧縮弾性率(30%K値)：4600N/mm²、圧縮回復率：55%、CV値5%)

【0124】

(D1)：ヒドロキシエチルアクリルアミド((株)興人製、HEAA)

(D2)：イミド拡張型ビスマレイミド(デジグナーモレキュールズ社製、商品名：BMI-1500；数平均分子量 1500)

(D3)：ジアリルビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(日本化薬株式会社製、商品名：RE-810NM；エポキシ当量 223、加水分解性塩素 150ppm(1N KOH-エタノール、ジオキサン溶媒、還流30分))

(D4)：4-ヒドロキシブチルアクリレート(日本化成株式会社製、商品名：4HBA)

重合開始剤：ジクミルパーオキサイド(日本油脂(株)製、商品名：パークミルD；急速加熱試験における分解温度：126)

(E)：リンゴ酸(東京化成工業(株)製)

(F)：ジエチレングリコール(東京化成工業(株)製)

【0125】

<評価方法>

[粘度]

E型粘度計(3 $^{\circ}$ コーン)を用いて、25、5rpmでの値を測定した。

[ポットライフ]

25の恒温槽内に樹脂ペーストを放置した時の粘度が初期粘度の1.5倍以上増粘するまでの日数を測定した。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 6 】

[熱時接着強度]

4 mm × 4 mmの接合面に金蒸着層を設けた裏面金チップを、半導体用樹脂ペーストを用いて、無垢の銅フレーム及びPPF (Ni - Pd / Auめっきした銅フレーム) にマウントし、200、60分で硬化した。硬化及び吸湿処理 (85、相対湿度85%、72時間) 後、マウント強度測定装置を用い、260での熱時ダイシェア強度を測定した。

【 0 1 2 7 】

[高温熱処理後の熱時接着強度]

4 mm × 4 mmの接合面に金蒸着層を設けた裏面金チップを、半導体用樹脂ペーストを用いて、表面にNi - Pd / AuめっきしたMo基板にマウントし、200、60分で硬化した。高温熱処理として加熱処理 (250の加熱処理を、100時間及び1000時間) 並びに冷熱サイクル処理 (-40から250まで昇温し、また-40に冷却する操作を1サイクルとし、これを100サイクル及び1000サイクル) 後のそれぞれについて、マウント強度測定装置を用い、260での熱時ダイシェア強度を測定した。

【 0 1 2 8 】

[熱伝導率]

JIS R 1611 - 1997に従い、レーザーフラッシュ法により硬化物の熱伝導率を測定した。

[電気抵抗]

導電ペーストを、ガラス基板 (厚み1 mm) にスクリーン印刷法により厚み200 μmとなるように塗布し、200、60分で硬化した。得られた配線を製品名「MCP - T600」(三菱化学(株)製)を用い4端子法にて電気抵抗を測定した。

【 0 1 2 9 】

[耐冷熱衝撃性]

6 mm × 6 mmの接合面に金蒸着層を設けた裏面金シリコンチップを得られた樹脂ペーストを用いて銅フレーム及びPPFにマウントし、ホットプレート上で、200、60秒間の加熱硬化 (HP硬化) 又はオープンを使用し、200、60分の加熱硬化 (OV硬化) を行った。これを京セラケミカル (株) 製エポキシ封止材 (商品名: KE - G3000D) を用い、下記の条件で成形したパッケージを85、相対湿度85%、168時間吸湿処理した後、IRリフロー処理 (260、10秒) 及び冷熱サイクル処理 (-55から150まで昇温し、また-55に冷却する操作を1サイクルとし、これを1000サイクル) を行い、各処理後それぞれのパッケージの内部クラックの発生数を超音波顕微鏡で観察した。5個のサンプルについてクラックの発生したサンプル数を示す。

【 0 1 3 0 】

パッケージ: 80 p QFP (14 mm × 20 mm × 2 mm厚さ)

チップ: シリコンチップ及び裏面金メッキチップ

リードフレーム: PPF及び銅

封止材の成形: 175、2分間

ポストモールドキュア: 175、8時間

【 0 1 3 1 】

[通電試験]

導電性ペーストを、スタンピング法により凹型のリフレクター構造を側面に有する発光装置用酸化アルミニウム基板へ塗布し、600 μm角の銀蒸着層を設けた発光素子をマウントし、200、60分の加熱硬化を行った。次いで、発光素子の電極と基板の電極とを金ワイヤーで配線し、シリコン樹脂 (信越化学工業(株)製) で封止した。この状態で通電試験 (試験条件25、50 mA) を、500時間経過後、1000時間経過後、及び2000時間経過後の反射率の初期値に対する低下率を下記式にて算出した。

初期値に対する反射率の低下率 (%) = (t 時間後の反射率) ÷ (初期反射率) × 100

10

20

30

40

50

【 0 1 3 2 】

[ボイド率]

マイクロフォーカスX線検査装置 (S M X - 1 0 0 0 、 島津製作所社製) を用いて観察し、ボイド率が5%未満を「 〇 」、5%以上8%未満を「 △ 」、8%以上を「 × 」と評価した。尚、上記ボイド率は、X線透過装置によりはんだ接合部を接合面に対し垂直方向から観察し、ボイド面積と接合部面積を求め、下式により算出した。

$$\text{ボイド率}(\%) = \text{ボイド面積} \div (\text{ボイド面積} + \text{接合部面積}) \times 100$$

【 0 1 3 3 】

[チップ表面の歪]

8mm×8mmの接合面に金蒸着層を設けた裏面金チップを、半導体用樹脂ペーストを用いて、表面にNi-Pd/AuめっきしたMo基板にマウントし、200℃、60分で硬化して作製した半導体パッケージのパッケージ反りを室温にて測定した。測定装置はシャドウモアレ測定装置 (T h e r m o i r e A X P : A k r o m e t r i x 製) を用いて、電子情報技術産業協会規格のJ E I T A E D - 7 3 0 6 に準じて測定した。具体的には、測定領域の基板面の全データの最小二乗法によって算出した仮想平面を基準面とし、その基準面から垂直方向の最大値をAとし、最小値をBとした時の、 $|A| + |B|$ の値 (C o p l a n a r i t y) をパッケージ反り値とし、次のように評価した。

○ : 5 μ m 未満、 △ : 5 μ m 以上 1 0 μ m 未満、 × : 1 0 μ m 以上

【 0 1 3 4 】

【表 1】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7		
(質量部) 配合部	(A)成分	(A1)プレート型銀微粒子	M13(中心粒子径:2μm、厚み:50nm以下)	27	27	27	30	27	27	
	(B)成分	(A2)球状銀微粒子	MDot(平均粒子径:50nm)	3	3	3		3	3	
		銀粉	AgC-212D(平均粒子径:5μm)	70	70	70	70	70	70	
	(C)成分	(C1)球状樹脂粒子1	KMP-600(平均粒子径:1μm)	0.5	1.0	0.25	0.25	0.25	0.25	
		(C2)球状樹脂粒子2	MX-1500(平均粒子径:15μm)			0.25			0.25	
		(C3)球状樹脂粒子3	AUEZ-035A(平均粒子径:35μm)					0.25	0.25	
		(C4)球状樹脂粒子4	AUE-035A(平均粒子径:35μm)							
	(D)成分	(D1)ヒドロキシエチルアクリルアミド	HEAA	10	10	10	5	10	10	
		(D2)イミド拡張ビスマレイミド	BMI-1500				5			
		(D3)アリルビスフェノールエポキシ	RE-810NM					5		
		(D4)ヒドロキシアクリレート	4HBA							
	重合開始剤	ジクミルパーオキサイド	1	1	1	1	1	1	1	
	(E)成分	リンゴ酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	(F)成分	ジエチレングリコール	10	10	10	10	10	10	10	
粘度[Pa・s]		28	35	26	28	29	26	26		
ポットライフ[日]		>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7		
熱伝導率[W/m・K]		198	135	191	150	120	195	191		
電気抵抗[Ω]		4. E-06	4. E-06	4. E-06	5. E-06	5. E-06	4. E-06	4. E-06		
特 性	熱時接着強度[N/チップ]	PPF	常態	30	30	28	24	25	26	28
		吸湿処理後	30	30	28	23	23	26	28	
	銅フレーム	常態	28	28	25	18	20	22	25	
		吸湿処理後	28	28	25	17	18	21	25	
	高温処理後の熱時接着強度[N/チップ]	100時間加熱処理後	35	35	30	26	27	30	30	
		1000時間加熱処理後	35	35	30	26	27	30	30	
		冷熱100サイクル処理後	34	34	30	26	27	20	30	
		冷熱1000サイクル処理後	34	34	30	26	27	20	30	
	PPF	IRリフロー後	0	0	0	0	0	0	0	
		冷熱1000サイクル処理後	0	0	0	0	0	0	0	
	銅フレーム	IRリフロー後	0	0	0	0	0	0	0	
		冷熱1000サイクル処理後	0	0	0	0	0	0	0	
	通電試験[%]	500時間後	98%	98%	98%	98%	98%	98%	98%	
		1000時間後	96%	96%	96%	96%	96%	96%	96%	
2000時間後		94%	94%	94%	94%	94%	94%	94%		
ポイド率		0	0	0	0	0	0	0		
チップ表面の歪		Δ	Δ	○	Δ	Δ	○	○		

【 0 1 3 5 】

【表 2】

	実施例				比較例				
	8	9	10		1	2	3	4	
(A)成分	M13(中心粒子径:2μm、厚み:50nm以下)								
(A2)球状銀微粒子	MDot(平均粒子径:50nm)								
(B)成分	AgC-212D(平均粒子径:5μm)								
(C1)球状樹脂粒子1	KMP-600(平均粒子径:1μm)								
(C2)球状樹脂粒子2	MX-1500(平均粒子径:15μm)								
(C3)球状樹脂粒子3	AUEZ-035A(平均粒子径:35μm)								
(C4)球状樹脂粒子4	AUE-035A(平均粒子径:35μm)								
(D)成分	HEAA								
(D1)ヒドロキシエチルアクリルアミド	HEAA								
(D2)イミド拡張型ビスマレイミド	BMI-1500								
(D3)アリル化ビスフェーエールエポキシ	RE-810NM								
(D4)ヒドロキシアクリレート	4HBA								
重合開始剤	ジクミルパーオキサイド								
(E)成分	リンゴ酸								
(F)成分	ジエチレングリコール								
粘度[Pa·s]	26	28	28	28	25	16	28	20	
ポットライフ[日]	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	>7	
熱伝導率[W/m·K]	145	198	194	194	200	5	100	18	
電気抵抗[Ω]	4.E-06	4.E-06	4.E-06	4.E-06	4.E-06	1.E-04	6.E-06	8.E-05	
特 性	熱時接着強度[N/チップ]	常態	28	32	16	27	3.4	3.2	5
		吸湿処理後	28	32	9	27	0	2.9	4.5
	銅フレーム	常態	25	30	8	22	3.4	3.3	5
		吸湿処理後	25	30	5	22	0	2.6	3
	高温処理後の熱時接着強度[N/チップ]	100時間加熱処理後	30	36	17	14	0	0	3
		1000時間加熱処理後	30	36	8	0	0	0	0
		冷熱100サイクル処理後	30	35	8	8	0	0	2
		冷熱1000サイクル処理後	30	35	5	0	0	0	0
	前冷熱衝撃性[内部クラック発生数/サンプル数]	IRリフロー後	0	0	0	0	5	4	4
		冷熱1000サイクル処理後	0	0	0	0	5	5	5
	ポイド率	IRリフロー後	0	0	0	0	5	4	4
		冷熱1000サイクル処理後	0	0	0	0	5	5	5
通電試験[%]	500時間後	98%	98%	75%	98%	87%	99%	92%	
	1000時間後	96%	96%	42%	96%	78%	98%	85%	
	2000時間後	94%	94%	25%	94%	60%	96%	50%	
チップ表面の歪	○	○	△	△	○	○	×	○	

【0136】

以上の結果より、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、熱伝導性に優れ、低応力性に優れ、接着特性が良好でリフロー剥離耐性に優れることがわかった。また、樹脂粒子を含有させることによりポイドの発生を抑制でき、さらに、特定の樹脂粒子とすることでチップの歪抑制にも効果的であることがわかった。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、特に高温

処理後の熱時接着強度が良好である。したがって、この熱硬化性樹脂組成物を素子接着用ダイアタッチペースト又は放熱部材接着用材料として使用することで信頼性に優れた半導体装置及び電気・電子機器とできる。

フロントページの続き

審査官 小池 英敏

- (56)参考文献 特開平07 - 126489 (JP, A)
国際公開第2011 / 155615 (WO, A1)
特開2011 - 141973 (JP, A)
特開平07 - 192527 (JP, A)
国際公開第2014 / 038331 (WO, A1)
特開2011 - 094146 (JP, A)
特開2007 - 270130 (JP, A)
特開2006 - 083377 (JP, A)
特開2006 - 206730 (JP, A)
特開2006 - 086273 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
H01L 21 / 52
H01L 33 / 62
H01L 33 / 64
H01L 23 / 373