



(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 26 日

(51)Int. Cl. :	<i>C09J9/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C09J11/02</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>C09J163/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C08G59/40</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>C09K5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H01B1/22</i>	<i>(2006.01)</i>
	<i>H01B5/16</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H01L21/60</i>	<i>(2006.01)</i>

(30)優先權：2012/12/27 日本 2012-284866

(71)申請人：學校法人關西大學(日本) KANSAI UNIVERSITY (JP)

日本

田中貴金屬工業股份有限公司 (日本) TANAKA KIKINZOKU KOGYO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：越智光一 OCHI, KOICHI (JP)；入船晃 IRIFUNE, AKIRA (JP)；市川奈津子 ICHIKAWA, NATSUKO (JP)；原田美由紀 HARADA, MIYUKI (JP)；古正力亜 FURUSHO, RIKIA (JP)；近藤剛史 KONDO, TAKESHI (JP)；奥田晃彦 OKUDA, AKIHIKO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW	I304835	TW	201000581A
TW	201231597A	TW	201245364A

審查人員：楊書瑋

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 27 頁

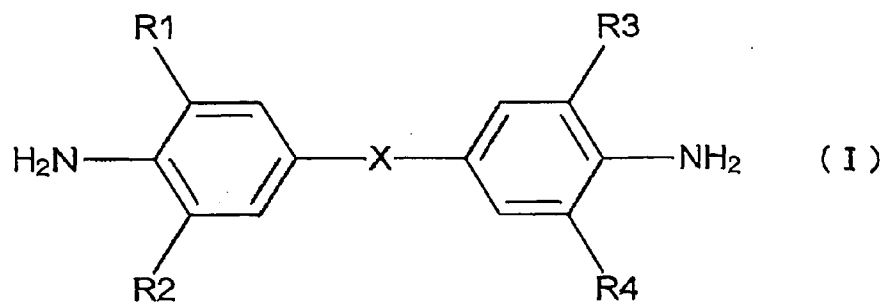
(54)名稱

熱傳導性導電性接著劑組成物

(57)摘要

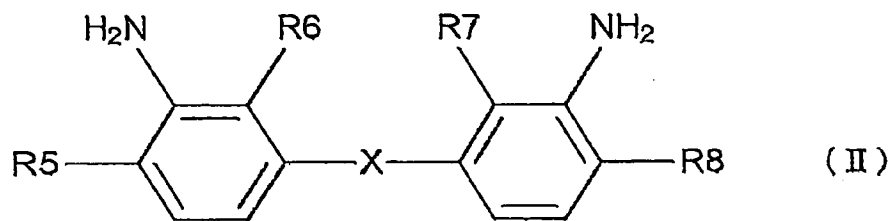
本發明之課題在於提供熱傳導性導電性接著劑組成物，其係作為晶粒接合材使用，具有高的熱傳導性與安定的導電性。本發明之解決手段為含有(A)導電性填料、(B)環氧樹脂、(C)硬化劑之熱傳導性導電性接著劑組成物，(A)導電性填料係次微米銀微粉，且相對於前述熱傳導性導電性接著劑組成物之全體量，該銀微粉之配合量為75~94質量%，(B)相對於前述熱傳導性導電性接著劑組成物之全體量，環氧樹脂之配合量為5~20質量%，(C)硬化劑係以下述通式(I)、(II)或(III)表示的化合物，且相對於(B)環氧樹脂的環氧基1mol當量，該化合物之配合量以活性氫當量計為0.4~2.4mol當量，於熱硬化時的(A)導電性填料之燒結開始前，前述熱傳導性導電性接著劑組成物係未硬化或半硬化之狀態；

【化 1】



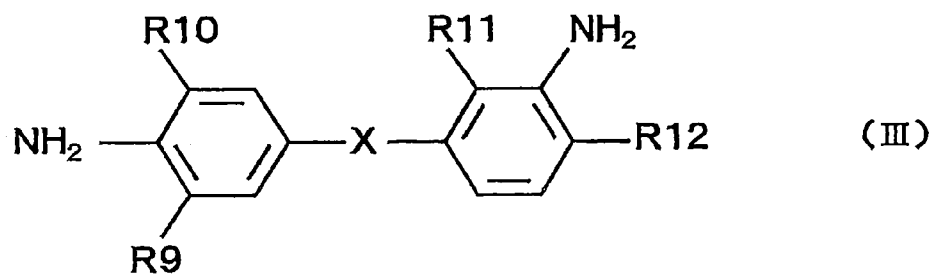
(式中，X 表示-SO₂-、-CH₂-或-O-，R1~R4 各自獨立地表示氫原子或低級烷基)；

【化 2】



(式中，X 表示-SO₂-、-CH₂-或-O-，R5~R8 各自獨立地表示氫原子或低級烷基)；

【化 3】



(式中，X 表示-SO₂-、-CH₂-或-O-，R9~R12 各自獨立地表示氫原子或低級烷基)。

發明摘要

公告本

※申請案號：102148452

※申請日：102 年 12 月 26 日

※IPC 分類：

C09J9/02(2006.01)
C09J11/02(2006.01)
C09J163/00(2006.01)
C08G59/40(2006.01)
C09K5/00(2006.01)
H01B1/22(2006.01)
H01B5/16(2006.01)
H01L21/60(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

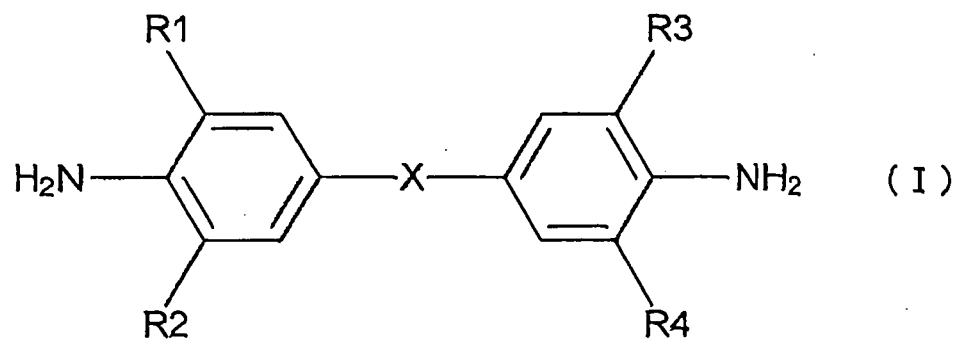
熱傳導性導電性接著劑組成物

【中文】

本發明之課題在於提供熱傳導性導電性接著劑組成物，其係作為晶粒接合材使用，具有高的熱傳導性與安定的導電性。

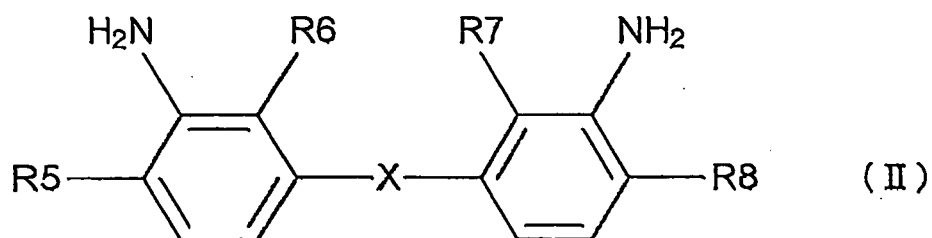
本發明之解決手段為含有(A)導電性填料、(B)環氧樹脂、(C)硬化劑之熱傳導性導電性接著劑組成物，(A)導電性填料係次微米銀微粉，且相對於前述熱傳導性導電性接著劑組成物之全體量，該銀微粉之配合量為 75~94 質量%，(B)相對於前述熱傳導性導電性接著劑組成物之全體量，環氧樹脂之配合量為 5~20 質量%，(C)硬化劑係以下述通式(I)、(II)或(III)表示的化合物，且相對於(B)環氧樹脂的環氧基 1mol 當量，該化合物之配合量以活性氫當量計為 0.4~2.4mol 當量，於熱硬化時的(A)導電性填料之燒結開始前，前述熱傳導性導電性接著劑組成物係未硬化或半硬化之狀態；

【化1】



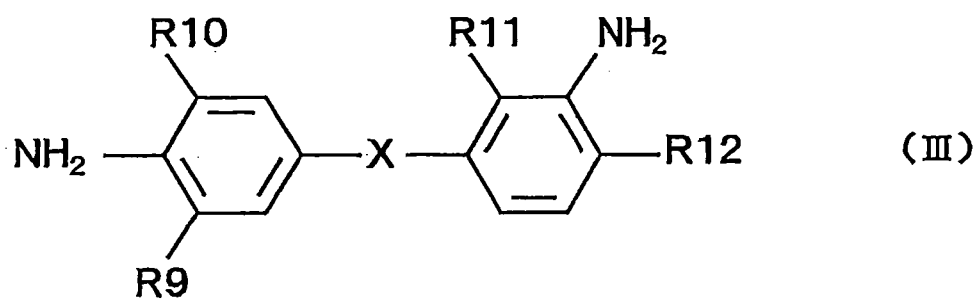
(式中，X 表示 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ， $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 各自獨立地表示氫原子或低級烷基)；

【化2】



(式中，X 表示 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ， $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ 各自獨立地表示氫原子或低級烷基)；

【化3】



(式中，X 表示 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ， $\text{R}_9 \sim \text{R}_{12}$ 各自獨立地表示氫原子或低級烷基)。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熱傳導性導電性接著劑組成物

【技術領域】

本發明關於熱傳導性導電性接著劑組成物，詳細地關於作為使半導體元件接著於引線框或基板等之接合材料(晶粒接合材)使用的散熱性優異之熱傳導性導電性接著劑組成物。

【先前技術】

近年來，對於小型化・高機能化的電子零件，例如功率裝置或發光二極體(LED)之需求係急速地擴大。功率裝置係作為抑制電力損失，可將高效率地轉換電力之半導體元件，在電動汽車、混合動力汽車、急速充電器等之領域中普及進展，而且在太陽光發電系統、百萬瓦級(mega)太陽能系統等之新能源分野中，亦期待需求之升高。

另一方面，與白熾燈泡相比，具有長壽命、小型、低消耗電力之優點的 LED 元件，係在照明、行動電話、液晶面板、汽車、信號機、街燈、影像顯示裝置等之各式各樣的領域中普及急速進展。

於如上述之電子零件的小型化・高機能化進展中，半導體元件之發熱量係有增大傾向。可是，電子零件若在高

溫環境下長時間暴露，則變無法發揮本來之機能，或壽命降低。因此，通常於晶粒接合用的接合材料(晶粒接合材)中，為了使從半導體元件所發生的熱有效率地擴散，使用高散熱性的接合材料。雖然亦取決於用途，但通常接合材料必須具有使從半導體元件所發生的熱有效率逃往基板、殼體之機能，要求高散熱性。

如此地，於電子零件所用之接合材料中，由於要求高散熱性，以往廣泛使用含有許多鉛的高溫鉛焊料或含有多許金的金錫焊料。然而，高溫鉛焊料係有含有對人體有害的鉛之問題。因此，最近無鉛化的技術開發係活躍化，與往無鉛焊料的轉換有關之研究係盛行地進展。另一方面，金錫焊料由於含有昂貴的金，在成本方面有問題。

接受如此的狀況，近年來作為代替高溫鉛焊料或金錫焊料的有力之替代材料，等向性導電性接著劑(以下僅記載為「導電性接著劑」)係受到注目。導電性接著劑係具有導電性等機能之金屬粒子(例如銀、鎳、銅、鋁、金)與具有接著機能之有機接著劑(例如環氧樹脂、矽氧樹脂、丙烯酸樹脂、胺基甲酸酯樹脂)的複合物，使用多樣的金屬粒子及有機接著劑。導電性接著劑由於在室溫下為液體，使用狀況良好，由於無鉛且低價格，為高溫鉛焊料或金錫焊料的有力替代材料，預測市場之大幅擴大。

如上述，於作為焊料之替代材料的導電性接著劑中，要求導電性及高散熱性。導電性接著劑之原料的有機接著劑，由於基本上熱傳導率比金屬低，故藉由摻合熱傳導性

填料而給予散熱性之機能。怎樣地減小導電性接著劑的熱阻，使所產生的熱有效地逃脫，係成為導電性接著劑之技術開發的焦點。

以往，關於熱傳導性經提高的導電性接著劑，例如專利文獻 1 中提案一種高熱傳導性導電性組成物，其係在作為組成物中的固體成分，至少包含平均纖維直徑 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、縱橫比 $2 \sim 100$ 、平均纖維長度 $0.2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、真密度 $2.0 \sim 2.5 \text{g/cc}$ 的瀝青系石墨化碳纖維填料 $5 \sim 80$ 重量%，平均粒徑 $0.001 \sim 30 \mu\text{m}$ 的金屬微粒子填料 $15 \sim 90$ 重量%，與黏結劑樹脂 $5 \sim 50$ 重量%而成。

又，專利文獻 2 中提案一種導電性組成物，其包含作為基材樹脂的環氧樹脂、作為硬化劑的酚系硬化劑、作為可撓性賦予劑的胺基甲酸酯改性環氧樹脂、更且作為熱傳導性填充劑的金、銀、銅、鐵、鋁、氮化鋁、氧化鋁、結晶性矽石等之粉末。

另外，專利文獻 3 中報告一種接著劑，其係含有樹脂成分、高熱傳導性纖維狀填料、及由銀、金、鉑、氮化鋁、氧化矽、氧化鋁及碳黑所成之群組中選出的至少 1 種所構成之高熱傳導性球狀填料之接著劑，相對於前述樹脂成分 100 體積份，含有 $0.1 \sim 20$ 體積份的前述高熱傳導性纖維狀填料、 $10 \sim 200$ 體積份的前述高熱傳導性球狀填料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]特開 2008-186590 號公報

[專利文獻 2]特開平 6-322350 號公報

[專利文獻 3]特開 2009-84510 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

如以上述，於電子零件之小型化・高機能化進展中，謀求恰當的散熱對策者係需要之課題，期待使散熱性與導電性並存之導電性接著劑之開發。

因此，本發明之目的在於提供一種熱傳導性導電性接著劑組成物，其係作為晶粒接合材使用，具有高的熱傳導性與安定的導電性。

[解決問題的手段]

本發明者為了達成上述目的，進行檢討，結果發現：於構成導電性接著劑組成物的成分之中，特別著眼於硬化劑，藉由使用特定的硬化劑，可實現高的熱傳導性，終於完成本發明。

即，本發明係一種熱傳導性導電性接著劑組成物，其係含有

(A)導電性填料

(B)環氧樹脂

(C)硬化劑

之熱傳導性導電性接著劑組成物，其特徵為：

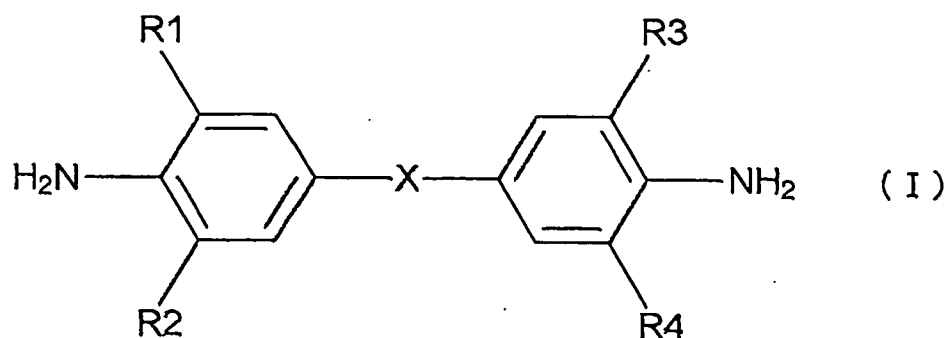
(A)導電性填料係次微米銀微粉，且相對於前述熱傳導性導電性接著劑組成物之全體量，該銀微粉之配合量為 75～94 質量%，

(B)相對於前述熱傳導性導電性接著劑組成物之全體量，環氧樹脂之配合量為 5～20 質量%，

(C)硬化劑係以下述通式(I)、(II)或(III)表示的化合物，且相對於(B)環氧樹脂的環氧基 1mol 當量，該化合物之配合量以活性氫當量計為 0.4～2.4mol 當量，

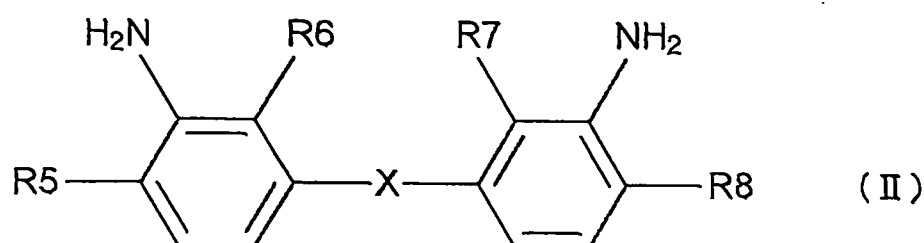
於熱硬化時的(A)導電性填料之燒結開始前，前述熱傳導性導電性接著劑組成物係未硬化或半硬化之狀態；

【化1】



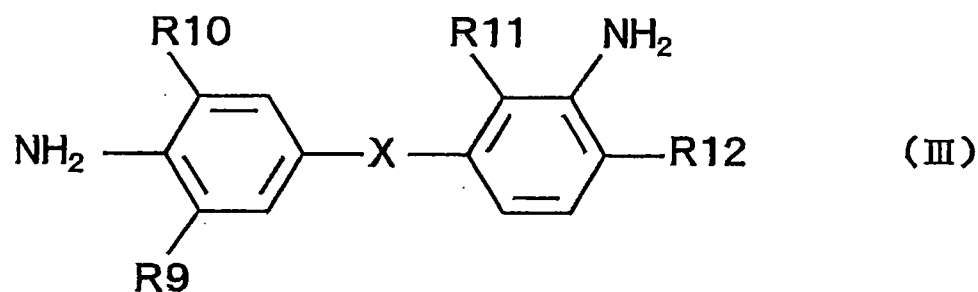
(式中，X 表示 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ，R1～R4 各自獨立地表示氫原子或低級烷基)；

【化2】



(式中，X 表示 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ， $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ 各自獨立地表示氫原子或低級烷基)；

【化 3】



(式中，X 表示 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ， $\text{R}_9 \sim \text{R}_{12}$ 各自獨立地表示氫原子或低級烷基)。

[發明的效果]

若依照本發明，則以低價格提供具有高的散熱性與安定的導電性之熱傳導性導電性接著劑組成物。

【實施方式】

[實施發明的形態]

本發明之熱傳導性導電性接著劑組成物(以下僅記載為「接著劑組成物」)係含有前述(A)導電性填料、(B)環氧樹脂及(C)硬化劑作為必要成分。本發明之接著劑組成物，雖然展現高散熱性的理由未必明確，但推測該接著劑組成物由於硬化速度被延遲化，導電性填料在黏結劑樹脂的環氧樹脂中之分散度係比通常更上升，結果促進導電性

填料之縮頸(necking)，於加熱硬化中，經分散的導電性填料彼此係熔黏，充分地形成能輸送熱的導電性填料之網絡。

以下，詳細說明(A)導電性填料、(B)環氧樹脂、(C)硬化劑之各成分。

於(A)導電性填料中，使用次微米(即未達 $1\mu\text{m}$)之銀微粉。該銀微粉之平均粒徑較佳為 $300\sim 900\text{nm}$ ，更佳為 $400\sim 800\text{nm}$ 。平均粒徑若未達 300nm ，則銀微粉的凝聚力變強，分散性顯著降低，於接著劑組成物之製作後，銀微粉立刻凝聚之情況或於熱硬化時過度地結晶燒結，有得不到充分的導電性、熱傳導性之虞。另一方面，若超過 900nm ，則不僅環氧樹脂中的銀微粉之個數變少，而且由於得不到燒結所致的適度結晶成長，有得不到充分的導電性、熱傳導性之虞。

於本發明中，(A)導電性填料的銀微粉之平均粒徑係藉由以下之方法求得。即，抽出接著劑組成物的一部分，用電場放射型掃描型電子顯微鏡(JMS-6700F，日本電子DATUM公司製)來拍攝其，使用所得之投影照片，自所拍攝的接著劑組成物之中，隨意地抽出 100 個銀粒子，計測彼等之投影面積圓相當直徑(外徑)，將彼等之平均值當作銀微粉的平均粒徑。

前述銀微粉之形狀係沒有特別的限定，球狀、小片(flake)狀、箔狀、樹枝狀等、一般選擇小片狀或球狀。又，於銀微粉中，除了純銀粉，還可使用經銀所表面被覆

之金屬粒子或此等之混合物。銀微粉係可取得市售品，或使用眾所周知之方法來製作。製作銀微粉之方法係沒有特別的限制，為機械的粉碎法、還原法、電解法、氣相等任意者。

用於(A)導電性填料的次微米銀微粉，較佳為其表面經塗劑所被覆，該塗劑含有羧酸。藉由含羧酸的塗劑，可更進一步提高接著劑組成物之散熱性。茲認為其理由為：本發明所使用之(C)硬化劑係由於前述銀微粉之表面，而具有使前述塗劑脫離之作用，與本發明的接著劑組成物之硬化速度的延遲性相輔，更進一步地促進導電性填料彼此之熔黏。

前述塗劑中所含有的羧酸係沒有特別的限定，可為單羧酸、多羧酸、氧羧酸等。

作為前述單羧酸，例如可使用醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、辛酸、己酸、癸酸、月桂酸、內豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、花生酸、山萣酸、木蠟酸等之碳數 1~24 的脂肪族單羧酸。又，亦可使用油酸、亞油酸、 α -亞麻酸、 γ -亞麻酸、二高- γ -亞麻酸、反油酸、花生油酸、芥酸、神經酸、4,8,12,15-十八碳四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸等之碳數 4~24 的不飽和脂肪族羧酸。再者，亦可使用苯甲酸、萘甲酸等之碳數 7~12 的芳香族單羧酸等。

作為前述多羧酸，例如可舉出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等之碳數 2~10 的脂肪族多羧酸；馬來酸、富馬酸、伊康酸、山梨酸、四氫

苯二甲酸等之碳數 4~14 的脂肪族不飽和多羧酸；苯二甲酸、偏苯三酸等之芳香族多羧酸等。

作為前述氧羧酸、例如可舉出甘醇酸、乳酸、氧丁酸、甘油酸等之脂肪族羥基單羧酸；水楊酸、氧苯甲酸、沒食子酸等之芳香族羥基單羧酸；酒石酸、檸檬酸、蘋果酸等之羥基多羧酸等。

於處理前述銀微粉的表面用之塗劑中，為了減低銀微粉之凝聚，可含有碳數為 10 以上之高級脂肪酸或其衍生物。作為如此的高級脂肪酸，可例示月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、亞油酸、亞麻酸、木蠟酸。作為高級脂肪酸之衍生物，可例示高級脂肪酸金屬鹽、高級脂肪酸酯、高級脂肪酸醯胺。

前述塗劑中所含有的羧酸亦可為前述羧酸的 2 種以上之混合物。又，於前述羧酸之中，較佳為碳數 12~24 之飽和脂肪酸或不飽和脂肪酸的高級脂肪酸。

為了以塗劑被覆前述銀微粉之表面，可利用將兩者在混合機中攪拌、混煉之方法，於該銀微粉中含浸羧酸的溶液，使溶劑揮發之方法等眾所周知之方法而進行。

用於(A)導電性填料的銀微粉之配合量，係相對於本發明的接著劑組成物之全體量，為 75~94 質量%之範圍。此配合量若未達 75 質量%，則有得不到安定的導電性、熱傳導性之虞，若超過 94 質量%則有難以維持低黏度或充分的接著強度之虞。

於本發明之接著劑組成物中，只要不損害本發明之效

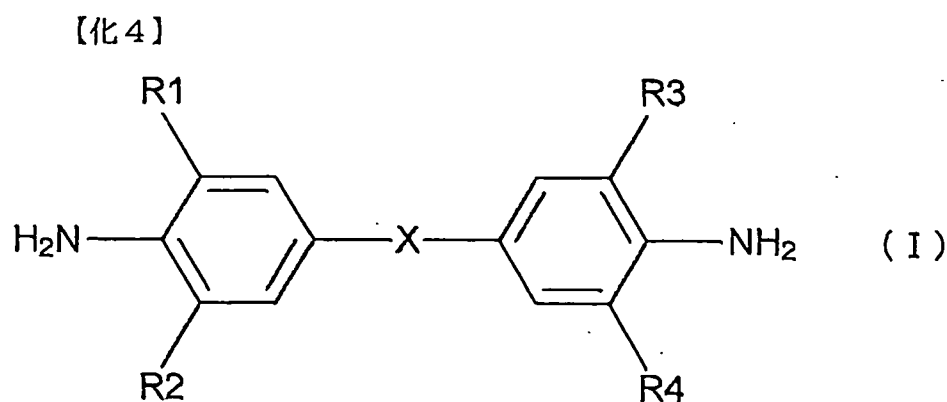
果，則可併用其它的導電性填料。作為如此的導電性填料，只要具有導電性，則沒有特別的限定，但較佳為金屬或碳奈米管等。作為金屬，一般作為導體使用的金屬之粉末之全部係可利用。例如，可舉出鎳、銅、銀、金、鋁、鉻、鉑、鈮、鎢、鉬等之單體、由此等 2 種以上的金屬所構成的合金、此等金屬之塗覆品、或此等金屬的化合物之具有良好導電性者等。

(B)環氧樹脂係在 1 分子內具有 2 個以上的環氧基之化合物，使用液狀環氧樹脂。可僅使用 1 種類，也可併用 2 種類以上。作為如此的液狀環氧樹脂之具體例，可藉由環氧氯丙烷與雙酚類等的多元酚類或多元醇之縮合而得，例如，可例示雙酚 A 型、溴化雙酚 A 型、氫化雙酚 A 型、雙酚 F 型、雙酚 S 型、雙酚 AF 型、聯苯型、萘型、蒽型、酚醛清漆型、苯酚酚醛清漆型、鄰甲酚酚醛清漆型、三(羥苯基)甲烷型、四羥苯基乙烷型等之環氧丙基醚型環氧樹脂。此外，可舉出經由環氧氯丙烷與苯二甲酸衍生物或脂肪酸等的羧酸之縮合所得之環氧丙基酯型環氧樹脂、經由環氧氯丙烷與胺類類、三聚氰酸類、乙內醯胺類之反應所得環氧丙基胺型環氧樹脂，更且經由各式各樣的方法所改性之環氧樹脂，惟不受此等所限定。特別地，較宜使用雙酚型環氧樹脂，其佳較宜使用雙酚 A 型、雙酚 F 型的環氧樹脂。

(B)相對於本發明之接著劑組成物之全體量，環氧樹脂之配合量為 5～20 質量%。此配合量若未達 5 質量%，

則接著力變弱，連接可靠性有降低之虞，若超過 20 質量%，則因導電性填料之燒結所造成的網絡形成係變困難，有得不到安定的導電性、熱傳導性之虞。

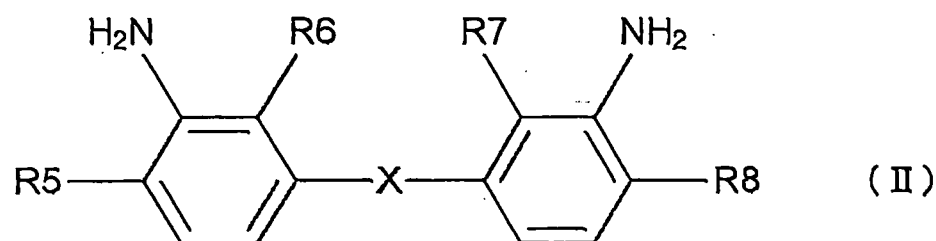
於(C)硬化劑中，使用下述通式(I)、(II)或(III)表示的化合物。可僅使用 1 種類，也可併用 2 種類以上。藉由自通式(I)、(II)或(III)表示的化合物群中適宜選擇化合物，可任意地調節接著劑組成物之硬化率。本發明中所謂的低級烷基，可舉出碳數 1~6 之直鏈、分枝或環狀的烷基，較佳為碳數 1~3 的直鏈或分枝的烷基，特佳為甲基或乙基。於前述化合物之中，尤其於通式(I)、(II)或(III)表示的化合物群中，較宜使用式中 X 為-SO₂-之二胺基二苯基砜及其衍生物，因為得到適度的硬化延遲硬化，而且促進因與導電性填料的相互作用而造成的導電性填料之燒結成長及網絡形成，4,4'-二胺基二苯基砜及 3,3'-二胺基二苯基砜係前述效果最強而最適用。再者，只要不是損害本發明之效果，則亦可併用其它眾所周知的硬化劑。



(式中，X 表示-SO₂-、-CH₂-或-O-，R1~R4 各自獨立地表

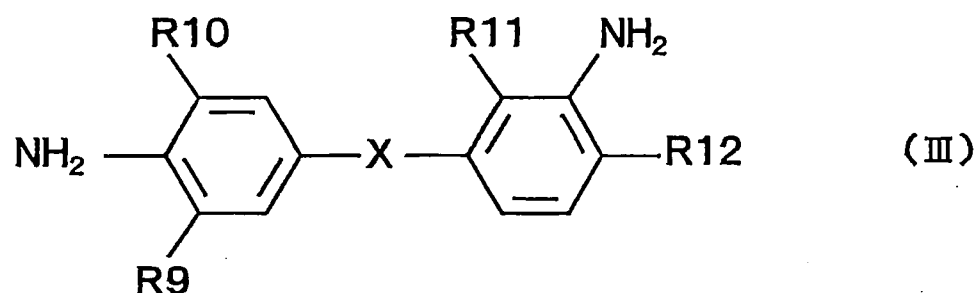
示氫原子或低級烷基)；

【化5】



(式中，X 表示 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ， $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ 各自獨立地表示氫原子或低級烷基)；

【化6】



(式中，X 表示 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ， $\text{R}_9 \sim \text{R}_{12}$ 各自獨立地表示氫原子或低級烷基)。

(C)硬化劑所使用的前述化合物之配合量，係相對於(B)環氧樹脂中的環氧基 1mol 當量，以活性氫當量計為 0.4~2.4mol 當量，較佳為 0.6~2.0mol 當量。前述化合物之配合量以活性氫當量計若未達 0.4mol，則硬化係不充分且耐熱性差，即使硬化係充分時，也有熱傳導率降低之情況。若超過 2.4mol 當量，則硬化係不充分且耐熱性差，

即使硬化係充分，也有得不到作為接著劑所需要的高彈性之情況。本發明中所謂的活性氫當量，就是由硬化劑所使用的化合物中之胺基的氮上之活性氫的數目來算出，來自在一分子中具有 2 個胺基的活性氫係在一分子中具有 4 個。因此，本發明之硬化劑所使用的化合物之每 1mol 的活性氫當量為 4mol 當量。

本發明之接著劑組成物係在熱硬化時的(A)導電性填料之燒結開始前，需要該組成物為未硬化或半硬化之狀態。於熱硬化時的(A)導電性填料之燒結開始前，若接著劑組成物為完全硬化之狀態，則得不到良好的熱傳導性。

此處，所謂熱硬化時的(A)導電性填料之燒結開始前，就是意味於使接著劑組成物熱硬化之際開始加熱後，(A)導電性填料燒結，平均粒徑成長之前的狀態。又，所謂接著劑組成物為未硬化狀態，就是指該接著劑組成物於可溶解的溶劑(四氫呋喃)中，實質上全部溶解之狀態。又，所謂接著劑組成物為半硬化狀態，就是該接著劑組成物之硬化係在中間階段，更且在可進行硬化之狀態。於半硬化狀態中，接著劑組成物係成為一部分溶解於可溶解的溶劑(四氫呋喃)中之狀態。

於本發明中，在熱硬化時的(A)導電性填料之燒結開始後，該導電性填料的平均粒徑成長率到達 30%時的本發明之接著劑組成物之硬化率特佳為 50%以下。硬化率若比 50%還高，則有得不到高的熱傳導性之虞。

此處，所謂(A)導電性填料的平均粒徑成長率，係從

前述平均粒徑計測所算出的加熱前之(A)導電性填料之平均粒徑的算出值(a)與經由加熱而熱硬化中的接著劑組成物中之該導電性填料之平均粒徑的算出值(b)，藉由以下之式算出平均粒徑之增加比例。

$$\text{導電性填料之平均粒徑成長率(\%)} = \{(b - a)/a\} \times 100$$

又，本發明中所謂的硬化率，係表示取出指定時間點的接著劑組成物之一部分(預先計測其溶劑萃抽取前之狀態下的導電性填料以外的重量(W0))，藉由四氫呋喃進行溶解萃取，計量乾燥後不溶解而殘留者之導電性填料以外的重量(Wt)，以下式所算出之值。因此，所謂硬化率0%，就是意味完全不發生硬化之未硬化狀態，所謂硬化率100%，就是意味完全硬化之狀態。

$$\text{硬化率(\%)} = (Wt/W0) \times 100$$

於本發明中，藉由使用環氧硬化劑，可任意地調節接著劑組成物之硬化率。作為環氧硬化劑，可舉出甲階酚醛型酚樹脂、酚醛清漆型酚樹脂、酸酐類、三級胺類、三苯基膦類等之硬化觸媒、二氰二胺類、胍類、芳香族二胺類等之陰離子聚合型硬化劑、有機過氧化物等，特佳為使用甲階酚醛型酚樹脂。甲階酚醛型酚樹脂係由酚類與醛類之反應所生成的樹脂，其羥基係具有與環氧基反應而使環氧

樹脂的分子鏈交聯化而硬化之機能。環氧硬化劑係可僅使用 1 種類，也可併用 2 種類以上。

甲階酚醛型酚樹脂之配合量係沒有限定，可按照環氧樹脂之種類或量等來適宜決定，但使用時相對於本發明之接著劑組成物的全體量，一般為 0.1~4.0 質量%。

於本發明之接著劑組成物中，亦可摻合硬化促進劑。作為硬化促進劑，可例示 2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、2-甲基-4-甲基咪唑、1-氰基-2-乙基-4-甲基咪唑等之咪唑類、三級胺類、三苯基磷類、尿素系化合物、酚類、醇類、羧酸類等。硬化促進劑係可僅使用 1 種類，也可併用 2 種類以上。

硬化促進劑之配合量係沒有限定而可適宜決定，使用時相對於本發明之接著劑組成物的全體量，一般為 0.1~2.0 質量%。

於本發明之接著劑組成物中亦可摻合溶劑。作為溶劑，例如可例示丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、乙基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、丁基溶纖劑、丁基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑、乙基溶纖劑乙酸酯、 γ -丁內酯、異佛爾酮、環氧丙基苯基醚、二乙二醇二甲基醚等之有機溶劑。溶劑係可僅使用 1 種類，也可併用 2 種類以上。

溶劑之配合量係沒有限定而可適宜決定，使用時相對於本發明之接著劑組成物的全體量，一般為 0.1~5.0 質量%。

於本發明之接著劑組成物中，在不損害本發明的效果

之範圍內，可適宜摻合作為其它添加劑的抗氧化劑、紫外線吸收劑、賦黏劑、分散劑、偶合劑、強韌性賦予劑、彈性體等。

本發明之接著劑組成物係可藉由以任意的順序混合、攪拌上述的(A)成分、(B)成分、(C)成分及其它成分而得。作為分散方法，可採用二輥、三輥、砂磨機、輥磨機、球磨機、膠體研磨機、噴射磨機、珠磨機、捏合機、均質機、無螺旋槳的混合機等之方式。

[實施例]

以下，藉由實施例更具體地說明本發明，惟本發明完全不受此等的實施例所限定。

[實施例 1～8、比較例 1～4]

A. 接著劑組成物之製作

用三輥混煉表 1 中記載的各材料，以製作表 1 中所示組成之接著劑組成物(各材料之數值表示相對於接著劑組成物的總質量之質量%)。所使用的材料係如下述。

[導電性填料]

・小片狀銀粉(經塗劑硬脂酸所表面處理者。平均粒徑：500nm，田中貴金屬工業公司製)

[環氧樹脂]

・雙酚 A 型環氧樹脂(「jER828EL」，日本環氧樹脂公司製，商品名，室溫下液狀，環氧克當量=185g/eq，黏度=120~150Pa·s(25℃))

・雙酚 F 型環氧樹脂(「jER806」，日本環氧樹脂公司製，商品名，室溫下液狀，環氧克當量=170g/eq，黏度=30~45Pa·s(25℃))

[硬化劑]

・4,4'-二胺基二苯基砒(分子量 248.3，東京化成工業公司製)

・4,4'-二胺基二苯基醚(分子量 200.2，東京化成工業公司製)

・4,4'-二胺基二苯基甲烷(分子量 198.3，東京化成工業公司製)

・3,3'-二胺基二苯基砒(分子量 248.3，東京化成工業公司製)

・4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲烷(分子量 226.3，東京化成工業公司製)

・4,4'-二胺基-3,3',5,5'-四乙基二苯基甲烷(分子量 310.5，東京化成工業公司製)

[添加劑]

・甲階酚醛型酚樹脂(「MEH-8010H」，明和化成公司製，商品名，酚克當量 130g/eq)

• 2- 苯 基 -4- 甲 基 -5- 羥 基 甲 基 咪 唑 (「 Curezol 2P4MHZ」，四國化成工業公司製)

B.接著劑組成物之性狀與物性評價

1.導電性填料之燒結開始前的接著劑組成物之狀態

對於熱硬化時的導電性填料之燒結開始前的接著劑組成物之狀態，觀察(A)導電性填料之燒結開始前的前述接著劑組成物之硬化狀態。表 1 中顯示結果。

2.到達導電性填料平均粒徑成長率 30%時之接著劑組成物的硬化率

對於到達導電性填料平均粒徑成長率 30%時之前述接著劑組成物的硬化率，用以下之方法測定。

即，取出導電性填料平均粒徑成長率到達 30%的時間點之前述接著劑組成物的一部分(預先計測其溶劑萃抽取前之狀態下的導電性填料以外的重量(W0))，藉由四氫呋喃進行溶解萃取，計量乾燥後不溶解而殘留者之導電性填料以外的重量(Wt)，以下式算出。表 1 中顯示結果。

$$\text{硬化率}(\%) = (Wt/W0) \times 100$$

又，導電性填料之平均粒徑成長率係將加熱前的導電性填料之平均粒徑當作 a，將經由加熱而熱硬化中的前述接著劑組成物中之導電性填料之平均粒徑當作 b 時，以下式算出。

導電性填料之平均粒徑成長率($\%$)= $\{(b-a)/a\} \times 100$

3.熱傳導率之測定

為了評價前述接著劑組成物之熱傳導特性，測定該接著劑組成物之熱傳導率。熱傳導率 λ (W/m·K)係使用雷射閃爍法熱定數測定裝置(TC-7000，ULVAC-RIKO 公司製)，根據 ASTM-E1461 測定熱擴散 a ，藉由比重計法算出室溫下比重 d ，使用差示掃描熱量測定裝置(DSC7020，精山電子工業公司製)，根據 JIS-K7123 測定室溫下比熱 C_p ，由下式算出。表 1 中顯示結果。

$$\lambda = a \times d \times C_p$$

4.電傳導率之測定

為了評價前述接著劑組成物之電特性，測定該接著劑組成物之電傳導率。電傳導率 K (S/cm)係使用直流電壓·發生源監視器(R6243，ADVANTEST 公司製)，藉由直流 4 端子法測定表觀電阻 R ，自測定樣品之寬度 W 、厚度 T 及長度 L ，藉由下式算出。表 1 中顯示結果。

$$K = L / (R \times W \times T)$$

[表 1]

		實施例										比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8			1	2	3	4
導電性填充料 (含量：質量%)	銀粉(平均粒徑：500nm)	80.0	86.2	76.8	93.7	79.7	81.6	80.0	80.0			80.0	80.0	86.7	80.0
	環氧樹脂	16.0		20.0	6.0	16.0	12.0	16.0	15.3			16.7	16.8	10.0	15.0
環氧樹脂 (含量：質量%)	雙酚A型環氧樹脂		8.0												
	雙酚F型環氧樹脂														
硬化劑 (含量：質量%)	4,4'-二胺基二苯基醚	5.0	5.8	4.0				4.5	3.0					1.3'	4.5
	相對於環氧基1mol之活性氫當量 (mol當量)	1.0	2.0	0.6				0.9	0.6					0.4	0.9
	4,4'-二胺基二苯基醚								1.7			4.3			
	相對於環氧基1mol之活性氫當量 (mol當量)								0.4			1.0			
	4,4'-二胺基二苯基甲炔						1.3						4.2		
	相對於環氧基1mol之活性氫當量 (mol當量)						0.4						1.0		
	3,3'-二胺基二苯基醚				1.0										
	相對於環氧基1mol之活性氫當量 (mol當量)				0.6										
	4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲炔					2.8									
	相對於環氧基1mol之活性氫當量 (mol當量)					0.6									
導電性填充料之燒結開始前之接著劑組成物之狀態 導電性填充料平均粒徑成長率30%時之接著劑 組成物之硬化率(%)	4,4'-二胺基-3,3',5,5'-四乙基 二苯基甲炔					2.5	5.0								
	相對於環氧基1mol之活性氫當量 (mol當量)					0.4	1.0								
	甲階酚醛型樹脂(MEH-8010H)							0.5						3.0	
	2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑						0.1								0.5
	丁基溶劑劑乙酸酯(溶劑)				0.3										
	導電性填充料之燒結開始前之接著劑組成物之狀態	半硬化	半硬化	半硬化	半硬化	半硬化	半硬化	未硬化	半硬化	半硬化	完全硬化	完全硬化	完全硬化	完全硬化	完全硬化
	導電性填充料平均粒徑成長率30%時之接著劑 組成物之硬化率(%)	6%	10%	3%	5%	41%	33%	28%	48%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	熱傳導率(W/m · K)	7.1	6.6	4.0	7.0	2.5	3.1	6.2	4.0	1.8	1.8	1.8	1.8	1.9	1.8
	電傳導率(S/cm)	6860	6148	4227	6340	3138	3820	6013	5480	4625	1492	3822	4040		

根據上述結果，確認本發明之接著劑組成物係具有高的熱傳導率與安定的導電性。

申請專利範圍

1. 一種熱傳導性導電性接著劑組成物，其係含有

(A)導電性填料

(B)環氧樹脂

(C)硬化劑

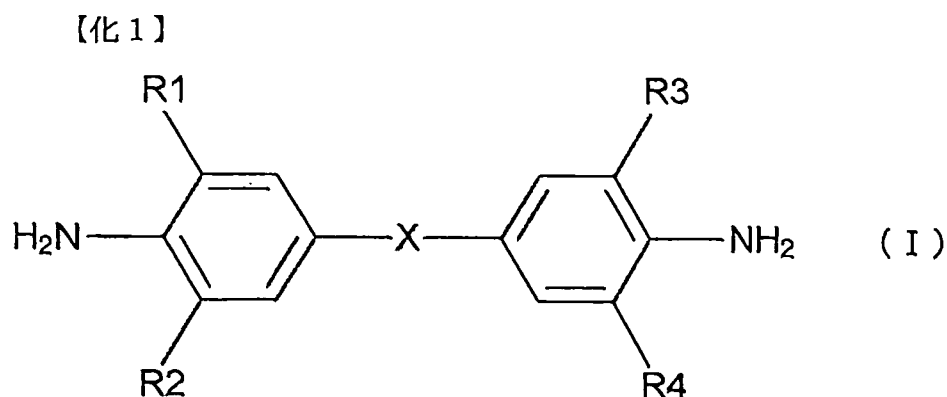
之熱傳導性導電性接著劑組成物，其特徵為：

(A)導電性填料係次微米銀微粉，且相對於前述熱傳導性導電性接著劑組成物之全體量，該銀微粉之配合量為 75～94 質量%，

(B)相對於前述熱傳導性導電性接著劑組成物之全體量，環氧樹脂之配合量為 5～20 質量%，

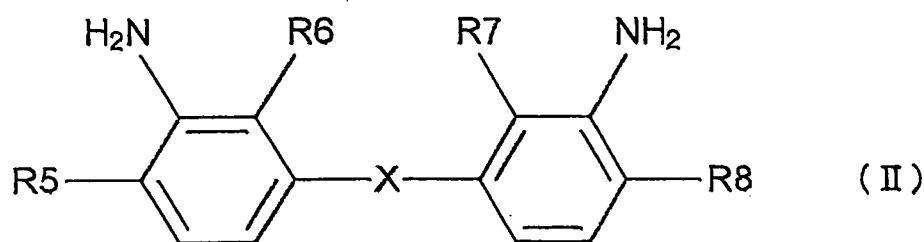
(C)硬化劑係以下述通式(I)、(II)或(III)表示的化合物，且相對於(B)環氧樹脂的環氧基 1mol 當量，該化合物之配合量以活性氫當量計為 0.4～2.4mol 當量，

於熱硬化時的(A)導電性填料之燒結開始後，該導電性填料之平均粒徑成長率到達 30%時之熱傳導性導電性接著劑組成物之硬化率為 50%以下；



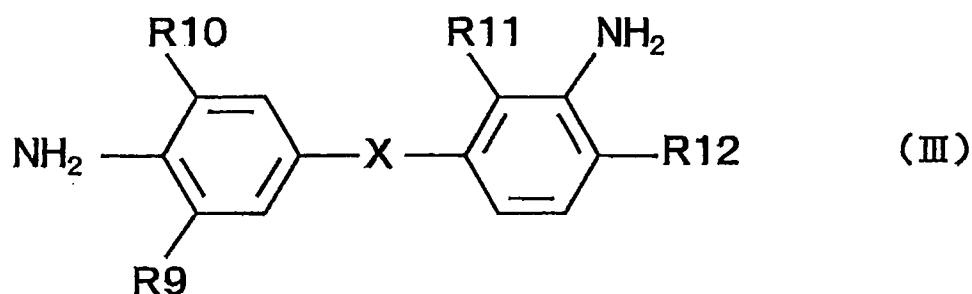
(式中，X 表示 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ， $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 各自獨立地表示氫原子或低級烷基)；

【化 2】



(式中，X 表示 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ， $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ 各自獨立地表示氫原子或低級烷基)；

【化 3】



(式中，X 表示 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ， $\text{R}_9 \sim \text{R}_{12}$ 各自獨立地表示氫原子或低級烷基)。

2.如請求項 1 之熱傳導性導電性接著劑組成物，其中用於(A)導電性填料的次微米銀微粉之平均粒徑為 300～900nm。

3.如請求項 1 或 2 之熱傳導性導電性接著劑組成物，其中用於(A)導電性填料的次微米銀微粉係其表面經塗劑

被覆，且於該塗劑中含有羧酸。

4.如請求項 1 或 2 之熱傳導性導電性接著劑組成物，其中用於(A)導電性填料的次微米銀微粉係其表面經塗劑被覆，且於該塗劑中含有高級脂肪酸。

5.如請求項 1 或 2 之熱傳導性導電性接著劑組成物，其中(C)硬化劑係以通式(I)、(II)或(III)表示的化合物，且式中 X 為 $-\text{SO}_2-$ 。