

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6959004号
(P6959004)

(45) 発行日 令和3年11月2日(2021.11.2)

(24) 登録日 令和3年10月11日(2021.10.11)

(51) Int. Cl.	F I
C09J 201/00 (2006.01)	C09J 201/00
C09J 9/02 (2006.01)	C09J 9/02
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04
C09J 11/08 (2006.01)	C09J 11/08
H01B 1/00 (2006.01)	H01B 1/00
	C
	請求項の数 13 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-570116 (P2016-570116)	(73) 特許権者 000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(86) (22) 出願日 平成28年11月18日(2016.11.18)	(74) 代理人 110001232 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
(86) 国際出願番号 PCT/JP2016/084309	(72) 発明者 山上 舞 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(87) 国際公開番号 W02017/086454	(72) 発明者 羽根田 聡 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(87) 国際公開日 平成29年5月26日(2017.5.26)	(72) 発明者 脇屋 武司 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
審査請求日 令和1年9月2日(2019.9.2)	
(31) 優先権主張番号 特願2015-227436 (P2015-227436)	
(32) 優先日 平成27年11月20日(2015.11.20)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	
(31) 優先権主張番号 特願2015-227437 (P2015-227437)	
(32) 優先日 平成27年11月20日(2015.11.20)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接続材料及び接続構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2つの接続対象部材を接続する接続部を形成するために用いられる接続材料であり、
前記接続材料は、粒子及び金属原子含有粒子を含み、
前記粒子は、接続後の前記接続部の厚みが、接続前の前記粒子の平均粒子径の2倍を超えるように、前記接続部を形成するために用いられるか、又は、前記粒子は、0.1µm以上、15µm以下の平均粒子径を有し、
前記粒子は、30N/mm²以上、3000N/mm²以下の10%K値を有し、
前記粒子は、50%以下の粒子径のCV値を有し、
前記粒子の熱分解温度が、前記金属原子含有粒子の融点よりも高い、接続材料。

10

【請求項2】

2つの接続対象部材を接続する接続部を形成するために用いられる接続材料であり、
前記接続材料は、粒子及び金属原子含有粒子を含み、
前記粒子は、接続後の前記接続部の厚みが、接続前の前記粒子の平均粒子径の2倍を超えるように、前記接続部を形成するために用いられるか、又は、前記粒子は、0.1µm以上、15µm以下の平均粒子径を有し、
前記粒子は、30N/mm²以上、3000N/mm²以下の10%K値を有し、
前記粒子は、50%以下の粒子径のCV値を有し、
前記金属原子含有粒子を熔融させた後に固化させることで、前記接続部を形成するために用いられる、接続材料。

20

【請求項 3】

前記粒子は、接続後の前記接続部の厚みが、接続前の前記粒子の平均粒子径の2倍を超えるように、前記接続部を形成するために用いられる、請求項1又は2に記載の接続材料。

【請求項 4】

前記粒子は、0.1 μm以上、15 μm以下の平均粒子径を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の接続材料。

【請求項 5】

前記粒子100万個あたり、凝集している粒子の数が100個以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の接続材料。

10

【請求項 6】

前記粒子は、200以上の熱分解温度を有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の接続材料。

【請求項 7】

前記粒子の材料が、ビニル化合物、(メタ)アクリル化合物、 α -オレフィン化合物、ジエン化合物、又はシリコン化合物を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の接続材料。

【請求項 8】

前記粒子が、外表面部分に導電部を有さない、請求項1～7のいずれか1項に記載の接続材料。

20

【請求項 9】

前記粒子が、基材粒子と、前記基材粒子の表面上に配置された導電部とを有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の接続材料。

【請求項 10】

前記導電部の材料が、ニッケル、金、銀、銅、又は錫を含む、請求項9に記載の接続材料。

【請求項 11】

前記粒子は、1つの前記粒子が、2つの前記接続対象部材の双方に接しないように、前記接続部を形成するために用いられる、請求項1～10のいずれか1項に記載の接続材料。

30

【請求項 12】

樹脂を含む、請求項1～11のいずれか1項に記載の接続材料。

【請求項 13】

第1の接続対象部材と、

第2の接続対象部材と、

前記第1の接続対象部材と、前記第2の接続対象部材とを接続している接続部とを備え、

前記接続部の材料が、請求項1～12のいずれか1項に記載の接続材料である、接続構造体。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、2つの接続対象部材を接続する接続部を形成する接続材料を得るために用いられる粒子に関する。また、本発明は、上記粒子を用いた接続材料及び接続構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

インパタ等に用いられるパワー半導体装置の一つである非絶縁型半導体装置において、半導体素子を固定する部材は、半導体装置の電極の一つでもある。例えば、パワートランジスタを固定部材上にSn-Pb系はんだ付け材を用いて搭載した半導体装置では、2

50

つの接続対象部材を接続している固定部材（ベース材）は、パワートランジスタのコレクタ電極となる。

【0003】

また、金属粒子の粒径が100nm以下のサイズまで小さくなり、構成原子数が少なくなると、粒子の体積に対する表面積比が急激に増大し、融点又は焼結温度がバルク状態に比較して大幅に低下することが知られている。この低温焼成機能を利用し、有機物が表面が被覆された平均粒径100nm以下の金属粒子を接続材料として用い、加熱により有機物を分解させて金属粒子同士を焼結させることで接続を行う方法が知られている。この接続方法では、接続後の金属粒子がバルク金属へと変化するのと同時に接続界面では金属結合による接続が得られるため、耐熱性と接続信頼性と放熱性とが非常に高くなる。このよ

10

【0004】

特許文献1では、金属酸化物、金属炭酸塩又はカルボン酸金属塩の粒子から選ばれる1種以上の金属粒子前駆体と、有機物である還元剤とを含む接続材料が開示されている。上記金属粒子前駆体の平均粒径は1nm以上、50μm以下である。上記接続材料中における全質量部において、上記金属粒子前駆体の含有量は、50質量部を超え、99質量部以下である。

【0005】

下記の特許文献2には、(a)融点を有する熱伝導性金属と、(b)シリコン粒子とを有する複合材料が開示されている。(b)シリコン粒子は、(a)熱伝導性金属中に分散されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-178911号公報

【特許文献2】特開2013-243404号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記コレクタ電極には、半導体装置稼動時に数アンペア以上の電流が流れ、トランジスタチップは発熱する。このように、2つの接続対象部材を接続している接続部は、冷熱サイクル条件に晒される。冷熱サイクルによって、半導体ウェハ及び半導体チップなどの接続対象部材が反りやすく、結果として、接続対象部材又は接続部にクラックが生じやすく、接続対象部材の剥離が生じやすい。従来接続材料では、クラック及び剥離の発生を十分に抑制することは困難である。

30

【0008】

本発明の目的は、2つの接続対象部材を接続する接続部において、冷熱サイクルでのクラック又は剥離の発生を抑えることができる粒子を提供することである。また、本発明は、上記粒子を用いた接続材料及び接続構造体を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0009】

本発明の広い局面によれば、2つの接続対象部材を接続する接続部を形成する接続材料を得るために用いられる粒子であり、前記粒子は、接続後の前記接続部の厚みが、接続前の前記粒子の平均粒子径の2倍を超えるように、前記接続部を形成するために用いられるか、又は、前記粒子は、0.1μm以上、15μm以下の平均粒子径を有し、前記粒子は、30N/mm²以上、3000N/mm²以下の10%K値を有し、前記粒子は、50%以下の粒子径のCV値を有する、粒子が提供される。

【0010】

本発明に係る粒子のある特定の局面では、前記粒子は、接続後の前記接続部の厚みが、接続前の前記粒子の平均粒子径の2倍を超えるように、前記接続部を形成するために用い

50

られる。

【0011】

本発明に係る粒子のある特定の局面では、前記粒子は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有する。

【0012】

本発明に係る粒子のある特定の局面では、前記粒子100万個あたり、凝集している粒子の数が100個以下である。

【0013】

本発明に係る粒子のある特定の局面では、前記粒子は、200以上の熱分解温度を有する。

10

【0014】

本発明に係る粒子のある特定の局面では、前記粒子の材料が、ビニル化合物、(メタ)アクリル化合物、 α -オレフィン化合物、ジエン化合物、又はシリコン化合物を含む。

【0015】

本発明に係る粒子のある特定の局面では、前記粒子が、外表面部分に導電部を有さない。

【0016】

本発明に係る粒子のある特定の局面では、前記粒子が、基材粒子と、前記基材粒子の表面上に配置された導電部とを有する。

【0017】

本発明に係る粒子のある特定の局面では、前記導電部の材料が、ニッケル、金、銀、銅、又は錫を含む。

20

【0018】

本発明に係る粒子のある特定の局面では、前記粒子は、1つの前記粒子が、2つの前記接続対象部材の双方に接しないように、前記接続部を形成するために用いられる。

【0019】

本発明の広い局面によれば、2つの接続対象部材を接続する接続部を形成するために用いられ、上述した粒子と、樹脂又は金属原子含有粒子とを含む、接続材料が提供される。

【0020】

本発明に係る接続材料のある特定の局面では、前記接続材料は、樹脂を含む。

30

【0021】

本発明に係る接続材料のある特定の局面では、前記接続材料は、前記金属原子含有粒子を含み、前記粒子の熱分解温度が、前記金属原子含有粒子の融点よりも高い。

【0022】

本発明に係る接続材料のある特定の局面では、前記接続材料は、前記金属原子含有粒子を含み、前記接続材料は、前記金属原子含有粒子を溶融させた後に固化させることで、前記接続部を形成するために用いられる。

【0023】

本発明の広い局面によれば、第1の接続対象部材と、第2の接続対象部材と、前記第1の接続対象部材と、前記第2の接続対象部材とを接続している接続部とを備え、前記接続部の材料が、上述した接続材料である、接続構造体が提供される。

40

【発明の効果】

【0024】

本発明に係る粒子は、2つの接続対象部材を接続する接続部を形成する接続材料を得るために用いられる粒子である。本発明に係る粒子においては、上記粒子が、接続後の上記接続部の厚みが、接続前の上記粒子の平均粒子径の2倍を超えるように、上記接続部を形成するために用いられるか、又は、上記粒子は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有し、上記粒子は、 $30\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、 $3000\text{N}/\text{mm}^2$ 以下の10%K値を有し、上記粒子は、50%以下の粒子径のCV値を有するので、上記粒子を含む接続材料により2つの接続対象部材を接続する接続部を形成したときに、冷熱サイクルでのクラッ

50

ク又は剥離の発生を抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、本発明の第1の実施形態に係る粒子を示す断面図である。

【図2】図2は、本発明の第2の実施形態に係る粒子を示す断面図である。

【図3】図3は、本発明の第3の実施形態に係る粒子を示す断面図である。

【図4】図4は、本発明の第1の実施形態に係る粒子を用いた接続構造体を模式的に示す正面断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の詳細を説明する。

【0027】

(粒子)

本発明に係る粒子は、2つの接続対象部材を接続する接続部を形成する接続材料を得るために用いられる粒子である。

【0028】

本発明に係る粒子は、(1)接続後の上記接続部の厚みが、接続前の上記粒子の平均粒子径の2倍を超えるように、上記接続部を形成するために用いられるか、又は、(2)上記粒子は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有する。本発明では、上記(1)の構成を備えていてもよく、上記(2)の構成を備えていてもよく、上記(1)の構成と上記(2)の構成との双方を備えていてもよい。

【0029】

本発明に係る粒子は、 $30\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、 $3000\text{N}/\text{mm}^2$ 以下の10%K値を有する。本発明に係る粒子は、50%以下の粒子径のCV値を有する。

【0030】

本発明では、上記の構成が備えられているので、2つの接続対象部材を接続する接続部において、冷熱サイクルでの接続対象部材のクラック又は剥離の発生を抑えることができる。さらに、本発明では、接続強度を高めることもできる。

【0031】

本発明では、上記粒子は、上記接続部において、応力緩和材として作用することができ、特に冷熱サイクル時に応力緩和材として作用することができる。

【0032】

上記10%K値は、粒子を10%圧縮したときの圧縮弾性率である。冷熱サイクルでのクラック又は剥離の発生を抑える観点からは、上記粒子の10%K値は、 $30\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、 $3000\text{N}/\text{mm}^2$ 以下である。冷熱サイクルでのクラック又は剥離の発生をより一層抑える観点からは、上記10%K値は、好ましくは $100\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、より好ましくは $1000\text{N}/\text{mm}^2$ 以上である。冷熱サイクルでのクラック又は剥離の発生をより一層抑える観点からは、上記粒子の10%K値は好ましくは $2500\text{N}/\text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $2000\text{N}/\text{mm}^2$ 以下である。

【0033】

上記粒子の10%K値は、以下のようにして測定できる。

【0034】

微小圧縮試験機を用いて、円柱(直径 $50\mu\text{m}$ 、ダイヤモンド製)の平滑圧子端面で、25、最大試験荷重 20mN を60秒かけて負荷する条件下で粒子を圧縮する。このときの荷重値(N)及び圧縮変位(mm)を測定する。得られた測定値から、上記10%K値(圧縮弾性率)を下記式により求めることができる。上記微小圧縮試験機として、例えば、フィッシャー社製「フィッシャースコープH-100」等が用いられる。

【0035】

$$10\%K\text{値}(\text{N}/\text{mm}^2) = (3/2)^{1/2} \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$$

F: 粒子が10%圧縮変形したときの荷重値(N)

10

20

30

40

50

S : 粒子が 10% 圧縮変形したときの圧縮変位 (mm)

R : 粒子の半径 (mm)

【0036】

上記粒子の粒子径の変動係数 (CV 値) は、50% 以下である。冷熱サイクルでのクラック又は剥離の発生をより一層抑える観点からは、上記粒子の粒子径の CV 値は、好ましくは 40% 以下、より好ましくは 30% 以下である。上記粒子の粒子径の CV 値の下限は特に限定されない。上記 CV 値は 0% 以上であってもよく、5% 以上であってもよく、7% 以上であってもよく、10% 以上であってもよく、10% を超えていてもよい。

【0037】

上記変動係数 (CV 値) は下記式で表される。

【0038】

$$CV \text{ 値} (\%) = (\quad / D_n) \times 100$$

：粒子の粒子径の標準偏差

D_n : 粒子の粒子径の平均値

【0039】

上記粒子の平均粒子径は、0.1 μm 以上、15 μm 以下であることが好ましい。但し、上記 (1) の構成が備えられる場合には、上記粒子の平均粒子径は 0.1 μm 未満であってもよく、15 μm を超えていてもよい。上記 (1) の構成が備えられる場合には、上記粒子の平均粒子径は、50 μm 以下であってもよく、20 μm 以下であってもよい。

【0040】

冷熱サイクルでのクラック又は剥離の発生をより一層抑える観点からは、上記粒子の平均粒子径は、好ましくは 0.5 μm 以上、より好ましくは 1 μm 以上である。冷熱サイクルでのクラック又は剥離の発生をより一層抑える観点からは、上記粒子の平均粒子径は、好ましくは 10 μm 以下、より好ましくは 6 μm 以下である。

【0041】

上記粒子の平均粒子径は、粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、観察された画像における任意に選択した 50 個の各粒子の最大径を算術平均することにより求められる。

【0042】

本発明では、1つの上記粒子が、2つの上記接続対象部材の双方に接しないように、上記接続部を形成するために用いられることが好ましい。1つの上記粒子が、2つの上記接続対象部材のうち少なくとも一方に接しないように、上記接続部を形成するために用いられることが好ましい。

【0043】

以下、図面を参照しつつ、本発明を具体的に説明する。以下の粒子の実施形態において、互いに異なる箇所が置き換え可能である。

【0044】

図 1 は、本発明の第 1 の実施形態に係る粒子を示す断面図である。

【0045】

図 1 に示す粒子 1 は、導電部を有さない粒子である。粒子 1 は、例えば、金属粒子を除く粒子である。粒子 1 は、例えば、樹脂粒子である。

【0046】

粒子 1 のように、本発明に係る粒子は、導電部を有していなくてもよい。粒子が導電部を有さない場合には、粒子の表面上に導電部が形成されずに、粒子を用いることができる。後述する粒子のように、本発明に係る粒子は、基材粒子と、該基材粒子の表面上に配置された導電部とを有していてもよい。

【0047】

図 2 は、本発明の第 2 の実施形態に係る粒子を示す断面図である。

【0048】

図 2 に示す粒子 11 は、導電部を有する導電性粒子である。粒子 11 は、基材粒子 12 と、導電部 13 とを有する。導電部 13 は、基材粒子 12 の表面上に配置されている。導

10

20

30

40

50

電部 1 3 は、基材粒子 1 2 の表面に接している。粒子 1 1 は、基材粒子 1 2 の表面が導電部 1 3 により被覆された被覆粒子である。粒子 1 1 では、導電部 1 3 は、単層の導電部（導電層）である。

【 0 0 4 9 】

図 3 は、本発明の第 3 の実施形態に係る粒子を示す断面図である。

【 0 0 5 0 】

図 3 に示す粒子 2 1 は、導電部を有する導電性粒子である。粒子 2 1 は、基材粒子 1 2 と、導電部 2 2 とを有する。導電部 2 2 は全体で、基材粒子 1 2 側に第 1 の導電部 2 2 A と、基材粒子 1 2 側とは反対側に第 2 の導電部 2 2 B とを有する。

【 0 0 5 1 】

粒子 1 1 と粒子 2 1 とでは、導電部のみが異なっている。すなわち、粒子 1 1 では、1 層構造の導電部 1 3 が形成されているのに対し、粒子 2 1 では、2 層構造の第 1 の導電部 2 2 A 及び第 2 の導電部 2 2 B が形成されている。第 1 の導電部 2 2 A と第 2 の導電部 2 2 B とは別の導電部として形成されている。粒子 2 1 では、導電部 2 2 は、多層の導電部（導電層）である。

【 0 0 5 2 】

第 1 の導電部 2 2 A は、基材粒子 1 2 の表面上に配置されている。基材粒子 1 2 と第 2 の導電部 2 2 B との間に、第 1 の導電部 2 2 A が配置されている。第 1 の導電部 2 2 A は、基材粒子 1 2 に接している。従って、基材粒子 1 2 の表面上に第 1 の導電部 2 2 A が配置されており、第 1 の導電部 2 2 A の表面上に第 2 の導電部 2 2 B が配置されている。

【 0 0 5 3 】

粒子 1 , 1 1 , 2 1 は外表面に突起を有さない。粒子 1 , 1 1 , 2 1 は球状である。

【 0 0 5 4 】

粒子 1 , 1 1 , 2 1 のように、本発明に係る粒子は、外表面に突起を有していなくてもよく、導電部の外表面に突起を有していなくてもよく、球状であってもよい。

【 0 0 5 5 】

上記粒子は、上記粒子 1 0 0 万個あたり、凝集している粒子の数が 1 0 0 個以下であることが好ましい。上記凝集している粒子は、1 つの粒子が少なくとも 1 つの他の粒子と接している粒子である。例えば、上記粒子 1 0 0 万個に、3 つの粒子が凝集している粒子（3 個の粒子の凝集体）が 3 個含まれる場合に、上記粒子 1 0 0 万個あたり、凝集している粒子の数は 9 個である。上記凝集している粒子の数の測定方法としては、1 視野に 5 万個程度の粒子が観察されるように倍率を設定した顕微鏡を用いて凝集している粒子をカウントし、2 0 視野の合計として凝集している粒子の数を測定する方法等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

上記粒子 1 0 0 万個あたり、凝集している粒子の数を 1 0 0 個以下とする方法としては、例えば上記粒子を上記の導電部を有する導電性粒子の形態とする方法、粒子が表面に、凝集を抑制するための連続又は非連続の被覆部（被覆層）を備える形態とする方法、及び粒子の表面に架橋性の化合物を装飾させる方法等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

連続の上記被覆部を形成する方法としては、例えば被覆部の形成前の粒子よりも硬度が高い樹脂で、粒子を被覆する方法が挙げられる。上記被覆部の材料である上記樹脂としては、後述する粒子 A 及び基材粒子の材料と同様の樹脂及び親水性樹脂等が挙げられる。上記被覆部の材料である上記樹脂は、ジビニルベンゼン - スチレン共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン又はポリアクリル酸であることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

非連続の上記被覆層を形成する方法としては、例えば被覆層の形成前の粒子の表面に微粒子を付着させて、粒子を被覆する方法が挙げられる。上記被覆層の材料である上記微粒子としてはシリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア、酸化マグネシウム及び酸化亜鉛等の無機微粒子；樹脂微粒子；有機無機ハイブリッド微粒子等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

50

粒子の表面に架橋性の化合物を装飾させる方法としては、例えば粒子の表面に存在する複数の水酸基に、多官能性のシランカップリング剤や多官能性カルボン酸を反応させる方法等が挙げられる。

【0060】

接続部において上記粒子は熱分解されていないことが好ましいことから、上記粒子は、200 以上の熱分解温度を有することが好ましい。上記粒子の熱分解温度は、好ましくは220 以上、より好ましくは250 以上、更に好ましくは300 以上である。なお、上記粒子が基材粒子と導電部とを有する場合に、上記基材粒子と上記導電部とのうち先に熱分解する温度を、上記粒子の熱分解温度とする。

【0061】

以下、粒子の他の詳細について説明する。なお、以下の説明において、「(メタ)アクリル」は「アクリル」と「メタクリル」との一方又は双方を意味し、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート」と「メタクリレート」との一方又は双方を意味し、「(メタ)アクリロイル」は「アクリロイル」と「メタクリロイル」との一方又は双方を意味する。(不)飽和とは、飽和及び不飽和のいずれかを意味する。

【0062】

[導電部を有さない粒子及び基材粒子]

本発明に係る粒子において、導電部を有さない粒子を、粒子Aと呼ぶ。本発明に係る粒子は、基材粒子と、該基材粒子の表面上に配置された導電部とを有していてもよい。

【0063】

上記粒子の10%K値は、上記粒子A及び上記基材粒子の状態により調整することもできる。上記粒子A及び上記基材粒子は、孔を有していなくてもよく、孔を有していてもよく、単孔であってもよく、多孔であってもよい。

【0064】

上記粒子A及び上記基材粒子としては、樹脂粒子、金属粒子を除く無機粒子、及び有機無機ハイブリッド粒子等が挙げられる。上記粒子A及び上記基材粒子は、コアと、該コアの表面上に配置されたシェルとを備えるコアシェル粒子であってもよい。上記コアが有機コアであってもよい。上記シェルが無機シェルであってもよい。金属粒子を除く粒子が好ましく、樹脂粒子、金属粒子を除く無機粒子又は有機無機ハイブリッド粒子がより好ましい。本発明の効果により一層優れることから、樹脂粒子又は有機無機ハイブリッド粒子が特に好ましい。

【0065】

冷熱サイクルでのクラック又は剥離の発生をより一層抑える観点からは、上記粒子A及び上記基材粒子は、樹脂粒子であることが好ましい。上記樹脂としては、例えばポリオレフィン、ポリエチン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル及びポリシロキサン等が挙げられる。

【0066】

上記粒子A及び上記基材粒子の材料としては、例えばビニル化合物、(メタ)アクリル化合物、 α -オレフィン化合物、ジエン化合物、シリコン化合物、及びエポキシ化合物等が挙げられる。冷熱サイクルでのクラック又は剥離の発生をより一層抑える観点からは、上記粒子A及び上記基材粒子の材料が、ビニル化合物、(メタ)アクリル化合物、 α -オレフィン化合物、ジエン化合物、又はシリコン化合物であることが好ましく、ビニル化合物、(メタ)アクリル化合物、 α -オレフィン化合物、ジエン化合物、又はシリコン化合物であることがより好ましい。上記粒子が導電部を有さない場合に、上記粒子の材料が、ビニル化合物、(メタ)アクリル化合物、 α -オレフィン化合物、ジエン化合物、又はシリコン化合物であることが好ましく、ビニル化合物、(メタ)アクリル化合物、 α -オレフィン化合物、ジエン化合物、又はシリコン化合物であることがより好ましい。上記粒子が基材粒子及び導電部を有する場合に、上記基材粒子の材料が、ビニル化合物、(メタ)アクリル化合物、 α -オレフィン化合物、ジエン化合物、又はシリコン化合物であることが好ましく、ビニル化合物、(メタ)アクリル化合物、 α -オレフィン化合物、ジエン化合物、又はシリコン化合物であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

【0067】

上記材料を用い、上記粒子A及び基材粒子を得る方法としては、例えばラジカル重合、イオン重合、配位重合、開環重合、異性化重合、環化重合、脱離重合、重付加、重縮合及び付加縮合等の方法等が挙げられる。

【0068】

上記粒子A及び上記基材粒子を、エチレン性不飽和基を有する重合性単量体を重合させて得る場合、耐熱性を高める観点から、上記エチレン性不飽和基を有する重合性単量体として、フルオレン骨格を有する化合物（以下、フルオレン化合物）を用いることができる。上記フルオレン骨格は、末端以外に存在していてもよく、末端に存在していてもよく、側鎖に存在していてもよい。

10

【0069】

上記フルオレン化合物としては、ビスアリールフルオレン骨格を有する化合物等が挙げられる。

【0070】

上記ビスアリールフルオレン骨格を有する化合物は、フルオレン骨格の5員環に2つのアリール基が結合している化合物である。なお、アリール基は、（メタ）アクリロイル基又はビニル基を有していてもよい。例えば、アリール基は、ベンゼン環に結合した基として、 $-O(C_2H_4O)_mCOCH=CH_2$ 基（ m は1～13の整数）、 $-O(C_2H_4O)_mCOCH=CHCH_3$ 基（ m は1～13の整数）、 $-O-C_2H_4O-COCH=CH_2$ 基、 $-O-C_2H_4O-COCH=CHCH_3$ 基、又は $-O-CH_2-CH=CH_2$ 基等を有していてもよい。これらの基は、アリール基におけるベンゼン環のフルオレン骨格の結合部位に対して、 p 位に結合していてもよい。

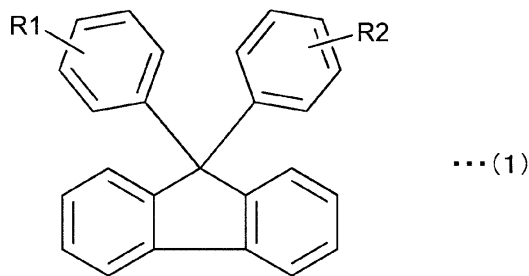
20

【0071】

上記フルオレン化合物の具体例としては、下記式（1）で表される化合物等が挙げられる。

【0072】

【化1】



30

【0073】

上記式（1）中、 $R1$ 及び $R2$ はそれぞれ、水素原子、 $-O(C_2H_4O)_mCOCH=CH_2$ 基（ m は1～13の整数）、 $-O(C_2H_4O)_mCOCH=CHCH_3$ 基（ m は1～13の整数）、 $-O-C_2H_4O-COCH=CH_2$ 基、 $-O-C_2H_4O-COCH=CHCH_3$ 基又は $-O-CH_2-CH=CH_2$ 基を表す。

40

【0074】

上記フルオレン化合物の市販品としては、大阪ガスケミカル社製「オグソールEA-0300」、及び東京化成工業社製「9,9'-ビス(4-アリルオキシフェニル)フルオレン」等が挙げられる。

【0075】

上記粒子A及び基材粒子の材料をメタセシス重合にて得る場合、メタセシス重合性モノマーの重合体、及びメタセシス重合性オリゴマー等のメタセシス重合性化合物が好適に用いられる。上記メタセシス重合性化合物を、例えば、触媒の存在下で開環重合させることで、メタセシス重合化合物が得られる。

50

【 0 0 7 6 】

上記メタセシス重合性化合物は、メタセシス重合活性を有する。上記メタセシス重合性化合物は、特に限定されないが、重合反応活性の観点から、環状の不飽和化合物であることが好ましい。上記メタセシス重合性化合物は、官能基含有化合物であってもよい。上記官能基含有化合物としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アセトキシ基、アルコキシ基、ハロゲン基、カルボニル基、メルカプト基、エポキシ基、シリル基、オキサゾリン基、スルホン酸基、マレイミド基、アズラクトン基、及びビニル基等の官能基を有する化合物が挙げられる。上記官能基含有化合物における官能基は、極性官能基であってもよく、非極性官能基であってもよい。

【 0 0 7 7 】

上記環状の不飽和化合物としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、及びシクロオクタジエン等の単環状オレフィン及びその誘導体；2-ノルボルネン、2,5-ノルボルナジエン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、トリシクロペンタジエン、及びテトラシクロペンタジエン等の多環状オレフィン及びその誘導体；2,3-ジヒドロフラン、exo-3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸、9-オキサビシクロ[6.1.0]ノン-4-エン、exo-N-メチル-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、及び1,4-ジヒドロ-1,4-エポキシナフタレン等のヘテロ原子含有シクロオレフィン等が好適に用いられる。上記環状の不飽和化合物は1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【 0 0 7 8 】

上記メタセシス重合性化合物としては、反応性及びコストの観点から、シクロオクタジエン、2-ノルボルネン又はジシクロペンタジエン又はそれらの誘導体が好ましい。

【 0 0 7 9 】

上記メタセシス重合性化合物の重合に用いる触媒は、有機金属錯体触媒であることが好ましい。上記メタセシス重合性化合物の重合に用いる触媒としては、中心金属として、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Ru、Hf、Ta、W、Re、Os又はIrから選ばれるいずれか1種の金属を有する、塩化物；アルキレン錯体；ビニリデン錯体；アレニリデン等のカルベン錯体；カルビン錯体等のメタセシス反応性錯体が挙げられる。中心金属がルテニウム(Ru)である触媒が好ましい。

【 0 0 8 0 】

なお、上記メタセシス重合性化合物は、公知の重合方法によって重合させることができる。

【 0 0 8 1 】

上記メタセシス重合化合物を用いる場合に、所望の10%K値に容易に調整する方法としては、合成時に、開環重合後に水素添加反応を行う方法等が挙げられる。なお、水素添加反応の方法は公知である。例えば、ウィルキンソン錯体、酢酸コバルト/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセテート/トリイソブチルアルミニウム、パラジウム-カーボン、ルテニウム錯体、ルテニウム-カーボン、又はニッケル-けいそう土等を用いて、水素添加反応を行うことができる。

【 0 0 8 2 】

上記粒子A及び上記基材粒子の材料としては、(不)飽和炭化水素、芳香族炭化水素、(不)飽和脂肪酸、芳香族カルボン酸、(不)飽和ケトン、芳香族ケトン、(不)飽和アルコール、芳香族アルコール、(不)飽和アミン、芳香族アミン、(不)飽和チオール、芳香族チオール及び有機ケイ素化合物の1種以上の化合物から得られる縮合体及びそれらの1種以上の化合物から得られる重合体が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

上記縮合体及び上記重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン等の

10

20

30

40

50

ポリオレフィン樹脂；ポリメチルメタクリレート及びポリメチルアクリレート等のアクリル樹脂；ポリアルキレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド、フェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、及び、エチレン性不飽和基を有する種々の重合性単量体を1種もしくは2種以上重合させて得られる重合体等が挙げられる。上記粒子A及び上記基材粒子の硬度を好適な範囲に容易に制御できるので、上記樹脂粒子を形成するための樹脂は、エチレン性不飽和基を複数有する重合性単量体を1種又は2種以上重合させた重合体であることが好ましい。

10

【0084】

上記粒子A及び上記基材粒子をラジカル重合、イオン重合又は配位重合等の重合にて得る場合、エチレン性不飽和基を有する重合性単量体が好適に用いられる。上記エチレン性不飽和基を有する重合性単量体は、エチレン性不飽和基を有していれば、その分子量及びエチレン性不飽和基数等は特に限定されない。上記エチレン性不飽和基を有する重合性単量体としては、非架橋性の単量体と架橋性の単量体とが挙げられる。

【0085】

上記非架橋性の単量体としては、例えば、ビニル化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン系単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；酢酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の酸ビニルエステル化合物；塩化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン含有単量体；(メタ)アクリル化合物として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(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、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート化合物；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の酸素原子含有(メタ)アクリレート化合物；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル含有単量体；トリフルオロメチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロエチル(メタ)アクリレート等のハロゲン含有(メタ)アクリレート化合物； α -オレフィン化合物として、ジイソブチレン、イソブチレン、リニアレン、エチレン、プロピレン等のオレフィン化合物；共役ジエン化合物として、イソプレン、ブタジエン等が挙げられる。

20

30

【0086】

上記架橋性の単量体としては、例えば、ビニル化合物として、ジビニルベンゼン、1,4-ジビニロキシブタン、ジビニルスルホン、9,9'-ビス(4-アリルオキシフェニル)フルオレン等のビニル系単量体；(メタ)アクリル化合物として、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート化合物；アリル化合物として、トリアリル(イソ)シアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド、ジアリルエーテル；シリコーン化合物として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラ

40

50

ン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、n - ヘキシルトリメトキシシラン、n - オクチルトリエトキシシラン、n - デシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、トリメトキシシリルスチレン、 - (メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のシランアルコキシド化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、ジメトキシエチルビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジエトキシエチルビニルシラン、エチルメチルジビニルシラン、メチルビニルジメトキシシラン、エチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、エチルビニルジエトキシシラン、p - スチリルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の重合性二重結合含有シランアルコキシド；デカメチルシクロペンタシロキサン等の環状シロキサン；片末端シリコーンオイル、両末端シリコーンオイル、側鎖型シリコーンオイル等の変性（反応性）シリコーンオイル；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有単量体等が挙げられる。

10

【0087】

上記エチレン性不飽和基を有する重合性単量体を、公知の方法により重合させることで、上記樹脂粒子を得ることができる。この方法としては、例えば、ラジカル重合開始剤の存在下で懸濁重合する方法、並びに非架橋の種粒子を用いてラジカル重合開始剤とともに単量体を膨潤させて重合する方法等が挙げられる。

20

【0088】

上記粒子A及び上記基材粒子の材料として、ポリシロキサンが好適に用いられる。ポリシロキサンは、シラン化合物の重合物であり、シラン化合物の重合によって得られる。

【0089】

上記シラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、n - ヘキシルトリメトキシシラン、n - オクチルトリエトキシシラン、n - デシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、トリメトキシシリルスチレン、 - (メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のシランアルコキシド化合物；デカメチルシクロペンタシロキサン等の環状シロキサン等が挙げられる。

30

【0090】

上記粒子A及び上記基材粒子の材料に耐熱性を付与する観点から、エチレン性不飽和基含有ポリシロキサンを用いることができる。上記エチレン性不飽和基含有ポリシロキサンの市販品としては、例えば、JNC社製のサイラプレーンFM - 0711、サイラプレーンFM - 0721、サイラプレーンFM - 0725；信越化学工業社製のX - 22 - 174DX、X - 22 - 2426、X - 22 - 2475、X - 22 - 164、X - 22 - 164AS、X - 22 - 164A、X - 22 - 164B、X - 22 - 164C、X - 22 - 164E；Gelest社製のMCS - M11、RTT - 1011；東亜合成社製のAK - 5、AK - 30、AK - 32、HK - 20等が挙げられる。

40

【0091】

上記粒子A及び上記基材粒子が金属を除く無機粒子又は有機無機ハイブリッド粒子である場合には、上記粒子A及び上記基材粒子の材料である無機物としては、シリカ及びカーボンブラック等が挙げられる。上記無機物は、金属ではないことが好ましい。上記シリカにより形成された粒子としては特に限定されないが、例えば、加水分解性のアルコキシシ

50

リル基を2つ以上有するケイ素化合物を加水分解して架橋重合体粒子を形成した後に、必要に応じて焼成を行うことにより得られる粒子が挙げられる。上記有機無機ハイブリッド粒子としては、例えば、架橋したアルコキシシリルポリマーとアクリル樹脂とにより形成された有機無機ハイブリッド粒子等が挙げられる。

【0092】

[導電部]

上記導電部の材料は特に限定されない。上記導電部の材料は、金属を含むことが好ましい。該金属としては、例えば、金、銀、パラジウム、銅、白金、亜鉛、鉄、錫、鉛、ルテニウム、アルミニウム、コバルト、インジウム、ニッケル、クロム、チタン、アンチモン、ビスマス、タリウム、ゲルマニウム、カドミウム、ケイ素及びこれらの合金等が挙げられる。また、上記金属としては、錫ドープ酸化インジウム（ITO）及びはんだ等が挙げられる。接続抵抗をより一層低くすることができるので、上記導電部の材料は、ニッケル、金、銀、銅、又は錫を含むことが好ましい。

10

【0093】

上記導電部は、1つの層により形成されていてもよい。導電部は、複数の層により形成されていてもよい。

【0094】

上記基材粒子の表面上に導電部を形成する方法は特に限定されない。導電部を形成する方法としては、例えば、無電解めっきによる方法、電気めっきによる方法、物理的蒸着による方法、並びに金属粉末もしくは金属粉末とバインダーとを含むペーストを基材粒子の表面にコーティングする方法等が挙げられる。導電部の形成が簡便であるので、無電解めっきによる方法が好ましい。上記物理的蒸着による方法としては、真空蒸着、イオンプレーティング及びイオンスパッタリング等の方法が挙げられる。

20

【0095】

上記導電部の厚み（導電部全体の厚み）は、好ましくは0.5nm以上、より好ましくは10nm以上であり、好ましくは10μm以下、より好ましくは1μm以下、更に好ましくは500nm以下、特に好ましくは300nm以下である。上記導電部の厚みは、導電部が多層である場合には導電層全体の厚みである。導電部の厚みが上記下限以上及び上記上限以下であると、十分な導電性が得られ、かつ粒子が硬くなりすぎない。

【0096】

[その他]

後述する接続構造体を作製する場合等に、後述する金属原子含有粒子との密着性を向上させることを目的として、粒子の表面に、金属原子含有粒子が金属拡散しやすい金属微粒子を焼結促進剤として配置する方法、及び粒子の表面に、フラックスを焼結促進剤として配置する方法を採用してもよい。上記粒子は、金属微粒子を有していてもよく、フラックスを有していてもよい。

30

【0097】

焼結促進剤と作用する金属微粒子としては、金、銀、錫、銅、ゲルマニウム、インジウム、パラジウム及び亜鉛等の金属微粒子が挙げられる。上記金属微粒子は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。また、金属微粒子は、2種以上の金属の合金であってもよい。この場合、金属微粒子が配置された粒子と、金属原子含有粒子とで構成される焼結体とがより接触しやすくなり、密着性が向上する。

40

【0098】

粒子の表面に、金属微粒子を焼結促進剤として配置する方法としては、例えば、粒子の分散液中に、金属微粒子を添加し、粒子の表面に金属微粒子をファンデルワールス力により集積させ、付着させる方法、並びに粒子が入った容器に、金属微粒子を添加し、容器の回転等による機械的な作用により粒子の表面に金属微粒子を付着させる方法、並びに粒子の分散液中に、金属ナノコロイドを添加し、粒子の表面に金属ナノコロイドを化学結合により集積させ、還元剤により金属ナノコロイドを還元し、金属化させて粒子の表面に金属微粒子を付着させる方法等が挙げられる。付着させる金属微粒子の量を制御しやすい観点

50

から、分散液中の粒子の表面に金属微粒子を集積させ、付着させる方法が好ましい。

【0099】

焼結促進剤として作用するフラックスとしては、樹脂系フラックス、有機系フラックス、及び無機系フラックス等が挙げられる。樹脂系フラックスとしては、アビエチン酸、パラストリン酸、デヒドロアビエチン酸、イソピマール酸、ネオアビエチン酸、及びピマール酸を主成分とするロジンが挙げられる。有機系フラックスとしては、脂肪族カルボン酸、及び芳香族カルボン酸が挙げられる。無機系フラックスとしては、臭化アンモニウムや塩化アンモニウムなどのハロゲン化合物が挙げられる。フラックスは、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。粒子の表面上に配置されたフラックス成分により、金属原子含有粒子の表面上の酸化被膜を除去し、粒子の表面で焼結反応が促進し、粒子と焼結体がより接触しやすくなり、密着性が向上する。

10

【0100】

粒子の表面に、フラックスを焼結促進剤として配置する方法としては、上述の被覆部にフラックスを含有させる方法等が挙げられる。

【0101】

(接続材料)

本発明に係る接続材料は、2つの接続対象部材を接続する接続部を形成するために用いられる。本発明に係る接続材料は、上述した粒子と、樹脂又は金属原子含有粒子とを含む。この場合に、上記接続材料は、上記樹脂及び上記金属原子含有粒子の内の少なくとも一方を含む。上記接続材料は、上記金属原子含有粒子を含むことが好ましい。本発明に係る接続材料は、金属原子含有粒子を溶解させた後に固化させることで、上記接続部を形成するために用いられることが好ましい。上記金属原子含有粒子には、本発明に係る粒子は含まれない。

20

【0102】

上記粒子の熱分解温度が、上記金属原子含有粒子の融点よりも高いことが好ましい。上記粒子の熱分解温度が、上記金属原子含有粒子の融点よりも、10以上高いことが好ましく、30以上高いことがより好ましく、50以上高いことが最も好ましい。

【0103】

上記金属原子含有粒子としては、金属粒子及び金属化合物粒子等が挙げられる。上記金属化合物粒子は、金属原子と、該金属原子以外の原子とを含む。上記金属化合物粒子の具体例としては、金属酸化物粒子、金属の炭酸塩粒子、金属のカルボン酸塩粒子及び金属の錯体粒子等が挙げられる。上記金属化合物粒子は、金属酸化物粒子であることが好ましい。例えば、上記金属酸化物粒子は、還元剤の存在下で接続時の加熱で金属粒子となった後に焼結する。上記金属酸化物粒子は、金属粒子の前駆体である。上記金属のカルボン酸塩粒子としては、金属の酢酸塩粒子等が挙げられる。

30

【0104】

上記金属粒子及び上記金属酸化物粒子を構成する金属としては、銀、銅及び金等が挙げられる。銀又は銅が好ましく、銀が特に好ましい。従って、上記金属粒子は、好ましくは銀粒子又は銅粒子であり、より好ましくは銀粒子である。上記金属酸化物粒子は、好ましくは酸化銀粒子又は酸化銅粒子であり、より好ましくは酸化銀粒子である。銀粒子及び酸化銀粒子を用いた場合には、接続後に残渣が少なく、体積減少率も非常に小さい。該酸化銀粒子における酸化銀としては、 Ag_2O 及び AgO が挙げられる。

40

【0105】

上記金属原子含有粒子の平均粒子径は、10nm以上、10 μ m以下であることが好ましい。また、接続対象部材の接続強度を高める観点から、平均粒子径の異なる2種以上の金属原子含有粒子を有することが好ましい。平均粒子径の異なる2種以上の金属原子含有粒子を有する場合、平均粒子径の小さい金属原子含有粒子の平均粒子径は10nm以上であることが好ましく、100nm以下であることが好ましい。平均粒子径の大きい金属原子含有粒子の平均粒子径は1 μ m以上であることが好ましく、10 μ m以下であることが好ましい。平均粒子径の小さい金属原子含有粒子の平均粒子径の大きい金属原子含有粒子

50

に対する配合量の比は1/9以上、9以下であることが好ましい。なお、上記金属原子含有粒子の平均粒子径は、金属原子含有粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、観察された画像における任意に選択した50個の各粒子の最大径を算術平均することにより求められる。

【0106】

上記金属原子含有粒子は、400未満の加熱で焼結することが好ましい。上記金属原子含有粒子が焼結する温度(焼結温度)は、より好ましくは350以下、好ましくは300以上である。上記金属原子含有粒子が焼結する温度が上記上限以下又は上記上限未満であると、焼結を効率的に行うことができ、更に焼結に必要なエネルギーを低減し、かつ環境負荷を小さくすることができる。

【0107】

上記金属原子含有粒子が金属酸化物粒子である場合に、還元剤が用いられることが好ましい。上記還元剤としては、アルコール化合物(アルコール性水酸基を有する化合物)、カルボン酸化合物(カルボキシ基を有する化合物)及びアミン化合物(アミノ基を有する化合物)等が挙げられる。上記還元剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0108】

上記アルコール化合物としては、アルキルアルコールが挙げられる。上記アルコール化合物の具体例としては、例えば、エタノール、プロパノール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ペンタデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ヘプタデシルアルコール、オクタデシルアルコール、ノナデシルアルコール及びイコシルアルコール等が挙げられる。また、上記アルコール化合物としては、1級アルコール型化合物に限られず、2級アルコール型化合物、3級アルコール型化合物、アルカンジオール及び環状構造を有するアルコール化合物も使用可能である。さらに、上記アルコール化合物として、エチレングリコール及びトリエチレングリコールなど多数のアルコール基を有する化合物を用いてもよい。また、上記アルコール化合物として、クエン酸、アスコルビン酸及びグルコースなどの化合物を用いてもよい。

【0109】

上記カルボン酸化合物としては、アルキルカルボン酸等が挙げられる。上記カルボン酸化合物の具体例としては、ブタン酸、ペンタン酸、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、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸及びイコサン酸等が挙げられる。また、上記カルボン酸化合物は、1級カルボン酸型化合物に限られず、2級カルボン酸型化合物、3級カルボン酸型化合物、ジカルボン酸及び環状構造を有するカルボキシル化合物も使用可能である。

【0110】

上記アミン化合物としては、アルキルアミン等が挙げられる。上記アミン化合物の具体例としては、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、ノナデシルアミン及びイコデシルアミン等が挙げられる。また、上記アミン化合物は分岐構造を有していてもよい。分岐構造を有するアミン化合物としては、2-エチルヘキシルアミン及び1,5-ジメチルヘキシルアミン等が挙げられる。上記アミン化合物は、1級アミン型化合物に限られず、2級アミン型化合物、3級アミン型化合物及び環状構造を有するアミン化合物も使用可能である。

【0111】

上記還元剤は、アルデヒド基、エステル基、スルホニル基又はケトン基などを有する有機物であってもよく、カルボン酸金属塩などの有機物であってもよい。カルボン酸金属塩は金属粒子の前駆体としても用いられる一方で、有機物を含有しているために、金属酸化

10

20

30

40

50

物粒子の還元剤としても用いられる。

【0112】

上記金属酸化物粒子100重量部に対して、上記還元剤の含有量は、好ましくは1重量部以上、より好ましくは10重量部以上であり、好ましくは1000重量部以下、より好ましくは500重量部以下、更に好ましくは100重量部以下である。上記還元剤の含有量が上記下限以上であると、上記金属原子含有粒子をより一層緻密に焼結させることができる。この結果、接続部における放熱性及び耐熱性も高くなる。

【0113】

上記金属原子含有粒子の焼結温度（接続温度）よりも低い融点を有する還元剤を用いると、接続時に凝集し、接続部にボイドが生じやすくなる傾向がある。カルボン酸金属塩の使用により、該カルボン酸金属塩は接続時の加熱により融解しないため、ボイドが生じるのを抑制できる。なお、カルボン酸金属塩以外にも有機物を含有する金属化合物を還元剤として用いてもよい。

10

【0114】

冷熱サイクルでのクラック又は剥離の発生をより一層抑える観点からは、本発明に係る接続材料は、樹脂を含むことが好ましい。上記樹脂は特に限定されない。上記樹脂は、熱可塑性樹脂又は硬化性樹脂を含むことが好ましく、硬化性樹脂を含むことがより好ましい。上記硬化性樹脂としては、光硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂が挙げられる。上記光硬化性樹脂は、光硬化性樹脂及び光重合開始剤を含むことが好ましい。上記熱硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂及び熱硬化剤を含むことが好ましい。上記樹脂としては、例えば、ビニル樹脂、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、熱可塑性ブロック共重合体及びエラストマー等が挙げられる。上記樹脂は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

20

【0115】

上記ビニル樹脂としては、例えば、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂及びスチレン樹脂等が挙げられる。上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びポリアミド樹脂等が挙げられる。上記硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。なお、上記硬化性樹脂は、常温硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、光硬化型樹脂又は湿気硬化型樹脂であってもよい。上記熱可塑性ブロック共重合体としては、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の水素添加物、及びスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体の水素添加物等が挙げられる。上記エラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、及びアクリロニトリル-スチレンブロック共重合ゴム等が挙げられる。

30

【0116】

冷熱サイクルでのクラック又は剥離の発生をより一層抑える観点からは、本発明に係る接続材料は、エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

【0117】

本発明の粒子による効果が効果的に発揮されるので、上記接続材料において、上記金属原子含有粒子の含有量は、本発明に係る粒子の含有量よりも、多いことが好ましく、10重量%以上多いことがより好ましく、20重量%以上多いことが更に好ましい。

40

【0118】

上記接続材料の分散剤を除く成分100重量%中、本発明に係る粒子の含有量は好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは1重量%以上であり、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。上記粒子の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、冷熱サイクルでのクラック又は剥離の発生がより一層抑えられる。上記分散剤は、揮発により除去される。

【0119】

上記接続材料の分散剤を除く成分100重量%中、上記金属原子含有粒子の含有量は好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上であり、好ましくは98重量%

50

以下、より好ましくは95重量%以下である。上記金属原子含有粒子の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、接続抵抗がより一層低くなる。

【0120】

上記接続材料が樹脂を含む場合に、上記接続材料の分散剤を除く成分100重量%中、上記樹脂の含有量は好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上であり、好ましくは20重量%以下、より好ましくは15重量%以下である。上記樹脂の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、冷熱サイクルでのクラック又は剥離の発生がより一層抑えられる。

【0121】

(接続構造体)

本発明に係る接続構造体は、第1の接続対象部材と、第2の接続対象部材と、第1,第2の接続対象部材を接続している接続部とを備える。本発明に係る接続構造体では、上記接続部が、上記接続材料により形成されている。上記接続部の材料が、上記接続材料である。

【0122】

図4は、本発明の第1の実施形態に係る粒子を用いた接続構造体を模式的に示す正面断面図である。

【0123】

図4に示す接続構造体51は、第1の接続対象部材52と、第2の接続対象部材53と、第1,第2の接続対象部材52,53を接続している接続部54とを備える。接続構造体51では、図1に示す粒子1が用いられている。

【0124】

接続部54は、1つの粒子1が、2つの第1,第2の接続対象部材52,53の双方に接していない。

【0125】

接続部54は、粒子1と、ギャップ制御粒子61と、金属接続部62とを含む。接続部54では、1つのギャップ制御粒子61が、2つの第1,第2の接続対象部材52,53の双方に接している。ギャップ制御粒子61は導電性粒子であってもよく、導電性を有さない粒子であってもよい。金属接続部62は、金属原子含有粒子を溶融させた後に固化させることにより形成されている。金属接続部62は、金属原子含有粒子の溶融固化物である。

【0126】

上記接続構造体の製造方法は特に限定されない。上記接続構造体の製造方法の一例としては、上記第1の接続対象部材と上記第2の接続対象部材との間に上記接続材料を配置し、積層体を得た後、該積層体を加熱及び加圧する方法等が挙げられる。

【0127】

上記接続対象部材としては、具体的には、半導体チップ、コンデンサ及びダイオード等の電子部品、並びにプリント基板、フレキシブルプリント基板、ガラスエポキシ基板及びガラス基板等の回路基板などの電子部品等が挙げられる。上記接続対象部材は電子部品であることが好ましい。

【0128】

上記第1の接続対象部材及び上記第2の接続対象部材の内の少なくとも一方は、半導体ウェハ又は半導体チップであることが好ましい。上記接続構造体は、半導体装置であることが好ましい。

【0129】

上記第1の接続対象部材は第1の電極を表面に有していてもよい。上記第2の接続対象部材は第2の電極を表面に有していてもよい。上記接続対象部材に設けられている電極としては、金電極、ニッケル電極、錫電極、アルミニウム電極、銅電極、銀電極、チタン電極、モリブデン電極及びタンゲステン電極等の金属電極が挙げられる。上記接続対象部材がフレキシブルプリント基板である場合には、上記電極は金電極、ニッケル電極、チタン

10

20

30

40

50

電極、錫電極又は銅電極であることが好ましい。上記接続対象部材がガラス基板である場合には、上記電極はアルミニウム電極、チタン電極、銅電極、モリブデン電極又はタンゲステン電極であることが好ましい。なお、上記電極がアルミニウム電極である場合には、アルミニウムのみで形成された電極であってもよく、金属酸化物層の表面にアルミニウム層が積層された電極であってもよい。上記金属酸化物層の材料としては、3価の金属元素がドーブされた酸化インジウム及び3価の金属元素がドーブされた酸化亜鉛等が挙げられる。上記3価の金属元素としては、Sn、Al及びGa等が挙げられる。

【0130】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。本発明は、以下の実施例のみに限定されない。

10

【0131】

(粒子(基材粒子)の材料)

1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン(東京化成工業社製)

ジメチルジメトキシシラン(信越化学工業社製「KBM-22」)

メチルビニルジメトキシシラン(東京化成工業社製)

メチルフェニルジメトキシシラン(東京化成工業社製)

メチルトリメトキシシラン(信越化学工業社製「KBM-13」)

イソプレン(和光純薬工業社製)

ジビニルベンゼン(新日鐵住金化学社製「DVB570」)

ポリテトラメチレングリコールジアクリレート(共栄社化学社製「ライトアクリレートPTMGA-250」)

20

1,4-ブタンジオールビニルエーテル(日本カーバイド工業社製「1,4-ブタンジオールビニルエーテル」)

ジイソブチレン(和光純薬工業社製)

フルオレンモノマー(大阪ガスケミカル社製「オグソールEA-0300」)

ジシクロペンタジエン(東京化成工業社製「DCPD」)

【0132】

(接続材料の粒子X以外の材料)

銀粒子(平均粒子径50nm、平均粒子径5 μ m)

酸化銀粒子(平均粒子径50nm、平均粒子径5 μ m)

銅粒子(平均粒子径50nm、平均粒子径5 μ m)

エポキシ樹脂(長瀬産業社製「EX-201」)

30

【0133】

(実施例1)

(1)シリコーンオリゴマーの作製

温浴槽内に設置した100mlのセパラブルフラスコに、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン1重量部(表の重量%となる量)と、0.5重量% p-トルエンスルホン酸水溶液20重量部とを入れた。40 $^{\circ}$ Cで1時間攪拌した後、炭酸水素ナトリウム0.05重量部を添加した。その後、ジメチルジメトキシシラン30重量部(表の重量%となる量)、メチルビニルジメトキシシラン30重量部(表の重量%となる量)を添加し、1時間攪拌を行った。その後、10重量%水酸化カリウム水溶液1.9重量部を添加して、85 $^{\circ}$ Cまで昇温してアスピレーターで減圧しながら、10時間攪拌し、反応を行った。反応終了後、常圧に戻し40 $^{\circ}$ Cまで冷却して、酢酸0.2重量部を添加し、12時間以上分液漏斗内で静置した。二層分離後の下層を取り出して、エバポレーターにて精製することでシリコーンオリゴマーを得た。

40

【0134】

(2)シリコーン粒子(有機ポリマーを含む)の作製

得られたシリコーンオリゴマー30重量部に、tert-ブチル-2-エチルペルオキシヘキサノアート(重合開始剤、日油社製「パーブチルO」)0.5重量部を溶解させた溶解液Aを用意した。また、イオン交換水150重量部に、ポリオキシエチレンアルキル

50

フェニルエーテル（乳化剤）0.8重量部とポリビニルアルコール（重合度：約2000、けん化度：86.5～89モル%、日本合成化学社製「ゴーゼノールGH-20」）の5重量%水溶液80重量部とを混合して、水溶液Bを用意した。

【0135】

温浴槽内に設置したセパラブルフラスコに、上記溶解液Aを入れた後、上記水溶液Bを添加した。その後、Shirasu Porous Glass（SPG）膜（細孔平均径（SPG孔径）5 μ m）を用いることで、乳化を行った。その後、85に昇温して、9時間重合を行った。重合後の粒子の全量を遠心分離により水洗浄した後、粒子をイオン交換水100重量部に再度分散させて、分散液Cを得た。次に、分散液Cにコロイダルシリカ（日産化学工業社製「MP-2040」）0.7重量部を添加した後に凍結乾燥させることで、基材粒子を得た。得られた基材粒子を分級操作することで、粒子Xを得た。

10

【0136】

（3）接続材料の調製

平均粒子径50nmである銀粒子を20重量部と、平均粒子径5 μ mである銀粒子を20重量部（表の重合%となる量）と、上記粒子Xを1重量部（表の重合%となる量）と、溶媒であるトルエン40重量部とを配合し、混合して、接続材料を得た。

【0137】

（4）接続構造体の作製

第1の接続対象部材として、パワー半導体素子を用意した。第2の接続対象部材として、窒化アルミニウム基板を用意した。

20

【0138】

第2の接続対象部材上に、接続材料を、約30 μ mの厚みとなるように塗布し、接続材料層を形成した。その後、接続材料層上に、上記第1の接続対象部材を積層して、積層体を得た。得られた積層体を3MPaの圧力をかけて300で10分加熱することにより、接続材料に含まれている上記金属原子含有粒子を焼結させて、焼結物と粒子Xとを含む接続部を形成し、該焼結物により上記第1、第2の接続対象部材を接合して、接続構造体を得た。

【0139】

（実施例2～7、実施例15～18、参考例19、実施例20、21及び比較例1～2）

30

シリコンオリゴマーの作製に用いたシリコンモノマーを表1、2に示すように変更したこと、SPG孔径を下記の表1、2に示すように変更したこと、並びに粒子及び接続材料の構成を表1、2に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、粒子X、接続材料及び接続構造体を作製した。

【0140】

なお、実施例20、21では、表2に示す導電部を有する粒子を作製した。

【0141】

（実施例8）

シリコン粒子作製時にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの添加量を0.5重量部に変更し、ポリビニルアルコールの5重量%水溶液の添加量を60重量部に変更したこと以外は実施例2と同様にして、粒子X、接続材料及び接続構造体を作製した。

40

【0142】

（実施例9）

シリコン粒子作製時にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの添加量を0.5重量部に変更し、ポリビニルアルコールの5重量%水溶液の添加量を45重量部に変更したこと以外は実施例2と同様にして、粒子X、接続材料及び接続構造体を作製した。

【0143】

（実施例24）

実施例1の分散液Cを用意した。

【0144】

50

分散液 C 中の粒子 100 重量部に対してメチルトリメトキシシラン（信越化学工業社製「KBM-13」）1 重量部と、添加後のアンモニアの濃度が 1 重量%となる量でアンモニア水溶液とを添加し、室温で 24 時間攪拌させ、その後水洗浄して、基材粒子を得た。得られた基材粒子を分級操作することで、粒子 X を得た。

【0145】

得られた粒子 X を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、接続材料及び接続構造体を作製した。

【0146】

（実施例 10）

イソプレン粒子の作製：

モノマーとしてイソプレン 90 重量部、DVB570 を 10 重量部、及び重合開始剤として過酸化ベンゾイル（日油社製「ナイパーBW」）1 重量部を溶解させた溶解液 A を用意した。

【0147】

また、イオン交換水 800 重量部に、ポリビニルアルコール（重合度：約 2000、けん化度：86.5 ~ 89 モル%、日本合成化学社製「ゴーセノールGL-03」）の 5 重量%水溶液 200 重量部を混合して、水溶液 B を用意した。

【0148】

温浴槽内に設置したセパラブルフラスコに、上記溶解液 A を入れた後、上記水溶液 B を添加した。その後、Shirasu Porous Glass (SPG) 膜（細孔平均径約 3 μm）を用いることで、乳化を行った。その後、90 に昇温して、10 時間重合を行った。重合後の粒子の全量を遠心分離により水及びアセトンで洗浄した後、得られた基材粒子を分級操作することで、粒子 X を得た。

【0149】

得られた粒子 X を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、接続材料及び接続構造体を作製した。

【0150】

（実施例 11 ~ 14）

粒子の組成（溶解液 A の組成）を表 1, 2 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、粒子 X、接続材料及び接続構造体を作製した。

【0151】

（実施例 22）

フルオレン粒子の作製：

フルオレンモノマー（大阪ガスケミカル社製「オグソールEA-0300」）100 重量部と、重合開始剤である tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノアート（日油社製「パーブチルO」）1 重量部とを溶解させた溶解液 A を用意した。実施例 10 の溶解液 A を、得られた溶解液 A に変更したこと、SPG 孔径を下記の表 2 に示すように変更したこと以外は実施例 10 と同様にして、粒子 X、接続材料及び接続構造体を作製した。

【0152】

（実施例 23）

ROMP（開環メタセシス重合）粒子の作製：

ルウテニウムピニリデン錯体化合物（式（2）で表される化合物）の合成

ジクロロシメンルテニウム（東京化成工業社製「Ru(p-cymene)Cl₂」）5.57 g (9.1 mmol) と、トリシクロヘキシルホスフィン（東京化成工業社製「PCy₃」）18.2 mmol と、t-ブチルアセチレン 9.1 mmol と、トルエン 150 ml とを、300 ml のフラスコ中に入れ、窒素気流下、80 で 7 時間反応させた。反応終了後、トルエンを減圧により除去し、テトラヒドロフラン/エタノールにて再結晶を行うことにより、下記式（2）で表される化合物を得た。

【0153】

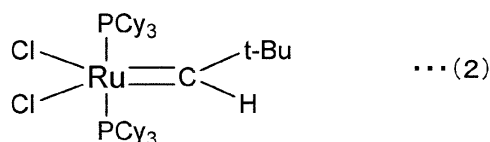
10

20

30

40

【化2】



【0154】

上記式(2)中、Cyはシクロヘキシル基を表す。

【0155】

メタセシス重合反応：

式(2)で表される化合物304mg(ジシクロペンタジエン(東京化成工業社製「DCPD」)の1/10000モル当量)をトルエン30mLに溶解させた溶液を用意した。この溶液と、アリルアセテート25gを加えた触媒溶液と、凝固点降下のためのトルエン10mLとを、ジシクロペンタジエン(東京化成工業社製「DCPD」)500gに加えて混合し、得られた混合液を、蒸留水1.5kgが入った5Lのセパラブルフラスコに入れた。

【0156】

メカニカルスターラーを用いて、1000rpmで攪拌し、30分で反応を開始した。反応開始から3時間後に、重合体を得られていることを確認し、エチルビニルエーテルを加えて反応を停止し、析出している固体をろ別し、メタノール750mLで2回洗浄し、真空乾燥させることにより、粒子Xを得た。

【0157】

得られた粒子Xを用いたこと以外は実施例1と同様にして、接続材料及び接続構造体を作製した。

【0158】

(実施例25)

実施例1の粒子Xを用意した。

【0159】

ポリビニルピロリドン5重量%を含む溶液100重量部に、粒子Xを10重量部添加し、超音波分散器により分散させて、懸濁液Aを得た。

【0160】

次に、金属銀微粒子(乾庄貴金属化工社製、平均粒子径50nm)1重量部を3分間かけて懸濁液Aに添加し、金属銀微粒子が付着された粒子を含む懸濁液Bを得た。その後、懸濁液Bをろ過することにより粒子を取り出し、水洗し、乾燥することにより、表面に金属銀微粒子が配置された粒子(実施例25の粒子Xとする)を得た。

【0161】

得られた粒子Xを用いたこと以外は実施例1と同様にして、接続材料及び接続構造体を作製した。

【0162】

(実施例26)

実施例1の粒子Xを用意した。

【0163】

銀ナノコロイド溶液5重量%を含む水溶液100重量部に、粒子Xを10重量部添加し、超音波分散器により分散させた後、ジメチルアミンボラン1重量%溶液100重量部をゆっくりと添加し、粒子の表面に吸着した銀ナノコロイドを還元析出させた。その後、ろ過することにより粒子を取り出し、水洗し、乾燥することにより、表面に金属銀微粒子が配置された粒子(実施例26の粒子Xとする)を得た。

【0164】

得られた粒子Xを用いたこと以外は実施例1と同様にして、接続材料及び接続構造体

10

20

30

40

50

作製した。

【0165】

(比較例3)

シリコン粒子作製時にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの添加量を0.3重量部に変更し、ポリビニルアルコールの5重量%水溶液の添加量を30重量部に変更したこと以外は実施例2と同様にして、粒子X、接続材料及び接続構造体を作製した。

【0166】

(評価)

(1) 10%K値

フィッシャー社製「フィッシャースコープH-100」を用いて、粒子の10%K値を測定した。導電性粒子に関しては、導電部を有する粒子の10%K値を測定した。

10

【0167】

(2) 平均粒子径

粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、観察された画像における任意に選択した50個の各粒子の最大径を算術平均することにより、粒子の平均粒子径を求めた。導電性粒子に関しては、導電部を有する粒子の平均粒子径を測定した。

【0168】

(3) 導電部の厚み

導電部を有する粒子に関しては、任意の50個の粒子の断面を観察することにより、粒子の導電部の厚みを求めた。

20

【0169】

(4) CV値

粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、観察された画像における任意に選択した50個の各粒子の粒子径の標準偏差を求め、上述した式により粒子の粒子径のCV値を求めた。導電性粒子に関しては、導電部を有する粒子の粒子径のCV値を測定した。

【0170】

(5) 熱分解温度

日立ハイテック社製示差熱重量同時測定装置「TG-DTA6300」を用い、大気雰囲気下中にて、粒子10mgを30～800(昇温速度5/min)で加熱した際、粒子の重量が5%低下した温度を熱分解温度とした。

30

【0171】

(6) 凝集状態

光学顕微鏡(Nikon ECLIPSE社製「ME600」)を用いて、粒子の凝集状態を評価した。粒子の凝集状態を以下の基準で判定した。

【0172】

[粒子の凝集状態の判定基準]

A: 粒子100万個あたり、凝集している粒子の数が100個以下

B: 粒子100万個あたり、凝集している粒子の数が100個を超える

【0173】

(7) 接続強度

4mm×4mmのシリコンチップ及び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での接続強度(シェア強度)を測定した。

40

【0174】

[接続強度の判定基準]

: シェア強度が150N/cm²以上

: シェア強度が100N/cm²以上、150N/cm²未満

x: シェア強度が100N/cm²未満

50

【 0 1 7 5 】

(8) 冷熱サイクル特性 (接続信頼性)

得られた接続構造体を - 6 5 から 1 5 0 に加熱し、 - 6 5 に冷却する過程を 1 サイクルとする冷熱サイクル試験を 1 0 0 0 サイクル実施した。超音波探傷装置 (S A T) により、クラック及び剥離の発生の有無を観察した。クラック又は剥離の発生から冷熱サイクル特性を以下の基準で判定した。

【 0 1 7 6 】

[冷熱サイクル特性の判定基準]

- : クラック及び剥離ありの数が 5 サンプル中 0 個
- △ : クラック及び剥離ありの数が 5 サンプル中 1 ~ 2 個
- × : クラック及び剥離ありの数が 5 サンプル中 3 ~ 5 個

【 0 1 7 7 】

組成及び結果を表 1 ~ 3 に示す。

【 0 1 7 8 】

【 冊 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
粒子X 粒子又は 基材粒子 の組成 (重量%)	1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6				
	ジメチルジメチシラン	49.2	32.8	16.4	16.4	32.8	32.8	32.8	32.8				
	メチルビニルジメチシラン	49.2	49.2	49.2	65.6	49.2	49.2	49.2	49.2				
	メチルフェニルジメチシラン		16.4	32.8		16.4	16.4	16.4	16.4				
	メチルトリメチシラン				16.4								
	イソブレン										90		
	ジビニルベンゼン									10	100	70	10
	ポリテトラメチレングリコールジアクリレート											30	
	1, 4-ブタンジオールビニルエーテル												90
	ジイソブチレン												
フルオレンモノマー													
ジシクロペンタジエン													
SPG孔径(μm)	5	5	5	5	10	15	1	5	5	3	3	3	
材料	10%k値(N/mm ²)	88	821	1570	2884	817	806	895	837	1280	2481	1472	554
	平均粒子径(μm)	5	5	5	5	10	15	1	5	5	5	5	5
	導電部の厚み(nm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CV値(%)	11	13	10	11	14	14	13	30	45	11	12	11
	熱分解温度(°C)	321	340	346	350	355	355	357	342	342	270	290	260
	凝集状態	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	粒子X	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	銀粒子	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6
	酸化銀粒子												
	銅粒子												
接続材料	分散剤を除く組成(重量%)												
	エポキシ樹脂												
	接続部の厚み(μm)	33.5	35.1	29.4	30.8	29.8	30.1	30.4	32.1	33.5	30.4	31.3	29.9
接合構造体	評価	〇〇	〇〇	〇〇	〇	〇〇	〇〇	〇〇	〇〇	〇〇	〇〇	〇〇	〇〇
	冷却サイクル特性	〇〇	〇〇	〇	〇	〇〇	〇〇	〇〇	〇	〇	〇〇	〇〇	〇〇

【 0 1 7 9 】

10

20

30

40

【表 3】

			実施例 24	実施例 25	実施例 26	
粒子X	粒子 又は 基材粒子	粒子 又は 基材粒子 の組成 (重量%) ※被覆部を 除く組成	1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン	1.6	1.6	1.6
			ジメチルジメトキシシラン	49.2	49.2	49.2
			メチルビニルジメトキシシラン	49.2	49.2	49.2
			メチルフェニルジメトキシシラン			
			メチルトリメトキシシラン			
			イソブレン			
			ジビニルベンゼン			
			ポリテトラメチレングリコールジアクリレート			
			1, 4-ブタンジオールビニルエーテル			
			ジイソブチレン			
	フルオレンモノマー					
	ジシクロペンタジエン					
	SPG孔径(μm)			5	5	5
導電部	材料					
評価	10%K値(N/mm ²)		90	88	88	
	平均粒子径(μm)		5	5	5	
	導電部の厚み(nm)		—	—	—	
	CV値(%)		11	11	11	
	熱分解温度(°C)		325	321	321	
	凝集状態		A	A	A	
接続材料	分散剤を除く 組成 (重量%)	粒子X	2.4	2.4	2.4	
		銀粒子	97.6	97.6	97.6	
		酸化銀粒子				
		銅粒子				
エポキシ樹脂						
接合構造体	接続部の厚み(μm)		33.6	33.5	33.5	
	評価	接続強度	〇〇	〇〇	〇〇	
		冷熱サイクル特性	〇〇	〇〇	〇〇	

10

20

【符号の説明】

【 0 1 8 1 】

1 ... 粒子

1 1 ... 粒子(導電性粒子)

1 2 ... 基材粒子

1 3 ... 導電部

2 1 ... 粒子(導電性粒子)

2 2 ... 導電部

2 2 A ... 第1の導電部

2 2 B ... 第2の導電部

5 1 ... 接続構造体

5 2 ... 第1の接続対象部材

5 3 ... 第2の接続対象部材

5 4 ... 接続部

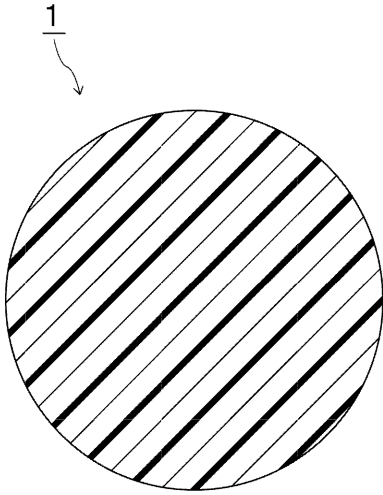
6 1 ... ギャップ制御粒子

6 2 ... 金属接続部

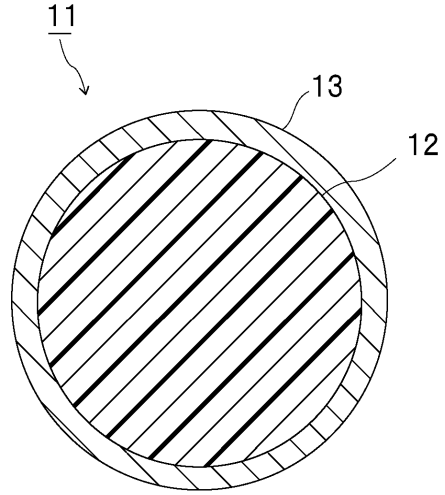
30

40

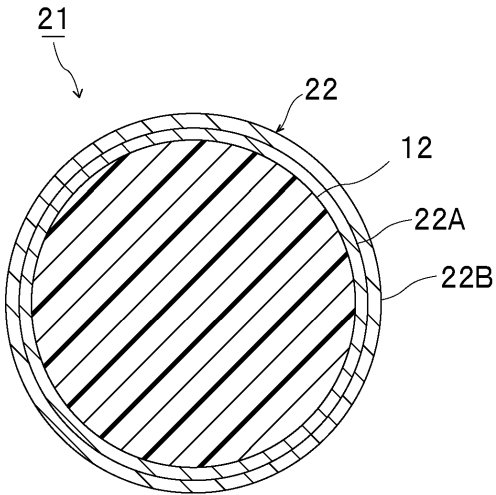
【図1】



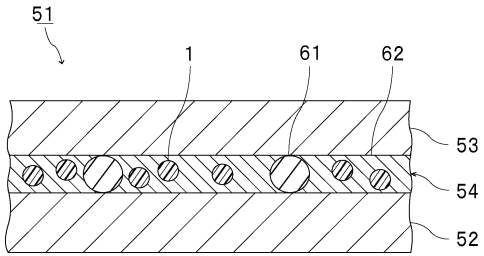
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 B	1/22	(2006.01)	H 0 1 B	1/00	L
H 0 1 B	5/00	(2006.01)	H 0 1 B	1/22	D
H 0 1 R	11/01	(2006.01)	H 0 1 B	5/00	C
			H 0 1 B	5/00	L
			H 0 1 R	11/01	5 0 1 E

(31)優先権主張番号 特願2016-148551(P2016-148551)

(32)優先日 平成28年7月28日(2016.7.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2016-148552(P2016-148552)

(32)優先日 平成28年7月28日(2016.7.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(72)発明者 山田 恭幸

滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 上田 沙織

滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 笹平 昌男

滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 国際公開第2009/119788(WO, A1)

特開2012-209097(JP, A)

特開2014-081928(JP, A)

特開2012-064559(JP, A)

特開2012-248531(JP, A)

特開2015-176823(JP, A)

特開2015-176824(JP, A)

特開2014-116112(JP, A)

特開2014-123456(JP, A)

特開2014-127464(JP, A)

国際公開第2010/013668(WO, A1)

韓国登録特許第10-0667376(KR, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 J

H 0 1 B

C A p l u s (S T N)