

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-125596

(P2014-125596A)

(43) 公開日 平成26年7月7日(2014.7.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09J 163/00</b> (2006.01)	C09J 163/00	4J040
<b>H01B 1/22</b> (2006.01)	H01B 1/22	5G301
<b>C09J 11/04</b> (2006.01)	C09J 11/04	
<b>C09J 11/06</b> (2006.01)	C09J 11/06	
<b>H01B 1/00</b> (2006.01)	H01B 1/00	E

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-284866 (P2012-284866)  
 (22) 出願日 平成24年12月27日 (2012.12.27)

特許法第30条第2項適用申請有り

(71) 出願人 399030060  
 学校法人 関西大学  
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号

(71) 出願人 509352945  
 田中貴金属工業株式会社  
 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号

(74) 代理人 100108143  
 弁理士 嶋崎 英一郎

(72) 発明者 越智 光一  
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学  
 校法人関西大学化学  
 生命工学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性導電性接着剤組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ダイボンド材として用いられ、高い熱伝導性と安定した導電性を有する熱伝導性導電性接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 導電性フィラー、(B) エポキシ樹脂、(C) 硬化剤を含む熱伝導性導電性接着剤組成物であって、(A) 導電性フィラーは、サブミクロンの銀微粉であり、かつ、該銀微粉の配合量は、前記熱伝導性導電性接着剤組成物の全体量に対して75~94質量%であり、(B) エポキシ樹脂の配合量は、前記熱伝導性導電性接着剤組成物の全体量に対して5~20質量%であり、(C) 硬化剤は、特定の一般構造式で表される化合物であり、かつ、配合量は、(B) エポキシ樹脂のエポキシ基1mol当量に対して活性水素当量として0.4~2.4mol当量であり、熱硬化時の(A) 導電性フィラーの焼

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- (A) 導電性フィラー  
 (B) エポキシ樹脂  
 (C) 硬化剤

を含む熱伝導性導電性接着剤組成物であって、

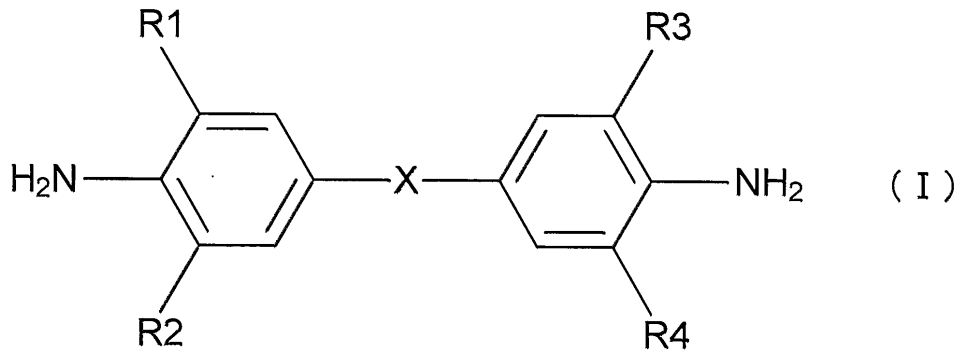
(A) 導電性フィラーは、サブミクロンの銀微粉であり、かつ、該銀微粉の配合量は、前記熱伝導性導電性接着剤組成物の全体量に対して75～94質量%であり、

(B) エポキシ樹脂の配合量は、前記熱伝導性導電性接着剤組成物の全体量に対して5～20質量%であり、

(C) 硬化剤は、下記の一般式(I)、(II)又は(III)で表される化合物であり、かつ、該化合物の配合量は、(B)エポキシ樹脂のエポキシ基1mol当量に対して活性水素当量として0.4～2.4mol当量であり、

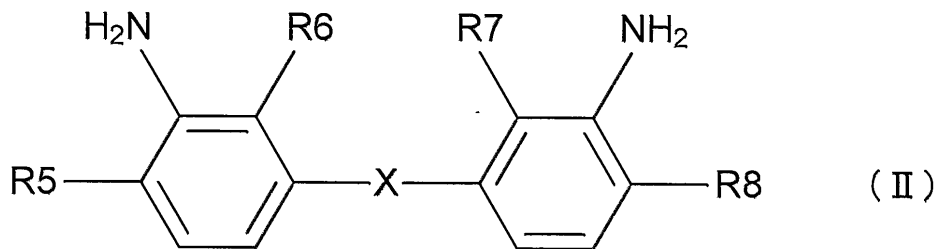
熱硬化時の(A)導電性フィラーの焼結開始前に、前記熱伝導性導電性接着剤組成物が未硬化又は半硬化の状態であることを特徴とする熱伝導性導電性接着剤組成物。

## 【化 1】



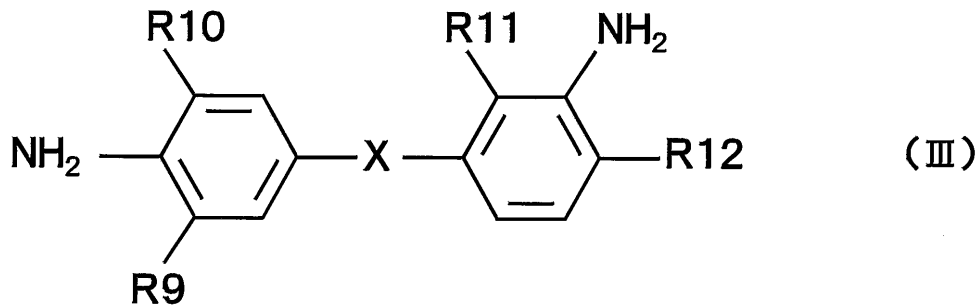
(式中、Xは $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、又は $-O-$ を表し、R1～R4は各々独立して、水素原子又は低級アルキル基を表す。)

## 【化 2】



(式中、Xは $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、又は $-O-$ を表し、R5～R8は各々独立して、水素原子又は低級アルキル基を表す。)

【化 3】



10

(式中、Xは $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、又は $-O-$ を表し、R9～R12は各々独立して、水素原子又は低級アルキル基を表す。)

【請求項 2】

熱硬化時の(A)導電性フィラーの焼結開始後に、該導電性フィラーの平均粒子径成長率が30%に達した時の熱伝導性導電性接着剤組成物の硬化率が50%以下である請求項1に記載の熱伝導性導電性接着剤組成物。

【請求項 3】

(A)導電性フィラーに用いるサブミクロンの銀微粉の平均粒子径が300～900nmである請求項1又は2に記載の熱伝導性導電性接着剤組成物。

20

【請求項 4】

(A)導電性フィラーに用いるサブミクロンの銀微粉は、その表面がコーティング剤で被覆されており、該コーティング剤にはカルボン酸が含まれる請求項1～3のいずれか1項に記載の熱伝導性導電性接着剤組成物。

【請求項 5】

(A)導電性フィラーに用いるサブミクロンの銀微粉は、その表面がコーティング剤で被覆されており、該コーティング剤には高級脂肪酸が含まれる請求項1～3のいずれか1項に記載の熱伝導性導電性接着剤組成物。

【請求項 6】

(C)硬化剤は、一般式(I)、(II)又は(III)で表される化合物であり、かつ式中、Xは $-SO_2-$ である請求項1～5のいずれか1項に記載の熱伝導性導電性接着剤組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導性導電性接着剤組成物に関し、詳しくは、半導体素子をリードフレームや基板等に接着させる接合材料(ダイボンド材)として用いられ、放熱性に優れた熱伝導性導電性接着剤組成物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、小型化・高機能化された電子部品、例えば、パワーデバイスや発光ダイオード(LED)に対する需要が急速に拡大している。パワーデバイスは電力損失を抑え、電力変換を高効率に変換できる半導体素子として、電気自動車、ハイブリッド自動車、急速充電器等の分野で普及が進んでおり、また、太陽光発電システム、メガソーラーシステム等の新エネルギー分野においても需要の高まりが期待されている。

【0003】

50

一方、白熱電球に比べて長寿命、小型、低消費電力であるという利点を有するLED素子は、照明、携帯電話、液晶パネル、自動車、信号機、街灯、画像表示装置等の様々な分野で普及が急速に進んでいる。

#### 【0004】

上記のような電子部品の小型化・高機能化が進展する中、半導体素子の発熱量は増大傾向にある。ところが、電子部品は、高温環境に長時間さらされると、本来の機能を発揮することができなくなり、また、寿命が低下することになる。そのため、通常、ダイボンディング用の接合材料（ダイボンド材）には、半導体素子から発生する熱を効率的に拡散させるために、高放熱性の接合材料が使用されている。用途にもよるが、通常、接合材料は、半導体素子から発生した熱を基板、筐体へ効率よく逃がす機能を有することが必要であり、高い放熱性が求められる。

10

#### 【0005】

このように、電子部品に用いられる接合材料には、高い放熱性が求められることから、従来、鉛を多く含んだ高温鉛はんだや、金を多く含んだ金錫はんだが広く用いられてきた。しかし、高温鉛はんだは、人体に有害とされる鉛を含むという問題がある。そのため、最近では、鉛フリー化の技術開発が活発化しており、鉛フリーはんだへの切替えに関する研究が盛んに進められている。一方、金錫はんだは高価な金を含むため、コストの面で問題がある。

#### 【0006】

このような状況を受け、近年、高温鉛はんだや金錫はんだに替わる有力な代替材料として、等方性導電性接着剤（以下、単に「導電性接着剤」と表記する。）が注目されている。導電性接着剤は、導電性等の機能をもつ金属粒子（例えば、銀、ニッケル、銅、アルミニウム、金）と接着機能をもつ有機接着剤（例えば、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂）の複合体であり、多様な金属粒子及び有機接着剤が用いられている。導電性接着剤は、室温で液体であるため使い勝手がよく、鉛フリーで低価格であることから、高温鉛はんだや金錫はんだの有力な代替材料であり、市場の大幅な拡大が予測されている。

20

#### 【0007】

上述したように、はんだの代替材料としての導電性接着剤には、導電性と並んで高い放熱性が求められる。導電性接着剤の原料である有機接着剤は、基本的に金属に比べて熱伝導率が低いため、熱伝導性のフィラーを配合することで放熱性の機能を付与している。導電性接着剤の熱抵抗をいかにして小さくして、発生する熱を有効に逃がすかが、導電性接着剤の技術開発の焦点となっている。

30

#### 【0008】

従来、熱伝導性を向上させた導電性接着剤については、例えば、特許文献1において、組成物中の固形成分として、少なくとも、平均繊維径0.1~30 $\mu$ m、アスペクト比2~100、平均繊維長0.2~200 $\mu$ m、真密度2.0~2.5g/ccのピッチ系黒鉛化炭素繊維フィラー5~80重量%と、平均粒径0.001~30 $\mu$ mの金属微粒子フィラー15~90重量%と、バインダ樹脂5~50重量%を含んでなる高熱伝導性導電性組成物が提案されている。

40

#### 【0009】

また、特許文献2では、基材樹脂としてエポキシ樹脂を、硬化剤としてフェノール系硬化剤を、可撓性付与剤としてウレタン変性エポキシ樹脂、さらに、熱伝導性充填剤として、金、銀、銅、鉄、アルミニウム、窒化アルミ、アルミナ、結晶性シリカ等の粉末を含む導電性組成物が提案されている。

#### 【0010】

また、特許文献3においては、樹脂成分、高熱伝導性繊維状フィラー、及び、銀、金、白金、窒化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、及び、カーボンブラックからなる群より選択される少なくとも1種からなる高熱伝導性球状フィラーを含有する接着剤であって、前記樹脂成分100体積部に対し、前記高熱伝導性繊維状フィラーを0.1~

50

20体積部、前記高熱伝導性球状フィラーを10~200体積部含有する接着剤が報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2008-186590号公報

【特許文献2】特開平6-322350号公報

【特許文献3】特開2009-84510号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0012】

以上述べたように、電子部品の小型化・高機能化が進展する中で、適切な放熱対策を講じることは必要な課題であり、放熱性と導電性を両立させた導電性接着剤の開発が待たれている。

そこで、本発明は、ダイボンド材として用いられ、高い熱伝導性と安定した導電性を有する熱伝導性導電性接着剤組成物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】

【0013】

本発明者は、上記目的を達成するために検討したところ、導電性接着剤組成物を構成する成分のうち、特に硬化剤に着目し、特定の硬化剤を用いることによって、高い熱伝導性を実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

すなわち、本発明は、

(A) 導電性フィラー

(B) エポキシ樹脂

(C) 硬化剤

を含む熱伝導性導電性接着剤組成物であって、

(A) 導電性フィラーは、サブミクロンの銀微粉であり、かつ、該銀微粉の配合量は、前記熱伝導性導電性接着剤組成物の全体量に対して75~94質量%であり、

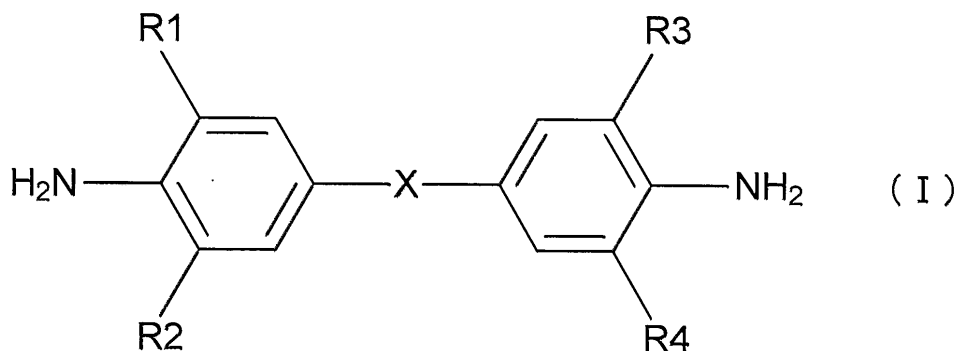
(B) エポキシ樹脂の配合量は、前記熱伝導性導電性接着剤組成物の全体量に対して5~20質量%であり、

30

(C) 硬化剤は、下記の一般式(I)、(II)又は(III)で表される化合物であり、かつ、該化合物の配合量は、(B)エポキシ樹脂のエポキシ基1mol当量に対して活性水素当量として0.4~2.4mol当量であり、

熱硬化時の(A)導電性フィラーの焼結開始前に、前記熱伝導性導電性接着剤組成物が未硬化又は半硬化の状態であることを特徴とする熱伝導性導電性接着剤組成物である。

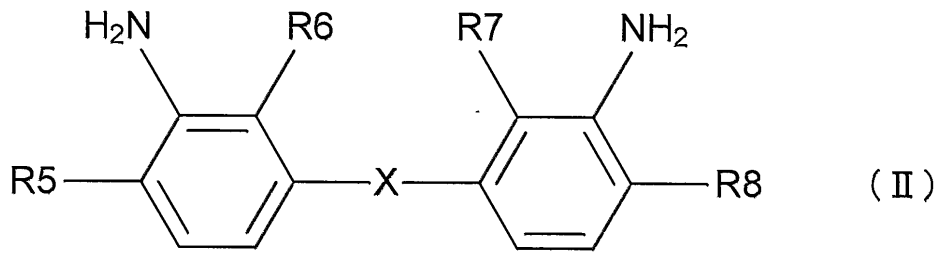
【化1】



40

(式中、Xは-SO<sub>2</sub>-、CH<sub>2</sub>、又は-O-を表し、R1~R4は各々独立して、水素原子又は低級アルキル基を表す。)

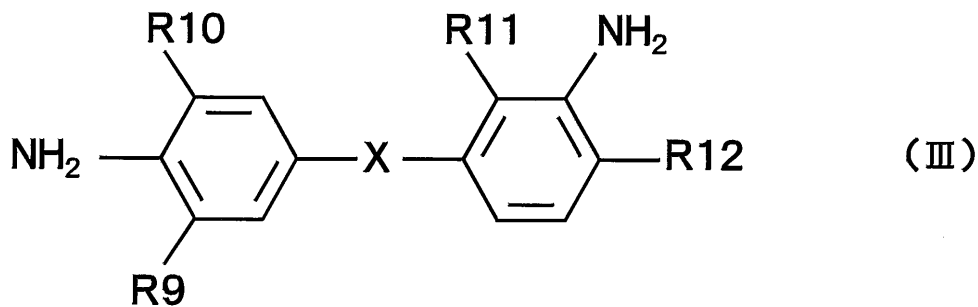
## 【化 2】



10

(式中、Xは $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、又は $-O-$ を表し、R5～R8は各々独立して、水素原子又は低級アルキル基を表す。)

## 【化 3】



20

(式中、Xは $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、又は $-O-$ を表し、R9～R12は各々独立して、水素原子又は低級アルキル基を表す。)

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明によれば、高い放熱性と安定した導電性を有する熱伝導性導電性接着剤組成物が低価格で提供される。

30

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

本発明の熱伝導性導電性接着剤組成物(以下、単に「接着剤組成物」と表記する。)は、前述した(A)導電性フィラー、(B)エポキシ樹脂、及び(C)硬化剤を必須成分として含むものである。本発明の接着剤組成物が、高い放熱性を発現する理由は必ずしも明確ではないが、該接着剤組成物は硬化速度が遅延化されているために、バインダー樹脂であるエポキシ樹脂中への導電性フィラーの分散度が通常よりも上昇し、その結果、導電性フィラーのネッキングが促進され、加熱硬化中に、分散した導電性フィラー同士が融着して、熱を輸送する導電性フィラーのネットワークが十分に形成されたと推察される。

以下、(A)導電性フィラー、(B)エポキシ樹脂、(C)硬化剤の各成分について詳細に説明する。

40

## 【0016】

(A)導電性フィラーには、サブミクロン(すなわち、 $1\mu m$ 未満)の銀微粉が使用される。該銀微粉の平均粒子径は、 $300\sim 900nm$ であることが好ましく、さらには、 $400\sim 800nm$ であることがより好ましい。平均粒子径が、 $300nm$ 未満であると、銀微粉の凝集力が強くなり、分散性が顕著に低下して、接着剤組成物の作製後に銀微粉がすぐに凝集する場合や熱硬化時に過度に結晶が焼結してしまい十分な導電性、熱伝導性が得られなくなるおそれがある。一方、 $900nm$ を超えるとエポキシ樹脂中での銀微粉の個数が少なくなるばかりか、焼結による適度な結晶成長が得られないため十分な導電性、熱伝導性が得られなくなるおそれがある。

50

## 【0017】

本発明において、(A)導電性フィラーである銀微粉の平均粒子径は、以下の方法で求められる。すなわち、接着剤組成物の一部を抽出し、それを電界放射型走査型電子顕微鏡(JMS-6700F, 日本電子データム社製)により撮影し、得られた投影写真を用いて、撮影された接着剤組成物の中から無作為に100個の銀粒子を抽出し、それらの投影面積円相当径(外径)を計測して、それらの平均値を銀微粉の平均粒子径とする。

## 【0018】

前記銀微粉の形状は特に限定されず、球状、フレーク状、箔状、樹枝状等が挙げられるが、一般的にはフレーク状又は球状が選択される。また、銀微粉には、純銀粉のほか、銀で表面被覆された金属粒子、又はこれらの混合物を用いることができる。銀微粉は、市販品を入手することができ、あるいは、公知の方法を用いて作製することができる。銀微粉を作製する方法は特に制限されず、機械的粉砕法、還元法、電解法、気相法等任意である。

10

## 【0019】

(A)導電性フィラーに用いるサブミクロンの銀微粉は、その表面がコーティング剤で被覆されており、該コーティング剤はカルボン酸を含むものであることが好ましい。カルボン酸を含むコーティング剤を用いることによって、接着剤組成物の放熱性をより一層向上させることができる。その理由としては、本発明で使用する(C)硬化剤は、前記銀微粉の表面から、前記コーティング剤を脱離させる作用があり、本発明の接着剤組成物の硬化速度の遅延性と相まって、導電性フィラー同士の融着をより一層促進するためであることが考えられる。

20

## 【0020】

前記コーティング剤に含まれるカルボン酸は特に限定されず、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、オキシカルボン酸等が挙げられる。

## 【0021】

前記モノカルボン酸として、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプリル酸、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸等の炭素数1~24の脂肪族モノカルボン酸が挙げられる。また、オレイン酸、リノール酸、 $\alpha$ -リノレン酸、 $\beta$ -リノレン酸、ジホモ $\alpha$ - $\beta$ -リノレン酸、エライジン酸、アラキドン酸、エルカ酸、ネルボン酸、ステアリドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸等の炭素数4~24の不飽和脂肪族カルボン酸を用いてもよい。さらには、安息香酸、ナフトエ酸等の炭素数7~12の芳香族モノカルボン酸等を用いることもできる。

30

## 【0022】

前記ポリ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、アゼライン酸、セバシン酸等の炭素数2~10の脂肪族ポリカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ソルビン酸、テトラヒドロフタル酸等の炭素数4~14の脂肪族不飽和ポリカルボン酸；フタル酸、トリメリット酸等の芳香族ポリカルボン酸等が挙げられる。

## 【0023】

前記オキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、乳酸、オキシ酪酸、グリセリン酸等の脂肪族ヒドロキシモノカルボン酸；サリチル酸、オキシ安息香酸、没食子酸等の芳香族ヒドロキシモノカルボン酸；酒石酸、クエン酸、リンゴ酸等のヒドロキシポリカルボン酸等が挙げられる。

40

## 【0024】

前記銀微粉の表面を処理するためのコーティング剤には、銀微粉の凝集を低減させるため、炭素数が10以上の高級脂肪酸又はその誘導体を含めることができる。このような高級脂肪酸としては、ラウリル酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リグノセリン酸が例示される。高級脂肪酸の誘導体として、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミドが例示される。

50

## 【0025】

前記コーティング剤に含まれるカルボン酸は前記カルボン酸の2種以上の混合物であってもよい。また、前述したカルボン酸のうち、炭素数12~24の飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸である高級脂肪酸が好ましい。

## 【0026】

前記銀微粉の表面をコーティング剤で被覆するには、両者をミキサー中で攪拌、混練する方法、該銀微粉にカルボン酸の溶液を含浸して溶剤を揮発させる方法等の公知の方法を利用して行えばよい。

## 【0027】

(A)導電性フィラーに用いる銀微粉の配合量は、本発明の接着剤組成物の全体量に対して75~94質量%の範囲とする。この配合量が75質量%未満であると、安定した導電性、熱伝導性が得られなくなるおそれがあり、94質量%を超えると低粘度や十分な接着強度を維持することが困難となるおそれがある。

10

## 【0028】

本発明の接着剤組成物においては、本発明の効果を損なわない限りにおいて、他の導電性フィラーを併用することができる。そのような導電性フィラーとしては、導電性を有するものであれば特に限定はされないが、金属やカーボンナノチューブ等が好ましい。金属としては、一般的な導体として扱われる金属の粉末は全て利用することができる。例えば、ニッケル、銅、銀、金、アルミニウム、クロム、白金、パラジウム、タングステン、モリブデン等の単体、これら2種以上の金属からなる合金、これら金属のコーティング品、あるいはこれら金属の化合物で良好な導電性を有するもの等が挙げられる。

20

## 【0029】

(B)エポキシ樹脂は、1分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物であり、液状エポキシ樹脂が用いられる。1種類だけ使用しても2種類以上を併用してもよい。このような液状エポキシ樹脂の具体例としては、エピクロルヒドリンとビスフェノール類等の多価フェノール類や多価アルコールとの縮合によって得られるもので、例えば、ビスフェノールA型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、ビスフェノールAF型、ピフェニル型、ナフタレン型、フルオレン型、ノボラック型、フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン型、テトラフェニロールエタン型等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を例示することができる。その他、エピクロルヒドリンとフタル酸誘導体や脂肪酸等のカルボン酸との縮合によって得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンとアミン類、シアヌル酸類、ヒダントイン類との反応によって得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、さらには様々な方法で変性したエポキシ樹脂を挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に、ビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましく用いられ、中でもビスフェノールA型、ビスフェノールF型のエポキシ樹脂が好ましく用いられる。

30

## 【0030】

(B)エポキシ樹脂の配合量は、本発明の接着剤組成物の全体量に対して5~20質量%とする。この配合量が5質量%未満であると、接着力が弱くなり、接続信頼性が低下するおそれがあり、20質量%を超えると、導電性フィラーの焼結によるネットワーク形成が困難となり安定した導電性、熱伝導性が得られなくなるおそれがある。

40

## 【0031】

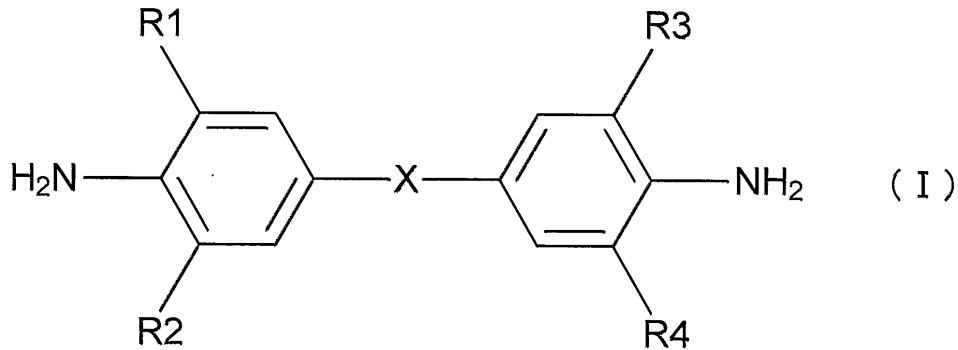
(C)硬化剤には、下記の一般式(I)、(II)又は(III)で表される化合物を用いる。1種類だけ使用しても2種類以上を併用してもよい。一般式(I)、(II)又は(III)で表される化合物群の中から化合物を適宜選択することにより、接着剤組成物の硬化率を任意に調節することが可能となる。本発明で低級アルキル基とは、炭素数1~6の直鎖、分枝又は環状のアルキル基が挙げられ、炭素数1~3の直鎖又は分枝のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基が特に好ましい。前記化合物のうち、特に一般式(I)、(II)又は(III)で表される化合物群の中から式中Xが-SO<sub>2</sub>-であるジアミノジフェニ

50

ルスルホン及びその誘導体は、適度な硬化遅延硬化が得られ、また導電性フィラーとの相互作用による導電性フィラーの焼結成長及びネットワーク形成を促進するため好ましく用いられ、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン及び3,3'-ジアミノジフェニルスルホンが、前記効果が最も強く最適に用いられる。なお、本発明の効果を損なわない限りにおいて、他の公知の硬化剤を併用してもよい。

【0032】

【化4】



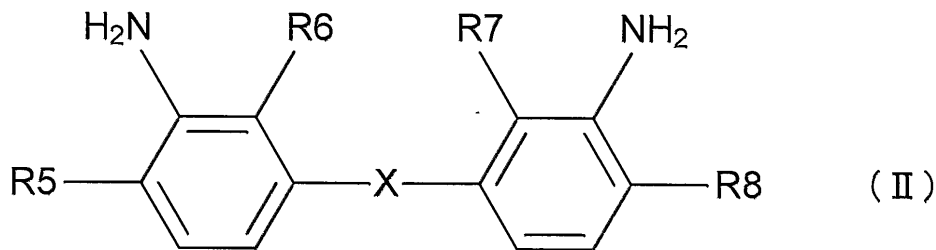
10

(式中、Xは $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、又は $-O-$ を表し、R1~R4は各々独立して、水素原子又は低級アルキル基を表す。)

20

【0033】

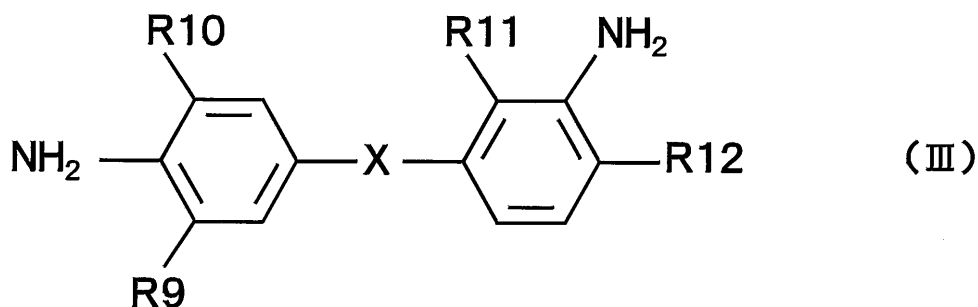
【化5】



30

(式中、Xは $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、又は $-O-$ を表し、R5~R8は各々独立して、水素原子又は低級アルキル基を表す。)

【化6】



40

(式中、Xは $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、又は $-O-$ を表し、R9~R12は各々独立して、水素原子又は低級アルキル基を表す。)

【0034】

(C) 硬化剤で用いる前記化合物の配合量は、(B) エポキシ樹脂中のエポキシ基 1 mol 当量に対して、活性水素当量として 0.4 ~ 2.4 mol 当量、好ましくは、0.6

50

～ 2.0 mol 当量となるようにする。前記化合物の配合量が活性水素当量として 0.4 mol 当量未満であると、硬化が不十分で耐熱性が劣ることがあり、硬化が十分な場合でも熱伝導率が低下する場合がある。2.4 mol 当量を超えると硬化が不十分で耐熱性が劣ることがあり硬化が十分でも接着剤として必要な高弾性が得られない場合がある。本発明でいう活性水素当量とは、硬化剤で用いる化合物中のアミノ基の窒素上の活性水素の数から算出され、一分子中に 2 つのアミノ基を有することから活性水素は一分子中 4 つ有する。よって、本発明の硬化剤で用いる化合物の 1 mol あたりの活性水素当量は、4 mol 当量となる。

#### 【0035】

本発明の接着剤組成物は、熱硬化時の (A) 導電性フィラーの焼結開始前に、該組成物が未硬化又は半硬化の状態であることを要する。熱硬化時の (A) 導電性フィラーの焼結開始前に、接着剤組成物が完全硬化の状態であると良好な熱伝導性が得られなくなる。

10

ここで、熱硬化時の (A) 導電性フィラーの焼結開始前とは、接着剤組成物を熱硬化させる際に加熱を始めた後、(A) 導電性フィラーが焼結し、平均粒子径が成長する前の状態を意味する。また、接着剤組成物が未硬化の状態とは、該接着剤組成物が溶解可能な溶剤 (テトラヒドロフラン) に、実質的に全部が溶解する状態にあることをいう。また、接着剤組成物が半硬化の状態とは、該接着剤組成物の硬化が中間段階にあり、さらに硬化を進めることが可能な状態にあることをいう。半硬化の状態では、接着剤組成物が溶解可能な溶剤 (テトラヒドロフラン) に一部が溶解する状態にある。

#### 【0036】

20

本発明においては、熱硬化時の (A) 導電性フィラーの焼結開始後に、該導電性フィラーの平均粒子径成長率が 30% に達した時の本発明の接着剤組成物の硬化率が 50% 以下であることが特に好ましい。硬化率が 50% よりも高いと、高い熱伝導性が得られなくなるおそれがある。

#### 【0037】

ここで、(A) 導電性フィラーの平均粒子径成長率とは、前述した平均粒子径計測で算出される加熱前の (A) 導電性フィラーの平均粒子径の算出値 (a) と、加熱により熱硬化中の接着剤組成物中の該導電性フィラーの平均粒子径の算出値 (b) とから、平均粒子径の増加割合を以下の式により算出したものである。

$$\text{導電性フィラーの平均粒子径成長率 (\%)} = \{ (b - a) / a \} \times 100$$

30

#### 【0038】

また、本発明において硬化率とは、所定時点での接着剤組成物の一部を取り出し (その溶剤抽出前の状態での導電性フィラーを除いた重量 (W<sub>0</sub>) を予め計測しておく)、テトラヒドロフランにより溶解抽出し、乾燥後溶解せずに残ったものの導電性フィラーを除いた重量 (W<sub>t</sub>) を計量し、以下の式で算出される値を表す。したがって、硬化率 0% とは硬化が全く起きていない未硬化の状態を意味し、硬化率 100% とは完全硬化の状態を意味する。

$$\text{硬化率 (\%)} = (W_t / W_0) \times 100$$

#### 【0039】

本発明では、エポキシ硬化剤を使用することにより、接着剤組成物の硬化率を任意に調節することが可能となる。エポキシ硬化剤としては、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、酸無水物類、第 3 級アミン類、トリフェニルフォスフィン類等の硬化触媒、ジシアンジアミド類、ヒドラジン類、芳香族ジアミン類等のアニオン重合型硬化剤、有機過氧化物等を挙げることができるが、特に、レゾール型フェノール樹脂が好ましく使用される。レゾール型フェノール樹脂は、フェノール類とアルデヒド類との反応で生成される樹脂であり、その水酸基がエポキシ基と反応してエポキシ樹脂の分子鎖を架橋化させて硬化させる機能を有する。エポキシ硬化剤は 1 種類だけ使用しても 2 種類以上を併用してもよい。

40

#### 【0040】

レゾール型フェノール樹脂の配合量は限定されるものではなく、エポキシ樹脂の種類や

50

量等に応じて適宜決定すればよいが、使用する場合は一般には、本発明の接着剤組成物の全体量に対して 0.1 ~ 4.0 質量%である。

【0041】

本発明の接着剤組成物には硬化促進剤を配合することもできる。硬化促進剤としては、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシ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-メチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノ-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、第3級アミン類、トリフェニルフォスフィン類、尿素系化合物、フェノール類、アルコール類、カルボン酸類等が例示される。硬化促進剤は1種類だけ使用しても2種類以上を併用してもよい。

【0042】

硬化促進剤の配合量は限定されるものではなく適宜決定すればよいが、使用する場合は一般には、本発明の接着剤組成物の全体量に対して 0.1 ~ 2.0 質量%である。

【0043】

本発明の接着剤組成物には溶剤を配合することもできる。溶剤としては、例えば、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、イソホロン、グリシジルフェニルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等の有機溶剤が例示される。溶剤は1種類だけ使用しても2種類以上併用してもよい。

【0044】

溶剤の配合量は限定されるものではなく適宜決定すればよいが、使用する場合は一般には、本発明の接着剤組成物の全体量に対して 0.1 ~ 5.0 質量%である。

【0045】

本発明の接着剤組成物には、その他の添加剤として、酸化防止剤、紫外線吸収剤、粘着付与剤、分散剤、カップリング剤、強靱性付与剤、エラストマー等、本発明の効果を損わない範囲で適宜配合することができる。

【0046】

本発明の接着剤組成物は、上記の(A)成分、(B)成分、(C)成分、及びその他の成分を任意の順序で混合、攪拌することにより得ることができる。分散方法としては、二本ロール、三本ロール、サンドミル、ロールミル、ボールミル、コロイドミル、ジェットミル、ビーズミル、ニーダー、ホモジナイザー、プロペラレスミキサー等の方式を採用することができる。

【実施例】

【0047】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0048】

[実施例1~8、比較例1~4]

A. 接着剤組成物の作製

表1に記載された各材料を三本ロールにて混練し、表1に示す組成の接着剤組成物を作製した(各材料の数値は接着剤組成物の総質量に対する質量%を表す。)。使用した材料は下記のとおりである。

[導電性フィラー]

・フレイク状銀粉(コーティング剤ステアリン酸で表面処理したもの。平均粒子径: 500 nm、田中貴金属工業社製)

[エポキシ樹脂]

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(「jER828EL」、ジャパンエポキシレジン社製、商品名、室温で液状、エポキシグラム当量 = 185 g/eq、粘度 = 120 ~ 150 Pa·s (25℃))

・ビスフェノールF型エポキシ樹脂(「jER806」、ジャパンエポキシレジン社製、

10

20

30

40

50

商品名、室温で液状、エポキシグラム当量 = 170 g / e q、粘度 = 30 ~ 45 Pa · s  
( 25 ) )

[ 硬化剤 ]

- ・ 4 , 4 ' ジアミノジフェニルスルホン ( 分子量 248 . 3、東京化成工業社製 )
- ・ 4 , 4 ' ジアミノジフェニルエーテル ( 分子量 200 . 2、東京化成工業社製 )
- ・ 4 , 4 ' ジアミノジフェニルメタン ( 分子量 198 . 3、東京化成工業社製 )
- ・ 3 , 3 ' ジアミノジフェニルスルホン ( 分子量 248 . 3、東京化成工業社製 )
- ・ 4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジメチルジフェニルメタン ( 分子量 226 . 3、東京化成工業社製 )
- ・ 4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラエチルジフェニルメタン ( 分子量 310 . 5、東京化成工業社製 )

10

[ 添加剤 ]

- ・ レゾール型フェノール樹脂 ( 「 M E H - 8010H 」、明和化成社製、商品名、フェノールグラム当量 130 g / e q )
- ・ 2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール ( 「 キュアゾール 2 P 4 M H Z 」、四国化成工業社製 )

【 0049 】

B . 接着剤組成物の性状と物性評価

1 . 導電性フィラーの焼結開始前の接着剤組成物の状態

熱硬化時の導電性フィラーの焼結開始前の接着剤組成物の状態について、( A ) 導電性フィラーの焼結開始前の前記接着剤組成物の硬化状態を観察した。結果を表 1 に示す。

20

2 . 導電性フィラー平均粒子径成長率 30 % に達した時の接着剤組成物の硬化率

導電性フィラー平均粒子径成長率 30 % に達した時の前記接着剤組成物の硬化率について以下の方法で測定した。

すなわち、導電性フィラー平均粒子径成長率が 30 % に達した時点での前記接着剤組成物の一部を取り出し ( その溶剤抽出前の状態での導電性フィラーを除いた重量 ( W 0 ) を予め計測しておく )、テトラヒドロフランにより溶解抽出し、乾燥後溶解せずに残ったものの導電性フィラーを除いた重量 ( W t ) を計量し、以下の式で算出した。結果を表 1 に示す。

$$\text{硬化率} (\%) = ( W t / W 0 ) \times 100$$

30

また、導電性フィラーの平均粒子径成長率は、加熱前の導電性フィラーの平均粒子径を a、加熱により熱硬化中の前記接着剤組成物中の導電性フィラーの平均粒子径を b としたとき、以下の式で算出した。

$$\text{導電性フィラーの平均粒子径成長率} (\%) = \{ ( b - a ) / a \} \times 100$$

3 . 熱伝導率の測定

前記接着剤組成物の熱伝導特性を評価するため、該接着剤組成物の熱伝導率を測定した。熱伝導率 ( W / m · K ) は、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置 ( T C - 7000、U L V A C - R I K O 社製 ) を用いて A S T M - E 1461 に準拠して熱拡散 a を測定し、ピクノメーター法により室温での比重 d を算出し、示差走査熱量測定装置 ( D S C 7020、セイコー電子工業社製 ) を用いて J I S - K 7123 に準拠して室温での比熱 C p を測定して以下の式により算出した。結果を表 1 に示す。

40

$$= a \times d \times C p$$

4 . 電気伝導率の測定

前記接着剤組成物の電気特性を評価するため、該接着剤組成物の電気伝導率を測定した。電気伝導率 K ( S / c m ) は、直流電圧・発生源モニタ ( R 6243、A D V A N T E S T 社製 ) を用いて、直流 4 端子法により出現抵抗 R を測定し、測定サンプルの幅 W、厚み T 及び長さ L から、以下の式により算出した。結果を表 1 に示す。

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

【 0050 】

【表 1】

		実施例								比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	
導電性ファイラー (含有量:質量%)	銀粉(平均粒子径:600nm)	80.0	86.2	75.8	93.7	79.7	81.6	80.0	80.0	80.0	80.0	85.7	80.0	
エポキシ樹脂 (含有量:質量%)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	15.0		20.0	5.0	15.0	12.0	15.0	15.3	15.7	15.8	10.0	15.0	
	ビスフェノールF型エポキシ樹脂		8.0											
硬化剤 (含有量:質量%)	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン	5.0	5.8	4.0				4.5	3.0			1.3	4.5	
	エポキシ基1mol当量に対する活性水素 当量(mol当量)	1.0	2.0	0.6				0.9	0.6			0.4	0.9	
	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル								1.7	4.3				
	エポキシ基1mol当量に対する活性水素 当量(mol当量)								0.4	1.0				
	4,4'-ジアミノジフェニルメタン						1.3				4.2			
	エポキシ基1mol当量に対する活性水素 当量(mol当量)						0.4				1.0			
	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン				1.0									
	エポキシ基1mol当量に対する活性水素 当量(mol当量)				0.6									
	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェ ニルメタン					2.8								
	エポキシ基1mol当量に対する活性水素 当量(mol当量)					0.6								
添加剤 (含有量:質量%)	4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラ エチルジフェニルメタン					2.5	5.0							
	エポキシ基1mol当量に対する活性水素 当量(mol当量)					0.4	1.0							
	レゾール型フェノール樹脂(MEH-8010H)							0.5				3.0		
添加剤 (含有量:質量%)	2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキ シメチルイミダゾール							0.1					0.5	
	ブチルセロソルブアセテート(溶剤)				0.3									
導電性ファイラーの焼結開始前の接着剤組成物の状態		半硬化	半硬化	半硬化	半硬化	半硬化	半硬化	未硬化	半硬化	完全硬化	完全硬化	完全硬化	完全硬化	
導電性ファイラー平均粒子径成長率30%時の接着剤組成物の 硬化率(%)		8%	10%	3%	5%	41%	33%	28%	46%	100%	100%	100%	100%	
熱伝導率(W/m・K)		7.1	5.5	4.0	7.0	2.5	3.1	6.2	4.0	1.8	1.8	1.9	1.8	
電気伝導率(S/cm)		6650	6148	4227	6340	3138	3820	6013	6480	4525	1492	3822	4040	

10

20

## 【0051】

上記結果から、本発明の接着剤組成物は、高い熱伝導率と安定した導電性を有することが確認された。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**C 0 9 J 9/02 (2006.01) C 0 9 J 9/02**

- (72)発明者 入船 晃  
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学校法人関西大学化学  
 内 生命工学部
- (72)発明者 市川 奈津子  
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学校法人関西大学化学  
 内 生命工学部
- (72)発明者 原田 美由紀  
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学校法人関西大学化学  
 内 生命工学部
- (72)発明者 古正 力亜  
 神奈川県平塚市長瀬2-1-4 田中貴金属工業株式会社湘南工場場内
- (72)発明者 近藤 剛史  
 神奈川県平塚市長瀬2-1-4 田中貴金属工業株式会社湘南工場場内
- (72)発明者 奥田 晃彦  
 神奈川県平塚市長瀬2-1-4 田中貴金属工業株式会社湘南工場場内
- F ターム(参考) 4J040 BA172 EC061 HA066 HB16 HC08 HD13 JB02 JB10 KA03 KA07  
 KA16 KA32 LA08 LA09 NA20  
 5G301 DA03 DA04 DA05 DA06 DA10 DA11 DA12 DA14 DA55 DA57  
 DD01