

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5654718号  
(P5654718)

(45) 発行日 平成27年1月14日(2015.1.14)

(24) 登録日 平成26年11月28日(2014.11.28)

(51) Int.Cl.	F 1
C09J 179/04	(2006.01) C09J 179/04
C09J 11/08	(2006.01) C09J 179/04
C09J 133/00	(2006.01) C09J 11/08
C09J 135/00	(2006.01) C09J 133/00
C09J 147/00	(2006.01) C09J 135/00

請求項の数 4 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-100639 (P2005-100639)
(22) 出願日	平成17年3月31日 (2005.3.31)
(65) 公開番号	特開2005-290380 (P2005-290380A)
(43) 公開日	平成17年10月20日 (2005.10.20)
審査請求日	平成20年3月31日 (2008.3.31)
審判番号	不服2012-19540 (P2012-19540/J1)
審判請求日	平成24年10月4日 (2012.10.4)
(31) 優先権主張番号	10/815442
(32) 優先日	平成16年4月1日 (2004.4.1)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	510208712 ヘンケル・アーゲー・アンド・カンパニー ・カーゲー・アーティ ドイツ国40589デュッセルドルフ、ヘ ンケルシュトラーゼ 67
(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(74) 代理人	100096013 弁理士 富田 博行
(74) 代理人	100092967 弁理士 星野 修
(74) 代理人	100098590 弁理士 中田 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多相系を有する接着剤を使用する高温結合力を改善する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

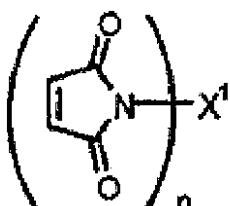
## 【請求項 1】

硬化したダイ結合接着配合物の製造方法であって、

液体硬化性樹脂もしくはそれらの組合せ、開始剤および充填剤を含む未硬化ダイ結合接着配合物に、前記未硬化ダイ結合接着配合物が硬化前および後も多相系のままになるように、前記液体硬化性樹脂に溶解しないところの、芳香族ビスマレイミド樹脂粉末を室温で添加すること、及び前記未硬化ダイ結合接着配合物を高温で硬化させることを含む方法であり、

前記液体硬化性樹脂が、液体エポキシ類、アクリレート類もしくはメタクリレート類、マレイミド類、ビニルエーテル類、ポリエステル類、ポリ(ブタジエン類)、珪素化オレフィン類、シリコーン樹脂類、スチレン樹脂類、およびシアネートエステル樹脂類からなる群から選択され、ラジカルあるいはイオン硬化性であり、前記マレイミド類が、式：

## 【化 1】



(式中、nは、1～3であり、X¹は、脂肪族もしくは芳香族基である。)

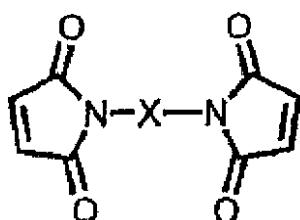
10

20

を有するものであり、

前記芳香族ビスマレイミド樹脂が、下記の構造：

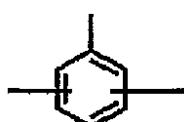
【化 2】



を有し、Xが、下記の式：

10

【化 3】



または



であり、

前記芳香族ビスマレイミドが、前記ダイ結合接着配合物の充填剤を除く総重量に基づいて5重量%よりも多く30重量%以下の量で存在し、前記芳香族ビスマレイミド：前記液体硬化性樹脂の重量比が1:1.8~1:1.8である方法。

20

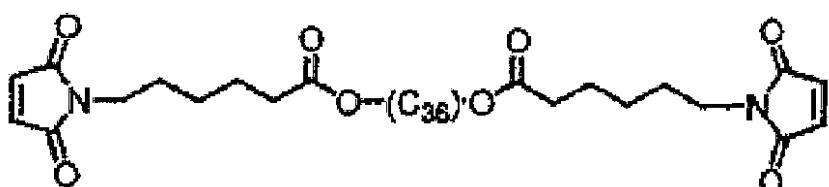
【請求項 2】

前記硬化性樹脂が、マレイミド樹脂、シアネットエステル樹脂、アクリレート樹脂もしくはそれらの樹脂の組合せである、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記マレイミド樹脂が、下記の式：

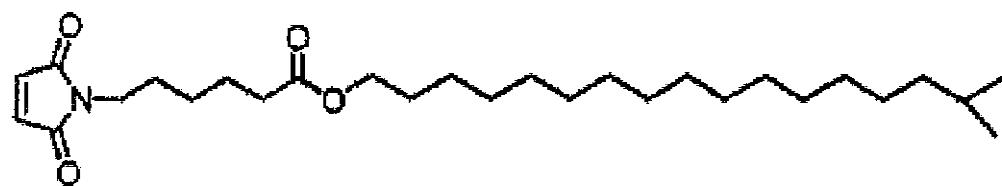
【化 4】



30

(式中、C<sub>36</sub>は、36の炭素原子の線状もしくは枝分れ鎖（環状部分を有して、あるいは有さず）を表す)；

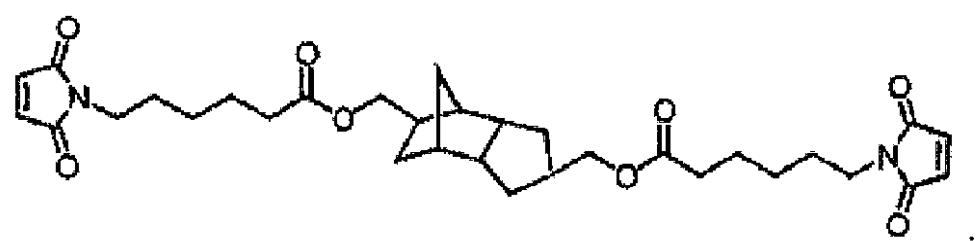
【化 5】



40

；

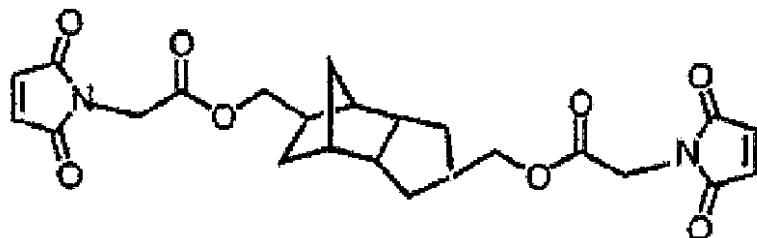
【化 6】



50

；

および  
【化7】



からなる群から選ばれる、請求項2に記載の方法。

10

【請求項4】

前記アクリレート樹脂が、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、アクリレート官能基を有するポリ(ブタジエン)およびメタクリレート官能基を有するポリ(ブタジエン)からなる群から選ばれる、請求項2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、液体樹脂に分散させた固体ビスマレイミド(BMI)樹脂粉末を含む多相接着組成物、および高温結合力(cohesive strength)を改善するためのその使用に関する。特に、本発明は、半導体パッケージ内でのダイ結合接着剤の高温結合力を改善するための方法に関する。

20

【0002】

発明の背景

エポキシド類、アクリレート類もしくはメタクリレート類、マレイミド類、ビニルエーテル類およびビスマレイミド類などの硬化性樹脂は、それらの低吸湿性、良好な硬化性および長い可使時間(pot life)ゆえに、半導体パッケージ用途でダイ結合接着剤(半導体ダイを基材に結合するために用いられる接着剤)としての使用について研究されている。ダイ結合接着剤に関する2つの他の望ましい特性は、(i)室温での可撓性および(ii)高温での十分な結合力である。

30

【0003】

室温での可撓性は、製造プロセス中に温度に反応する異なる膨張および収縮率により造り出されるダイおよび基材における応力を吸収するために望ましい。可撓性は、モジュラスとして測定され、モジュラスが高いほど、可撓性は小さい。室温での高モジュラスは、半導体パッケージにおいて増大した応力に変わり、離層(デラミネーション)およびダイのクラッキングに至り得る。したがって、室温でのモジュラスが低いほど、可撓性および材料の性能は良好である。

【0004】

高温は、十分な結合力なしで接着剤を崩壊し得る。ダイ結合接着剤が加工および使用中に遭遇する高温に耐えるに十分な結合力を有さないと、基材からのダイの離層およびダイが用いられる半導体デバイスの最終的欠陥という結果となり得る。

40

【0005】

室温でダイ結合接着剤における可撓性を得るために1つの方法は、低レベルの架橋を与える成分を用いることにある。対照的に、高温での結合力を改善するための方法は、高レベルの架橋を与える液体成分を用いることにある;しかし、このアプローチですら必ずしも効果的ではないが、それは、架橋密度は増加するが、高温での結合力は作用を受けないままであり得るからである。

【0006】

本発明は、室温での可撓性の減少が最小限であり、高温で改善された結合力を示す組成

50

物を提供することによる上記の問題に対する解決を含む。

#### 発明の概要

本発明は、室温での可撓性を犠牲にすることなく、高温でダイ結合用途に用いられる組成物の結合力を改善するための方法である。本方法は、固体芳香族ビスマレイミド(BMI)樹脂粉末をダイ結合配合物に添加することを含み、これにおいて、ダイ結合配合物は、BMI樹脂粉末を溶解しない硬化性樹脂もしくは硬化性樹脂類の組合せ、硬化性樹脂のための開始剤および充填剤を含む。1つの実施態様において、固体BMI粉末は、50マイクロメーター以下の粒度および80よりも大きい融点を有する。

#### 【0007】

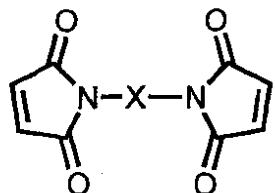
##### 発明の詳細な記述

10

好適な固体芳香族BMI樹脂粉末は、下記の構造を有する：

#### 【0008】

#### 【化1】



20

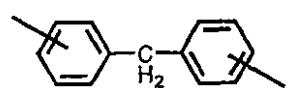
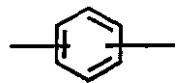
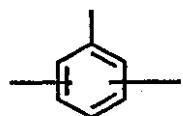
#### 【0009】

式中、Xは、芳香族基であり；

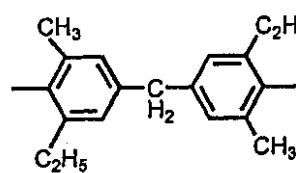
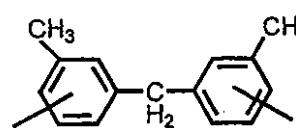
芳香族基としては、下記のものなどが挙げられる：

#### 【0010】

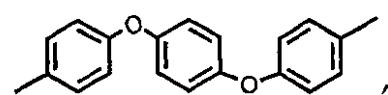
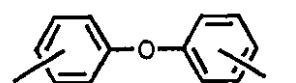
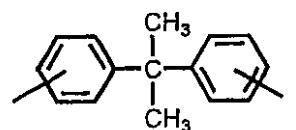
【化 2】



10



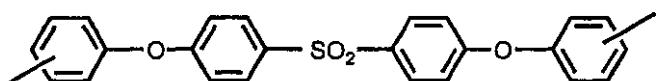
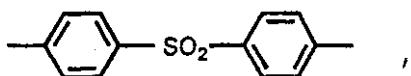
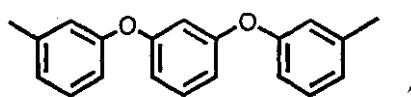
20



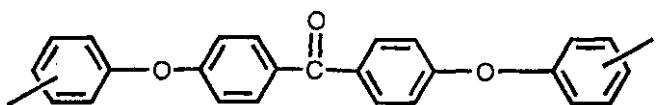
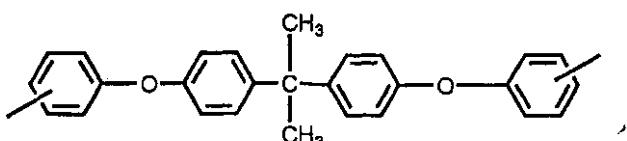
30

【0 0 1 1】

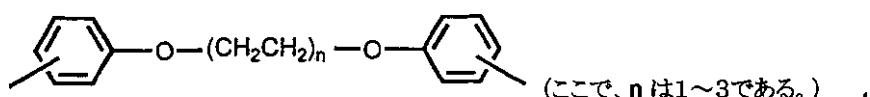
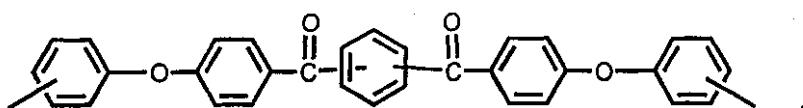
## 【化3】



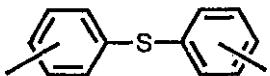
10



20

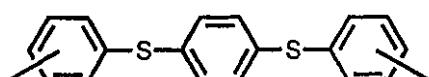


(ここで、nは1~3である。)



及び

30



## 【0012】

これらの橋架け基Xを有する化合物は市販されており、例えば、Sartomer（米国）もしくはHOS-Technic GmbH（オーストリア）から得ることができる。

硬化性樹脂は、接着組成物が硬化前および後も多相系のままであるように液体形であって固体BMI樹脂を溶解しないいずれの硬化性樹脂もしくは硬化性樹脂類の組合せでもよい。好適な硬化性樹脂としては、液体エポキシ類、アクリレート類もしくはメタクリレート類、マレイミド類、ビニルエーテル類、ポリエステル類、ポリ（ブタジエン類）、珪素化オレフィン類、シリコーン樹脂類、スチレン樹脂類およびシアネートエステル樹脂類などが挙げられる。

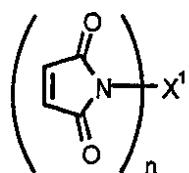
40

## 【0013】

好適なマレイミド樹脂としては、下記の一般的構造を有するものなどが挙げられる：

## 【0014】

【化4】

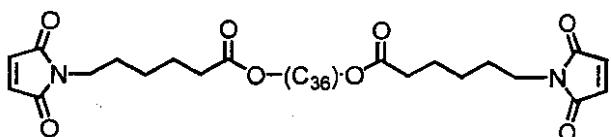


【0015】

式中、nは、1～3であり、X¹は、脂肪族もしくは芳香族基である。X¹の具体例としては、ポリ(ブタジエン類)、ポリ(カーボネート類)、ポリ(ウレタン類)、ポリ(エーテル類)、ポリ(エステル類)、単純炭化水素類(simple hydrocarbons)、およびカルボニル、カルボキシル、アミド、カルバメート、尿素もしくはエーテルなどの官能基を含む単純炭化水素類などが挙げられる。これらの種類の樹脂は市販されており、例えば、National Starch and Chemical CompanyおよびDainippon Ink and Chemical, Incから得ることができる。1つの実施態様において、マレイミド樹脂は、下記の式からなる群から選ばれる：

【0016】

【化5】



10

20

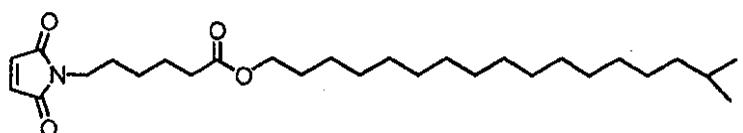
【0017】

(式中、C<sub>36</sub>は、36の炭素原子の線状もしくは枝分れ鎖(環状部分を有して、あるいは有さず)を表す)；

【0018】

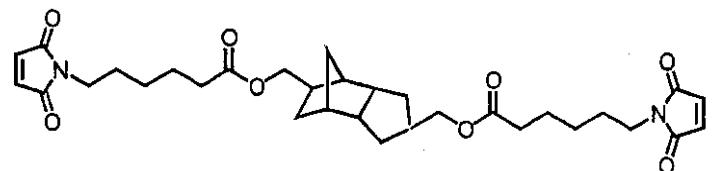
【化6】

30



【0019】

【化7】



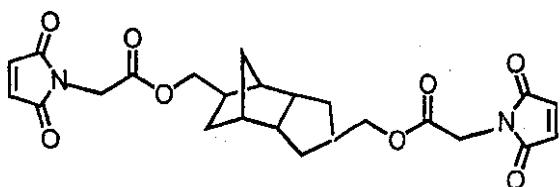
40

【0020】

および

【0021】

## 【化8】



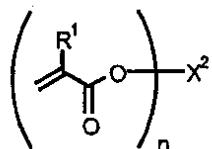
## 【0022】

好適なアクリレート樹脂としては、下記の一般的構造を有するものなどが挙げられる：

## 【0023】

10

## 【化9】



## 【0024】

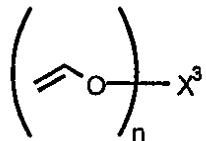
式中、nは、1～6であり、R<sup>1</sup>は、-Hもしくは-CH<sub>3</sub>であり、X<sup>2</sup>は、芳香族もしくは脂肪族基である。X<sup>2</sup>の具体例としては、ポリ(ブタジエン類)、ポリ(カーボネート類)、ポリ(ウレタン類)、ポリ(エーテル類)、ポリ(エステル類)、単純炭化水素類、およびカルボニル、カルボキシル、アミド、カルバメート、尿素もしくはエーテルなどの官能基を含む単純炭化水素類などが挙げられる。市販されている材料としては、Kyoeisha Chemical Co., LTDから入手可能なブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシリ(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレート、アルキル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、n-ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシリ(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、2-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、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(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、ペルフルオロオクチルエチル(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、ノニルフェノールポリプロポキシレート(メタ)アクリレートおよびポリペントオキシレートテトラヒドロフルフリルアクリレート；Sartomer Company, Inc 20  
から入手可能なアクリレート化ポリ(ブタジエン類)(CN302、NTX6513、CN301、NTX6039、PR06270)；Negami Chemical Industries Co., LTDから入手可能なポリカーボネートウレタンジアクリレート(ArtResin UN9200A)；Radcure Specialities, Incから入手可能なアクリレート化脂肪族ウレタンオリゴマー類(Ebecryl 230、264、265、270、284、4830、4833、4834、4835、4866、4881、4883、8402、8800-20R、8803、8804)；Radcure Specialities, Inc.から入手可能なポリエステルアクリレートオリゴマー類(Ebecryl 657、770、810、830、1657、1810、1830)；およびSartomer Company, Incから入手可能なエポキシアクリレート樹脂類(CN104、111、112、115、116、117、118、119、120、124、136)などが挙げられる。1つの実施態様において、アクリレート樹脂類は、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、アクリレート官能基を有するポリ(ブタジエン)およびメタクリレート官能基を有するポリ(ブタジエン)からなる群から選ばれる。

## 【0025】

好適なビニルエーテル樹脂としては、下記の一般的構造を有するものなどが挙げられる：

## 【0026】

## 【化10】



## 【0027】

式中、nは、1～6であり、X<sup>3</sup>は、芳香族もしくは脂肪族基である。X<sup>3</sup>の具体例としては、ポリ(ブタジエン類)、ポリ(カーボネート類)、ポリ(ウレタン類)、ポリ(エーテル類)、ポリ(エステル類)、単純炭化水素類、およびカルボニル、カルボキシル、アミド、カルバメート、尿素もしくはエーテルなどの官能基を含む単純炭化水素類などが挙げられる。市販されている樹脂としては、International Speciality Products (ISP)から入手可能なシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、2-エチルヘキシリビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテルおよびブタンジオールジビニルエーテル；Sigma-Aldrich, Inc.から入手可能なVectomer 4010、4020、4030、4040、4051、4210、4220、4230、4060、5015などが挙げられる。

## 【0028】

好適なポリ(ブタジエン)樹脂としては、ポリ(ブタジエン類)、エポキシ化ポリ(ブタジエン類)、マレイン酸ポリ(ブタジエン類)、アクリレート化ポリ(ブタジエン類)、ブタジエン-スチレンコポリマー類およびブタジエン-アクリロニトリルコポリマー類などが挙げられる。市販されている材料としては、Sartomer Company, Inc.から入手可能なブタジエン類(Ricon 130、131、134、142、150、152、153、154、156、157、P30D)；Sartomer Company, Inc.から入手可能なブタジエンおよびスチレンのランダムコポリマー(Ricon 100、181、184)；Sartomer Company, Inc.から入手可能なマレイン化ポリ(ブタジエン)(Ricon 130MA8、130MA13、130MA20、131MA5、131MA10、131MA17、131MA20、156MA17)；Sartomer Inc.から入手可能なアクリレート化ポリ(ブタジエン類)(CN302、NTX6513、CN301、NTX6039、PRO6270、Ricacryl 3100、Ricacryl 3500)；Sartomer Company, Inc.から入手可能なエポキシ化ポリ(ブタジエン類)(Polybd 600、605)およびDaice I Chemical Industries, Ltd.から入手可能なEpolead PB3600；ならびにHanse Chemicalから入手可能なアクリロニトリルおよびブタジエンコポリマー類(Hycar CTBNシリーズ、ATBNシリーズ、VTBNシリーズおよびETBNシリーズ)などが挙げられる。

## 【0029】

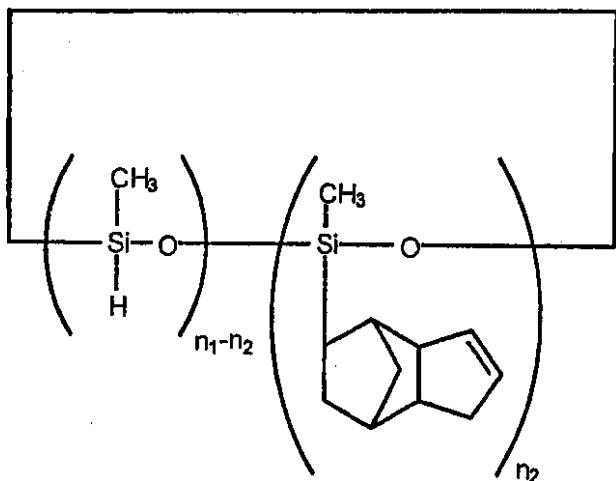
好適なエポキシ樹脂としては、ビスフェノール、ナフタレンおよび脂肪族型のエポキシ類などが挙げられる。市販されている材料としては、Dainippon Ink & Chemicals, Inc.から入手可能なビスフェノール型のエポキシ樹脂類(Epiclon 830LVP、830CRP、835LV、850CRP)；Dainippon Ink & Chemicals, Inc.から入手可能なナフタレン型のエポキシ樹脂(Epiclon HP4032)；Ciba Specialty Chemicalsから入手可能な脂肪族エポキシ樹脂類(Araldite CY179、184、192、175、179)、Union Carbide Corporationから入手可能な(Epoxy 1234、249、206)およびDaicel Chemical Industries, Ltd.から入手可能な(EHPE-3150)などが挙げられる。

## 【0030】

好適な珪素化オレフィン樹脂は、シリコーンとジビニル材料との選択的ハイドロシリエーション反応により得ることができ、下記の一般的構造を有する：

## 【0031】

【化11】



10

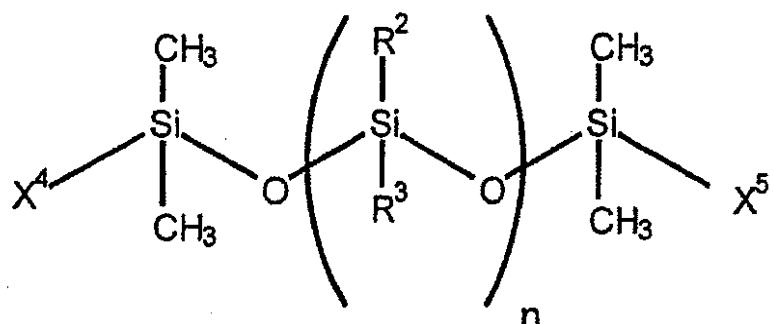
【0032】

式中、 $n_1$ は2以上であり、 $n_2$ は1以上であり、 $n_1 > n_2$ である。これらの材料は、市販されており、例えば、National Starch and Chemical Companyから入手できる。

好適なシリコーン樹脂としては、下記の一般的構造を有する反応性シリコーン樹脂などが挙げられる：

【0033】

【化12】



20

30

【0034】

式中、nは、0もしくはいずれかの整数であり、 $X^4$ および $X^5$ は、水素、メチル、アミン、エポキシ、カルボキシル、ヒドロキシル、アクリレート、メタクリレート、メルカプト、フェノールもしくはビニル官能基であり、 $R^2$ および $R^3$ は、-H、-CH3、ビニル、フェニルもしくは2つより多い炭素を有するいすれの炭化水素構造でもあり得る。市販されている材料としては、Shin-Etsu Silicone International Trading (Shanghai) Co., Ltdから入手可能なKF8012、KF8002、KF8003、KF-1001、X-22-3710、KF6001、X-22-164C、KF2001、X-22-170DX、X-22-173DX、X-22-174DX、X-22-176DX、KF-857、KF862、KF8001、X-22-3367およびX-22-3939Aなどが挙げられる。

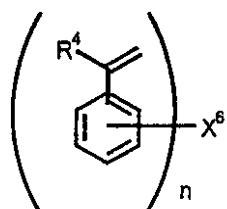
【0035】

好適なスチレン樹脂としては、下記の一般的構造を有する樹脂などが挙げられる：

【0036】

40

## 【化13】



## 【0037】

10

式中、nは、1以上であり、R<sup>4</sup>は、-Hもしくは-CH<sub>3</sub>であり、X<sup>6</sup>は、脂肪族基である。X<sup>6</sup>の具体例としては、ポリ(ブタジエン類)、ポリ(カーボネート類)、ポリ(ウレタン類)、ポリ(エーテル類)、ポリ(エステル類)、単純炭化水素類、およびカルボニル、カルボキシル、アミド、カルバメート、尿素もしくはエーテルなどの官能基を含む単純炭化水素類などが挙げられる。これらの樹脂類は、例えば、National Starch and Chemical CompanyもしくはSigma-Aldrich Coから入手できる。

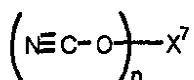
## 【0038】

好適なシアネートエステル樹脂としては、下記の一般的構造を有するものなどが挙げられる：

## 【0039】

20

## 【化14】



## 【0040】

式中、nは、1以上であり、X<sup>7</sup>は、炭化水素基である。X<sup>7</sup>の具体例としては、ビスフェノール、フェノールもしくはクレゾールノボラック、ジシクロペンタジエン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエーテルもしくはポリエステルなどが挙げられる。市販されている材料としては、下記のものなどが挙げられる：Huntsman LLCから入手可能なAroCy L-10、AroCy XU366、AroCy XU371、AroCy XU378、XU71787.02LおよびXU71787.07L；Lonza Group Limitedから入手可能なPrimaset PT30、Primaset PT30 S75、Primaset PT60、Primaset PT60S、Primaset BADCY、Primaset DA230S、Primaset MethylCYおよびPrimaset LECY；Oakwood Products, Incから入手可能な2-アリルフェノールシアネートエステル、4-メトキシフェノールシアネートエステル、2,2-ビス(4-シアナトフェノール)-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパン、ビスフェノールAシアネートエステル、ジアリルビスフェノールAシアネートエステル、4-フェニルフェノールシアネートエステル、1,1,1-トリス(4-シアナトフェニル)エタン、4-クミルフェノールシアネートエステル、1,1-ビス(4-シアネートフェニル)エタン、2,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロオクタンジオールジシアネートエステルおよび4,4'-ビスフェノールシアネートエステル。

30

## 【0041】

40

組成物は、さらに少なくとも1つの硬化性樹脂用開始剤を、ラジカルあるいはイオン硬化性樹脂のいずれを選ぶかに応じて、遊離基開始剤もしくは陽イオン開始剤を含む。遊離基開始剤を用いる場合、それは、有機化合物(充填剤を除く)の重量の0.1~10%、好ましくは0.1~5.0%の量で存在する。好ましい遊離基開始剤としては、ブチルペルオクトエート類およびジクミルペルオキシドなどのペルオキシド類、ならびに2,2'-アゾビス(2-メチル-プロパンニトリル)および2,2'-アゾビス(2-メチル-ブタンニトリル)などのアゾ化合物などが挙げられる。陽イオン開始剤を用いる場合、それは、有機化合物(充填剤を除く)の重量の0.1~10%、好ましくは1~5.0%の量で存在する。ある場合には、陽イオンおよび遊離基開始の両方が望ましいこともあり得、その場合、遊

50

離基硬化性およびイオン硬化性樹脂の両方を組成物中に用いることができる。そのような組成物は、例えば、硬化プロセスがUV照射を用いて陽イオン開始剤により始まり、後の加工工程で熱を適用して遊離基開始剤により完了することを可能ならしめる。

#### 【0042】

一般に、これらの組成物は、80 ~ 250 の温度範囲内で硬化し、硬化は、1分未満~60分の時間内で行われる。それぞれの接着組成物の時間および温度硬化プロフィールは変化し、異なる組成物は、特定の工業的製造プロセスに適合する硬化プロフィールを与えるように設計できる。

#### 【0043】

最終用途に応じて、充填剤は、電気的もしくは熱的に伝導性あるいは非伝導性でもよい。好適な伝導性充填剤の例としては、銀、銅、金、パラジウム、白金、ニッケル、アルミニウムおよびカーボンブラックなどが挙げられる。非伝導性充填剤としては、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ、ひる石、マイカ、珪灰石、炭酸カルシウム、チタニア、砂、ガラス、硫酸バリウム、ならびにテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニリデンフロオリド、ビニルフルオリド、ビニリデンクロライドおよびビニルクロライドなどのハロゲン化エチレンポリマー類などが挙げられる。

#### 【0044】

当業界で既知の種類および量で、接着促進剤および安定剤などの他の添加剤も、添加してもよい。

#### 実施例

下記の実施例は、ダイ結合剤として使用されるように配合された接着剤に対する多相系の効果を示す。接着剤は、液体ラジカル硬化性樹脂および固体ビスマレイミド樹脂を含み、結果は、固体ビスマレイミド樹脂の存在が、室温での可撓性の有意な損失なしで高温で結合力を維持する働きをすることを示す。

#### 【0045】

3つの樹脂系を、ラジカル硬化性樹脂および開始剤を含むように配合し、高温での結合力を改善するために液体架橋剤もしくは種々の量の固体BMI樹脂を増加させた。ラジカル硬化性樹脂および開始剤に加えて、配合物は、銀フレーク(充填剤)、エポキシシランおよびアクリルシラン(接着促進剤)ならびにフェノール安定剤を含んだ。

#### 【0046】

実施例1におけるラジカル硬化性樹脂は、ポリブタジエン主鎖ジアクリレートオリゴマーとイソボルニルメタクリレートモノマーとの混合物であった。配合物1Hにおける液体架橋剤は、テトラアクリレートモノマーであった。

#### 【0047】

実施例2におけるラジカル硬化性樹脂は、液体ビスマレイミドオリゴマー、カルバメート官能基を有するビニルエーテルオリゴマーおよびイソボルニルメタクリレートモノマーの混合物であった。

#### 【0048】

実施例3におけるラジカル硬化性樹脂は、ポリブタジエン主鎖ウレタンジアクリレートオリゴマーとイソボルニルメタクリレートモノマーとの混合物であった。

組成物を、高温での結合力、可撓性、吸湿量および粘度についてテストした。

#### 【0049】

結合力を、7.6×7.6mmのセラミックダイをセラミック基材に結合するために用いられた接着剤のダイ剪断強さとして測定したが、ここでは欠陥は100%結合性(cohesive)だった。セラミック基材への接着は、一般に非常に強い;したがって、接着剤の欠陥は、完全に接着マトリックス内で起こり、100%結合性の欠陥である。これは、基材への接着強さの代わりに材料強さをテストする。結合力について商業的に許容できる値は、260で25kgf/ダイよりも大きいか等しい範囲内である。

#### 【0050】

それぞれの接着配合物をセラミック基材の上に施し、セラミックダイ(7.6×7.6

10

20

30

40

50

mm)を接着配合物の上に置いた。ダイおよび基材のアセンブリーをオープンに入れ、接着剤を窒素下、室温から175で30分ランプで、ついで175で15分間硬化させた。それぞれの接着剤につき10のアセンブリーを調製した。それぞれのダイを、260でDage 2400-PC Die Shear Testerを用いて90度でその基材から剪断した。結果をブルし、平均値を求めた。

#### 【0051】

可撓性をモジュラスとして測定した；室温から250でモジュラスについて商業的に許容できる値は、50～7000 MPaの範囲内である。50 MPa以下では、接着剤は柔らか過ぎて移動し、次の操作で基材にワイヤ結合されるときダイを十分に保持しない。7000 MPaよりも高いと、接着剤はあまりにも不撓性になり、製造操作中に熱サイクルの応力を十分に吸収しない。10

#### 【0052】

室温から175で30分ランプ、ついでボックスオーブン中で窒素バージ下、175で15分の硬化プロフィールにしたがって、非粘着性ボード上で薄いフィルム(300μm～500μmの厚さ)中で材料を硬化させることにより、モジュラステスト用に試験片を調製した。フィルムを、DMTA分析のために適宜のサイズにカットした。Tensile Mode of Deformation中で、Rheometrics DMTA MKV (Rheometric Scientific、米国)を用いて、モジュラスをテストした。モジュラスを、-65～300、3/分の温度ランプ、10 Hz周波数、窒素バージ下歪レベル0で測定した。20

#### 【0053】

吸湿量について商業的に許容できる値は、飽和状態で0.4重量%未満の範囲内である。室温から175で30分ランプ、ついでボックスオーブン中で窒素バージ下、175で15分の硬化プロフィールにしたがって、非粘着性ボード上で薄いフィルム(300μm～500μmの厚さ)中で材料を硬化させることにより、吸湿量テスト用に試験片を調製した。ついで、硬化させた試験片を、それをおよそ1グラムの重さのピースにカットした。硬化させた材料を、DVS-2000 Dynamic Vapor Sorption Analyzer (WTB Binder、ドイツ)中でテストした。試料を、重量が安定し、すべての残留湿分が試料から除去されるまで、85およびゼロ湿度で平衡させた。試料の重量をプログラムに記録し、プロファイルを、85および85%相対湿度を維持するように設定した。試料を、飽和状態および吸収された%湿分が記録されるまで、この湿度に曝露した。30

#### 【0054】

粘度について商業的に許容できる値は、5 rpmおよび25で35,000 cP未満である。粘度を、5 rpm、25でCP-51スピンドルを用いて、ブルックフィールドコーンプレート粘度計で測定した。

#### 【0055】

配合組成物および性能テストの結果を表1～6に示すが、固体BMI粉末が組成物中に3重量%よりも大から30重量%以下の濃度で存在するとき、高温での結合力において改善があることを示す。吸湿量および粘度においても増加があるが、これらはダイ結合用途についての合格範囲内である。別の実施態様において、固体BMIは、5重量%～27重量%の濃度で存在する。40

#### 【0056】

【表1】

表1－実施例1の組成

成分の重量部	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H
オリゴマー	50	50	50	50	50	50	50	50
モノマー	40	40	40	40	40	40	40	40
アクリリックシンジン	2	2	2	2	2	2	2	2
エポキシシンジン	1	1	1	1	1	1	1	1
フェノール系安定剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ラジカル開始剤	1	1	1	1	1	1	1	1
銀充填剤	420	420	420	420	420	420	420	420
固体BMI	0	3	5	10	15	30	50	0
液状架橋剤	0	0	0	0	0	0	0	10

【0057】

【表2】

表2－実施例1 性能データ

	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H
固体BMI wt%**	0.0	3.1	5.0	9.6	13.7	24.2	34.7	0
液状架橋剤 wt% **	0	0	0	0	0	0	0	9.6
粘度 cP	8100	8200	9100	10600	14300	27900	61800	4900
結合力 @ 260°C, kg/die	24	20	35	32	34	45	67	19
モジュラス MPa @ 25°C	4788	5148	5360	5944	6190	5532	5106	5110
モジュラス MPa @ 250°C	689	822	800	1397	2102	2446	2448	874
吸湿量 wt%	0.09	0.16	0.13	0.20	0.25	0.35	0.44	0.15

\*\*Wt% は、充填剤を除く。

【0058】

10

20

30

【表3】

表3-実施例2の組成

成分の重量部	2A	2B	2C	2D	2E
オリゴマー(液状BMI)	40	40	40	40	40
オリゴマー(ビニルエーテル)	10	10	10	10	10
モノマー	40	40	40	40	40
アクリリックシラン	2	2	2	2	2
エポキシシラン	1	1	1	1	1
フェノール系安定剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ラジカル開始剤	1	1	1	1	1
銀充填剤	420	420	420	420	420
固体BMI	0	2	10	30	50

10

【0059】

【表4】

表4-実施例2 性能データ

	2A	2B	2C	2D	2E
固体BMI wt%**	0.0	2.1	9.6	24.2	34.7
粘度, cP	4600	6000	11700	31100	67200
結合力@260°C, kg/die	13	12	33	56	58
モジュラス, MPa @ 25°C	5839	6238	6097	5334	4806
@ 250°C	258	323	377	451	404
吸湿量, wt%	0.19	0.13	0.20	0.25	0.29

20

\*\*BMI wt% は、充填剤を除く。

【0060】

【表5】

表5-実施例3の組成

30

成分の重量部	3A	3B	3C	3D	3E
オリゴマー	40	40	40	40	40
モノマー	40	40	40	40	40
アクリリックシラン	2	2	2	2	2
エポキシシラン	1	1	1	1	1
フェノール系安定剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ラジカル開始剤	1	1	1	1	1
銀充填剤	420	420	420	420	420
固体BMI	0	3	10	30	50

40

【0061】

【表 6】

表 6－実施例 3 性能データ

	3A	3B	3C	3D	3E
固体BMI wt%**	0.0	3.4	10.6	26.3	37.3
粘度, cP	7600	9100	11200	25300	56700
結合力 @ 260°C, kg/die	20	15	37	66	85
モジュラス, MPa @ 25°C	6032	6577	6904	6563	5951
@ 250°C	562	513	1112	2800	1785
吸湿量 wt%	0.19	0.14	0.20	0.25	.029

\*\*BMI wt% は、充填剤を除く。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 J 147/00

(72)発明者 タダシ・タカノ  
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 0 5 0 3 , トーランス , エメラルド・ストリート 3 6 1 0 ,  
アパートメント 2

合議体

審判長 山田 靖  
審判官 橋本 栄和  
審判官 日比野 隆治

(56)参考文献 特開平 1 1 - 1 0 6 4 5 5 (JP, A)  
特開平 1 1 - 1 0 6 4 5 4 (JP, A)  
特開 2 0 0 0 - 4 4 8 8 8 (JP, A)  
特開 2 0 0 3 - 3 3 5 8 2 4 (JP, A)  
特開 2 0 0 2 - 3 8 1 6 (JP, A)  
特開 2 0 1 4 - 1 6 9 4 5 0 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J1/00-201/10