

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4602970号  
(P4602970)

(45) 発行日 平成22年12月22日 (2010.12.22)

(24) 登録日 平成22年10月8日 (2010.10.8)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8G 59/56	(2006.01)	CO8G 59/56	
CO8L 63/00	(2006.01)	CO8L 63/00	C
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K 3/00	
CO8K 5/3415	(2006.01)	CO8K 5/3415	
HO1L 21/52	(2006.01)	HO1L 21/52	E
請求項の数 10 (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2006-508764 (P2006-508764)	(73) 特許権者	590000824
(86) (22) 出願日	平成16年2月18日 (2004.2.18)		ナショナル スターチ アンド ケミカル
(65) 公表番号	特表2006-524286 (P2006-524286A)		インベストメント ホールディング コ
(43) 公表日	平成18年10月26日 (2006.10.26)		ーポレイション
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/004844		アメリカ合衆国, デラウェア 19720
(87) 国際公開番号	W02004/078870		, ニューキャッスル, ユニケマ プールバ
(87) 国際公開日	平成16年9月16日 (2004.9.16)		ード 1000
審査請求日	平成19年2月8日 (2007.2.8)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	10/377,988		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成15年2月28日 (2003.2.28)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100098486
			弁理士 加藤 憲一
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気的安定性及び耐衝撃性の電子デバイス用導電性接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

マイクロエレクトロニクスデバイスにおける使用のための熱硬化性組成物であって、  
 (a) 少なくとも1種のエポキシ樹脂と少なくとも1種の脂肪族ジアミンのプレポリマーを含む樹脂系であって、該エポキシ樹脂中のエポキシ官能基の該脂肪族ジアミン中のアミン官能基に対する比が1より大きい、樹脂系、  
 (b) 導電性充填剤、  
 (c) 腐蝕抑制剤、及び  
 (d) イミダゾールである、硬化剤、  
 を含む、熱硬化性組成物。

【請求項2】

前記少なくとも1種の脂肪族ジアミンが、ポリオキシプロピレンジアミンである、請求項1に記載の熱硬化性組成物。

【請求項3】

前記少なくとも1種のエポキシ樹脂が、ビスフェノール A のジグリシジルエーテルとビスフェノール F のジグリシジルエーテルの混合物である、請求項1に記載の熱硬化性組成物。

【請求項4】

前記導電性充填剤が、銀、銅、金、パラジウム、白金、カーボンブラック、ビスマス、錫、ビスマス 錫合金、炭素繊維、グラファイト、アルミニウム、インジウム錫酸化物、

銀被覆銅、銀被覆アルミニウム、金属被覆ガラス球、銀被覆繊維、銀被覆球、アンチモンドープ錫酸化物及びそれらの混合物からなる群から選択されるものである、請求項 1 に記載の熱硬化性組成物。

【請求項 5】

前記イミダゾールが 4 メチル 2 フェニルイミダゾール又は 2 エチル、4 メチル イミダゾールである、請求項 1 に記載の熱硬化性組成物。

【請求項 6】

前記腐蝕抑制剤が 8 ヒドロキシキノリンである、請求項 1 に記載の熱硬化性組成物。

【請求項 7】

前記プレポリマーが 10 ~ 90 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載の熱硬化性組成物。 10

【請求項 8】

前記導電性充填剤が 30 ~ 90 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載の熱硬化性組成物。

【請求項 9】

前記腐蝕抑制剤が 0.1 ~ 10 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載の熱硬化性組成物。

【請求項 10】

前記硬化剤が 0.1 ~ 10 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載の熱硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】 20

【技術分野】

【0001】

本発明は、電氣的に安定な相互接続を提供するためのマイクロエレクトロニクスデバイス又は半導体パッケージにおける導電性材料としての使用に好適である組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

導電性組成物は、半導体パッケージ及びマイクロエレクトロニクスデバイスの製造及び組み立てにおいて種々の目的のために使用される。例えば、導電性接着剤は、集積回路チップを基板へ結合するために（ダイ結合接着剤）、又は回路アSEMBリーをプリント配線板へ結合するために（表面実装導電性接着剤）使用される。 30

【0003】

部品を基板へはんだ付けするために電子産業全体に渡って用いられる導線（leading）技術は、63重量%の錫と37重量%の鉛を含んだ所謂共晶（eutectic）はんだである金属はんだ合金を使用する。それは、はんだペーストを融解させて結合を形成するためにその融解温度（183℃）を超えて加熱されているペーストとして回路板に適用される。一方、その板は、はんだの熔融波（molten wave）上を通されて、電気部品を回路板へ結合するための結合を形成する。いずれの場合にも、金属表面から表面酸化を除去し、その熔融はんだを表面に強力に結合させて、そして優れた耐衝撃性を有する信頼できるはんだ結合を形成させるために、フラックス（flux）材料が使用される。はんだ技術は、長年の間存在してきたものの、いくつかの欠点を有している。その合金中の鉛は、環境に調和していない。エレクトロニクスのはんだにおける鉛の使用に課税し、その使用を制限し、又は禁止するための多くの環境上の規制が提案されてきた。第2に、高い加工温度は、より高価な熱安定性基板を必要とし、そして電子産業においてより普及するようになる可撓性基板には適していない。もう一つの欠点は、リフロー（reflow）処理後にフラックス材料から残渣を除去するための余分な工程であって、それは高価で且つ非効率なプロセスである。 40

【0004】

導電性接着剤は、鉛が無いこと、低い加工温度、並びにはんだフラックス及びそれによるフラックス除去工程を必要としない単純化された組み立てプロセスによって、従来のはんだ組み立てを超えるいくつかの利点を提供する。導電性接着剤に関する所望の特性には 50

、室温での長い可使用時間、比較的低い硬化温度及び比較的短い硬化時間、スクリーン印刷のための良好な流動性、硬化される際の電流を運ぶのに十分な導電性、硬化される際の基板への許容可能な接着性、長期間に渡る高温多湿での安定な電気抵抗、並びに良好な耐衝撃性がある。

【 0 0 0 5 】

商業的に入手可能な接着剤の以前の試験では、導電性接着剤がその抵抗及び衝撃の要求基準による限界のためにニッチ (niche) の用途のみに適すると結論付けられていた。あるベンダー (vendor) は耐衝撃性接着剤の開発での成功を主張し、そしてあるベンダーは安定な接触抵抗での成功を主張していた。しかしながら、それらのだれもが耐衝撃性と安定な接触抵抗の両方、特に錫 / 鉛表面を有するものを達成するのに成功していなかった。

10

実際に、多くの接着剤のベンダーは、耐衝撃性と抵抗安定性が相反するパラメータであることを確認していた。

【 0 0 0 6 】

異なる電気化学的ポテンシャルを有する二つの導体は、水の存在で電気化学的な電池を形成する。それらの導体は、陰極及び陽極として作用し、そして周囲の水分がその陽極と陰極を橋渡すために必要な水性媒体を提供する。より低い電気化学ポテンシャルを有する金属は、電子のロス  $\{ M - n e \rightarrow M^{n+} \}$  及び金属の腐蝕をもたらす陽極として作用する。より高い電気化学ポテンシャルを有する金属は陰極として作用する  $\{ 2 H_2 O + O_2 + 4 e \rightarrow 4 O H^- \}$ 。酸素がこのメカニズムに含まれるが、その陽極金属と直接反応しない。金属イオン  $M^{n+}$  は、 $O H^-$  と結合し、金属酸化物になることによって安定化する金属水酸化物を形成する。一般に金属酸化物は非導電性であって、金属回路部品の導電性に減少をもたらす。

20

【 0 0 0 7 】

その問題は、組成物中の充填剤が隣接する回路部品又は基板と同じ金属である場合にあまり切実ではない。従って、例えばエポキシ樹脂と銀充填剤を含む導電性組成物を用いた半導体パッケージは、銀の充填された組成物が銀基板上に使用される場合、電気化学的故障に影響されにくい。但し、もしその組成物がニッケルめっきされた基板上に使用されれば、高湿度条件下で電気化学的腐蝕を生じる。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、これらの組成物は周囲の条件に影響されやすく、高温多湿がこれらの組成物で製造されたアセンブリーの電気抵抗を時の経過と共に実質上増加させ得る。故障の疑いのあるモードは、その組成物中の導電性充填剤ともう一つの隣接する金属表面、例えば金属鉛フレーム又は他の回路部品との界面での回路部品の電気化学的腐蝕である。

30

【 0 0 0 9 】

その組成物のもう一つの影響されやすい点は、組成物を含有するパッケージが落とされて衝撃を加えられた場合の衝撃に対する抵抗性である。ほとんどの導電性接着剤は、しばしば高い T g の剛性材料として考えられる。この剛性は、衝撃試験温度、即ち周囲温度で機械的エネルギーの消散を有効に防止する。従って、パッケージ全体が高いところから落下した場合に、導電性接着剤が割れ目を生じ、又は部品が基板から離脱する。多量の導電性充填剤で充填された導電性接着剤の耐衝撃性は、さらに悪くなる。

40

【 0 0 1 0 】

それ故、半導体包装操作における使用のための電氣的に安定なアセンブリーを形成する導電性材料を提供することは有用である。過酷な環境条件に曝されそして衝撃を受けたときの改良された接触抵抗を提供する導電性材料を供給することも有利である。同時に、接着剤が比較的長い保存寿命を有することが重要である。

【 発明の開示 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

本発明は、( a ) エポキシ官能基 / アミンの比が 1 より大きい、少なくとも 1 種のエポキシ樹脂と脂肪族アミンの混入剤 ( admixture ) ; ( b ) 導電性充填剤 ; ( c ) 1 種以上

50

の腐蝕抑制剤、酸素スクベンジャー又は両方；(d)硬化剤/触媒としてのイミダゾール；並びに(e)任意に、有機溶剤、流動添加剤(flow additives)、接着促進剤及びレオロジー改質剤のような他の添加剤を含む組成物である。過剰のエポキシ官能性基の状態でのエポキシと脂肪族アミンの予備反応は、可撓性の構造を有し且つ活性なエポキシ基を残しているプレポリマーを生じる。その組成物は、改良された電氣的安定性と耐衝撃性、並びにその混入剤を含まない他の導電性接着剤組成物よりも安定な保存寿命を呈する。その混入剤は約10～約90重量%の量で存在し；充填剤は約30～約90重量%の量で存在し；腐蝕抑制剤及び/又は酸素スクベンジャーは約10以下の量(但し0%ではない)で存在し；硬化剤は約10重量%以下の量(但し0%ではない)で存在し；有機溶剤は50重量%までの量で存在し；そして任意の成分は10重量%以下の量で存在し、全体で100重量%である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

導電性接着剤は通常、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、又は樹脂の混合物から成っていた。樹脂と他の成分、例えば第一アミン、触媒としてのイミダゾール、並びに腐蝕抑制剤としての8-ヒドロキシキノリンを導入することによって、得られる本発明の導電性接着剤は、有利な電氣的安定性と耐衝撃性を提供する。加えて、本発明の導電性接着剤は、良好なスクリーン印刷性、良好な保存寿命、低い硬化温度、低い接触抵抗、及び銅基板に対する良好な接着性を有する。

【0013】

20

本発明の導電性接着剤は、(a)エポキシ官能基/アミンの比が1より大きい、少なくとも1種のエポキシ樹脂と脂肪族アミンの混入剤；(b)導電性充填剤；(c)1種以上の腐蝕抑制剤、酸素スクベンジャー又は両方；(d)硬化剤/触媒としてのイミダゾール；並びに(e)任意に、有機溶剤、流動添加剤、接着促進剤及びレオロジー改質剤のような他の添加剤を含む。過剰のエポキシ官能性基の状態でのエポキシと脂肪族アミンの予備反応は、可撓性構造を有し且つ活性なエポキシ基を残しているプレポリマーを生じる。それらの成分は、特定の樹脂の用途のための所望のバランスの特性を得るように、特別に選択される。

【0014】

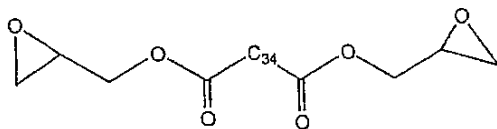
本発明での使用に好ましいエポキシ樹脂には、ビスフェノールAとビスフェノールFの単官能性グリシジルエーテル及び多官能性グリシジルエーテル、脂肪族エポキシ及び芳香族エポキシ、飽和エポキシ及び不飽和エポキシ、又は脂環式エポキシ樹脂、或いはそれらの組合せが含まれる。脂肪族エポキシの例には、Flex Epoxy 1が含まれる。

30

【0015】

【化1】

Flex Epoxy 1

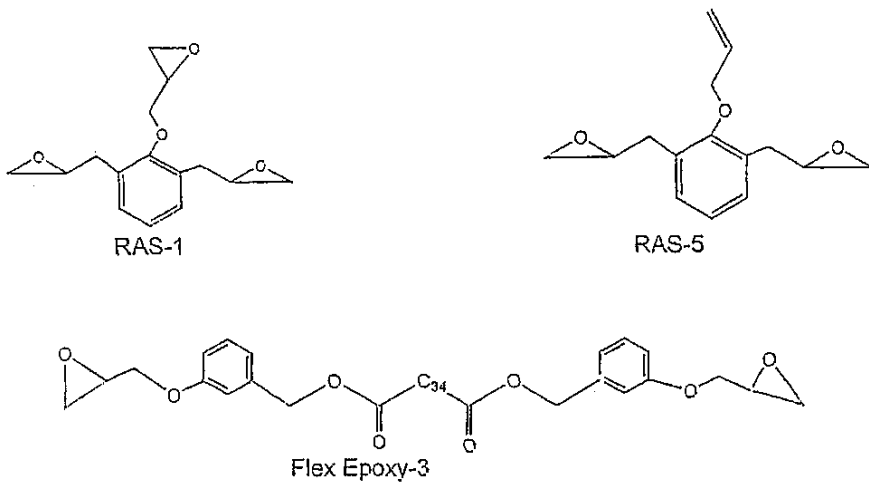


40

【0016】

芳香族エポキシの例には、RAS 1、RAS 5及びFlex Epoxy 3が含まれる。

## 【化2】



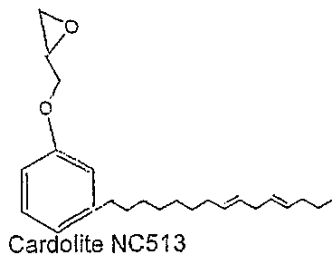
10

## 【0017】

不飽和エポキシの例には、Cardolite NC513が含まれる。

20

## 【化3】



30

## 【0018】

本発明において、グリシジルエーテルエポキシドが、非グリシジルエーテルエポキシドとは別に、又は組み合わせて、好ましく用いられる。このタイプの好ましいエポキシ樹脂はビスフェノールA樹脂である。もう一つの好ましいエポキシ樹脂は、Flex 1エポキシを含む脂肪族エポキシである。最も好ましいエポキシ樹脂はビスフェノールFタイプの樹脂である。これらの樹脂は、一般に1モルのビスフェノールFと2モルのエピクロロヒドリンの反応によって製造される。更なる好ましいタイプのエポキシ樹脂は、エポキシノボラック樹脂である。エポキシノボラック樹脂は、通常フェノール樹脂とエピクロロヒドリンの反応によって製造される。ジシクロペンタジエンフェノールエポキシ樹脂、ナフタレン樹脂、エポキシ官能性ブタジエンアクリロニトリルコポリマー、エポキシ官能性ポリジメチルシロキサン及びそれらの混合物が、使用され得る追加的なタイプのエポキシ樹脂である。商業的に入手可能なビスフェノールFタイプの樹脂は、米国ニュージャージー州Maple ShadeのCVC Specialty Chemicalsから商品名8230Eで、並びにResolution Performance Products Ltd.から商品名RSL1739で得られる。ビスフェノールAタイプのエポキシ樹脂は、Resolution Performance Products Ltd.からEPON828として商業的に得られ、ビスフェノールAとビスフェノールFのブレンドは日本化学会社(Nippon Chemical Company)

40

50

から商品名 Z X 1 0 5 9 で商業的に入手可能である。

【 0 0 1 9 】

ポリオキシプロピレンジアミンのような所望の第一アミン化合物は、過剰のエポキシ官能性基の状態のエポキシ樹脂と組み合わせられて、エポキシ官能性基末端を有するプレポリマーを生成する。特に好ましい第一アミンは脂肪族のアミン、ジアミン又はトリアミンである。脂肪族アミンの商業的に入手可能なものの例は J e f f a m i n e ( H u n t s m a n 製 ) である。

【 0 0 2 0 】

その樹脂に加えて、イミダゾールが触媒として導電性接着剤組成物に含まれる。イミダゾールは、ジシアナミド及び第三アミンのような他の触媒によって提供される特性と異なる特性を導電性接着剤に提供する。その組成物に含まれ得る好ましいイミダゾールには、2 フェニル 4 メチルイミダゾール、2 フェニルイミダゾール及びイミダゾールのような非 N 置換イミダゾールが含まれる。他の有用なイミダゾール成分には、アルキル置換イミダゾール、N 置換イミダゾール及びそれらの混合物が含まれる。

10

【 0 0 2 1 】

電気伝導性材料は導電性充填剤を含み得る。導電性充填剤の例示は、銀、銅、金、パラジウム、白金、カーボンブラック、炭素繊維、グラファイト、アルミニウム、インジウム錫酸化物、銀被覆銅、銀被覆アルミニウム、ビスマス、錫、ビスマス 錫合金、金属被覆ガラス球、銀被覆繊維、銀被覆球及びアンチモンドープ錫酸化錫である。

【 0 0 2 2 】

金属酸化物の形成を妨げるために、腐蝕抑制剤が通常使用される。腐蝕抑制剤は、窒素、硫黄、及び酸素含有化合物のような孤立電子対を有し、金属と結合して電気化学的陽極での金属の反応性を妨害する全ての化合物であると、ここでは定義される。腐蝕抑制剤の例示は、1 0 フェナチオジン、フェナチアジン、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、メルカプトベンゾチアゾール、ジシアンジアミド、3 イソプロピルアミノ 1 ブチン、ジプロパルギルキノリニウムプロミド、3 ベンジルアミノ 1 ブチン、ジプロパルギルエーテル、ジプロパルギルチオエーテル、プロパルギルカプロエート、ジアミノヘプタン、フェナントロリン、アミン、ジアミン、トリアミン、ヘキサメチレンイミド、デカメチレンイミド、ヘキサメチレンイミンベンゾエート、ヘキサメチレンイミン 3 , 5 ジニトロベンゾエート、ヘキサメチレンテトラミン、d オキシミノ b ピニルキヌクリジン、アニリン、6 N エチルプリン、1 エチルアミノ 2 オクタデシルイミダゾリン、モルホリン、エタノールアミン、アミノフェノール、2 ヒドロキシキノリン、6 ヒドロキシキノリン、8 ヒドロキシキノリン、ピリジン及びその誘導体、キノリン及びその誘導体、アクリジン、イミダゾール及びその誘導体、トルイジン、メルカプタン、チオフェノール及びその誘導体、スルフィド、スルホキシド、チオホスフェート、チオウレア及びピペリジンである。

20

30

【 0 0 2 3 】

有機溶剤は、その樹脂系を実質上溶解し、そしてその接着剤をスクリーン印刷するのに最も適したものとして部品の末端を濡らすようにその導電性接着剤の粘度を調整するために、オプションとして使用される。使用され得る溶剤には、ブチロラクトン、グリシジルエーテル、例えば 1 , 4 ブタンジオールグリシジルエーテル、ビニルエーテル、例えばエチレンビニルエーテル、及びビニルエステル、例えばエチレンビニルエステル、並びにアクリレート、例えばメチルメタクリレート、ジエチルグリコール、モノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチレンエーテル、二塩基性エステル溶剤、カルビトール、カルビトールアセテート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルが含まれる。最も好ましい溶剤はブチロラクトンである。

40

【 0 0 2 4 】

50

任意に、好適な流動添加剤、接着促進剤、導電性添加剤、及びレオロジー改質剤が所望により添加され得る。任意の流動添加剤には、ケイ素ポリマー、エチルアクリレート/2エチルヘキシルアクリレートコポリマー、ケトキシムの燐酸エステルアルキルアンモニウム塩、又はそれらの混合物が含まれる。好適な接着促進剤には、種々の形のシランが含まれる。好適なレオロジー改質剤には、熱可塑性樹脂、そして好ましくはポリビニルアセタールが含まれる。好適な導電性添加剤には、酸無水物、グルタル酸、クエン酸、燐酸及び他の酸触媒が含まれる。

【0025】

もう一つの態様において、本発明は、その組成物中の混入剤の使用を含む、導電性組成物の耐衝撃性を高める方法である。

10

【0026】

出願人は、エポキシ官能基/脂肪族アミンの比が1:1より大きい、少なくとも1種のエポキシ樹脂と脂肪族アミンの混入剤、及び硬化剤又は触媒としてのイミダゾールを含む接着剤が、その接着剤の衝撃強さを増加させることを見出した。その混入剤を含む導電性接着剤は、同一又は類似の成分の物理的混合を含む導電性接着剤よりも良好な電気的安定性、より高い強度及びより長い保存寿命を有する。

【0027】

本発明のこの態様の接着剤組成物は、約10~約90重量%の樹脂混入剤；約30~約90重量%の導電性充填剤；約0.1~10重量%の腐蝕抑制剤及び/又は酸素スクベンジャー；約0.1~10重量%の触媒としてのイミダゾール；約0~50重量%の有機溶剤；並びに約0~5重量%の接着促進剤、流動添加剤、レオロジー改質剤又は他の添加剤であって、全体で100重量%までであるものを含有する。好ましくは、その樹脂混入剤が約10~60重量%の範囲で存在し、導電性充填剤が約40~90重量%の範囲で存在し、腐蝕抑制剤及び/又は酸素スクベンジャーが約0.1~5重量%の範囲で存在し、触媒としてのイミダゾールが約1~5重量%の範囲で存在し、有機溶剤が約0~20重量%の範囲で存在し、そして他の添加剤が約0~約5重量%の範囲で存在する。

20

【実施例】

【0028】

本発明は、以下の実施例によって更に説明される。

【0029】

30

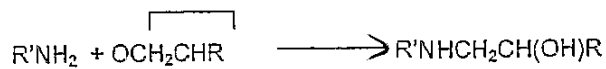
実施例1

エポキシ アミン系のプレポリマー及び物理的ブレンドのサンプルを調製した。ビスフェノール A のジグリシジルエーテルとビスフェノール F のジグリシジルエーテルの混合物（東都化成（株）から ZS1059 として商業的に入手可能）55.56重量%、及び44.44重量%のポリ（オキシ（メチル 1,2 エタンジイル）、（2 アミノメチルエチル） 2（2 アミノメチルエトキシ）（Huntsman Petrochemical Co. から Jeffamine（登録商標）D 2000 として商業的に入手可能）を混合することによって、エポキシとアミンの物理的ブレンド（配合剤 A）を作製した。その物理的ブレンドを通常のオープン中で120 に6時間加熱することによって、プレポリマー（配合剤 B）を生成した。IR スペクトルによって配合剤 A と配合剤 B を試験し、そして配合剤 B がサンプル中のヒドロキシル官能性基の存在を示す波長  $3439\text{ cm}^{-1}$  でのピークを示した。配合剤 A は波長  $3439\text{ cm}^{-1}$  でのピークを有さなかった。そのことは、ヒドロキシル官能性基が無いことを示す。アミンとエポキシ系の典型的な重合反応は、ヒドロキシル官能性基を有する線状鎖の形成をもたらす。プレポリマーのスペクトルがその証拠を示している。

40

【0030】

## 【化4】



## 【0031】

プレポリマーのスペクトルにおける波長  $3439\text{ cm}^{-1}$  でのピークはそのサンプル中のヒドロキシル官能性基の存在を示したが、物理的なブレンドではそれが示されなかった（波長  $3439\text{ cm}^{-1}$  でのピーク無し）。配合剤 A と配合剤 B の粘度をブルックフィールド粘度計によって測定した。それらの粘度が表 1 に示されている。

10

## 【0032】

## 【表1】

表1. プレポリマー及び物理的ブレンドの粘度

	配合剤 A	配合剤 A	配合剤 B	配合剤 B
時間 (hours)	粘度 (cPa)	粘度の変化 (%)	粘度 (cPa)	粘度の変化 (%)
0	28.4	0	1495	0
7	--	--	1556	4
24	--	--	1720	15
48	70.7	149	--	--
72	--	--	2027	36
96	127.5	349	--	--

20

30

## 【0033】

表 1 に示されるように、物理的なブレンドの粘度が急速に変化したが、プレポリマーの粘度は変化しなかった。従って、プレポリマーは、物理的なブレンドよりも保存安定性があり、より長い保存寿命を有する。

40

## 【0034】

## 実施例 2

イミダゾールによって触媒されたエポキシ 脂肪族アミンプレポリマーを含む 5 個の異なる接着剤配合物によって、導電性接着剤の初期接触抵抗を試験した。120 で ブチロラクトン中に Novolac 1166 を溶解することによって、それらの配合物を作製した。その溶液を室温に冷却し、成分の残りを添加し、次いで全体を機械的攪拌機によって混合した。配合物の組成が表 2 に示されている。

## 【0035】

## 【表 2】

表 2. エポキシ-脂肪族アミンプレポリマーを含む導電性接着剤

成分	配合物 A	配合物 B	配合物 C	配合物 D	配合物 E
Novolac 1166	0.72	0.72	0.61	0.61	0.72
$\gamma$ -ブチロラクトン	5.62	5.62	4.75	4.75	5.62
配合剤 B	14.06	14.06	11.78	11.88	14.06
4-メチル-2 フェニルイミダゾール	0.72	0.72	0.60	0.60	0.72
8-ヒドロキシキノリン	1.30	1.30	1.10	1.10	1.30
BYK-W9010	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07
アジピン酸	--	--	--	--	0.03
Silver SF-98	77.51	--	--	--	--
Silver SF-W	--	77.52	--	--	--
Silver SF-80	--	--	81.0	--	--
Silver SF-84	--	--	--	81.0	--
Silver SF-85HV	--	--	--	--	77.48

## 【0036】

配合された接着剤をセラミック又はFR 4板のいずれかの上に型付けし、そして抵抗体(0805零オーム)をその接着剤の上部に設置した。FR 4板全体を150 で、セラミック板全体を175 で、1時間硬化した。その板を室温に冷却した後に、初期の接触抵抗をKeithley 2010マルチメータの4点プローブによって測定した。それらの初期抵抗の結果が表3に示されている。

## 【0037】

## 【表 3】

表 3. 導電性接着剤の初期抵抗

	配合物 A	配合物 B	配合物 C	配合物 D	配合物 E
抵抗 (m $\Omega$ )	24	26	22	24	22

## 【0038】

表3に示されるように、プレポリマーを含有する導電性接着剤の全てが許容可能な初期抵抗を有している。

【0039】

同様に、ビスフェノール A /ビスフェノール F のエポキシとフレキシブルエポキシで導電性接着剤を形成し、並びにそのフレキシブルエポキシ無しでもう一つの導電性接着剤を形成した。これらの接着剤を配合するために、それらの成分を一緒に混合し、次いで銀を添加し、そして機械的攪拌機によって混合した。それらの配合と初期抵抗が表4に示されている。

【0040】

【表4】

10

表4. ビスフェノール-A /ビスフェノール-F エポキシと初期抵抗

成分	配合物O	配合物F
ZX 1059	19.32	4.95
Flex Epoxy 1	0	14.37
BYK A187	0.2	0.2
Curpen	2.48	2.48
2-エチル、4-メチル-イミダゾール CN	0.99	0.99
8-ヒドロキノリン	1.8	2.68
Silver SF-98	74.33	74.33
抵抗 (mΩ)	22	56

20

30

【0041】

実施例3

実施例2におけるサンプルと同様な方法で、二つの追加サンプルを調製した。それらの配合が表5に示されている。

【0042】

## 【表 5】

表 5. 異なる触媒及び腐蝕抑制剤を含む導電性接着剤

成分	配合物 G	配合物 H
Novolac HT 9490	0.72	0.72
BCaA	6.0	6.0
配合剤 B	14.39	14.39
Dyhard 100S	1.21	1.21
HEKARM/diuron	0.61	0.61
8-ヒドロキノリン	-	2.72
BYK-A1120	0.08	0.08
Silver SF-96	76.99	76.99

10

20

## 【0043】

それらのサンプルを配合して板の上に設置した後に、初期接触抵抗を測定した。次いでそれらの板を 85 で 85% の相対湿度に保持された湿気チャンパー中に配置して、Keithley 2010 のマルチメーターによって定期的にその接触抵抗を測定した。図 1 に示すように、その抵抗値は腐蝕抑制剤の無いサンプルについてより大きく変化した。その抵抗はまた、イミダゾールが触媒として使用されている場合、並びに腐蝕抑制剤がその配合物中に導入されている場合に、高温多湿の条件下でも安定であった。

30

## 【0044】

## 実施例 4

実施例 2 に従って配合された導電性接着剤のサンプルを、3 インチ (76 mm) × 1.5 インチ (38 mm) のむきだしの銅板上に型付けした。その型板の寸法は 25 × 25 × 0.33 mm であった。次いでダミーのリードチップ (PLCC) をその型付けされた接着剤の上に配置して、その板全体を 175 で 1 時間加熱した。その板を室温に冷却し、そして管内の硬い表面上に 36 インチ (91 cm) 又は 60 インチ (150 cm) からそのチップ 接着剤 板の組立て体全体を落とすことによって、落下性能を評価した。その管は、そのアセンブリーが垂直な位置に保持され、それが硬い表面に接触するようにその位置が維持されるのを確実にした。それらの落下試験の結果が表 6 に纏めて示されている。

40

## 【0045】

【表 6】

表 6. 落下性能

系	O	O	A (配合剤 A含有)	A (配合剤 B含有)	B	C	D	E	F
36インチで破損 前の落下回数	0	2	3	6+	6+	6+	6+	6+	6+
60インチで破損 前の落下回数	0	0	1	4-5	5-6	4	4	4	4
接着剤の平均 厚さ (mil)	6	13.3	12	7.13	7.09	7.36	7.72	9.25	11

10

【 0 0 4 6 】

20

表 6 に示されるように、フレキシブルエポキシ又は脂肪族アミンを含有している導電性接着剤は、それらの成分を含まない接着剤よりも優れた落下試験性能を有する。更に、そのエポキシをアミンの物理的なブレンドを含む接着剤を有する部品の落下試験は、満足な結果を生じなかった。プレポリマーを用いた接着剤を有する部品は、それらの成分を含まない接着剤よりも優れた結果を生じた。

【 0 0 4 7 】

実施例 5

異なる温度で硬化させた接着剤の性能を、種々の温度及び湿度の条件下で試験した。プレポリマーを含む配合物 A を二つのアセンブリーに使用した。その内の一つを 150 で、もう一つを 175 で硬化した。それらのサンプルの落下試験結果が表 7 に示されている。

30

【 0 0 4 8 】

【表 7】

表 7. 異なる硬化温度での落下試験結果

配合物 A	175°Cで硬化	150°Cで硬化
36インチで破損前 の落下回数	6+	6+
60インチで破損前 の落下回数	4-5	3
接着剤の平均 厚さ (mil)	7.13	7.60

40

【 0 0 4 9 】

50

異なる温度での硬化と共に安定性を試験するために、接着剤をFR 4板の上に設置して150 で、セラミック基板上に設置して175 で硬化した。両方のアセンブリーを湿気チャンパー中に配置させて、85 / 85 % 相対湿度で保管した。そのチャンパーから取り出した両方のサンプルの抵抗が図2に示されている。図2に示されるように、その接触抵抗は、過激な条件下で変化せず、硬化温度に依存していない。

【0050】

実施例6

実施例2中で説明した電気部品を含む試験体をFR 4板上に設置して、ダイシエアー (die shear) 試験にかけた。ダイシエアー試験は、銅基板上での導電性接着剤の接着強度を実証するものである。Royce 552 dieなる自動ダイシエアー試験機を使用した。全ての実験を室温で実施した。基板上の部品は錫/鉛末端を有する0204零抵抗体である。ダイシエアー試験機から自動的に移動するチップ (tip) がその基板上の部品を押出し、最大の力がダイシエアー強度として記録される。それらの結果が表8に示されている。

10

【0051】

【表8】

表8. 導電性接着剤の接着強度

20

サンプル	A	B	C	D	E	F
ダイシエアー強度 (kgF)	2.9	2.6	2.8	3.1	3.0	1.1

【0052】

当業者に明らかであるように、本発明についての多くの修正及び変更が、その精神及び範囲から離れることなく成されることが可能である。ここに記載された特定の態様は、実施例のためのみに提供されるものであって、本発明は付与される請求項に均等な十分な範囲を伴う、請求項の語句によってのみ限定されるべきものである。

30

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】三つの導電性接着剤配合物に関する、時間の経過に伴う接触抵抗における変化を示すものである。

【図2】85 / 85 % 相対湿度に曝された接着剤に関する、時間の経過に伴う接触抵抗の変化を示すものである。

【 図 1 】

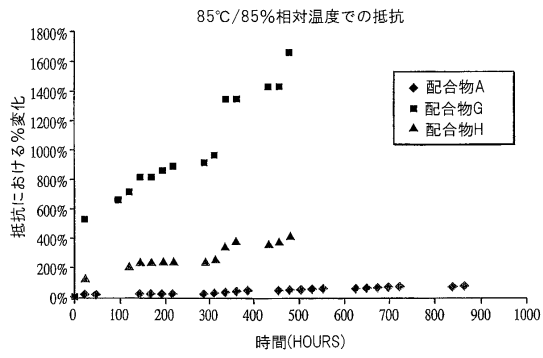


FIG. 1

【 図 2 】

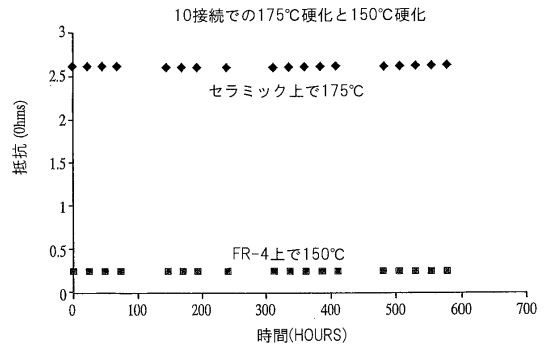


FIG. 2

## 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 1/22 Z

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 シャオ, ユー

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 8 5 0 2, ベル メッド, アダムス ドライブ 4 9

(72)発明者 レーマン, スン ヒー

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 8 8 4 4, ヒルズバーロウ, ブルーミングデール ドライブ 4 4 - 1 4

(72)発明者 チェン, チ - ミン

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 0 1 8 8 6, ウエストフォード, バインブルック 1 5

(72)発明者 ドレーゼン, ギュンテル

ベルギー国, ベー - 2 4 9 1 オルメン, オルメンズ マーケット 5 0

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 国際公開第 0 2 / 0 8 9 1 5 2 ( W O , A 1 )

特開 2 0 0 2 - 3 4 8 4 8 6 ( J P , A )

特開 2 0 0 0 - 2 7 3 3 1 7 ( J P , A )

特開平 0 7 - 2 5 2 3 4 6 ( J P , A )

特開平 0 7 - 2 5 2 3 4 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C08G59/00, C08L63/00