

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6879690号  
(P6879690)

(45) 発行日 令和3年6月2日 (2021. 6. 2)

(24) 登録日 令和3年5月7日 (2021. 5. 7)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 63/00 (2006. 01)	C O 8 L 63/00 Z
C O 8 L 33/04 (2006. 01)	C O 8 L 33/04
C O 8 G 59/18 (2006. 01)	C O 8 G 59/18
H O 1 L 23/34 (2006. 01)	H O 1 L 23/34 B

請求項の数 8 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2016-154987 (P2016-154987)	(73) 特許権者	505005049
(22) 出願日	平成28年8月5日 (2016. 8. 5)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公開番号	特開2018-21163 (P2018-21163A)		ズ カンパニー
(43) 公開日	平成30年2月8日 (2018. 2. 8)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3
審査請求日	令和1年7月17日 (2019. 7. 17)		- 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ
			フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ
			ム センター
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100146466
			弁理士 高橋 正俊
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 放熱用樹脂組成物、その硬化物、及びこれらの使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 成分：エポキシ樹脂、(B) 成分：エポキシ樹脂用硬化剤、(C) 成分：前記エポキシ樹脂用硬化剤と異なる、重量平均分子量 1 0 0 0 0 以下の (メタ) アクリルオリゴマー、及び (D) 成分：熱伝導性粒子を含む、放熱用樹脂組成物であって、

(A) ~ (C) 成分の重量分率を、 $W_A$ 、 $W_B$  及び  $W_C$  とした場合、下記式 (1) を満足し、

前記放熱用樹脂組成物は、前記エポキシ樹脂硬化剤を、前記エポキシ樹脂 1 0 0 質量部に対し、0.1 質量部以上、1 5 0 質量部以下含み、

前記放熱用樹脂組成物を硬化させたときに、塑性変形を呈する、  
放熱用樹脂組成物。

【数 1】

$$2 \leq W_C / (W_A + W_B) \leq 13 \quad (1)$$

【請求項 2】

(C) 成分が、(C-1) 成分：カルボキシル基を有さない重量平均分子量 1 0 0 0 0 以下の (メタ) アクリルオリゴマー及び / 又は (C-2) 成分：カルボキシル基を有する重量平均分子量 1 0 0 0 0 以下の (メタ) アクリルオリゴマーであり、かつ、

(C-1) 及び (C-2) 成分の重量分率を  $W_{C-1}$  及び  $W_{C-2}$  とした場合、下記式 (2) を満足する、請求項 1 に記載の放熱用樹脂組成物。

【数 2】

$$W_{C-2} / (W_{C-1} + W_{C-2}) \geq 0.05 \quad (2)$$

【請求項 3】

(D) 成分の重量分率を  $W_D$  とした場合、下記式 (3) を満足する、請求項 1 又は 2 に記載の放熱用樹脂組成物。

【数 3】

$$W_D \geq 70 \quad (3)$$

10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の放熱用樹脂組成物を硬化した放熱用硬化物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の放熱用樹脂組成物又は請求項 4 に記載の放熱用硬化物を、電極を備える基材に適用する工程 (1) と、

適用した放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物上に電極を備える半導体素子を配置し、必要に応じ、加熱及び / 又は加圧する工程 (2) であって、基材及び半導体素子の電極が導電部材を介して接合される、工程 (2) と、

前記工程 (1) において放熱用樹脂組成物を使用する場合に、該放熱用樹脂組成物を加熱又は電離放射線により硬化する工程 (3) と、

20

任意に、基材及び半導体素子を取り外してリワークする工程 (4) と、を備える、半導体素子の実装方法であって、前記硬化する工程 (3) が、工程 (1) ~ 工程 (2) の何れかで行われる、半導体素子の実装方法。

【請求項 6】

電極を備える第 1 表面を有する基材と、電極を備える第 1 面及び該第 1 面と反対側の第 2 面とを有する半導体素子とを、前記各第 1 表面が対向するように、アンダーフィル材料及び / 又は導電部材を介して配置する工程 (1) と、

半導体素子の前記第 2 面に、請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の放熱用樹脂組成物又は請求項 4 に記載の放熱用硬化物を適用する工程 (2) と、

30

加熱及び / 又は加圧して半導体素子及び基材を接合する工程 (3) であって、該工程 (3) が、前記工程 (1) 又は工程 (2) に続いて行われる、工程 (3) と、

適用した放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物上にヒートシンクを配置し、必要に応じ、加熱及び / 又は加圧する工程 (4) と、

前記工程 (2) において放熱用樹脂組成物を使用する場合に、該放熱用樹脂組成物を加熱又は電離放射線により硬化する工程 (5) と、

任意に、ヒートシンク及び半導体素子を取り外してリワークする工程 (6) と、を備える、半導体素子及びヒートシンクの実装方法であって、前記硬化する工程 (5) が、工程 (2) ~ 工程 (4) の何れかで行われる、半導体素子及びヒートシンクの実装方法。

【請求項 7】

40

シールド缶及び電極を備える第 1 表面を有する基材と、電極を備える第 1 面及び該第 1 面と反対側の第 2 面とを有し、前記シールド缶内に配置される半導体素子とを、前記各第 1 表面が対向するように、アンダーフィル材料及び / 又は導電部材を介して配置する工程 (1) と、

半導体素子の前記第 2 面に、請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の放熱用樹脂組成物又は請求項 4 に記載の放熱用硬化物を適用する工程 (2) と、

加熱及び / 又は加圧して半導体素子及び基材を接合する工程 (3) であって、該工程 (3) が、前記工程 (1) 又は工程 (2) に続いて行われる、工程 (3) と、

適用した放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物上にシールド缶の蓋を配置し、必要に応じ、加熱及び / 又は加圧する工程 (4) と、

50

前記工程(2)において放熱用樹脂組成物を使用する場合に、該放熱用樹脂組成物を加熱又は電離放射線により硬化する工程(5)と、

任意に、シールド缶の蓋及び半導体素子を取り外してリワークする工程(6)と、を備える、シールド缶内への半導体素子の実装方法であって、前記硬化する工程(5)が、工程(2)～工程(4)の何れかで行われる、シールド缶内への半導体素子の実装方法。

【請求項8】

電極を備える第1表面を有する基材と、電極を備える第1面及び該第1面と反対側の第2面とを有する半導体素子とを、前記各第1表面が対向するように、アンダーフィル材料及び/又は導電部材を介して加熱及び/又は加圧して接合する工程(1)と、

半導体素子の前記第2面に、請求項1～3の何れか一項に記載の放熱用樹脂組成物又は請求項4に記載の放熱用硬化物を適用する工程(2)と、

適用した放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物上に筐体を配置し、必要に応じ、加熱及び/又は加圧して、放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物を半導体素子の前記第2面以上の面積に広げる工程(3)と、

前記工程(2)において放熱用樹脂組成物を使用する場合に、該放熱用樹脂組成物を加熱又は電離放射線により硬化する工程(4)と、

任意に、筐体及び半導体素子を取り外してリワークする工程(5)と、を備える、筐体内への半導体素子の実装方法であって、前記硬化する工程(4)が、工程(2)～工程(3)の何れかで行われる、筐体内への半導体素子の実装方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は放熱用樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子等の発熱性部品は使用時の発熱に伴い、性能の低下、破損等の不具合を生じる場合がある。このような不具合を解消するために、従来より、発熱性部品から発生した熱を基材やヒートシンクなどに伝達させて外部へ取り除くことが可能な放熱材料が提案されている。

【0003】

特許文献1(特開2000-109373号公報)には、(A)平均粒径が0.5～10μmであると共に、100μm以上の粒径の粒子を含有しない窒化アルミニウム粉末50～95重量%、及び(B)25における粘度が50～500,000cSの液状シリコン5～50重量%を配合してなる、放熱用シリコングリース組成物が記載されている。

【0004】

特許文献2(特開平06-080947号公報)には、(A)エポキシ樹脂、(B)(1)ビスフェノール系のポリアルキレンオキサイド付加物、(2)ノボラック系フェノールのポリアルキレンオキサイド付加物、(3)ビスフェノール系のポリアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテル、(4)ノボラック系フェノールのポリアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテルのいずれか一種又は二種以上の混合物、(C)ジアミノジフェニルスルホン、(D)(a)イミダゾール化合物、(b)三フッ化ホウ素アミン錯体化合物、(c)ジシアンジアミドのいずれか一種又は二種以上の混合物、(E)固形分の60～80重量%の無機系充填剤を必須成分として含有してなる、高放熱性配線板の絶縁接着層として使用し得る、エポキシ樹脂組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2000-109373号公報

【特許文献2】特開平06-080947号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

半導体部品の放熱材料として広く使用されている放熱用シリコングリースは、低分子量のシリコン化合物を含有する液状シリコンを含む。この低分子量のシリコン化合物は周囲に拡散する現象（オイルブリード）を生じさせる場合があり、はんだ付けなどの工程を阻害するおそれがある。具体的には、基板や半導体の電極上にシリコンの膜が形成されると、電極のはんだ濡れ性が悪くなるおそれがある。このためシリコングリースは、はんだ付けなどが完了した後で半導体に塗布するのが一般的である。また、電子機器では、シリコンによるリレーやコネクタの接点不良や、ハードディスクのクラッシュなどが報告されており、シリコングリースの使用が制限される場合が多い。また、一般的に、シリコングリースは熱伝導性を向上させようとするとその粘度も上昇する。このため、高熱伝導性のシリコングリースをディスペンサーで塗布するのが難しく、手作業による塗布を伴うことが多い。この方法では狭い範囲に限定して塗布するのが難しいという問題もあった。

10

## 【0007】

熱伝導性の無機フィラー及びエポキシ樹脂などを含む熱伝導材料も知られている。近年、高額な半導体部品や基板等を再利用するため、リワーク性を呈する熱伝導材料も望まれている。しかしながら、エポキシ樹脂などを含む熱伝導材料を硬化した場合、ゴム弾性及び高凝集力を呈する硬化物となるため、たとえ加熱したとしても、半導体部品や基板などから脱着するのは難しく、これらを破壊するおそれがあった。

20

## 【0008】

本開示は、発熱量の大きい半導体素子等の発熱性部品から発生する熱を、基材、ヒートシンク、シールド缶の蓋、筐体等の物体に効果的に伝達し得ると共に、リレーやコネクタの接点不良等の不具合を低減させる、放熱用樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本開示の一実施態様によれば、（Ａ）成分：エポキシ樹脂、（Ｂ）成分：エポキシ樹脂用硬化剤、（Ｃ）成分：重量平均分子量約１００００以下の（メタ）アクリルオリゴマー、及び（Ｄ）成分：熱伝導性粒子を含む、放熱用樹脂組成物が提供される。

30

## 【0010】

本開示の別の実施態様によれば、この放熱用樹脂組成物を硬化した放熱用硬化物が提供される。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本開示によれば、発熱量の大きい半導体素子等の発熱性部品から発生する熱を、基材、ヒートシンク、シールド缶の蓋、筐体等の物体に効果的に伝達し得ると共に、リレーやコネクタの接点不良等の不具合を低減させる、放熱用樹脂組成物及びその硬化物が提供される。

40

## 【0012】

本開示によれば、リワーク性を呈する、放熱用樹脂組成物の硬化物が提供される。

## 【0013】

本開示によれば、ディスペンサーによる塗布が可能な放熱用樹脂組成物が提供される。

## 【0014】

上述の記載は、本発明の全ての実施態様及び本発明に関する全ての利点を開示したものとはみなしてはならない。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0015】

【図１】本開示の一実施態様による放熱用樹脂組成物の使用方法を示す概略図である。

【図２】本開示の一実施態様による放熱用樹脂組成物の他の使用方法を示す概略図である

50

。【図 3】本開示の一実施態様による放熱用樹脂組成物の他の使用方法を示す概略図である。

。【図 4】本開示の一実施態様による放熱用樹脂組成物の他の使用方法を示す概略図である。

。【図 5】本開示の一実施態様による放熱用樹脂組成物の硬化後流動性評価方法の概略図である。

【図 6】本開示の一実施態様による放熱用樹脂組成物の硬化後耐流れ出し性評価方法の概略図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0016】

第 1 の実施形態における放熱用樹脂組成物は、(A) 成分：エポキシ樹脂、(B) 成分：エポキシ樹脂用硬化剤、(C) 成分：重量平均分子量約 10000 以下の(メタ)アクリルオリゴマー、及び(D) 成分：熱伝導性粒子を含む。この放熱用樹脂組成物は、ヒートシンク等の物体に効果的に熱を伝達し得ると共に、シリコーンを含まないため、リレーやコネクタの接点不良等の不具合を低減させることができる。

【0017】

第 1 の実施形態における放熱用樹脂組成物において、(C) 成分は、(C-1) 成分：カルボキシル基を有さない重量平均分子量約 10000 以下の(メタ)アクリルオリゴマー及び/又は(C-2) 成分：カルボキシル基を有する重量平均分子量約 10000 以下の(メタ)アクリルオリゴマーであってもよい。(C-1) 成分は、疎水性、絶縁性を向上させることができ、(C-2) 成分は、塩基性を呈する熱伝導性粒子の分散性、及び該粒子を含む放熱用樹脂組成物の流動性を向上させることができる。

20

【0018】

第 1 の実施形態における放熱用樹脂組成物において、(A) ~ (C) 成分の重量分率を、 $W_A$ 、 $W_B$  及び  $W_C$  とした場合、下記式(1)を満足させてもよい。(A) ~ (C) 成分の割合がこの範囲であると、硬化前の流動状態、及び硬化後の塑性変形性、リワーク性等に優れる。

【数 1】

30

$$1 \leq W_C / (W_A + W_B) \leq 13 \quad (1)$$

【0019】

第 1 の実施形態における放熱用樹脂組成物において、(C-1) 及び(C-2) 成分の重量分率を  $W_{C-1}$  及び  $W_{C-2}$  とした場合、下記式(2)を満足させてもよい。(C-1) 及び(C-2) 成分の割合がこの範囲であると、塩基性を呈する熱伝導性粒子の分散性、及び該粒子を含む放熱用樹脂組成物の流動性をより向上させることができる。

【数 2】

40

$$W_{C-2} / (W_{C-1} + W_{C-2}) \geq 0.05 \quad (2)$$

【0020】

第 1 の実施形態における放熱用樹脂組成物において、(D) 成分の重量分率を  $W_D$  とした場合、下記式(3)を満足させてもよい。(D) 成分の割合がこの範囲であると、放熱性をより向上させることができる。

## 【数 3】

$$W_D \geq 70 \quad (3)$$

## 【0021】

第1の実施形態における放熱用樹脂組成物を硬化させることによって、放熱用硬化物を得ることができる。この硬化物は塑性変形を呈するため、例えば、該硬化物上に配置された半導体部品の押圧に追従して変形し、その形状を保持し得る。したがって、従来のゴム弾性体であるエポキシ硬化物などに比し、半導体部品等に対して付加されていた変形に伴う応力を大幅に軽減することができる。また、従来のエポキシ硬化物に比べて凝集力が低いので、半導体部品及び基材を容易に脱着することができる。

10

## 【0022】

第1の実施形態における放熱用樹脂組成物又はその硬化物を用いる、半導体素子の実装方法は、放熱用樹脂組成物又はその硬化物である放熱用硬化物を、電極を備える基材に適用する工程(1)と、適用した放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物上に電極を備える半導体素子を配置し、必要に応じ、加熱及び/又は加圧する工程(2)であって、基材及び半導体素子の電極が導電部材を介して接合される、工程(2)と、工程(1)において放熱用樹脂組成物を使用する場合に、放熱用樹脂組成物を加熱又は電離放射線により硬化する工程(3)と、任意に、基材及び半導体素子を取り外してリワークする工程(4)と、を備え、硬化する工程(3)が、工程(1)～工程(2)の何れかで行われる。

20

## 【0023】

第1の実施形態における放熱用樹脂組成物又はその硬化物を用いる、半導体素子及びヒートシンクの実装方法は、電極を備える第1表面を有する基材と、電極を備える第1面及び該第1面と反対側の第2面とを有する半導体素子とを、各第1表面が対向するように、アンダーフィル材料及び/又は導電部材を介して配置する工程(1)と、半導体素子の第2面に、放熱用樹脂組成物又はその硬化物である放熱用硬化物を適用する工程(2)と、加熱及び/又は加圧して半導体素子及び基材を接合する工程(3)であって、該工程(3)が、工程(1)又は工程(2)に続いて行われる、工程(3)と、適用した放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物上にヒートシンクを配置し、必要に応じ、加熱及び/又は加圧する工程(4)と、工程(2)において放熱用樹脂組成物を使用する場合に、放熱用樹脂組成物を加熱又は電離放射線により硬化する工程(5)と、任意に、ヒートシンク及び半導体素子を取り外してリワークする工程(6)と、を備え、硬化する工程(5)が、工程(2)～工程(4)の何れかで行われる。

30

## 【0024】

第1の実施形態における放熱用樹脂組成物又はその硬化物を用いる、シールド缶内への半導体素子の実装方法は、シールド缶及び電極を備える第1表面を有する基材と、電極を備える第1面及び該第1面と反対側の第2面とを有し、シールド缶内に配置される半導体素子とを、各第1表面が対向するように、アンダーフィル材料及び/又は導電部材を介して配置する工程(1)と、半導体素子の第2面に、放熱用樹脂組成物又はその硬化物である放熱用硬化物を適用する工程(2)と、加熱及び/又は加圧して半導体素子及び基材を接合する工程(3)であって、該工程(3)が、工程(1)又は工程(2)に続いて行われる、工程(3)と、適用した放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物上にシールド缶の蓋を配置し、必要に応じ、加熱及び/又は加圧する工程(4)と、工程(2)において放熱用樹脂組成物を使用する場合に、放熱用樹脂組成物を加熱又は電離放射線により硬化する工程(5)と、任意に、シールド缶の蓋及び半導体素子を取り外してリワークする工程(6)と、を備え、硬化する工程(5)が、工程(2)～工程(4)の何れかで行われる。

40

## 【0025】

第1の実施形態における放熱用樹脂組成物又はその硬化物を用いる、筐体内への半導体

50

素子の実装方法は、電極を備える第1表面を有する基材と、電極を備える第1面及び該第1面と反対側の第2面とを有する半導体素子とを、各第1表面が対向するように、アンダーフィル材料及び／又は導電部材を介して、必要に応じ、加熱及び／又は加圧して接合する工程(1)と、半導体素子の第2面に、放熱用樹脂組成物又はその硬化物である放熱用硬化物を適用する工程(2)と、適用した放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物上に筐体を配置し、必要に応じ、加熱及び／又は加圧して、放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物を半導体素子の前記第2面以上の面積に広げる工程(3)と、工程(2)において放熱用樹脂組成物を使用する場合に、放熱用樹脂組成物を加熱又は電離放射線により硬化する工程(4)と、任意に、筐体及び半導体素子を取り外してリワークする工程(5)と、を備え、硬化する工程(4)が、工程(2)～工程(3)の何れかで行われる。

10

#### 【0026】

これらの実装方法は、第1の実施形態における放熱用樹脂組成物又はその硬化物を用いているため、発熱量の大きい半導体素子等の部品から発生する熱を、基材、ヒートシンク、シールド缶の蓋、筐体等の物体に効果的に伝達して放熱し得ると共に、リレーやコネクタの接点不良等の不具合を低減させ、必要に応じてリワークすることができる。放熱用樹脂組成物の硬化物はゴム弾性を有さず塑性変形性を奏するため、変形に伴って生じる反作用の応力が弾性材料に比べて圧倒的に少ない。したがって、半導体部品、基材、ヒートシンク、シールド缶の蓋、筐体等に不要な応力を付加することがないため、製品性能の低下、外観不良等の問題を改善することができる。

20

#### 【0027】

これらの実装方法は、第1の実施形態における放熱用樹脂組成物を基材等に適用する場合にディスペンサーを使用することができる。硬化前の放熱用樹脂組成物はディスペンサーを使用できる程度の高流動性の状態である。ディスペンサーの使用は、コンピューター制御及び局所部位への適用などが可能であるため、例えば、基板や半導体上の所望の位置にのみ放熱用樹脂組成物を塗布することができ、生産効率を大幅に向上させることができる。

#### 【0028】

以下、本発明の代表的な実施態様を例示する目的でより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施態様に限定されない。

30

#### 【0029】

本開示において「オリゴマー」とは、少なくとも2個以上のモノマーが結合した重量平均分子量が約1万以下の重合体を意味する。

#### 【0030】

本開示において「(メタ)アクリル」とはアクリル又はメタクリルを意味し、「(メタ)アクリレート」とはアクリレート又はメタクリレートを意味する。

#### 【0031】

本開示の一実施態様の放熱用樹脂組成物は、(A)成分：エポキシ樹脂、(B)成分：エポキシ樹脂用硬化剤、(C)成分：重量平均分子量約10000以下の(メタ)アクリルオリゴマー、及び(D)成分：熱伝導性粒子を含む。

40

#### 【0032】

(A)成分のエポキシ樹脂としては、本技術分野で知られている任意のエポキシ樹脂を含んでいてもよいが、熱伝導性粒子のバインダーとして機能するためには、常温で液状であることが望ましい。そのようなエポキシ樹脂は、硬化前25℃での粘度が、約0.1Pa・s以上、約0.5Pa・s以上、又は約1Pa・s以上、約200Pa・s以下、約150Pa・s以下、又は約100Pa・s以下であることが好ましい。エポキシ樹脂の粘度は、例えば、Brookfield回転粘度計を用いて測定することができる。

#### 【0033】

このような常温で液状のエポキシ樹脂として、重量平均分子量約200～約500の、エピクロルヒドリンとビスフェノールA、F、AD等とから誘導されるビスフェノール型エポキシ樹脂；エピクロルヒドリンとフェノールノボラック又はクレゾールノボラックと

50

から誘導されるエポキシノボラック樹脂；ナフタレン環を含んだ骨格を有するナフタレン型エポキシ樹脂；グリシジルアミン、グリシジルーエテル等のグリシジル基を、ピフェニル、ジシクロペンタジエン等の1分子内に2個以上有する、様々なエポキシ化合物；脂環エポキシ基を1分子内に2個以上有する脂環式エポキシ化合物、及びこれらの2種以上の混合物を使用してもよい。具体的には、例えば、エピコート（登録商標）EP828（ビスフェノールA型、エポキシ当量：190 g / e q、ジャパンエポキシレジン社製）、YD128（ビスフェノールA型、エポキシ当量：184 ~ 194 g / e q、東都化成社製）、FDF-170（ビスフェノールF型、エポキシ当量：170 g / e q、新日鉄住金化学社製）、エピコート（登録商標）EP807（ビスフェノールF型、ジャパンエポキシレジン社製）、EXA7015（水添ビスフェノールA型、DIC社製）、EP4088（ジシクロペンタジエン型、旭電化社製）、HP4032（ナフタレン型、DIC社製）、PLACCEL（登録商標）G402（ラクトン変性エポキシ、エポキシ当量：1050 ~ 1450 g / e q、ダイセル化学工業社製）、セロキサイド（登録商標）2021（脂環式、ダイセル化学工業社製）等を挙げることができる。本開示の放熱用樹脂組成物は、上記のようなエポキシ樹脂を1種類又は2種類以上混合して含んでいてもよい。

#### 【0034】

（B）成分のエポキシ樹脂用硬化剤としては、重付加型硬化剤、触媒型硬化剤、縮合型硬化剤などが挙げられる。これらの硬化剤は、エポキシ樹脂の種類、硬化物の特性に応じて、1種類又は2種類以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0035】

重付加型硬化剤として、例えばジエチレントリアミン（DETA）、トリエチレントラミン（TETA）、メタキシレリレンジアミン（MXDA）などの脂肪族ポリアミン、ジアミノジフェニルメタン（DDM）、m-フェニレンジアミン（MPDA）、ジアミノジフェニルスルホン（DDS）などの芳香族ポリアミン、ジシアンジアミド（DICY）、有機酸ジヒドラジドなどのポリアミン化合物；ヘキサヒドロ無水フタル酸（HHPA）、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（MTHPA）などの脂環式酸無水物、無水トリメリット酸（TMA）、無水ピロメリット酸（PMDA）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸（BTDA）などの芳香族酸無水物などを含む酸無水物；ノボラック型フェノール樹脂、フェノールポリマーなどのポリフェノール化合物；ポリスルフィド、チオエステル、チオエーテルなどのポリメルカプタン化合物；イソシアネートプレポリマー、ブロック化イソシアネートなどのイソシアネート化合物；カルボン酸含有ポリエステル樹脂などの有機酸類などが挙げられる。

#### 【0036】

触媒型硬化剤として、例えば、ベンジルジメチルアミン（BDMA）、2,4,6-トリジメチルアミノメチルフェノール（DMP-30）などの3級アミン化合物、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール（EMI24）などのイミダゾール化合物、BF<sub>3</sub>錯体などのルイス酸などが挙げられる。

#### 【0037】

縮合型硬化剤として、例えば、レゾール型フェノール樹脂などのフェノール樹脂、メチロール基含有尿素樹脂のような尿素樹脂、メチロール基含有メラミン樹脂のようなメラミン樹脂等が挙げられる。

#### 【0038】

これらの硬化剤は、放熱用樹脂組成物の硬化性、硬化物の塑性変形性、リワーク性、放熱性などを考慮して、エポキシ樹脂成分100質量部に対して約0.1質量部以上、約1質量部以上、または約2質量部以上、約150質量部以下、約100質量部以下、約50質量部以下、約20質量部以下、約15質量部以下、または約10質量部以下の量で使用する事ができる。

#### 【0039】

（B）成分のエポキシ樹脂用硬化剤は、潜在性硬化剤を使用することができる。潜在性硬化剤とは、常温では硬化性を発現せずに、放熱用樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の

10

20

30

40

50



硬化を進行させないが、加熱すると硬化性を発揮してエポキシ樹脂を所望の水準まで硬化させることが可能な硬化剤である。

【 0 0 4 0 】

使用可能な潜在性硬化剤として、イミダゾール、ヒドラジド等のヒドラジン類、三フッ化ホウ素 - アミン錯体、アミンイミド、ポリアミン、第 3 級アミン、アルキル尿素等のアミン化合物、ジシアンジアミド、及びこれらの変性物、並びにこれら 2 種以上の混合物が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

上述した潜在性硬化剤の中でも、イミダゾール潜在性硬化剤が好ましい。イミダゾール潜在性硬化剤としては、例えば、イミダゾール化合物とエポキシ樹脂との付加物を含んでもよく、そのようなイミダゾール化合物として、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 - プロピルイミダゾール、2 - ドデシルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール、4 - メチルイミダゾールが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

さらに、貯蔵安定性と短時間硬化性という相反する特性を両方とも高めるために、上述した潜在性硬化剤を核とし、ポリウレタン系、ポリエステル系等の高分子物質や、Ni、Cu等の金属薄膜等で被覆したカプセル化硬化剤を、本発明の潜在性硬化剤として使用してもよく、そのようなカプセル化硬化剤の中でも、カプセル化イミダゾールを使用することが好ましい。

【 0 0 4 3 】

このようなカプセル化イミダゾールとして、イミダゾール化合物を尿素やイソシアネート化合物でアダクトし、さらにその表面をイソシアネート化合物でブロックすることによりカプセル化したイミダゾール系潜在性硬化剤や、イミダゾール化合物をエポキシ化合物でアダクトし、さらにその表面をイソシアネート化合物でブロックすることによりカプセル化したイミダゾール系潜在性硬化剤を挙げることができる。具体的には、例えば、ノバキュア（登録商標）シリーズの、HX 3 9 4 1 HP、HX A 3 0 4 2 HP、HX A 3 9 2 2 HP、HX A 3 7 9 2、HX 3 7 4 8、HX 3 7 2 1、HX 3 7 2 2、HX 3 0 8 8、HX 3 7 4 1、HX 3 7 4 2、HX 3 6 1 3 等を挙げることができる。なお、ノバキュア（登録商標）はカプセル化イミダゾールと熱硬化性エポキシ樹脂とをある比率にて混合した製品である。

【 0 0 4 4 】

また、本発明に使用可能なアミン系潜在性硬化剤として、本技術分野で知られているアミン系潜在性硬化剤を含んでもよく、ポリアミン（例えば、H - 4 0 7 0 S、H - 3 7 3 1 S 等、ACR 社製）、第 3 級アミン（例えば、H 3 8 4 9 S、ACR 社製）、アルキル尿素（例えば H - 3 3 6 6 S、ACR 社製）等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

潜在性硬化剤は、エポキシ樹脂成分 1 0 0 質量部に対して約 1 質量部以上、約 1 0 質量部以上、または約 1 5 質量部以上、約 5 0 質量部以下、約 4 0 質量部以下、または約 3 0 質量部以下の量で使用することができる。ここで、エポキシ樹脂と潜在性硬化剤との混合物の市販品を使用した場合、潜在性硬化剤の含有量とは、混合物中のエポキシ樹脂成分と他のエポキシ樹脂成分との合計質量を基準にした、混合物中に含まれる潜在性硬化剤成分の割合を指す。潜在性硬化剤の反応開始温度（又は活性温度とも呼ぶ）が高いほど放熱用樹脂組成物の貯蔵安定性が高くなり、反応開始温度が低いほど短時間で硬化させることができる。短時間硬化性と貯蔵安定性を可能な限り高い水準で両立させるために、潜在性硬化剤の反応開始温度は、約 5 0 以上、又は約 1 0 0 以上、約 2 0 0 以下、又は約 1 8 0 以下であることが好ましい。ここで、潜在性硬化剤の反応開始温度（活性温度）とは、DSC（示差走査熱量計）を用い、エポキシ樹脂と潜在性硬化剤との混合物を試料として室温から 1 0 / 分で昇温させた時に得られる DSC 曲線において、発熱量がピークの 1 / 2 となる低温側の温度での接線がベースラインと交わる点の温度と定義される。

## 【 0 0 4 6 】

エポキシ樹脂を含む組成物は、硬化剤を用いるのに代えて又は硬化剤と共に、重合開始剤を含むことができ、電離放射線で光硬化させてもよい。電離放射線の種類については、特に制限はなく、X線、電子線、紫外線、可視光、赤外線などが挙げられるが、紫外線が広く用いられる。重合開始剤としてはカチオン重合性の開始剤が用いられる。光カチオン重合開始剤としては、特に限定されず、公知のものを使用することができ、たとえば、UCC社製「サイラキューアー（登録商標）UVI - 6990、6974」、旭電化社製「アデカオプトマー（登録商標）SP - 150、152、170、172」、ローディア社製「Photo initiator 2074」、チバ・スペシャリティー社製「イルガキュアー（登録商標）250」、みどり化学社製「DTS - 102」などが挙げられる。重合開始剤は、1種又は2種以上を組み合わせ使用できる。重合開始剤の使用量は、エポキシ樹脂に対して、約0.01質量%以上、又は約0.1質量%以上、10質量%以下、又は約5質量%以下とすることができる。

10

## 【 0 0 4 7 】

(C)成分の重量平均分子量10000以下の(メタ)アクリルオリゴマーは、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を重合することによって得ることができる。(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば(メタ)アクリレート系モノマーが挙げられる。具体的には、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとして、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシブチル、(メタ)アクリル酸エトキシブチル、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(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、エチレンオキサイド/テトラヒドロフラン共重合体の(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド共重合体の(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル等が挙げられる。重合後の(メタ)アクリルオリゴマーのガラス転移温度(Tg)は、室温以下であることが好ましい。

20

30

## 【 0 0 4 8 】

(C)成分の(メタ)アクリルオリゴマーは、カルボキシル基を含有してもよく、カルボキシル基を含有する(メタ)アクリルオリゴマーを(C-2)成分といい、カルボキシル基を有さない(メタ)アクリルオリゴマーを(C-1)成分という場合がある。カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシペンチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのモノマーを1種又は2種以上、先の(メタ)アクリロイル基を有する化合物と共重合して(C-2)成分を得ることができる。(C-1)成分は、放熱用樹脂組成物及びその硬化物の疎水性、絶縁性を向上させることができ、(C-2)成分は、塩基性を呈する熱伝導性粒子の分散性、及び該粒子を含む放熱用樹脂組成物の流動性を向上させることができる。

40

## 【 0 0 4 9 】

重合方法としては、特に限定されず、塊状(バルク)重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合など公知の方法を用いることができる。重合の方法によっては、開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、懸濁剤など各種助剤を用いることができる。このうち、残留の不純物が少ないこと、オリゴマー領域の重量平均分子量の制御が容易なことから、塊状(バルク)重合、溶液重合が好ましい。

## 【 0 0 5 0 】

(C)成分の(メタ)アクリルオリゴマーの重量平均分子量は、例えば、ポリスチレンを標準物質としたゲル浸透圧クロマトグラフィーにより求めることができる。(メタ)アクリルオリゴマーの重量平均分子量は約10000以下であれば、放熱用の材料として幅

50

広く使用することができる。ディスペンサーへの適応性、塑性変形性、凝集性等を考慮した場合、重量平均分子量は、約 1 0 0 以上、約 5 0 0 以上、又は約 1 0 0 0 以上、約 1 0 0 0 0 以下、約 8 0 0 0 以下、又は約 5 0 0 0 以下が好ましい。

【 0 0 5 1 】

ある実施態様では、放熱用樹脂組成物は、( A ) ~ ( C ) 成分の重量分率 ( 質量 % ) を、 $W_A$ 、 $W_B$  及び  $W_C$  とした場合、下記式 ( 1 ) を満足させてもよい。( A ) ~ ( C ) 成分の割合がこの範囲であると、硬化前の流動状態、ディスペンサーへの適応性、硬化後の塑性変形性、リワーク性等に優れる。

【 数 4 】

$$X \leq W_C / (W_A + W_B) \leq Y \quad (1)$$

( 式中、X は 1、2、又は 3 であり、Y は 1 3、1 0 又は 8 である。 )

【 0 0 5 2 】

ある実施態様では、放熱用樹脂組成物は、( C - 1 ) 及び ( C - 2 ) 成分の重量分率 ( 質量 % ) を  $W_{C-1}$  及び  $W_{C-2}$  とした場合、下記式 ( 2 ) を満足させてもよい。アルミナ等の無機粒子は一般的に塩基性を呈する。( C - 2 ) 成分のカルボキシル基を含有する ( メタ ) アクリルオリゴマーは塩基性を呈する無機粒子表面に結合するため、粒子の分散性が向上し、放熱用樹脂組成物全体の流動性も向上する。( C - 2 ) 成分の重量分率 (  $W_{C-2}$  ) が 0 % の場合、放熱用樹脂組成物は粘度が上昇して固体化したり、エポキシ樹脂と ( C - 1 ) 成分の相分離を生じさせる場合もある。したがって、( C - 1 ) 及び ( C - 2 ) 成分の割合が下記式 ( 2 ) を満足することが好ましい。

【 数 5 】

$$W_{C-2} / (W_{C-1} + W_{C-2}) \geq Z \quad (2)$$

( 式中、Z は 0 . 0 5、0 . 0 7、又は 0 . 1 である。 )

【 0 0 5 3 】

( C - 2 ) 成分であるカルボキシル基を含有する ( メタ ) アクリルオリゴマーの酸価は、約 5 m g K O H / g 以上、約 1 0 m g K O H / g 以上、又は約 5 0 m g K O H / g 以上、約 3 0 0 m g K O H / g 以下、約 2 0 0 m g K O H / g 以下、又は約 1 5 0 m g K O H / g 以下であってもよい。

【 0 0 5 4 】

放熱用樹脂組成物の ( D ) 成分の熱伝導性粒子としては、絶縁性であっても導電性であってもよい。絶縁性の熱伝導性粒子としては、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化珪素等の窒素化合物や、酸化アルミニウム ( アルミナ )、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化ベリリウム、酸化チタン、酸化銅、亜酸化銅等の金属酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、マグネサイト ( 炭酸マグネシウム )、炭化珪素、ダイヤモンド等の炭素化合物、シリカ、タルク、マイカ、カオリン、ベントナイト、パイロフェライト等のセラミック類、ホウ化チタン、チタン酸カルシウム等が使用できる。

【 0 0 5 5 】

これらの中でも、熱伝導性等の観点から、酸化アルミニウム ( アルミナ )、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、窒化ホウ素、窒化アルミニウムが好ましい。なお、窒化ホウ素は、c - B N ( 立方晶構造 )、w - B N ( ウルツ鉱構造 )、h - B N ( 六方晶構造 )、r - B N ( 菱面体晶構造 )、t - B N ( 乱層構造 ) 等の何れの構造であってもよい。窒化ホウ素の形状には、球状のものと鱗片状のものがあるが、いずれも用いることができる。

【 0 0 5 6 】

10

20

30

40

50

導電性の熱伝導性粒子としては、黒鉛、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維（ピッチ系、PAN系）、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノファイバー（CNF）等の炭素化合物や、銀、銅、鉄、ニッケル、アルミニウム、チタン等の金属又はこれらを含む金属合金、ステンレス（SUS）、異種元素がドーピングされた酸化亜鉛等の導電性金属酸化物、フェライト類等の金属系化合物が使用できる。導電性の熱伝導性粒子をシリカ等の絶縁性材料で被覆して絶縁性とし、これを熱伝導性粒子として使用することもできる。

#### 【0057】

これらの熱伝導性粒子は、1種又は2種以上を組み合わせ使用できる。熱伝導性粒子の形状については、種々の形状のものを使用でき、例えば、繊維状、板状、鱗片状、棒状、粒状、ロッド状、チューブ状、曲板状、針状、曲板状、針状等が挙げられる。これらの熱伝導性粒子は、シランカップリング処理、チタネートカップリング処理、エポキシ処理、ウレタン処理、酸化処理等の表面処理が施されていてもよい。

#### 【0058】

（D）成分である熱伝導性粒子の重量分率（質量％）を $W_D$ とした場合、下記式（3）を満足させてもよい。放熱性樹脂組成物の硬化前の流動性、放熱性等を考慮した場合、（D）成分の割合がこの範囲であることが好ましい。

#### 【数6】

$$W_D \geq V \quad (3)$$

（式中、Vは70、75、又は80である。）

#### 【0059】

熱伝導性粒子の平均粒子径は、0.1  $\mu\text{m}$ 以上、0.2  $\mu\text{m}$ 以上、又は0.3  $\mu\text{m}$ 以上、100  $\mu\text{m}$ 以下、70  $\mu\text{m}$ 以下、又は50  $\mu\text{m}$ であってもよい。熱伝導性粒子は平均粒子径が異なる少なくとも2つの粒子を併用することができる。このような構成にすると、大きな粒子径の間に小さな粒子径の熱伝導性粒子が埋まり最密充填のような状態で充填されるため、熱伝導性が向上する。熱伝導性粒子の平均粒径、粒度分布は、電子顕微鏡、レーザー回折光散乱装置などにより測定することができる。また、例えば、平均粒子径が異なる2つの粒子を併用した場合、これらの粒子を含む放熱用樹脂組成物における粒度分布には2つのピークが観測される。したがって、放熱用樹脂組成物における粒度分布のピークの数を確認することで、平均粒子径の異なる粒子が放熱用樹脂組成物中にいくつ含まれているかを確認することができる。

#### 【0060】

放熱用樹脂組成物は、難燃剤、顔料、染料、充填剤、補強材、レベリング剤、消泡剤、分散剤、硬化促進剤、反応性希釈剤、溶剤などの添加剤をさらに含んでもよい。これらの添加剤の配合量は、本発明の効果を損なわない範囲において適宜決定することができる。

#### 【0061】

本開示の放熱用樹脂組成物は、加熱及び/又は電離放射線（X線、電子線、紫外線、可視光、赤外線など）によって硬化させることができる。硬化前の放熱用樹脂組成物は硬化後のものに比べて流動性が高いため、ディスペンサー等の塗布装置を使用することができる。一方、本開示の放熱用樹脂組成物は、（A）及び（B）成分に加えて（C）成分も含むので、硬化後は、硬化前に比べて低流動状態にはなるが、従来のエポキシ樹脂及び硬化剤を含む材料のようにゴム弾性及び高凝集力を呈する硬化物とはならず、塑性変形性及び適度な凝集力を呈する。このため本開示の放熱用樹脂組成物は、硬化後においても自由に硬化物の形状を変形、保持させることができ、必要に応じて除去することもできる。したがって、例えば、図1に示されるような半導体素子と基材との間への放熱用硬化物の形成において、放熱用樹脂組成物の硬化は、（a）～（c）のいずれの工程で実施されてもよいが、別の製造ラインで放熱用樹脂組成物を硬化させて放熱用硬化物を作製しておき、そ

10

20

30

40

50

の放熱用硬化物を半導体素子と基材との間に適用することもできる。必要に応じ、放熱用硬化物を介して貼り合わされた半導体部品や基材を取り外して、再利用（リワーク）することもできる。

#### 【0062】

本開示の放熱用樹脂組成物、及び該組成物を硬化させた放熱用硬化物の放熱性能（熱伝導率）は、約  $1.0 \text{ W/mK}$  以上、又は約  $1.2 \text{ W/mK}$  以上にすることができる。

#### 【0063】

以下、本発明の代表的な実施態様を例示する目的で、図面を参照しながらより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施態様に限定されない。図面の参照番号について、異なる図面において類似する番号が付された要素は、類似又は対応する要素であることを示す。

#### 【0064】

本開示の放熱用樹脂組成物の使用方法について図1～4を参照しながら例示的に説明するが、放熱用樹脂組成物の使用方法はこれらに限られない。図1～4はシリンジ方式のディスペンサーを使用した方法を例示する。

#### 【0065】

図1には、工程（a）～工程（d）を備える、半導体素子の基材への実装方法が例示されている。工程（a）において、放熱用樹脂組成物を含むシリンジ100から、電極130を備える基材120上に放熱用樹脂組成物110を塗布する。ここで、加熱又は電離放射線を適用して放熱用樹脂組成物110を硬化させてもよい。工程（b）において、CMOSセンサー等の半導体素子150と基材120との間に放熱用樹脂組成物110が配置され、半導体素子150の電極（図示せず）と基材120の電極130とが半田や異方導電材等の導電部材140を介して接合されるように、半導体素子150を導電部材140を介して放熱用樹脂組成物110及び基材120上に配置する。工程（c）において、導電部材140に半田を使用する場合には、半田接続時の熱を利用して放熱用樹脂組成物110を加熱硬化させることができる。あるいは、半田接続時の熱を利用せずに、加熱又は電離放射線を別途適用して放熱用樹脂組成物110を硬化させてもよい。導電部材140に異方導電材を使用する場合には、加熱又は電離放射線を別途適用して放熱用樹脂組成物110を硬化させることができる。ここで工程（c）において、必要に応じ、加圧を適用してもよい。任意に、工程（d）において、加熱して半田を融解し、真空チャック等の引き上げ手段160を用いて半導体素子150を引き上げることで半導体素子150と基材120とを取り外して、これらの部材を再利用（リワーク）することができる。

#### 【0066】

図2には、工程（a）～工程（d）を備える、半導体素子及びヒートシンクの実装方法が例示されている。工程（a）において、電極（図示せず）を備える第1表面を有する基材220と、電極（図示せず）を備える第1面及び該第1面と反対側の第2面とを有する半導体素子250とを、両部材の各第1表面が対向するように、アンダーフィル材料245及び／又は半田ボールや異方導電材等の導電部材235を介して配置し、続いて、放熱用樹脂組成物を含むシリンジ200から、半導体素子250の第2面上に放熱用樹脂組成物210を塗布する。ここで、加熱又は電離放射線を適用して放熱用樹脂組成物210を硬化させてもよい。工程（b）において、アンダーフィル材料245、導電部材235として半田ボールを使用する場合には、アンダーフィル材料の硬化、半田接続時の熱を利用して放熱用樹脂組成物210を加熱硬化させることができる。あるいは、アンダーフィル材料の硬化、半田接続時の熱を利用せずに、加熱又は電離放射線を別途適用して放熱用樹脂組成物210を硬化させてもよい。アンダーフィル材料を使用せず、導電部材として異方導電材を使用する場合には、加熱又は電離放射線を別途適用して放熱用樹脂組成物210を硬化させることができる。ここで工程（b）において、必要に応じ、加圧を適用してもよい。工程（c）において、適用した放熱用樹脂組成物210上にヒートシンク255を配置し、必要に応じ、加熱及び／又は加圧する。ヒートシンク255の配置において、加熱又は電離放射線を適用して放熱用樹脂組成物210を硬化させてもよい。任意に、工程（d）において、ヒートシンク255を引き上げることでヒートシンク255と半導体

10

20

30

40

50

素子 150 を含む他の部材とを取り外して、これらの部材を再利用（リワーク）することができる。

【0067】

図3には、工程（a）～工程（c）を備える、シールド缶内への半導体素子の実装方法が例示されている。工程（a）において、コンデンサ365、シールド缶370及び電極（図示せず）を備える第1表面を有する基材320と、電極（図示せず）を備える第1面及び該第1面と反対側の第2面とを有する半導体素子350とを、両部材の各第1表面が対向するように、アンダーフィル材料345及び／又は半田ボールや異方導電材等の導電部材335を介して配置し、続いて、放熱用樹脂組成物を含むシリンジ300から、半導体素子350の第2面上に放熱用樹脂組成物310を塗布する。ここで、加熱又は電離放射線を適用して放熱用樹脂組成物310を硬化させてもよい。工程（b）において、アンダーフィル材料345、導電部材335として半田ボールを使用する場合には、アンダーフィル材料の硬化、半田接続時の熱を利用して放熱用樹脂組成物310を加熱硬化させることができる。あるいは、アンダーフィル材料の硬化、半田接続時の熱を利用せずに、加熱又は電離放射線を別途適用して放熱用樹脂組成物310を硬化させてもよい。アンダーフィル材料を使用せず、導電部材として異方導電材を使用する場合には、加熱又は電離放射線を別途適用して放熱用樹脂組成物310を硬化させることができる。続いて、放熱用樹脂組成物310上にシールド缶の蓋375を配置し、必要に応じ、加熱及び／又は加圧する。放熱用樹脂組成物310はこのときに、加熱又は電離放射線を適用して硬化させてもよい。任意に、工程（c）において、シールド缶の蓋375を引き上げることでシールド缶の蓋375と半導体素子350を含む他の部材とを取り外して、これらの部材を再利用（リワーク）することができる。

【0068】

図4には、工程（a）及び工程（b）を備える、筐体内への半導体素子の実装方法が例示されている。工程（a）において、コンデンサ465及び電極（図示せず）を備える第1表面を有する基材420と、電極（図示せず）を備える第1面及び該第1面と反対側の第2面とを有する半導体素子450とを、両部材の各第1表面が対向するように、アンダーフィル材料445及び／又は半田ボールや異方導電材等の導電部材435を介して配置し加熱及び／又は加圧して接合し、続いて、放熱用樹脂組成物を含むシリンジ400から、半導体素子450の第2面上に放熱用樹脂組成物410を多量に塗布する。塗布した放熱用樹脂組成物410に加熱又は電離放射線を適用して硬化させることができる。工程（b）において、放熱用樹脂組成物410上に筐体480を配置し、必要に応じ、加熱及び／又は加圧して、放熱用樹脂組成物410を半導体素子450の第2面以上の面積に広げる。放熱用樹脂組成物410はこのときに、加熱又は電離放射線を適用して硬化させてもよい。図示してはいないが、必要に応じ、筐体480を引き上げるなどして筐体480と半導体素子450を含む他の部材とを取り外して、これらの部材を再利用（リワーク）することができる。この例示態様のように、放熱用樹脂組成物の硬化物が半導体素子を超えて横に広げられた場合には、該硬化物と筐体との接触面積が増大するため、半導体素子等の発熱部品からの熱を筐体の広い面積に分散させることができ、筐体温度の局所的な上昇を緩和することができる。

【実施例】

【0069】

以下の実施例において、本開示の具体的な実施態様を例示するが、本発明はこれに限定されるものではない。部及びパーセントは全て、特に明記しない限り質量による。

【0070】

本実施例で使用した原料などを以下の表1に示す。

【0071】

【表 1】

商品名	説明	入手先
A成分：YDF-170	ビスフェノールF型エポキシ樹脂、当量：170g/eq	新日鉄住金株式会社(日本国東京都千代田区)
B成分：HX3941HP	潜在性エポキシ樹脂用硬化剤	旭化成アドバンス株式会社(日本国東京都港区)
C-1成分：アルフオン(登録商標)UP1020	カルボキシシル基を有さないアクリルオリゴマー、 重量平均分子量2000	東亜合成株式会社(日本国東京都港区)
C-2成分：アルフオン(登録商標)UC3510	カルボキシシル基を有するアクリルオリゴマー、 重量平均分子量2000、酸価70mg KOH/g	東亜合成株式会社(日本国東京都港区)
D成分：スミコランダム(登録商標)	平均粒径18μm、1.5μm、0.4μmの アルミナ粒子の混合物(混合比20:5:1)	住友化学株式会社(日本国東京都中央区)
DISPERBYK(登録商標)-111	分散剤	ビックケミー・ジャパン株式会社(日本国東京都新宿区)

## 【0072】

## &lt; 評価方法 &gt;

本開示の放熱用樹脂組成物及びその硬化物である放熱用硬化物の特性を以下の方法にしたがって評価した。

## 【0073】

## &lt; 硬化後の樹脂流動性 &gt;

10

20

30

40

50

図5に示すように、アルミ板(60mm×30mm×1mm)上に放熱用樹脂組成物を直径6.0mm、厚さ180μmとなるように塗布し、オープン内で150～20分間放置して加熱硬化させた。硬化した放熱用硬化物上にガラス板(18mm×18mm×0.3mm)を置き、その上に4kgの分銅を載せ、80℃のオープン内で20分間放置した。放置後の放熱用硬化物の直径を測定し、直径が6.1mm未満を不良「×」、6.1mm以上、7.0mm未満を良「○」、7.0mm以上を優良「◎」と判定した。

【0074】

<硬化後の耐流れ出し性>

図6に示すように、第1のガラス板(76mm×26mm×1mm)の上に放熱用樹脂組成物を塗布し、スペーサーとなる両面テープを備える第2のガラス板を塗布した放熱用樹脂組成物に対して押し付けて、該組成物の直径が15mm、厚さが100μmになるようなサンプルを作製した。放熱用樹脂組成物をオープン内で150～20分間放置して加熱硬化させた後、ガラス面を鉛直方向に向けて80℃のオープン内で1時間放置し、初期に存在していた領域から放熱用硬化物がどれだけ残留しているかを測定した。放熱用硬化物の残留率が70%未満を不良「×」、70%以上85%未満を良「○」、85%以上を優良「◎」と判定した。

【0075】

<初期流動性(ディスペンス性)>

放熱用樹脂組成物をシリンジ(PSY-10E、武蔵エンジニアリング社製)に入れ、内径0.4mmの針(23G)を取りつけて、エアーディスペンサー(Super x、武蔵エンジニアリング社製)を使用してエアー圧0.3MPaで加圧した。ディスペンサーで放熱用樹脂組成物を押し出せたものを合格「○」、押し出せなかったものを不合格「×」と判定した。

【0076】

<熱抵抗測定>

アルミ製ヒートシンク(46.2mm×50mm×21mm、フィン数10枚、フィン厚1.2mm、フィンとフィンの間隔3.8mm、ベース部の厚み2.75mm)に放熱用樹脂組成物を30μmの厚さで塗布し、オープン内で150～20分間放置して加熱硬化させ、大電力抵抗測定モジュール(型番:AE-RA1WX16-1R00、秋月電子社製)1(16W)を貼り付け、電圧10V、電流3Aで通電した。ヒートシンクをファンで冷却しながら、ヒートシンクと大電力抵抗モジュールのメタル基板との温度を測定し、定常状態になった際の温度差ΔTを測定した。参考例として、信越シリコン社製のオイルコンパウンドG-775(3.6W/mK)を用いて同様の測定を行った。

【0077】

<例1～9、比較例1>

自転・公転ミキサーのあわとり練太郎(登録商標)ARE-310(シンキー社製)を使用し、表1の原料を表2の組成比で各々混合した。

【0078】

10

20

30



【表 2】

重量分率 (質量%)	A成分 ( $W_A$ )	B成分 ( $W_B$ )	C成分 ( $W_C$ )		$W_C / (W_A + W_B)$	$W_{C-2} / (W_{C-1} + W_{C-2})$	D成分 ( $W_D$ )	分散剤
			C-1成分 ( $W_{C-1}$ )	C-2成分 ( $W_{C-2}$ )				
例 1	5.6	1.4	0	8.8	1.3	1	83.5	0.7
例 2	4.8	1.2	0	9.7	1.6	1	83.6	0.6
例 3	1.4	0.4	0	7.6	4.2	1	90.2	0.4
例 4	2.2	0.5	0	11.5	4.3	1	85.2	0.5
例 5	1.4	0.4	0	12.6	7.0	1	85.2	0.4
比較例 1	0.8	0.2	0	13.6	13.6	1	85.0	0.4
例 6	1.4	0.4	7.2	5.4	7.0	0.43	85.2	0.4
例 7	1.4	0.4	10.8	1.8	7.0	0.14	85.2	0.4
例 8	1.4	0.4	11.9	0.7	7.0	0.06	85.2	0.4
例 9	1.0	0.3	0	13.1	10.1	1	85.2	0.4

## 【0079】

得られた放熱用樹脂組成物における、硬化後の樹脂流動性及び耐流れ出し性、並びに初期流動性（ディスペンス性）の結果を表3に示し、熱抵抗測定の結果を表4に示す。なお、初期流動性（ディスペンス性）は、ディスペンサーを要する場合に必要な特性であり、必須の特性ではない。

## 【0080】

10

20

30

40

【表 3】

	硬化後の樹脂流動性		硬化後の耐流れ出し性		初期流動性
	流動量 (mm)	判定	残留率 (%)	判定	
例 1	6. 3	△	1 0 0	○	×
例 2	6. 3	△	1 0 0	○	×
例 3	> 7. 0	○	1 0 0	○	○
例 4	> 7. 0	○	9 5	○	○
例 5	> 7. 0	○	9 0	○	○
比較例 1	> 7. 0	○	5 0	×	○
例 6	> 7. 0	○	9 0	○	○
例 7	> 7. 0	○	9 5	○	○
例 8	> 7. 0	○	1 0 0	○	×
例 9	> 7. 0	○	9 0	○	○

【 0 0 8 1 】

【表 4】

	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 9	参考例
熱抵抗測定 Δ T	2. 0	1. 8	2. 2	3. 3	1. 7	2. 7	2. 3

【符号の説明】

【 0 0 8 2 】

- 1 0 0、2 0 0、3 0 0、4 0 0 シリンジ  
 1 1 0、2 1 0、3 1 0、4 1 0 放熱用樹脂組成物  
 1 2 0、2 2 0、3 2 0、4 2 0 基材  
 1 3 0 電極  
 1 4 0 導電部材  
 1 5 0、2 5 0、3 5 0、4 5 0 半導体素子  
 1 6 0 引き上げ手段  
 2 3 5、3 3 5、4 3 5 導電部材  
 2 4 5、3 4 5、4 4 5 アンダーフィル材料  
 2 5 5 ヒートシンク  
 3 6 5、4 6 5 コンデンサ  
 3 7 0 シールド缶  
 3 7 5 シールド缶の蓋  
 4 8 0 筐体

本開示の実施態様の一部を以下の [ 項目 1 ] - [ 項目 1 2 ] に記載する。

[ 項目 1 ]

( A ) 成分 : エポキシ樹脂、( B ) 成分 : エポキシ樹脂用硬化剤、( C ) 成分 : 重量平均分子量 1 0 0 0 0 以下の ( メタ ) アクリルオリゴマー、及び ( D ) 成分 : 熱伝導性粒子を含む、放熱用樹脂組成物。

[ 項目 2 ]

( C ) 成分が、( C - 1 ) 成分 : カルボキシル基を有さない重量平均分子量 1 0 0 0 0 以下の ( メタ ) アクリルオリゴマー及び / 又は ( C - 2 ) 成分 : カルボキシル基を有する重量平均分子量 1 0 0 0 0 以下の ( メタ ) アクリルオリゴマーである、項目 1 記載の放熱

用樹脂組成物。

[ 項目 3 ]

( A ) ~ ( C ) 成分の重量分率を、 $W_A$ 、 $W_B$  及び  $W_C$  とした場合、下記式 ( 1 ) を満足する、項目 1 又は 2 記載の放熱用樹脂組成物。

【数 7】

$$1 \leq W_C / (W_A + W_B) \leq 1.3 \quad (1)$$

10

[ 項目 4 ]

( C - 1 ) 及び ( C - 2 ) 成分の重量分率を  $W_{C-1}$  及び  $W_{C-2}$  とした場合、下記式 ( 2 ) を満足する、項目 2 又は 3 記載の放熱用樹脂組成物。

【数 8】

$$W_{C-2} / (W_{C-1} + W_{C-2}) \geq 0.05 \quad (2)$$

20

[ 項目 5 ]

( D ) 成分の重量分率を  $W_D$  とした場合、下記式 ( 3 ) を満足する、項目 1 ~ 4 の何れか一項に記載の放熱用樹脂組成物。

【数 9】

$$W_D \geq 70 \quad (3)$$

30

[ 項目 6 ]

項目 1 ~ 5 の何れか一項に記載の放熱用樹脂組成物を硬化した放熱用硬化物。

[ 項目 7 ]

塑性変形を呈する、項目 6 記載の放熱用硬化物。

[ 項目 8 ]

項目 1 ~ 5 の何れか一項に記載の放熱用樹脂組成物又は項目 6 若しくは 7 記載の放熱用硬化物を、電極を備える基材に適用する工程 ( 1 ) と、

適用した放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物上に電極を備える半導体素子を配置し、必要に応じ、加熱及び / 又は加圧する工程 ( 2 ) であって、基材及び半導体素子の電極が導電部材を介して接合される、工程 ( 2 ) と、

前記工程 ( 1 ) において放熱用樹脂組成物を使用する場合に、該放熱用樹脂組成物を加熱又は電離放射線により硬化する工程 ( 3 ) と、

任意に、基材及び半導体素子を取り外してリワークする工程 ( 4 ) と、を備える、半導体素子の実装方法であって、前記硬化する工程 ( 3 ) が、工程 ( 1 ) ~ 工程 ( 2 ) の何れかで行われる、半導体素子の実装方法。

40

[ 項目 9 ]

電極を備える第 1 表面を有する基材と、電極を備える第 1 面及び該第 1 面と反対側の第 2 面とを有する半導体素子とを、前記各第 1 表面が対向するように、アンダーフィル材料及び / 又は導電部材を介して配置する工程 ( 1 ) と、

50

半導体素子の前記第2面に、項目1～5の何れか一項に記載の放熱用樹脂組成物又は項目6若しくは7記載の放熱用硬化物を適用する工程(2)と、

加熱及び/又は加圧して半導体素子及び基材を接合する工程(3)であって、該工程(3)が、前記工程(1)又は工程(2)に続いて行われる、工程(3)と、

適用した放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物上にヒートシンクを配置し、必要に応じ、加熱及び/又は加圧する工程(4)と、

前記工程(2)において放熱用樹脂組成物を使用する場合に、該放熱用樹脂組成物を加熱又は電離放射線により硬化する工程(5)と、

任意に、ヒートシンク及び半導体素子を取り外してリワークする工程(6)と、を備える、半導体素子及びヒートシンクの実装方法であって、前記硬化する工程(5)が、工程(2)～工程(4)の何れかで行われる、半導体素子及びヒートシンクの実装方法。

10

[項目10]

シールド缶及び電極を備える第1表面を有する基材と、電極を備える第1面及び該第1面と反対側の第2面とを有し、前記シールド缶内に配置される半導体素子とを、前記各第1表面が対向するように、アンダーフィル材料及び/又は導電部材を介して配置する工程(1)と、

半導体素子の前記第2面に、項目1～5の何れか一項に記載の放熱用樹脂組成物又は項目6若しくは7記載の放熱用硬化物を適用する工程(2)と、

加熱及び/又は加圧して半導体素子及び基材を接合する工程(3)であって、該工程(3)が、前記工程(1)又は工程(2)に続いて行われる、工程(3)と、

20

適用した放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物上にシールド缶の蓋を配置し、必要に応じ、加熱及び/又は加圧する工程(4)と、

前記工程(2)において放熱用樹脂組成物を使用する場合に、該放熱用樹脂組成物を加熱又は電離放射線により硬化する工程(5)と、

任意に、シールド缶の蓋及び半導体素子を取り外してリワークする工程(6)と、を備える、シールド缶内への半導体素子の実装方法であって、前記硬化する工程(5)が、工程(2)～工程(4)の何れかで行われる、シールド缶内への半導体素子の実装方法。

[項目11]

電極を備える第1表面を有する基材と、電極を備える第1面及び該第1面と反対側の第2面とを有する半導体素子とを、前記各第1表面が対向するように、アンダーフィル材料及び/又は導電部材を介して加熱及び/又は加圧して接合する工程(1)と、

30

半導体素子の前記第2面に、項目1～5の何れか一項に記載の放熱用樹脂組成物又は項目6若しくは7記載の放熱用硬化物を適用する工程(2)と、

適用した放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物上に筐体を配置し、必要に応じ、加熱及び/又は加圧して、放熱用樹脂組成物又は放熱用硬化物を半導体素子の前記第2面以上の面積に広げる工程(3)と、

前記工程(2)において放熱用樹脂組成物を使用する場合に、該放熱用樹脂組成物を加熱又は電離放射線により硬化する工程(4)と、

任意に、筐体及び半導体素子を取り外してリワークする工程(5)と、を備える、筐体内への半導体素子の実装方法であって、前記硬化する工程(4)が、工程(2)～工程(3)の何れかで行われる、筐体内への半導体素子の実装方法。

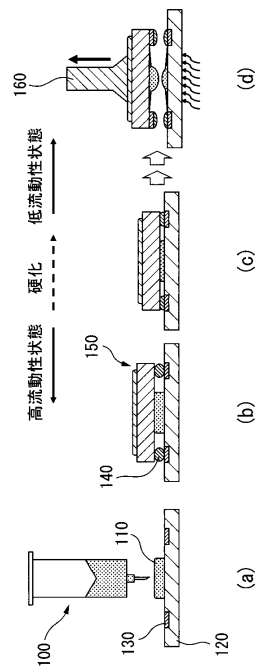
40

[項目12]

放熱用樹脂組成物を適用する場合に、ディスペンサーを使用する、項目8～11の何れか一項に記載の実装方法。

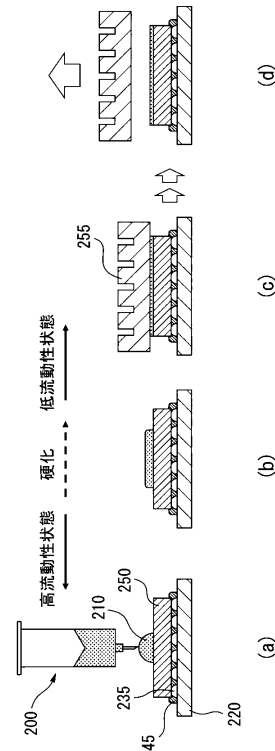
【図 1】

図1



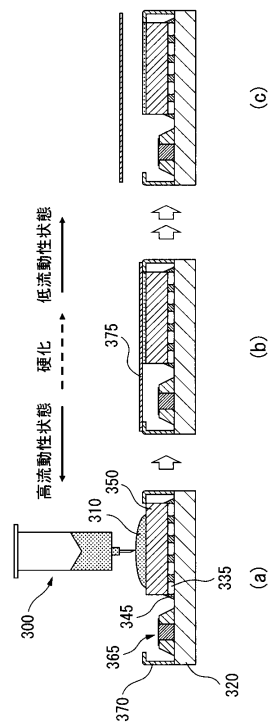
【図 2】

図2



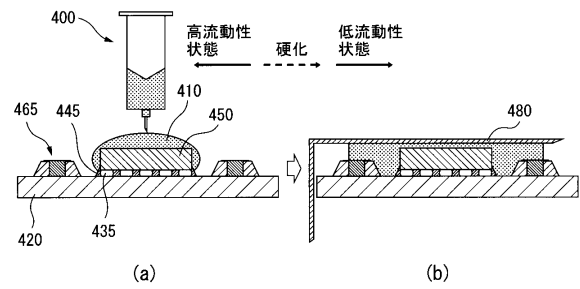
【図 3】

図3



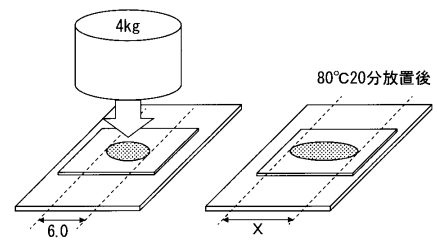
【図 4】

図4



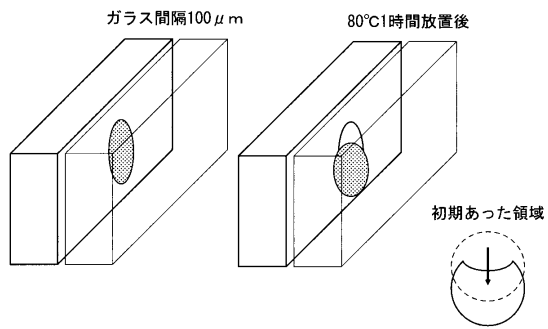
【図 5】

図5



## 【図 6】

図6



## フロントページの続き

(74)代理人 100202418

弁理士 河原 肇

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 川手 恒一郎

神奈川県相模原市中央区南橋本3丁目8-8 スリーエム ジャパン株式会社内

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 特開2004-161856(JP,A)

特開2007-291344(JP,A)

特開2007-031695(JP,A)

国際公開第2012/039324(WO,A1)

特開2016-048804(JP,A)

特開2012-049494(JP,A)

国際公開第2016/060901(WO,A1)

国際公開第2015/064342(WO,A1)

特開平10-060085(JP,A)

特開2000-109373(JP,A)

特表2007-515785(JP,A)

米国特許出願公開第2015/0311139(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

I P C	C 0 8 G	5 9 / 0 0	-	5 9 / 7 2
	C 0 8 K	3 / 0 0	-	1 3 / 0 8
	C 0 8 L	1 / 0 0	-	1 0 1 / 1 4
	H 0 1 L	2 3 / 2 8	-	2 3 / 4 6