

(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2022-1663

(P2022-1663A)

(43) 公開日 令和4年1月6日(2022.1.6)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
B 2 2 F	7/08	(2006.01)	B 2 2 F	7/08	C	4 K O 1 8
H O 1 L	23/00	(2006.01)	H O 1 L	23/00	C	5 E 3 2 1
H O 5 K	9/00	(2006.01)	H O 5 K	9/00	Q	
C 2 2 C	12/00	(2006.01)	H O 5 K	9/00	W	
C 2 2 C	9/02	(2006.01)	C 2 2 C	12/00		
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁) 最終頁に続く						

(21) 出願番号	特願2020-107307 (P2020-107307)	(71) 出願人	000004455
(22) 出願日	令和2年6月22日 (2020.6.22)		昭和電工マテリアルズ株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
		(74) 代理人	110001519
			特許業務法人太陽国際特許事務所
		(72) 発明者	曾根 圭太
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
			立化成株式会社内
		(72) 発明者	山岸 秀明
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
			立化成株式会社内
		(72) 発明者	増田 宏
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
			立化成株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 接合構造及び半導体パッケージ

(57) 【要約】

【課題】 接触抵抗の少ない接合構造及びこれを備える半導体パッケージを提供する。

【解決手段】 金属部材と、金属粒子Aと、前記金属粒子Aよりも融点の低い金属粒子Bと、樹脂と、を含有し、前記金属粒子Aと前記金属粒子Bとの間で遷移的液相焼結が可能な電磁波シールド用組成物の焼結体と、が接合した接合領域を有し、前記接合領域は、前記金属部材側から前記焼結体側の方向にて、前記金属部材に含まれる金属成分の質量比率が減少し、前記金属部材に含まれず、かつ前記金属粒子Bに含まれる金属成分の質量比率が増加する領域である接合構造。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属部材と、金属粒子 A と、前記金属粒子 A よりも融点の低い金属粒子 B と、樹脂と、を含有し、前記金属粒子 A と前記金属粒子 B との間で遷移的液相焼結が可能な電磁波シールド用組成物の焼結体と、が接合した接合領域を有し、

前記接合領域は、前記金属部材側から前記焼結体側の方向にて、前記金属部材に含まれる金属成分の質量比率が減少し、前記金属部材に含まれず、かつ前記金属粒子 B に含まれる金属成分の質量比率が増加する領域である接合構造。

【請求項 2】

前記金属部材側から前記焼結体側の方向における前記接合領域の最大幅は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ~ $10\text{ }\mu\text{m}$ である請求項 1 に記載の接合構造。 10

【請求項 3】

前記金属部材に含まれる前記金属成分は、Cu である請求項 1 又は請求項 2 に記載の接合構造。

【請求項 4】

前記金属部材に含まれず、かつ前記金属粒子 B に含まれる前記金属成分は、Sn である請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の接合構造。

【請求項 5】

前記金属粒子 B は、Bi、In、Zn、Cd、Pb、Ag、及び Cu からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属成分と、Sn と、の合金粒子である請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の接合構造。 20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の接合構造を備える半導体パッケージ。

【請求項 7】

前記金属部材が金属配線である請求項 6 に記載の半導体パッケージ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、接合構造及び半導体パッケージに関する。

【背景技術】

30

【0002】

電子機器に外部から不要な電磁波が入射すると誤作動を起こす可能性がある。そこで、電子機器には外部からの不要な電磁波をシールドする電磁波シールド材が用いられている。

【0003】

多くの電磁波シールド材は金属で構成されており、電磁波を反射することで電子機器を電磁波からシールドする。

【0004】

特許文献 1 には、電磁波遮蔽機能を有する半導体パッケージが記載されており、より具体的には、QFN パッケージの接地端子につながる接地部に、電磁波遮蔽膜をコーティングすることが開示されている。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2009 - 290217 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献 1 に記載のように半導体パッケージ等に電磁波シールド材を塗布する場合、半導体パッケージの接地部と電磁波シールド材との接合が必要となる。電磁波シールド材と 50

しては、銅粉上に銀めっきをした A g コート銅、樹脂、溶剤等を含む電磁波シールド用組成物が用いられるが、この電磁波シールド用組成物は樹脂量が多い。そのため、電磁波シールド用組成物を接地部と接触するように付与し、次いで焼結させた際に、電磁波シールド用組成物から形成される焼結体と接地部との接合部の導通が不十分となり、接合部の接触抵抗が高くなりやすい。

【 0 0 0 7 】

本開示は、接触抵抗の少ない接合構造及びこれを備える半導体パッケージ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】

【 0 0 0 8 】

10

前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

< 1 > 金属部材と、金属粒子 A と、前記金属粒子 A よりも融点の低い金属粒子 B と、樹脂と、を含有し、前記金属粒子 A と前記金属粒子 B との間で遷移的液相焼結が可能な電磁波シールド用組成物の焼結体と、が接合した接合領域を有し、

前記接合領域は、前記金属部材側から前記焼結体側の方向にて、前記金属部材に含まれる金属成分の質量比率が減少し、前記金属部材に含まれず、かつ前記金属粒子 B に含まれる金属成分の質量比率が増加する領域である接合構造。

< 2 > 前記金属部材側から前記焼結体側の方向における前記接合領域の最大幅は、 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ である< 1 >に記載の接合構造。

< 3 > 前記金属部材に含まれる前記金属成分は、C uである< 1 >又は< 2 >に記載の接合構造。

20

< 4 > 前記金属部材に含まれず、かつ前記金属粒子 B に含まれる前記金属成分は、S nである< 1 >～< 3 >のいずれか 1 つに記載の接合構造。

< 5 > 前記金属粒子 B は、B i、I n、Z n、C d、P b、A g、及びC uからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属成分と、S nと、の合金粒子である< 1 >～< 4 >のいずれか 1 つに記載の接合構造。

< 6 > < 1 >～< 5 >のいずれか 1 つに記載の接合構造を備える半導体パッケージ。

< 7 > 前記金属部材が金属配線である< 6 >に記載の半導体パッケージ。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

30

本開示によれば、接触抵抗の少ない接合構造及びこれを備える半導体パッケージを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

【図 1】実施例 1 の接合構造について、S E M 画像及び元素分析により得られた各元素 (C u、S n、C 及び O) の強度を示すグラフである。

【図 2】実施例 1 の接合構造について、S E M 画像及び元素分析により得られた各元素 (C u、S n、C 及び O) の強度を示すグラフである。

【図 3】実施例 1 の接合構造について、S E M 画像及び元素分析により得られた各元素 (C u、S n、C 及び O) の強度を示すグラフである。

40

【図 4】C u 配線が設けられ、側面に焼結体を備える板状の樹脂基板の概略構成図と、距離ゼロの部分から所定の距離離れた部分の C u 配線の抵抗を測定することを示すグラフである。

【図 5】C u 配線の測定位置と抵抗値との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

以下、本開示を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素 (要素ステップ等も含む) は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本開示を制限するものではない。

50

【 0 0 1 2 】

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、各成分には、該当する物質が複数種含まれていてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率を意味する。

本開示において、各成分に該当する粒子には、複数種の粒子が含まれていてもよい。組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、各成分の粒子径は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本開示において「層」又は「膜」との語には、当該層又は膜が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

本開示において、層又は膜の平均厚みは、対象となる層又は膜の5点の厚みを測定し、その算術平均値として与えられる値とする。

層又は膜の厚みは、電子顕微鏡等を用いて測定することができる。

【 0 0 1 3 】

〔 接合構造 〕

本開示の接合構造は、金属部材と、金属粒子Aと、前記金属粒子Aよりも融点の低い金属粒子Bと、樹脂と、を含有し、前記金属粒子Aと前記金属粒子Bとの間で遷移的液相焼結が可能な電磁波シールド用組成物の焼結体と、が接合した接合領域を有し、前記接合領域は、前記金属部材側から前記焼結体側の方向にて、前記金属部材に含まれる金属成分の質量比率が減少し、前記金属部材に含まれず、かつ前記金属粒子Bに含まれる金属成分の質量比率が増加する領域である。

なお、接合構造は、前述の接合領域とともに、前述の金属部材及び焼結体を有していてもよい。

【 0 0 1 4 】

本開示における「遷移的液相焼結」は、Transient Liquid Phase Sintering (TLPS)とも称され、融点の異なる金属のうち相対的に融点の低い金属（低融点金属）の粒子界面における加熱による液相への転移と、相対的に融点の高い金属（高融点金属）の前記液相への反応拡散とにより、両金属による金属化合物の生成（合金化）が進行する現象をいう。この現象を利用して、低温で焼結可能であり、かつ焼結後の融点が高い焼結体を得ることができる。

また、本開示における「遷移的液相焼結」では、金属粒子A及び金属粒子Bに含まれる少なくとも一部の金属成分が焼結可能であればよく、全ての金属成分が焼結可能である必要はない。例えば、金属粒子Bは、Bi等の焼結時の反応に寄与しない金属成分を含んでいてもよい。

【 0 0 1 5 】

本開示の接合構造は、金属部材と、遷移的液相焼結により形成された焼結体と、が接合した接合領域を有し、接合領域は、金属部材側から焼結体側の方向にて、金属部材に含まれる金属成分の質量比率が減少し、金属部材に含まれず、かつ金属粒子Bに含まれる金属成分の質量比率が増加する領域である。焼結体と金属部材との界面である接合領域では、金属部材に含まれる金属成分と金属粒子Bに含まれる金属成分とが混ざり合って合金を形成する。さらに、電磁波シールド用組成物に樹脂が含まれる場合であっても、接合領域では電気伝導を妨げる樹脂の存在が少ない状態で、前述の合金が形成される。以上により、接合領域にて接触抵抗の少ない接合構造が得られると推測される。

【 0 0 1 6 】

本開示の接合構造は、例えば、電子機器等に含まれる金属部材と、電磁波シールド用組成物を焼結してなる焼結体とが接合した構造を有するものであればよい。金属部材としては、より具体的には半導体パッケージの接地線である金属配線、接地端子等が挙げられる。また、金属部材としては、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハー等の支持部材に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、抵抗アレイ、コイル、スイッチ等の受動素子などの電子部品が搭載された電子部品装置に含まれる金属配線、端子などであってもよい。

【0017】

< 接合領域 >

本開示の接合構造は、金属部材側から焼結体側の方向にて、金属部材に含まれる金属成分の質量比率が減少し、金属部材に含まれず、かつ金属粒子Bに含まれる金属成分の質量比率が増加する領域である接合領域を有する。すなわち、接合領域は、金属部材側から焼結体側に向かって、金属部材に含まれる金属成分の質量比率が減少する傾向及び金属部材に含まれず、かつ金属粒子Bに含まれる金属成分の質量比率が増加する傾向を示す。

金属部材に含まれず、かつ金属粒子Bに含まれる金属成分（以下、「特定の金属成分」とも称する。）とは、金属部材に実質的に含まれない金属成分を意味する。例えば、金属部材における特定の金属成分の含有率は、1質量%以下であってもよい。

【0018】

本開示において、接合領域は、元素質量分析を行った際に、金属部材と焼結体との界面において、特定の金属成分の比率が増加し始める箇所から特定の金属成分の比率が一定になる、減少する、あるいは増減する傾向を示し始めた箇所までの領域を意味する。

さらに、接合領域は、金属部材に含まれる金属成分の比率が減少し始めた箇所から金属部材に含まれる金属成分の比率が一定になる、あるいは、増減する傾向を示し始めた箇所までの領域であることが好ましい。

特定の金属成分としては、例えば、Sn、Zn又はInが挙げられ、中でも、Snが好ましい。

【0019】

< 金属部材 >

本開示の接合構造の形成に用いられる金属部材は、特に限定されない。金属部材に含まれる金属成分としては、Cu又はAgが挙げられ、中でも、Cuが好ましい。また、金属部材に含まれる金属成分は、接合領域における接合強度の観点から、金属粒子Aに含まれる金属成分を含むことが好ましい。

【0020】

金属部材側から前記焼結体側の方向における前記接合領域の最大幅は、接合強度及び接合構造の小型化の観点から、 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

接合領域の最大幅は、電磁波シールド用組成物と金属部材との接触面積、焼成温度、焼成時間等の焼成条件などを調節したりすることで適宜調節できる。

【0021】

< 電磁波シールド用組成物 >

本開示の接合構造の形成に用いられる電磁波シールド用組成物は、金属粒子Aと、前記金属粒子Aよりも融点の低い金属粒子Bと、樹脂と、を含有する。

以下、電磁波シールド用組成物を構成する成分について詳細に説明する。

【0022】

(金属粒子)

電磁波シールド用組成物は、金属粒子Aと、金属粒子Aよりも融点の低い金属粒子Bとを含有する。金属粒子Aと金属粒子Bの間では、前述の遷移的液相焼結が可能とされる。

【0023】

遷移的液相焼結が可能な金属成分としては、遷移的液相焼結が可能な融点の異なる金属の組み合わせ（低融点金属と高融点金属の組み合わせ）が挙げられる。遷移的液相焼結が可能な金属の組み合わせは特に限定されず、例えば、低融点金属と高融点金属がそれぞれ Sn と Cu である組み合わせ、Zn と Cu である組み合わせ、In と Au である組み合わせ、Sn と Co である組み合わせ、及び Sn と Ni である組み合わせが挙げられる。遷移的液相焼結が可能な金属の組み合わせは 2 種の金属の組み合わせであっても、3 種以上の金属の組み合わせであってもよい。

【0024】

焼結後の接合強度の観点からは、金属粒子 A の融点は 300 より高いことが好ましく、500 以上であることがより好ましく、800 以上であることがさらに好ましい。電磁波シールド用組成物は、2 種以上の金属粒子 A を含んでいてもよく、例えば、融点がいずれも 300 より高い 2 種以上の金属粒子 A を含んでいてもよい。

10

【0025】

焼結時の液相への転移を促進する観点からは、金属粒子 B の融点は 300 以下であることが好ましく、250 以下であることがより好ましく、200 以下であることがさらに好ましく、150 以下であることが特に好ましい。電磁波シールド用組成物は、2 種以上の金属粒子 B を含んでいてもよく、例えば、融点がいずれも 300 以下の 2 種以上の金属粒子 B を含んでいてもよい。

【0026】

金属粒子 A 及び金属粒子 B の具体的な態様は、特に制限されない。金属粒子 A 及び金属粒子 B は、それぞれ 1 種の金属のみからなっている、2 種以上の金属からなっている、金属粒子 A 又は金属粒子 B が 2 種以上の金属からなる場合、当該金属粒子は 2 種以上の金属のそれぞれを含む金属粒子の組み合わせ（混合物）であっても、2 種以上の金属が同じ金属粒子中に含まれていても、これらの組み合わせであってもよい。

20

【0027】

同じ金属粒子中に 2 種以上の金属を含有する金属粒子の構成は、特に制限されない。例えば、2 種以上の金属の合金からなる金属粒子であっても、2 種以上の金属の単体から構成される金属粒子であってもよい。2 種以上の金属の単体から構成される金属粒子は、例えば、一方の金属を含む金属粒子の表面に、めっき、蒸着等により他方の金属を含む層を形成することで得ることができる。また、一方の金属を含む金属粒子の表面に、高速気流中で衝撃力を主体とした力を用いて乾式で他方の金属を含む粒子を付与して両者を複合化する方法により、同じ金属粒子中に 2 種以上の金属を含有する金属粒子を得ることもできる。

30

【0028】

好ましい態様としては、金属粒子 A が金属単体の状態であり、金属粒子 B が合金の状態である。

【0029】

金属粒子 A としては、Cu、Au、Ag、Co、Ni 及び Fe からなる群より選択される少なくとも一つを含む金属粒子であることが好ましく、Cu、Au、Ag、Co、Ni 又は Fe の粒子であることがより好ましい。

40

金属粒子 B としては、Sn、Zn 又は In を含む金属粒子であることが好ましく、Sn、Zn 又は In、及び後述の金属成分 X を含む合金粒子であることがより好ましい。

【0030】

金属粒子 A と金属粒子 A よりも融点が高い金属粒子 B との組み合わせ（金属粒子 A、金属粒子 B）としては、例えば、（Cu を含む金属粒子、Sn を含む金属粒子）、（Cu を含む金属粒子、Zn を含む金属粒子）、（Au を含む金属粒子、In を含む金属粒子）、（Co を含む金属粒子、Sn を含む金属粒子）及び（Ni を含む金属粒子、Sn を含む金属粒子）が挙げられる。

【0031】

金属粒子 B は、遷移的液相焼結が可能となる温度を低下させる観点から、Bi、In、

50

Zn、Cd、Pb、Ag、及びCuからなる群より選択される少なくとも1種の金属成分Xを含むことが好ましく、金属粒子Bに含まれる金属成分としてSnを含み、かつ金属成分Xを含むことがさらに好ましい。

なお、金属粒子BがZnを含む場合、金属成分XはBi、In、Cd、Pb、Ag、及びCuからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、金属粒子BがInを含む場合、金属成分XはBi、Zn、Cd、Pb、Ag、及びCuからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0032】

金属成分Xとしては、Bi、In、Zn、Cd、Ag、及びCuからなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、遷移的液相焼結が可能となる温度をより低下させる観点から、Bi、In、Zn、及びCdからなる群より選択される少なくとも1種を含むことがさらに好ましい。

10

【0033】

金属粒子Bは、遷移的液相焼結が可能となる温度を低下させる観点及び電磁波シールド用焼結体の体積抵抗率を好適に低下させる観点から、金属粒子Bの全体に占める金属成分Xの割合が、3質量%～80質量%であることが好ましく、5質量%～15質量%、20質量%～30質量%、又は50質量%～60質量%であることがより好ましい。

【0034】

金属粒子BがSnを含む合金の状態である場合の例としては、SnBi合金、SnIn合金、SnZn合金、SnPb合金、SnCd合金等が挙げられる。中でも、遷移的液相焼結が可能となる温度を低下させる観点から、SnBi合金が好ましい。

20

【0035】

SnBi合金の組成は特に制限されず、例えば、Snを含む合金の中に元素Biが58質量%含まれているSn-Bi58が挙げられる。Sn-Bi58で表される合金の融点（液相転移温度）は、約138である。

【0036】

例えば、金属粒子AがCu（融点：1085）を含み、金属粒子BがSn（融点：232）を含むことが好ましく、金属粒子AがCu粒子であり、金属粒子BがSnを含む合金粒子（融点：232未満、例えば、138）であることがより好ましい。CuとSnとは、焼結により銅-錫金属化合物（Cu₆Sn₅）を生成する。この生成反応は150付近で進行するため、リフロー炉等の一般的な設備による焼結が可能である。

30

【0037】

金属粒子AがCuを含み、金属粒子BがSnを含む場合、金属粒子A及び金属粒子Bの全体に占める、質量基準でのCuの含有率とSnの含有率との比（Cu含有率/Sn含有率）は、0.6～2.1であることが好ましく、0.8～9.5であることがより好ましく、1.0～5.6であることがさらに好ましい。

【0038】

金属粒子Aに対する金属粒子Bの割合（金属粒子B/金属粒子A）が、質量基準で10/90～90/10であることが好ましく、20/80～80/20であることがより好ましく、30/70～70/30であることがさらに好ましい。

40

【0039】

金属粒子A及び金属粒子Bの平均粒子径は、特に限定されない。

例えば、金属粒子Aの平均粒子径は、0.05μm～10μmであることが好ましく、0.1μm～2μmであることがより好ましく、0.15μm～1μmであることがさらに好ましい。特に金属粒子Aの平均粒子径が2μm以下であることにより、遷移的液相焼結後に、液相焼結していない金属粒子Aの量を低減させることができ、その結果、電磁波シールド用焼結体の体積抵抗率を好適に低下させることができる傾向にある。

【0040】

金属粒子Bの平均粒子径は、金属充填率の観点から、0.01μm～4μmであることが好ましく、0.05μm～1μm又は2μm～3μmであることがより好ましい。

50

【 0 0 4 1 】

本開示では、金属粒子の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布計（例えば、ベックマン・コールター株式会社、LS 13320型レーザー散乱回折法粒度分布測定装置）によって測定される体積平均粒子径をいう。具体的には、溶剤（テルピネオール）125gに、金属粒子を0.01質量%～0.3質量%の範囲内で添加し、分散液を調製する。この分散液の約100ml程度をセルに注入して25で測定する。粒度分布は溶剤の屈折率を1.48として測定する。

【 0 0 4 2 】

電磁波シールド用組成物中における金属粒子A及び金属粒子Bの合計の含有率は、特に限定されるものではない。例えば、電磁波シールド用組成物の固形分全体に占める金属粒子A及び金属粒子Bの合計の質量基準の割合は、96質量%以下であることが好ましく、95質量%以下であることがより好ましく、94質量%以下であることがさらに好ましい。また、電磁波シールド用組成物の固形分全体に占める金属粒子A及び金属粒子Bの合計の質量基準の割合は、65質量%以上であってもよい。

10

本開示では、固形分とは、電磁波シールド用組成物の成分のうち揮発成分を除く成分をいう。

【 0 0 4 3 】

（樹脂）

電磁波シールド用組成物は、樹脂を含有する。電磁波シールド用組成物が樹脂を含むことで、金属粒子Aと金属粒子Bとの焼結体中の空隙が樹脂で充填され、応力緩和性及び接着力が向上する傾向にある。

20

【 0 0 4 4 】

電磁波シールド用組成物に含まれる樹脂は、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であっても、これらの組み合わせであってもよい。また、樹脂は、加熱により重合反応を生じうる官能基を有するモノマーの状態であっても、すでに重合したポリマーの状態であってもよい。

【 0 0 4 5 】

電磁波シールド用組成物では、耐熱性の観点からは、樹脂として熱硬化性樹脂を含むことが好ましい。熱硬化性樹脂としては、エポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ヒドロキシ基、ビニル基、カルボキシ基、アミノ基、マレイミド基、酸無水物基、チオール基、チオニル基等の官能基を有する樹脂が挙げられる。

30

【 0 0 4 6 】

熱硬化性樹脂として具体的には、エポキシ樹脂、オキサジン樹脂、ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。これらの中でもエポキシ樹脂が好ましい。

【 0 0 4 7 】

エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェニルノボラック型エポキシ樹脂及び環式脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。樹脂は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

40

【 0 0 4 8 】

電磁波シールド用組成物中における樹脂の含有率は特に制限されない。例えば、電磁波シールド用組成物の固形分全体に占める樹脂の割合は、0.1質量%～10質量%であることが好ましく、0.2質量%～6質量%であることがより好ましく、0.3質量%～5質量%であることがさらに好ましい。

また、金属粒子A及び金属粒子Bを除く電磁波シールド用組成物の固形分に占める樹脂の割合は、5質量%～50質量%であることが好ましく、7質量%～30質量%であることがより好ましく、10質量%～20質量%であることがさらに好ましい。

【 0 0 4 9 】

50

(硬化剤)

樹脂が熱硬化性樹脂である場合、電磁波シールド用組成物は、熱硬化性樹脂を硬化する硬化剤を含有してもよい。

硬化剤の種類は特に限定されるものではなく、熱硬化性樹脂の種類に応じて適宜選択される。

【0050】

熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合、硬化剤としては、アミン系硬化剤、フェノール系硬化剤、酸無水物系硬化剤等が挙げられる。硬化剤は、液体状のものでも固体状のものでも使用可能である。

硬化剤は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

10

【0051】

アミン系硬化剤としては、鎖状脂肪族アミン、環状脂肪族アミン、脂肪芳香族アミン、芳香族アミン等が挙げられる。

アミン系硬化剤としては、具体的には、m-フェニレンジアミン、1,3-ジアミノトルエン、1,4-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエン、3,5-ジエチル-2,4-ジアミノトルエン、3,5-ジエチル-2,6-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノアニソール等の芳香環が1個の芳香族アミン硬化剤；4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-メチレンビス(2-エチルアニリン)、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香環が2個の芳香族アミン硬化剤；芳香族アミン硬化剤の加水分解縮合物；ポリテトラメチレンオキシドジ-p-アミノ安息香酸エステル、ポリテトラメチレンオキシドジ-p-アミノベンゾエート等のポリエーテル構造を有する芳香族アミン硬化剤；芳香族ジアミンとエピクロロヒドリンとの縮合物；芳香族ジアミンとスチレンとの反応生成物；などが挙げられる。

20

【0052】

酸無水物系硬化剤としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、メチルハイミック酸無水物、ハイミック酸無水物、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、クロレンド酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸マレイン酸付加物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、水素化メチルナジック酸無水物、無水マレイン酸とジエン化合物からディールス・アルダー反応で得られ、複数のアルキル基を有するトリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸等の各種環状酸無水物が挙げられる。

30

【0053】

フェノール系硬化剤としては、フェノール化合物(例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA及びビスフェノールF)並びにナフトール化合物(例えば、-ナフトール、-ナフトール及びジヒドロキシナフタレン)からなる群より選択される少なくとも1種と、アルデヒド化合物(例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド及びサリチルアルデヒド)とを、酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂；フェノール・アラルキル樹脂；ピフェニル・アラルキル樹脂；ナフトール・アラルキル樹脂；等が挙げられる。

40

【0054】

硬化剤の官能基(例えば、アミン系硬化剤の場合にはアミノ基、フェノール系硬化剤の場合にはフェノール性水酸基、酸無水物系硬化剤の場合には酸無水物基)の当量数とエポキシ樹脂の当量数との比(硬化剤の当量数/エポキシ樹脂の当量数)を、0.6~1.4の範囲に設定することが好ましく、0.7~1.3の範囲に設定することがより好ましく、0.8~1.2の範囲に設定することがさらに好ましい。

【0055】

50

(硬化促進剤)

電磁波シールド用組成物が熱硬化性樹脂を含有する場合、電磁波シールド用組成物は熱硬化性樹脂の硬化反応又は熱硬化性樹脂と硬化剤との硬化反応を促進する硬化促進剤を含有してもよい。

硬化促進剤の種類は特に限定されるものではなく、熱硬化性樹脂及び硬化剤の種類に応じて適宜選択される。

【0056】

硬化促進剤としては、具体的には、1, 8 - ジアザ - ビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデセン - 7、1, 5 - ジアザ - ビシクロ [4 . 3 . 0] ノネン、5, 6 - ジブチルアミノ - 1, 8 - ジアザ - ビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデセン - 7 等のシクロアミジン化合物；シクロアミジン化合物に無水マレイン酸、1, 4 - ベンゾキノ、2, 5 - トルキノ、1, 4 - ナフトキノ、2, 3 - ジメチルベンゾキノ、2, 6 - ジメチルベンゾキノ、2, 3 - ジメトキシ - 5 - メチル - 1, 4 - ベンゾキノ、2, 3 - ジメトキシ - 1, 4 - ベンゾキノ、フェニル - 1, 4 - ベンゾキノ等のキノ化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂などの結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物；ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の3級アミン化合物；3級アミン化合物の誘導体；イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、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等のイミダゾール化合物；イミダゾール化合物の誘導体；テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾリウムテトラフェニルボレート、N - メチルモルホリニウムテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボレート塩；テトラフェニルボレート塩の誘導体；トリフェニルホスフィン - トリフェニルボラン錯体、モルホリン - トリフェニルボラン錯体等のトリフェニルボラン錯体；などが挙げられる。硬化促進剤は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

10

20

【0057】

硬化促進剤の含有率は、熱硬化性樹脂及び硬化剤の合計量に対して、0.1質量%～15質量%であることが好ましい。

【0058】

(フラックス成分)

電磁波シールド用組成物は、フラックス成分を含有してもよい。本開示においてフラックス成分とは、フラックス作用（酸化膜の除去作用）を発揮しうる有機化合物を意味し、その種類は特に制限されない。フラックス成分は、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂の硬化剤として機能するものであってもよい。本開示において、フラックス成分としてもエポキシ樹脂の硬化剤としても機能する成分は、フラックス成分と称することとする。

フラックス成分として具体的には、ロジン、活性剤、チキソ剤、酸化防止剤等が挙げられる。フラックス成分は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

30

【0059】

ロジンとして具体的には、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロピマル酸、ピマル酸、イソピマル酸、テトラヒドロアビエチン酸、パラストリン酸、2, 2 - ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸（BHPA）等が挙げられる。

40

活性剤として具体的には、アミノデカン酸、ペンタン - 1, 5 - ジカルボン酸、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミンジフェニル酢酸、セバシン酸、フタル酸、安息香酸、ジプロモサリチル酸、アニス酸、ヨードサリチル酸、ピコリン酸等が挙げられる。

チキソ剤として具体的には、1, 2 - ヒドロキシステアリン酸、1, 2 - ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、エチレンビスステアリン酸アמיד、ヘキサメチレンビスオレイン酸アמיד、N, N' - ジステアリルアジピン酸アמיד等が挙げられる。

酸化防止剤として具体的には、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤

50

、ヒドロキシルアミン系酸化防止剤等が挙げられる。

【0060】

電磁波シールド用組成物がフラックス成分を含有する場合、フラックス成分としては、ロジン及び活性剤の少なくとも一方を含有することが好ましい。この場合、ロジンがBHPAを含み、活性剤がトリエタノールアミンを含むことが好ましい。フラックス成分としては、BHPAとトリエタノールアミンとを併用することがより好ましい。

【0061】

電磁波シールド用組成物がフラックス成分を含有する場合、電磁波シールド用組成物の固形分全体に占めるフラックス成分の割合は、例えば、0.1質量%～50質量%であることが好ましく、0.5質量%～40質量%であることがより好ましく、1質量%～30質量%であることがさらに好ましい。

10

金属粒子A及び金属粒子Bを除く電磁波シールド用組成物のフラックス成分の割合は、5質量%～60質量%であることが好ましく、10質量%～50質量%であることがより好ましく、15質量%～40質量%であることがさらに好ましい。

【0062】

(溶剤)

電磁波シールド用組成物は、溶剤を含有してもよい。樹脂を十分に溶解する観点から、溶剤は極性溶剤が好ましく、電磁波シールド用組成物を付与する際の電磁波シールド用組成物の乾燥を抑制する観点から、200以上の沸点を有している溶剤であることが好ましく、焼結時のボイドの発生を抑制する観点から300以下の沸点を有している溶剤であることがより好ましい。

20

【0063】

溶剤の例としては、1-プロパノール、テルピネオール、ステアリルアルコール、トリプロピレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(別名、エトキシエトキシエタノール)、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル(別名、ヘキシルカルビトール)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコール-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコール-n-ブチルエーテル、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコールフェニルエーテル、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール等のアルコール類；クエン酸トリブチル、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、-ブチロラクトン、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメ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、グリセリントリアセテート等のエステル類；イソホロン等のケトン；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム；フェニルアセトニトリル等のニトリル類；などを挙げることができる。溶剤は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

30

【0064】

電磁波シールド用組成物中の溶剤の割合は、電磁波シールド用組成物がスクリーン印刷法、スプレー塗布法等の付与方法に適した粘度となる量であることが好ましい。

電磁波シールド用組成物中の溶剤の割合は、例えば、10.5質量%～30質量%であることが好ましく、11質量%～20質量%であることがより好ましく、12質量%～15質量%であることがさらに好ましい。

40

【0065】

<電磁波シールド用組成物の製造方法>

電磁波シールド用組成物の製造方法は、特に限定されない。電磁波シールド用組成物を構成する成分を混合し、さらに攪拌、溶解、分散等の処理をすることにより得ることができる。これらの混合、攪拌、分散等のための装置としては、特に限定されるものではなく、3本ロールミル、プラネタリーミキサ、遊星式ミキサ、自転公転型攪拌装置、らいかい機、二軸混練機、薄層せん断分散機等を使用することができる。また、これらの装置を適宜組み合わせ使用してもよい。上記処理の際、必要に応じて加熱してもよい。

50

処理後、ろ過により電磁波シールド用組成物の最大粒子径を調整してもよい。ろ過は、ろ過装置を用いて行うことができる。ろ過用のフィルタとしては、例えば、金属メッシュ、メタルフィルター及びナイロンメッシュが挙げられる。

【0066】

< 接合構造の製造方法 >

本開示の接合構造の製造方法は、特に限定されない。例えば、金属部材を備える部材の表面上に金属部材の端部の少なくとも一部と接触するように電磁波シールド用組成物を付与し、付与された電磁波シールド用組成物を乾燥し、加熱する方法が挙げられる。

【0067】

電磁波シールド用組成物の付与方法としては、スクリーン印刷法、スプレー塗布法等が挙げられる。

【0068】

電磁波シールド用組成物に前述の溶剤が含まれる場合、電磁波シールド用組成物を前述の部材に付与した後、付与された電磁波シールド用組成物を乾燥させることが好ましい。

【0069】

乾燥方法は、電磁波シールド用組成物に含まれ得る溶剤の少なくとも一部を除去できれば特に制限されず、通常用いられる乾燥方法から適宜選択することができる。

乾燥方法は、常温（例えば、25）放置による乾燥、加熱乾燥又は減圧乾燥を用いることができる。加熱乾燥又は減圧乾燥には、ホットプレート、温風乾燥機、温風加熱炉、窒素乾燥機、赤外線乾燥機、赤外線加熱炉、遠赤外線加熱炉、マイクロ波加熱装置、レーザー加熱装置、電磁加熱装置、ヒーター加熱装置、蒸気加熱炉等を用いることができる。

乾燥のための温度及び時間は、使用した溶剤の種類及び量に合わせて適宜調節することができ、例えば、40～180で、1分間～120分間乾燥させることが好ましい。

【0070】

付与された電磁波シールド用組成物を加熱することで電磁波シールド用組成物に含まれる金属粒子Aと金属粒子Bとが遷移的液相焼結され、電磁波シールド用組成物から焼結体を得られる。これにより、金属部材と、焼結体と、が接合した接合領域を有する接合構造が得られる。

【0071】

付与された電磁波シールド用組成物を加熱する際、加熱処理を行ってもよく、加熱加圧処理を行ってもよい。

加熱処理には、ホットプレート、温風乾燥機、温風加熱炉、窒素乾燥機、赤外線乾燥機、赤外線加熱炉、遠赤外線加熱炉、マイクロ波加熱装置、レーザー加熱装置、電磁加熱装置、ヒーター加熱装置、蒸気加熱炉等を用いることができる。

また、加熱加圧処理には、熱板プレス装置等を用いてもよいし、加圧しながら上述の加熱処理を行ってもよい。

【0072】

遷移的液相焼結における加熱温度は、金属粒子の種類に応じて調節すればよく、例えば、140以上であることが好ましく、190以上であってもよく、220以上であってもよい。当該加熱温度の上限は、特に制限されず、例えば300以下である。

遷移的液相焼結における加熱時間は、金属粒子の種類に応じて調節すればよく、例えば、5秒間～10時間であることが好ましく、1分間～30分間であることがより好ましく、3分間～10分間であることがさらに好ましい。

遷移的液相焼結は、低酸素濃度の雰囲気下で行われてもよく、大気雰囲気下で行われてもよい。低酸素濃度雰囲気下とは、体積基準の酸素濃度が1000ppm以下の状態をいい、好ましくは500ppm以下である。

【0073】

焼結体の平均厚みは、3 μ m～30 μ mが好ましく、4 μ m～20 μ mがより好ましく、5 μ m～10 μ mがさらに好ましい。

【0074】

10

20

30

40

50

〔半導体パッケージ〕

本開示の半導体パッケージは、前述の本開示の接合構造を備える。金属部材としては、より具体的には半導体パッケージの接地線である金属配線、接地端子等が挙げられる。また、金属部材としては、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハー等の支持部材に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、抵抗アレイ、コイル、スイッチ等の受動素子などの電子部品が搭載された電子部品装置に含まれる金属配線、端子などであってもよい。

【実施例】

【0075】

以下、実施例により本開示をさらに具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

【0076】

〔実施例1〕

（電磁波シールド用組成物の調製）

金属粒子AとしてCu粒子（品名：1400YM、三井金属鉱業株式会社、平均粒子径：0.2μm）を19.43質量部、金属粒子BとしてSn-Bi58粒子（品名：STC-3、三井金属鉱業株式会社、平均粒子径：3μm、融点：138）を55.58質量部、樹脂としてエポキシ樹脂を0.3質量部、ロジンとしてBHPAを2.63質量部、活性剤としてトリエタノールアミンを9質量部、硬化促進剤としてイミダゾールを0.02質量部、溶剤として1-プロパノールを13.04質量部混合して電磁波シールド用組成物を調製した。

【0077】

（電磁波シールド用組成物の焼結）

半導体パッケージの接地線であるCu配線の端部と接触するように、このCu配線が露出している部分に前述の電磁波シールド用組成物を付与した。付与された電磁波シールド用組成物を100で30分間乾燥し、窒素雰囲気のリフロー炉において150で10分間加熱処理して焼結体と、Cu配線とが接合した接合領域を有する接合構造を得た。

【0078】

（接合構造の観察及び元素分析）

走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、SEM）で接合構造を観察した。観察したSEM画像を図1に示す。

さらに、エネルギー分散型X線分析（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy、EDX）を用いて、加速電圧15kVの条件で接合構造の元素分析を行った。元素分析により得られた各元素（Cu、Sn、C及びO）の強度を図1～図3に示す。

なお、図1～図3では、実施例1の接合構造に対して接合領域の幅方向に元素分析を行ったときの測定箇所と、測定により得られたグラフとの関係を示している。

また、図1～図3の元素分析により得られたグラフについて、点線で挟まれた領域が接合領域に相当する。

【0079】

図1～図3に示すようにCu配線と焼結体との界面において、Cu配線に含まれないSnの比率が増加し始める箇所からSnの比率が一定になる、あるいは減少する傾向を示し始めた箇所を接合領域として確認した。

【0080】

図1～図3に示すように接合領域では、C及びOの検出強度は小さく、電気伝導を妨げる樹脂の存在が少ない状態であることが確認された。

さらに、実施例1の接合構造の焼結体とCu配線との間の接触抵抗を以下のようにして測定した。

まず、図4に示すようなCu配線が設けられた板状の樹脂基板を用意し、樹脂基板の主面の端部をマスクした状態で当該端部と接続する側面に前述の電磁波シールド用組成物を

10

20

30

40

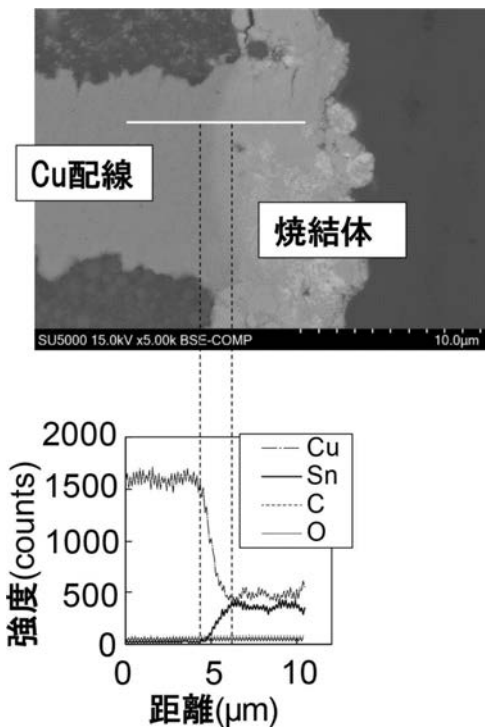
50

付与し、前述と同様の条件にて加熱処理して焼結体を形成した。形成された焼結体に抵抗測定用のプローブの片方を接触させ、そこから所定の距離離れた部分のCu配線にもう片方の抵抗測定用のプローブを接触させて抵抗を測定した。

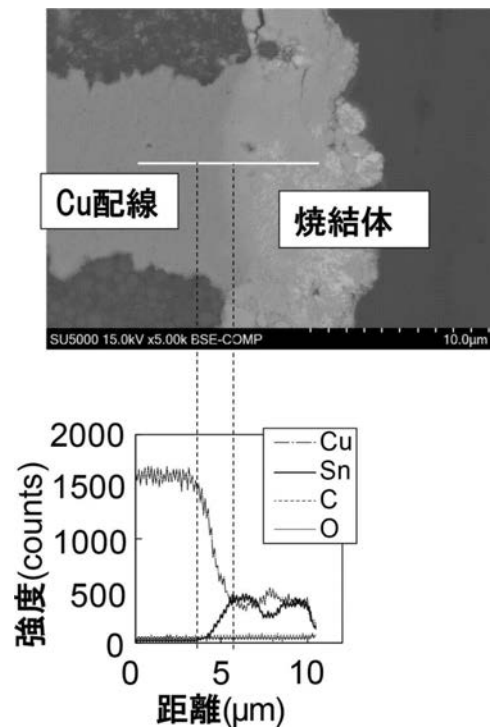
Cu配線の測定位置と抵抗値との関係を図5に示す。図5に示すように、切片が接合領域である部分の接触抵抗の値を意味し、20m程度であった。

以上により、実施例1では、接合領域にて接触抵抗の少ない接合構造が得られていた。

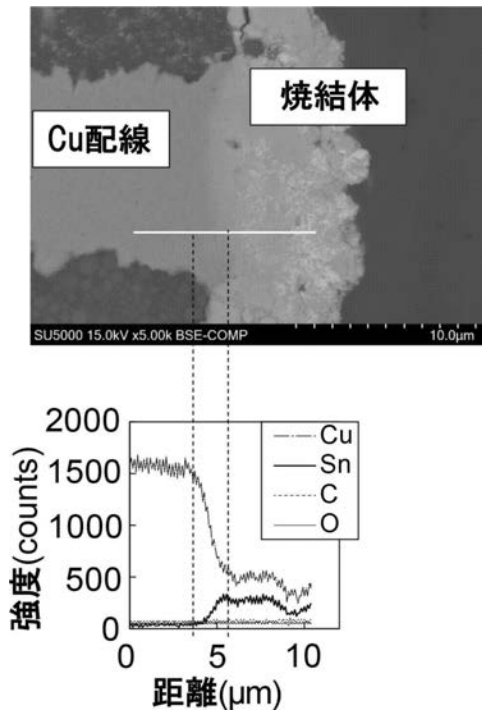
【図1】



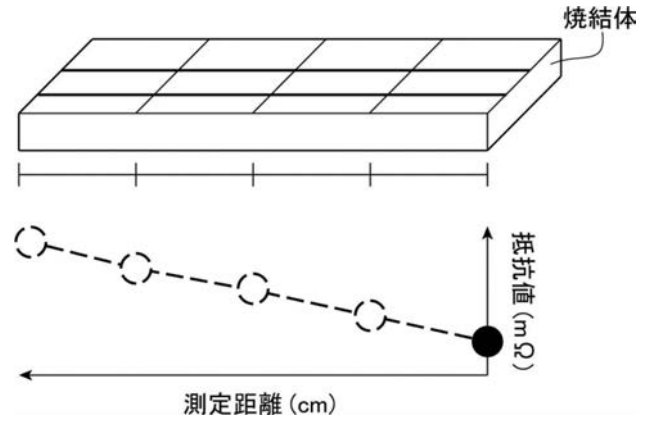
【図2】



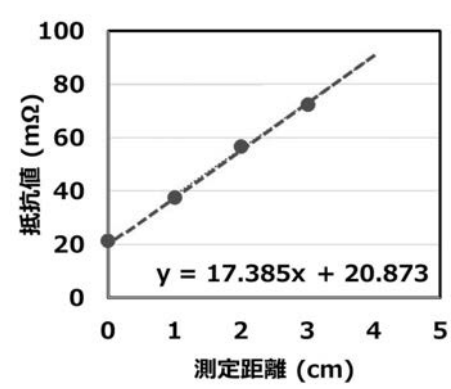
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 2 2 C 9/02

F ターム(参考) 4K018 AA03 BA02 BA20 BB04 BD05 DA18 JA36 KA32 KA70
5E321 BB32 GG05