



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108138024 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201680040556.0

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(22)申请日 2016.11.18

代理人 张涛

(30)优先权数据

- 2015-227435 2015.11.20 JP
- 2015-227436 2015.11.20 JP
- 2015-227438 2015.11.20 JP
- 2016-148550 2016.07.28 JP
- 2016-148551 2016.07.28 JP

(51)Int.Cl.

- C09J 201/00(2006.01)
- H01B 5/00(2006.01)
- H01R 11/01(2006.01)
- B22F 7/08(2006.01)
- B23K 35/24(2006.01)
- C08F 12/36(2006.01)
- C08F 16/32(2006.01)
- C08F 30/08(2006.01)
- C08F 36/08(2006.01)
- C08J 3/12(2006.01)
- C09J 9/02(2006.01)
- C09J 11/00(2006.01)
- C09J 11/08(2006.01)
- H01B 1/00(2006.01)
- H01B 1/22(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.01.09

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/084310 2016.11.18

(87)PCT国际申请的公布数据
W02017/086455 JA 2017.05.26

(71)申请人 积水化学工业株式会社
地址 日本大阪府

(72)发明人 山上舞 羽根田聪 胁屋武司
山田恭幸 上田沙织 笹平昌男

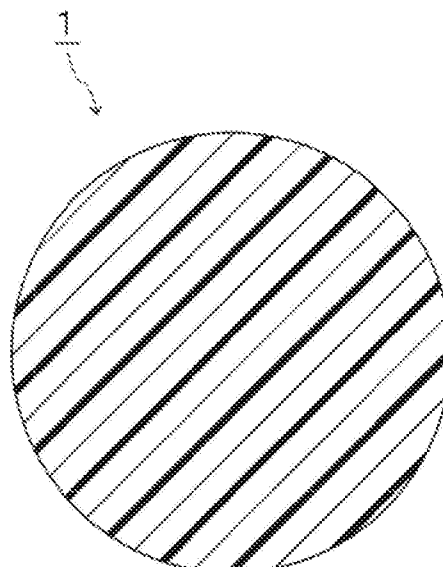
权利要求书1页 说明书21页 附图3页

(54)发明名称

粒子、连接材料及连接结构体

(57)摘要

本发明提供一种粒子,其能够在将两个连接对象部件连接的连接部中,抑制负载应力时产生裂纹。本发明的粒子用于得到连接材料,所述连接材料形成将两个连接对象部件连接在一起的连接部,所述粒子用于形成所述连接部并使得连接后所述连接部的厚度大于连接前所述粒子的平均粒径的2倍,或者,所述粒子具有0.1 μm以上、15 μm以下的平均粒径,所述粒子具有大于3000N/mm²且20000N/mm²以下的10%K值,所述粒子具有50%以下的粒径CV值。



1. 一种粒子,其用于得到连接材料,所述连接材料形成将两个连接对象部件连接在一起的连接部,

所述粒子用于形成所述连接部并使得连接后所述连接部的厚度大于连接前所述粒子的平均粒径的2倍,或者,所述粒子具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下的平均粒径,

所述粒子具有大于 $3000\text{N}/\text{mm}^2$ 且 $20000\text{N}/\text{mm}^2$ 以下的10%K值,

所述粒子具有50%以下的粒径CV值。

2. 如权利要求1所述的粒子,其中,

所述粒子用于形成所述连接部,并使得连接后所述连接部的厚度大于连接前所述粒子的平均粒径的2倍。

3. 如权利要求1或2所述的粒子,其中,

所述粒子具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下的平均粒径。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的粒子,其中,

每100万个所述粒子中,发生了凝聚的粒子的数目为100个以下。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的粒子,其中,

所述粒子具有 200°C 以上的热分解温度。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的粒子,其中,

所述粒子的材料含有乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸类化合物、 α -烯烃化合物、二烯化合物、或有机硅化合物。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的粒子,其中,

所述粒子在外表面部分不具有导电部。

8. 如权利要求1~6中任一项所述的粒子,其中,

所述粒子具有基材粒子和配置于所述基材粒子表面上的导电部。

9. 如权利要求8所述的粒子,其中,

所述导电部的材料含有镍、金、银、铜或锡。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的粒子,其中,

所述粒子用于形成所述连接部,并使得一个所述粒子与两个所述连接对象部件双方都不相接。

11. 一种连接材料,其用于形成将两个连接对象部件连接在一起的连接部,其含有:

权利要求1~10中任一项所述的粒子、以及

含金属原子的粒子或树脂。

12. 如权利要求11所述的连接材料,其含有所述含金属原子的粒子,

所述粒子的热分解温度比所述含金属原子的粒子的熔点高。

13. 如权利要求11或12所述的连接材料,其含有所述含金属原子的粒子,

所述连接材料用于通过使所述含金属原子的粒子熔融后固化,从而形成所述连接部。

14. 一种连接结构体,其具备:

第一连接对象部件、

第二连接对象部件、以及

将所述第一连接对象部件和所述第二连接对象部件连接在一起的连接部,

所述连接部的材料为权利要求11~13中任一项所述的连接材料。

粒子、连接材料及连接结构体

技术领域

[0001] 本发明涉及用于得到连接材料的粒子,所述连接材料用于形成将两个连接对象部件连接在一起的连接部。本发明还涉及使用了上述粒子的连接材料及连接结构体。

背景技术

[0002] 在变换器(Inverter)等中所使用的功率半导体装置之一即非绝缘型半导体装置中,固定半导体元件的部件也是半导体装置的电极之一。例如,在固定部件上使用Sn-Pb类焊接材料搭载功率晶体管而得到的半导体装置中,连接两个连接对象部件的固定部件(基材)成为功率晶体管的集电极。

[0003] 另外,已知金属粒子的粒径小至100nm以下的大小,且构成原子数变少时,相对于粒子体积的表面面积比急剧增大,且熔点或烧结温度与块状状态相比大幅降低。已知如下方法:利用该低温烧成功能,将由有机物包覆了表面的平均粒径100nm以下的金属粒子用作连接材料,通过加热使有机物分解而使金属粒子彼此烧结,由此,进行连接。该连接方法中,连接后的金属粒子向块状金属变化,同时,在连接界面得到金属键形成的连接,因此,耐热性、连接可靠性、散热性非常高。用于进行这种连接的连接材料在例如下述的专利文献1有公开。

[0004] 专利文献1中,公开了一种连接材料,其含有选自金属氧化物、金属碳酸盐或羧酸金属盐的粒子的一种以上的金属粒子前体和作为有机物的还原剂。上述金属粒子前体的平均粒径为1nm以上、50 μ m以下。上述连接材料中的总质量份中,上述金属粒子前体的含量超过50质量份且99质量份以下。

[0005] 下述的专利文献2中公开了一种复合材料,其含有(a)具有熔点的热传导性金属和(b)硅粒子。(b)有机硅粒子分散于(a)热传导性金属中。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2008-178911号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2013-243404号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的技术问题

[0011] 有时会对将两个连接对象部件连接起来的连接部在连接时或连接后施加应力。连接对象部件或连接部有时会由于该应力而产生裂纹。以往的连接材料很难充分抑制连接部产生裂纹。

[0012] 本发明的目的在于,提供一种粒子,其能够在将两个连接对象部件连接起来的连接部中,抑制负载应力时产生裂纹。另外,本发明的另一目的在于,提供一种使用了上述粒子的连接材料及连接结构体。

[0013] 用于解决技术问题的方案

[0014] 根据本发明的宽泛方面,提供一种粒子,其用于得到连接材料,所述连接材料形成将两个连接对象部件连接在一起的连接部,所述粒子用于形成所述连接部并使得连接后所述连接部的厚度大于连接前所述粒子的平均粒径的2倍,或者,所述粒子具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下的平均粒径,所述粒子具有大于 $3000\text{N}/\text{mm}^2$ 且 $20000\text{N}/\text{mm}^2$ 以下的10%K值,所述粒子具有50%以下的粒径CV值。

[0015] 在本发明的粒子的某个特定方面中,所述粒子用于形成所述连接部,并使得连接后所述连接部的厚度大于连接前所述粒子的平均粒径的2倍。

[0016] 在本发明的粒子的某个特定方面中,所述粒子具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下的平均粒径。

[0017] 在本发明的粒子的某个特定方面中,每100万个所述粒子中,发生了凝聚的粒子的数目为100个以下。

[0018] 在本发明的粒子的某个特定方面中,所述粒子具有 200°C 以上的热分解温度。

[0019] 在本发明的粒子的某个特定方面中,所述粒子的材料包含乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸类化合物、 α -烯烃化合物、二烯化合物、或有机硅化合物。

[0020] 在本发明的粒子的某个特定方面中,所述粒子的外表面部分不具有导电部。

[0021] 在本发明的粒子的某个特定方面中,所述粒子具有基材粒子、和配置于所述基材粒子的表面上的导电部。

[0022] 在本发明的粒子的某个特定方面中,所述导电部的材料含有镍、金、银、铜或锡。

[0023] 在本发明的粒子的某个特定方面中,所述粒子用于形成所述连接部,并使得一个所述粒子与两个所述连接对象部件双方都不相接。

[0024] 根据本发明的宽泛方面,提供一种连接材料,其用于形成将两个连接对象部件连接在一起的连接部,所述连接材料含有:所述粒子、以及含金属原子的粒子或树脂。

[0025] 在本发明的连接材料的某个特定方面中,所述连接材料含有所述含金属原子的粒子,所述粒子的热分解温度比所述含金属原子的粒子的熔点高。

[0026] 在本发明的连接材料的某个特定方面中,所述连接材料含有所述含金属原子的粒子,所述连接材料用于通过使所述含金属原子的粒子在熔融后固化而形成所述连接部。

[0027] 根据本发明的宽泛方面,提供一种连接结构体,其包括:第一连接对象部件、第二连接对象部件以及将所述第一连接对象部件和所述第二连接对象部件连接在一起的连接部,所述连接部的材料为所述连接材料。

[0028] 发明效果

[0029] 本发明的粒子其用于得到连接材料,所述连接材料形成将两个连接对象部件连接在一起的连接部,所述粒子用于形成所述连接部并使得连接后所述连接部的厚度大于连接前所述粒子的平均粒径的2倍,或者,所述粒子具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下的平均粒径,所述粒子具有大于 $3000\text{N}/\text{mm}^2$ 且 $20000\text{N}/\text{mm}^2$ 以下的10%K值,所述粒子具有50%以下的粒径CV值,因此,通过含有所述粒子的连接材料形成将两个连接对象部件连接在一起的连接部时,能够抑制负载应力时产生裂纹。

附图说明

[0030] 图1是表示本发明第一实施方式的粒子的剖面图;

- [0031] 图2是表示本发明第二实施方式的粒子的剖面图；
- [0032] 图3是表示本发明第三实施方式的粒子的剖面图；
- [0033] 图4是示意性地表示使用了本发明第二实施方式的粒子的连接结构体的正面剖面图。
- [0034] 符号说明
- [0035] 1…粒子
- [0036] 11…粒子(导电性粒子)
- [0037] 12…基材粒子
- [0038] 13…导电部
- [0039] 21…粒子(导电性粒子)
- [0040] 22…导电部
- [0041] 22A…第一导电部
- [0042] 22B…第二导电部
- [0043] 51…连接结构体
- [0044] 52…第一连接对象部件
- [0045] 53…第二连接对象部件
- [0046] 54…连接部
- [0047] 61…间隙控制粒子
- [0048] 62…金属连接部

具体实施方式

[0049] 以下,说明本发明的详细。

[0050] (粒子)

[0051] 本发明的粒子是用于得到连接材料的粒子,所述连接材料用于形成将两个连接对象部件连接在一起的连接部。

[0052] 本发明的粒子:(1)用于形成所述连接部并使得连接后所述连接部的厚度大于连接前所述粒子的平均粒径的2倍,或者,(2)所述粒子具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下的平均粒径。本发明中,可以具有上述(1)的技术方案,也可以具有上述(2)的技术方案,还可以具有上述(1)的技术方案和上述(2)的技术方案二者。

[0053] 本发明的粒子具有大于 $3000\text{N}/\text{mm}^2$ 且 $20000\text{N}/\text{mm}^2$ 以下的10%K值。本发明的粒子具有50%以下的粒径的CV值。

[0054] 本发明具有上述技术方案,因此,就将两个连接对象部件连接在一起的连接部而言,能够抑制负载应力时产生裂纹。另外,在本发明中还可以提高连接强度。

[0055] 本发明中,上述粒子能够在连接时或连接后在上述连接部作为应力缓和材料发挥作用。

[0056] 上述10%K值是将粒子进行了10%压缩时的压缩弹性模量。从抑制负载应力时产生裂纹的观点来看,上述粒子的10%K值为大于 $3000\text{N}/\text{mm}^2$ 且在 $20000\text{N}/\text{mm}^2$ 以下。从更进一步抑制负载应力时产生裂纹的观点来看,上述10%K值优选为 $4000\text{N}/\text{mm}^2$ 以上,更优选为 $6000\text{N}/\text{mm}^2$ 以上。从更进一步抑制负载应力时产生裂纹的观点来看,10%K值优选为 $17000\text{N}/$

mm²以下,更优选为13000N/mm²以下。

[0057] 上述粒子的10%K值可以如下测定。

[0058] 使用微小压缩试验机,在圆柱(直径50μm,金刚石制成)的平滑压头端面,在25℃、经60秒施加负载至最大试验负载20mN的条件下压缩粒子。测定此时的负载值(N)及压缩位移(mm)。可以根据得到的测定值,通过下式求得上述10%K值(压缩弹性模量)。作为上述微小压缩试验机,例如可使用Fischer株式会社制造的“FischerscopeH-100”等。

[0059] $10\%K\text{值}(N/mm^2) = (3/2^{1/2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$

[0060] F:粒子进行10%压缩变形时的负载值(N)

[0061] S:粒子进行10%压缩变形时的压缩位移(mm)

[0062] R:粒子的半径(mm)

[0063] 上述粒子粒径的变异系数(CV值)为50%以下。从更进一步抑制负载应力时产生裂纹的观点来看,上述粒子粒径的CV值优选为40%以下,更优选为30%以下。上述粒子粒径的CV值的下限没有特别限定。上述CV值可以为0%以上,也可以为5%以上,还可以为7%以上,还可以是10%以上,也可以大于10%。

[0064] 上述变异系数(CV值)以下式表示。

[0065] $CV\text{值}(\%) = (\rho/Dn) \times 100$

[0066] ρ:粒子粒径的标准偏差

[0067] Dn:粒子粒径的平均值

[0068] 上述粒子的平均粒径优选为0.1μm以上、15μm以下。但是,在具备上述(1)的技术方案的情况下,上述粒子的平均粒径可以低于0.1μm,也可以超过15μm。在具备上述(1)的技术方案的情况下,上述粒子的平均粒径可以在50μm以下,也可以在20μm以下。

[0069] 从更进一步抑制负载应力时产生裂纹的观点来看,上述粒子的平均粒径优选为0.5μm以上,优选为1μm以上。从更进一步抑制负载应力时产生裂纹的观点来看,上述粒子的平均粒径优选为10μm以下,更优选为6μm以下。

[0070] 上述粒子的平均粒径通过利用扫描电子显微镜观察粒子,并将观察到的图像中任意选择出的50个各粒子的最大直径进行算术平均而求得。

[0071] 本发明中,优选用于形成所述连接部,并使得一个所述粒子与两个所述连接对象部件双方都不相接。优选用于形成上述连接部,并使得一个所述粒子与两个所述连接对象部件中的至少一方不相接。

[0072] 以下,参照附图具体地说明本发明。以下的粒子的实施方式中,不同的部位可以相互置换。

[0073] 图1是表示本发明第一实施方式的粒子的剖面图。

[0074] 图1所示的粒子1是不具有导电部的粒子。粒子1是例如除金属粒子以外的粒子。粒子1是例如树脂粒子。

[0075] 如粒子1,本发明的粒子可以不具有导电部。在粒子不具有导电部的情况下,可以不在粒子表面上形成导电部地使用粒子。如后述的粒子,本发明的粒子也可以具有基材粒子和配置于该基材粒子表面上的导电部。

[0076] 图2是表示本发明第二实施方式的粒子的剖面图。

[0077] 图2所示的粒子11是具有导电部的导电性粒子。粒子11具有基材粒子12和导电部

13.导电部13配置于基材粒子12的表面上。导电部13与基材粒子12的表面相接。粒子11是基材粒子12的表面被导电部13包覆而成的包覆粒子。粒子11中,导电部13是单层的导电部(导电层)。

[0078] 图3是表示本发明第三实施方式的粒子的剖面图。

[0079] 图3所示的粒子21是具有导电部的导电性粒子。粒子21具有基材粒子12和导电部22。导电部22在整体上在基材粒子12侧具有第一导电部22A,在基材粒子12侧的相反侧具有第二导电部22B。

[0080] 粒子11和粒子21仅导电部不同。即,粒子11中,形成有单层结构的导电部13,与之相对,粒子21中,形成有双层结构的第一导电部22A及第二导电部22B。第一导电部22A和第二导电部22B作为不同的导电部形成。粒子21中,导电部22为多层的导电部(导电层)。

[0081] 第一导电部22A配置于基材粒子12的表面上。在基材粒子12与第二导电部22B之间配置第一导电部22A。第一导电部22A与基材粒子12相接。因此,在基材粒子12的表面上配置有第一导电部22A,在第一导电部22A的表面上配置有第二导电部22B。

[0082] 粒子1、11、21的外表面不具有突起。粒子1、11、21为球状。

[0083] 如粒子1、11、21,本发明的粒子可以在外表面不具有突起,也可以在导电部的外表面不具有突起,还可以为球状。

[0084] 上述粒子优选每100万个上述粒子中,发生了凝聚的粒子的数为100个以下。上述发生了凝聚的粒子是一个粒子与至少一个其它粒子相接的那些粒子。例如,在100万个上述粒子中含有3个凝聚有3个粒子的粒子(3个粒子的凝聚体)的情况下,每100万个上述粒子中,发生了凝聚的粒子的数为9个。作为上述凝聚的粒子的数的测定方法,可举出如下方法,使用设定了倍率的显微镜并使其在1个视野中能够观察到5万个左右的粒子,统计发生了凝聚的粒子,并测定合计20视野中发生了凝聚的粒子的数等。

[0085] 作为将每100万个上述粒子中发生了凝聚的粒子的数目控制在100个以下的方法,例如可举出:将上述粒子制成具有上述导电部的导电性粒子的形式的方法、将粒子设为表面具有用于抑制凝聚的连续或非连续的包覆部(包覆层)的形态的方法、及在粒子表面装饰交联性化合物的方法等。

[0086] 作为形成连续的上述包覆部的方法,例如可举出利用硬度比形成包覆部之前的粒子高的树脂包覆粒子的方法。作为上述包覆部的材料即上述树脂,可举出与后述的粒子A及基材粒子的材料相同的树脂及亲水性树脂等。作为上述包覆部的材料即上述树脂优选为二乙烯基苯-苯乙烯共聚物、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮或聚丙烯酸。

[0087] 作为形成非连续的上述包覆部的方法,例如可举出在形成包覆部之前的粒子的表面上附着微粒,并包覆粒子的方法。作为上述包覆部的材料即上述微粒,可举出:二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化镁及氧化锌等无机微粒;树脂微粒;有机无机杂化微粒等。

[0088] 作为在粒子表面装饰交联性的化合物的方法,例如可举出使多官能的硅烷偶联剂或多官能羧酸与存在于粒子的表面的多个羟基进行反应的方法等。

[0089] 从优选在连接部不会发生上述粒子的热分解来看,上述粒子优选具有200℃以上的热分解温度。上述粒子的热分解温度优选为220℃以上,更优选250℃以上,进一步优选为300℃以上。需要说明的是,在上述粒子具有基材子和导电部的情况下,将上述基材粒子和上述导电部中先发生热分解的温度设为上述粒子的热分解温度。

[0090] 以下,对粒子的其它详情进行说明。需要说明的是,以下的说明中,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”之一或二者,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”之一或二者,“(甲基)丙烯酰”是指“丙烯酰”和“甲基丙烯酰”之一或二者。(不)饱和是指,饱和及不饱和中的任一项。

[0091] [不具有导电部的粒子及基材粒子]

[0092] 本发明的粒子中,将不具有导电部的粒子称为粒子A。本发明的粒子可以具有基材粒子和配置于该基材粒子表面上的导电部。

[0093] 上述粒子的10%K值也能够根据上述粒子A及上述基材粒子的状态进行调整。上述粒子A及上述基材粒子可以不具有孔,也可以具有孔,可以是单孔,也可以是多孔。

[0094] 作为上述粒子A及上述基材粒子,可举出树脂粒子、除金属粒子以外的无机粒子、及有机无机杂化粒子等。上述粒子A及上述基材粒子可以是具备核和配置于该核表面上的壳的核壳粒子。上述核可以是有机核。上述壳可以是无机壳。优选除金属粒子以外的粒子,更优选为树脂粒子、除金属粒子以外的无机粒子或有机无机杂化粒子。从使本发明的效果更进一步优异来看,特别优选为树脂粒子或有机无机杂化粒子。

[0095] 从更进一步抑制负载应力时产生裂纹的观点来看,上述粒子A及上述基材粒子优选为树脂粒子。作为上述树脂,例如可举出聚烯烃、多烯、聚(甲基)丙烯酸酯及聚硅氧烷等。

[0096] 作为上述粒子A及上述基材粒子的材料,例如可举出:乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸类化合物、 α -烯烃化合物、二烯化合物、有机硅化合物及环氧化合物等。从更进一步抑制负载应力时产生裂纹的观点来看,上述粒子A及上述基材粒子的材料优选为乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸类化合物、 α -烯烃化合物、二烯化合物、或有机硅化合物,更优选为乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸类化合物、 α -烯烃化合物、二烯化合物、或有机硅化合物。在上述粒子不具有导电部的情况下,上述粒子的材料优选为乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸类化合物、 α -烯烃化合物、二烯化合物、或有机硅化合物,更优选为乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸类化合物、二烯化合物、或有机硅化合物。在上述粒子具有基材粒子及导电部的情况下,上述基材粒子的材料优选为乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸类化合物、 α -烯烃化合物、二烯化合物、或有机硅化合物,更优选为乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸类化合物、二烯化合物、或有机硅化合物。

[0097] 作为使用上述材料得到上述粒子A及基材粒子的方法,例如可举出:自由基聚合、离子聚合、配位聚合、开环聚合、异构化聚合、环化聚合、脱离聚合、加聚、缩聚及加成缩合等方法等。

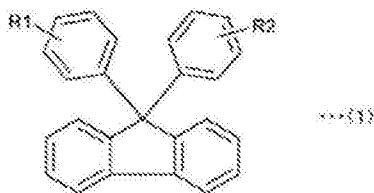
[0098] 在使具有烯属不饱和基团的聚合性单体聚合而得到上述粒子A及上述基材粒子的情况下,从提高耐热性的观点来看,作为具有上述烯属不饱和基团的聚合性单体,可以使用具有茛骨架的化合物(以下,茛化合物)。上述茛骨架可以存在于末端以外,也可以存在于末端,还可以存在于侧链。

[0099] 作为上述茛化合物,可举出具有二芳基茛骨架的化合物等。

[0100] 上述具有二芳基茛骨架的化合物是在茛骨架的5元环结合有两个芳基而成的化合物。需要说明的是,芳基可以具有(甲基)丙烯酰基或乙烯基。例如,芳基可以具有 $-O(C_2H_4O)_mCOCH=CH_2$ 基(m为1~13的整数)、 $-O(C_2H_4O)_mCOCH=CHCH_3$ 基(m为1~13的整数)、 $-O-C_2H_4O-COCH=CH_2$ 基、 $-O-C_2H_4O-COCH=CHCH_3$ 基、或 $-O-CH_2-CH=CH_2$ 基等来作为与苯环结合的基。这些基团可以结合在芳基中苯环与茛骨架结合部位的对位上。

[0101] 作为上述茈化合物的具体例子,可举出以下式(1)表示的化合物。

[0102] [化学式1]



[0104] 上述式(1)中,R1及R2分别表示氢原子、 $-O(C_2H_4O)_mCOCH=CH_2$ 基(m为1~13的整数)、 $-O(C_2H_4O)_mCOCH=CHCH_3$ 基(m为1~13的整数)、 $-O-C_2H_4O-COCH=CH_2$ 基, $-O-C_2H_4O-COCH=CHCH_3$ 基或 $-O-CH_2-CH=CH_2$ 基。

[0105] 作为上述茈化合物的市售品,可举出GasChemical株式会社制造的“Ogso1 EA-0300”、及东京化成工业株式会社制造的“9,9’-双(4-烯丙氧基苯基)茈”等。

[0106] 在通过易位聚合得到上述粒子A及基材粒子的材料的情况下,优选使用易位聚合性单体的聚合物、及易位聚合性低聚物等易位聚合性化合物。通过使上述易位聚合性化合物在例如催化剂的存在下开环聚合,可得到易位聚合化合物。

[0107] 上述易位聚合性化合物具有易位聚合活性。上述易位聚合性化合物没有特别限定,但从聚合反应活性的观点来看,优选为环状不饱和化合物。上述易位聚合性化合物也可以是含官能团的化合物。作为上述含官能团的化合物,例如可举出:具有羟基、羧基、氨基、酯基、乙酰氧基、烷氧基、卤素基、羰基、巯基、环氧基、甲硅烷基、噁唑啉基、磺酸基、马来酰亚胺基、吡内酯基及乙烯基等官能团的化合物。上述含官能团的化合物中的官能团可以是极性官能团,也可以是非极性官能团。

[0108] 作为上述环状不饱和化合物,优选使用:环丁烯、环戊烯、环己烯、环辛烯、及环辛二烯等单环状烯烃及其衍生物;2-降冰片烯、2,5-降冰片二烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-乙叉-2-降冰片烯、5-苯基降冰片烯、二环戊二烯、二羟基二环戊二烯、四环癸烯、三环戊二烯、及四环戊二烯等多环状烯烃及其衍生物;2,3-二氢呋喃、exo-3,6-环氧基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐、9-氧杂双环[6.1.0]壬-4-烯、exo-N-甲基-7-氧杂双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸酐亚胺、及1,4-二羟基-1,4-环氧萘等含杂原子的环烯烃等。上述环状不饱和化合物可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0109] 作为上述易位聚合性化合物,从反应性及成本的观点来看,优选为环辛二烯、2-降冰片烯或二环戊二烯或它们的衍生物。

[0110] 上述易位聚合性化合物的聚合所使用的催化剂优选为有机金属络合物催化剂。作为上述易位聚合性化合物的聚合所使用的催化剂,作为中心金属,可举出:具有选自Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Ru、Hf、Ta、W、Re、Os或Ir中的任一种金属的氯化物;亚烷基络合物;亚乙烯基络合物;亚丙二烯等的卡拜络合物;卡宾络合物等易位反应性络合物。优选为中心金属为钌(Ru)的催化剂。

[0111] 需要说明的是,上述易位聚合性化合物可以通过公知的聚合方法进行聚合。

[0112] 在使用上述易位聚合化合物的情况下,作为容易调整成期望的10%K值的方法,可举出:合成时,在开环聚合后进行加氢反应的方法等。需要说明的是,加氢反应的方法是公知的。例如能够使用威尔金森络合物、醋酸钴/三乙基铝、乙酰乙酸镍/三异丁基铝、钨碳、钌络合物、钌碳、或镍-硅藻土等进行加氢反应。

[0113] 作为上述粒子A及上述基材粒子的材料,可举出:从(不)饱和烃、芳香烃、(不)饱和脂肪酸、芳香羧酸、(不)饱和酮、芳香族酮、(不)饱和醇、芳香族醇、(不)饱和胺、芳香族胺、(不)饱和硫醇、芳香族硫醇及有机硅化合物的一种以上的化合物得到的缩合物及由它们的一种以上的化合物得到的聚合物。

[0114] 作为上述缩合物及上述聚合物,例如可举出:聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚异丁烯、聚丁二烯等聚烯烃树脂;聚甲基丙烯酸甲酯及聚丙烯酸甲酯等丙烯酸树脂;聚对苯二甲酸亚烷基酯、聚碳酸酯、聚酰胺、苯酚甲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、苯并胍胺甲醛树脂、尿素甲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、苯并胍胺树脂、尿素树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、饱和聚酯树脂、聚砜、聚苯醚、聚缩醛、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、及使一种或两种以上具有烯属不饱和基团的各种聚合性单体进行聚合而得到的聚合物等。由于能够容易将上述粒子A及上述基材粒子的硬度控制在适当的范围,因此,用于形成上述树脂粒子的树脂优选为使一种或两种以上具有多个烯属不饱和基团的聚合性单体聚合的聚合物。

[0115] 在通过自由基聚合、离子聚合或配位聚合等聚合得到上述粒子A及上述基材粒子的情况下,可优选使用具有烯属不饱和基团的聚合性单体。上述具有烯属不饱和基团的聚合性单体只要具有烯属不饱和基团即可,其分子量及烯属不饱和基团数等没有特别限定。作为上述具有烯属不饱和基团的聚合性单体,可举出非交联性的单体和交联性的单体。

[0116] 作为上述非交联性的单体,例如可举出:作为乙烯基化合物的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯等的苯乙烯类单体;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚等乙烯基醚化合物;醋酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等酸乙烯基酯化合物;氯乙烯、氟乙烯等含卤素单体;作为(甲基)丙烯酸化合物的(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等(甲基)丙烯酸烷酯化合物;(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、聚氧乙烯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含氧原子(甲基)丙烯酸酯化合物;(甲基)丙烯腈等含腈单体;(甲基)丙烯酸三氟甲酯、(甲基)丙烯酸五氟乙酯等含卤素(甲基)丙烯酸酯化合物;作为 α -烯烃化合物的二异丁烯、异丁烯、LINEALENE(直链 α 烯烃)、乙烯、丙烯等的烯烃化合物;作为共轭二烯化合物的异戊二烯、丁二烯等。

[0117] 作为上述交联性的单体,例如可举出:作为乙烯基化合物的二乙烯基苯、1,4-二乙烯氧基丁烷、二乙烯基砜、9,9'-双(4-烯丙氧基苯基)芴等乙烯基类单体;作为(甲基)丙烯酸化合物的四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯化合物;作为烯丙基化合物的三烯丙基(异)氰脲酸酯、三烯丙基偏苯三酸酯、二烯丙基邻苯二甲酸酯、二烯丙基丙烯酰胺、二烯丙基醚;作为有机硅化合物的四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、正癸基三

甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基苯乙烯、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、1,3-二乙氧基四甲基二硅氧烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷等烷氧基硅烷化合物；乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、二甲氧基甲基乙烯基硅烷、二甲氧基乙基乙烯基硅烷、二乙氧基甲基乙烯基硅烷、二乙氧基乙基乙烯基硅烷、乙基甲基二乙氧基硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、乙基乙烯基二甲氧基硅烷、甲基乙烯基二乙氧基硅烷、乙基乙烯基二乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等含聚合性双键的烷氧基硅烷；十甲基环五硅氧烷等环状硅氧烷；单末端硅油、双末端硅油、侧链型硅油等改性(反应性)硅油；(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸酐等含羧基单体等。

[0118] 使上述具有烯属不饱和基团的聚合性单体通过公知的方法聚合,能够得到上述树脂粒子。作为该方法,例如可举出在自由基聚合引发剂的存在下进行悬浮聚合的方法、以及使用非交联的种粒子与自由基聚合引发剂一起使单体膨润并聚合的方法等。

[0119] 作为上述粒子A及上述基材粒子的材料,适当使用聚硅氧烷。聚硅氧烷为硅烷化合物的聚合物,通过硅烷化合物的聚合而得到。

[0120] 作为上述硅烷化合物,可举出:四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基苯乙烯、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、1,3-二乙氧基四甲基二硅氧烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷等烷氧基硅烷化合物；十甲基环五硅氧烷等环状硅氧烷等。

[0121] 从对上述粒子A及上述基材粒子的材料赋予耐热性的观点来看,可以使用含烯属不饱和基团的聚硅氧烷。作为上述含烯属不饱和基团的聚硅氧烷的市售品,例如可举出:JNC株式会社制造的SILAPLANE FM-0711、SILAPLANE FM-0721、SILAPLANE FM-0725;信越化学工业株式会社制造的X-22-174DX、X-22-2426、X-22-2475、X-22-164、X-22-164AS、X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C、X-22-164E;Gelest公司制造的MCS-M11、RTT-1011;东亚合成株式会社制造的AK-5、AK-30、AK-32、HK-20等。

[0122] 在上述粒子A及上述基材粒子为除金属以外的无机粒子或有机无机杂化粒子的情况下,作为上述粒子A及上述基材粒子的材料的无机物,可举出二氧化硅及碳黑等。上述无机物优选不是金属。作为由上述二氧化硅形成的粒子没有特别限定,例如可举出将具有两个以上的水解性烷氧基甲硅烷基的有机硅化合物进行水解而形成交联聚合物粒子后,根据需要进行烧成而得到的粒子。作为上述有机无机杂化粒子,例如可举出由经过交联的烷氧基甲硅烷聚合物和丙烯酸树脂形成的有机无机杂化粒子等。

[0123] [导电部]

[0124] 上述导电部的材料没有特别限定。上述导电部的材料优选含有金属。作为该金属,例如可举出:金、银、钯、铜、铂、锌、铁、锡、铅、钨、铝、钴、铟、镍、铬、钛、锑、铋、铊、锆、镉、硅及它们的合金等。另外,作为上述金属,可举出铟锡氧化物(ITO)及焊锡等。由于能够更进一

步降低连接电阻,因此,上述导电部的材料优选含有镍、金、银、铜或锡。

[0125] 上述导电部可以由一个层形成。导电部也可以由多个层形成。

[0126] 在上述基材粒子的表面上形成导电部的方法没有特别限定。作为形成导电部的方法,例如可举出:采用非电解镀敷的方法、采用电镀的方法、采用物理性蒸镀的方法、以及将含有金属粉末或含有金属粉末和粘合剂的糊剂涂敷于基材粒子的表面的方法等。由于可以简便地形成导电部,因此,优选采用非电解镀敷的方法。作为上述物理性蒸镀的方法,可举出真空蒸镀、离子镀及离子溅射等方法。

[0127] 上述导电部的厚度(导电部整体的厚度)优选为0.5nm以上,更优选为10nm以上,优选为10 μ m以下,更优选为1 μ m以下,进一步优选为500nm以下,特别优选为300nm以下。在导电部为多层的情况下,上述导电部的厚度为导电层整体的厚度。导电部的厚度为上述下限以上及上述上限以下时,可得到充分的导电性,且粒子不会过硬。

[0128] [其它]

[0129] 在制作后述的连接结构体的情况下等,为了提高与后述的含金属原子的粒子的密合性,可以采用在粒子的表面上配置容易使含金属原子的粒子容易发生金属扩散的金属微粒作为烧结促进剂的方法、及在粒子表面上配置助熔剂为烧结促进剂进行配置的方法。上述粒子可以具有金属微粒,也可以具有助熔剂。

[0130] 作为与烧结促进剂相互作用的金属微粒,可举出:金、银、锡、铜、锆、铟、钯及锌等金属微粒。上述金属微粒可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。另外,金属微粒可以是两种以上金属的合金。在该情况下,配置有金属微粒的粒子与由含金属原子的粒子构成的烧结体更加容易接触,密合性得以提高。

[0131] 作为在粒子表面上配置金属微粒作为烧结促进剂的方法,例如,可举出:向粒子的分散液中添加金属微粒,通过范德瓦尔斯力使金属微粒集聚附着于粒子表面的方法;以及向加入了粒子的容器中添加金属微粒,通过容器的旋转等机械性作用,在粒子表面附着金属微粒的方法;以及向粒子的分散液中添加金属纳米胶体,通过化学键合使金属纳米胶体集聚于粒子的表面,并通过还原剂还原金属纳米胶体进行金属化,在粒子表面附着金属微粒的方法等。从容易控制附着的金属微粒的量的观点来看,优选在分散液中的粒子表面集聚附着金属微粒的方法。

[0132] 作为发挥烧结促进剂作用的助熔剂,可举出树脂类助熔剂、有机类助熔剂、及无机类助熔剂等。作为树脂类助熔剂,可举出:以松香酸、巴拉西昔酸、脱氢枞酸、异海松酸、新松香酸、及海松酸为主成分的松香。作为有机类助熔剂,可举出脂肪族羧酸、及芳香族羧酸。作为无机类助熔剂,可举出溴化铵或氯化铵等卤化物。助熔剂可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。利用配置于粒子表面上的助熔剂成分,除去含金属原子的粒子的表面上的氧化覆膜,在粒子表面促进烧结反应,粒子与烧结体更容易接触,密合性提高。

[0133] 作为在粒子表面配置助熔剂作为烧结促进剂的方法,可举出上述的在包覆部中含有助熔剂的方法等。

[0134] (连接材料)

[0135] 本发明的连接材料用于形成将两个连接对象部件连接在一起的连接部。本发明的连接材料含有上述粒子,并含有树脂或含金属原子的粒子。在该情况下,上述连接材料含有上述树脂及上述含金属原子的粒子内的至少之一。上述连接材料优选含有上述含金属原子

的粒子。本发明的连接材料优选通过使含金属原子的粒子熔融后进行固化,从而用于形成上述连接部。上述含金属原子的粒子中不包含本发明的粒子。

[0136] 上述粒子的热分解温度优选比上述含金属原子的粒子的熔点高。上述粒子的热分解温度优选比上述含金属原子的粒子的熔点高10℃以上,更优选高30℃以上,最优选高50℃以上。

[0137] 作为上述含金属原子的粒子,可举出金属粒子及金属化合物粒子等。上述金属化合物粒子含有金属原子和该金属原子以外的原子。作为上述金属化合物粒子的具体例,可举出:金属氧化物粒子、金属碳酸盐粒子、金属羧酸盐粒子及金属络合物粒子等。上述金属化合物粒子优选为金属氧化物粒子。例如,上述金属氧化物粒子在还原剂的存在下通过连接时的加热成为金属粒子,之后进行烧结。上述金属氧化物粒子为金属粒子的前体。作为上述金属的羧酸盐粒子,可举出金属的乙酸盐粒子等。

[0138] 作为构成上述金属粒子及上述金属氧化物粒子的金属,可举出银、铜及金等。优选为银或铜,特别优选为银。因此,上述金属粒子优选为银粒子或铜粒子,更优选为银粒子。上述金属氧化物粒子优选为氧化银粒子或氧化铜粒子,更优选为氧化银粒子。在使用了银粒子及氧化银粒子的情况下,连接后残渣较少,体积减少率也非常小。作为该氧化银粒子的氧化银,可举出Ag₂O及AgO。

[0139] 上述含金属原子的粒子的平均粒径优选为10nm以上、10μm以下。另外,从提高连接对象部件的连接强度的观点来看,优选具有平均粒径不同的两种以上的含金属原子的粒子。在具有平均粒径不同的两种以上的含金属原子的粒子的情况下,平均粒径较小的含金属原子的粒子的平均粒径优选为10nm以上,优选为100nm以下。平均粒径较大的含金属原子的粒子的平均粒径优选为1μm以上,优选为10μm以下。平均粒径较小的含金属原子的粒子与平均粒径较大的含金属原子的粒子的配合量之比优选为1/9以上、9以下。需要说明的是,上述含金属原子的粒子的平均粒径通过如下求得,利用扫描电子显微镜观察含金属原子的粒子,将观察到的图像中的任意选择出的50个各粒子的最大直径进行算术平均。

[0140] 上述含金属原子的粒子优选通过低于400℃的加热进行烧结。上述含金属原子的粒子烧结的温度(烧结温度)更优选为350℃以下,优选为300℃以上。上述含金属原子的粒子烧结的温度为上述上限以下或低于上述上限时,能够有效地进行烧结,而且能够降低烧结所需要的能量,且缩小环境负荷。

[0141] 在上述含金属原子的粒子为金属氧化物粒子的情况下,优选使用还原剂。作为上述还原剂,可举出醇化合物(具有醇性羟基的化合物)、羧酸化合物(具有羧基的化合物)及胺化合物(具有氨基的化合物)等。上述还原剂可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0142] 作为上述醇化合物,可举出烷基醇。作为上述醇化合物的具体例,例如可举出:乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷基醇、十二烷基醇、十三烷基醇、十四烷基醇、十五烷基醇、十六烷基醇、十七烷基醇、十八烷基醇、十九烷基醇及二十烷基醇等。另外,作为上述醇化合物,不限于伯醇型化合物,也可以使用仲醇型化合物、叔醇型化合物、链烷二醇及具有环状结构的醇化合物。另外,作为上述醇化合物,还可以使用乙二醇及三乙二醇等具有多个醇基的化合物。另外,作为上述醇化合物,也可以使用柠檬酸、抗坏血酸及葡萄糖等化合物。

[0143] 作为上述羧酸化合物,可举出烷基羧酸等。作为上述羧酸化合物的具体例,可举

出:丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸、十九烷酸及二十烷酸等。另外,上述羧酸化合物不限于伯羧酸型化合物,还可以使用:仲羧酸型化合物、叔羧酸型化合物、二羧酸及具有环状结构的羧基化合物。

[0144] 作为上述胺化合物,可举出烷基胺等。作为上述胺化合物的具体例,可举出:丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一胺、十二胺、十三胺、十四胺、十五胺、十六胺、十七胺、十八胺、十九胺及二十胺等。另外,上述胺化合物也可以具有支链结构。作为具有支链结构的胺化合物,可举出2-乙基己胺及1,5-二甲基己胺等。上述胺化合物不限于伯胺型化合物,还可以使用仲胺型化合物、叔胺型化合物及具有环状结构的胺化合物。

[0145] 上述还原剂也可以是具有醛基、酯基、磺酰基或酮基等的有机物,也可以是羧酸金属盐等有机物。羧酸金属盐也可作为金属粒子的前体来使用,另一方面,由于其含有有机物,因此也可以作为金属氧化物粒子的还原剂使用。

[0146] 相对于上述金属氧化物粒子100重量份,上述还原剂的含量优选为1重量份以上,更优选为10重量份以上,优选为1000重量份以下,更优选为500重量份以下,进一步优选为100重量份以下。上述还原剂的含量为上述下限以上时,能够使上述含金属原子的粒子更进一步致密地烧结。其结果,连接部中的散热性及耐热性也变高。

[0147] 当使用熔点比上述含金属原子的粒子的烧结温度(连接温度)低的还原剂时,存在连接时发生凝聚,且在连接部容易产生空隙的倾向。通过使用羧酸金属盐,该羧酸金属盐不会由于连接时的加热而溶解,因此,能够抑制产生空隙。需要说明的是,除了羧酸金属盐以外,也可以将含有有机物的金属化合物用作还原剂。

[0148] 从更进一步抑制负载应力时产生裂纹的观点来看,本发明的连接材料优选含有树脂。上述树脂没有特别限定。上述树脂优选含有热塑性树脂或固化性树脂,更优选含有固化性树脂。作为上述固化性树脂,可举出光固化性树脂及热固化性树脂。上述光固化性树脂优选含有光固化性树脂及光聚合引发剂。上述热固化性树脂优选含有热固化性树脂及热固化剂。作为上述树脂,例如可举出乙烯基树脂、热塑性树脂、固化性树脂、热塑性嵌段共聚物及弹性体等。上述树脂可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0149] 作为上述乙烯基树脂,例如可举出:乙酸乙烯酯树脂、丙烯酸类树脂及苯乙烯树脂等。作为上述热塑性树脂,例如可举出:聚烯烃树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及聚酰胺树脂等。作为上述固化性树脂,例如可举出:环氧树脂、聚氨酯树脂、聚酰亚胺树脂及不饱和聚酯树脂等。需要说明的是,上述固化性树脂也可是常温固化型树脂、热固化型树脂、光固化型树脂或湿气固化型树脂。作为上述热塑性嵌段共聚物,例如可举出:苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的氢化物、及苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的氢化物等。作为上述弹性体,例如可举出:苯乙烯-丁二烯共聚橡胶、及丙烯腈-苯乙烯嵌段共聚橡胶等。

[0150] 从更进一步抑制负载应力时产生裂纹的观点来看,本发明的连接材料优选含有环氧树脂。

[0151] 由于能够有效地发挥本发明的粒子的效果,因此,在上述连接材料含有上述含金属原子的粒子的情况下,上述含金属原子的粒子的含量优选比本发明的粒子的含量多,更优选多10重量%以上,进一步优选多20重量%以上。

[0152] 除上述连接材料的分散剂以外的成分100重量%中,本发明的粒子的含量优选为0.1重量%以上,更优选为1重量%以上,优选为20重量%以下,更优选为10重量%以下。上述粒子的含量为上述下限以上及上述上限以下时,更进一步抑制冷热循环下产生裂纹或剥离。上述分散剂通过挥发除去。

[0153] 除上述连接材料的分散剂以外的成分100重量%中,所述含金属原子的粒子的含量优选为70重量%以上,更优选为80重量%以上,优选为98重量%以下,更优选为95重量%以下。上述含金属原子的粒子的含量为上述下限以上及上述上限以下时,连接电阻更进一步变低。

[0154] 在上述连接材料含有树脂的情况下,除上述连接材料的分散剂以外的成分100重量%中,上述树脂的含量优选为1重量%以上,更优选为5重量%以上,优选为20重量%以下,更优选为15重量%以下。上述树脂的含量为上述下限以上及上述上限以下时,更进一步抑制冷热循环下产生裂纹或剥离。

[0155] (连接结构体)

[0156] 本发明的连接结构体具备:第一连接对象部件、第二连接对象部件、将第一、第二连接对象部件连接的连接部。本发明的连接结构体中,上述连接部由上述连接材料形成。上述连接部的材料为上述连接材料。

[0157] 图4是示意性表示使用了本发明第一实施方式的粒子的连接结构体的正面剖面图。

[0158] 图4所示的连接结构体51具备:第一连接对象部件52、第二连接对象部件53、将第一、第二连接对象部件52、53连接起来的连接部54。连接结构体51中,使用图1所示的粒子1。

[0159] 连接部54中,一个粒子1与两个第一、第二连接对象部件52、53双方都不相接。

[0160] 连接部54含有粒子1、间隙控制粒子61和金属连接部62。在连接部54中,一个间隙控制粒子61与两个第一、第二连接对象部件52、53双方相接。间隙控制粒子61可以是导电粒子,也可以是不具有导电性的粒子。金属连接部62通过使含金属原子的粒子熔融之后进行固化而形成。金属连接部62是含金属原子的粒子的熔融固化物。

[0161] 上述连接结构体的制造方法没有特别限定。作为上述连接结构体的制造方法的一例,可举出在上述第一连接对象部件与上述第二连接对象部件之间配置上述连接材料,得到叠层体后,对该叠层体进行加热及加压的方法等。

[0162] 作为上述连接对象部件,具体而言,可举出:半导体芯片、电容器及二极管等的电子零件以及印刷基板、挠性印刷基板、玻璃环氧基板及玻璃基板等的电路基板等的电子零件等。上述连接对象部件优选为电子零件。

[0163] 上述第一连接对象部件及上述第二连接对象部件中的至少之一优选为半导体晶片或半导体芯片。上述连接结构体优选为半导体装置。

[0164] 上述第一连接对象部件可以在表面具有第一电极。上述第二连接对象部件也可以在表面具有第二电极。作为设于上述连接对象部件的电极,可举出:金电极、镍电极、锡电极、铝电极、铜电极、银电极、钛电极、钼电极及钨电极等的金属电极。在上述连接对象部件为挠性印刷基板的情况下,上述电极优选为金电极、镍电极、钛电极、锡电极或铜电极。在上述连接对象部件为玻璃基板的情况下,上述电极优选为铝电极、钛电极、铜电极、钼电极或钨电极。需要说明的是,在上述电极为铝电极的情况下,也可以是仅由铝形成的电极,也可

以是在金属氧化物层的表面叠层有铝层的电极。作为上述金属氧化物层的材料,可举出掺杂有三价金属元素的氧化铟及掺杂有三价金属元素的氧化锌等。作为上述三价金属元素,可举出Sn、Al及Ga等。

[0165] 以下,可举出实施例及比较例,具体地说明本发明。本发明不仅限于以下的实施例。

[0166] (粒子(基材粒子)的材料)

[0167] 1,3-二乙基四甲基二硅氧烷(东京化成工业株式会社制造)

[0168] 二甲基二甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造“KBM-22”)

[0169] 甲基乙基二甲氧基硅烷(东京化成工业株式会社制造)

[0170] 甲基苯基二甲氧基硅烷(东京化成工业株式会社制造)

[0171] 甲基三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造“KBM-13”)

[0172] 四乙氧基硅烷(东京化成工业株式会社制造)

[0173] 异戊二烯(和光纯药工业株式会社制造)

[0174] 二乙基苯(新日铁住金化学株式会社制造“DVB570”)

[0175] 聚四亚甲基二醇二丙烯酸酯(共荣社化学株式会社制造“Light Acrylate PTMGA-250”)

[0176] 1,4-丁二醇乙烯基醚(日本Carbide工业株式会社制造“1,4-丁二醇乙烯基醚”)

[0177] 二异丁烯(和光纯药工业株式会社制造)

[0178] 芴单体(9,9-双[4-(2-丙烯酰氧乙氧基)苯基]芴、大阪GasChemical株式会社制造“Ogsol EA-0200”)

[0179] 环四十二碳烯(东京化成工业株式会社制造)

[0180] 二氧化硅(积水化学工业株式会社制造, Micro Pearl SI)

[0181] (连接材料的粒子X以外的材料)

[0182] 银粒子(平均粒径50nm,平均粒径5 μ m)

[0183] 氧化银粒子(平均粒径50nm,平均粒径5 μ m)

[0184] 铜粒子(平均粒径50nm,平均粒径5 μ m)

[0185] 环氧树脂(长濑产业株式会社制造“EX-201”)

[0186] (实施例1)

[0187] (1) 有机硅低聚物的制作

[0188] 向设置于温浴槽内的100ml的分离式烧瓶中放入1,3-二乙基四甲基二硅氧烷1重量份(成为表中的重量%的量)和0.5重量%对甲苯磺酸水溶液20重量份。以40℃搅拌1小时之后,添加碳酸氢钠0.05重量份。然后,添加甲基乙基二甲氧基硅烷40重量份(成为表中的重量%的量)、甲基苯基二甲氧基硅烷10重量份(成为表中的重量%的量)、甲基三甲氧基硅烷10重量份(成为表中的重量%的量),进行1小时搅拌。然后,添加10重量%氢氧化钾水溶液1.9重量份,升温至85℃且一边利用吸引器进行减压,一边搅拌10小时,进行反应。反应结束后,恢复常压并冷却至40℃,添加醋酸0.2重量份,在分漏斗内静止放置12小时以上。取出二层分离后的下层,利用蒸发器进行纯化,由此,得到有机硅低聚物。

[0189] (2) 有机硅粒子(含有有机聚合物)的制作

[0190] 准备溶解液A,所述溶解液A是在得到的硅低聚物30重量份中溶解了叔丁基-2-乙

基过氧化己酸酯(聚合引发剂,日油株式会社制造“Perbutyl 0”)0.5重量份而得到的。另外,在离子交换水150重量份中混合聚氧化乙烯烷基苯基醚(乳化剂)0.8重量份和聚乙烯醇(聚合度:约2000,皂化度:86.5~89摩尔%,日本合成化学株式会社制造“Gohsenol GH-20”)的5重量%水溶液80重量份,准备水溶液B。

[0191] 在设置于温浴槽内的分离式烧瓶中放入上述溶解液A后,添加上述水溶液B。然后,通过使用Shirasu Porous Glass (SPG)膜(细孔平均径(SPG孔径)5 μ m),进行乳化。然后,升温至85 $^{\circ}$ C,进行9小时聚合。将聚合后的粒子的总量通过离心分离进行水净洗后,使粒子再次分散于离子交换水100重量份中,得到分散液C。接着,在分散液C中添加胶体二氧化硅(日产化学工业株式会社制造“MP-2040”)0.7重量份之后进行冻结干燥,由此,得到基材粒子。通过将得到的基材粒子进行分级操作,得到粒子X。

[0192] (3) 连接材料的制备

[0193] 配合20重量份的平均粒径50nm的银粒子、20重量份(成为表中的重量%的量)的平均粒径5 μ m的银粒子、1重量份(成为表中的重量%的量)的上述粒子X、作为溶剂的甲苯40重量份,进行混合,得到连接材料。

[0194] (4) 连接结构体的制作

[0195] 准备功率半导体元件作为第一连接对象部件。准备氮化铝基板作为第二连接对象部件。

[0196] 在第二连接对象部件上涂布连接材料并使其厚度为约30 μ m,形成连接材料层。然后,在连接材料层上叠层上述第一连接对象部件,得到叠层体。对得到的叠层体施加3MPa的压力并以300 $^{\circ}$ C加热10分钟,由此,使连接材料所含的上述含金属原子的粒子烧结,形成含有烧结物和粒子X的连接部,通过该烧结物接合上述第一、第二连接对象部件,得到连接结构体。

[0197] (实施例2~6、实施例14~20及比较例2)

[0198] 除了按照表1、2所示变更有机硅低聚物的制备中所使用的有机硅单体、按照表1、2所示变更SPG孔径、以及按照表1、2所示变更粒子及连接材料的构成以外,与实施例1一样,制作粒子X、连接材料及连接结构体。

[0199] 需要说明的是,实施例19、20中,制作表2所示的具有导电部的粒子。

[0200] (实施例7)

[0201] 在制备有机硅粒子时,将聚氧化乙烯烷基苯基醚的添加量变更为0.5重量份,将聚乙烯醇的5重量%水溶液的添加量变更为60重量份,除此以外,与实施例2同样地制作粒子X、连接材料和连接结构体。

[0202] (实施例8)

[0203] 在制备有机硅粒子时,将聚氧化乙烯烷基苯基醚的添加量变更为0.5重量份,将聚乙烯醇的5重量%水溶液的添加量变更为45重量份,除此以外,与实施例2同样地制作粒子X、连接材料和连接结构体。

[0204] (实施例23)

[0205] 准备实施例1的分散液C。

[0206] 相对于分散液C中的粒子100重量份,添加甲基三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造“KBM-13”)1重量份,并使添加后的氨的浓度成为1重量%的量添加氨水溶液,在

室温下搅拌24小时,然后用水清洗,得到基材粒子。对得到的基材粒子进行分级操作,得到粒子X。

[0207] 除了使用了得到的粒子X以外,与实施例1一样,制作连接材料及连接结构体。

[0208] (实施例9)

[0209] 异戊二烯粒子的制作:

[0210] 准备溶解液A,所述溶解液A是溶解了作为单体的异戊二烯25重量份、75重量份的DVB570、及作为聚合引发剂的过氧化苯甲酰(日油株式会社制造“NYPER BW”)1重量份而成的。

[0211] 另外,向离子交换水800重量份中混合聚乙烯醇(聚合度:约2000,皂化度:86.5~89摩尔%,日本合成化学株式会社制造“Gohsenol GL-03”)的5重量%水溶液200重量份,准备水溶液B。

[0212] 向设置于温浴槽内的分离式烧瓶中放入上述溶解液A后,添加上述水溶液B。然后,通过使用Shirasu Porous Glass (SPG)膜(细孔平均径约3 μ m),进行乳化。然后,升温至90 $^{\circ}$ C,进行10小时聚合。将聚合后的粒子的总量通过离心分离并利用水及丙酮净洗后,将得到的基材粒子进行分级操作,由此,得到粒子X。

[0213] 除了使用得到的粒子X以外,与实施例1一样,制作连接材料及连接结构体。

[0214] (实施例10~13)

[0215] 除了按照表1所示变更粒子的组成(溶解液A的组成)以外,与实施例1一样,制作粒子X、连接材料及连接结构体。

[0216] (实施例21)

[0217] 芴粒子的制作:

[0218] 准备溶解液A,所述溶解液A是溶解了芴单体(大阪GasChemical株式会社制造“Ogsol EA-0200”)100重量份、作为聚合引发剂的叔丁基过氧-2-己酸乙酯(日油株式会社制造“Perbutyl 0”)1重量份而成的。除了将实施例9的溶解液A变更成得到的溶解液A,并按照下述表2来变更SPG孔径以外,与实施例9一样,制作粒子X、连接材料及连接结构体。

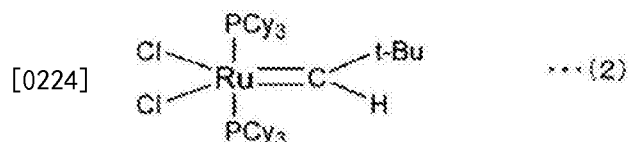
[0219] (实施例22)

[0220] (1) ROMP(开环易位聚合)粒子的制作:

[0221] 钌乙烯叉络合物化合物(以式(2)表示的化合物)的合成

[0222] 将甲基异丙基苯二氯化钌(东京化成工业株式会社制造“Ru(p-cymene)Cl₂”)5.57g(9.1mmol)、三环己基膦(东京化成工业株式会社制造“PCy₃”)18.2mmol、叔丁基乙炔9.1mmol、甲苯150ml放入300ml的烧瓶中,在氮气流下,以80 $^{\circ}$ C反应7小时。反应结束后,通过减压除去甲苯,利用四氢呋喃/乙醇进行再结晶,由此,得到以下式(2)表示的化合物。

[0223] [化学式2]



[0225] 上述式(2)中,Cy表示环己基。

[0226] (2) 易位聚合反应:

[0227] 准备将四环十二碳烯(东京化成工业株式会社制造)10mol溶解在环己烷4L而成的

溶液。向该溶液中添加将乙酸烯丙酯0.01mol和式(2)表示的化合物0.002mol溶解于环己烷10mL中得到的溶液,得到反应溶液。将得到的反应溶液在氮气流下在环己烷的回流温度下反应24小时。接着,降温到室温,添加乙基乙烯基醚0.02mol。然后,使用甲醇10L通过再沉淀进行纯化,通过减压进行干燥,得到开环聚合物。

[0228] 将得到的开环聚合物450g溶解在四氢呋喃9L中,得到溶解液A。向该溶解液A中添加钨浓度为5重量%的钨-氧化铝催化剂(和光纯药工业株式会社制造)45g,导入氢气,使得压力变为9.8MPa,在150℃下进行5小时加氢反应。加氢反应后,滤出催化剂,回收滤液C。

[0229] (3) 粒子的制作

[0230] 将1重量%的PVP(和光纯药工业株式会社制造)溶解于盐酸酸性的充分过量的甲醇中,边搅拌溶解液边注入滤液C,得到开环聚合物的加氢物粒子。对得到的粒子进行分级操作,得到粒子X。

[0231] 除了使用了得到的粒子X以外,与实施例1一样,制作连接材料及连接结构体。

[0232] (实施例24)

[0233] 准备实施例1的粒子X。

[0234] 向含有聚乙烯吡咯烷酮5重量%的溶液100重量份中添加10重量份的粒子X,通过超声波分散器进行分散,得到悬浮液A。

[0235] 接着,经3分钟将金属银微粒(乾庄贵金属化工株式会社制造,平均粒径50nm)1重量份添加至悬浮液A中,得到含有附着了金属银微粒的粒子的悬浮液B。然后,通过过滤悬浮液B,取出粒子,进行水洗、干燥,由此,得到在表面配置了金属银微粒的粒子(作为实施例24的粒子X)。

[0236] 除了使用了得到的粒子X以外,与实施例1一样,制作连接材料及连接结构体。

[0237] (实施例25)

[0238] 准备实施例1的粒子X。

[0239] 向含有银纳米胶体溶液5重量%的水溶液100重量份中添加10重量份的粒子X,通过超声波分散器分散后,慢慢添加二甲胺硼烷1重量%溶液100重量份,使吸附于粒子表面的银纳米胶体进行还原析出。然后,通过过滤,取出粒子,进行水洗、干燥,由此,得到在表面配置了金属银微粒的粒子(作为实施例25的粒子X)。

[0240] 除了使用了得到的粒子X以外,与实施例1一样,制作连接材料及连接结构体。

[0241] (比较例1)

[0242] 除了使用二氧化硅(积水化学工业株式会社制造, Micro Pearl SI)作为粒子X以外,与实施例1同样地制作连接材料和连接结构体。

[0243] (比较例3)

[0244] 在制备有机硅粒子时,将聚氧化乙烯烷基苯基醚的添加量变更为0.3重量份,将聚乙烯醇的5重量%水溶液的添加量变更为30重量份,除此以外,与实施例2同样地制作粒子X、连接材料和连接结构体。

[0245] (评价)

[0246] (1) 10%K值

[0247] 使用Fischer株式会社制造“Fischerscope H-100”,测定粒子的10%K值。对于导电性粒子,测定具有导电部的粒子的10%K值。

[0248] (2) 平均粒径

[0249] 利用扫描电子显微镜观察粒子,将从观察的图像中任意选择出的50个各粒子的最大直径进行算术平均,由此,求得粒子的平均粒径。关于导电性粒子,测定具有导电部的粒子的平均粒径。

[0250] (3) 导电部的厚度

[0251] 对于具有导电部的粒子,观察任意的50个粒子的截面,由此,求得粒子的导电部的厚度。

[0252] (4) CV值

[0253] 利用扫描电子显微镜观察粒子,求得观察到的图像中任意选择出的50个各粒子的粒径标准偏差,并通过上述式求得粒子粒径的CV值。对于导电性粒子,测定具有导电部的粒子粒径的CV值。

[0254] (5) 热分解温度

[0255] 使用Hitachi-hightech株式会社制造的差示热重量同时测定装置“TG-DTA6300”,在大气氛围下中以30℃~800℃(升温速度5℃/min)加热粒子10mg时,将粒子的重量降低5%时的温度设为热分解温度。

[0256] (6) 凝聚状态

[0257] 使用光学显微镜(Nikon ECLIPSE株式会社制造的“ME600”),评价粒子的凝聚状态。通过以下基准判定粒子的凝聚状态。

[0258] [粒子凝聚状态的判定基准]

[0259] A:每100万个粒子中,凝聚粒子的数目为100个以下

[0260] B:每100万个粒子中,凝聚粒子的数目超过100个

[0261] (7) 负载应力时的裂纹以及剥离

[0262] 在得到的连接结构体的上层半导体元件的表面上通过超声波焊接铝带。接合条件为:频率80kHz,压溃宽度达到带宽的1.1倍的负重以及超声波条件。通过超声波焊接施加应力。评价半导体元件和连接部是否产生裂纹以及剥离。负载应力时的裂纹和剥离按照以下基准进行评价。

[0263] [负载应力时的裂纹和剥离的判定基准]

[0264] ○○:产生裂纹及剥离的数目在5样品中为0个

[0265] ○:产生裂纹及剥离的数目在5样品中为1~2个

[0266] ×:产生裂纹及剥离的数目在5样品中为3~5个

[0267] (8) 连接强度

[0268] 使用半导体用树脂糊剂将4mm×4mm的硅芯片及在接合面上设置了镀金层的背面覆金芯片安装于无垢的铜框架及PPF(镀Ni-Pd/Au的铜框架)上,以200℃、60分钟进行固化。固化及吸湿处理(85℃,相对湿度85%,72小时)后,使用安装强度测定装置,测定260℃下的连接强度(剪切强度)。

[0269] [连接强度的判定基准]

[0270] ○○:剪切强度为150N/cm²以上

[0271] ○:剪切强度为100N/cm²以上、低于150N/cm²

[0272] ×:剪切强度低于100N/cm²

[0273] 组成及结果示于表1~3。

[0274]

粒子X		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	
粒子或基体粒子的组成 (重量%)	1,3-二乙氧基四甲基二硅氧烷	18	18	18	18	18	18	18	18						
	二甲氧基二甲氧基硅烷		24.6	16.4	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6						
	甲基乙氧基二甲氧基硅烷	16.4	24.6	16.4	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6						
	甲基三甲氧基硅烷	16.4	49.2	32.8	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2						
	四乙氧基硅烷		32.8												
	异戊二烯										25				
	二乙氧基苯										75	100	90	80	80
	聚四亚甲基二氧二丙烷酸酐												20		
	1,4-丁二醇乙氧基醚													20	
	二异丁烯														20
二氯化硅															
芴单体															
四环十二碳烯															
SPG 孔径 (μm)		5	5	5	5	15	1	5	5	5	5	5	5	5	
材料															
评价	10%K 值 (N/mm ²)	3120	3630	14880	3370	3310	3780	5300	5580	5310	5720	5690	5688	5300	
	平均粒径 (μm)	5	5	5	10	15	1	5	5	5	5	5	5	5	
	导电部的厚度 (nm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	CV 值 (%)	14	14	10	13	11	15	30	45	45	10	10	10	10	
	热分解温度 (°C)	320	340	360	355	357	342	342	342	342	270	280	280	250	220
连接材料	凝聚状态	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	除分散剂以外的组成 (重量%)	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	
连接结构体	连接部的厚度 (μm)	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	
	评价	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0277]

			实施例 23	实施例 24	实施例 25	
粒子 X	粒子或 基材粒子	粒子或 基材粒子的组成 (重量%) ※除被覆 部以外的 组成	1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷	1.6	1.6	1.6
			二甲基二甲氧基硅烷			
			甲基乙烯基二甲氧基硅烷	65.8	65.8	65.8
			甲基苯基二甲氧基硅烷	16.4	16.4	16.4
			甲基三甲氧基硅烷	16.4	16.4	16.4
			四乙氧基硅烷			
			异戊二烯			
			二乙烯基苯			
			聚四亚甲基二醇二丙烯酸酯			
			1,4-丁二醇乙烯基醚			
			二异丁烯			
			二氧化硅			
			芳单体			
			四环十二碳烯			
			SPG 孔径 (μm)			5
导电部	材料					
评价	10%K 值 (N/mm ²)		3125	3120	3120	
	平均粒径 (μm)		5	5	5	
	导电部的厚度 (nm)		—	—	—	
	CV 值 (%)		14	14	14	
	热分解温度 (°C)		330	320	320	
	凝聚状态		A	A	A	
连接材料	除分散剂 以外的组成 (重量%)	粒子 X	2.4	2.4	2.4	
		银粒子	97.6	97.6	97.6	
		氧化银粒子				
		铜粒子 环氧树脂				
连接结构体	连接部的厚度 (μm)		32	31	31	
	评价	负载应力时的裂纹和剥离	○○	○○	○○	
		连接强度	○○	○○	○○	

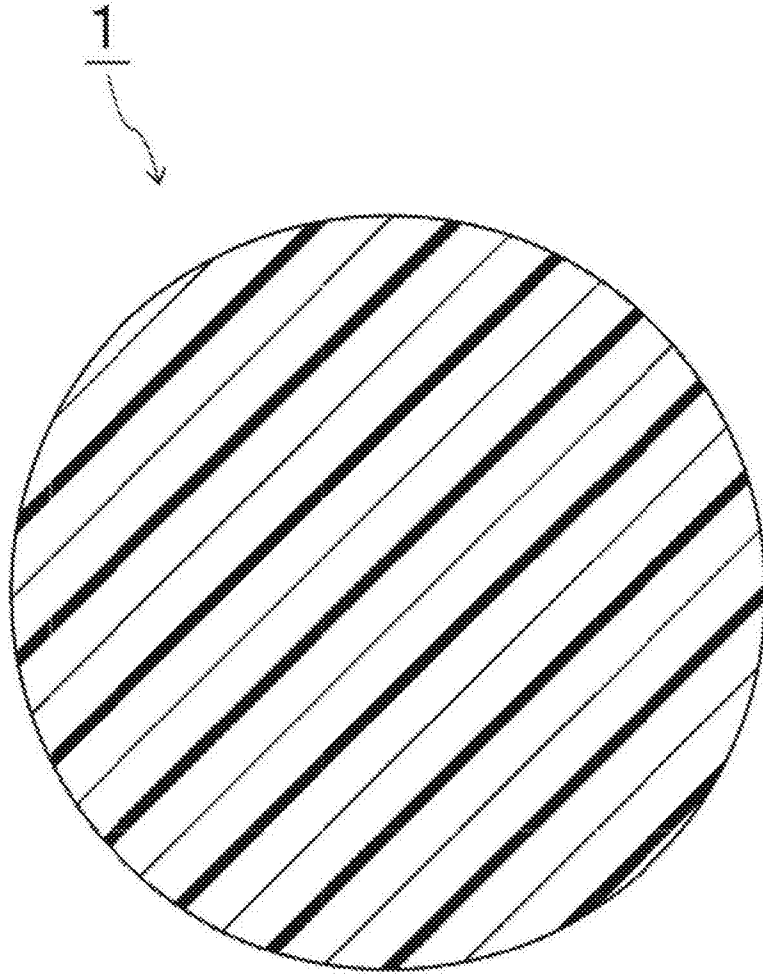


图1

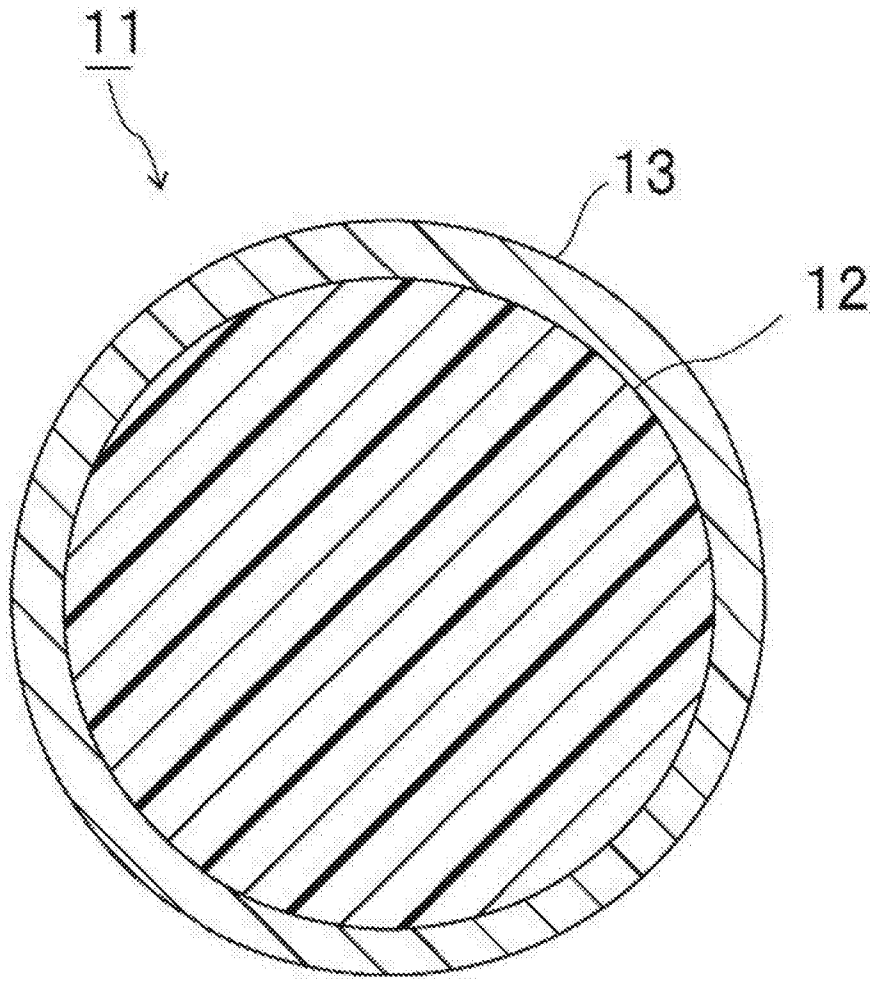


图2

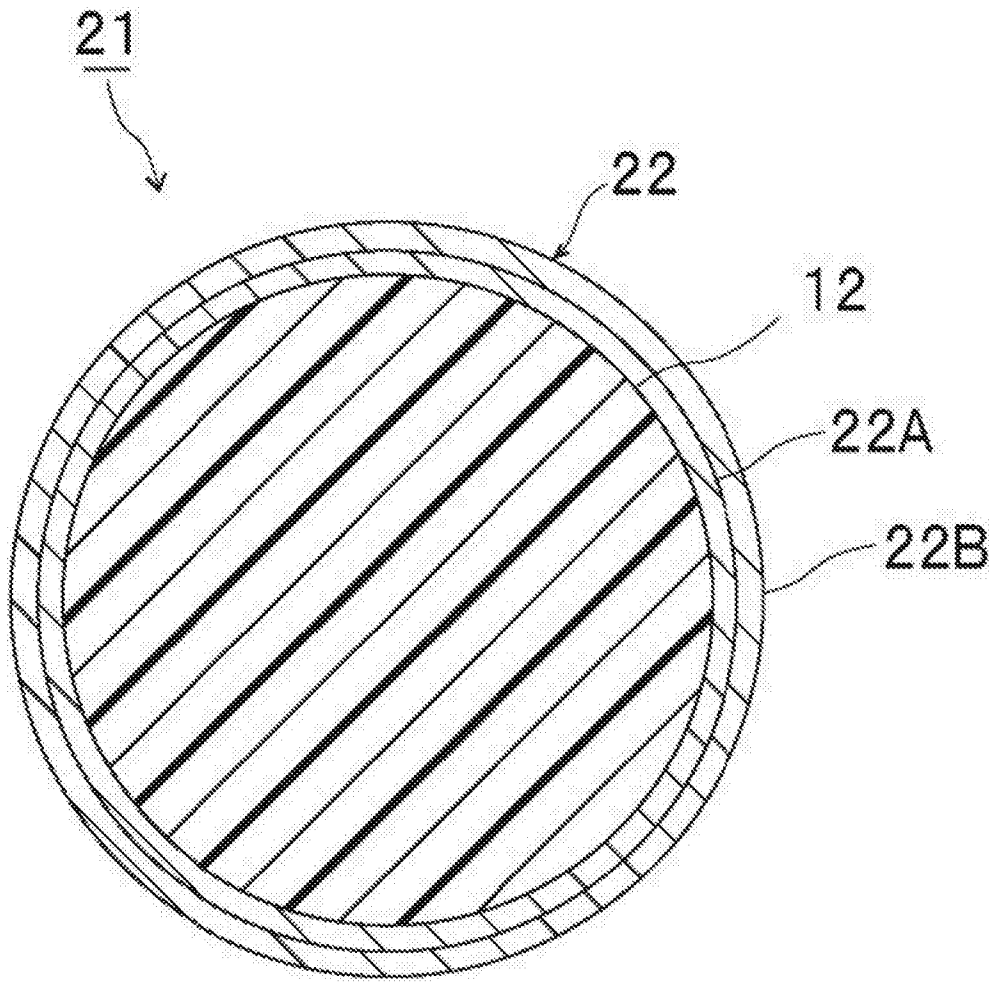


图3

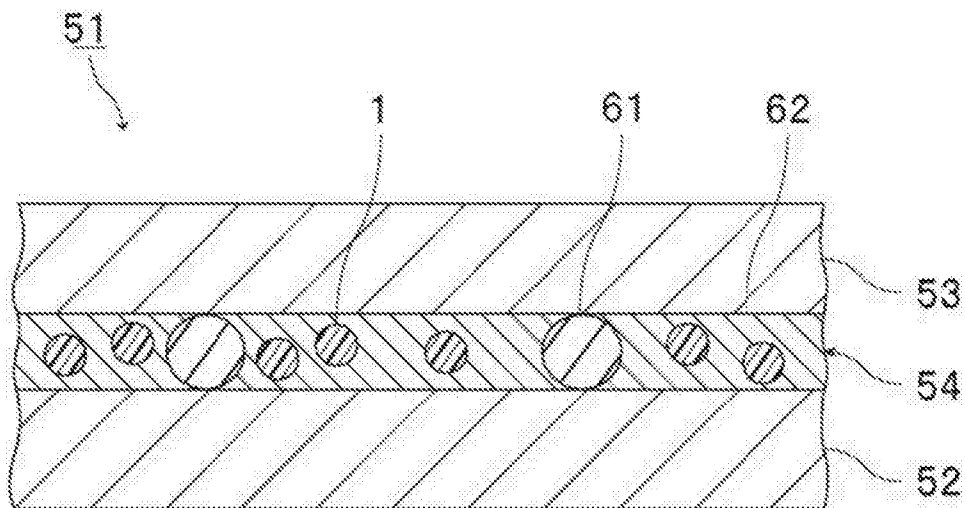


图4