

(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2017-8160

(P2017-8160A)

(43) 公開日 平成29年1月12日(2017.1.12)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8G 59/50	(2006.01)	CO8G	59/50	4J002
CO8L 63/00	(2006.01)	CO8L	63/00	A 4J036

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-122947 (P2015-122947)	(71) 出願人	000006633
(22) 出願日	平成27年6月18日 (2015.6.18)		京セラ株式会社
			京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
		(74) 代理人	110001092
			特許業務法人サクラ国際特許事務所
		(72) 発明者	小松 万紀恵
			東京都品川区東品川3丁目32番42号
			京セラケミカル株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 CD00W CM04X DA017 DA037 DA077
			DA087 EN036 EN046 ER006 EU029
			EU118 FD017 FD117 FD146 FD158
			GJ01
			4J036 AA01 AD08 AH00 DC02 FA02
			FA12 FB14 JA06

(54) 【発明の名称】 ダイボンディングペーストの製造方法およびダイボンディングペースト

(57) 【要約】

【課題】製造工程を簡略化し、製造時間の短縮を可能とするとともに、樹脂の安定性が良好で、かつ、高温状態における経時的変化が少なく耐熱性および耐久性に優れた硬化物が得られる、という特性を維持できるダイボンディングペーストの製造方法を提供する。

【解決手段】(A)液状エポキシ樹脂と、(B)数平均分子量200~10000の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂と、(C)アミン系硬化剤と、(D)導電性フィラーと、(E)イミダゾール系硬化促進剤と、(F)反応性希釈剤および/または有機溶媒と、を、前記(A)成分の液状エポキシ樹脂と前記(B)成分の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂とを、事前に加熱溶解させることなくロール混練するダイボンディングペーストの製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 液状エポキシ樹脂と、(B) 数平均分子量 200 ~ 10000 の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂と、(C) アミン系硬化剤と、(D) 導電性フィラーと、(E) イミダゾール系硬化促進剤と、(F) 反応性希釈剤および/または有機溶媒と、を、

前記(A)成分の液状エポキシ樹脂と前記(B)成分の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂とを、事前に加熱溶解させることなくロール混練することを特徴とするダイボンディングペーストの製造方法。

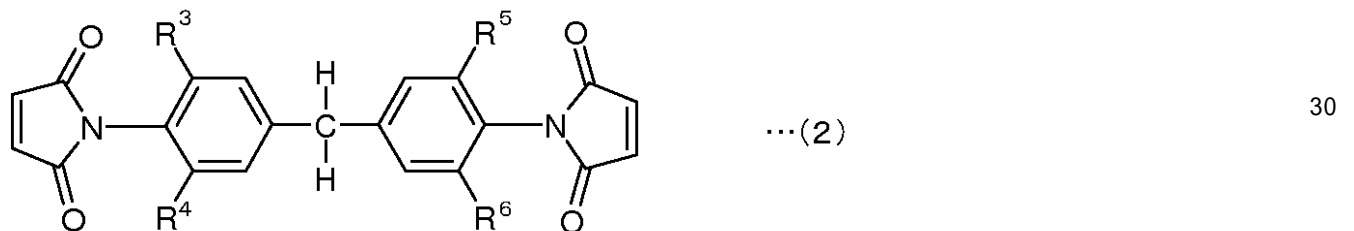
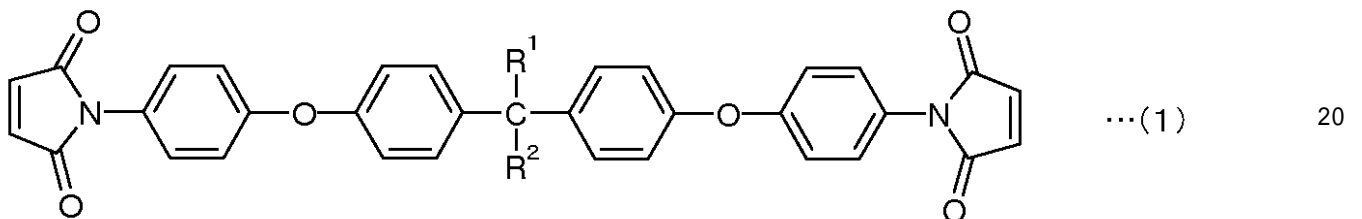
【請求項 2】

前記(A)成分の液状エポキシ樹脂がグリシジルアミン型エポキシ樹脂であり、60以下でロール混練することを特徴とする請求項1に記載のダイボンディングペーストの製造方法。

【請求項 3】

前記(B)成分の数平均分子量 200 ~ 10000 のビスマレイミド基含有固形ポリイミド樹脂が、下記一般式(1)または(2)

【化 1】



(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す。)で表される化合物である請求項 1 または 2 に記載のダイボンディングペーストの製造方法。

【請求項 4】

(A) 液状エポキシ樹脂と、(B) 数平均分子量 200 ~ 10000 の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂と、(C) アミン系硬化剤と、(D) 導電性フィラーと、(E) イミダゾール系硬化促進剤と、(F) 反応性希釈剤および/または有機溶媒と、を含有し、

前記(A)成分の液状エポキシ樹脂と前記(B)成分の数平均分子量 200 ~ 10000 の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂とを、事前に加熱溶解させることなく、前記(A) ~ (F)成分をロール混練して得られたことを特徴とするダイボンディングペースト。

【請求項 5】

前記(E)成分のイミダゾール系硬化促進剤が、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-デシル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノメチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル-(1'))

10

20

30

40

50

) - エチル - s - トリアジンイソシアヌル酸付加物、2 - メチルイミダゾール イソシアヌル酸付加物、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾールおよび 2 , 3 - ジヒドロ - 1 H - ピロロ (1 , 2 - a) ベンズイミダゾールから選ばれる一種以上の化合物である請求項 4 に記載のダイボンディングペースト。

【請求項 6】

前記 (F) 成分の反応性希釈剤が、n - ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p - s e c - ブチルフェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、t - ブチルフェニルグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールグリシジルエーテル、ブタンジオールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルおよび 1 , 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテルから選ばれる一種以上の化合物である請求項 4 または 5 に記載のダイボンディングペースト。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性および生産性に優れたダイボンディングペーストの製造方法およびダイボンディングペーストに関する。

【背景技術】

【0002】

従来のエポキシ樹脂系ダイボンディングペーストを用いて半導体製造装置を製造すると、接着剤層の経時的耐熱性が十分でないために、該接着剤層が徐々に劣化してしまい、その性能を維持することができず、信頼性が低下するおそれがある。

20

【0003】

従来のエポキシ樹脂系ダイボンディングペーストは、ガラス転移温度 (T g) (T M A 法による。以下、特に記載がない場合、T g は T M A 法により測定された値を示す。) が 100 程度であり、T g 以上のゴム弾性温度領域では、接着力が大きく低下してしまう。この熱時接着力の低下を減少させるために、接着剤組成物に用いる樹脂を高ガラス転移温度化する手法が用いられている。高ガラス転移温度化の手法として、バインダー樹脂として多官能エポキシ樹脂やポリイミド樹脂が検討されてきた (例えば、特許文献 1 参照) 。

30

【0004】

しかしながら、多官能エポキシ樹脂は、従来のエポキシ樹脂よりも 10 ~ 20 程度高い T g を発現するに過ぎない。一方、ポリイミド樹脂は、200 ~ 300 の高い T g を示すが、硬化条件として、200 以上で数時間といった高温で長時間の条件を必要とし、一般に、その硬化物は硬くて脆いため、接着剤としての機能を十分発揮することができない。

【0005】

また、ポリイミド樹脂を改質するために、エポキシ樹脂との混合についても多数の研究がされているが、ポリイミド樹脂とエポキシ樹脂とは相溶性が悪いという問題がある (例えば、特許文献 2 参照) 。

40

【0006】

このような課題に対して、本出願人は、エポキシ樹脂とポリイミド樹脂を加熱反応させて液状反応物とした後、所定の成分と混合するダイボンディングペーストの製造方法を開発し、これにより得られるダイボンディングペーストが、高温環境においても経時的変化が小さく、耐熱性および耐久性に優れた硬化物を与えられることを見出した (例えば、特許文献 3 参照) 。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

50

【特許文献1】特開2001-247780号公報

【特許文献2】特開2001-261939号公報

【特許文献3】特許第5122892号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献3に記載のダイボンディングペーストの製造方法は、その製造工程が多く、製造時間が長時間化する傾向にある。

そこで、本発明は、上記課題を解消するためになされたもので、製造工程を簡略化し、製造時間の短縮を可能とするとともに、樹脂の安定性が良好で、かつ、高温状態における経時的変化が少なく耐熱性および耐久性に優れた硬化物が得られる、ダイボンディングペーストの製造方法およびダイボンディングペースト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】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、液状のエポキシ樹脂に固形の特定のビスマレイミド化合物の粉体を所定条件でロール混練することによって、優れた保存安定性を示し、かつ、良好な耐熱性および耐久性を有する硬化物が得られるダイボンディングペーストを簡易な製造工程により、短時間で製造可能なことを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【0010】

すなわち、本発明のダイボンディングペーストの製造方法は、(A)液状エポキシ樹脂と、(B)数平均分子量200~10000の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂と、(C)アミン系硬化剤と、(D)導電性フィラーと、(E)イミダゾール系硬化促進剤と、(F)反応性希釈剤および/または有機溶媒と、を、前記(A)成分の液状エポキシ樹脂と前記(B)成分の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂とを、事前に加熱溶解させることなくロール混練することを特徴とする。

また、本発明のダイボンディングペーストは、(A)液状エポキシ樹脂と、(B)数平均分子量200~10000の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂と、(C)アミン系硬化剤と、(D)導電性フィラーと、(E)イミダゾール系硬化促進剤と、(F)反応性希釈剤および/または有機溶媒と、を含有し、前記(A)成分の液状エポキシ樹脂と前記(B)成分の数平均分子量200~10000の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂とを、事前に加熱溶解させることなく、前記(A)~(F)成分をロール混練して得られたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明のダイボンディングペーストは、樹脂の保存安定性に優れ、かつ、高温状態における経時的変化が少なく耐熱性および耐久性に優れた硬化物が得られる。また、本発明のダイボンディングペーストの製造方法は、該ダイボンディングペーストを簡易な製造工程で、短時間で製造可能である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のダイボンディングペーストは、上記の通り、(A)液状エポキシ樹脂と、(B)数平均分子量200~10000の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂と、(C)アミン系硬化剤と、(D)導電性フィラーと、(E)イミダゾール系硬化促進剤と、(F)反応性希釈剤および/または有機溶媒と、を必須の成分として含有するものである。以下、これらの成分についてそれぞれ説明する。

【0013】

本発明で用いる(A)成分の液状エポキシ樹脂としては、常温(25)で液状であり、2以上のエポキシ基を有する化合物であれば、分子構造などに特に制限されることなく

10

20

30

40

50

使用することができる。

【0014】

具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、水添ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールAF、レゾルシノール、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのフェノール類をエピクロルヒドリンを用いてエポキシ化したフェノール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール類をエピクロルヒドリンを用いてエポキシ化したアルコール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フタル酸、ダイマー酸など多塩基酸をエピクロルヒドリンを用いてエポキシ化したグリシジルエステル型エポキシ樹脂；p-アミノフェノール、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸などのアミン化合物をエピクロルヒドリンを用いてエポキシ化したグリシジリアミン型エポキシ樹脂などが挙げられる。

10

【0015】

これらの液状エポキシ樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して用いてもよい。(A)液状エポキシ樹脂としては、なかでもビスフェノール型エポキシ樹脂およびグリシジリアミン型エポキシ樹脂が好ましい。

【0016】

グリシジリアミン型液状エポキシ樹脂としては、p-アミノフェノール型グリシジルエポキシ、m-アミノフェノール型グリシジルエポキシ、ジグリシジリアニン、トリグリシジリアミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、テトラグリシジリアミノジフェニルメタンおよびテトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサンなどが挙げられる。本発明においては、構造中に三級アミンで変性した極性の高い低粘度アミン変性液状エポキシ樹脂が好ましい。このグリシジリアミン型液状エポキシ樹脂も、1種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0017】

本発明で用いる(B)成分の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂は、常温(25)で固形であり、2つのマレイミド基を有するポリイミド樹脂であって、数平均分子量が200~10000である。

【0018】

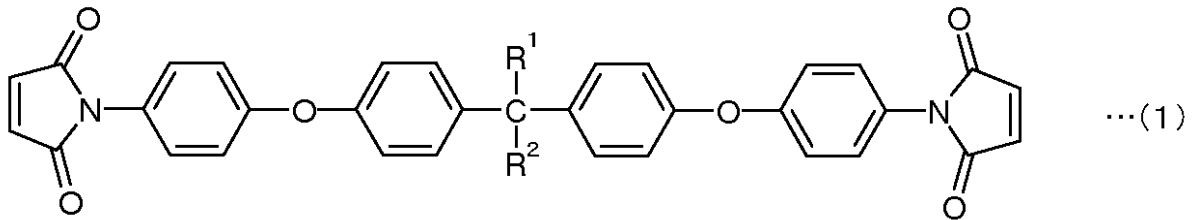
(B)成分の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂としては、極性溶媒との強い相互作用を有する側鎖置換基を導入した構造のもの、主鎖の非平面構造のもの、非対称極性溶媒との強い相互作用の側鎖置換基を導入した構造のもの、柔軟な屈曲構造を有するビスマレイド型ポリイミド樹脂、などが挙げられる。

30

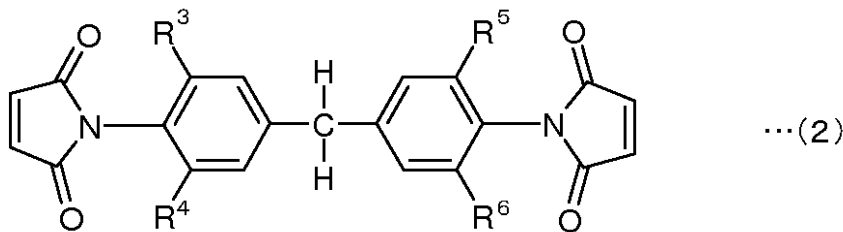
【0019】

本発明の(B)成分である固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂としては、下記一般式(1)または(2)

【化 1】



10



(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す。) で表されるビスマレイド型ポリイミド化合物が好ましいものとして挙げられる。

20

【0020】

ここで、 $R^1 \sim R^6$ で示される炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、メチル基およびエチル基が好ましい。

【0021】

上記一般式(1)で表されるビスマレイド型ポリイミド樹脂としては、ビスフェノール A ジフェニルエーテル ビスマレイミドなどが挙げられ、上記一般式(2)で表されるビスマレイド型ポリイミド樹脂としては、3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタンなどが挙げられる。(B)成分のビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0022】

また、(B)成分の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂は、その平均一次粒子径が 0.1 ~ 150 μm の粉状に粉砕されたものを用いることが好ましい。なお、平均一次粒子径は 5 ~ 20 μm であることがより望ましい。なお、本明細書において平均(一次)粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定法による体積基準の粒度分布における、50% 積算値(D_{50})である。

【0023】

ここで、(B)成分の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂の配合量は、(A)成分の液状エポキシ樹脂 100 質量部に対して、(B)成分の固形ビスマレイミド基含有ポリイミド樹脂を 25 ~ 100 質量部とすることが好ましい。

40

【0024】

本発明で用いる(C)成分のアミン系硬化剤としては、エポキシ樹脂などの硬化剤として公知のアミン系硬化剤を用いることができ、例えば、ジシアンジアミド、エチレンジアミン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジエチレントリアミンなどが挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。(C)成分の配合量は、適度の硬化性を得る点から、(A)成分と(B)成分との含量 100 質量部に対して 0.05 ~ 20 質量部が好ましく、1 ~ 15 質量部がより好ましい。

50

【0025】

本発明で用いる(D)成分の導電性フィラーとしては、樹脂組成物に配合される公知の導電性フィラーであればよく、例えば、銀粉末、銅粉末、ニッケル粉末などの金属粉末、およびカーボンなどが挙げられる。本発明においては、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下、タップ密度 $3\sim 7\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積 $0.05\sim 1.5\text{m}^2/\text{g}$ の鱗片形状の銀粉末が好ましい。

【0026】

この(D)導電性フィラーの配合量は、ダイボンディングペースト中に $50\sim 92$ 質量%とすることが好ましく、 $60\sim 90$ 質量%がより好ましい。この配合量が 50 質量%以上であると良好な導電性が得られ、また、導電性フィラーの配合量の上限は、通常 92 質量%程度である。

10

【0027】

本発明で用いる(E)成分のイミダゾール系硬化促進剤としては、エポキシ樹脂の硬化促進剤として公知のイミダゾール系硬化促進剤であればよく、例えば、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-デシル 2-フェニルイミダゾール、1-シアノメチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾール イソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2,3-ジヒドロ-1H-ピロロ(1,2-a)ベンズイミダゾールなどが挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0028】

この(E)成分の配合量は、適度の硬化促進効果を得る点から、(A)成分と(B)成分との含量 100 質量部に対して $0.05\sim 20$ 質量部が好ましく、 $0.1\sim 10$ 質量部がより好ましい。

【0029】

本発明で用いる(F)成分のうちの反応性希釈剤は、エポキシ樹脂の開環重合に対する反応性を備えたものであり、単官能及び多官能タイプから選ばれるグリシジルエーテルで構成される。この反応性希釈剤としては、例えば、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、グリシジメタクリレート、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールグリシジルエーテル、ブタンジオールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうち、本発明においては、ブチルグリシジルエーテルが好ましい。

30

【0030】

この反応性希釈剤の配合量は、本発明のダイボンディングペーストの粘度(E型粘度計を用い、 25 において、 3°C の条件で測定した値)が、通常 $20\sim 300\text{Pa}\cdot\text{s}$ 程度、好ましくは $50\sim 150\text{Pa}\cdot\text{s}$ となる量を用いることが好ましい。

40

【0031】

また、(F)成分のうちの有機溶媒は、ダイボンディングペーストを構成する成分の一部または全部を配合した後に添加すればよい。この有機溶媒としては、酢酸セロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジアセトンアルコール、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、 γ -ブチロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンおよび3,5-ジメチル-1-アダマンタンアミン(DMA)などが挙げられる。これらは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

50

【0032】

これらのうち、本発明においては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、および3,5-ジメチル-1-アダマンタンアミン(DMA)が好ましい。

【0033】

この有機溶媒の配合量は、ダイボンディングペースト100質量部に対して5質量部以下が好ましく、3質量部以下がより好ましい。この有機溶媒の配合量を5質量部以下とすることにより、本発明のダイボンディングペーストを硬化させる際のボイドの発生が抑制される。

【0034】

本発明のダイボンディングペーストには、上記成分の他に、基材に対する濡れ性や接着性を改善させるためのシランカップリング剤、チクソ性を付与するためのチクソ剤、および消泡剤などを必要に応じて添加することができる。上記シランカップリング剤としては、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランや γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0035】

また、(B)成分であるポリイミド樹脂の硬化を促進するために、有機過酸化物を添加することができる。有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、アシルパーオキシド、クメンパーオキシドなどが挙げられる。これらは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0036】

この有機過酸化物の配合量は、(B)成分100質量部に対して0.1~10質量部が好ましい。

【0037】

本発明のダイボンディングペーストの製造方法は、上記した(A)~(F)成分と必要に応じて配合する各成分を、加熱溶解せずに十分混合した後(特に、(A)成分および(B)成分を加熱溶解させずに)、さらに、3本ロール混練機などのロール混練により混練処理を行い、その後減圧脱泡することで容易に製造することができる。このようにロール混練することで、ビスマレイミド粉は溶解工程を経ずに微細粒子となって樹脂内に均一分散することができる。このとき、ロール温度は固形成分を溶解させないような温度で行うことが好ましく、例えば、60以下で行うことがより好ましい。このような低温での分散、混合が、ダイボンディングペーストの反応性を保持する点から好ましい。

【0038】

また、粗大な粒子が存在することにより半導体チップの傾きを発生することを防止するため、最終的に20 μ m以下のロールギャップに設定したロール間に通すことで、ダイボンディングペースト中に含まれる粒子を十分に微細化することが好ましい。

【0039】

ローラーの材質には酸化アルミニウム、炭化ケイ素、ハードクロム加工されたスチールなどを用いる。3本ロールを用いる場合、ロールの回転速度は奥側から1本目は10~120 min^{-1} 、2本目は30~330 min^{-1} 、3本目は90~950 min^{-1} であることが好ましく、特に、1本目が $50 \pm 40 \text{min}^{-1}$ 、2本目が $150 \pm 40 \text{min}^{-1}$ 、3本目が $450 \pm 40 \text{min}^{-1}$ とすることでより効率的且つ均一に分散することができる。

【0040】

このようにして製造した本発明のダイボンディングペーストは、通常80~250程度で0.1~3時間程度加熱することにより、硬化させることができる。

【実施例】

【0041】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってな

10

20

30

40

50

んら限定されるものではない。以下の実施例および比較例において「部」は「質量部」を意味する。

【0042】

(実施例1)

p - アミノフェノール型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名 : j E R 6 3 0) 5 部、3 , 3 ' - ジメチル - 5 , 5 ' - ジエチル - 4 , 4 ' - ジフェニルメタンビスマレイミド 5 部とジシアンジアミド 0 . 5 部、2 , 4 - ジアミノ - 6 - (2 ' - メチルイミダゾリル (1 ')) - エチル - s - トリアジンイソシアヌル酸付加物 0 . 1 部および銀粉 (鱗片粉、平均粒径 5 μ m) 8 8 部とシランカップリング剤 0 . 1 部、フェニルグリシジルエーテル (日本化薬株式会社製、商品名 ; P G E - H) 8 . 6 部を加えてレジンミキサーで室温混合し、3 本ロールにて 2 0 ~ 4 0 で混練してダイボンディングペースト 1 を製造した。得られたダイボンディングペースト 1 について、下記の特性評価法により評価を行った。結果を表 1 に示す。

10

【0043】

(実施例2)

ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂 (D I C 株式会社製、商品名 : E X A - 8 5 0 C R P) 5 部と 3 , 3 ' - ジメチル - 5 , 5 ' - ジエチル - 4 , 4 ' - ジフェニルメタンビスマレイミド 5 部、ジシアンジアミド 0 . 5 部、2 , 4 - ジアミノ - 6 - (2 ' - メチルイミダゾリル (1 ')) - エチル - s - トリアジンイソシアヌル酸付加物 0 . 1 部および銀粉 (鱗片粉、平均粒径 5 μ m) 8 8 部とシランカップリング剤 0 . 1 部、フェニルグリシジルエーテル (日本化薬株式会社製、商品名 : P G E - H) 8 . 6 部を加えてレジンミキサーで室温混合し、3 本ロールにて 2 0 ~ 4 0 で混練してダイボンディングペースト 2 を製造した。得られたダイボンディングペースト 2 について、下記の特性評価法により評価を行った。結果を表 1 に示す。

20

【0044】

(実施例3)

p - アミノフェノール型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名 : j E R 6 3 0) 6 部、3 , 3 ' - ジメチル - 5 , 5 ' - ジエチル - 4 , 4 ' - ジフェニルメタンビスマレイミド 4 部とジシアンジアミド 0 . 5 部、2 , 4 - ジアミノ - 6 - (2 ' - メチルイミダゾリル (1 ')) - エチル - s - トリアジンイソシアヌル酸付加物 0 . 1 部および銀粉 (鱗片粉、平均粒径 5 μ m) 8 8 部とシランカップリング剤 0 . 1 部、フェニルグリシジルエーテル (日本化薬株式会社製、商品名 : P G E - H) 8 . 6 部を加えてレジンミキサーで室温混合し、3 本ロールにて 2 0 ~ 4 0 で混練してダイボンディングペースト 3 を製造した。得られたダイボンディングペースト 3 について、下記の特性評価法により評価を行った。結果を表 1 に示す。

30

【0045】

(比較例1)

p - アミノフェノール型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名 : j E R 6 3 0) 5 部に、3 , 3 ' - ジメチル - 5 , 5 ' - ジエチル - 4 , 4 ' - ジフェニルメタンビスマレイミド 1 0 部を加え、窒素気流下、1 0 0 において 3 0 分攪拌した。

40

【0046】

その後、1 2 5 まで 6 0 分で昇温したのち 1 0 0 まで冷却し p - アミノフェノール型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名 : j E R 6 3 0) 5 部を投入し、全体が均一になるまで 4 . 5 時間攪拌した。これをサンプリング (1 0 0) し、測定した粘度 (7 0) が目標値に達しており反応が完了していることを確認した後、自然放置して冷却し 4 0 ~ 6 0 としたところで濾紙を用いて濾過し、エポキシ樹脂とビスマレイミド樹脂との液状反応化合物 1 を製造した。

【0047】

この液状反応化合物 1 を 1 0 部、ジシアンジアミド 0 . 5 部、2 , 4 - ジアミノ - 6 -

50

(2' - メチルイミダゾリル (1')) - エチル - s - トリアジンイソシアヌル酸付加物 0.1 部および銀粉 (鱗片粉、平均粒径 5 μm) 6.8 部とシランカップリング剤 0.1 部を 3 本ロール混練機 (ロール表面温度 : 20 ~ 45) にて混練した後、フェニルグリシジルエーテル (日本化薬株式会社製、商品名 PGE - H) 4 部を加えてダイボンディングペースト 4 を製造した。得られたダイボンディングペースト 4 について、下記の特性評価法により評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0048 】

(比較例 2)

p - アミノフェノール型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名 : jER630) 10 部に、3, 3' - ジメチル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド 10 部を加え、大気流下、100 において全体が均一になるまで 2.5 時間攪拌し、液状中間体 1 を製造した。

10

【 0049 】

この液状中間体 1 を 10 部、ジシアンジアミド 0.5 部、2, 4 - ジアミノ - 6 - (2' - メチルイミダゾリル (1')) - エチル - s - トリアジンイソシアヌル酸付加物 0.1 部および銀粉 (鱗片状、平均粒径 5 μm) 6.8 部とシランカップリング剤 0.1 部を 3 本ロール混練機 (ロール表面温度 : 20 ~ 45) にて混練した後、フェニルグリシジルエーテル (日本化薬株式会社製、商品名 : PGE - H) 4 部を加えてダイボンディングペースト 5 を製造した。得られたダイボンディングペースト 5 について、下記の特性評価法により評価を行った。結果を表 1 に示す。

20

【 0050 】

(比較例 3)

p - アミノフェノール型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名 : jER630) 3 部に、3, 3' - ジメチル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド 4 部を加え、窒素気流下、100 において 30 分攪拌した。その後、125 まで 60 分で昇温した後 100 まで冷却し p - アミノフェノール型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名 : jER630) 3 部を投入し、全体が均一になるまで 3.0 時間攪拌した。これをサンプリングし、測定した粘度 (70) が目標内に達しており反応が完了していることを確認した後、自然放置して冷却し 40 ~ 60 としたところで濾紙を用いて濾過し、エポキシ樹脂とビスマレイミド樹脂との液状反応化合物 2 を製造した。

30

【 0051 】

この液状反応化合物 2 を 10 部、ジシアンジアミド 0.5 部、2, 4 - ジアミノ - 6 - (2' - メチルイミダゾリル (1')) - エチル - s - トリアジンイソシアヌル酸付加物 0.1 部および銀粉 (鱗片状、平均粒径 5 μm) 6.8 部とシランカップリング剤 0.1 部を 3 本ロール混練機 (ロール表面温度 : 20 ~ 45) にて混練した後、フェニルグリシジルエーテル (日本化薬株式会社製、商品名 : PGE - H) 4 部を加えてダイボンディングペースト 6 を製造した。得られたダイボンディングペースト 6 について、下記の特性評価法により評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0052 】

(比較例 4)

ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂 (DIC 株式会社製、商品名 : EXA - 850 CRP) 10 部に、3, 3' - ジメチル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド 10 部を加え、大気流下、100 において全体が均一になるまで 2.5 時間攪拌し、液状中間体 2 を製造した。

40

【 0053 】

この液状中間体 2 を 10 部、ジシアンジアミド 0.5 部、2, 4 - ジアミノ - 6 - (2' - メチルイミダゾリル (1')) - エチル - s - トリアジンイソシアヌル酸付加物 0.1 部および銀粉 (鱗片状、平均粒径 5 μm) 8.8 部とシランカップリング剤 0.1 部を 3 本ロール混練機 (ロール表面温度 : 20 ~ 45) にて混練した後、フェニル

50

グリシジルエーテル（日本化薬株式会社製、商品名 P G E - H ） 8 . 6 部を加えてダイボンディングペースト7を製造した。得られたダイボンディングペースト7について、下記の特性評価法により評価を行った。結果を表1に示す。

【 0 0 5 4 】

< 特性評価法 >

(1) 熱時せん断強度

金メッキを施したニッケル・パラジウムリードフレームに1mm×1mm×300μmのシリコンチップを、実施例および比較例で得られたダイボンディングペーストにて接着し、180 に調節したオープン中に2時間放置して、ダイボンディングペーストを乾燥または硬化させた。次いで、室温まで放冷した後、200、260 および300 の熱板上に乗せたときの熱時せん断強度をそれぞれ測定した。このとき、上記リードフレームに対して、シリコンチップに水平方向から力を加えて、シリコンチップが剥がれたときの力を熱時せん断強度とした。

10

(2) シリンジ分離

ムサシエンジニアリング製5ccシリンジに、実施例および比較例で得られたダイボンディングペーストを10g充填し、-20 の冷凍庫にて30日間保管したのちダイボンディングペーストの分離の有無を目視にて確認した。その結果、相分離しているときをシリンジ分離あり、相分離していないときをシリンジ分離なし、とした。

【 0 0 5 5 】

(3) 体積抵抗率

スライドガラス上に、実施例および比較例で得られたダイボンディングペーストが幅5mm、長さ5cm以上および厚さがおよそ20μmとなるように塗布し、180 のオープン中で2時間乾燥または硬化させた。この乾燥物または硬化物の膜厚をマイクロメーターで測定し、DIGITAL MULTIMETER（タケダ理研工業株式会社製）で抵抗値を測定した後、以下の式により体積抵抗率を算出した。

20

体積抵抗率 (Ω · cm) = 抵抗値 (Ω) × パターン幅 (cm) × 膜厚 (cm) / パターン長さ (cm)

(4) ガラス転移温度 (T g)

実施例および比較例で得られたダイボンディングペーストを、オープン中で30 から100 までを4時間、100 から180 までを10時間かけて昇温加熱した後、180 で2時間放置して、厚さがおよそ0.2mm程度となるようにダイボンディングペーストを乾燥または硬化させた。この乾燥物または硬化物を用いてDMA法によりガラス転移温度 (T g) を測定した。

30

【 0 0 5 6 】

【表1】

	実施例			比較例				
	1	2	3	1	2	3	4	
混練方法	ロール混練	ロール混練	ロール混練	加熱溶解・反応 +ロール混練	加熱溶解 +ロール混練	加熱溶解・反応 +ロール混練	加熱溶解 +ロール混練	
加熱反応時間[h]	0	0	0	6.0	2.5	4.5	2.5	
ロール混練時間[h]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
熱時せん断強度 [N]	200°C	45	40	50	40	40	40	35
	260°C	25	20	25	20	20	20	15
	300°C	15	10	15	10	10	10	5
シリンジ分離	なし	なし	なし	なし	あり	なし	あり	
体積抵抗率[×10 ⁻⁴ Ω·cm]	2.0	40	2.5	40	70	3.5	4.0	
ガラス転移温度[°C]	210	120	200	200	205	200	120	

40

【 0 0 5 7 】

以上の結果から、(A) 成分の液状エポキシ樹脂と(B) 成分のマレイミド基含有ポリイミド樹脂とを、事前に加熱溶解させることなく、ロール混練するのみで十分に各成分を

50

分散でき、簡易な製造方法によりダイボンディングペーストを製造できる。また、この製造方法により得られるダイボンディングペーストは、熱時せん断強度が良好で、シリンジ分離も生じることなく、安定した特性を有することがわかった。