

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7320068号
(P7320068)

(45)発行日 令和5年8月2日(2023.8.2)

(24)登録日 令和5年7月25日(2023.7.25)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 101/00 (2006.01)	C 0 8 L 101/00
C 0 8 K 3/08 (2006.01)	C 0 8 K 3/08
C 0 8 K 7/22 (2006.01)	C 0 8 K 7/22
H 0 1 L 21/52 (2006.01)	H 0 1 L 21/52 E

請求項の数 8 (全16頁)

(21)出願番号	特願2021-542935(P2021-542935)	(73)特許権者	000006633 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
(86)(22)出願日	令和2年8月25日(2020.8.25)	(74)代理人	110002620 弁理士法人大谷特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/032043	(72)発明者	似内 勇哉 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内
(87)国際公開番号	WO2021/039794	(72)発明者	藤原 正和 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内
(87)国際公開日	令和3年3月4日(2021.3.4)	審査官	久保 道弘
審査請求日	令和4年2月16日(2022.2.16)		
(31)優先権主張番号	特願2019-153952(P2019-153952)		
(32)優先日	令和1年8月26日(2019.8.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 銀粒子の製造方法、熱硬化性樹脂組成物、半導体装置及び電気・電子部品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)平均粒子径10~100nmの一次粒子が凝集した平均粒子径0.5~5.0μmの二次粒子からなる銀粒子と、(B)熱硬化性樹脂とを含み、前記(A)銀粒子は、粒子内部に空隙が存在する中空二次粒子である熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

前記(A)銀粒子は、タップ密度が4.0~7.0g/cm³であり、かつBET法により求めた比表面積が0.5~1.5m²/gである請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

前記(A)銀粒子は、150~300の間の熱膨張係数が正である請求項1または2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】

前記(B)熱硬化性樹脂の含有量が、前記(A)銀粒子100質量部に対して1~20質量部である請求項1~3のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】

前記(B)熱硬化性樹脂が、シアネート樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂及びマレイミド樹脂から選ばれる少なくとも1種である請求項1~4のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項6】

さらに、(C)希釈剤を含有し、前記(A)銀粒子100質量部に対する前記(C)希釈剤の含有量が3~20質量部である請求項1~5のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項7】

請求項1~6のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物を含むダイアタッチ材料を介して半導体素子と基板とが接着されてなる半導体装置。

【請求項8】

請求項1~6のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物を含む放熱部材接着用材料を介して放熱部材と発熱部材とが接着されてなる電気・電子部品。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本開示は、銀粒子の製造方法、熱硬化性樹脂組成物、半導体装置及び電気・電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子の高効率化が進められており、それに伴い半導体素子の発熱量増加及び駆動温度が上昇している。また、高温下での信頼性及び放熱性が接合材に求められている。接合材の候補としては、従来から使用されているはんだ及び銀ペーストが挙げられる。しかし、これらは信頼性及び放熱性が不十分のため対応不可であり、高温動作に適した接合方法の提供が切望されている。例えば、特許文献1には、低温焼成によって優れた導電性が発現する銀ナノ粒子を用いた銀シンタリング(焼結)ペーストが提案されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2013-142173号公報

【発明の概要】

【0004】

すなわち、本願開示は、以下に関する。

[1](A)平均粒子径10~100nmの一次粒子が凝集した平均粒子径0.5~5.0μmの二次粒子からなる銀粒子と、(B)熱硬化性樹脂とを含む熱硬化性樹脂組成物。

30

[2]上記[1]に記載の熱硬化性樹脂組成物を含むダイアタッチ材料を介して半導体素子と基板とが接着されてなる半導体装置。

[3]上記[1]に記載の熱硬化性樹脂組成物を含む放熱部材接着用材料を介して放熱部材と発熱部材とが接着されてなる電気・電子部品。

[4]銀化合物を含む水溶液にアンモニア水を添加し、銀アンミン錯体溶液を得る工程と、前記工程で得られた銀アンミン錯体溶液中の銀アンミン錯体を還元性化合物によって還元し、銀粒子含有スラリーを得る工程と、を有する、平均粒子径10~100nmの一次粒子が凝集した平均粒子径0.5~5.0μmの二次粒子からなる銀粒子の製造方法。

【発明を実施するための形態】

40

【0005】

以下、本開示について、一実施形態を参照しながら詳細に説明する。

【0006】

<熱硬化性樹脂組成物>

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、(A)平均粒子径10~100nmの一次粒子が凝集した平均粒子径0.5~5.0μmの二次粒子からなる銀粒子と、(B)熱硬化性樹脂とを含む。

【0007】

〔(A)銀粒子〕

(A)成分の銀粒子は、平均粒子径10~100nmの一次粒子が凝集した平均粒子径

50

0.5 ~ 5.0 μm の二次粒子からなる。

上記一次粒子の平均粒子径が10 nm未満であると比表面積が増大し、熱硬化性樹脂組成物の作業性が低下するおそれがあり、100 nmを超えると焼結性が低下するおそれがある。このような観点から、上記一次粒子の平均粒子径は、10 ~ 50 nmであってもよく、20 ~ 50 nmであってもよい。

上記一次粒子の平均粒子径は、以下のようにして測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

60 で120分間の硬化条件で、エポキシ樹脂に銀粒子を埋め込む。これに、集束イオンビーム(FIB)装置で、加工電圧4.0 kV、傾斜角度80°、加工時間1.5分間の条件で平面ミリングを行う。得られた球状の銀粒子の断面を、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)で、加速電圧1.0 kV、倍率10,000 ~ 200,000倍の条件で観察することにより200個の銀粒子の円相当直径を測定する。測定した200個の銀粒子の円相当直径を、画像解析ソフトを用いて画像処理し、個数平均することにより求める。

【0008】

また、上記二次粒子の平均粒子径が0.5 μm 未満であると保存安定性が低下するおそれがあり、5.0 μm を超えると焼結性が低下するおそれがある。このような観点から、上記二次粒子の平均粒子径は、0.5 ~ 3.0 μm であってもよく、1.0 ~ 3.0 μm であってもよい。

上記二次粒子の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定した粒度分布において積算体積が50%となる粒径(50%粒径D50)のことであり、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

【0009】

(A)成分の銀粒子は、ナノサイズの一次粒子が凝集した二次粒子であることにより、該一次粒子の表面が有する高活性を維持し、低温で二次粒子同士の焼結性(自己焼結性)を有する。また、銀粒子同士の焼結と、銀粒子及び接合部材の焼結とが並行して進む。そのため、(A)成分の銀粒子を用いることにより、熱伝導性に優れるとともに低熱抵抗であり、接着特性に優れた熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。

【0010】

(A)成分の銀粒子の形状は特に限定されず、例えば、球状、フレーク状等が挙げられる。(A)成分の銀粒子の形状は球状であってもよい。

また、(A)成分の銀粒子は、中空粒子であってもよく、中実粒子であってもよいが、低温焼結性の観点から、中空粒子であってもよい。ここで、中空粒子とは、粒子内部に空隙が存在する粒子を意味する。(A)成分の銀粒子が中空粒子の場合、銀粒子の中央部に空隙が存在してもよい。また、中実粒子とは、粒子内部に実質的に空間の存在しない粒子を意味する。

【0011】

(A)成分の銀粒子のタップ密度は、4.0 ~ 7.0 g/cm^3 であってもよく、4.5 ~ 7.0 g/cm^3 であってもよく、4.5 ~ 6.5 g/cm^3 であってもよい。上記銀粒子のタップ密度が、4.0 g/cm^3 以上であると熱硬化性樹脂組成物中に銀粒子を高充填することができ、7.0 g/cm^3 以下であると熱硬化性樹脂組成物中で銀粒子の沈降を低減することができる。

上記銀粒子のタップ密度は、ASTM標準試験方法B 527に基づき、タップ密度測定器を用いて測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

【0012】

(A)成分の銀粒子のBET法により求めた比表面積は、0.5 ~ 1.5 m^2/g であってもよく、0.5 ~ 1.2 m^2/g であってもよく、0.6 ~ 1.2 m^2/g であってもよい。上記銀粒子の比表面積が0.5 m^2/g 以上であると銀粒子同士の接触を増やすことができ、1.5 m^2/g 以下であると熱硬化性樹脂組成物を低粘度化することができる。

10

20

30

40

50

る。

上記銀粒子の比表面積は、比表面積測定装置を用いて、窒素吸着によるBET 1点法により測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

【0013】

(A)成分の銀粒子は、更に、焼成温度領域である150～300の間に正の熱膨張係数を有してもよい。(A)銀粒子の熱膨張係数は、0.2～10.0ppm/であってよく、1.5～8.0ppm/であってよい。

本開示において銀粒子の熱膨張係数は、ミニ油圧プレス(Specac社製)を用いて、Ag粉銀粒子に対して荷重200kgfを1分間加えて直径5mm、厚さ1mmの円柱型のペレット型試料を作製し、得られた当該試料を熱機械的分析(TMA)装置(セイコーインスツルメント(株)製、商品名:TMA SS150)を使用して、常温(25)から昇温速度20/分で350まで昇温する条件にて熱膨張を測定した。そして、25のペレット長さを基準とした場合の熱膨張係数が、焼成温度領域である150～300の間の熱膨張係数として求めた。

また、正の線膨張係数を有する銀粒子の焼結開始温度は、収縮が開始するタイミング、つまり、熱膨張係数が最大になった時点の温度である。通常、その温度範囲は150～300の間である。

銀シンタリングペーストを構成する銀ナノ粒子は焼結による収縮が大きく、信頼性試験前後での熱抵抗の変化率が大きい。そのため収縮が小さく、信頼性試験前後での熱抵抗の変化率が小さい、銀シンタリングペーストが求められている。

(A)成分の銀粒子が、熱膨張係数を示すときの温度が上記範囲にあると、熱硬化性樹脂組成物は焼結時に銀粒子が膨張することにより銀粒子同士の接触の機会が増えるため、焼結性が良好となり高い熱伝導性が得られる。同時に、焼結時の体積収縮を相殺するように作用するため、熱抵抗の変化率が小さくなる。

【0014】

熱硬化性組成物中における(A)成分の銀粒子の含有量は20～95質量%であってよく、40～90質量%であってよい。

【0015】

熱硬化性組成物は、(A)成分の銀粒子以外の銀粒子を含んでもよい。熱硬化性組成物が(A)成分の銀粒子以外の銀粒子を含む場合、熱硬化性組成物中における(A)成分の銀粒子以外の銀粒子の含有量は、35質量%以下であってよく、25質量%以下であってよく、10質量%以下であってよく、5質量%以下であってよい。

【0016】

((A)銀粒子の製造方法)

(A)成分の銀粒子の製造方法は、銀化合物を含む水溶液にアンモニア水を添加し、銀アンミン錯体溶液を得る工程と、前記工程で得られた銀アンミン錯体溶液中の銀アンミン錯体を還元性化合物によって還元し、銀粒子含有スラリーを得る工程と、を有する。

【0017】

(銀アンミン錯体溶液を得る工程)

本工程では、銀化合物を含む水溶液にアンモニア水を添加し、銀アンミン錯体溶液を得る。

銀化合物としては、硝酸銀、塩化銀、酢酸銀、シュウ酸銀、酸化銀等が挙げられる。銀化合物は、水への溶解度の観点から、硝酸銀、酢酸銀であってよい。

【0018】

アンモニアの添加量は、銀化合物を含む水溶液中の銀1mol当たり2～50molであってよく、5～50molであってよく、10～50molであってよい。アンモニアの添加量が上記範囲内であると、一次粒子の平均粒子径を上述の範囲内とすることができる。

【0019】

(銀粒子含有スラリーを得る工程)

本工程では、前記工程で得られた銀アンミン錯体溶液中の銀アンミン錯体を還元性化合物によって還元し、銀粒子含有スラリーを得る。

銀アンミン錯体を還元性化合物によって還元することにより、銀アンミン錯体中の銀粒子の一次粒子が凝集し、中央に空隙を有する二次粒子（中空粒子）が形成される。

【0020】

銀アンミン錯体中の銀量と、還元性化合物の含有量とを適宜調整することにより、上記一次粒子の凝集を制御することができ、得られる二次粒子の平均粒子径を上述の範囲内とすることができる。

【0021】

還元性化合物は、銀アンミン錯体を還元し銀を析出させる還元力を有するものであれば、特に限定されない。還元性化合物としては、例えば、ヒドラジン誘導体が挙げられる。ヒドラジン誘導体としては、例えば、ヒドラジン-水和物、メチルヒドラジン、エチルヒドラジン、n-プロピルヒドラジン、i-プロピルヒドラジン、n-ブチルヒドラジン、i-ブチルヒドラジン、sec-ブチルヒドラジン、t-ブチルヒドラジン、n-ペンチルヒドラジン、i-ペンチルヒドラジン、neo-ペンチルヒドラジン、t-ペンチルヒドラジン、n-ヘキシルヒドラジン、i-ヘキシルヒドラジン、n-ヘプチルヒドラジン、n-オクチルヒドラジン、n-ノニルヒドラジン、n-デシルヒドラジン、n-ウンデシルヒドラジン、n-ドデシルヒドラジン、シクロヘキシルヒドラジン、フェニルヒドラジン、4-メチルフェニルヒドラジン、ベンジルヒドラジン、2-フェニルエチルヒドラジン、2-ヒドラジノエタノール、アセトヒドラジン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0022】

還元性化合物の含有量は、銀アンミン錯体中の銀1mol当たり0.25~20.0molであってもよく、0.25~10.0molであってもよく、0.25~5.0molであってもよい。還元性化合物の含有量が上記範囲内であると、得られる二次粒子の平均粒子径を上述の範囲内とすることができる。

【0023】

さらに、銀アンミン錯体を還元する際の銀アンミン錯体溶液の温度は30℃未満であってもよく、0~20℃であってもよい。銀アンミン錯体溶液の温度がこの範囲にあれば、上記一次粒子の凝集を制御できるとともに、得られる二次粒子の平均粒子径を上述の範囲内とすることができる。

【0024】

（銀粒子に保護基を導入する工程）

（A）成分の銀粒子の製造方法は、前記銀粒子含有スラリーを得る工程の後に、さらに、前記工程で得られた銀粒子含有スラリーに、有機保護化合物を添加し、該銀粒子に保護基を導入する工程を有してもよい。

有機保護化合物としては、例えば、カルボン酸、アミン、アミド等が挙げられる。有機保護化合物は、分散性を高める観点から、カルボン酸であってもよい。

カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、カプリル酸、オクチル酸、ノナン酸、カプリン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸等のモノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ジグリコール酸等のジカルボン酸；安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、没食子酸等の芳香族カルボン酸；グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、リンゴ酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、酒石酸、クエン酸、イソクエン酸等のヒドロキシ酸等が挙げられる。

【0025】

有機保護化合物の配合量は、銀粒子1molに対し、1~20mmolであってもよく、1~10mmolであってもよく、1~5mmolであってもよい。有機保護化合物の配合量が1mmol以上であると銀粒子が樹脂中に分散することができ、20mmol以下であると銀粒子が焼結性を損なわず、樹脂中に分散することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

〔 (B) 熱硬化性樹脂 〕

(B) 熱硬化性樹脂は、一般に接着剤用途として使用される熱硬化性樹脂であれば特に限定されずに使用できる。上記熱硬化性樹脂は、液状樹脂であってもよく、室温 (2 5) で液状である樹脂であってもよい。上記熱硬化性樹脂としては、シアネート樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂及びマレイミド樹脂から選ばれる少なくとも 1 種であってもよい。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 2 7 】

シアネート樹脂は、分子内に - N C O 基を有する化合物であり、加熱により - N C O 基が反応することで 3 次元的網目構造を形成し、硬化する樹脂である。具体的に例示すると、1, 3 - ジシアナトベンゼン、1, 4 - ジシアナトベンゼン、1, 3, 5 - トリシアナトベンゼン、1, 3 - ジシアナトナフタレン、1, 4 - ジシアナトナフタレン、1, 6 - ジシアナトナフタレン、1, 8 - ジシアナトナフタレン、2, 6 - ジシアナトナフタレン、2, 7 - ジシアナトナフタレン、1, 3, 6 - トリシアナトナフタレン、4, 4' - ジシアナトビフェニル、ビス (4 - シアナトフェニル) メタン、ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - シアナトフェニル) メタン、2, 2 - ビス (4 - シアナトフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3, 5 - ジブromo - 4 - シアナトフェニル) プロパン、ビス (4 - シアナトフェニル) エーテル、ビス (4 - シアナトフェニル) チオエーテル、ビス (4 - シアナトフェニル) スルホン、トリス (4 - シアナトフェニル) ホスファイト、トリス (4 - シアナトフェニル) ホスフェート、及びノボラック樹脂とハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネート類などが挙げられる。また、これらの多官能シアネート樹脂のシアネート基を三量化することによって形成されるトリアジン環を有するプレポリマーも使用できる。該プレポリマーは、上記の多官能シアネート樹脂モノマーを、例えば、鉍酸、ルイス酸などの酸、ナトリウムアルコラート、第三級アミン類などの塩基、炭酸ナトリウムなどの塩類を触媒として重合させることにより得られる。

【 0 0 2 8 】

シアネート樹脂の硬化促進剤としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、アセチルアセトン鉄などの有機金属錯体；塩化アルミニウム、塩化錫、塩化亜鉛などの金属塩；トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミンなどのアミン類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの硬化促進剤は 1 種又は 2 種以上混合して用いることができる。

【 0 0 2 9 】

エポキシ樹脂は、グリシジル基を分子内に 1 つ以上有する化合物であり、加熱によりグリシジル基が反応することで 3 次元的網目構造を形成し、硬化する樹脂である。上記エポキシ樹脂は、1 分子中にグリシジル基を 2 つ以上含む化合物であってもよい。これはグリシジル基が 1 つの化合物のみでは反応させても十分な硬化物特性を示すことができないからである。グリシジル基を 1 分子中に 2 つ以上含む化合物は、2 つ以上の水酸基を有する化合物をエポキシ化して得ることができる。このような化合物としては、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ピフェノールなどのビスフェノール化合物又はこれらの誘導体、水素添加ビスフェノール A、水素添加ビスフェノール F、水素添加ピフェノール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジエタノールなどの脂環構造を有するジオール又はこれらの誘導体、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタジオール、ノナンジオール、デカンジオールなどの脂肪族ジオール又はこれらの誘導体などをエポキシ化した 2 官能のもの；トリヒドロキシフェニルメタン骨格、アミノフェノール骨格を有する化合物などをエポキシ化した 3 官能のもの；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアララルキル樹脂、ピフェニルアララルキル樹脂、ナフトールアララルキル樹脂などをエポキシ化した多官能のものなどが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。また、上記エポキシ樹脂は、熱硬化性樹脂組成物を室温 (2 5) でペースト状とするため、単独で又は混合物として室温 (2 5) で液状のものであってもよい。通常行われるように反応性希釈剤を使用することも可能である。反応

10

20

30

40

50

性希釈剤としては、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などの1官能の芳香族グリシジルエーテル類、脂肪族グリシジルエーテル類などが挙げられる。

【0030】

エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、ジシアンジアミド、ジヒドラジド化合物、酸無水物、フェノール樹脂などが挙げられる。ジヒドラジド化合物としては、アジピン酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、p-オキシ安息香酸ジヒドラジドなどのカルボン酸ジヒドラジドなどが挙げられる。酸無水物としては、フタル酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水マレイン酸とポリブタジエンの反応物、無水マレイン酸とスチレンの共重合体などが

10

【0031】

さらに、硬化を促進するために硬化促進剤を配合でき、エポキシ樹脂の硬化促進剤としては、イミダゾール類、トリフェニルホスフィン又はテトラフェニルホスフィン及びそれらの塩類、ジアザビシクロウンデセンなどのアミン系化合物及びその塩類などが挙げられる。硬化促進剤は、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、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、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-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-C₁₁H₂₃-イミダゾール、2-メチルイミダゾールと2,4-ジアミノ-6-ビニルトリアジンとの付加物などのイミダゾール化合物であってもよい。融点が180

20

【0032】

アクリル樹脂としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,2-シクロヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,3-シクロヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,2-シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート、1,3-シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート、1,2-シクロヘキサンジエタノールモノ(メタ)アクリレート、1,3-シクロヘキサンジエタノールモノ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジエタノールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレートなどの水酸基を有する(メタ)アクリレート及びこれら水酸基を有する(メタ)アクリレートとジカルボン酸又はその誘導体とを反応させて得られるカルボキシ基を有する(メタ)アクリレートなどが挙げられる。ここで使用可能なジカルボン酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びこれらの誘導体等が挙げられる。

30

40

【0033】

また、アクリル樹脂としては、分子量が100~10,000のポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレートで(メタ)アクリル基を有する化合物；ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート；ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0034】

マレイミド樹脂は、1分子内にマレイミド基を1つ以上含む化合物であり、加熱により

50

マレイミド基が反応することで3次元網目構造を形成し、硬化する樹脂である。マレイミド樹脂としては、例えば、N, N' - (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、2, 2 - ビス[4 - (4 - マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンなどのビスマレイミド樹脂が挙げられる。マレイミド樹脂は、ダイマー酸ジアミンと無水マレイン酸の反応により得られる化合物；マレイミド酢酸、マレイミドカブロン酸といったマレイミド化アミノ酸とポリオールの反応により得られる化合物であってもよい。上記マレイミド化アミノ酸は、無水マレイン酸とアミノ酢酸又はアミノカブロン酸とを反応させることで得られる。上記ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリレートポリオールであってもよく、芳香族環を含まないものであってもよい。

10

【0035】

(B)熱硬化性樹脂の含有量は、(A)銀粒子100質量部に対し、1~20質量部であってもよく、5~18質量部であってもよい。(B)熱硬化性樹脂が1質量部以上であると熱硬化性樹脂による接着性を得ることができ、(B)熱硬化性樹脂が20質量部以下であると銀成分の割合が低下するのを制御し、高熱伝導性を十分に確保することができ、熱放散性を向上させることができる。また、有機成分が多くなる過ぎず、光及び熱による劣化を抑え、その結果、発光装置の寿命を高めることができる。

【0036】

熱硬化性組成物中における(A)銀粒子と(B)熱硬化性樹脂との合計の含有量は30~99質量%であってもよく、50~98質量%であってもよい。

20

【0037】

〔(C)希釈剤〕

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、作業性の観点から、さらに(C)希釈剤を含有してもよい。(C)希釈剤としては、例えば、ブチルカルビトール、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、3, 5 - ジメチル - 1 - アダマンタンアミン(DMA)等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0038】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が、(C)希釈剤を含有する場合、その含有量は、(A)銀粒子100質量部に対し、3~20質量部であってもよく、4~15質量部であってもよく、4~10質量部であってもよい。(C)希釈剤の含有量が、3質量部以上であると希釈による低粘度化することができ、20質量部以下であると本実施形態の熱硬化性樹脂組成物を硬化させる際のボイドの発生を制御することができる。

【0039】

〔その他の成分〕

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、以上の各成分の他、この種の組成物に一般に配合される、ゴム、シリコン等の低応力化剤；カップリング剤；消泡剤；界面活性剤；顔料、染料等の着色剤；各種重合禁止剤；酸化防止剤；溶剤；その他の各種添加剤を、必要に応じて含有することができる。これらの各添加剤はいずれも1種を使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

40

【0040】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、上述した(A)銀粒子、(B)熱硬化性樹脂、必要に応じて含有される(C)希釈剤及び各種添加剤を十分に混合した後、さらにディスパース、ニーダー、3本ロールミル等により混練処理を行い、次いで、脱泡することにより、調製することができる。

【0041】

50

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物の硬化物の熱伝導率は、 35 W/mK 以上であってもよく、 40 W/mK 以上であってもよい。

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物の硬化物の熱抵抗は、 0.5 K/W 以下であってもよく、 0.3 K/W 以下であってもよい。

上記熱伝導率及び熱抵抗は、それぞれ実施例に記載の方法により測定することができる。

【0042】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物の粘度は、 $70\sim 200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であってもよく、 $100\sim 200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であってもよい。

上記粘度は、E型粘度計(3°コーン)を使用し、25 で測定した値とする。具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

【0043】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、低粘度で分散性及び接着特性が良好であり、熱伝導性に優れ、低熱抵抗で、体積収縮が小さく低応力性に優れた硬化物を得ることができることから、素子接着用ダイアタッチ材料、放熱部材接着用材料等として用いることができる。

【0044】

<半導体装置及び電気・電子部品>

本実施形態の半導体装置は、上述の熱硬化性樹脂組成物を含むダイアタッチ材料を介して半導体素子と基板とが接着されてなる。また、本実施形態の電気・電子部品は、上述の熱硬化性樹脂組成物を含む放熱部材接着用材料を介して放熱部材と発熱部材とが接着されてなる。したがって、本実施形態の半導体装置及び電気・電子部品は、信頼性に優れる。

【0045】

半導体素子は、公知の半導体素子であればよく、例えば、トランジスタ、ダイオード等が挙げられる。さらに、上記半導体素子としては、LED等の発光素子が挙げられる。また、発光素子の種類は特に制限されるものではなく、例えば、MOBC法等によって基板上にInN、AlN、GaN、InGaN、AlGaN、InGaAlN等の窒化物半導体を発光層として形成させたものも挙げられる。

また、素子支持部材としては、銅、銅メッキ銅、PPF(プリプレーティングリードフレーム)、ガラスエポキシ、セラミックス等の材料で形成された支持部材が挙げられる。

【0046】

本実施形態のダイアタッチ材料を用いることで、半導体素子は金属メッキ処理されていない基材にも接合できる。このようにして得られた半導体装置は、実装後の温度サイクルに対する接続信頼性が従来に比べ飛躍的に向上したものとなる。また、電気抵抗値が十分小さく経時変化が少ないため、長時間の駆動でも出力の経時的減少が少なく長寿命であるという利点がある。

【0047】

発熱部材としては、上記半導体素子又は該半導体素子を有する部材でもよいし、それ以外の発熱部材でもよい。半導体素子以外の発熱部材としては、光ピックアップ、パワートランジスタ等が挙げられる。また、放熱部材としては、ヒートシンク、ヒートスプレッダー等が挙げられる。

【0048】

このように、発熱部材に上記放熱部材接着用材料を用いて放熱部材を接着することで、発熱部材で発生した熱を放熱部材から効率良く外部へ放出することが可能となり、発熱部材の温度上昇を抑えることができる。なお、発熱部材と放熱部材とは、放熱部材接着用材料を介して直接接着してもよいし、他の熱伝導率の高い部材を間に挟んで間接的に接着してもよい。

【実施例】

【0049】

次に実施例により、本開示を具体的に説明するが、本開示は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 0 】

(銀粒子の製造)

[合成例 1]

40 g の硝酸銀を 10 L のイオン交換水に溶解させ、硝酸銀水溶液を調製し、これに濃度 2.6 質量% のアンモニア水 20.3 mL を添加して攪拌することにより銀アンミン錯体水溶液を得た。この水溶液を液温 10 とし、攪拌しながら 20 質量% のヒドラジーン水和物水溶液 2.8 mL を 60 秒間かけて滴下し、銀粒子を析出させ、銀粒子含有スラリーを得た。このスラリー中に、銀量に対して 1 質量% のオレイン酸を加え 10 分間攪拌した。このスラリーを濾過し、濾物を、水洗、メタノール洗浄を行い、60、24 時間真空雰囲気乾燥して、一次粒子の平均粒子径：20 nm、二次粒子の平均粒子径：1.1 μm、最大熱膨張係数：+5.5 ppm/、タップ密度：5.4 g/cm³、比表面積：1.2 m²/g の銀粒子を得た。

10

なお、得られた銀粒子の断面を電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) (JEOL 社製の JSM-6700F) で観察したところ、該銀粒子は、中央に空隙を有する中空粒子であることを確認した。

【 0 0 5 1 】

[合成例 2]

40 g の硝酸銀を 10 L のイオン交換水に溶解させ、硝酸銀水溶液を調製し、これに濃度 2.6 質量% のアンモニア水 20.3 mL を添加して攪拌することにより銀アンミン錯体水溶液を得た。この水溶液を液温 10 とし、攪拌しながら 20 質量% のヒドラジーン水和物水溶液 1.8 mL を 60 秒間かけて滴下し、銀粒子を析出させ、銀粒子含有スラリーを得た。このスラリー中に、銀量に対して 1 質量% のオレイン酸を加え 10 分間攪拌した。このスラリーを濾過し、濾物を水洗、メタノール洗浄を行い、60、24 時間真空雰囲気乾燥して、一次粒子の平均粒子径：20 nm、二次粒子の平均粒子径：1.5 μm、最大熱膨張係数：+7.0 ppm/、タップ密度：5.2 g/cm³、比表面積：1.1 m²/g の銀粒子を得た。

20

【 0 0 5 2 】

[合成例 3]

40 g の硝酸銀を 10 L のイオン交換水に溶解させ、硝酸銀水溶液を調製し、これに濃度 2.6 質量% のアンモニア水 20.3 mL を添加して攪拌することにより銀アンミン錯体水溶液を得た。この水溶液を液温 10 とし、攪拌しながら 20 質量% のヒドラジーン水和物水溶液 1.2 mL を 60 秒間かけて滴下し、銀粒子を析出させ、銀粒子含有スラリーを得た。このスラリー中に、銀量に対して 1 質量% のオレイン酸を加え 10 分間攪拌した。このスラリーを濾過し、濾物を、水洗、メタノール洗浄を行い、60、24 時間真空雰囲気乾燥して、一次粒子の平均粒子径：20 nm、二次粒子の平均粒子径：2.6 μm、最大熱膨張係数：+7.4 ppm/、タップ密度：5.0 g/cm³、比表面積：1.0 m²/g の銀粒子を得た。

30

【 0 0 5 3 】

合成例 1 ~ 3 で得られた銀粒子について下記の方法で評価した。

[一次粒子の平均粒子径]

40

一次粒子の平均粒子径の測定には、上記各合成例で得られた銀アンミン錯体水溶液 10.2 mL に 20 質量% のヒドラジーン水和物水溶液 2.8 mL を 60 秒間かけて滴下して、固液分離し、得られた固形物を純水で洗浄し、60、24 時間真空雰囲気乾燥して得られた銀粒子を用いた。

上記一次粒子の平均粒子径は、以下のようにして測定した。

60 で 120 分間の硬化条件で、エポヒート CLR (ビューラー社製) に銀粒子を埋め込んだ。これに、集束イオンビーム (FIB) 装置 (JEOL 社製の JEM-9310 FIB) で、加工電圧 4.0 kV、傾斜角度 80°、加工時間 1.5 分間の条件で平面ミリングを行った。得られた球状の銀粒子の断面を、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) (JEOL 社製の JSM-6700F) で、加速電圧 1.0 kV、倍率 10,000

50

0 ~ 200, 000 倍の条件で観察することにより 200 個の銀粒子の円相当直径を測定した。測定した 200 個の銀粒子の円相当直径を、画像解析ソフト Image J (アメリカ国立衛生研究所製) を用いて画像処理し、個数平均することにより求めた。

【0054】

[二次粒子の平均粒子径]

二次粒子の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置((株)島津製作所製、商品名: SALAD-7500 nano)を用いて測定した粒度分布において積算体積が 50% となる粒径(50% 粒径 D50) から求めた。

【0055】

[熱膨張係数]

ミニ油圧プレス(Specac社製)を用いて、銀粒子に対して荷重 200 kgf を 1 分間加えて作製された直径 5 mm、厚さ 1 mm の円柱型のペレット型試料を得た。当該試料を熱機械的分析(TMA)装置(セイコーインスツルメント(株)製、商品名: TMA SS150)を使用し、常温(25)から昇温速度 20 / 分で 350 まで昇温する条件にて熱膨張を測定し、25 のペレット長さ基準とした場合の熱膨張係数を求め、焼成温度領域である 150 ~ 300 の間において最大となる熱膨張係数を最大熱膨張係数とした。

【0056】

[タップ密度]

タップ密度(TD)は、ASTM標準試験方法 B 527 に基づき、タップ密度測定器(Tap-Pak Volumeter、Thermo Scientific社製)にて、振動させた容器内の銀粒子の単位体積当たりの質量(単位: g/cm³)として測定した。

【0057】

[比表面積]

比表面積は、60 で 10 分間脱気した後、比表面積測定装置(モノゾーブ、カンタクローム(Quanta Chrome)社製)を用いて、窒素吸着による BET 1 点法により測定した。

【0058】

[実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 5]

表 1 の配合に従って各成分を混合し、3 本ロールミルで混練し、熱硬化性樹脂組成物を得た。得られた熱硬化性樹脂組成物を後述の方法で評価した。その結果を表 1 に示す。なお、表 1 中、空欄は配合なしを表す。

実施例及び比較例で用いた表 1 に記載の各材料は、下記のとおりである。

【0059】

[(A) 銀粒子]

・(A1): 合成例 1 で得られた銀粒子(一次粒子の平均粒子径: 20 nm、二次粒子の平均粒子径: 1.1 μm、最大熱膨張係数: +5.5 ppm/、タップ密度: 5.4 g/cm³、比表面積: 1.2 m²/g)

・(A2): 合成例 2 で得られた銀粒子(一次粒子の平均粒子径: 20 nm、二次粒子の平均粒子径: 1.5 μm、最大熱膨張係数: +7.0 ppm/、タップ密度: 5.2 g/cm³、比表面積: 1.1 m²/g)

・(A3): 合成例 3 で得られた銀粒子(一次粒子の平均粒子径: 20 nm、二次粒子の平均粒子径: 2.6 μm、最大熱膨張係数: +7.4 ppm/、タップ密度: 5.0 g/cm³、比表面積: 1.0 m²/g)

【0060】

[(A) 成分以外の銀粒子]

・TC-505C((株)徳力本店製、商品名、平均粒子径: 1.93 μm、最大熱膨張係数: -0.1 ppm/、タップ密度: 6.25 g/cm³、比表面積: 0.65 m²/g)

10

20

30

40

50

- ・ Ag - HWQ 1.5 μm (福田金属箔粉工業(株)製、商品名、平均粒子径: 1.8 μm 、最大熱膨張係数: -0.6 ppm/、タップ密度: 3.23 g/cm^3 、比表面積: 0.5 m^2/g)
- ・ AgC - 221PA (福田金属箔粉工業(株)製、商品名、平均粒子径: 7.5 μm 、最大熱膨張係数: -0.1 ppm/、タップ密度: 5.7 g/cm^3 、比表面積: 0.3 m^2/g)
- ・ DOWA Ag nano powder - 1 (DOWAエレクトロニクス(株)製、商品名、平均粒子径: 20 nm、最大熱膨張係数: -0.1 ppm/)
- ・ DOWA Ag nano powder - 2 (DOWAエレクトロニクス(株)製、商品名、平均粒子径: 60 nm、最大熱膨張係数: -0.1 ppm/)

10

【0061】

〔(B) 熱硬化性樹脂〕

- ・ エポキシ樹脂: (三菱化学(株)製、商品名、YL983U)
- ・ アクリル樹脂 (KJケミカルズ(株)製、商品名、HEAA (登録商標))
- ・ ビスフェノールF (本州化学工業(株)製、商品名、ビスフェノールF)

【0062】

〔(C) 希釈剤〕

- ・ ブチルカルビトール (東京化成工業(株)製)

【0063】

〔その他の成分〕

- ・ イミダゾール (四国化成工業(株)製、商品名、キュアゾール 2P4MHZ - PW)
- ・ ジクミルパーオキサイド (日本油脂(株)製、商品名、パークミル (登録商標) D)

20

【0064】

評価方法

[熱伝導率]

測定器: LFA - 502 (京都電子工業(株)製)

測定方法: レーザーフラッシュ法

JIS R 1611 - 1997に従い、上記測定器を用いて、レーザーフラッシュ法により熱硬化性樹脂組成物の硬化物の熱伝導率を測定した。

【0065】

30

[体積抵抗率]

熱硬化性樹脂組成物を、ガラス基板(厚み1mm)にスクリーン印刷法により厚みが30 μm となるように塗布し、190、60分間で硬化させた。得られた配線を製品名「MCP - T600」(三菱化学(株)製)を用い4端子法にて体積抵抗率を測定した。

【0066】

[粘度]

E型粘度計(東機産業(株)製、製品名: VISCOMETER - TV22、適用コーンプレート型ロータ: 3° x R17.65)を用いて、温度25、回転数0.5 rpmでの値を測定した。

【0067】

40

[チクソ指数]

E型粘度計(東機産業(株)製、製品名: VISCOMETER - TV22、適用コーンプレート型ロータ: 3° x R17.65)を用い、温度25において、回転数0.5 rpm及び2.5 rpmにおける粘度をそれぞれ測定し、粘度比(0.5 rpmで測定した粘度/2.5 rpmで測定した粘度)で表した。

【0068】

[ポットライフ]

25の恒温槽内に熱硬化性樹脂組成物を放置した時の粘度が初期粘度の1.5倍以上増粘するまでの日数を測定した。

【0069】

50

[熱抵抗]

5 mm × 5 mmの接合面に金蒸着層を設けた熱抵抗用TEGチップを、熱硬化性樹脂組成物を用いて、表面にAgめっきされた銅基板にマウントし、190℃、60分間で硬化させて半導体パッケージを作製した。メンター・グラフィックス・ジャパン(株)製の熱抵抗測定装置「T3Ster」を用いて、前記半導体パッケージの接合部の熱抵抗を室温(25℃)にて測定した。

【0070】

[反り]

8 mm × 8 mmの接合面に金蒸着層を設けた裏面金シリコンチップを、熱硬化性樹脂組成物を用いて、表面にAgめっきされた銅基板にマウントし、190℃、60分間で硬化させて半導体パッケージを作製した。半導体パッケージのパッケージ反りは、測定装置として、シャドウモアレ測定装置(ThermoireAXP: Akrometrix製)を用いて、電子情報技術産業協会規格のJEITA ED-7306に準じて室温(25℃)にて測定した。具体的には、測定領域の基板面の全データの最小二乗法によって算出した仮想平面を基準面とし、その基準面から垂直方向の最大値をAとし、最小値をBとした時の、 $|A| + |B|$ の値(Coplanarity)をパッケージ反り値とした。

【0071】

[冷熱サイクル試験]

8 mm × 8 mmの接合面に金蒸着層を設けた裏面金シリコンチップを、熱硬化性樹脂組成物を用いて、表面にAgめっきされた銅フレームにマウントし、190℃、60分間の加熱硬化(OV硬化)を行った。これに冷熱サイクル処理(-55℃から150℃まで昇温し、次いで、-55℃に冷却する操作を1サイクルとし、これを2000サイクル)を行い、処理後チップの剥離有無を超音波顕微鏡(FineSAT II、(株)日立パワーソリューションズ製)で観察し、下記の基準によって評価した。

(判定基準)

A: 剥離なし

C: 剥離あり

【0072】

10

20

30

40

50

に対して、銀粒子とチップまたは基材との焼結が進行しづらいため、チップまたは基材との接合部の熱抵抗が大きい。また、銀粒子の比表面積が小さく、接合界面では樹脂接着により冷熱サイクル試験における接着性は良好である。

凝集体ではない銀粒子を含む熱硬化性樹脂組成物を用いた比較例 2 及び 3 は、いずれも該樹脂組成物の硬化物の反りは小さい。ところが、比較例 2 及び 3 は焼結性が悪く、熱伝導率が低く、体積抵抗及び熱抵抗が高い。

銀ナノ粒子を含む熱硬化性樹脂組成物を用いた比較例 4 及び 5 は、上記実施例の凝集粒子と比較して、該樹脂組成物中に含まれる保護分子の量が多く、焼結後の保護分子の揮発により、該樹脂組成物の硬化物の体積収縮が大きくなるため反りが大きい。また、上記樹脂組成物中の保護分子の比率が多いため銀の絶対量が少なく、焼結性が良好にも拘らず熱伝導率が上記凝集粒子と比較して低い。また、ナノ粒子のため比表面積が大きく、上記樹脂組成物の粘度が高くなり、作業性（ディスペンシ性）に劣る。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2012-230866(JP,A)
特開2014-080558(JP,A)
特開2011-238596(JP,A)
特開2012-253088(JP,A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 3/40
C08K 7/00 - 7/28
H01L 21/00 - 21/98