(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116547357 A
(43)申请公布日 2023.08.04

(21)申请号 202180079421.6
(22)申请日 2021.11.22
(30)优先权数据
2020-195062 2020.11.25 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.05.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/042727 2021.11.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/113923 JA 2022.06.02
(71)申请人 住友电木株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 渡部直辉 高本真
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 池兵
(51)Int.Cl.
C09J 4/02(2006.01)

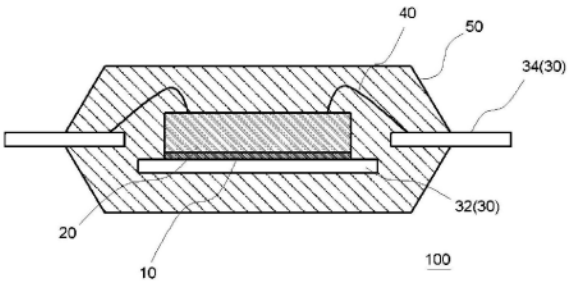
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

含银膏和接合体

(57)摘要

本发明的含银膏用于将硅片的硅表面与金属表面粘接,其含有含银颗粒、2官能以上的树脂和溶剂,相对于除了有机溶剂(C)以外的该含银膏100质量%,含银颗粒(A)的含量为88质量%以上98质量%以下。



CN 116547357 A

1.一种含银膏,其用于将硅片的硅表面与金属表面粘接,其特征在于,含有:

(A)含银颗粒;

(B)2官能以上的树脂;和

(C)有机溶剂,

相对于除了有机溶剂(C)以外的该含银膏100质量%,含银颗粒(A)的含量为88质量%以上98质量%以下。

2.根据权利要求1所述的含银膏,其特征在于:

含银颗粒(A)包含选自银颗粒和银包覆树脂颗粒中的至少一种。

3.根据权利要求1或2所述的含银膏,其特征在于:

含银颗粒(A)包含银包覆树脂颗粒,

所述银包覆树脂颗粒的体积分率b相对于含银颗粒(A)的体积分率a的比b/a小于0.6。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的含银膏,其特征在于:

含银颗粒(A)包含银包覆树脂颗粒,

所述银包覆树脂颗粒的重量分率d相对于含银颗粒(A)的重量分率c的比d/c小于0.25。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的含银膏,其特征在于:

2官能以上的树脂(B)包含2官能以上的环氧树脂。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的含银膏,其特征在于:

还含有固化剂(D)。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的含银膏,其特征在于:

还含有含(甲基)丙烯酸基的化合物(E)。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的含银膏,其特征在于:

还含有硅烷偶联剂(F)。

9.一种高导热性材料,其特征在于:

通过将权利要求1至8中任一项所述的含银膏烧结而得到。

10.一种接合体,其为利用权利要求1至8中任一项所述的含银膏的固化物将硅片的硅表面与金属表面粘接而形成的接合体,其特征在于:

动态粘弹性(DMA)测量中的所述固化物的储能模量为1,000～20,000MPa。

11.一种半导体装置,其特征在于,包括:

含有金属的基材;

硅片;和

粘接层,其用于将所述基材的金属表面与所述硅片的硅表面接合,

所述粘接层通过将权利要求1至8中任一项所述的含银膏烧结而形成。

含银膏和接合体

技术领域

[0001] 本发明涉及含银膏和接合体。

背景技术

[0002] 已知有为了提高半导体装置的散热性而使用含有金属颗粒的热固性树脂组合物来制造半导体装置的技术。通过使热固性树脂组合物含有具有比树脂大的热导率的金属颗粒,能够提高其固化物的导热性。

[0003] 作为应用于半导体装置的具体例,已知有如以下的专利文献1和2那样,使用含有金属颗粒的热固型树脂组合物将半导体元件与基板(支承部件)粘接/接合的技术。

[0004] 在专利文献1中公开了含有规定结构的(甲基)丙烯酸酯化合物、自由基引发剂、银微颗粒、银粉和溶剂的半导体粘接用热固型树脂组合物、以及利用该组合物将半导体元件与基材接合而形成的半导体装置。在该文献中记载有能够提高安装后的相对于温度循环的连接可靠性(0011段)。

[0005] 在专利文献2中公开了含有酰亚胺丙烯酸酯化合物、自由基引发剂、填料和液态橡胶成分的树脂膏组合物、以及利用该组合物将半导体元件与基材接合而形成的半导体装置。在该文献中记载有通过使树脂膏组合物低应力化,能够抑制芯片破裂或芯片翘曲的产生(0003段)。

[0006] 在专利文献3中公开了由满足规定物性值的银颗粒、溶剂和添加剂构成的银膏组合物、具有经由该组合物将半导体元件与半导体元件装载用支承部件粘接的结构的半导体装置。在该文献中记载有使用二丙二醇甲醚乙酸酯、异冰片基环己醇作为溶剂的例子。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2014-74132号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2000-239616号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2014-225350号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的技术问题

[0013] 然而,在利用专利文献1～3中记载的银膏将硅片的硅表面与金属表面接合的情况下,在散热扩散性方面有改善的余地。要求从硅片的未镀敷金属的面改善散热性的技术。

[0014] 用于解决技术问题的手段

[0015] 本发明人发现,在使用含有规定量的含银颗粒、2官能以上的树脂和有机溶剂的含银膏将硅片的硅表面与金属表面接合的情况下,散热扩散性优异,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明可以如下所示。

[0017] 根据本发明,能够提供一种含银膏,其用于将硅片的硅表面与金属表面粘接,其特征在于,含有:

[0018] (A)含银颗粒；

[0019] (B)2官能以上的树脂;和

[0020] (C)有机溶剂，

[0021] 相对于除了有机溶剂(C)以外的该含银膏100质量％，含银颗粒(A)的含量为88质量％以上98质量％以下。

[0022] 根据本发明，能够提供一种高导热性材料，其通过将上述含银膏烧结而得到。

[0023] 根据本发明，能够提供一种接合体，其为利用上述含银膏的固化物将硅片的硅表面与金属表面粘接而形成的接合体，其特征在于：

[0024] 动态粘弹性(DMA)测量中的上述固化物的储能模量为1,000～20,000MPa。

[0025] 根据本发明，能够提供一种半导体装置，其包括：

[0026] 含有金属的基材；

[0027] 硅片;和

[0028] 粘接层，其用于将上述基材的金属表面与上述硅片的硅表面接合，

[0029] 上述粘接层通过将上述含银膏烧结而形成。

[0030] 发明效果

[0031] 本发明的含银膏在将硅片的硅表面与金属表面粘接的情况下，能够改善散热扩散性。

附图说明

[0032] 图1是示意性地表示半导体装置的一个例子的截面图。

[0033] 图2是示意性地表示半导体装置的一个例子的截面图。

[0034] 图3是表示实施例中的两个硅片之间的热导率的测量方法的图。

具体实施方式

[0035] 以下，使用附图对本发明的实施方式进行说明。另外，在所有附图中，对于相同的构成要素标注相同的附图标记，并适当地省略说明。另外，只要没有特别说明，“～”表示“以上”至“以下”。

[0036] 本实施方式的含银膏(膏状树脂组合物)用于使硅片的硅表面与金属表面粘接，其含有(A)含银颗粒、(B)2官能以上的树脂和(C)有机溶剂。

[0037] 相对于除了有机溶剂(C)以外的该含银膏100质量％，含银颗粒(A)的含量为88质量％以上98质量％以下，优选为88质量％以上96质量％以下，更优选为88质量％以上93质量％以下，进一步优选为89质量％以上93质量％以下，尤其优选为91质量％以上93质量％以下。

[0038] 根据本实施方式的含银膏，即使在将硅片的硅表面与金属表面粘接的情况下，也能够改善散热扩散性。

[0039] 在本实施方式中，硅片在一个面上具备具有晶体管、电阻(electrical resistance)、电容器等功能的元件。本实施方式的含银膏能够将该硅片的另一个面的硅表面与引线框、各种基板上的金属层、散热器(heat spreader)或散热片(heat sink)等基材的金属表面粘接，能够改善它们之间的散热扩散性。

[0040] [含银颗粒(A)]

[0041] 含银颗粒(A)能够通过适当的热处理而产生烧结(sintering),形成颗粒连结结构(烧结结构)。

[0042] 特别是,通过在含银膏中含有含银颗粒,尤其是含有粒径比较小且比表面积比较大的银颗粒,即使在比较低的温度(180℃左右)进行热处理也容易形成烧结结构。关于优选的粒径,将在后面进行说明。

[0043] 含银颗粒(A)的形状没有特别限定。优选的形状为球状,但是也可以为非球状的形状,例如椭圆体状、扁平状、板状、片(flake)状、针状、鳞片状、凝聚状和多面体形状等。含银颗粒(A)可以含有至少1种这些形状的含银颗粒。

[0044] 在本实施方式中,优选含有选自球状、鳞片状、凝聚状和多面体形状的含银颗粒中的两种以上,更优选含有球状的含银颗粒(A1)与选自鳞片状、凝聚状和多面体形状中的1种以上的含银颗粒(A2)。由此,含银颗粒彼此的接触率进一步提高,因此在该含银膏烧结后容易形成网络,导热性和导电性进一步提高。

[0045] 通过含银颗粒(A)含有含银颗粒(A2),能够进一步抑制由含银膏得到的成形物的树脂破裂,进一步抑制线膨胀系数。

[0046] 另外,在本实施方式中,“球状”并不限于完美的真球,还包括表面上具有些许凹凸的形状等。

[0047] 含银颗粒(A)的表面可以是利用羧酸、碳原子数4～30的饱和脂肪酸、或一价的碳原子数4～30的不饱和脂肪酸、长链烷基腈等进行了处理。

[0048] 含银颗粒(A)可以为(i)实质上仅由银构成的银颗粒(银粉),也可以为(ii)由银和银以外的成分构成的颗粒。另外,作为含金属的颗粒,也可以同时使用(i)和(ii)。

[0049] 在本实施方式中,尤其优选含银颗粒(A)包含利用银涂敷树脂颗粒的表面而得到的银包覆树脂颗粒。由此,能够制备能够得到导热性更优异且储能模量更优异的固化物的含银膏。

[0050] 本实施方式的含银颗粒(A)可以包含选自银颗粒和银包覆树脂颗粒中的至少1种。

[0051] 银包覆树脂颗粒的表面为银,内部为树脂,因此,可认为导热性良好,且与仅由银构成的颗粒相比柔软。因此,可认为通过使用银包覆树脂颗粒,容易将热导率和储能模量设计为适当的值。

[0052] 通常,为了提高导热性,可考虑增加含银颗粒的量。然而,通常,金属“坚硬”,因此,当含银颗粒的量过多时,存在烧结后的弹性模量会变得过大的情况。通过含银颗粒的一部分或全部为银包覆树脂颗粒,能够容易地设计能够得到具有所希望的热导率和储能模量的固化物的含银膏。

[0053] 在银包覆树脂颗粒中,只要银层覆盖树脂颗粒的表面的至少一部分的区域即可。当然,银也可以覆盖树脂颗粒的整个表面。

[0054] 具体而言,在银包覆树脂颗粒中,银层覆盖树脂颗粒的表面的优选50％以上,更优选75％以上,进一步优选90％以上。尤其优选,在银包覆树脂颗粒中,银层覆盖树脂颗粒的实质上整个表面。

[0055] 作为另一个观点,优选当用某个截面将银包覆树脂颗粒切断时,能够在该截面的整个周围确认到银层。

[0056] 作为又一个观点，银包覆树脂颗粒中的树脂/银的质量比率优选为90/10～10/90，更优选为80/20～20/80，进一步优选为70/30～30/70。

[0057] 作为银包覆树脂颗粒中的“树脂”，例如可举出有机硅树脂、(甲基)丙烯酸树脂、酚醛树脂、聚苯乙烯树脂、三聚氰胺树脂、聚酰胺树脂、聚四氟乙烯树脂等。当然，也可以为这些以外的树脂。另外，树脂可以是仅为1种，也可以是同时使用两种以上的树脂。

[0058] 从弹性特性和耐热性的观点出发，树脂优选为有机硅树脂或(甲基)丙烯酸树脂。

[0059] 有机硅树脂可以为由有机聚硅氧烷构成的颗粒，该有机聚硅氧烷通过使甲基氯硅烷、三甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷等有机氯硅烷聚合而得到。另外，也可以为以将有机聚硅氧烷进一步三维交联而得到的结构作为基本骨架的有机硅树脂。

[0060] (甲基)丙烯酸树脂可以为使含有(甲基)丙烯酸酯作为主要成分(50重量％以上，优选70重量％以上，更优选90重量％以上)的单体聚合而得到的树脂。作为(甲基)丙烯酸酯，例如可举出选自(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)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-丙酯、(甲基)丙烯酸氯-2-羟乙酯、单(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯中的至少一种化合物。另外，丙烯酸系树脂的单体成分也可以含有少量的其他单体。作为这样的其他单体成分，例如可举出苯乙烯系单体。关于银包覆(甲基)丙烯酸树脂，也可以参考日本特开2017-126463号公报的记载等。

[0061] 可以在有机硅树脂和(甲基)丙烯酸树脂中导入各种官能团。可导入的官能团没有特别限定。例如可举出环氧基、氨基、甲氧基、苯基、羧基、羟基、烷基、乙烯基、巯基等。

[0062] 银包覆树脂颗粒中的树脂颗粒的部分可以含有各种添加成分，例如低应力改性剂等。作为低应力改性剂，可举出丁二烯苯乙烯橡胶、丁二烯丙烯腈橡胶、聚氨酯橡胶、聚异戊二烯橡胶、丙烯酸橡胶、氟橡胶、液态有机聚硅氧烷、液态聚丁二烯等液态合成橡胶等。尤其，在树脂颗粒的部分含有有机硅树脂的情况下，通过含有低应力改性剂，能够使银包覆树脂颗粒的弹性特性为理想的弹性特性。

[0063] 银包覆树脂颗粒中的树脂颗粒的部分的形状没有特别限定。优选为球状与球状以外的异形形状例如扁平状、板状、针状等的组合。

[0064] 银包覆树脂颗粒的比重没有特别限定，下限优选为2以上，更优选为2.5以上，进一步优选为3以上。另外，比重的上限优选为10以下，更优选为9以下，进一步优选为8以下。从银包覆树脂颗粒本身的分散性、以及将银包覆树脂颗粒和其以外的含银颗粒同时使用时的均匀性等方面考虑，优选比重适当。

[0065] 在本实施方式中，优选在含银颗粒(A)含有银包覆树脂颗粒的情况下，上述银包覆树脂颗粒的体积分率b相对于含银颗粒(A)的体积分率a的比b/a优选小于0.6，更优选为0.5以下，进一步优选为0.4以下。通过适当地调整该比例，能够在抑制由热循环引起的粘接力降低的同时，进一步提高散热性。比b/a的下限值没有特别限定，为0.05以上。

[0066] 另外，在本实施方式中，优选在含银颗粒(A)含有银包覆树脂颗粒的情况下，从上述效果的观点出发，上述银包覆树脂颗粒的重量分率d相对于含银颗粒(A)的重量分率c的比d/c优选小于0.25，更优选为0.20以下，进一步优选为0.15以下。比d/c的下限值没有特别

限定,为0.01以上。

[0067] 顺便说一下,在含银颗粒(A)整体中的银包覆树脂颗粒的比例不是100质量%的情况下,银包覆树脂颗粒以外的含银颗粒例如为实质上仅由银构成的颗粒(银颗粒)。

[0068] 含银颗粒(A)的中值粒径D_{50}优选为0.001～1000μm,更优选为0.01～100μm,进一步优选为0.1～20μm。通过使D_{50}为适当的值,容易取得导热性、烧结性、对热循环的耐性等的平衡。并且,通过使D_{50}为适当的值,有时也能够实现涂敷/粘接的操作性的提高等。

[0069] 含银颗粒的粒度分布(横轴:粒径,纵轴:频率)可以为单峰性的,也可以为多峰性的。

[0070] 实质上仅由银构成的颗粒的中值粒径D_{50}优选为0.8μm以上,更优选为1.0μm以上,进一步优选为1.2μm以上。由此,能够进一步提高导热性。

[0071] 另外,实质上仅由银构成的颗粒的中值粒径D_{50}优选为7.0μm以下,更优选为5.0μm以下,进一步优选为4.0μm以下。由此,能够进一步提高易烧结性和烧结的均匀性等。

[0072] 含银颗粒(A)的中值粒径D_{50}优选为0.5μm以上,更优选为1.5μm以上,进一步优选为2.0μm以上。由此,容易使储能模量E'为适当的值。

[0073] 另外,含银颗粒(A)的中值粒径D_{50}优选为20μm以下,更优选为15μm以下,进一步优选为10μm以下。由此,容易充分提高导热性。

[0074] 含银颗粒(A)的中值粒径D_{50}例如可以通过使用Sysmex Corporation制造的流式颗粒图像分析装置FPIA(注册商标)-3000进行颗粒影像测量来求出。更具体而言,可以通过使用该装置以湿式测量体积基准的中值粒径来确定含银颗粒(A)的粒径。

[0075] 相对于除了后述的有机溶剂(C)以外的含银膏100质量%,含银颗粒(A)的含量为70质量%以上98质量%以下,优选为75质量%以上96质量%以下,更优选为80质量%以上93质量%以下。

[0076] 根据本实施方式的含银膏,即使在将硅片的硅表面与金属表面粘接的情况下,也能够改善散热扩散性。

[0077] 含银颗粒(A)中的实质上仅由银构成的颗粒,例如可以从DOWA HIGHTECH CO.,LTD.、福田金属箔粉工业株式会社(FukudaMetal Foil&Powder Co.,Ltd.)等获取。另外,银包覆树脂颗粒例如可以从三菱综合材料株式会社(Mitsubishi Materials Corporation)、积水化学工业株式会社(Sekisui Chemical Co.,Ltd.)、株式会社山王(Sanno Co.,Ltd.)等获取。

[0078] [2官能以上的树脂(B)]

[0079] 本实施方式的含银膏含有2官能以上的树脂(B)。通过本实施方式的含银膏含有2官能以上的树脂(B),能够改善含银膏的固化物与硅片的硅表面的密合性,在将硅片的硅表面与金属表面粘接的情况下,能够改善散热扩散性。

[0080] 2官能以上的树脂(B)通常含有能够通过自由基等活性化学种发挥作用而聚合/交联的基团和/或能够与后述的固化剂(D)发生反应的化学结构。2官能以上的树脂(B)例如含有环氧基、氧杂环丁基、含乙烯性碳-碳双键的基团、羟基、异氰酸酯基、马来酰亚胺结构等中的2种以上。

[0081] 作为2官能以上的树脂(B),可以优选地举出2官能以上的环氧树脂。

[0082] 作为2官能以上的环氧树脂,例如可举出:联苯型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双

酚F型环氧树脂、芪型环氧树脂、对苯二酚型环氧树脂等2官能性或结晶性环氧树脂;甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂等酚醛清漆型环氧树脂;含亚苯基骨架的苯酚芳烷基型环氧树脂、含亚联苯基骨架的苯酚芳烷基型环氧树脂、含亚苯基骨架的萘酚芳烷基型环氧树脂等苯酚芳烷基型环氧树脂;三酚甲烷型环氧树脂和烷基改性三酚甲烷型环氧树脂等3官能型环氧树脂;双环戊二烯改性酚型环氧树脂、萜烯改性酚型环氧树脂等改性酚型环氧树脂;含三嗪核的环氧树脂等含杂环的环氧树脂等,可以使用1种或将2种以上混合使用。

[0083] 作为2官能以上的环氧树脂,优选双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂等。

[0084] 另外,含有2官能以上的环氧树脂的同时,还可以含有4-叔丁基苯基缩水甘油醚、间甲苯基缩水甘油醚、对甲苯基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚等单官能的含环氧基的化合物。

[0085] 相对于除了后述的有机溶剂(C)以外的含银膏100质量%,本实施方式的含银膏中的2官能以上的树脂(B)的量优选为1质量%以上15质量%以下,更优选为2质量%以上10质量%以下。

[0086] [有机溶剂(C)]

[0087] 本实施方式的含银膏含有有机溶剂(C)。利用有机溶剂(C),例如能够实现含银膏的流动性的调整、在基材上形成粘接层时的操作性的提高等。

[0088] 作为有机溶剂(C),可举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、甲基甲氧基丁醇、α-萜品醇、β-萜品醇、己二醇、苄醇、2-苯乙醇、异棕榈醇、异硬脂醇、月桂醇、乙二醇、丙二醇、丁基三丙二醇、甘油等醇类;

[0089] 丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二丙酮醇(4-羟基-4-甲基-2-戊酮)、2-辛酮、异佛尔酮(3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮)、二异丁基酮(2,6-二甲基-4-庚酮)等酮类;

[0090] 乙酸乙酯、乙酸丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、乙酰氧基乙烷、丁酸甲酯、己酸甲酯、辛酸甲酯、癸酸甲酯、甲基溶纤剂乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、1,2-二乙酰氧基乙烷、磷酸三丁酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三戊酯等酯类;

[0091] 四氢呋喃、二丙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、丙二醇二甲醚、乙氧基乙醚、1,2-双(2-二乙氧基)乙烷、1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷等醚类;

[0092] 乙酸-2-(2-丁氧基乙氧基)乙烷等酯醚类;

[0093] 2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇等醚醇类;

[0094] 甲苯、二甲苯、正链烷烃、异链烷烃、十二烷基苯、松节油、煤油、轻油等烃类;

[0095] 乙腈或丙腈等腈类;

[0096] 乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类;

[0097] 低分子量的挥发性硅油、挥发性有机改性硅油等硅油类等。

[0098] 有机溶剂(C)可以仅使用1种有机溶剂,也可以同时使用2种以上的有机溶剂。

[0099] 有机溶剂(C)的量没有特别限定。只要基于所期望的流动性等适当调整使用量即可。作为一个例子,有机溶剂(C)可以以含银膏的非挥发性成分浓度成为50～90质量%的量使用。

[0100] [固化剂(D)]

[0101] 本实施方式的含银膏可以还含有固化剂(D)。

[0102] 作为固化剂(D),可举出具有与2官能以上的树脂(B)反应的反应性基团的固化剂。固化剂(D)例如含有与2官能以上的树脂(B)中含有的环氧基、马来酰亚胺基、羟基等官能团反应的反应性基团。

[0103] 固化剂(D)优选包含酚系固化剂和/或咪唑系固化剂。这些固化剂尤其在热固性成分含有环氧基的情况下优选。

[0104] 酚系固化剂可以为低分子化合物,也可以为高分子化合物(即,酚醛树脂)。

[0105] 作为低分子化合物的酚系固化剂,例如可举出:双酚A、双酚F(二羟基二苯甲烷)等双酚化合物(具有双酚F骨架的酚醛树脂);4,4'-双酚等具有亚联苯基骨架的化合物等。

[0106] 作为酚醛树脂,具体而言,可举出:苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、双酚酚醛清漆树脂、苯酚-联苯酚醛清漆树脂等酚醛清漆型酚醛树脂;聚乙烯基苯酚;三苯甲烷型酚醛树脂等多官能型酚醛树脂;萜烯改性酚醛树脂、双环戊二烯改性酚醛树脂等改性酚醛树脂;具有亚苯基骨架和/或亚联苯基骨架的苯酚芳烷基树脂、具有亚苯基和/或亚联苯基骨架的萘酚芳烷基树脂等酚芳烷基型酚醛树脂等。

[0107] 在使用固化剂(D)的情况下,可以仅使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0108] 在本实施方式的含银膏含有固化剂(D)的情况下,在设2官能以上的树脂(B)的量为100质量份时,固化剂(D)的量优选为20质量份以上150质量份以下,更优选为30质量份以上80质量份以下。

[0109] [含(甲基)丙烯酸基的化合物(E)]

[0110] 本实施方式的含银膏可以还含有含(甲基)丙烯酸基的化合物(E)。

[0111] 作为含(甲基)丙烯酸基的化合物(E),只要是具有2官能以上的(甲基)丙烯酸基,直链或支链的氧亚烷基(oxyalkylene group)的重复单元数为2以上的化合物,在能够发挥本发明的效果的范围内,就能够没有特别限定地使用。

[0112] 在本实施方式中,通过使用含有具有该结构的含(甲基)丙烯酸基的化合物(E)的含银膏,将该含银膏烧结而得到的材料,应力能够得到缓和,韧性也优异(断裂能量高,难以断裂)。因此,可以认为,利用本实施方式的含银膏将半导体元件与基材接合而得到的半导体装置,能够抑制接合部的剥离等,长期表现出良好的导电性,长期可靠性优异。

[0113] 从本发明的效果的观点出发,氧亚烷基的重复单元数可以为2以上,优选4以上,更优选4～30,尤其优选8～30。

[0114] 作为氧亚烷基,可举出直链或支链的碳原子数2～10的氧亚烷基,优选直链或支链的碳原子数2～8的氧亚烷基,更优选直链或支链的碳原子数2～5的氧亚烷基。

[0115] 作为含(甲基)丙烯酸基的化合物(E),可举出二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇#200二(甲基)丙烯酸酯(n:4)、聚乙二醇#400二(甲基)丙烯酸酯(n:9)、聚乙二醇#600二(甲基)丙烯酸酯(n:14)、聚乙二醇#1000二(甲基)丙烯酸酯(n:23)等。

[0116] 从本发明的效果的观点出发,相对于除了后述的有机溶剂(C)以外的含银膏100质量%,含(甲基)丙烯酸基的化合物(E)可以以优选0.1质量%以上15质量%以下,更优选0.5质量%以上10质量%以下,进一步优选1.0质量%以上8质量%以下的量含有。

[0117] 另外，也可以在不影响本发明的效果的范围内，与含(甲基)丙烯酸基的化合物(E)一起含有在一个分子中仅具有一个(甲基)丙烯酸基的单官能(甲基)丙烯酸单体。

[0118] 在本实施方式中，也优选将2官能以上的树脂(B)和含(甲基)丙烯酰基的化合物(D)同时使用。将它们同时使用时的比率(质量比)没有特别限定，例如优选2官能以上的树脂(B)/含(甲基)丙烯酰基的化合物(D)＝95/5～50/50，更优选为90/10～30/20。

[0119] [硅烷偶联剂(F)]

[0120] 本实施方式的含银膏可以还含有硅烷偶联剂(F)。由此，能够实现粘接力的进一步提高。

[0121] 作为硅烷偶联剂(F)，可举出公知的硅烷偶联剂，具体而言，可举出：乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等乙烯基硅烷；

[0122] 2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷等环氧硅烷；

[0123] 对苯乙烯基三甲氧基硅烷等苯乙烯基硅烷；

[0124] 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等甲基丙烯酰基硅烷；

[0125] 甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅基)丙酯、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等丙烯酸硅烷；

[0126] N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基硅烷；

[0127] 三聚异氰酸基硅烷；

[0128] 烷基硅烷；

[0129] 3-脲基丙基三烷氧基硅烷等脲基硅烷；

[0130] 3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷等巯基硅烷；

[0131] 3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷等异氰酸基硅烷等。

[0132] 在使用硅烷偶联剂(F)的情况下，可以仅使用1种，也可以同时使用2种以上。

[0133] 在本实施方式的含银膏含有硅烷偶联剂(F)的情况下，在设热固性成分的量(2官能以上的树脂(B)与固化剂(D)的合计量)为100质量份时，硅烷偶联剂(F)的量优选为0.1质量份以上10质量份以下，更优选为0.5质量份以上5质量份以下。

[0134] (自由基引发剂)

[0135] 本实施方式的含银膏可以含有自由基引发剂。

[0136] 利用自由基引发剂，例如有时能够抑制固化不充分，能够在比较低的温度(例如180℃)充分进行固化反应，能够进一步提高粘接力。

[0137] 作为自由基引发剂，可举出过氧化物、偶氮化合物等。

[0138] 作为过氧化物，例如可举出二酰基过氧化物、二烷基过氧化物、过氧化缩酮等有机过氧化物，更具体而言，可举出甲乙酮过氧化物、环己酮过氧化物等酮过氧化物；1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷、2,2-二(4,4-二(叔丁基过氧化)环己基)丙烷等过氧化缩酮；

[0139] 对薄荷烷氢过氧化物、二异丙基苯氢过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、异丙苯氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物等氢过氧化物；

[0140] 二(2-叔丁基过氧异丙基)苯、二异丙苯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、叔丁基异丙苯基过氧化物、二-叔己基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷-3、二-叔丁基过氧化物等二烷基过氧化物；

[0141] 二苯甲酰基过氧化物、二(4-甲基苯甲酰基)过氧化物等二酰基过氧化物；

[0142] 二正丙基过氧二碳酸酯、二异丙基过氧二碳酸酯等过氧二碳酸酯；

[0143] 2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧)己烷、叔己基过氧苯甲酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯等过氧化酯等。

[0144] 作为偶氮化合物，可举出2,2’-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2’-偶氮二(2-环丙基丙腈)、2,2’-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)等。

[0145] 在使用自由基引发剂的情况下，可以仅使用1种，也可以同时使用2种以上。

[0146] 在本实施方式的含银膏含有自由基引发剂的情况下，在设热固性成分的量(2官能以上的树脂(B)与固化剂(D)的合计量)为100质量份时，自由基引发剂的量优选为1质量份以上15质量份以下，更优选为2质量份以上10质量份以下。

[0147] (固化促进剂)

[0148] 本实施方式的含银膏可以还含有固化促进剂。

[0149] 典型地，固化促进剂为能够促进2官能以上的树脂(B)与固化剂(D)的反应的物质。

[0150] 作为固化促进剂，具体而言，可举出：有机膦、四取代鳞化合物、磷酸酯甜菜碱化合物、膦化合物与醌化合物的加成物、鳞化合物与硅烷化合物的加成物等含有磷原子的化合物；双氰胺、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烯-7、苄基二甲胺等脒、叔胺；上述脒或上述叔胺的季铵盐等含有氮原子的化合物等。

[0151] 在使用固化促进剂的情况下，可以仅使用1种，也可以同时使用2种以上。

[0152] 在本实施方式的含银膏含有固化促进剂的情况下，在设2官能以上的树脂(B)的量为100质量份时，固化促进剂的量优选为0.1质量份以上10质量份以下，优选为0.5质量份以上5质量份以下。

[0153] (增塑剂)

[0154] 本实施方式的含银膏可以含有增塑剂。利用增塑剂，容易将储能模量设计得较低。并且，容易进一步抑制由热循环引起的粘接力降低。

[0155] 作为增塑剂，具体而言，可举出聚酯化合物、硅油、有机硅橡胶等有机硅化合物、聚丁二烯马来酸酐加成物等聚丁二烯化合物、丙烯腈丁二烯共聚化合物等。

[0156] 在使用增塑剂的情况下，可以仅使用1种，也可以同时使用2种以上。

[0157] 在本实施方式的含银膏含有增塑剂的情况下，在设热固性成分的量(2官能以上的树脂(B)与固化剂(D)的合计量)为100质量份时，增塑剂的量优选为5质量份以上50质量份以下，更优选为10质量份以上30质量份以下。

[0158] (组合物的性状)

[0159] 本实施方式的含银膏优选在20℃时为膏状。即，本实施方式的含银膏可以优选在20℃时像浆糊那样涂敷在基板等上。由此，能够将本实施方式的含银膏优选地用作半导体元件的粘接剂等。

[0160] 当然，根据所应用的工艺等，本实施方式的含银膏也可以为比较低粘度的清漆状等。

[0161] 〈高导热性材料〉

[0162] 通过将本实施方式的含银膏进行烧结，能够得到高导热性材料。

[0163] 通过改变高导热性材料的形状，能够应用于在汽车、电机领域中需要散热性的各种部件。

[0164] 例如，能够提供利用本实施方式的含银膏的固化物(高导热性材料)将硅片的硅表面与金属表面粘接而形成的接合体。

[0165] 上述固化物在动态粘弹性(DMA)测量中的储能模量可以为20以下，优选为15以下，更优选为10以下。通过上述固化物的储能模量在上述范围内，能够改善产品可靠性。

[0166] 〈半导体装置〉

[0167] 使用本实施方式的含银膏，能够制造半导体装置。例如，能够通过将本实施方式的含银膏用作含有金属的基材与半导体元件(硅片)的“粘接剂”，来制造半导体装置。

[0168] 本实施方式的半导体装置例如包括：含有金属的基材；硅片；和用于将上述基材的金属表面与上述硅片的硅表面接合的粘接层，该粘接层通过利用热处理将上述的含银膏烧结而得到。

[0169] 本实施方式的半导体装置，散热扩散性优异，并且产品可靠性优异。

[0170] 作为硅片，可举出IC、LSI、电力用半导体元件(功率半导体)、其他各种元件。

[0171] 作为基板，可举出引线框、BGA基板、安装基板、散热器、散热片等，能够利用粘接层将这些基材的金属表面与上述硅片的硅表面接合。

[0172] 以下，参考附图对半导体装置的一个例子进行说明。

[0173] 图1是表示半导体装置的一个例子的截面图。

[0174] 半导体装置100包括：基材30；和经由作为含银膏的热处理体的粘接层10(芯片粘接材料)被装载在基材30上的半导体元件(硅片)20。

[0175] 半导体元件20与基材30例如经由接合线(bonding wire)40等电连接。并且，半导体元件20例如由密封树脂50密封。

[0176] 粘接层10的厚度优选为5μm以上，更优选为10μm以上，进一步优选为20μm以上。由此，能够提高含银膏的应力吸收能力，提高耐热循环性。

[0177] 粘接层10的厚度例如为100μm以下，优选为50μm以下。

[0178] 在图1中，基材30例如为引线框。此时，半导体元件20经由粘接层10被装载在芯片焊盘32或基材30上。另外，半导体元件20例如经由接合线40与外引线34(基材30)电连接。作为引线框的基材30例如由42合金、Cu框架等构成。

[0179] 基材30也可以为被银、金等金属覆盖的有机基板或陶瓷基板。由此，粘接层10与基材30的粘接性提高。作为有机基板，例如可举出由环氧树脂、氰酸酯树脂、马来酰亚胺树脂等构成的有机基板。

[0180] 图2是表示与图1不同的半导体装置100的一个例子的截面图。

[0181] 在图2的半导体装置100中，基材30例如为中介层(interposer)。作为中介层的基材30中，在装载有半导体元件20的面具有由Au、Cu、Ti等形成的金属层，在其相反侧的面形成有例如多个焊球52。此时，半导体装置100经由焊球52与其他配线基板连接。

[0182] 对半导体装置的制造方法的一个例子进行说明。

[0183] 首先,在基材30的金属层上涂敷含银膏,接着,在其上以半导体元件20的硅表面相对的方式进行配置。即,将基材30、含银膏、半导体元件20依次层叠。

[0184] 涂敷含银膏的方法没有特别限定。具体而言,可举出滴涂法(dispensing)、印刷法、喷墨法等。

[0185] 接着,使含银膏热固化。热固化优选通过前固化和后固化来进行。通过热固化,将含银膏制成热处理体(固化物)。通过热固化(热处理),使含银膏中的含金属的颗粒凝聚,在粘接层10中形成多个含金属的颗粒彼此的界面消失的结构。由此,基材30与半导体元件20经由粘接层10粘接。接着,使用接合线40,将半导体元件20与基材30电连接。接着,用密封树脂50将半导体元件20密封。这样,能够制造半导体装置。

[0186] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但是这些仅为本发明的例示,可以采用上述以外的各种构成。并且,本发明不受上述的实施方式限定,能够实现本发明的目的的范围内的变形、改良等包括在本发明中。

[0187] 实施例

[0188] 以下,通过实施例对本发明更详细地进行说明,但是本发明并不限定于这些。

[0189] <含银膏的制备>

[0190] 按照表1所示的配合量,将各原料成分混合,得到清漆。

[0191] 接着,将所得到的清漆、溶剂和含银颗粒(包含银包覆树脂颗粒)按照表1所示的配合量配合,在常温时用三辊磨机进行混炼。由此,制作出含银膏。

[0192] 以下,示出表1的原料成分的信息。

[0193] (2官能以上的树脂)

[0194] ·环氧树脂1:双酚F型液态环氧树脂(日本化药株式会社(Nippon Kayaku Co.,Ltd.)制造,RE-303S)

[0195] (固化剂)

[0196] ·酚醛固化剂1:具有双酚F骨架的酚醛树脂(在室温25℃时为固态,DIC Corporation制造,DIC-BPF)

[0197] (含(甲基)丙烯酸基的化合物)

[0198] ·丙烯酸单体1:乙二醇二甲基丙烯酸酯(共荣社化学株式会社(Kyoeisha Chemical Co.,Ltd.)制造,LIGHT ESTER EG)

[0199] (固化促进剂)

[0200] ·咪唑固化剂1:2-苯基-1H-咪唑-4,5-二甲醇(四国化成工业株式会社(Shikoku Chemicals Corporation)制造,2PHZ-PW)

[0201] (聚合引发剂)

[0202] ·自由基聚合引发剂1:过氧化二枯基(Kayaku Akzo Corporation制造,Perkadox BC)

[0203] (含银颗粒)

[0204] ·含银颗粒1:HKD-13A,D_{50}:6μm,福田金属箔粉工业株式会社制造

[0205] ·含银颗粒2:Ag-DSB-114,D_{50}:0.7μm,DOWA HIGHTECHCO.,LTD.制造

[0206] ·含银颗粒3:镀银硅树脂颗粒(三菱综合材料株式会社制造,耐热/表面处理10μm

产品,球形状,D_{50}:10μm,比重:2.3,银的重量比率50wt%,树脂的重量比率50wt%)

[0207] (有机溶剂)

[0208] •有机溶剂1:丁基丙三醇(BFTG)

[0209] <热导率λ的测量>

[0210] 将所得到的含银膏涂敷在特氟隆板上,在氮气气氛下,花费60分钟从30℃升温至200℃,接着在200℃进行120分钟热处理。由此,得到厚度1mm的含银膏的热处理体("特氟隆"为关于氟树脂的注册商标)。

[0211] 接着,利用激光闪光法,对热处理体的厚度方向上的热扩散系数α进行测量。测量温度为25℃。

[0212] 并且,利用差示扫描量热(Differential scanning calorimetry:DSC)测量,对比热Cp进行测量。

[0213] 进而,根据JIS K 6911对密度ρ进行测量。

[0214] 使用这些值,基于以下的式子,计算出热导率λ。

[0215] 热导率λ[W/(m•K)]=α[m^2/sec]×Cp[J/kg•K]×ρ[g/cm^3]

[0216] <两个硅片之间的热导率的测量>

[0217] 如图3所示,测量两个硅片之间的热导率。

[0218] 首先,在一个硅片表面上涂敷所得到的含银膏,用另一个硅片按压被涂敷的含银膏。接着,在氮气气氛下,花费60分钟从30℃升温至200℃,接着以200℃进行120分钟热处理。由此,在两个硅片之间,得到厚度20μm的含有含银膏的热处理体的试验样品。

[0219] 接着,利用激光闪光法,对热处理体的厚度方向上的热扩散系数α进行测量。测量温度为25℃。

[0220] (储能模量)

[0221] 使用膏状聚合性组合物的热处理体,切成约0.1mm×约10mm×约4mm,得到评价用长条状样品。使用该样品,利用DMA(动态粘弹性测量,拉伸模式)在升温速度5℃/min、频率1Hz的条件下测量25℃时的储能模量(E')。

[0222]

[表1]

			比较例1	实施例1	实施例2	比较例2	实施例3	实施例4
清漆	2官能以上的树脂（B）	环氧树脂1	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	固化剂	酚醛固化剂1	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	含（甲基）丙烯酸基的化合物	丙烯酸单体1	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	固化促进剂	固化促进剂1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	聚合引发剂	自由基聚合引发剂1	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
含银膏	清漆	–	13.0	11.0	9.0	14.0	11.9	7.0
	含银颗粒（A）	含银颗粒1	64.0	66.0	78.0	–	–	–
		含银颗粒2	–	–	–	86.0	87.1	90.0
		含银颗粒3（银包覆树脂颗粒）	21.0	21.0	11.0	–	–	–
	有机溶剂（C）	有机溶剂1	2.0	2.0	2.0	–	1.0	3.0
含银颗粒（A）的体积分率a（*1）		vol.%	60	65	64	43	48	62
银包覆树脂颗粒的体积分率b（*1）		vol.%	36	38	25	0	0	0
银包覆树脂颗粒的体积分率b/含银颗粒（A）的体积分率a		–	0.60	0.58	0.33	0	0	0
含银颗粒（A）的重量分率c（*2）		wt%	87	89	91	86	88	93
银包覆树脂颗粒的重量分率d（*2）		wt%	21	21	11	0	0	0
银包覆树脂颗粒的重量分率d/含银颗粒（A）的重量分率c		–	0.25	0.24	0.12	0	0	0
热导率		W/mK	20	40	50	10	22	55
芯片-芯片热导率（裸Si-裸Si）		mm^2/s	2.7	7.8	11.0	5.2	7.0	10.6
弹性模量@RT		MPa	6000	8000	12000	14000	16000	18000

（*1）：相对于除了有机溶剂（C）以外的含银膏100体积%的量
（*2）：相对于除了有机溶剂（C）以外的含银膏100质量%的量

[0223] 如表1所示可知，实施例中记载的含银膏含有含银颗粒、2官能以上的树脂和有机溶剂，并且相对于除了该有机溶剂以外的该含银膏100质量%，含银颗粒(A)的含量在88质

量％以上98质量％以下的范围内，因此，导热性优异，而且两个硅片之间的热导率也优异，因此在将硅片的硅表面与金属表面粘接的情况下，能够改善散热扩散性。

[0224] 本申请以2020年11月25日申请的日本申请特愿2020-195062号为基础要求优先权，并将其公开的全部内容援用于此。

[0225] 附图标记说明

[0226] 100半导体装置，10粘接层，20半导体元件，30基材，32芯片焊盘，34外引线，40接合线，50密封树脂，52焊球。

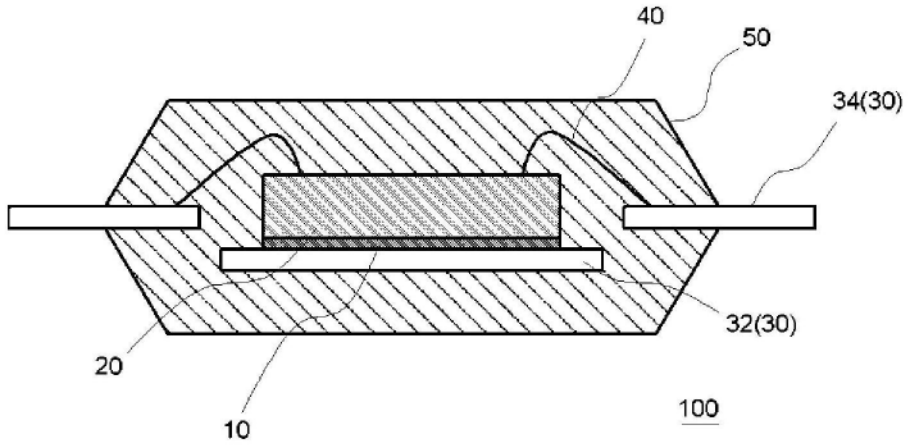


图1

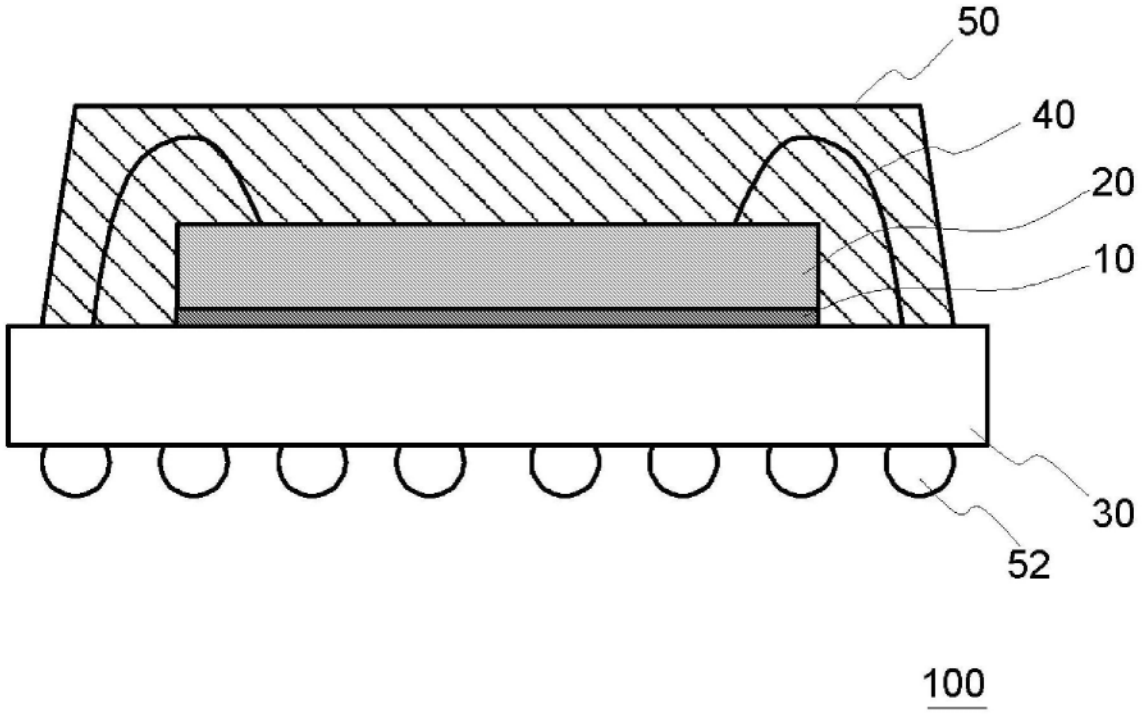


图2

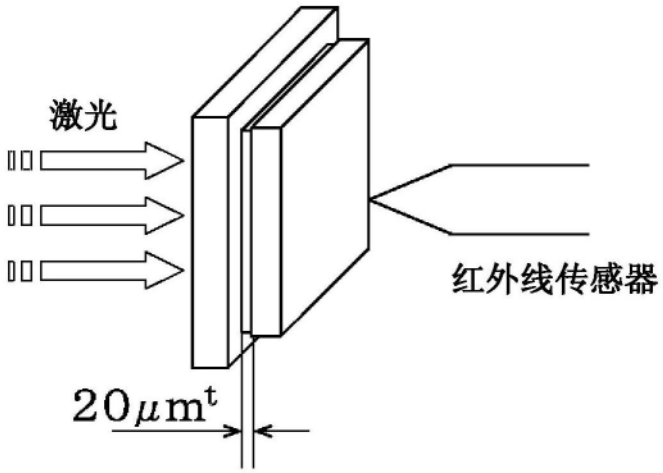


图3