



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101809107 A

(43) 申请公布日 2010.08.18

(21) 申请号 200880109746.9
 (22) 申请日 2008.10.02
 (30) 优先权数据
 2007-259739 2007.10.03 JP
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2010.03.31
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/JP2008/067911 2008.10.02
 (87) PCT申请的公布数据
 W02009/044801 JA 2009.04.09
 (71) 申请人 日立化成工业株式会社
 地址 日本东京都
 (72) 发明人 今野馨 林宏树 川守崇司
 (74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
 公司 11021
 代理人 朱丹

(51) Int. Cl.
C09J 201/00 (2006.01)
B23K 35/363 (2006.01)
C09J 9/02 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01)
H01L 21/60 (2006.01)
H05K 3/32 (2006.01)

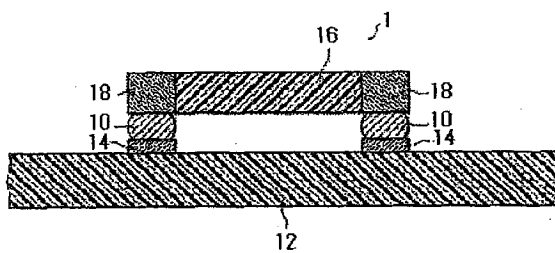
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 2 页

(54) 发明名称

粘接剂组合物、使用其的搭载有电子部件的基板和半导体装置

(57) 摘要

本发明提供一种粘接剂组合物，其既维持保存稳定性，又以固化物在该部件之间良好地浸润而摊开的状态形成金属键，且粘接性、导电性和耐TCT性或者耐高温放置性等安装可靠性优良。另外，本发明的目的还在于提供具有良好的可靠性的搭载有电子部件的基板或者半导体装置。本发明的特征在于，其是含有导电粒子(A)和粘合剂成分(B)的粘接剂组合物，上述导电粒子(A)含有熔点回流焊温度以上且不含铅的金属(a1)以及熔点小于回流焊温度且不含铅的金属(a2)，上述粘合剂成分(B)含有热固化性树脂组合物(b1)和脂肪族二羟基羧酸(b2)。



CN 101809107 A

1. 一种粘接剂组合物,其特征在于,
 其是含有导电粒子 A 和粘合剂成分 B 的粘接剂组合物,
 所述导电粒子 A 含有熔点在回流焊温度以上且不含铅的金属 a1 以及熔点小于回流焊温度且不含铅的金属 a2,

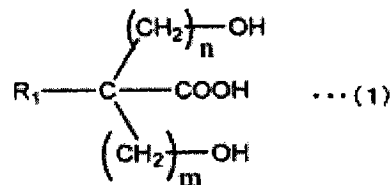
所述粘合剂成分 B 含有热固化性树脂组合物 b1 和脂肪族二羟基羧酸 b2。

2. 根据权利要求 1 所述的粘接剂组合物,其中,所述回流焊温度为 SnAgCu 膏状焊料的安装温度。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的粘接剂组合物,其中,所述回流焊温度为 260℃。

4. 根据权利要求 1~3 中的任一项所述的粘接剂组合物,其中,所述脂肪族二羟基羧酸 b2 为二羟基链烷酸。

5. 根据权利要求 1~4 中的任一项所述的粘接剂组合物,其中,所述脂肪族二羟基羧酸 b2 为下述通式 1 所示的脂肪族二羟基羧酸,



式中, R₁ 是可以具有取代基的烷基, n 和 m 为 0~5 的整数。

6. 根据权利要求 1~5 中的任一项所述的粘接剂组合物,其中,相对于熔点小于回流焊温度且不含铅的金属 a2100 重量份,脂肪族二羟基羧酸 b2 的含量为 0.1 重量份~20 重量份。

7. 一种搭载有电子部件的基板,其具有通过权利要求 1~6 中的任一项所述的粘接剂组合物将基板和电子部件粘接而成的结构。

8. 一种半导体装置,其具有通过权利要求 1~6 中的任一项所述的粘接剂组合物将半导体元件和半导体元件搭载用支持部件粘接而成的结构。

粘接剂组合物、使用其的搭载有电子部件的基板和半导体装置

技术领域

[0001] 本发明涉及作为电子部件、电路配线材料、电极材料、导电性接合材料、导电性粘接剂、或小片接合材而使用的粘接剂组合物，及使用其的搭载有电子部件的基板和半导体装置。

背景技术

[0002] 为了向电路基板等安装电子部件，使用含铅的焊料的接合法广为所知。但是近年来，由于对环境问题的认识逐渐提高，用来替代焊料的不含铅的无铅焊料、粘接剂组合物逐渐受到关注。

[0003] 然而，对于作为无铅焊料而主要被使用的 SnAgCu 焊料而言，连接温度高达 260℃，对于热感受性高的一部分电子部件来说，存在无法使用的问题。另外，作为更低温的无铅焊料，有熔点为 138℃ 的 Sn-Bi 焊料，但是对于在高温环境下使用的用途来说，因高温放置而焊料的组成会变化，存在发生脆弱化的问题。

[0004] 为了克服这些问题，提出了在热固化性树脂中分散有银粉等填充剂的糊状热固化型导电性粘接剂（参照日本特开 2002-161259 号公报）。在热固化型导电性粘接剂中，通过将热固化性树脂作为粘合剂（binder）成分，可以抑制高温下的强度下降。然而，由于体现导电性的机构是基于金属粒子彼此的接触的机构，因此为了确保良好的导电性，需要增加导电粒子的填充量，其结果出现随着粘合剂成分的减少粘接力的下降之类的问题。

[0005] 因此，提出了一种导电性粘接剂，其通过在热固化性树脂中填充焊剂（flux）以及无铅焊料等低温可熔融的金属，从而兼顾粘接性和导电性（参照日本专利第 3730209 号公报，日本特开 2001-170797 号公报）。含有焊料的导电性粘接剂在以下方面是优异的：基于焊料的金属键来确保导电性，基于热固化性树脂的焊剂熔融性、耐热性来削减焊剂洗涤工序以及确保粘接力。然而，卤素性的焊剂存在环境负担或者诱发迁移（migration）等问题，且为了形成金属键，不具有羟基的二官能羧酸的添加量显著增多，存在保存稳定性下降，或者粘接力下降等问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于，提供一种粘接剂组合物，其既维持保存稳定性，又以固化物在该部件之间良好地浸润而摊开的状态形成金属键，且粘接性、导电性和耐 TCT 性或者耐高温放置性等安装可靠性优良。另外，本发明的目的还在于提供具有良好的可靠性的搭载有电子部件的基板或者半导体装置。

[0007] 本发明涉及以下的发明：

[0008] (1) 一种粘接剂组合物，其特征在于，其是含有导电粒子 (A) 和粘合剂成分 (B) 的粘接剂组合物，上述导电粒子 (A) 含有熔点在回流焊温度 (reflow temperature) 以上且不含铅的金属 (a1) 以及熔点小于回流焊温度且不含铅的金属 (a2)，上述粘合剂成分 (B) 含有

热固化性树脂组合物 (b1) 和脂肪族二羟基羧酸 (b2)。

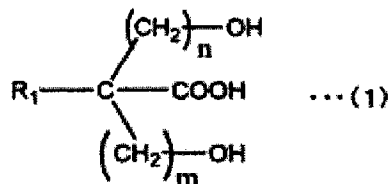
[0009] (2) 根据上述 (1) 所述的粘接剂组合物, 其中, 上述回流焊温度为 SnAgCu 膏状焊料的安装温度。

[0010] (3) 根据上述 (1) 或 (2) 所述的粘接剂组合物, 其中, 上述回流焊温度为 260°C。

[0011] (4) 根据上述 (1) ~ (3) 中的任一项所述的粘接剂组合物, 其中, 上述脂肪族二羟基羧酸 (b2) 为二羟基链烷酸。

[0012] (5) 根据上述 (1) ~ (4) 中的任一项所述的粘接剂组合物, 其中, 上述脂肪族二羟基羧酸 (b2) 为下述通式 (1) 所示的脂肪族二羟基羧酸。

[0013]



[0014] (式中, R₁ 是可以具有取代基的烷基, n 和 m 为 0 ~ 5 的整数。)

[0015] (6) 根据上述 (1) ~ (5) 中的任一项所述的粘接剂组合物, 其中, 相对于熔点小于回流焊温度且不含铅的金属 (a2) 100 重量份, 脂肪族二羟基羧酸 (b2) 的含量为 0.1 重量份 ~ 20 重量份。

[0016] (7) 一种搭载有电子部件的基板, 其具有通过上述 (1) ~ (6) 中的任一项所述的粘接剂组合物将基板和电子部件粘接的结构。

[0017] (8) 一种半导体装置, 其具有通过上述 (1) ~ (6) 中的任一项所述的粘接剂组合物将半导体元件和半导体元件搭载用支持部件粘接的结构。

[0018] 根据本发明可以提供既维持保存稳定性, 又以固化物在该部件之间良好地浸润而摊开的状态形成金属键, 并且粘接性、导电性和耐 TCT 性或者耐高温放置性等安装可靠性优良的粘接剂组合物, 还可以提供使用其的搭载有电子部件的基板以及半导体装置。

附图说明

[0019] 图 1 为表示本发明的搭载有电子部件的基板的优选的一个实施方式的模式剖面图。

[0020] 图 2 为表示本发明的搭载有电子部件的基板的另外的优选的一个实施方式的模式剖面图。

[0021] 图 3 为表示本发明的搭载有电子部件的基板的其他的优选的一个实施方式的模式剖面图。

[0022] 图 4 为表示本发明的搭载有电子部件的基板的其他的优选的一个实施方式的模式剖面图。

具体实施方式

[0023] 本发明的粘接剂组合物的特征在于, 其是含有导电粒子 (A) 和粘合剂成分 (B) 的粘接剂组合物, 上述导电粒子 (A) 含有熔点在回流焊温度 (reflow temperature) 以上且不含铅的金属 (a1) 以及熔点小于回流焊温度且不含铅的金属 (a2), 上述粘合剂成分 (B) 含有

热固化性树脂组合物 (b1) 和脂肪族二羟基羧酸 (b2)。

[0024] 以下,对本发明的粘接剂组合物中所含的各成分进行说明。

[0025] 导电粒子 (A)

[0026] 本发明中所使用的导电粒子 (A),含有熔点在回流焊温度以上且不含铅的金属 (a1) 以及熔点小于回流焊温度且不含铅的金属 (a2) 这两者。

[0027] 关于上述回流焊温度,例如为 SnAgCu 膏状焊料的安装温度,即 260℃。

[0028] 作为熔点在回流焊温度以上且不含铅的金属 (a1),可举出例如从 Pt、Au、Ag、Cu、Ni、Pd、Al 等中选择的一种金属或含有其中二种以上的金属的合金,更具体地说,可举出 Au 粉,Ag 粉,Cu 粉,镀 Ag 的 Cu 粉等。作为市售品,优选使用日立化成工业公司制的商品名为“MA05K”的商品。

[0029] 作为熔点小于回流焊温度且不含铅的金属 (a2),可举出例如从 Sn、Ag、Cu、Bi、In、Zn 等中选择的一种金属或含有其中二种以上的金属的合金,更具体地说,可举出 Sn42-Bi58 焊料(熔点 138℃)、或者 Sn96.5-Ag3-Cu0.5 焊料(熔点 217℃)等。

[0030] 粘接剂组合物中的上述导电粒子 (A) 的含有比率,优选为 5 ~ 95 重量%,从操作性或者导电性的方面考虑,更优选为 10 ~ 90 重量%,从安装可靠性的方面考虑,进一步更优选为 15 ~ 85 重量%。上述导电粒子 (A) 的含有比率小于 5 重量%时,存在导电性下降的趋势,另一方面,若超过 95 重量%,则粘接剂组合物的粘度增高,有可能不能确保操作性,或者存在由于粘合剂成分 (B) 少而导致安装可靠性下降的趋势。

[0031] 熔点在回流焊温度以上且不含铅的金属 (a1) 与熔点小于回流焊温度且不含铅的金属 (a2) 的配合比率 (a1) : (a2) 优选为 90 ~ 1 重量% : 10 ~ 99 重量%,从导电性的方面考虑,更优选为 70 ~ 5 重量% : 30 ~ 95 重量%,从安装可靠性的方面考虑,进一步更优选为 60 ~ 10 重量% : 40 ~ 90 重量%。若上述熔点小于回流焊温度且不含铅的金属 (a2) 的配合比率小于 10 重量%或大于 99 重量%时,安装可靠性有下降的趋势。

[0032] 作为在粘接剂组合物中含有的上述导电粒子 (A) 的形态,例如为上述金属 (a1) 的情况下,可举出仅由金属 (a1) 构成的粒子、混合有仅由金属 (a1) 构成的粒子和填充材料的混合粒子、在填充材料表面被覆金属 (a1) 的被覆粒子。金属 (a2) 的情况下也与 (a1) 的情况相同。对于这种情况,金属 (a1) 与金属 (a2) 的组合方式是任意的。

[0033] 仅由上述金属 (a1) 或 (a2) 构成的粒子的平均粒径没有特别的限制,但是优选为 0.1 ~ 100 μm,从印刷性或者操作性的方面考虑更优选为 1.0 ~ 50 μm,从保存稳定性或者安装可靠性的方面考虑进一步更优选 5.0 ~ 30 μm。上述平均粒径小于 0.1 μm 时,存在粘接剂组合物的粘度增高而不能确保操作性的可能,或者,为了确保金属的熔融性而需要大量的脂肪族二羟基羧酸 (b2),保存稳定性、粘接力有下降的趋势。另外,若上述平均粒径大于 100 μm,则印刷性或者连接可靠性有下降的趋势。上述平均粒径是指 50 体积%的粒径,可以使用 Mastersizer • 激光散射型粒度分布测定装置 (Malvern 公司制) 进行测定而求得。

[0034] 作为与上述金属混合的填充材料或被上述金属所被覆的填充材料,可举出丙烯酸橡胶、聚苯乙烯等聚合物粒子;金刚石、氮化硼、氮化铝、氧化铝等的无机粒子;等。

[0035] 粘合剂成分 (B)

[0036] 本发明中所使用的粘合剂成分 (B) 含有热固化性树脂组合物 (b1) 和脂肪族二羟

基羧酸 (b2) 这两者。

[0037] 在本发明中,导电粒子 (A) 与粘合剂成分 (B) 的配合比率,就按照重量比计且相对于粘接剂组合物的固体成分而言,导电粒子 (A) : 粘合剂成分 (B) 优选为 50 : 50 ~ 95 : 5。进而,从粘接性、导电性、操作性的方面考虑,更优选导电粒子 (A) : 粘合剂成分 (B) 为 70 : 30 ~ 90 : 10。在上述配合比率中,若粘合剂成分 (B) 的比率大于 50 重量%,则由于导电粒子 (A) 的量不足而存在导电性变差的趋势,另外,若粘合剂成分 (B) 的比率小于 5 重量%,则存在粘接剂组合物的粘度增高而不能确保操作性的趋势,或者,粘接力有下降的趋势。

[0038] 此外,在本发明中,所谓粘合剂成分 (B) 是指热固化性树脂组合物 (b1) 和脂肪族二羟基羧酸 (b2) 的混合物。

[0039] 作为热固化性树脂组合物 (b1),含有热固化性的有机高分子化合物或其前体,根据需要,还可以含有一种以上的以下成分,即,反应性稀释剂、固化剂、用于提高固化性的固化促进剂、可聚合的具有乙烯性碳-碳双键的化合物、自由基引发剂、用于缓和应力的可挠剂、用于提高操作性的稀释剂、粘接力提高剂、浸润性提高剂、消泡剂和用于低粘度化的反应性稀释剂。此外,热固化性树脂组合物 (b1) 也可以含有在此列举的成分以外的成分。

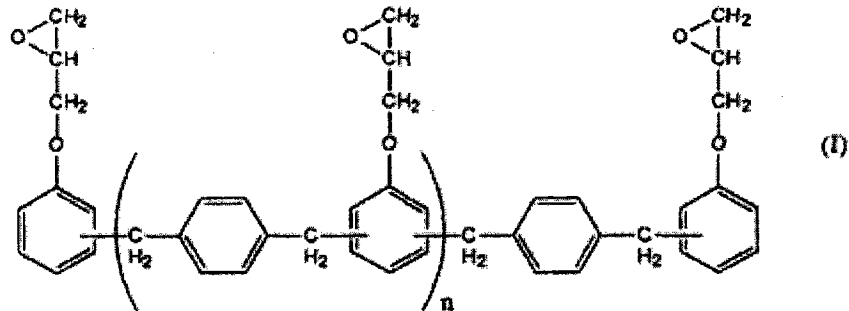
[0040] 作为上述热固化性的有机高分子化合物或其前体,没有特别的限制,例如可举出环氧树脂,丙烯酸树脂,马来酸酐亚胺树脂,氰酸酯树脂等热固化性的有机高分子化合物或其前体等。从耐热性、粘接性优异,且可以通过使用适宜溶剂制备成液状,因而操作性优异的观点出发,优选其中的丙烯酸树脂、马来酸酐亚胺树脂或环氧树脂。上述热固化性的有机高分子化合物或其前体可以单独使用,或二种以上组合使用。

[0041] 使用环氧树脂作为热固化性的有机高分子化合物时,优选并用反应性稀释剂、固化剂、固化促进剂。

[0042] 作为上述环氧树脂,优选 1 分子中具有 2 个以上的环氧基的化合物,例如,可举出由双酚 A、双酚 F、双酚 AD 等与表氯醇反应而衍生的环氧树脂等。作为环氧树脂的具体例,可举出 AER-X8501 (旭化成工业公司制,商品名)、R-301 (油化壳牌环氧株式会社制,商品名)、YL-980 (油化壳牌环氧株式会社制,商品名) 等双酚 A 型环氧树脂;YDF-170 (东都化成公司制,商品名) 等双酚 F 型环氧树脂;R-1710 (三井石油化学工业公司制,商品名) 等双酚 AD 型环氧树脂;N-730S (大日本油墨化学工业公司制,商品名)、Quatrex-2010 (陶氏化学公司制,商品名) 等线型酚醛环氧树脂 (phenol novolak type epoxy resins);YDCN-702S (东都化成公司制,商品名)、EOCN-100 (日本化药公司制,商品名) 等的甲酚线性酚醛环氧树脂 (cresol Novolak type epoxy resins);EPPN-501 (日本化药公司制,商品名)、TACTIX-742 (陶氏化学公司制,商品名)、VG-3010 (三井石油化学工业公司制,商品名)、1032S (油化壳牌环氧株式会社制,商品名) 等多官能环氧树脂;HP-4032 (大日本油墨化学工业公司制,商品名) 等具有萘骨架的环氧树脂;EHPE-3150,CEL-3000 (均为大赛璐化学工业公司制,商品名)、DME-100 (新日本理化公司制,商品名)、EX-216L (NAGASE 化成工业公司制,商品名) 等脂环式环氧树脂;W-100 (新日本理化公司,商品名) 等脂肪族环氧树脂;ELM-100 (住友化学工业公司制,商品名)、YH-434L (东都化成公司制,商品名)、TETRAD-X, TETRAC-C (均为三菱瓦斯化学公司,商品名) 等的胺型环氧树脂;Denacol EX-201 (NAGASE 化成工业公司制,商品名) 等间苯二酚型环氧树脂 (resorcin type epoxy resins);Denacol

EX-211 (NAGASE 化成工业公司制, 商品名) 等的新戊二醇型环氧树脂 (nepentyl glycol type epoxyresins); Denacol EX-212 (NAGASE 化成工业公司制, 商品名) 等己二醇甘醇型环氧树脂 (hexane diol glycol type epoxy resins); Denacol EX 系列 (EX-810, 811, 850, 851, 821, 830, 832, 841, 861 (均由 NAGASE 化成工业公司制, 商品名) 等乙二醇·丙二醇型环氧树脂; 下述通式 (I) 所表示的环氧树脂 E-XL-24、E-XL-3L (共三井东压化学公司制, 商品名); 等。

[0043]



[0044] (通式 (I) 中, n 表示 1 ~ 5 的整数。)

[0045] 其中, 从耐热性、反应速度的观点出发, 优选 3 官能以上的环氧树脂。进而, 从粘接力的观点出发, 更优选含有叔胺的环氧树脂。

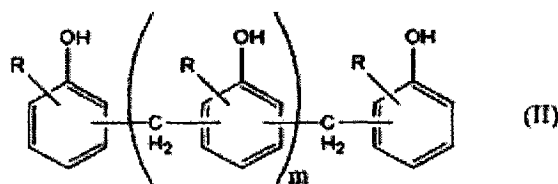
[0046] 这些环氧树脂可以单独使用, 或二种以上组合使用。

[0047] 另外, 作为反应性稀释剂, 为 1 分子中只含有 1 个环氧基的环氧化合物, 可以在不损害本发明的粘接剂组合物的特性的范围内使用, 优选相对于环氧树脂总量在 0 ~ 30 重量% 的范围使用。作为这样的环氧化合物的市售品, 可举出 PGE (日本化药公司制, 商品名)、PP-101 (东都化成公司制, 商品名)、ED-502、ED-509、ED-509S (旭电化工业公司制, 商品名)、YED-122 (油化壳牌环氧株式会社制, 商品名)、KBM-403 (信越化学工业公司制, 商品名)、TSL-8350、TSL-8355、TSL-9905 (东芝硅酮公司制, 商品名) 等。

[0048] 另外, 作为固化剂, 只要是作为环氧树脂的固化剂而通常使用的固化剂就没有特别的限制, 例如, 可举出 H-1 (明和化成公司制, 商品名), VR-9300 (三井东压化学公司制, 商品名) 等线性酚醛树脂; XL-225 (三井东压化学公司制, 商品名) 等酚醛芳烷基树脂; AL-VR-9300 (三井东压化学公司制, 商品名) 等的烯丙基化线性酚醛树脂; 双氰胺; Novacure (旭化成工业公司制, 商品名) 等含有环氧树脂与胺化合物的反应物的微囊型固化剂; 下述通式 (II) 所表示的属于对甲酚线性酚醛树脂的 MTPC (本州化学工业公司制, 商品名); 下述通式 (III) 所表示的为特殊酚醛树脂的 PP-700-300 (日本石油化学公司制, 商品名); 下述通式 (IV) 所表示的为二元酸二酰肼的 ADH、PDH、SDH (均由日本肼工业公司制, 商品名); 等。

[0049] [化 3]

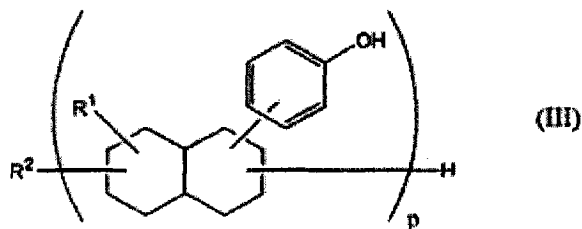
[0050]



[0051] (其中,通式(II)中,R表示烷基,m表示1~5的整数。)

[0052] [化4]

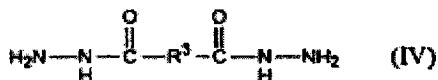
[0053]



[0054] (其中,通式(III)中,R¹表示烷基,R²表示氢或烷基,p表示2~4的整数。)

[0055] [化5]

[0056]



[0057] (通式(IV)中,R³表示间亚苯基、对亚苯基等2价的芳香族基、碳原子数1~12的直链或支链的亚烷基。)

[0058] 这些固化剂,可以1种单独使用或适宜地组合2种以上使用。

[0059] 就固化剂的使用量而言,相对于环氧树脂的环氧基1.0当量,优选固化剂中的反应活性基的总量为0.3~1.2当量,更优选0.4~1.0当量,特别优选0.5~1.0当量。上述固化剂的使用量小于0.3当量时,耐回流焊开裂性有下降的趋势,若大于1.2当量,则粘接剂组合物的粘度上升,操作性有下降的趋势。上述固化剂中的反应活性基为具有与环氧树脂反应的活性的取代基,例如,可举出酚性羟基等。

[0060] 相对于环氧树脂100重量份,固化剂的使用量优选为0.01~90重量份,更优选0.1~50重量份。上述固化剂的使用量小于0.01重量份时,固化性有下降的趋势,若超过90重量份,则粘接剂组合物的粘度增大,操作性有下降的趋势。

[0061] 另外,作为固化促进剂,例如,可举出为有机硼盐化合物的EMZ·K、TPPK(均由北兴化学工业公司制,商品名),叔胺类或其盐的DBU、U-CAT102、106、830、840、5002(均为San-Apro公司制,商品名),咪唑类的Curesol、2PZ-CN、2P4MHZ、C17Z、2PZ-OK(均为四国化成公司制,商品名)等。

[0062] 固化剂和根据需要添加的固化促进剂,可以分别单独使用,另外,也可以将多种固化剂和固化促进剂适宜组合再使用。固化促进剂的使用量优选相对于环氧树脂100重量份为20重量份以下。

[0063] 另外,作为可聚合的具有乙烯性碳-碳双键的化合物,可举出丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物等,其为在1分子中具有1个以上的丙烯酸基或甲基丙烯酸基的化合物。具体例举例如下。例如,可举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸异十八烷基酯、丙烯酸环己基酯、丙烯酸异冰片基酯等丙烯酸酯化合物;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙

烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸异十八烷基酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸异冰片酯等甲基丙烯酸酯化合物；

[0064] 二甘醇丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯、聚丙烯丙烯酸酯、2-甲氧基乙基丙烯酸酯、2-乙氧基乙基丙烯酸酯、2-丁氧基乙基丙烯酸酯、甲氧基二甘醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、二环戊烯基氧基乙基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基丙烯酸酯、苯氧基二甘醇丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯、2-苯甲酰氧基乙基丙烯酸酯、2-羟基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯等丙烯酸酯化合物；二甘醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚丙烯甲基丙烯酸酯、2-甲氧基乙基甲基丙烯酸酯、2-乙氧基乙基甲基丙烯酸酯、2-丁氧基乙基甲基丙烯酸酯、甲氧基二甘醇甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、二环戊烯基氧基乙基甲基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基甲基丙烯酸酯、苯氧基二甘醇甲基丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、2-苯甲酰基氧基乙基甲基丙烯酸酯、2-羟基-3-苯氧基丙基甲基丙烯酸酯等甲基丙烯酸酯化合物；

[0065] 苄基丙烯酸酯、2-氰基乙基丙烯酸酯、 γ -丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、缩水甘油基丙烯酸酯、四氢糠基丙烯酸酯、二甲基氨基乙基丙烯酸酯、二乙基氨基乙基丙烯酸酯、丙烯酰氧基乙基磷酸酯、丙烯酰氧基乙基苯基酸式磷酸酯等丙烯酸酯化合物；苄基甲基丙烯酸酯、2-氰基乙基甲基丙烯酸酯、 γ -甲基丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、缩水甘油基甲基丙烯酸酯、四氢糠基甲基丙烯酸酯、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰氧基乙基磷酸酯、甲基丙烯酰氧基乙基苯基酸式磷酸酯等甲基丙烯酸酯化合物；

[0066] 乙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁烷二醇二丙烯酸酯、1,6-己烷二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、1,3-丁烷二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯等二丙烯酸酯化合物；乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁烷二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己烷二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁烷二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯等二甲基丙烯酸酯化合物；

[0067] 二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯等二丙烯酸酯化合物；二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯等二甲基丙烯酸酯化合物；

[0068] 1 摩尔双酚 A、双酚 F 或双酚 AD 与 2 摩尔的缩水甘油基丙烯酸酯的反应物，1 摩尔双酚 A、双酚 F 或双酚 AD 与 2 摩尔缩水甘油基甲基丙烯酸酯的反应物；

[0069] 双酚 A、双酚 F 或双酚 AD 的聚环氧乙烷加成物的二丙烯酸酯，双酚 A、双酚 F 或双酚 AD 的聚环氧丙烷加成物的二丙烯酸酯，双酚 A、双酚 F 或双酚 AD 的聚环氧乙烷加成物的二甲基丙烯酸酯，双酚 F 或双酚 AD 的聚环氧丙烷加成物的二甲基丙烯酸酯；

[0070] 双(丙烯酰氧基丙基)聚二甲基硅氧烷、双(丙烯酰氧基丙基)甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、双(甲基丙烯酰氧基丙基)聚二甲基硅氧烷、双(甲基丙烯酰氧基丙基)甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物等。

[0071] 可聚合的具有乙烯性碳-碳双键的化合物可以单独使用上述的化合物或组合使用其中的 2 种以上。

[0072] 另外,作为自由基引发剂没有特别的限制,但是孔率(void)等观点出发优选过氧化物,另外从粘接剂组合物的固化性和粘度稳定性的观点出发优选过氧化物的分解温度为 70 ~ 170℃。作为自由基引发剂的具体例,可举出 1,1,3,3, - 四甲基丁基过氧基 2- 乙基己酸酯、1,1- 双(叔丁基过氧基)环己烷、1,1- 双(叔丁基过氧基)环十二烷、二-叔丁基过氧基间苯二甲酸酯、叔丁基过氧基苯甲酸酯、二枯基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、2,5- 二甲基 -2,5- 二(叔丁基过氧基)己烷、2,5- 二甲基 -2,5- 二(叔丁基过氧基)3- 己基、过氧化氢异丙苯等。在粘接剂组合物中,自由基引发剂的配合量优选为 0.1 ~ 10 重量%,更优选 0.5 ~ 5 重量%。

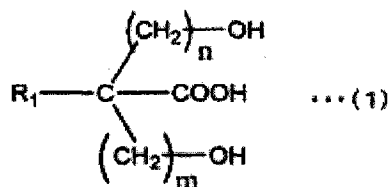
[0073] 另外,作为可挠剂,可举出液状聚丁二烯(宇部兴产公司制“CTBN-1300×31”、“CTBN-1300×9”、日本曹达公司制“NISSO-PB-C-2000”)等。可挠剂具有缓和由半导体元件与引线框(Lead frame)的粘接而产生的应力的效果。可挠剂的配合量,相对于有机高分子化合物及其前体的总量 100 重量份通常为 0 ~ 500 重量份。

[0074] 作为脂肪族二羟基羧酸(b2),只要是在脂肪族主链骨架上直接或者通过脂肪族侧链键合 2 个羟基和 1 个以上羧基的化合物就没有特别的限制。2 个羟基可以与相同或不相同的碳原子,优选键合于同一个碳原子。作为脂肪族二羟基羧酸(b2),优选二羟基链烷酸,例如,可举出 2,2- 二羟基甲基丙酸、2,2- 二羟基甲基丁烷酸、2,2- 二羟基甲基戊烷酸、2,2- 二羟基甲基己烷酸、2,2- 二羟基甲基庚烷酸、2,2- 二羟基甲基辛烷酸、酒石酸、二羟基己二酸等二羟基 C₃₋₂₀ 烷烃单或二羧酸,优选二羟基 C₄₋₁₄ 烷烃单羧酸等。

[0075] 作为优选脂肪族二羟基羧酸(b2),是下述通式(1)所示的脂肪族二羟基羧酸。

[0076] [化 6]

[0077]



[0078] (通式(1)中,R₁是可以具有取代基的烷基,n和m为0~5的整数。)

[0079] 上述 R₁ 可以例示出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基等碳原子数 1 ~ 5 的烷基。

[0080] 作为上述通式(1)所示的脂肪族二羟基羧酸的具体例,可举出 2,2- 二羟基甲基丙酸、2,2- 二羟基甲基丁烷酸、2,2- 二羟基甲基戊烷酸等,其中优选 2,2- 二羟基甲基丙酸。

[0081] 本发明中,脂肪族二羟基羧酸(b2)的含量相对于熔点小于回流焊温度且不含铅的金属(a2)100重量份,优选0.1~20重量份,从保存稳定性,导电性的方面考虑,更优选1.0~10重量份。上述脂肪族二羟基羧酸(b2)的含量小于0.1重量份时,导电粒子(A)的熔融性下降,由于金属粒子彼此不能充分地形成金属键因而导电性有下降的趋势。另一方面,若上述脂肪族二羟基羧酸(b2)的含量大于20重量份,则不能得到足够的基于热固化性树脂组合物的增强效果,因此粘接剂组合物的保存稳定性、印刷性有下降的趋势。

[0082] 在本发明的粘接剂组合物中,可以使用硅烷偶联剂(信越化学公司制“KBM-573”

等)、钛偶联剂等粘接力提高剂、阴离子系表面活性剂或氟系表面活性剂等浸润性提高剂、硅油等消泡剂等添加剂。上述粘接力提高剂、浸润性提高剂、消泡剂等添加剂,可以分别单独使用或二种以上组合使用,添加剂的使用量的合计量,相对于粘接剂组合物整体优选 0.1 ~ 10 重量%。

[0083] 另外,在本发明的粘接剂组合物中,为了使制备粘接剂组合物时的操作性和使用时的涂布操作性更良好,可以根据需要添加稀释剂。作为稀释剂,优选丁基溶纤剂、卡必醇、乙酸丁基溶纤剂、乙酸卡必醇、二丙二醇单甲基醚、乙二醇二乙基醚、 α -萘品醇等具有较高的沸点的有机溶剂。稀释剂的使用量相对于粘接剂组合物整体优选 0.1 ~ 30 重量%的范围。

[0084] 为了制造本发明的粘接剂组合物,可以将导电粒子(A)和粘合剂成分(B)与根据需要添加的其他成分一起一次性或分批次地利用搅拌机、混砂机、三辊机、行星式混炼机(Planetary Mixer)等分散·溶解装置的适当组合,根据需要进行加热、混合、溶解、解粒混炼或分散,从而制成均匀的糊状。

[0085] 本发明的粘接剂组合物,具有与焊料相同程度的导电性,且粘接力优异,因此可以作为以往使用了焊料的部分的代替材料来广泛使用。即,可以用于被动部件、LSI 封装等电子部件与以下基板的粘接,所述基板是在聚酰亚胺树脂、环氧树脂等塑料膜和玻璃无纺布等基材中浸渗聚酰亚胺树脂、环氧树脂、BT 树脂等塑料并使其固化而成的材料或氧化铝等陶瓷等的基板。

[0086] 具体地说,如图 1 ~ 2 所示,本发明的粘接剂组合物可以适用于以往的利用焊料进行连接的被动部件的连接、或者利用焊料或各向异性导电性膜进行连接的半导体元件等电子部件的连接。由于本发明的粘接剂组合物与焊料相比可以在低温条件连接,因此特别优选适用于将 CCD 模块等耐热性差的部件进行连接的情况。另外,通过焊料连接半导体元件和基板时,为了缓和由半导体元件与基板热膨胀系数的差而引发的应力,需要在元件与基板之间注入底部填充(Underfill)材料。与此相对,利用本发明的粘接剂组合物进行连接时,由于树脂成分具有应力缓和作用,因此不需要底部填充材料,另外在工序方面,也可以削减焊剂洗涤工序、底部填充材料注入工序,因此是有用的。

[0087] 另外,如图 3 所示,可以将本发明的粘接剂组合物与焊料组合使用来进行半导体元件与基板的连接。进而,如图 4 所示,本发明的粘接剂组合物在将图 1、图 2 所示的搭载被动部件的作为中介层(interposer)的基板安装于主板之类其他基板时也可以使用。

[0088] 本发明的搭载有电子部件的基板,具有通过本发明的粘接剂组合物将基板和电子部件粘接的结构。

[0089] 以下,利用图 1 ~ 4 对本发明的搭载有电子部件的基板进行说明。

[0090] 图 1 为显示本发明的搭载有电子部件的基板的一个优选的实施方式的模式剖面图。如图 1 所示,搭载有电子部件的基板 1 具有以下结构,即,基板 12 上形成的基板连接端子 14 与连接于电子部件 16 的电子部件连接端子 18 通过导电部件 10 电连接的结构。导电部件 10 为使上述的本发明的粘接剂组合物固化而形成的部件。

[0091] 为了使用本发明的粘接剂组合物将电子部件 16 与基板 12 粘接,可以通过以下过程进行:首先利用分配器涂布法、丝网印刷法,压印(stamping)法等,在基板 12 的基板连接端子 14 上涂布粘接剂组合物。接着,将具有电子部件连接端子 18 的电子部件 16 压着于基

板 12 上,以使得电子部件连接端子 18 与基板连接端子 14 通过粘接剂组合物而电连接,然后利用加热炉或回流炉等加热装置使粘接剂组合物加热固化。

[0092] 另外,本发明的搭载有电子部件的基板不限于图 1 所示的结构,例如,也可以具有图 2 ~ 4 所示的结构。图 2 所示的搭载有电子部件的基板 2 具有以下结构,即,在基板 12 上形成的基板连接端子 14 与连接于电子部件 16 的引线 20,通过使本发明的粘接剂组合物固化而成的导电部件 10 电连接的结构。

[0093] 另外,图 3 所示的搭载有电子部件的基板 3 具有将本发明的粘接剂组合物与焊料组合而将基板 12 与电子部件 16 连接的结构。在搭载有电子部件的基板 3 中,在电子部件 16 上形成有电子部件连接端子 18,进而在电子部件连接端子 18 上形成有焊料球 22。而且,该焊料球 22 与在基板 12 上形成的基板连接端子 14,通过固化本发明的粘接剂组合物而成的导电部件 10 电连接,从而形成搭载有电子部件的基板 3。

[0094] 进而,图 4 所示的搭载有电子部件的基板 4,具有将图 2 所示的搭载电子部件 16 的基板 12 再安装于其他的基板 24 的结构。这里,电子部件 16 与基板 12 的连接,以及基板 12 与基板 24 的连接,都通过固化本发明的粘接剂组合物而成的导电部件 10 来进行。

[0095] 另外,本发明的半导体装置,具有通过本发明的粘接剂组合物将半导体元件与半导体元件搭载用支持部件粘接的结构。将半导体元件粘接于半导体元件搭载用支持部件之后,根据需要,进行引线接合工序,密封工序。作为半导体元件搭载用支持部件,例如,可举出 42 合金引线框、铜引线框、钎 PPF 引线框等引线框,玻璃环氧基板(含有玻璃纤维强化环氧树脂的基板)、BT 基板(使用由氰酸酯单体及其寡聚体与双马来酸酐亚胺形成的 BT 树脂的基板)等有机基板。

[0096] 使用本发明的粘接剂组合物将半导体元件粘接于半导体元件搭载用支持部件可以通过下述方法进行:首先利用分配器涂布法、丝网印刷法、压印(stamping)法等半导体元件搭载用支持部件上涂布粘接剂组合物,然后将半导体元件压合,之后使用加热炉或恒温仪(heat block)等加热装置将上述粘接剂组合物加热固化。加热固化通常通过在 100 ~ 300°C、5 秒 ~ 10 小时的条件下加热来进行。进而,经过引线接合工序后,利用通常的方法进行密封,从而可以完成半导体装置。

[0097] 实施例

[0098] 以下,通过实施例对本发明具体地进行说明,但是本发明不限于这些实施例。

[0099] 实施例、参考例所使用的材料是通过下述的方法制作的材料,或者为购入品。以实施例 1 作为一例示出制作方法,但是其他的实施例和参考例的树脂组成、配合比为表 1 ~ 2 所示的组成和配合比,制作方法与实施例 1 相同。

[0100] [实施例 1]

[0101] 将 14.8 重量份的 YDF-170(东都化成公司制,商品名,双酚 F 型环氧树脂,环氧当量 = 170)、1.5 重量份的 2PZ-CNS(四国化成工业公司制,商品名,咪唑化合物)、3.7 重量份的 BHPA(Alfa Aesar 制,2,2-二羟基甲基丙酸)混合,将混合物通过三辊机 3 次,从而制备粘合剂成分。

[0102] 接下来,在上述得到的粘合剂成分 20 重量份中,加入 40 重量份的金属 Sn42-Bi58 焊料粒子(平均粒径 20 μm,熔点 138°C)、40 重量份的金属 MA05K(被覆银的铜粉,商品名,日立化成工业公司制)并进行混合,在大气压下利用真空搅拌混砂机混炼 10 分钟,然后在

500Pa 以下进行 10 分钟混炼并进行脱泡处理,从而得到粘接剂组合物。

[0103] [实施例 2 ~ 7, 参考例 1 ~ 7]

[0104] 除了设定为表 1 ~ 2 所示的组成以外,与实施例 1 同样地操作,得到各粘接剂组合物。

[0105] 此外,表 1 ~ 2 所示的材料的详细情况如以下所述。另外,表 1 ~ 2 中的各材料的配合量单位为重量份。

[0106] BHBA :2,2- 二羟基甲基丁烷酸

[0107] BHVA :2,2- 二羟基甲基戊烷酸

[0108] 金属 Sn96.5-Ag3-Cu0.5 焊料 :平均粒径 20 μm ,熔点 217 $^{\circ}\text{C}$

[0109] (粘接力、体积电阻率、耐 TCT 性和耐高温放置性的评价)

[0110] 利用下述的方法对上述实施例 1 ~ 7、参考例 1 ~ 7 的粘接剂组合物的特性进行测定。将其结果汇总示于表 1 ~ 表 2。

[0111] (1) 粘接力 :将约 0.5mg 的上述粘接剂组合物涂布于镀 Ag 的 Cu 板上,在其之上搭载 2mm \times 2mm \times 0.15mm 的镀 Sn 的 Cu 板。然后,针对使用实施例 1 ~ 7 和参考例 1、2、4 ~ 7 的粘接剂组合物的试验片,施加 150 $^{\circ}\text{C}$ 、20 分钟的受热过程,对参考例 3 的试验片施加 260 $^{\circ}\text{C}$ 、10 分钟的受热过程。使用这些试验片,以剪切速度 500 $\mu\text{m}/\text{sec}$,间隙 (clearance) 100 μm 的条件通过粘接力测试机 (bond tester) (DAGE 系列 4000, Arctec (株) 制) 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 测定剪切强度。

[0112] (2) 体积电阻率 :通过上述粘接剂组合物将 2 枚宽 1mm \times 长 5mm \times 厚 0.15mm 的镀 Ag 的 Cu 板以分别成垂直的形式贴合成十字型,以粘接剂层成为 1mm \times 1mm \times 0.1mm 的方式准备试验片,进而施加上述 (1) 中记载的受热过程。使用该试验片,利用四端子法 (R687E DIGITALMULTIMETER, Advance Test 制) 测定厚度方向的体积电阻率。

[0113] (3) TCT 试验 :在玻璃环氧基板 (100mm \times 50mm \times 1.0mm) 上的镀 Ag 的 Cu 箔盘 (1.7mm \times 1.4mm) 上使用金属掩模 (厚 100 μm ,开口尺寸 1.0mm \times 1.6mm) 印刷上述粘接剂组合物,搭载片形电阻 (3.2mm \times 1.6mm,片形电阻 RK73Z2BTTD, Kowa 制)。对该部件搭载基板施加上述 (1) 的受热过程,制作耐 TCT 性评价用的试验基板。将该试验基板投入热冲击试验机 (-55 $^{\circ}\text{C}$ /15min, 125 $^{\circ}\text{C}$ /15min, WINTECH NT1010, 楠本化成 (株) 制), 测定连接电阻。需要说明的是,表 1 ~ 2 的耐 TCT 性表示相对于初期电阻显示了 $\pm 10\%$ 以上的电阻变化率的循环数。

[0114] (4) 高温放置试验 :将与上述 (3) 同样地制作的试验基板,投入 125 $^{\circ}\text{C}$ 的高温槽 (小型环境试验机 JUNIOR SA01, 楠本化成 (株) 制), 测定连接电阻。需要说明的是,表 1 ~ 2 的高温放置试验,表示相对于初期电阻显示 $\pm 10\%$ 以上的电阻变化率的放置时间。

[0115] [表 1]

[0116]

			实施例						
			1	2	3	4	5	6	7
导电粒子 (A)	金属 (a1)	MA05K	40	20	8	17.5	22.5	20	20
	金属 (a2)	Sn42-Bi58	40	60	72	52.5	67.5	60	60
		Sn96.5-Ag3-Cu0.5	0	0	0	0	0	0	0
粘合剂 (B)	热固化性树脂 组合物 (b1)	环氧树脂	14.8	14.8	14.8	22.3	7.5	14.8	14.8
		固化促进剂	1.5	1.5	1.5	2.2	0.7	1.5	1.5
	脂肪族二羟 基羧酸 (b2)	BHPA	3.7	3.7	3.7	5.5	1.8	0	0
		BHBA	0	0	0	0	0	3.7	0
		BHVA	0	0	0	0	0	0	3.7
芳香族羧酸	水杨酸	0	0	0	0	0	0	0	
受热过程	固化温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150
	固化时间 (分钟)		20	20	20	20	20	20	20
粘接力 (MPa)			57	62	68	60	58	60	63
体积电阻率 ($\times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)			4.1	2.3	3.6	2.7	3.7	2.4	2.3
TCT 试验 (-55~125°C) (循环数)			2100	3700	2800	3700	2500	3500	3500
高温放置试验 (125°C) (小时)			>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000

[0117] [表 2]

[0118]

			参考例						
			1	2	3	4	5	6	7
导电粒子 (A)	金属 (a1)	MA05K	0	0	0	20	20	0	0
	金属 (a2)	Sn42-Bi58	80	95	0	60	60	80	80
		Sn96.5-Ag3-Cu0.5	0	0	95	0	0	0	0
粘合剂 (B)	热固化性树脂 组合物 (b1)	环氧树脂	14.8	0	0	14.8	18.2	14.8	14.8
		固化促进剂	1.5	0	0	1.5	1.8	1.5	1.5
	脂肪族二羟 基羧酸 (b2)	BHPA	3.7	5	5	0	0	0	0
		BHBA	0	0	0	0	0	3.7	0
		BHVA	0	0	0	0	0	0	3.7
芳香族羧酸	水杨酸	0	0	0	3.7	0	0	0	
受热过程	固化温度 (°C)		150	150	260	150	150	150	150
	固化时间 (分钟)		20	20	10	20	20	20	20
粘接力 (MPa)			67	69	66	22	66	68	65
体积电阻率 ($\times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)			8.2	8.0	2.4	>10	>10	8.4	8.3
TCT 试验 (-55~125°C) (循环数)			2000	1000	800	200	100	2000	2000
高温放置试验 (125°C) (小时)			>2000	>2000	>2000	<100	<100	>2000	>2000

[0119] 由表 1 可知,本发明的粘接剂组合物具有优良的耐 TCT 性。与含有金属 (a1) 的实施例 1、2 相比,不含金属 (a1) 的参考例 1 的粘接剂组合物的体积电阻率的值大, TCT 试验等的可靠性差。

[0120] 与含有金属 (a1) 和热固化性树脂组合物 (b1) 的实施例 1、2 相比,不含金属 (a1) 和热固化性树脂组合物 (b1) 的参考例 2 或 3 的粘接剂组合物不能得到热固化性成分的增强效果,因此 TCT 试验等的可靠性差。与含有脂肪族二羟基羧酸 (b2) 的实施例 1~7 相比,

不含脂肪族二羟基羧酸 (b2) 的参考例 4 和 5 的粘接剂组合物由于不形成有效的金属键的通路,因此体积电阻率的值大, TCT 试验等的可靠性差。与含有金属 (a1) 的实施例 6、7 相比,不含金属 (a1) 的参考例 6 或 7 的粘接剂组合物的体积电阻率的值大, TCT 试验等的可靠性差。

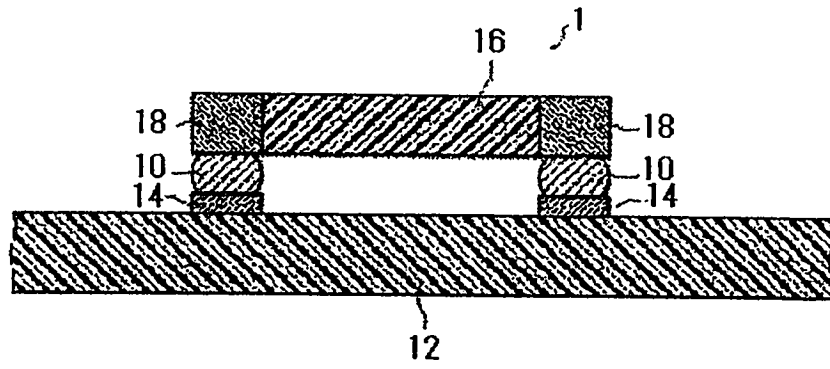


图 1

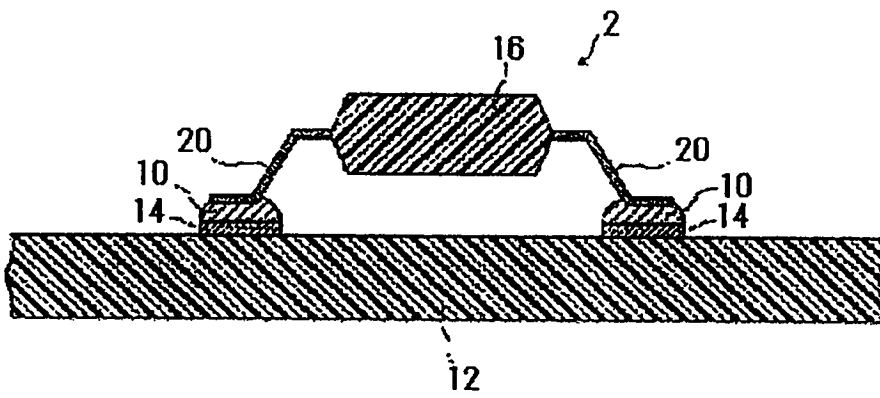


图 2

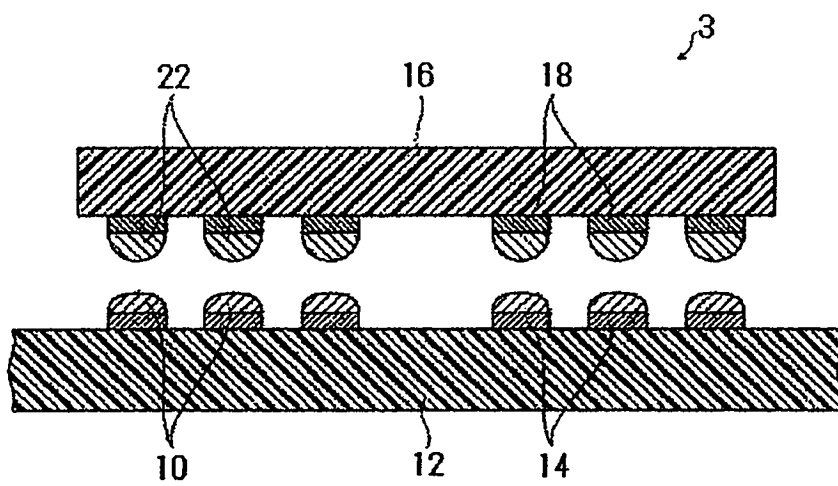


图 3

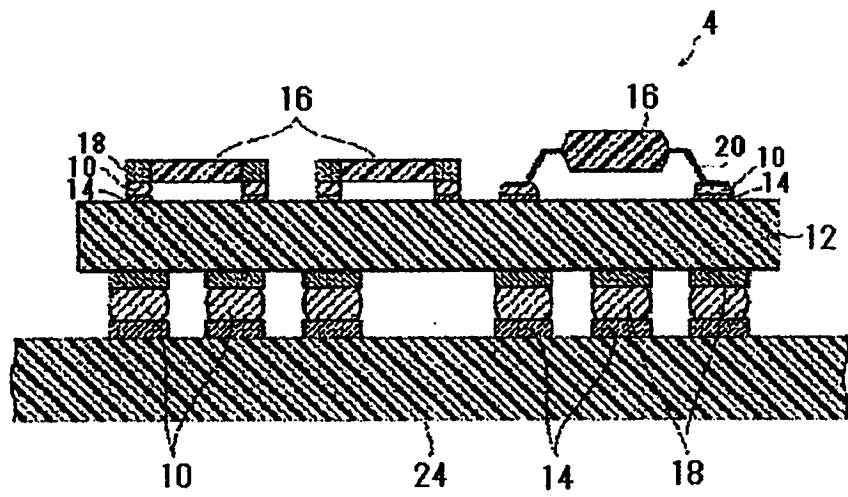


图 4