

(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2012-52029

(P2012-52029A)

(43) 公開日 平成24年3月15日(2012.3.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 183/08 (2006.01)	C09J 183/08	4J036
C08G 59/32 (2006.01)	C08G 59/32	4J040
C08G 77/388 (2006.01)	C08G 77/388	4J246
C08G 59/48 (2006.01)	C08G 59/48	5F047
C08G 59/68 (2006.01)	C08G 59/68	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-195957 (P2010-195957)
 (22) 出願日 平成22年9月1日(2010.9.1)

(71) 出願人 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100085545
 弁理士 松井 光夫
 (72) 発明者 若尾 幸
 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越
 化学工業株式会社シリコン電子材料技術
 研究所内
 (72) 発明者 上野 学
 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越
 化学工業株式会社シリコン電子材料技術
 研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイボンド剤及び光半導体装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 接着強度及び作業性に優れ、かつ耐熱性、耐光性及び耐クラック性を有する硬化物を与えるダイボンド剤の提供、および該ダイボンド剤で光半導体素子をダイボンディングした光半導体装置の提供。

【解決手段】 (A) (A-1) 少なくとも主鎖の両末端に(3,5-ジグリシジルイソシアヌリル)アルキル基を備えるオルガノポリシロキサン100質量部(B)硬化剤・・(A)成分中のエポキシ基1当量に対し(B)成分中の反応性を有する基が0.4~1.5当量となる量(C)レーザー回折法で測定される累積頻度99%の粒径20μm以下を持ち、かつ比表面積0.2~1.5m²/gを持つ導電性粉末・・(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対し350~800質量部(D)硬化触媒・・(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対し0.05~3質量部を含有することを特徴とするダイボンド剤。

【選択図】 なし

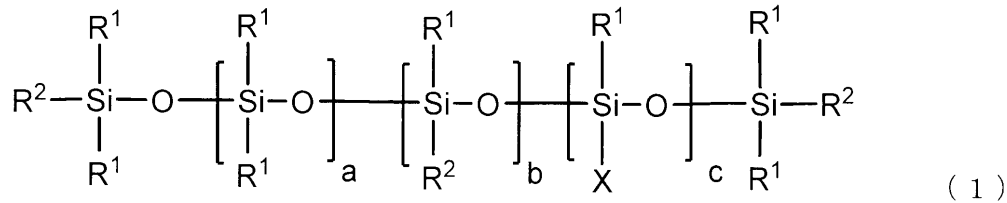
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) (A-1) 下記式(1)で表され、少なくとも主鎖の両末端に下記式(2)で表される(3,5-ジグリシジルイソシアヌリル)アルキル基を備えるオルガノポリシロキサン

100質量部

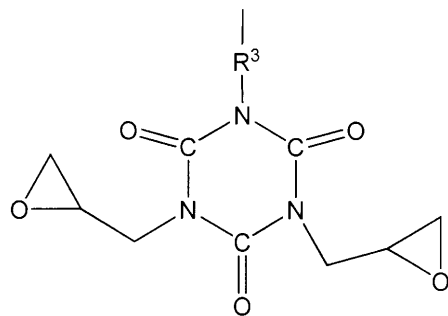
【化1】



10

(R¹は、互いに独立に、炭素数1~20の置換または非置換の1価炭化水素基、R²は下記式(2)で示される基、Xは下記式(3)で示される基、aは0~100の整数、bは0~30の整数、及びcは0~10の整数であり、但し、1 ≤ a + b + cである)

【化2】



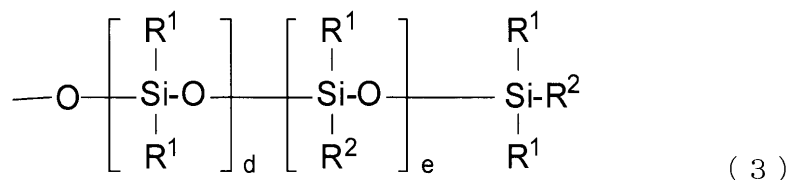
(2)

20

(R³は炭素数2~12のアルキレン基である)

30

【化3】



(3)

40

(R¹及びR²は上記のとおりであり、dは0~30の整数、eは0~30の整数である)

(B) 硬化剤 (A)成分中のエポキシ基1当量に対し(B)成分中の反応性を有する基が0.4~1.5当量となる量

(C) レーザ回折法で測定される累積頻度99%の粒径20μm以下を持ち、かつ比表面積0.2~1.5m²/gを持つ導電性粉末 (A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対し350~800質量部

(D) 硬化触媒 (A)成分と(B)成分の合計100質量部に対し0.05~3質量部

を含有することを特徴とするダイボンド剤。

【請求項 2】

(A)成分がさらに(A-2)シロキサン結合を有しないエポキシ化合物もしくは樹脂を

50

(A-1) オルガノポリシロキサン100質量部に対して1~100質量部となる量で含有する請求項1に記載のダイボンド剤。

【請求項3】

(A-2) シロキサン結合を有しないエポキシ化合物もしくは樹脂が、脂環式エポキシ化合物もしくは樹脂、イソシアヌレート環を含有するエポキシ化合物もしくは樹脂である請求項1または2に記載のダイボンド剤。

【請求項4】

(C) 導電性粉末が銀粉である、請求項1~3のいずれか1項に記載のダイボンド剤。

【請求項5】

(C) 導電性粉末が平均粒子径1~10 μ mを持つ、請求項1~4のいずれか1項に記載のダイボンド剤。

10

【請求項6】

さらに(E)接着付与剤を(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して0.1~3質量部含有する、請求項1~5のいずれか1項に記載のダイボンド剤。

【請求項7】

(E)接着付与剤がエポキシ系シランカップリング剤またはメルカプト系シランカップリング剤である請求項6に記載のダイボンド剤。

【請求項8】

(B)成分が酸無水物系硬化剤である請求項1~7のいずれか1項に記載のダイボンド剤。

20

【請求項9】

(D)成分がホスホニウム塩である請求項1~8のいずれか1項に記載のダイボンド剤。

【請求項10】

請求項1~9のいずれか1項に記載のダイボンド剤の硬化物を備える光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光半導体素子用のダイボンド剤に関する。詳細には、耐熱性、耐光性、耐クラック性に優れる硬化物を与えることができ、かつ接着性及び作業性に優れたダイボンド剤、及び該ダイボンド剤で発光ダイオード(LED)等の光半導体素子をダイボンディングした光半導体装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来、LED等の光半導体素子をダイボンディングするために用いられる樹脂として、透明なエポキシ樹脂組成物が広く用いられている。特許文献1は、小さな発光半導体素子を強く基板に接着する目的でビスフェノールA型エポキシ樹脂またはビスフェノールF型エポキシ樹脂と脂環式エポキシ樹脂を併用し、さらに紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール誘導体を添加することで450~500nm付近の光に対する耐光性を改善した導電性ペーストを記載している。しかし、近年、光半導体素子がますます高輝度化するに伴い、従来の透明エポキシ樹脂組成物では、波長の短い青色光や紫外線に対する光線透過性が低く、また短波長の光による劣化で経時で変色するという問題が生じている。

40

【0003】

特許文献2は、長期間の使用に対しても光線透過率を維持しつつ高輝度に発光が可能な半導体装置に関し、樹脂骨格に二重結合を含まない脂環式エポキシ樹脂組成物を含有し、熱カチオン重合により硬化されることを特徴とするダイボンド部材を記載している。しかし、該ダイボンド部材は、光半導体素子の高輝度化、高出力化に伴い、長時間の使用環境下で光や熱による変色や分解等が起き、発光輝度の低下や色ズレが生じる。その為、さらなる改善が要求されている。特許文献3には、主鎖の両末端に(3,5-ジグリシジルイソシアヌリル)アルキル基を備えるオルガノポリシロキサン及び、該オルガノポリシロキサンを含有する半導体封止用樹脂組成物が記載されている。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許3769152号公報

【特許文献2】特許3608496号公報

【特許文献3】特開2009-275206号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、接着強度及び作業性に優れ、かつ耐熱性、耐光性及び耐クラック性を有する硬化物を与えるダイボンド剤を提供することを目的とする。また、本発明は該ダイボンド剤で光半導体素子をダイボンディングした光半導体装置を提供する事を目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の導電性粉末及び下記式(1)で示されるオルガノポリシロキサンを含有するダイボンド剤が、接着強度及び作業性に優れ、かつ耐熱性、耐光性及び耐クラック性に優れた硬化物を与えることができ、信頼性の高い光半導体装置を提供できることを見出し本発明に至った。

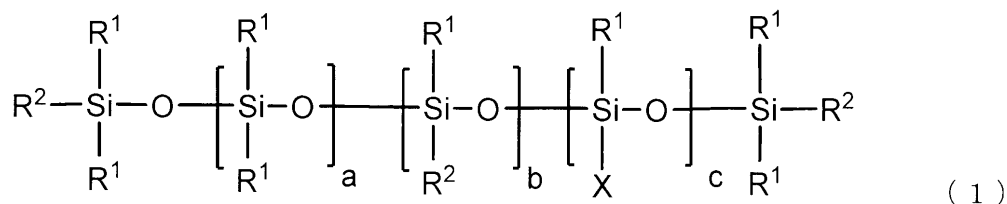
【0007】

即ち、本発明は、(A)(A-1)下記式(1)で表され、少なくとも主鎖の両末端に下記式(2)で表される(3,5-ジグリシジルイソシアヌリル)アルキル基を備えるオルガノポリシロキサン

20

100質量部

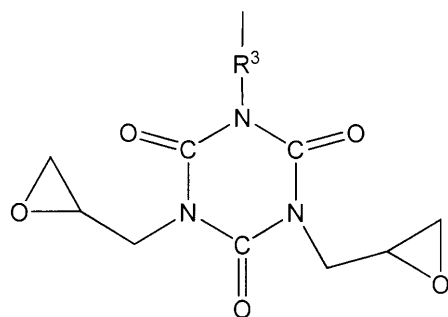
【化1】



30

(R¹は、互いに独立に、炭素数1~20の置換または非置換の1価炭化水素基、R²は下記式(2)で示される基、Xは下記式(3)で示される基、aは0~100の整数、bは0~30の整数、及びcは0~10の整数であり、但し、1 ≤ a + b + cである)

【化2】

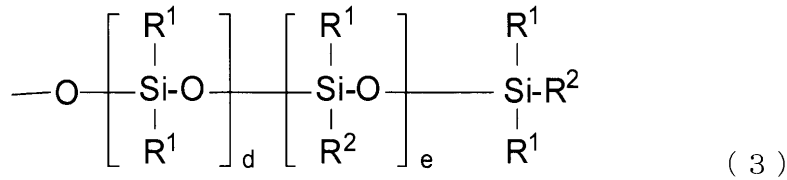


(2)

40

(R³は炭素数2~12のアルキレン基である)

【化 3】



(R¹ 及び R² は上記のとおりであり、 d は 0 ~ 30 の整数、 e は 0 ~ 30 の整数である)

10

(B) 硬化剤 (A) 成分中のエポキシ基 1 当量に対し (B) 成分中の反応性を有する基が 0.4 ~ 1.5 当量となる量

(C) レーザ回折法で測定される累積頻度 99% の粒径 20 μm 以下を持ち、かつ比表面積 0.2 ~ 1.5 m² / g を持つ導電性粉末 (A) 成分及び (B) 成分の合計 100 質量部に対し 350 ~ 800 質量部

(D) 硬化触媒 (A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対し 0.05 ~ 3 質量部

を含有することを特徴とするダイボンド剤、ならびに該ダイボンド剤の硬化物を備える光半導体装置に関するものである。

20

【発明の効果】

【0008】

本発明のダイボンド剤は特定の導電性粉末を含有することにより接着強度および作業性に優れ、さらにオルガノポリシロキサン (A - 1) を含有することによって、耐熱性、耐光性及び耐クラック性に優れる硬化物を与えるダイボンド剤となる。これにより信頼性の高い光半導体装置を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

(A - 1) オルガノポリシロキサン

本発明の (A) 成分は、上記式 (1) で示され、少なくとも主鎖の両末端に上記式 (2) で表わされる (3, 5 - ジグリシジルイソシアヌリル) アルキル基を備えることを特徴とする (A - 1) オルガノポリシロキサンからなる。上記式 (1) 中、 R¹ は互いに独立に、炭素数 1 ~ 20、好ましくは炭素数 1 ~ 6 の置換または非置換の 1 価炭化水素基である。1 価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ノルボニル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基が挙げられる。また、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部を酸素、窒素、硫黄、ハロゲン等を有する基で置換していてもよく、例えば、3, 3, 3 - トリフロロプロピル基、3 - ヒドロキシプロピル基、3 - アミノプロピル基などであってもよい。特に、メチル基、フェニル基が好ましく、R¹ で示される基の合計モルに対する 90 モル% 以上がメチル基であることが好ましい。

30

40

【0010】

上記式 (1) 中、c は 0 ~ 10 の整数であり、特に c が 1 以上であることが硬化物の耐クラック性向上の点から好ましく、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 2 ~ 6 の整数である。c が前記上限値を超えると、架橋密度が高くなりすぎ、また、硬化物が脆くなる傾向にあるため好ましくない。a は 0 ~ 100、好ましくは 1 ~ 30、より好ましくは 2 ~ 20 の整数であり、b は 0 ~ 30、好ましくは 1 ~ 10 の整数である。a 及び b が前記上限値超ではエポキシ基当量が大きくなりすぎ、所望の耐クラック性、硬度、耐ガス透過性等が得られなくなる。但し、a + b + c は 1 以上であり、好ましくは 2 ~ 60 である。

【0011】

上記式 (2) において、R³ は炭素数 2 ~ 12 のアルキレン基であり、例えばエチレン

50

基、プロピレン基、ブチレン基が挙げられ、好ましくはプロピレン基である。

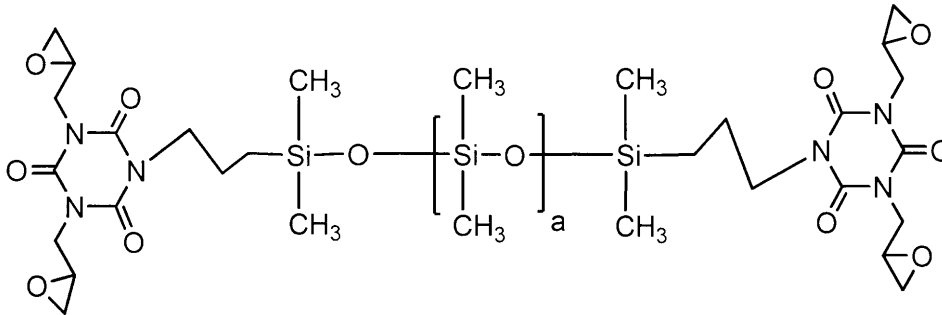
【0012】

上記式(3)において、d及びeは、夫々、0～30、好ましくは0～20、より好ましくは0～10の整数である。d及びeが前記上限値超では、硬化剤との相溶性が悪くなる傾向がある。

【0013】

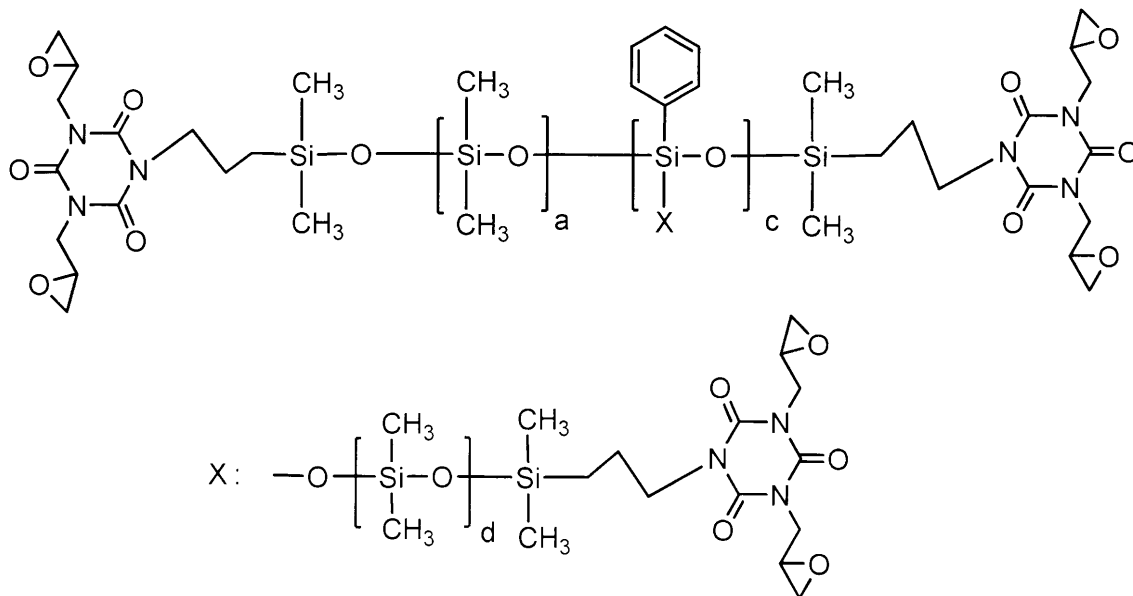
このようなオルガノポリシロキサンとしては下記に示すものが挙げられる。

【化4】



10

【化5】



20

30

(式中、a、c、dは上述のとおり)

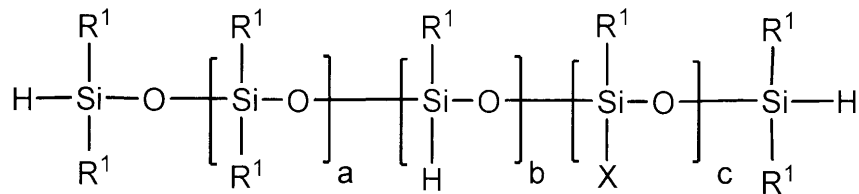
【0014】

該オルガノポリシロキサンは、炭素数2～12のアルケニル基、例えばビニル基、1-アリル基、1-ウンデセン基を有する3,5-ジグリシジルイソシアヌレート、下記式(4)で示されるシロキサンのヒドロシリル基1モルに対し、少なくとも1モル、望ましくは1.0～1.5モルの範囲で白金触媒等の付加反応触媒を使用し、80～150に加熱して反応させることで容易に製造することができる。

40

【0015】

【化6】



(4)

10

ここで、 R^1 、 X 、 $a \sim c$ は上述のとおりである。

【0016】

アルケニル基を有する3,5-ジグリシジルイソシアヌレートが前記下限値未満では未反応のヒドロシル基が多量に残存し、組成物の硬化時に発泡の原因となり得る。また、前記上限値超では未反応のアルケニル基を有する3,5-ジグリシジルイソシアヌレートが系内に残存し、硬化物の特性を損なう場合がある。

【0017】

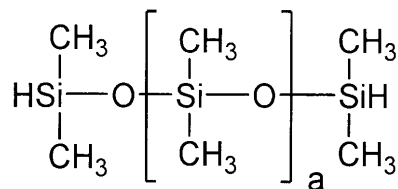
白金触媒は公知のものを使用すればよいが、特に塩化白金酸2%オクチルアルコール溶液が好適に使用できる。白金触媒は、白金金属含有量が5~50ppmとなる量を使用するのがよい。反応は80~150、好ましくは80~100で、1~8時間で行うことにより、高収率で所望する化合物を製造することが出来る。また、本反応には芳香族系、ケトン系などの溶剤を使用しても良い。

20

【0018】

上記式(4)で示されるシロキサンとしては、下記に示す化合物が挙げられる。

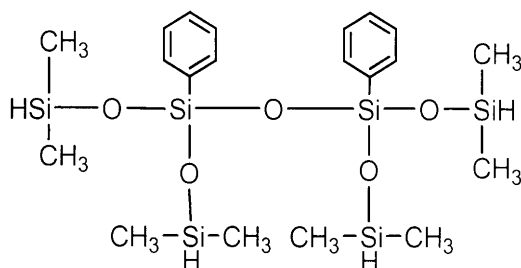
【化7】



30

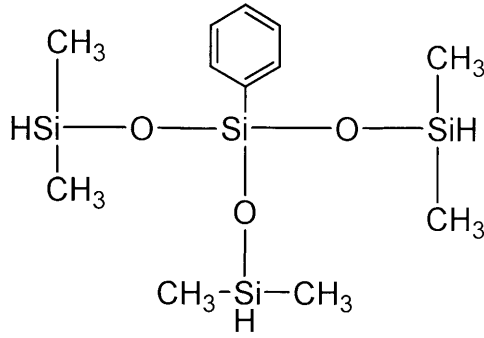
(a は1~100の整数)

【化8】



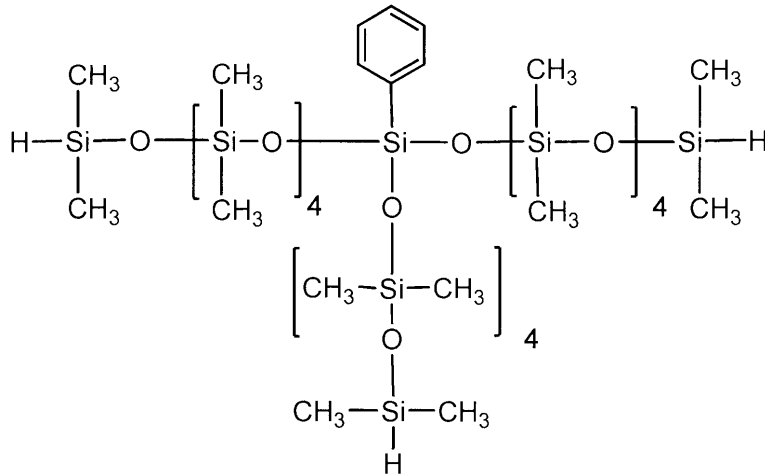
40

【化 9】



10

【化 10】



20

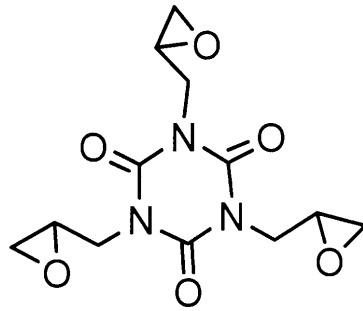
【0019】

本発明の(A)成分は前述した(A-1)オルガノポリシロキサンと併用して(A-2)シロキサン結合を有しないエポキシ化合物もしくは樹脂をさらに含むことができる。該エポキシ化合物もしくは樹脂を含む事によって、ダイボンド剤の硬化物の体積抵抗率が小さくなる傾向にある。(A-2)成分としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ピフェニルアラルキル型エポキシ樹脂等の芳香族系エポキシ樹脂、前記各種エポキシ樹脂の芳香環を水素添加した水添型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ化合物もしくは樹脂、イソシアヌレート環を有するエポキシ化合物もしくは樹脂、例えば下記式(5)で示すトリグリシジルイソシアヌレート、及びこれらの混合物を挙げることができる。なかでも、耐光性の点から、水添型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ化合物もしくは樹脂、イソシアヌレート環を有するエポキシ化合物もしくは樹脂が好ましく、特に、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートが好適に使用される。

30

40

【化 1 1】



(5)

10

【0020】

(A-2)成分の配合量は、(A-1)オルガノポリシロキサン100質量部に対して、1~100質量部、好ましくは10~40質量部である。前記上限値超では、樹脂組成物の硬化物の可撓性が低下し、温度サイクル試験で容易にクラックが発生したり、接着不良が生じるおそれがある。

【0021】

(B)硬化剤

(B)硬化剤は、(A)成分のエポキシ基と反応し架橋構造を形成する。該硬化剤としては、一般的に使用されるアミン系硬化剤、フェノール系硬化剤、酸無水物系硬化剤のいずれであってもよいが、硬化物の光透過性、耐熱性、耐光性を向上するためには酸無水物系硬化剤を使用するのが望ましい。

20

【0022】

酸無水物系硬化剤としては、無水コハク酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、あるいは4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸との混合物、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、ノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、メチルノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキサジカルボン酸無水物などを挙げることができる。硬化剤の配合量は、(A)成分100質量部に対して、10~100質量部、好ましくは20~60質量部であり、(A)成分のエポキシ基1当量に対して、エポキシ基と反応性の基が0.4~1.5当量、好ましくは0.8~1.2当量となる量である。尚、(A)成分が(A-1)と(A-2)を併用する場合は(A-1)と(A-2)中のエポキシ基の合計1当量に対する量である。

30

【0023】

(C)導電性粉末

導電性粉末はレーザー回折法で測定される累積頻度99%の粒径(d_{99}) $20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim 20\mu\text{m}$ を持ち、かつ、比表面積 $0.2\sim 1.5\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.4\sim 1.2\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.5\sim 1.0\text{m}^2/\text{g}$ を持つ事を特徴とする。 d_{99} が上記上限値を超えると、ディスペンサーのニードル目詰まり、スクリーン印刷のメッシュ目詰りなど作業性に問題が生じることにより好適な電気特性が得られなくなる。また、比表面積が上記下限値より小さいと、接合界面での導電性粉末の面積が少なくなり硬化物の接触抵抗値が上昇するため好ましくない。また、比表面積が上記上限値より大きいと、接合界面での樹脂面積が少なくなり接合強度が弱くなるため好ましくない。

40

【0024】

また、導電性粉末は平均粒子径 $1\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim 6\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\sim 4\mu\text{m}$ を持つものが望ましい。平均粒子径が上記下限値未満では、組成物のチキソ性

50

が高くなる、或いは組成物の粘度が高くなるため多量の溶剤添加が必要となる。その結果、最適な粘度特性を維持できず、ニジミ、ダレ等の発生により作業性が悪くなるため好ましくない。また上記上限値超では、接合界面が点接触となり、樹脂に対する導電性粉末の面積が相対的に少なくなり、接触抵抗値が上昇するため好ましくない。

【0025】

本発明において使用される導電性粉末は、上記粒径及び比表面積を有し、ペースト中の他の成分と反応せず、安定した熱伝導性、電気伝導性が確保されるものであれば特に限定されない。例えば、金粉末、銀粉末、銅粉末、ニッケル粉末、カーボン粉末等の各種の金属及びこれらの合金、シリカ、アルミナ、有機樹脂、シリコンゴム等の絶縁性粉末の表面を上記各種金属で蒸着、或いはメッキした粉末が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。中でも、銀粉が好ましい。銀粉の形状は、上記粒径及び比表面積を有するものであれば特に制限されるものではなく、球状、フレーク状等から適宜選択し、1種を単独で、あるいは2種以上を混合して使用することができる。フレーク状の銀粉と球状の銀粉を混合して使用する場合には、フレーク状の銀粉と球状の銀粉の質量比が60～90/40～10、好ましくは70～80/30～20であることが好ましい。導電性粉末の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対し350～800質量部、好ましくは450～700質量部がよい。

10

【0026】

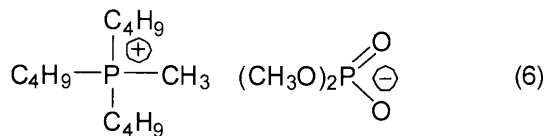
(D) 硬化触媒

本発明の組成物は、硬化反応を円滑に、かつ短時間で完了させるために(D)硬化触媒を含む。該硬化触媒としては、第四級ホスホニウム塩の1種又は2種以上、特に下記式(6)で示される化合物及び/又は下記式(7)で示される化合物を含む第四級ホスホニウム塩のうち1種又は2種以上を用いることが好ましい。これにより、透明で表面タック性がなく、リフロー試験時に変色しない、高い実装信頼性を有する硬化物を得ることができる。下記式(6)及び(7)で示される化合物以外の第四級ホスホニウム塩の例としては、第四級ホスホニウムのプロマイド塩(「U-CAT5003」(商標)サンアプロ社製)を挙げることができる。

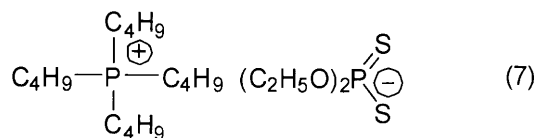
20

【0027】

【化12】



30



40

【0028】

また、上記触媒と他の硬化触媒を併用することもできる。このような他の硬化触媒としては、トリフェニルフォスフィン、ジフェニルフォスフィン等の有機フォスフィン系硬化触媒、1,8-ジアザピシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン、トリエタノールアミン、ベンジルジメチルアミン等の三級アミン系硬化触媒、有機酸金属塩、2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類などを挙げることができる。

【0029】

硬化触媒の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対し0.05～3

50

質量部、好ましくは0.1~1.5質量部がよい。硬化触媒の配合量が0.05質量部より少ないと(A)成分と(B)成分の反応を促進させる効果を十分に得ることができず、3質量部より多いと硬化時やリフロー試験時の変色の原因となるおそれがある。

【0030】

(E) 接着付与剤

本発明の組成物は硬化物の接着力向上の目的で接着付与剤を添加することができる。該接着付与剤としてはエポキシ系シランカップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤が好適であり、例えば -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。配合量は(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して0.1~3質量部、好ましくは0.1~1.5質量部とするのがよい。

10

【0031】

(F) その他の成分

本発明の組成物は硬化物の耐熱性向上の目的で、酸化防止剤を添加することができる。該酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を使用することができる。該酸化防止剤の配合量は(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して0.1~5質量部であるのがよい。該酸化防止剤としては、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-プロパン-1,3-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド]、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、6,6'-ジ-tert-ブチル-2,2'-チオジ-p-クレゾール、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、ベンゼンプロパン酸,3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ,C7-C9側鎖アルキルエステル、ジエチル[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスホネート、2,2'-エチリデンビス[4,6-ジ-tert-ブチルフェノール]、3,3',3'',5,5',5''-ヘキサ-tert-ブチル-a,a',a''-(メシチレン-2,4,6-トリイル)トリ-p-クレゾール、カルシウムジエチルビス[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスホネート、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、4,6-ビス(ドデシルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン、1,3,5-トリス[(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-キシリル)メチル]-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、6,6'-ジ-tert-ブチル-4,4'-チオジ-m-クレゾール、ジフェニルアミン、N-フェニルベンゼンアミンと2,4,4-トリメチルペンテンの反応生成物、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール、3,4-ジヒドロ-2,5,7,8-テトラメチル-2-(4,8,12-トリメチルトリデシル)-2H-1-ベンゾピラン-6-オール、2',3-ビス[[3-[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオニル]]プロピオノヒドラジド、ジドデシル3,3'-チオジプロピオネート、ジオクタデシル3,3'-チオジプロピオネート等が例示される。

20

30

40

【0032】

酸化防止剤として、リン系酸化防止剤、例えば、亜リン酸トリフェニル、ビス[2,4-ビス(1,1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル]エチルエステル亜リン酸、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)[1,1-ピフェニル]-4,4'-ジイルビスホスフォナイト

50

、2, 2', 2'' - ニトリロ [トリエチル - トリス [3, 3', 5, 5' - テトラ - tert - ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 2, 2' - ジイル]] フォスファイト、ジエチル [[3, 5 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル] メチル] ホスホネート等を含んでもよい。

【0033】

本発明のダイボンド剤は硬化物の耐光性向上の目的で、紫外線吸収剤を添加することができる。紫外線吸収剤はヒンダードアミン系紫外線吸収剤が好適に使用できる。紫外線吸収剤の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して0.1~5質量部であるのがよい。該紫外線吸収剤としては2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 7 - オキサ - 3, 20 - ジアザジスピロ [5.1.11.2] - ヘンエイコサン - 21 - オン、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 21 - オキソ - 7 - オキサ - 3, 20 - ジアザジスピロ [5.1.11.2] - ヘンエイコサン - 20 - プロピオン酸ドデシルエステル、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 21 - オキソ - 7 - オキサ - 3, 20 - ジアザジスピロ [5.1.11.2] - ヘンエイコサン - 20 - プロピオン酸テトラデシルエステル、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) [[3, 5 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル] メチル] ブチルマロネート、ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ポリ [{ 6 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) アミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル } { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ }]、2 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4, 6 - ビス (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) フェノール、2, 2', 2'' - ニトリロ [トリエチル - トリス [3, 3', 5, 5' - テトラ - tert - ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 2, 2' - ジイル]] フォスファイト、2 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4, 6 - ジ - tert - ペンチルフェノール等が例示される。

10

20

【0034】

また、本発明のダイボンド剤は、作業性を改善する目的で溶剤等を添加して使用することも可能である。溶剤の種類は特に制限されるものでなく、硬化前の樹脂組成物を溶解し、導電性粉末を良好に分散させ、均一なダイボンド剤を提供できる溶剤であればよい。該溶剤の配合割合はダイボンド剤を使用する作業条件、環境、使用時間等に応じて適宜調整すればよい。溶剤は2種以上を併用してもよい。このような溶剤としては、ブチルカルビトールアセテート、カルビトールアセテート、メチルエチルケトン、 - テルピネオール、及びセロソルブアセテート等が挙げられる。

30

【0035】

本発明のダイボンド剤は、上述した成分の他に用途に応じて、無機充填剤、変色防止剤、及び可塑剤等を添加してもよい。

【0036】

本発明のダイボンド剤は、上記各成分を、公知の混合方法、例えば、ミキサー、ロール等を用いて混合することによって製造することができる。また、本発明のダイボンド剤は、E型粘度計により23 での回転粘度計による測定値として10~1,000,000 mPa・s、特に100~1,000,000 mPa・sであることが好ましい。

40

【0037】

本発明のダイボンド剤は、光半導体素子をパッケージに固定するためのダイボンド材として好適に使用される。光半導体素子としては、発光ダイオード(LED)、有機電界発光素子(有機EL)、レーザーダイオード、及びLEDアレイ等を挙げることができる。

【0038】

ダイボンド剤を塗布する方法は特に制限されず、例えば、スピンコーティング、印刷、及び圧縮成形等が挙げられる。ダイボンド剤の厚みは適宜選択すればよく、通常5~50 μm、特に10~30 μmである。例えば、ディスペンス装置またはスタンピング装置を用いて23 の温度、0.5~5 kgf/cm²の圧力で吐出し、ダイボンド剤を基板に転写することで容易に塗布することができる。本発明の光半導体装置は、該ダイボンド

50

剤を基板に塗布した後、従来公知の方法に従い光半導体素子をダイボンディングすることにより製造することができる。本発明の樹脂組成物の硬化条件は、150～200 で、30～120分間の範囲において、作業条件、生産性、発光素子及び筐体耐熱性とのバランスから適宜選定することができる。

【実施例】

【0039】

以下、実施例と比較例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。以下において「部」は「質量部」を意味する。

【0040】

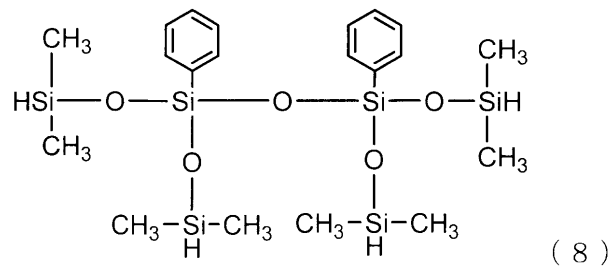
(A-1) オルガノポリシロキサンの合成

10

[合成例1]

攪拌羽根、滴下漏斗、温度計、エステルアダプターと還流管を取り付けた0.5Lセパラブルフラスコに、1-アリル-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート157.0g(0.56モル)と、下記式(8)

【化13】



20

で示されるヒドロジェンシロキサン71.7g(0.14モル)を仕込み、塩化白金酸2%オクチルアルコール溶液を(白金金属換算量20ppm)を添加し、80～100の温度で6時間反応した後、未反応物を減圧下で留去して、無色透明な液体(「オルガノポリシロキサン1」とする)を224g得た。収率は91%、粘度は3.3Pa·s(23)、滴定法(JIS K7236)により測定されたエポキシ当量は370g/eqであった。

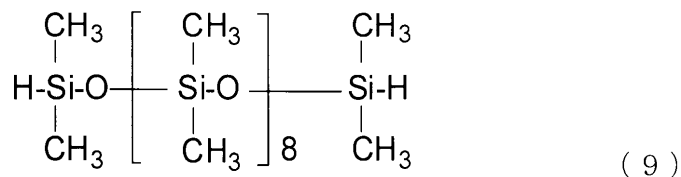
30

【0041】

[合成例2]

攪拌羽根、滴下漏斗、温度計、エステルアダプターと還流管を取り付けた2Lセパラブルフラスコに、1-アリル-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート281g(1.0モル)と、下記式(9)

【化14】



40

で示されるヒドロジェンシロキサン363g(0.50モル)を仕込み、塩化白金酸2%オクチルアルコール溶液を(白金金属換算量20ppm)を添加し、80～100の温度で6時間反応した後、未反応物を減圧下で留去して、無色透明な液体(「オルガノポリシロキサン1I」とする)を625g得た。粘度は1.1Pa·s(23)、滴定法(JIS K7236)により測定されたエポキシ当量は320g/eqであった。

【0042】

50

[実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 4]

下記表 1 に示す組成及び配合（質量部）で、各成分をミキサーで十分混合し、さらに三本ロールで混練りしてダイボンド剤を調製した。表中の各成分は以下のとおりである。尚、下記記載において累積頻度 99% の粒径（ d_{99} ）はレーザー回折法で測定したものである。

【 0043 】

(A-1) オルガノポリシロキサン

オルガノポリシロキサン I : 合成例 1 で調製したオルガノポリシロキサン（エポキシ当量 370 g / eq）

オルガノポリシロキサン II : 合成例 2 で調製したオルガノポリシロキサン（エポキシ当量 320 g / eq）

(A-2) シロキサン結合を有しないエポキシ樹脂

エポキシ樹脂 I : トリグリシジルイソシアヌレート（TEPIC-S、日産化学工業（株）製、MW = 297、エポキシ当量 99 g / eq）

エポキシ樹脂 II : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（jER-828、三菱化学（株）製、MW = 340、エポキシ当量 170 g / eq）

エポキシ樹脂 III : 水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（YX8000、三菱化学（株）製、MW = 348、エポキシ当量 174 g / eq）

(B) 硬化剤

4 - メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（リカシッドMH、新日本理化（株）製、MW = 166、無水カルボン酸当量 166 g / eq）

(C) 導電性粉末

銀粉 1 : フレーク状、平均粒径 2.4 μm 、比表面積 0.7 m^2 / g 、 d_{99} : 18 μm （AGC-239、福田金属箔粉工業（株）製）

銀粉 2 : フレーク状、平均粒径 8.3 μm 、比表面積 0.35 m^2 / g 、 d_{99} : 40 μm （AGC-237、福田金属箔粉工業（株）製）

銀粉 3 : フレーク状、平均粒径 5.5 μm 、比表面積 1.7 m^2 / g 、 d_{99} : 20 μm （AG-XF301、福田金属箔粉工業（株）製）

(D) 硬化触媒

第四級ホスホニウム塩（UCAT5003、サンアプロ（株）製）

(E) 接着付与剤

接着付与剤 1 : -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（KBM403、信越化学工業（株）製）

接着付与剤 2 : -メルカプトプロピルトリメトキシシラン（KBM803、信越化学工業（株）製）

(F) その他の成分

酸化防止剤 : ペンタエリスリトールテトラキス [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] （アデカスタブAO-60、（株）ADEKA 製）

【 0044 】

各組成物について、後述の (a) 乃至 (e) の諸試験を行った。組成物は各樹脂組成物を 180 で 1.5 時間加熱して硬化した。結果を表 1 に示す。

【 0045 】

(a) 粘度

東機産業製 E 型回転粘度計にて、23 で 1 rpm と 10 rpm での粘度を測定した。

【 0046 】

(b) チクソ比

上記 (a) で測定した 1 rpm と 10 rpm での粘度の比を求めた。

【 0047 】

(c) 接着強度

Agメッキ基板(42アロイ)に組成物を0.1mg程度塗布し、その上に2mm×2mm角のSiチップを置き、180℃で1.5時間加熱して硬化し、試験片を各組成物につき5個ずつ作成した。Dage社製4000ボンドテスターを用いて該試験片の剪断接着強度を測定し、5個の試験片の平均値を求めた。

【0048】

(d) 作業性

上記接着強度試験にて作成した各試験片の、Agメッキ基板とSiチップとのギャップ間距離(ボンドライン)を接着断面から計測し、ギャップ間距離が10μm未満であるものを、10μm以上20μm未満であるものを、20μm以上であるものをxとした。

10

【0049】

(e) 体積抵抗率

JIS K 6911に基づき硬化物の体積抵抗率(25℃)を測定した。

【0050】

光半導体装置の製造

光半導体素子を搭載する円状凹部を有し、その底部が銀メッキされたLED用プレモールドパッケージ(3mm四方、厚さ1mm、凹部の内径2.6mm)を用意した。該パッケージの該底部に、各ダイボンド剤をスタンピングにより転写し、その上にダイボンディング装置を用いてInGa_N系青色発光素子を搭載した。次に180℃、1.5時間で各ダイボンド剤を硬化させた。さらに、該発光素子を金ワイヤーにて外部電極に接続した。その後、シリコンハイブリッド樹脂組成物(LPS-7418、信越化学工業(株)社製)を凹部に充填し、100℃で1時間、さらに150℃で4時間硬化させて発光素子を封止した。該光半導体装置を各10個作製し、以下の(f)及び(g)の試験に用いた。結果を表1に示す。

20

【0051】

(f) 温度サイクル試験

上記の方法で得られた光半導体装置のうち5個を、温度サイクル試験(40℃~125℃、各20分間を1000サイクル及び2000サイクル)に用い、顕微鏡でクラックの有無を観察し、クラックが発生した試験片数/総試験片数を数えた。

【0052】

30

(g) 高温高湿点灯試験

上記の方法で得られた光半導体装置のうち他の5個を、高温高湿下(65℃、95%RH)で、50mA通電して500時間LEDを点灯した後、LED素子と前記凹部の底部との間に剥離等の接着不良の有無、クラック発生の有無、及びチップ周りの接着層の変色の有無を顕微鏡で観察した。

【0053】

【表 1】

	配合(質量部)	官能性基 当量(g/eq)	実施例								比較例												
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4											
(A-1)	オルガノシリロキサンI	370	68.8		40.5	47.0				29.0					68.8								
	オルガノシリロキサンII	320		65.6	27.0					17.4													
(A-2)	エポキシ樹脂I	99				11.8				11.6										18.4			
	エポキシ樹脂II	170																		27.1			
	エポキシ樹脂III	174																		27.6			
(B)	硬化剤	166	31.2	34.4	32.5	41.3				42.0					54.8	53.9	31.2			31.2			
(D)	無水カルボン酸基/エポキシ基(当量比)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0			
	硬化触媒	U-CAT5003	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
	銀粉I	平均粒子径=2.4μm、比表面積=0.7m ² /g、d ₉₉ =18μm	620	620	620	620	620	620	620	620	620	620	620	620	620	620	620	620	620	620	620		
	銀粉II	平均粒子径=8.3μm、比表面積=0.35m ² /g、d ₉₉ =40μm																				620	
(C)	銀粉III	平均粒子径=5.5μm、比表面積=1.7m ² /g、d ₉₉ =20μm																				400*	
	接着付与剤	KBM403	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
(E)	その他の成分	KBM803	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
(F)	酸化防止剤	酸化防止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	粘度 1rpm	Pa・s	130	110	125	135	115	123	125	115	123	125	115	123	125	115	123	125	115	123	125	320	
	粘度 10rpm	Pa・s	32	25	28	30	28	29	30	28	29	30	28	29	30	28	29	30	28	29	30	65	
	チクソ比	1rpm/10rpm	4.1	4.4	4.5	4.5	4.1	4.2	4.2	4.1	4.2	4.2	4.1	4.2	4.2	4.1	4.2	4.2	4.1	4.2	4.2	4.9	
	接着強度	Kg/mm ²	15	10	12	16	12	13	13	16	12	13	17	14	14	17	14	14	17	14	14	7	
	作業性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	体積抵抗率	10 ⁻⁴ Ω・cm	2.5	8.5	4.3	0.5	1.0	0.9	0.9	0.5	1.0	0.9	0.5	0.6	1.0	0.5	0.6	1.0	0.5	0.6	1.0	0.6	
	温度サイクル試験 (-40°C~125°C)	1000サイクル	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	1/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	
	高温高湿点灯試験 (65°C/95% RH, 50mA, 500時間)	2000サイクル	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	2/5	1/5	0/5	0/5	0/5	0/5	2/5	
	接着	クラック	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
黄変		0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	4/5	2/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	

10

20

30

40

【0054】

* 比較例 4 は組成物が高粘度となり銀粉を 400 質量部を超えて配合することができな

50

った。

【 0 0 5 5 】

導電性粉末の累積頻度 99% の粒径が大きすぎる比較例 3 のダイボンド剤はボンドラインの制御に劣り作業性に劣る。導電性粉末の比表面積が大きすぎる比較例 4 のダイボンド剤は接着強度が弱く、また該ダイボンド剤の硬化物は耐クラック性、耐熱性及び耐光性に劣る。また、(A - 1) オルガノポリシロキサンを含まない比較例 1 及び 2 のダイボンド剤の硬化物は耐熱性、耐光性及び耐クラック性に劣る。これに対し本発明のダイボンド剤は、接着強度及び作業性に優れ、かつ耐熱性、耐光性及び耐クラック性に優れた硬化物を提供する。また、シロキサン結合を有しないエポキシ樹脂 (A - 2) をさらに含む実施例 4 ~ 6 のダイボンド剤は、体積抵抗率がより低い硬化物を与えることができる。

10

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 6 】

本発明のダイボンド剤は接着強度及び作業性に優れ、かつ耐熱性、耐光性及び耐クラック性に優れた硬化物を提供することができる。また本発明のダイボンド剤は導電性に優れた硬化物を提供することができる。これにより光半導体素子をパッケージに良好にダイボンドリングする事ができ、信頼性の高い光半導体装置を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<i>C 0 9 J 163/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 J	163/00	
<i>C 0 9 J 11/06</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 J	11/06	
<i>C 0 9 J 11/04</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 J	11/04	
<i>C 0 9 J 9/02</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 J	9/02	
<i>H 0 1 L 21/52</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 L	21/52	E

Fターム(参考) 4J036 AA01 AA05 AC01 AC02 AC18 AD08 AK17 DA01 DA02 DA05
 DB15 FA02 FA13 GA04 JA06
 4J040 EC041 EC281 EK051 EK121 HA066 HD21 KA16 KA26 KA32
 4J246 AA03 AB13 BA12X BA120 BB02X BB020 CA01U CA24X CA240 CA250
 CA260 CA390 CA40X CA400 CA58X CA68M CA80M CA80X FA222 FC232
 HA32 HA66
 5F047 AA13 AA17 BA33 BA53 BA54 BB11 BB16 CA08 FA22