

明 細 書

発明の名称：

導電性組成物、導電性焼結部、および導電性焼結部を備えている部材

技術分野

[0001] 本発明は、導電性組成物、導電性焼結部、導電性組成物が用いられている焼結部もしくは接合部を備えている部材、部材を接合する方法および導電性焼結部の製造方法に関し、特に、電子部品、たとえば車載用または通信機器用の電子部品に適用する導電性組成物、ならびに前記導電性組成物を焼結することによって得られた焼結部を備えた電子部品に関する。

背景技術

[0002] エレクトロニクス分野では、電子部品、たとえば半導体素子における接合部を形成するための接着剤として、また回路基板の回路を形成するための導電ペーストとして、たとえば有機樹脂と、金属微粒子等の導電性フィラーと、を含有する導電性組成物が使用される。このような導電性組成物は、部材に塗布された後、焼結もしくは加熱硬化されて、焼結部もしくは接合部を形成する。

[0003] 導電性フィラーとして用いられる金属微粒子については、特許文献1から、マイクロメートルサイズの粒子と、ナノメートルサイズの粒子とを組み合わせることで用いることにより、焼結後の導電性組成物における導電性および熱伝導性が向上することが知られている。

[0004] 特許文献2、3には、導電性の熱硬化性樹脂組成物中で、中心粒子径が0.3～15 μ m、厚さが10～200nmのプレート型銀微粒子を使用することにより、熱伝導性、低応力性、接着特性およびリフロー剥離耐性に優れた組成物が得られることが記載されている。

[0005] 特許文献4には、(A)一次粒子の個数平均粒子径が40nm～400nmの銀微粒子と、(B)溶剤と、(C)示差走査熱量計を用いた測定で得られるDSCチャートにおける吸熱ピークの極大値が80℃～170℃の範囲

にある熱可塑性樹脂粒子とを含む、焼結用導電性組成物であって、(C)熱可塑性樹脂粒子の一次粒子の個数平均粒子径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である、導電性組成物が開示されている。この導電性組成物では、導電性組成物中の熱可塑性樹脂粒子が、導電性組成物の焼結の際に溶融して変形することで、導電性組成物の硬化時に該組成物の収縮に起因して生じうるボイドの発生を抑制し、被接着部材のクラック、接合部のクラック、接合界面の剥離等が抑制できることが記載されている。

[0006] 特許文献5には、平均粒子径 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の導電性フィラー(B)と、 25°C において固体状の熱可塑性樹脂の粒子(A)とを含有する導電性接着剤組成物が開示されている。また、特許文献6には、平均粒子径 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の金属粒子(a1)と平均粒子径 $10 \sim 200 \text{nm}$ の銀粒子(a2)とを含む導電性フィラー(A)と、 25°C において固体状の熱可塑性樹脂の粒子(B)とを含有する導電性接着剤組成物が開示されている。特許文献6に記載の導電性接着剤組成物では、マイクロメートルサイズの金属粒子と、ナノメートルサイズの銀粒子とを組み合わせる用いることによって熱伝導率が向上されることが記載されている。これらの特許文献には、導電性接着剤組成物が、 25°C で固体状の熱可塑性樹脂粒子を含有することにより、焼結もしくは熱硬化の際に熱可塑性樹脂粒子が溶融して、導電性接着剤硬化物と被接着材料の接着界面に存在する空隙を充填することにより、接着強度および応力緩和性能が向上され、温度変化に起因する剥離の発生を抑制できることが記載されている。特許文献7にも同様に、マイクロメートルサイズの金属粒子と、ナノメートルサイズの銀粒子とを導電性フィラーとして含有し、かつ平均粒子径 $2 \sim 14 \mu\text{m}$ で、融点が $130 \sim 250^\circ\text{C}$ の熱可塑性樹脂の粒子を含有する導電性接着剤組成物が開示されている。ここにも、加熱により熱可塑性樹脂の粒子が溶融し、導電性接着剤硬化物内の空隙を充填することにより、被接着材料の剥離を防止できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2015-162392号公報

特許文献2：特開2016-65146号公報

特許文献3：特開2014-194013号公報

特許文献4：国際公開第2016/063931号

特許文献5：国際公開第2019/013230号

特許文献6：国際公開第2019/013231号

特許文献7：国際公開第2020/145170号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来技術による導電性組成物は、低温で焼結可能な銀粒子を含有する導電性フィラーを用いることで、前記導電性組成物を焼結した後に得られる焼結部もしくは接合部が、優れた接合強度および良好な導電性を示す。しかしその一方で、ナノメートルサイズの銀粒子が用いられている焼結部もしくは接合部では、ナノメートルサイズの銀粒子の焼結に伴う収縮が大きくなるため、接合部内部にボイドが生じやすくなる。また、焼結部もしくは接合部と、被接着部材との間のひずみが大きくなるため、シリコンチップとリードフレームや基板といった異種材料を接合する接合部における長期的な信頼性にとっては、ナノメートルサイズの銀粒子の使用は不利である。他方、特定の吸熱ピークの極大値を有する熱可塑性樹脂粒子を使用することにより、導電性組成物の焼結の際に熱可塑性樹脂が溶融して変形し、焼結部の空隙を充填することで、接合部におけるボイド形成が抑制され、接合部の剥離を抑制し、接合強度を向上できることが知られている（図1および図2参照）。しかし、このような導電性組成物を使用した場合であっても、比較的サイズの大きい電子部品、たとえば5×5mm～8×8mm程度の大きさのチップでは、依然として、冷熱サイクルが繰り返されると、剥離が生じやすいという問題が存在する。

[0009] 特に車載用の電子部品では、その使用温度が-50℃～150℃程度の範囲で激しく変動するため、このような過酷な条件下でも、面積の大きい電子

部品において信頼性の高い接合部が得られる導電性組成物が望まれている。

[0010] 従って、本発明の課題は、導電性組成物の焼結後に、導電性および熱伝導性が高く、かつ面積の大きい部材であっても、冷熱サイクルの繰り返しによる接合対象からの前記部材の剥離が生じにくい焼結部もしくは接合部が得られる導電性組成物、ならびに前記導電性組成物を用いて部材を接合する方法もしくは導電性焼結部もしくは接合部を製造する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、導電性フィラーとして、ナノメートルサイズの銀微粒子と、マイクロメートルサイズの金属粒子とを含有する導電性組成物の焼結体マトリックス中で、意外にも、樹脂等から構成されるマイクロメートルサイズの粒子が、加熱による溶融によって著しく変形することなく、焼結前の形状をほぼ維持した状態で焼結部中に均一に分散していることにより、これらの樹脂粒子が応力を緩和するのみでなく、応力を分散させることができ、ひいては導電性組成物を用いて接合した異種材料の接合部において、特に比較的面積の大きいチップを接合するための接合部において、高い導電性と長期にわたる接合信頼性とを両立できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 本発明の構成は、以下のとおりである：

[1] 導電性フィラーおよび樹脂粒子を含有する導電性組成物であって、前記導電性組成物を焼結する前後における前記樹脂粒子の最大フェレー径の変化率が、1.20未満である、前記導電性組成物。

[2] 前記最大フェレー径の変化率が、0.9～1.1の範囲である、[1]に記載の導電性組成物。

[3] 前記導電性組成物を焼結する温度が、80℃～300℃の範囲である、[1]または[2]に記載の導電性組成物。

[4] 前記導電性フィラーとして、(A)平均粒子径が10～300nmの銀微粒子を含有する、[1]から[3]までのいずれか1つに記載の導電性

組成物。

〔5〕前記導電性フィラーとして、(B)平均粒子径が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の金属粒子を含有する、〔4〕に記載の導電性組成物。

〔6〕前記樹脂粒子として、(C)平均粒子径が $2 \sim 15 \mu\text{m}$ である樹脂粒子を含有する、〔5〕に記載の導電性組成物。

〔7〕前記樹脂粒子(C)を構成する樹脂は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂およびシリコン樹脂の群から選択される、〔6〕に記載の導電性組成物。

〔8〕前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィンおよびポリアミドの群から選択される、〔7〕に記載の導電性組成物。

〔9〕前記樹脂粒子(C)の平均粒子径は、前記導電性組成物を焼結した後で得られる焼結部もしくは接合部の厚さの $1 \sim 85\%$ に相当する、〔6〕から〔8〕までのいずれか1つに記載の導電性組成物。

〔10〕前記導電性組成物が、前記導電性組成物の質量に対して、前記銀微粒子(A)を $5 \sim 50$ 質量%、前記金属粒子(B)を $35 \sim 85$ 質量%、および前記樹脂粒子(C)を $0.1 \sim 10$ 質量%含有する、〔6〕から〔9〕までのいずれか1つに記載の導電性組成物。

〔11〕前記導電性組成物がさらに、(D)バインダー樹脂を、前記導電性組成物の質量に対して、 $0.5 \sim 10$ 質量%含有する、〔1〕から〔10〕までのいずれか1つに記載の導電性組成物。

〔12〕前記導電性組成物中の前記銀微粒子(A)：前記金属粒子(B)の比率は、質量比で、 $5 : 95 \sim 60 : 40$ の範囲である、〔5〕から〔11〕までのいずれか1つに記載の導電性組成物。

〔13〕さらに、硬化剤、硬化促進剤、溶剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、粘着付与剤、粘性調整剤、分散剤、カップリング剤、強靱性付与剤、エラストマーからなる群から選択される少なくとも1種の成分を含有する、〔1〕から〔12〕までのいずれか1つに記載の導電性組成物。

〔14〕〔1〕から〔13〕までのいずれか1つに記載の導電性組成物を用いて部材を接合する方法であって、焼結前の樹脂粒子の最大フェレー径に対

する焼結後の樹脂粒子の最大フェレー径の変化率が1.20未満となるように前記導電性組成物を焼結するステップを含む、前記接合方法。

[15] [1] から [13] までのいずれか1つに記載の導電性組成物を用いて導電性焼結部もしくは接合部を製造する方法であって、焼結前の樹脂粒子の最大フェレー径に対する焼結後の樹脂粒子の最大フェレー径の変化率が1.20未満となるように前記導電性組成物を焼結するステップを含む、前記製造方法。

[16] 前記導電性組成物を焼結する温度が、80℃～300℃の範囲である、[14] または [15] に記載の方法。

[17] 前記導電性組成物を焼結する際の昇温速度が、1～10℃/分である、[14] から [16] までのいずれか1つに記載の方法。

[18] 部材の接合部、導電層または回路を形成するための、請求項1から13までのいずれか1つに記載の導電性組成物の使用。

[19] 導電性フィラーおよび樹脂粒子を含有する焼結部もしくは接合部であって、前記焼結部もしくは接合部は、[1] から [13] までのいずれか1つに記載の導電性組成物を焼結して得られるものであり、前記焼結部もしくは接合部の断面積に対して、前記導電性フィラーの占める割合が60～95面積%であり、前記樹脂粒子の占める割合が1～35面積%であり、前記樹脂粒子および前記導電性フィラー以外の成分と空隙との占める割合が4～25面積%であり、かつ前記樹脂粒子の平均粒子径が2～15 μm である、焼結部もしくは接合部。

[20] [19] に記載の焼結部もしくは接合部を備えている部材。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、導電性組成物を、部材、好ましくは電子部品、より好ましくは車載用電子部品または通信機器用電子部品に塗布し、焼結前の導電性組成物中に含有されている樹脂粒子の最大フェレー径が一定の変化率以下になるように前記導電性組成物を焼結することで、導電性組成物の焼結もしくは加熱硬化後に、高い導電性および熱伝導性を有しており、かつ面積の大き

い部材、たとえばシリコンチップであっても、接合対象からの剥離が生じにくい焼結部もしくは接合部が得られる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]従来技術による導電性組成物が用いられている接合部を備えている部材を示す図である。

[図2]従来技術による導電性組成物が用いられている接合部を備えている部材を示す図である。

[図3]本発明による導電性組成物が用いられている接合部を備えている部材を示す図である。

[図4]各種形状の粒子におけるフェレー径の測定を示す図である。

[図5]樹脂粒子のDSC測定結果を示す図である。

[図6]樹脂粒子のDSC測定結果を示す図である。

[図7]樹脂粒子のDSC測定結果を示す図である。

[図8]樹脂粒子のDSC測定結果を示す図である。

[図9]従来技術による樹脂粒子の加熱前および加熱後の電子顕微鏡写真を示す図である。

[図10]本発明による樹脂粒子の加熱前および加熱後の電子顕微鏡写真を示す図である。

[図11]焼結後の本発明による導電性組成物および比較例の断面の電子顕微鏡写真を示す図である。

[図12]焼結後の本発明による導電性組成物の細孔分布とクラックを示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明による導電性組成物は、導電性フィラーおよび樹脂等から構成されるマイクロメートルサイズの粒子を含有しており、前記粒子は、導電性組成物を加熱もしくは焼結する前後において、最大フェレー径の変化率が、1.20未満である。本発明によれば、焼結の前後における樹脂粒子の最大フェレー径の変化率は、耐剥離性の観点から、1.10未満であることが好まし

く、0.9～1.0の範囲であることが特に好ましい。つまり、本発明による導電性組成物において使用する、樹脂等から構成される粒子は、導電性組成物を焼結もしくは加熱硬化する温度で、粒子が熔融して変形することなく、当初の形状をほぼ維持できるものである。

[0016] 一般に、粒子の大きさを特定するためには様々な記載法が存在する。粒子形状が球形の場合、粒子径とは直径を指すが、多角形の粒子もしくは形がいびつな粒子の場合は、球状の粒子と同様に粒子径を定義することができるとは限らない。多角形の粒子の粒子径を定義するための1つの基準として、定方向径が存在する。定方向径は、粒子の投影像を顕微鏡で観察することによって解析できる粒子径であり、その1つとしてフェレー径 (Feret's Diameter) が存在する。フェレー径は、選択した粒子の輪郭にある任意の2点を結ぶ直線によって、言い換えれば、一定方向の2本の平行線で挟まれた垂線の長さによって表され、それらの直線もしくは垂線のうち、もっとも長いものを最大フェレー径といい、最も短いものを最小フェレー径という。最大フェレー径は、最大キャリパー長 (maximum caliper) ともいわれる。本発明による樹脂粒子のフェレー径の測定は、導電性組成物が塗布された部材の断面を、たとえば走査型電子顕微鏡 (SEM) または高倍率の光学顕微鏡 (デジタルマイクロスコープ) を使って観察し、取得した画像から、画像解析ソフト Image-J を用いて粒子の輪郭を特定して、粒子の形状を明らかに確認することができる粒子100～200個を選んで行うことができる。

[0017] 本発明によれば、粒子の最大フェレー径の変化率は、導電性組成物を焼結する前の粒子の最大フェレー径の平均値と、導電性組成物を焼結した後の粒子の最大フェレー径の平均値とを求め、以下の式に従って算出することができる：

$$\text{最大フェレー径の変化率} = \frac{\text{加熱もしくは焼結後の最大フェレー径の平均値}}{\text{加熱もしくは焼結前の最大フェレー径の平均値}}$$

図4では、実線で囲まれている粒子は、多角形の粒子であり、点線で囲まれている粒子は、円形もしくは楕円形の粒子である。実線で囲まれている粒

子と、点線で囲まれている粒子の円相当径は同一である。図4には、長径15、短径11、最大フェレー径14、最小フェレー径10の例が示されている。図4の記載から明らかであるように、粒子の最大フェレー径は、同一の円相当径を有する他の粒子と比較した場合、必ずしもそのような粒子の長径（長軸）と一致するわけではなく、また粒子の最小フェレー径は、必ずしも粒子の短径（短軸）と一致するわけではない。

[0018] 本発明により使用する、樹脂等から構成されるマイクロメートルサイズの粒子は、導電性組成物を焼結する前後において、粒子の最大フェレー径の変化率が、1.20未満、好ましくは0.9～1.1、さらに好ましくは1.0である、つまり粒子の最大フェレー径がほぼ変化しないという要件を満たすことができる限り、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、シリコン樹脂等の樹脂から構成されていてもよいし、応力を吸収できる他の材料、たとえばスズ、金、スズと金との合金といった無機材料から構成されていてもよい。当業者であれば、導電性組成物の用途、塗布方法、望ましい物性、たとえば熱伝導性、導電性等を考慮して、適宜、適切な材料を選択することができる。

[0019] 前記粒子は、耐剥離性の観点から、樹脂粒子であることが好ましい。樹脂粒子を使用する場合には、導電性組成物の焼結温度と、樹脂の融点とを考慮して、導電性組成物が焼結される条件で、粒子の最大フェレー径の変化率が、1.20、好ましくは0.9～1.1、さらに好ましくは1.0を超えない樹脂を選択すべきである。

[0020] なお、導電性組成物を焼結する温度は、使用される導電性フィラーや、樹脂粒子の種類、粒子径等に依存するが、通常、80℃～300℃の範囲である。焼結温度が80℃前後の温度より低いと、導電性組成物が硬化せず、焼結温度が約300℃を超えると、樹脂粒子が熔融して変形したり、熔融した樹脂がボイドや細孔に流れたりするため、本願発明による効果が得られない。導電性組成物の焼結は、異なった温度で2段階にわけて行うこともできる。樹脂粒子を使用する場合には、たとえば第1段階（予備焼成）で、80～200℃程度、有利には130～200℃程度、さらに有利には140～1

80℃程度で導電性組成物を一定時間加熱保持し、次いで第2段階（焼結）で、上記温度よりも高い温度、たとえば150℃以上、有利には180℃以上、さらに有利には200℃以上で焼結を行うこともできる。予備焼成および焼結における昇温速度は通常、1～10℃/分、好ましくは3～7℃/分、さらに好ましくは5℃/分である。また、第1段階（予備焼成）までの昇温速度と、第1段階（予備焼成）から第2段階（焼結）昇温速度は同じ速度でなくともよい。焼結は、大気雰囲気下または不活性ガス雰囲気下、たとえば窒素雰囲気下で行うことができる。接合すべき部材の表面が、酸化膜を形成しやすい材質、たとえば銅である場合、酸化膜の形成または変色を回避するために、不活性ガス雰囲気下、たとえば窒素パージ下で焼結を行うことが好ましい。この場合、窒素雰囲気中の酸素濃度は、接合すべき部材表面の酸化または変色を防止する観点から、500ppm以下、好ましくは80ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下である。前記の酸素濃度であれば、銅の酸化や変色はほぼ生じないが、酸素が0.1%（1000ppm）程度の濃度で存在する場合は、銅の変色が観察される。また、焼結雰囲気中に0.1%程度の酸素が存在する場合、導電性組成物中に含有されている添加剤等の有機物の燃焼にも影響が及ぶ。焼結雰囲気中の酸素濃度が0.1%を超えると、大気雰囲気下での焼結と同等の焼結結果となる。この場合、銅は完全に変色する。導電性組成物を焼結する時間は、通常、15分～180分である。導電性組成物を焼結する時間は、導電性組成物が熱硬化して接合部もしくは焼結部が得られる限り、特に制限されることはない。たとえば、予備焼成の後に焼結を行う場合、プロセス制御の観点から、それぞれの焼結時間を15～120分、好ましくは30～90分、さらに好ましくは60分としてもよい。また、予備焼成に加えて、または予備焼成に代えて、一定の昇温速度、たとえば1～10℃/分、好ましくは3～7℃/分に加熱を制御し、焼結温度に達した後に、一定時間にわたって焼結温度を維持することで焼結を行うこともできる。この場合、焼結の時間は、たとえば30分～180分、好ましくは60分～120分程度である。焼結の際の温度、加熱もしくは

は昇温速度、焼結雰囲気は、当業者であれば、導電性組成物中で使用される導電性フィラーや樹脂粒子の種類、粒子径、溶剤や他の樹脂等の添加剤、接合すべき部材の材質等に応じて、上記の記載に基づいて適宜選択できる。

[0021] [導電性フィラー（A）銀微粒子]

本発明による導電性組成物は、前記導電性フィラーとして、（A）ナノメートルサイズの銀微粒子、有利には平均粒子径が10～300nmの銀微粒子を含有する。

本発明による銀微粒子（A）の平均粒子径は、焼結性の観点から好ましくは20～180nm、より好ましくは30～170nm、さらに好ましくは40～160nmである。銀微粒子（A）の平均粒子径が10nm未満であると、銀微粒子（A）が表面に被覆を有する場合に、当該被覆の除去が難しくなり、焼結が妨げられる場合がある。銀微粒子（A）の平均粒子径が、300nmを超えると、相応して比表面積が小さくなることにより、焼結が妨げられる場合がある。

[0022] 銀微粒子（A）のタップ密度は、特に限定されないが、導電性組成物の焼結性の観点から、 4 g/cm^3 以上であることが好ましく、 5 g/cm^3 以上であることがより好ましく、 5.5 g/cm^3 以上であることがさらに好ましい。また、導電性組成物を長期にわたって保管する際に銀微粒子（A）の沈殿を回避する観点から、タップ密度は、 8 g/cm^3 以下であることが好ましく、 7.5 g/cm^3 以下であることがより好ましく、 7 g/cm^3 以下であることがさらに好ましい。銀微粒子（A）のタップ密度は、たとえば、JIS規格Z2512：2012の金属粉－タップ密度測定方法により測定して算出することができる。

[0023] 銀微粒子（A）の形状は、特に限定されず、たとえばフレーク状、プレート状、球状、キュービック状、ロッド状等の形状が可能である。銀微粒子（A）の形状として、フレーク状もしくはプレート状を採用した場合には、導電性組成物を焼結した後に、導電性および／または熱伝導性の優れた焼結部が得られる。また、フレーク状もしくはプレート状の銀微粒子は、主として

短径方向に焼結するため、球状の銀微粒子を使用した場合よりも内部応力が小さく、銀微粒子が高配向することによって、反射率に優れた焼結部もしくは接合部が得られる。さらに、フレーク状もしくはプレート状の銀微粒子は、酸素の有無による影響を受けにくいため、大気雰囲気下または窒素等の不活性ガス雰囲気下のいずれにおいても行うことができる。焼結雰囲気中の酸素濃度を制御する場合は、接合部の材質や導電性組成物の焼結性を考慮して、たとえば1000ppm、好ましくは500ppm、さらに好ましくは80ppm、最も好ましくは50ppm程度の酸素濃度で焼結を行う。焼結に先立って予備焼成を行う場合も大気雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で、あるいは前記と同様の酸素濃度を有する不活性ガス雰囲気下で行うことができる。

[0024] 銀微粒子(A)は、表面が被覆されていてもよい。このような被覆のためのコーティング剤は、当業者に公知であるが、たとえば、アミン、カルボン酸等が挙げられる。カルボン酸のコーティング剤は、焼結の際に除去されやすいため、焼結後の導電性組成物の硬化を容易にし、かつ焼結部の放熱性を向上させる観点から好ましい。カルボン酸としては、たとえばモノカルボン酸、ポリカルボン酸、オキシカルボン酸等が挙げられる。また、カルボン酸としては、樹脂または溶剤への分散性の観点から炭素数12～24の飽和脂肪酸および／または不飽和脂肪酸が好ましい。

[0025] コーティング剤は、1種類でもよく、2種類以上のコーティング剤を併用してもよい。コーティング剤により銀微粒子(A)を被覆する方法は、当業者に公知であるが、たとえば銀微粒子(A)とコーティング剤とをミキサー中で攪拌・混合する、銀微粒子(A)をコーティング剤の溶液中含浸する等の方法が挙げられる。

[0026] 本発明による導電性組成物中の銀微粒子(A)の含有量は、特に限定されないが、焼結に伴う収縮抑制の観点から、導電性組成物の総質量100%に対して5～50質量%が好ましく、導電性および／または熱伝導性を向上する観点から、より好ましくは10～40質量%、特に好ましくは15～35

質量%である。

[0027] [導電性フィラー (B) 金属粒子]

本発明による導電性組成物は、前記導電性フィラーとしてさらに、(B) マイクロメートルサイズの金属粒子、有利には平均粒子径が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の金属粒子を含有する。

本発明による金属粒子 (B) の平均粒子径は、導電性組成物のレオロジーの観点から好ましくは $0.6 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.7 \sim 7 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.8 \sim 6 \mu\text{m}$ である。金属粒子 (B) の平均粒子径が、 $0.5 \mu\text{m}$ 未満であると、導電性組成物を焼結する際の収縮抑制効果が低下し、被接着部材と焼結部との密着性が低下する。金属粒子 (B) の平均粒子径が、 $10 \mu\text{m}$ を超えると、導電性組成物の焼結性が損なわれることにより、被接着部材と焼結部との密着性が低下する。

[0028] 金属粒子 (B) の平均粒子径の分布は、単一のピークを有していてもよいし、複数のピークを有していてもよい。

[0029] 金属粒子 (B) のBET比表面積は、特に限定されないが、 $0.1 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $0.3 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましい。被接着部材に接する表面積を確保する観点から、金属粒子 (B) のBET比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。また、後述する (D) バインダー樹脂および/または溶剤の使用量を低減する観点から、金属粒子 (B) のBET比表面積は、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。金属粒子 (B) のBET比表面積は、BET 1点法に従い、BET比表面積測定装置を用いて測定することができる。

[0030] 金属粒子 (B) のタップ密度は、特に限定されないが、被接着部材への導電性組成物の接着強度の観点から、 $4 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることがより好ましく、 $5.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることがさらに好ましい。また、導電性組成物を長期にわたって保管する際に銀微粒子 (A) の沈殿を回避する観点から、タップ密度は、 $8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下で

あることが好ましく、 7.5 g/cm^3 以下であることがより好ましく、 7 g/cm^3 以下であることがさらに好ましい。金属粒子（B）のタップ密度は、たとえば、JIS規格Z2512：2012の金属粉－タップ密度測定方法により測定して算出することができる。

[0031] 金属粒子（B）の形状は、特に限定されない。たとえばフレーク状、プレート状、球状、キュービック状、ロッド状等の当業者に公知の形状とすることが可能である。金属粒子（B）の形状として、フレーク状もしくはプレート状を採用した場合には、導電性組成物を焼結した後に、導電性および／または熱伝導性の優れた焼結部が得られる。また、フレーク状もしくはプレート状の銀微粒子は、主として短径方向に焼結するため、球状の銀微粒子を使用した場合よりも内部応力が小さく、銀微粒子が高配向することによって、反射率に優れた焼結部もしくは接合部が得られる。さらに、フレーク状もしくはプレート状の銀微粒子は、酸素の有無による影響を受けにくいいため、窒素等の不活性ガス雰囲気下での焼結が可能となる。

[0032] 本発明による金属粒子（B）を構成する金属は、焼結部の導電性に貢献できる限り、特に限定されない。導電性に貢献できる金属として、当業者に公知の金属、たとえば銀、銅、ニッケル、アルミニウム、クロム、金、白金、パラジウム、タングステン、モリブデン等の金属を、単体として、混合物として、合金として、および／または酸化物として使用することができる。前記金属の合金は、2元系合金であっても、3元系合金であってもよく、合金中には、前記金属以外の元素が含まれていてもよい。また、金属粒子（B）を構成する材料として、カーボンナノチューブを使用することも可能である。また、金属粒子（B）は、2種類以上の混合物であってもよい。

[0033] なお、本発明による導電性組成物中の銀微粒子（A）および金属粒子（B）の比率は、特に限定されないが、熱伝導率と接合性のバランスの観点から、質量比で、5：95～60：40の範囲が好ましく、より好ましくは10：90～50：50の範囲、特に好ましくは15：85～40：60の範囲である。

[0034] [(C) 樹脂粒子]

本発明によれば、前記最大フェレー径の変化率を有する粒子として、(C) 平均粒子径が $2 \sim 15 \mu\text{m}$ である樹脂粒子を使用する。

導電性組成物を焼結した後の焼結部における応力緩和および亀裂進展抑制効果の観点から、樹脂粒子(C)の平均粒子径は、 $3 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $4 \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。導電性組成物を焼結した後の焼結部における応力分散および焼結部の厚さの観点から、樹脂粒子(C)の平均粒子径は、 $13 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $12 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。樹脂粒子(C)の平均粒子径が大きすぎると、導電性樹脂組成物の体積あたりの樹脂粒子(C)の数が少なくなり、樹脂粒子(C)の均一な分散が難しくなることにより、応力を分散する効果が低下する。また、樹脂粒子(C)の平均粒子径が大きいと、相応して焼結部の厚さを薄くすることができないため、被接着部材から発生した熱を効率よく逃がすことができなくなる。

[0035] また、部材を接合する場合には、接合部の厚みは、用途によっては、最大で約 $200 \mu\text{m}$ 程度となることもあるが、通常は $10 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ である。従って、導電性組成物を加熱硬化させる際に生じる 15% 程度の収縮率も考慮して、樹脂粒子(C)の平均粒子径は、樹脂粒子(C)の均一な分散、ならびに接合部における均一な応力の緩和および分散、ひいては剥離の抑制という観点から、加熱硬化後の接合部の厚みの 85% 以下程度の範囲とすることが好ましい。

[0036] 樹脂粒子(C)の形状は、球状もしくは略球状が好ましいが、立方体状、円柱状、角柱状、円錐状、角錐状、フレーク状等の形状であってもよい。

[0037] 樹脂粒子(C)の融点は、最大フェレー径の変化率の観点から、導電性組成物もしくは導電性フィラーの焼結温度より高いことが好ましく、 $140 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $170^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ である。本発明によれば意外にも、導電性フィラーおよび樹脂粒子を含有する導電性組成物を接着剤として被接着部材、たとえば基板とチップとを接合する際に、導電性組成物中の樹脂

粒子の最大フェレー径の変化率が1.20未満、好ましくは0.9～1.1、さらに好ましくは1.0となるように、焼結条件を制御することにより、従来技術による接合部もしくは接合方法よりも信頼性の高い焼結部もしくは接合部が得られることが判明した。従って、本発明は、導電性組成物を焼結することによって被接着部材、たとえば電子部品用の基板とチップとを接合する方法、導電性焼結部もしくは接合部を製造する方法、ならびに導電性組成物を焼結もしくは加熱硬化することにより得られる導電性の焼結部もしくは接合部、前記焼結部もしくは接合部を備えている部材、特に、電子部品、たとえば車載用または通信機器用の電子部品を提供するものである。

[0038] 樹脂粒子(C)を構成する樹脂として、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂およびシリコン樹脂からなる群から選択される樹脂を使用することができる。前記樹脂として、当業者に公知の樹脂を使用することができる。熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、たとえばナイロン11、ナイロン12、ナイロン6等のナイロン樹脂、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリビニルブチラール、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、エチルセルロース、酢酸セルロース、各種のフッ素樹脂、ポリオレフィンエラストマー、飽和ポリエステル樹脂等の粒子が挙げられる。

[0039] 熱硬化性樹脂としては、たとえばポリウレタン樹脂等の尿素樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂が挙げられる。

[0040] シリコン樹脂は、ケイ素樹脂ともよばれ、オルガノポリシロキサンを主鎖とする一連の樹脂である。

[0041] 樹脂粒子(C)を構成する上記の樹脂は、単独で使用してもよく、前記樹脂の2種類以上の併用であってもよい。また、前記樹脂を構成するモノマー

1種類からなる単独重合体であっても、モノマー2種類以上からなる共重合体であってもよい。

[0042] 被接着部材からの焼結部もしくは接合部の剥離を効果的に防止する観点から、融点もしくはDSCピークが140～250℃、好ましくは170℃～250℃の範囲の樹脂の粒子が好ましい。融点が140～250℃の範囲の樹脂としては、たとえばナイロン12、ナイロン11、ナイロン6、ポリエチレン、ポリプロピレン、酢酸ビニル樹脂、飽和ポリエステル樹脂などが挙げられる。中でも、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン6、ポリエチレンが好ましく用いられ、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン6がより好ましく用いられ、ナイロン12、ナイロン11が更に好ましく用いられる。

[0043] 本発明によれば、導電性組成物を焼結する際の条件を制御することにより、樹脂粒子(C)は、導電性組成物が焼結する温度である80℃以上300℃以下、好ましくは140℃以上250℃以下、さらに好ましくは165℃以上の温度でも、焼結前の粒子の形状をほぼ維持することができる。従って、導電性組成物を焼結する前の樹脂粒子の最大フェレー径に対する、焼結後の樹脂粒子の最大フェレー径の変化率は、1.20未満、好ましくは0.9～1.1、さらに好ましくは1.0である。導電性組成物を焼結する際の条件として、焼結温度、焼結時間、焼結雰囲気などが挙げられる。焼結を予備焼成と焼結とに分けて行う場合、本発明による導電性組成物を塗布した部材を、一定の昇温速度で所定の予備焼成温度まで加熱し、予備焼成温度に達したら一定の時間、たとえば15分～90分、好ましくは30分～60分にわたって所定の予備焼成温度で加熱する。予備焼成後、引き続き、導電性組成物が塗布された部材を一定の昇温速度で焼結温度まで加熱し、焼結温度に達したら一定の時間、たとえば15分～90分、好ましくは30分～60分にわたって所定の焼結温度で加熱する。あるいは、予備焼成を行うことなく、一定の昇温速度で所定の焼結温度に加熱して導電性組成物を焼結してもよい。ここで予備焼成とは、一定の温度を加熱保持することをいい、必ずしも焼結まで行うものではない。予備焼成および焼結は、1000ppm以下、好まし

くは500ppm以下、さらに好ましくは80ppm以下、最も好ましくは50ppm以下の酸素濃度を有する不活性ガス雰囲気下、たとえば窒素雰囲気下で行うことができる。前記の条件で導電性組成物を焼結することにより、導電性組成物中に含有されている樹脂粒子は、従来技術による方法による場合のように、焼結の際に熔融して焼結部の空隙を充填することなく、焼結前の当初の形状をほぼ維持しており、かつ加熱もしくは焼結の前後において導電性樹脂組成物中で均一に分散されているため、焼結後に得られる焼結部もしくは接合部における応力が緩和および分散される。また、従来技術による方法では、導電性組成物を焼結した後の焼結部もしくは接合部では、樹脂粒子が焼結の際に熔融して焼結部の空隙に入り込んでいるため、もはや焼結前の樹脂粒子の粒子径を有していない一方で、本願発明による方法によれば、焼結後の樹脂粒子(C)の平均粒子径は、当初の2~15 μ mをほぼ維持している。このため、従来技術による導電性組成物によって得られていた接合部に比べて、面積の大きい部材であっても、接合部内での亀裂の進行が抑制され、ひいては被接着部材と接合部、たとえばシリコンチップと接合部、接合部とリードフレームもしくは基板との剥離が大幅に抑制される。これにより、接合信頼性の高い部材、好ましくは接合相手との接合信頼性に優れた電子部品、より具体的には接合相手との接合信頼性に優れた車載用または通信機器用の電子部品が得られる。

- [0044] 導電性組成物中での樹脂粒子(C)の含有量は、冷熱サイクル後の被接着部材からの焼結部もしくは接合部の剥離を効果的に防止する観点から、導電性組成物の質量に対して、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることがさらに好ましく、2質量%以上であることが特に好ましい。導電性組成物が硬化した後の焼結部もしくは接合部の熱伝導率の低下を防止する観点から、樹脂粒子(C)の含有量は、導電性組成物の質量に対して、10質量%以下であることが好ましく、7質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましい。

[0045] なお、本明細書において、金属粒子（B）および樹脂粒子（C）の平均粒子径は、レーザー回折・散乱式粒度分析計を用いて測定された累積体積百分率が50体積%の粒子径（粒子径分布の50%平均粒子径）（D50）とする。このような測定のためには、たとえば日機装社製のレーザー回折・散乱式粒度分析計MT-3000を用いることができる。銀微粒子（A）の平均粒子径は、動的光散乱法を用いて測定された粒子径分布の50%平均粒子径（D50）とする。このような粒子径は、たとえば、日機装社製のナノトラック粒子分布測定装置を用いて測定することができる。

[0046] 樹脂粒子（C）の融点は、樹脂の種類に応じて決定されるものであり、当業者には周知である。樹脂の融点を測定するためには、たとえば示差走査熱量測定装置（DSC）を使用することができる。図5～図8には、例示としてそれぞれ、以下の表1に記載の樹脂粒子（c1）、（c3）、（c4）および（c11）のDSCピークが示されている。

[0047] 本発明による導電性組成物は、銀微粒子（A）、金属粒子（B）、樹脂粒子（C）以外にさらに、以下に記載する各成分が配合されていてもよい。

〔（D）バインダー樹脂〕

本発明の導電性組成物では、必要に応じて、さらに、バインダー樹脂（D）を含有してもよい。バインダー樹脂（D）を含有することで、導電性組成物に、さらに、流動性および接着性を付与することができる。バインダー樹脂（D）は、作業性の観点から、単独で、または溶剤に溶解した後に液状である限り、特に限定されないが、たとえばポリオレフィン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂、またはシリコン樹脂を用いることができる。これらの樹脂は単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、焼結時に高温になるため耐熱性の観点から、バインダー樹脂（D）は、熱硬化性樹脂であることが好ましく、エポキシ樹脂であることが特に好ましい。

[0048] バインダー樹脂（D）の含有量は、導電性組成物の質量に対して、10質量%以下であることが好ましく、8質量%以下であることがより好ましく、6質量%以下であることがさらに好ましい。バインダー樹脂（D）の含有量が、導電性組成物の質量に対して10質量%以下であると、銀微粒子（A）および／または金属粒子（B）のネッキングによるネットワークが形成されやすくなり、安定した導電性および熱伝導性が得られる。またバインダー樹脂は、導電性組成物の質量に対して、流動性や接着性の観点から0.5質量%以上の量で用いることが好ましい。

[0049] <硬化剤>

本発明による導電性組成物は、上記成分以外に、硬化剤を含有していてもよい。硬化剤としては、たとえば第三級アミン、アルキル尿素、イミダゾール等のアミン系硬化剤や、フェノール系硬化剤等が挙げられる。

硬化剤の含有量は、導電性組成物の質量に対して、2質量%以下であることが好ましい。そうすることで未硬化の硬化剤が残りにくくなり、被接着部材との密着性が良好となる。

<硬化促進剤>

本発明の導電性組成物にはさらに硬化促進剤を含有していてもよい。硬化促進剤としては、たとえば2-フェニル-4,5-ジヒドロキシ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-メチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノ-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、第三級アミン類、トリフェニルフォスフィン類、尿素系化合物、フェノール類、アルコール類、カルボン酸類等が挙げられる。硬化促進剤は、2種類以上を併用してもよい。

硬化促進剤を使用する場合には、その含有量は、導電性組成物の質量に対して、通常は0.5質量%以下である。

[0050] <溶剤／希釈剤>

本発明による導電性組成物にはさらに、導電性組成物をペースト状にして、塗布を容易にするために溶剤もしくは希釈剤を含有していてもよい。溶剤

もしくは希釈剤を使用する場合には、ペースト中の樹脂粒子の形状を維持することができるよう、樹脂粒子を溶解しない溶剤もしくは希釈剤を用いる。その他の点で、使用する溶剤もしくは希釈剤は特に限定されないが、焼結の際の揮発性の観点から、沸点が350℃以下の溶剤もしくは希釈剤が好ましく、沸点が300℃以下の溶剤もしくは希釈剤がより好ましい。溶剤もしくは希釈剤として、当業者に公知のもの、たとえばアセテート、エーテル、炭化水素等、より具体的には、ジブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート等を使用することができる。

溶剤もしくは希釈剤の含有率は、導電性組成物の質量に対して、通常は15質量%以下であり、作業性の観点から、好ましくは10質量%以下である。

[0051] <添加剤>

本発明による導電性組成物は、上記の成分以外にさらに、当業者に公知の添加剤、たとえば酸化防止剤、紫外線吸収剤、粘着付与剤、粘性調整剤、分散剤、カップリング剤、強靱性付与剤、エラストマー等を、本発明による効果を損なわない範囲で含有していてもよい。

[0052] 本発明による導電性組成物は、上記の銀微粒子(A)、金属粒子(B)、樹脂粒子(C)、および必要に応じてバインダー樹脂(D)、ならびに必要なに応じて上記のその他の成分を任意の順序で混合、撹拌することにより製造することができる。その方法としては、たとえば、二本ロールミル、三本ロールミル、サンドミル、ロールミル、ボールミル、コロイドミル、ジェットミル、ビーズミル、ニーダー、ホモジナイザー、およびプロペラレスミキサー等の、当業者に公知の方式を採用することができる。

[0053] 本発明によれば、本発明による導電性組成物を部材に塗布し、焼結もしくは熱処理することにより、導電性および熱伝導性が高く、かつ被接着部材の剥離が生じにくい焼結部もしくは接合部が得られる。本発明による導電性組成物は、少なくとも導電性フィラーと樹脂粒子とを含有しており、前記導電性組成物を部材に塗布し、焼結する際に、焼結前の前記樹脂粒子の最大フェ

レー径に対する焼結後の前記樹脂粒子の最大フェレー径の変化率が1.20未満、好ましくは0.9～1.1の範囲、さらに好ましくは1.0となる条件で前記導電性組成物を焼結することにより、意外にも、特に面積の大きいチップ、たとえば7×7mmもしくは8×8mmといった、サイズの大きいチップの剥離を効果的に防止できることが判明した。本願発明により得られる焼結部もしくは接合部では、その断面積に対して、導電性フィラーの占める割合（金属面積）は、60～95面積%であり、樹脂粒子の占める割合（樹脂粒子面積）は、1～35面積%である。残部（その他面積）の4～25面積%は、空隙およびバインダー樹脂等の残分である。「バインダー樹脂等の残分」とは、導電性組成物の組成に依存し、たとえば加熱・焼結によって部分的に熔融した樹脂粒子（C）、硬化剤、硬化促進剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、粘着付与剤、粘性調整剤、分散剤、カップリング剤、強靱性付与剤、エラストマー等の添加剤や溶剤の残分が含まれうる。上記のとおり、本発明によれば、焼結後の導電性組成物中の樹脂粒子は、最大フェレー径の変化率が1.20未満であり、焼結の際にほぼ変形しないため、焼結前の平均粒子径が維持される。なお、前記金属面積、樹脂粒子面積、およびその他面積は、焼結部の断面をSEMによって観察することによって得られるものである。

[0054] 従って、本発明の対象は、本発明による方法により導電性組成物を焼結して得られた焼結部もしくは接合部、および前記焼結部もしくは接合部を備えた部材、好ましくは前記焼結部もしくは接合部を備えた電子部品、より好ましくは前記焼結部もしくは接合部を備えた車載用または通信機器用の電子部品でもある。

[0055] 次に、本発明の導電性組成物の使用方法の例について説明する。

[0056] 本発明による導電性組成物を、部材、たとえばシリコンチップ、車載用電子部品等の部材に、ディスペンサー、メタルマスク、スクリーン印刷、スピコート等の当業者に公知の方法により塗布して導電性組成物層を形成した後、導電性組成物を部材の接着用に使用する場合には、前記部材の接合相手

(たとえばリードフレーム)に導電性組成物層が接するように部材を載置し、次いで焼結前の樹脂粒子の最大フェレー径に対する焼結後の樹脂粒子の最大フェレー径の変化率が、1.20未満となる条件で導電性組成物を熱処理(焼結)することにより、本発明の導電性組成物から、導電性および熱伝導率が高く、かつ面積の大きい部材であっても、冷熱サイクルの繰り返しによる剥離が生じにくい焼結部もしくは接合部を備えた部材を得ることができる。

[0057] 本発明による導電性組成物を焼結する温度は、導電性組成物が加熱硬化する、つまり焼結する限り、特に限定されないが、80℃～300℃の範囲の温度が有利である。昇温速度は通常1～10℃/分、好ましくは3～7℃/分、さらに好ましくは5℃/分である。導電性組成物の焼結は、2段階に分けて行うこともできる。たとえば第1段階(予備焼成)では、比較的低い温度、たとえば80～200℃、有利には130～200℃、さらに有利には140～180℃の温度で焼結を行い、次いで第2段階(焼結)では、焼結部もしくは接合部としての形状を安定させるために、第1段階よりも高い温度、たとえば150℃以上、有利には180℃以上、さらに有利には200℃以上の温度で焼結を行うこともできる。

[0058] また、銀微粒子(A)および/または金属粒子(B)の結合が過度に進行することにより焼結部もしくは接合部が収縮して硬すぎる状態となることを回避するためには、焼結温度は300℃以下であることが好ましく、275℃以下であることがより好ましく、250℃以下であることがさらに好ましい。

[0059] なお、導電性組成物を加熱する時間は、導電性組成物が焼結し、焼結部もしくは接合部が得られる限り、特に限定されないが、通常は15分～180分である。

[0060] 上記加熱は、空気中で行ってもよく、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中に行ってもよい。空気中で加熱すると、銀微粒子(A)の表面のコーティング剤の除去が進みやすいため、焼結を行いやすいが、他方、銀微粒子(

A) および／または金属粒子(B)が酸化されやすく、酸化膜が形成されることにより、得られる導電性接着剤硬化物の導電性や熱伝導率が損なわれるおそれがある。たとえば、空気中で加熱すると、酸化しやすい被接着部材(たとえばCu基板など)を用いた場合に被接着部材が酸化して接合が阻害されたり変色することがあり、他にも酸化されやすい周辺部材が酸化されて劣化したりするおそれもある。

[0061] したがって、上記のような問題の発生を回避するためには、不活性ガス雰囲気中、たとえば窒素雰囲気中で加熱を行うことが好ましい。焼結を窒素雰囲気で行う場合、窒素雰囲気中の酸素濃度は、1000ppm以下、好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは80ppm以下、最も好ましくは50ppm以下である。焼結の際の窒素雰囲気中の酸素濃度は、0ppmであってもよい。

[0062] 半導体素子等の被接着部材から発生する熱を効率よく逃がすためには、導電性組成物層は薄いことが好ましい。たとえば、焼結後の導電性組成物の厚みは50 μ m以下が好ましく、40 μ m以下がより好ましく、30 μ m以下がさらに好ましい。

[0063] 他方、基板等の被接着部材と、焼結部との間の熱膨張率の差に起因する内部応力を、焼結部の厚み方向で緩和するためには、導電性組成物層は厚い方が望ましい。具体的には、焼結後の導電性組成物の厚みは5 μ m以上が好ましく、10 μ m以上がより好ましく、20 μ m以上が更に好ましい。

[0064] なお、本発明によれば、樹脂粒子(C)は焼結後にもその形状もしくは粒子径が一定の変化率で維持されているため、樹脂粒子(C)の平均粒子径は、部材に塗布する導電性組成物層の厚さに応じて選択すべきである。導電性組成物層の厚みが大きい場合には、平均粒子径が比較的大きい樹脂粒子(C)を使用することができる一方で、厚みの小さい導電性組成物層が望ましい場合には、樹脂粒子(C)の平均粒子径も相応して小さいことが好ましい。樹脂粒子(C)の適切な平均粒子径は、当業者であれば、導電性組成物の用途、組成、層厚等に基づいて、適宜選択できる。

[0065] 本発明による導電性組成物を焼結して得られた焼結部もしくは接合部の熱伝導率は、被接着部材の放熱性を確保するために、 $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることが好ましく、 $35\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることがより好ましく、 $50\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることがさらに好ましい。なお、熱伝導率の算出方法としては、以下の実施例に記載する方法を使用することができる。

[0066] 本発明による導電性組成物を用いて電子部品等の被接着部材を接着した場合に、冷熱サイクル、つまり繰り返して高温および低温の温度変化を経た場合でも剥離が生じにくくなっていることを評価する方法としては、種々の方法が挙げられる。たとえば、以下の実施例に記載する方法で冷熱サイクル試験を行い、試験後の剥離面積の割合を測定する方法を用いることができる。当該方法で測定した場合の剥離面積の割合は、熱抵抗の観点から、 20% 以下であることが好ましく、 15% 以下であることがさらに好ましく、 10% 以下であることがより好ましく、 5% 以下であることが極めて好ましい。

実施例

[0067] 以下の実施例により本発明を詳説するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

A. 導電性組成物の調製

以下に記載する材料をそれぞれ、表2に記載の量（質量％）で使用して、三本ロールミルを用いて混練することにより、導電性組成物（サンプル番号1～28）を製造した。

〔（A）銀微粒子〕

- a 1. 球状粒子、平均粒子径 $d_{50} = 90\text{ nm}$ 、田中貴金属工業社製
- a 2. 球状粒子、平均粒子径 $d_{50} = 150\text{ nm}$ 、田中貴金属工業社製
- a 3. 球状粒子、平均粒子径 $d_{50} = 250\text{ nm}$ 、田中貴金属工業社製

〔（B）金属粒子〕

- b 1. フレーク状銀粒子、平均粒子径 $d_{50} = 5.5\text{ }\mu\text{m}$ 、タップ密度 7.0 g/cm^3 、田中貴金属工業社製
- b 2. フレーク状銀粒子、平均粒子径 $d_{50} = 4\text{ }\mu\text{m}$ 、タップ密度 6.7

g / c m³、田中貴金属工業社製

b 3. 球状銀粒子、平均粒子径 $d_{50} = 0.8 \mu\text{m}$ 、タップ密度 5.5 g / c m³、田中貴金属工業社製

b 4. 球状銅粒子、平均粒子径 $d_{50} = 5 \mu\text{m}$ 、タップ密度 5.0 g / c m³、三井金属鉱業社製

[(C) 樹脂粒子]

c 1. シリコン樹脂「KMP-600」、信越シリコン社製、165℃における最大フェレー径の変化率：0.9

c 2. 熱可塑性樹脂「TR-1」（ポリアミド）、東レ社製、140℃における最大フェレー径の変化率：1.01

c 3. 熱可塑性樹脂「PPW-5」（ポリプロピレン）、セイシン企業社製、140℃における最大フェレー径の変化率：1.02、165℃における最大フェレー径の変化率：1.22

c 4. 熱可塑性樹脂粒子「SP-500」（ポリアミド）、東レ社製、150℃における最大フェレー径の変化率：1.02、165℃における最大フェレー径の変化率：0.96

c 5. 熱可塑性樹脂粒子「SP-10」（ポリアミド）、東レ社製

c 6. 熱可塑性樹脂「SP500」（ポリアミド）、分級品、東レ社製

c 7. 熱可塑性樹脂粒子「SP-10」（ポリアミド）、分級品、東レ社製

c 9. 熱可塑性樹脂粒子（比較例）「PM-200」（ポリエチレン）、三井化学社製

c 10. 熱可塑性樹脂（比較例）「Oragaso 3501EXD」（ポリアミド）、ARKEMA社製

c 11. 熱可塑性樹脂（比較例）「PWパウダー」（ポリエステル）、田中貴金属工業社製

なお、上記の樹脂粒子の各種特性は、以下の表1に記載のとおりである：

[表1]

	実施例							比較例			
	樹脂粒子(C)	樹脂粒子(c1)	樹脂粒子(c2)	樹脂粒子(c3)	樹脂粒子(c4)	樹脂粒子(c5)	樹脂粒子(c6)	樹脂粒子(c7)	樹脂粒子(c9) (WO2016/063931, 実施例15の樹脂)	樹脂粒子(c10) (WO2016/063931, 実施例12の樹脂)	樹脂粒子(c11) PW/PWダー (P01CW35) ポリエスチル
樹脂名	KMP-600	TR-1	PPW-5	ポリプロピレン	SP500 (通常品)	SP10 (通常品)	SP500 (分級品)	SP10 (分級品)	PM-200	Oragasol3501EXD	
樹脂タイプ	シリコーン樹脂	ポリアミド	ポリプロピレン		1 2 ナイロン	1 2 ナイロン	1 2 ナイロン	1 2 ナイロン	ポリエチレン	ナイロン共重合体	ポリエスチル
粒子径(d 50)	5 μm	13 μm	5 μm	5 μm	10 μm	10 μm	3 μm	15 μm	10 μm	10 μm	15 μm
DSCピーク	なし	210-220℃	142~152℃	165~175℃	165~175℃	165~175℃	165~175℃	165~175℃	130~140℃	137~147℃	70~80℃
粒子形状	球状	球状	不定形	球状	球状	球状	球状	球状	球状	球状	不定形
焼結温度での 最大フェレー径 の変化率	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

[0068] 表1の「焼結温度での最大フェレー径の変化率」において、「○」は、焼

結前の粒子の最大フェレー径と比較して、導電性組成物を所定の条件で加熱した後の最大フェレー径の変化率が、1.20未満であったことを示しており、「×」は、1.20以上であったことを示している。

[0069] また、図9には従来技術による樹脂粒子(c3)と、図10には本発明による樹脂粒子(c1)の加熱前および加熱後の電子顕微鏡写真が示されている。各図において、上段が加熱前(室温)、下段が165℃で30分の加熱後を示す。図9から、c3の樹脂粒子PPW-5は、加熱後に粒子の形状が大きく変化していることが明らかであり、この場合、c3の樹脂粒子の最大フェレー径の変化率は1.20である。他方、図10から、本発明により使用されたc1の樹脂粒子KMP-600は、加熱の後でも、その当初の形状をほぼ維持していることが明らかであり、この場合、c1の樹脂粒子の最大フェレー径の変化率は0.99である。

[(D) バインダー樹脂]

d1. 「EPICLON 830-S」(室温で液状のエポキシ樹脂)、大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量 169 g/e q

d2. 「ERISYS GE-21」(室温で液状のエポキシ樹脂)、CV C社製、エポキシ当量 125 g/e q

上記の(A)～(D)に加えて、フェノール系硬化剤(MEH8000H、明和化成社製)、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール(2PHZ、四国化成社製の硬化促進剤)、および溶剤として、ジブチルカルビトール(東京化成工業社製、溶剤1)またはブチルカルビトールアセテート(東京化成工業社製、溶剤2)を使用した。

B. 物性評価

Aで得られた導電性組成物(サンプル番号1～28)をそれぞれ、銀メッキを施した10×10mmの銅リードフレームに塗布し、この塗布面に、銀スパッタリングを施した5×5mmまたは7×7mmのシリコンチップを載置した。窒素雰囲気下に、室温から、3～7℃/分の昇温速度で250℃まで昇温し、この温度で60分間加熱することで、前記銅リードフレームと前

記シリコンチップとが、焼結硬化した前記導電性組成物によって接合された金属接合体が得られた（実施例 1 ～ 21 および比較例 1 ～ 8）。得られた金属接合体の熱伝導率 λ を、表 2 に示す。

[0070] なお、熱伝導率 λ ($W/m \cdot K$) は、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置 TC-7000 (ULVAC-RIKO 社製) を用いて、ASTM-E1461 に準拠して熱拡散 a を測定し、ピクノメーター法により室温における比重 d を算出し、かつ示差走査熱量測定装置 DSC-7020 (セイコー電子工業社製) を用いて、JIS-K7123 2012 に準拠して、室温における比熱 C_p を測定し、関係式 $\lambda = a \times d \times C_p$ により算出した。

[0071] また、得られた金属接合体を用いて冷熱サイクル試験を行い、剥離面積を測定した。冷熱サイクル試験では、金属接合体を $-50^{\circ}C$ で 30 分間保持した後に、 $150^{\circ}C$ で 30 分間保持する操作を 1 サイクルとし、これを 200 サイクル繰り返した。次いで、この冷熱サイクル試験後に生じたシリコンチップの剥離面積の割合を測定した。剥離面積の割合は、冷熱サイクル試験後の金属接合体における剥離状態の画像を、超音波映像・検査装置 Fine SAT (日立パワーソリューションズ社製) を用いて取得し、これらの画像の濃淡を二値化ソフト Image-J を用いて白色と黒色との二階調に画像変換し、以下の関係式により求めた：

剥離面積の割合 (%) = 剥離面積 (黒色画素数) $\div$ シリコンチップ面積 (黒色画素数 + 白色画素数) $\times 100$

得られた結果を表 2 に示す。

[表2]

サンプル番号		絶縁性		導電性		機械的性質		熱的性質		物理的性質		化学的性質		電気的性質		光学的性質		音学的性質		磁学的性質		生物学的性質		環境学的性質		その他				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	
導電性 フィルム	金銀粒子 (b1)	26.55	-	-	-	-	-	-	-	26.55	29.13	21.51	26.79	26.79	27.03	-	26.95	26.95	26.95	-	26.55	-	26.55	26.55	-	26.55	26.55	-	26.55	26.55
	金銀粒子 (b2)	61.95	-	-	-	-	-	-	-	61.95	64.34	44.29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	金銀粒子 (b3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	金銀粒子 (b4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
絶縁性 フィルム	銀粒子 (a1)	26.55	26.55	27.27	27.27	27.27	26.91	26.55	26.55	26.55	26.55	26.55	26.79	26.79	27.03	26.55	-	26.95	26.95	26.95	-	26.55	26.55	26.55	-	26.55	26.55	-	26.55	26.55
	銀粒子 (a2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	銀粒子 (a3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	工用シリコン樹脂 (d2)	0.88	0.88	0.91	0.91	0.91	0.91	0.85	0.85	0.88	0.97	1.08	0.45	-	1.80	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88
ハインズ樹脂 導電性 フィルム	工用シリコン樹脂 (d2)	0.44	0.44	0.45	0.45	0.45	0.45	0.44	0.44	0.44	0.44	0.54	7.37	-	0.90	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
	硬化促進剤 (e1)	0.35	0.35	0.36	0.36	0.36	0.36	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.48	-	0.72	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	硬化促進剤 (e2)	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.11	0.04	-	0.18	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	硬化促進剤 (e3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
絶縁性 フィルム	シリコン 2	7.08	7.08	7.27	6.38	6.73	7.08	7.76	7.08	7.77	8.60	-	8.04	5.95	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08
	白炭素粒子 (c1)	2.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	白炭素粒子 (c2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	白炭素粒子 (c3)	2.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
絶縁性 フィルム	白炭素粒子 (c4)	-	-	0.91	1.79	2.65	4.31	2.65	2.65	2.91	3.23	2.68	2.68	0.45	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65
	白炭素粒子 (c5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	白炭素粒子 (c6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	白炭素粒子 (c7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
絶縁性 フィルム	白炭素粒子 (c8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	白炭素粒子 (c9)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	白炭素粒子 (c10)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	白炭素粒子 (c11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
剥離試験 1 (剥離面積%)	剥離試験 1 (剥離面積%)	130	130	95	150	150	125	80	135	240	125	110	150	200	130	100	80	100	125	120	140	110	90	120	100	100	80	170	35	
	剥離試験 2 (剥離面積%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	剥離試験 3 (剥離面積%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	剥離試験 4 (剥離面積%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0072] 表2では、熱抵抗の観点から、冷熱サイクル試験後の剥離面積の割合が20%未満のものを「O」と評価し、20%を上回るものを「X」と評価した。なお、剥離試験1では、5×5mmのSiチップを使用し、剥離試験2で

は、 $7 \times 7 \text{ mm}$ のSiチップを使用した。いずれのチップも、裏面にはスパッタリングによる銀コーティングが設けられている。

[0073] 表2の結果から、 $5 \times 5 \text{ mm}$ のシリコンチップを使用した場合には、比較例の場合でも、剥離面積は小さく、良好な結果が得られている一方で、より大きい $7 \times 7 \text{ mm}$ のシリコンチップを使用した場合には、 $5 \times 5 \text{ mm}$ のシリコンチップを使用した場合に良好な結果を示していた比較例1～3、5および8のいずれも、耐剥離性が不十分となることが明らかである。これに対して本発明により得られた焼結部（実施例1～21）については、 $7 \times 7 \text{ mm}$ のシリコンチップを使用した場合であっても、2000サイクルの冷熱サイクル試験後の剥離面積が小さく、信頼性の高い接合部が得られていることが明らかである。

[0074] 次に、表面を貴金属、たとえばAu、Pd、Agにより被覆した銅基板、および表面を被覆していない銅基板に、導電性組成物を塗布し、この塗布面に、接合面を貴金属で被覆したチップ（ $2 \times 2 \text{ mm}$ または $7 \times 7 \text{ mm}$ ）を載置して焼結した。なお、貴金属による基板およびチップの被覆は、当業者に周知の手段、たとえばめっき、スパッタ、メタライズ等により行ったものである。実施例22～26で載置したチップの大きさは $2 \times 2 \text{ mm}$ であり、実施例27～40（表3）および比較例9～12（表4）で載置したチップの大きさは $7 \times 7 \text{ mm}$ である。参考例1～5では、チップを載置しないで焼結を行った。焼結の際の昇温速度は $3 \sim 7^\circ\text{C}/\text{分}$ である。実施例22および27では、予備焼成を行わずに上記の昇温速度で 250°C まで昇温して焼結部を作成した。得られた焼結部の断面をSEMで観察し、焼結部の断面全体に対する導電性フィラーの占める割合（表3および表4中の金属面積）、樹脂粒子の占める割合（表3および表4中の樹脂粒子面積）を算出した。使用した導電性組成物、チップサイズ、焼結条件、焼結部の断面に対する金属割合と樹脂粒子割合、接合強度、ならびに信頼性試験（冷熱サイクル試験）の結果は、以下に記載の表3および表4にまとめられている。

[表4]

サンプル番号	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5
チップサイズ	24	28	8	8	8	8	8	8	8
チップ接合面の貴金属層種	7×7mm	7×7mm	7×7mm	7×7mm	なし	なし	なし	なし	なし
銅基板表面の貴金属層種	Ag	Au	Au	Au	-	-	-	-	-
(硬化後の導電性組成物中の樹脂粒子量)	Ag	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
焼結部における樹脂粒子平均粒径	0%	12%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%
導電性フイラー	5μm	5μm	5μm	5μm	5μm	5μm	5μm	5μm	5μm
昇温速度	銀	銀	銀	銀	銀	銀	銀	銀	銀
予備焼結温度(60min)	5℃/分	5℃/分	20℃/分	制御せず	5℃/分	5℃/分	5℃/分	5℃/分	5℃/分
本焼結温度(60min)	200℃	200℃	200℃	200℃	なし	50℃	100℃	150℃	200℃
酸素濃度	250℃	250℃	250℃	250℃	250℃	250℃	250℃	250℃	250℃
金属面積	50ppm	50ppm	50ppm	50ppm	50ppm	50ppm	50ppm	50ppm	50ppm
左端	96	49.8	80.4	82.7	80	78.7	79.5	80.6	77.5
中央	87.8	54.8	89.9	88.8	74.5	75.5	76	74.8	77.4
樹脂粒子面積	左端	0	43.7	3.4	11.4	13.5	11.7	12.1	13.2
中央	0	38.3	0.7	0	14.5	12.1	13.8	13	12.5
その他面積	左端	4	12.2	13.9	8.6	7.8	8.8	7.3	9.3
中央	12.2	6.9	9.4	11.2	11	12.4	10.2	12.2	10.1
信頼性試験(-50℃ ⇄150℃) 後剥離 面積	95	45	23	54	-	-	-	-	-

* その他面積：空隙+バインダー・樹脂等の残分

[0075] 表3には、表2に記載のサンプル番号4、7、8および15の導電性組成

物を使用して、本発明により基板とチップとを接合した実施例が記載されている。また、表中には、本発明による方法により得られた焼結部断面の左端部と中央部とにおける金属面積（導電性フィラー）、樹脂粒子面積（樹脂粒子（C））、その他面積（空隙およびバインダー樹脂等の残分）の分布割合が記載されている。左端部および中央部における差が小さいほど、導電性フィラーおよび樹脂粒子が焼結部中に均一に分散していることを示している。チップサイズが2×2 mmである場合（実施例22～26）、左端部および中央部における差は小さく、信頼性試験における剥離面積も非常に小さい一方で、7×7 mmのチップを載置して焼結した場合（実施例27～40）、左端部および中央部における差は若干大きくなるものの、信頼性試験における剥離面積は小さく、依然として信頼性の高い接合部が得られていることがわかる。他方、表4には、表2に記載の比較例3および8の場合と同じ導電性組成物（サンプル番号24および28）を用いて得られた焼結部、本発明による組成を有する導電性組成物（サンプル番号8）を用いた一方で本発明によらない焼結条件で焼結された焼結部、ならびにチップを載置しないで焼結した参考例1～5が記載されている。樹脂粒子（C）を含有していない導電性組成物（サンプル番号24）を用いて得られた比較例9では、冷熱サイクル後の剥離面積が95%となっており、樹脂粒子（C）の含有量が10%超のサンプル番号28を用いて得られた比較例9では、同剥離面積が45%となっている一方で、本願発明により得られた焼結部の剥離面積はいずれも10%以下である。また、本発明による導電性組成物を用いても、昇温速度が一定の範囲以上であるか、または昇温速度を制御しないで焼結を行った比較例11および12でも、冷熱サイクル後の剥離面積が非常に大きい。これらの結果からも、本発明によれば、チップの面積が大きい場合であっても、信頼性の高い接合部が得られることが明らかである。なお、参考例1～5は、基板に本発明による導電性組成物を塗布した後、チップを載置しないで焼結したものである。これらの参考例では、焼結部の断面左端部と中央部とにおける樹脂粒子（C）分布の偏り（左端の面積%と中央の面積%との差）が

小さいことから、樹脂粒子（C）が焼結部全体にわたって均一に分散していることがわかる。焼結部もしくは接合部における応力の緩和および分散の観点から、樹脂粒子（C）が均一に分散していることが好ましい。比較例に比べて、本発明による実施例22～40においても参考例と同様に樹脂粒子（C）の分布の偏りが小さく、信頼性の高い接合部が得られていることが明らかである。

[0076] 図11は、7×7mmの部材（Siチップ）に塗布し、焼結した後の導電性組成物の断面を示す電子顕微鏡写真である。実施例3および実施例8の断面図から、本発明による導電性組成物では、図3に示されているように、樹脂粒子が焼結後の導電性組成物中で、当初の形状をほぼ維持したまま、均一に分散していることが明らかである。このように、樹脂粒子が焼結後の導電性組成物中に均一に分散していることにより、本発明によれば、応力が緩和および分散され、信頼性の高い接合部が得られる。他方、比較例6では、図2に示されているように、樹脂粒子が溶融して変形し、不均一な形状で分布していることが明らかである。

[0077] 図12は、本発明による導電性組成物によって得られた接合部におけるクラックの進行の例を示す。本発明による導電性組成物を使用し、焼結の前後における樹脂粒子の最大フェレー径の変化率が1.20未満となる条件で焼結を行うことにより、樹脂粒子は焼結後にも当初の形状をほぼ維持することができる。このため、冷熱サイクルにおいて生じるクラックは、接合部の界面に生じるのではなく、接合部内に存在する樹脂粒子をたどって生じる微細なクラックとなる。これにより応力が分散され、冷熱サイクルによるクラックは最小限に留まり、結果として、部材と接合部との界面における大きな剥離が防止される。

[0078] 以上のとおり、本発明を特定の態様に基づいて詳細に説明したが、本発明の技術思想および範囲を離れることなく、様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明によれば、部材、特にエレクトロニクスの分野で使用される部材、たとえば電子部品、さらに具体的には車載用または通信機器用の電子部品に適用することができる、導電性フィラーを含有する導電性組成物であって、その焼結後に、良好な熱伝導性を示すと共に、著しい温度変化が繰り返された後でも、比較的大きな部材や接合部の剥離、クラック等が生じにくく、信頼性の高い接合部を形成することができる導電性組成物、ならびに前記導電性組成物を使用して部材を接合する方法、および導電性焼結部もしくは接合部を製造する方法が提供される。

符号の説明

- [0080]
- 1 部材
 - 2 導電性組成物
 - 3 樹脂粒子
 - 4 ボイド
 - 10 最小フェレー径
 - 11 短径
 - 14 最大フェレー径
 - 15 長径