

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5578616号  
(P5578616)

(45) 発行日 平成26年8月27日 (2014. 8. 27)

(24) 登録日 平成26年7月18日 (2014. 7. 18)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07	
CO8L 83/05 (2006.01)	CO8L 83/05	
CO8K 9/06 (2006.01)	CO8K 9/06	
CO8K 5/10 (2006.01)	CO8K 5/10	
HO1L 21/52 (2006.01)	HO1L 21/52	E

請求項の数 9 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2010-268699 (P2010-268699)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成22年12月1日 (2010. 12. 1)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2011-148981 (P2011-148981A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成23年8月4日 (2011. 8. 4)	(74) 代理人	100085545
審査請求日	平成24年11月28日 (2012. 11. 28)		弁理士 松井 光夫
(31) 優先権主張番号	特願2009-289507 (P2009-289507)	(72) 発明者	柏木 努
(32) 優先日	平成21年12月21日 (2009. 12. 21)		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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
		審査官	安田 周史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記を含むシリコン樹脂組成物

- (A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン
- (B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンの(A)成分中のアルケニル基の合計モルに対する(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子の合計モルが0.1~4.0(モル比)となる量
- (C) 白金族金属系触媒の触媒量
- (D) シリコンゴム球状微粒子の表面をポリオルガノシルセスキオキサン樹脂で被覆した微粒子表面を、さらにビニルシラザンでシリル化した、平均粒径0.1~100μmのシリコン微粒子

(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して30~80質量部

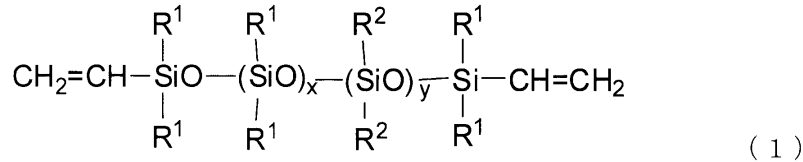
(E) 分子中にケイ素原子を含有しない(メタ)アクリレート化合物

(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して0.01~10質量部。

【請求項2】

(A)成分が、下記一般式(1)：

## 【化1】



(式中、 $R^1$  は、互いに独立に、非置換もしくは置換の一価炭化水素基であり、 $R^2$  は、互いに独立に、非置換もしくは置換の、脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基であり、 $x$  及び  $y$  は 0 または正の整数であり、 $0 < x + y \leq 10$ 、かつ  $0 \leq x / (x + y) \leq 1$ 、0 を満足する整数である) で表されるオルガノポリシロキサンと、

$\text{SiO}_2$  単位、 $R^3_k R^4_p \text{SiO}_{0.5}$  単位及び  $R^4_3 \text{SiO}_{0.5}$  単位からなるオルガノポリシロキサン ( $R^3$  はビニル基またはアリル基であり、 $R^4$  はアルケニル基を含まない一価炭化水素基であり、 $k$  は 1、2 又は 3、 $p$  は 0、1 又は 2 であり、但し  $k + p = 3$  である) とからなり、

後者のオルガノポリシロキサンの含有量が (A) 成分中 20 ~ 70 質量% である、請求項 1 に記載のシリコーン樹脂組成物。

## 【請求項 3】

(E) (メタ) アクリレート化合物が、炭素数 4 ~ 30 の、1 官能性 (メタ) アクリレート化合物または 2 官能性 (メタ) アクリレート化合物である、請求項 1 または 2 記載のシリコーン樹脂組成物。

## 【請求項 4】

(F) 接着助剤をさらに含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のシリコーン樹脂組成物。

## 【請求項 5】

シリコーン微粒子が平均粒径 5 ~ 100  $\mu\text{m}$  を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のシリコーン樹脂組成物。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のシリコーン樹脂組成物を硬化して成るシリコーン硬化物。

## 【請求項 7】

JIS K 6253 に規定されるタイプ A デュロメータによるゴム硬度が 40 ~ 90 である請求項 6 に記載のシリコーン硬化物。

## 【請求項 8】

請求項 6 または 7 に記載のシリコーン硬化物で封止した半導体装置。

## 【請求項 9】

シリコーン樹脂組成物を温度 100 ~ 250、時間 0.1 秒 ~ 10 秒間で加熱して硬化する工程を含む、請求項 6 記載のシリコーン硬化物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はシリコーン樹脂組成物に関し、詳細にはソルダーレジストや銅基板等に接着が良好であり、かつ速硬化が可能な硬化物を与えるシリコーン樹脂組成物及びその硬化物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

シリコーン樹脂組成物は、耐候性、耐熱性等の特性や硬度、伸び等のゴムの性質に優れた硬化物を形成することから、CSP 構造の各種半導体の基板とチップの接合に低弾性であるダイボンド剤として使用されている。

## 【0003】

特許文献 1 では、半導体チップと該半導体チップ取り付け部材を接合するための絶縁性

10

20

30

40

50

液状ダイボンディング剤において、前記半導体チップと該半導体チップ取り付け部材との絶縁性を確保し、ダイボンディング後の半導体チップへのワイヤボンダビリティを損なわないようにする為に比較的硬質の充填剤を含有する絶縁性液状ダイボンディング剤が報告されている。

【0004】

また、特許文献2では半導体チップのアクティブ面を損傷する恐れがなく、スクリーン印刷作業性に優れ、半導体チップとダイボンディング剤の界面にボイドが生じ難く、ワイヤボンダ性を損なわない絶縁性液状ダイボンディング剤が報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0005】

【特許文献1】特開平7-292343号公報

【特許文献2】特開2007-063299号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

一般に、ダイボンダ工程は150以上の温度で1秒～数秒の加熱で硬化し、生産性を上げるために硬化時間を短縮することが要求されているが、前記ダイボンディング剤は硬化速度が遅くダイボンダに時間がかかるという問題を有している。また、これらのダイボンディング剤は、半導体基板として使用されるソルダーレジスト、ポリイミドフィルム、銅箔、パッシベーション、及び感光性プラスチック基材との接着性の面で十分ではない。

20

【0007】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、短時間で硬化し、かつソルダーレジストや銅基板等に対して優れた接着強度を有する硬化物を与えるシリコーン樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、(メタ)アクリレート化合物を用いたシリコーン樹脂組成物が、樹脂の硬化速度を速め、かつ基板に対する高い接着性を有する硬化物を与えることができることを見出した。また、特定のシリコーン微粒子を用いることにより、シリコーン樹脂組成物の硬化物の内部応力を低下し、基板との接着性をさらに向上させることができることを見出し、本発明に至った。

30

【0009】

即ち、本発明は、

下記を含むシリコーン樹脂組成物

(A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン

(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンの(A)成分中のアルケニル基の合計モルに対する(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子の合計モルが0.1～4.0(モル比)となる量

(C) 白金族金属系触媒の触媒量

40

(D) シリコーンゴム球状微粒子の表面をポリオルガノシルセスキオキサン樹脂で被覆した微粒子表面を、さらにビニルシラザンでシリル化した、平均粒径0.1～100μmのシリコーン微粒子

(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して30～80質量部

(E) (メタ)アクリレート化合物

(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して0.01～10質量部

及びその硬化物である。

【発明の効果】

50

## 【0010】

本発明のシリコン樹脂組成物は、(メタ)アクリレート及び特定のシリコン微粒子を含有することにより、短時間での硬化が可能になり、かつソルダーレジストや銅基板等に対して優れた接着性を有する硬化物を提供することができる。

## 【発明を実施するための形態】

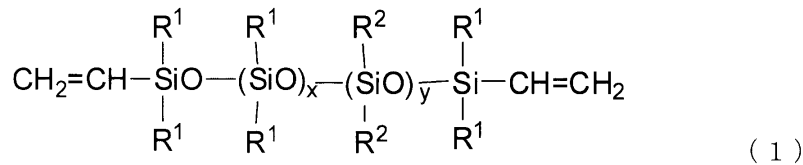
## 【0011】

## (A) アルケニル基含有オルガノポリシロキサン

本発明のベース成分であるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(A)は、25における粘度が10~1,000,000 mPa·s、好ましくは100~100,000 mPa·s、さらに好ましくは500~10,000 mPa·sであることが作業性、硬化性等の観点から好ましい。オルガノポリシロキサンは、炭素数2~8、特に2~6のアルケニル基を1分子中に2個以上、好ましくは2~50個含有するものがよく、直鎖状であることが好ましい。該オルガノポリシロキサンは、主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰り返しから成り、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖されたものがよく、中でも下記一般式(1)で表わされる直鎖状オルガノポリシロキサンが望ましい。尚、直鎖状オルガノポリシロキサンは分岐構造を分子鎖中に少量含有してもよい。オルガノポリシロキサンの粘度は、回転粘度計等により測定することができる。

## 【0012】

## 【化1】



(式中、x及びyは0または正の整数であり、x+yはこのオルガノポリシロキサンの25での粘度を10~1,000,000 mPa·sとする数である。このようなx、yは、0 < x + y < 10,000を満足する0または正の整数であり、好ましくは、5 < x + y < 2,000、0 < x / (x + y) < 1.0の整数である。)

## 【0013】

式中、R<sup>1</sup>は互いに独立に、非置換もしくは置換の一価炭化水素基である。一価炭化水素基としては、炭素原子数1~10、特に1~6のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラールキル基；ビニル基、アリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基；及びこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、プロモエチル基、トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基、及びシアノエチル基等が挙げられる。

## 【0014】

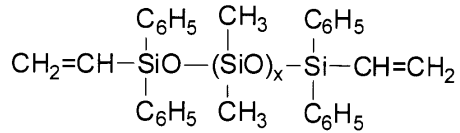
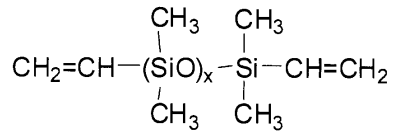
式中、R<sup>2</sup>は互いに独立に、脂肪族不飽和結合を有さない、非置換もしくは置換の一価炭化水素基である。一価炭化水素基としては、炭素原子数1~10、特に1~6のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラールキル基及びこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、プロモエチル基、トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基、及びシアノエ

チル基等が挙げられる。

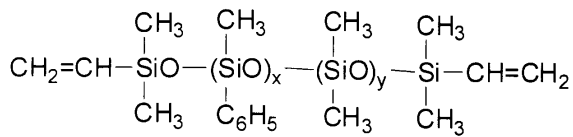
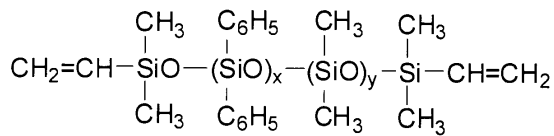
【 0 0 1 5 】

このようなオルガノポリシロキサンとして、下記のを挙げるができる。

【 化 2 】



10

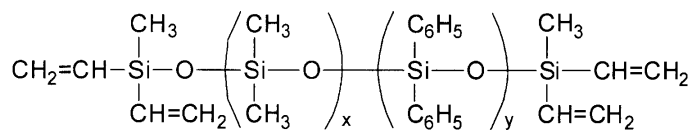


20

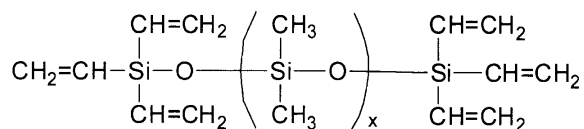
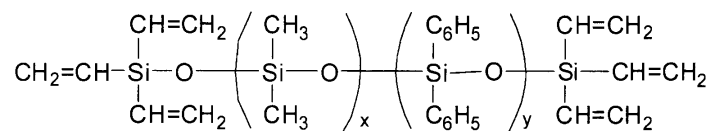
(式中、x、yは上述の通り。)

【 0 0 1 6 】

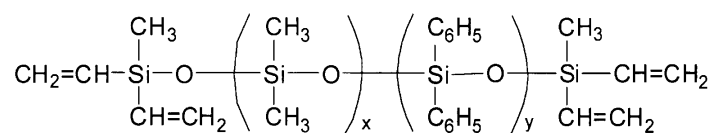
【 化 3 】



30



40

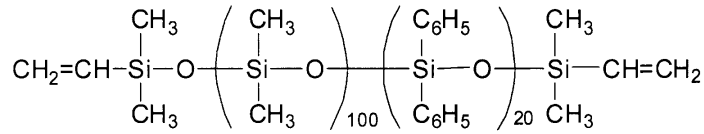
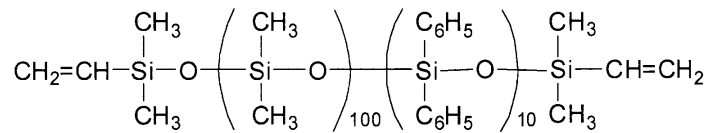


(上記式において、x及びyは上述した通りである。)

50

【 0 0 1 7 】

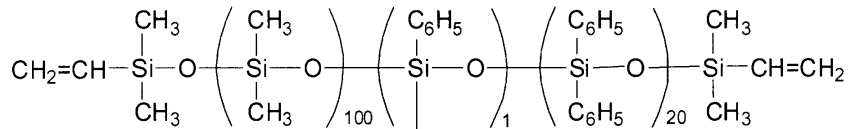
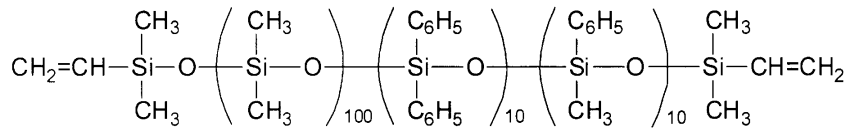
【 化 4 】



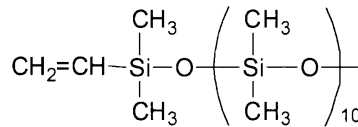
10

【 0 0 1 8 】

【 化 5 】



20



【 0 0 1 9 】

また、本発明の (A) 成分はレジン構造 (即ち、三次元網状構造) のオルガノポリシロキサンと、式 (1) に示すオルガノポリシロキサンの混合物であることができる。レジン構造のオルガノポリシロキサンは  $\text{SiO}_2$  単位、 $\text{R}^3_k \text{R}^4_p \text{SiO}_{0.5}$  単位及び  $\text{R}^4_3 \text{SiO}_{0.5}$  単位からなるオルガノポリシロキサン (上記式において、 $\text{R}^3$  はビニル基またはアリル基であり、 $\text{R}^4$  はアルケニル基を含まない一価炭化水素基であり、 $k$  は 1、2 又は 3、 $p$  は 0、1 又は 2 であり、但し  $k + p = 3$  である) からなるレジン構造のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。尚、 $\text{R}^4$  は上記  $\text{R}^2$  と同様の一価炭化水素基であり、中でもメチル基、フェニル基であることが好ましい。

30

【 0 0 2 0 】

レジン構造のオルガノポリシロキサンは、 $\text{SiO}_2$  単位を  $a$  単位、 $\text{R}^3_k \text{R}^4_p \text{SiO}_{0.5}$  単位を  $b$  単位、 $\text{R}^4_3 \text{SiO}_{0.5}$  単位を  $c$  単位とした場合、モル比で  $(b + c) / a = 0.3 \sim 3$ 、好ましくは  $0.7 \sim 1.0$ 、 $b / a = 0.01 \sim 1$ 、好ましくは  $0.07 \sim 0.15$  となる量で構成されていることが好ましい。また、該オルガノポリシロキサンは、GPC によるポリスチレン換算の重量平均分子量が  $500 \sim 10,000$  の範囲にあるものが好適である。

40

【 0 0 2 1 】

尚、このレジン構造のオルガノポリシロキサンは、上記  $a$  単位、 $b$  単位、 $c$  単位に加えて、さらに、二官能性シロキサン単位や三官能性シロキサン単位 (すなわち、オルガノシルセスキオキサン単位) を本発明の目的を損なわない範囲で少量含有してもよい。

【 0 0 2 2 】

レジン構造のオルガノポリシロキサンは、上記  $a$  単位、 $b$  単位、 $c$  単位の単位源となる化合物を上記モル比となるように組み合わせ、例えば、酸の存在下で共加水分解反応を行

50

なうことによって容易に合成することができる。

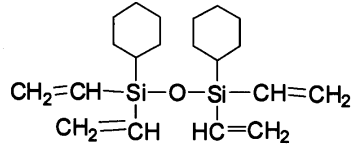
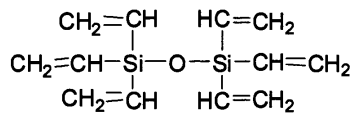
【0023】

a 単位源として、ケイ酸ソーダ、アルキルシリケート、ポリアルキルシリケート、四塩化ケイ素等を用いることができる。

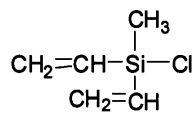
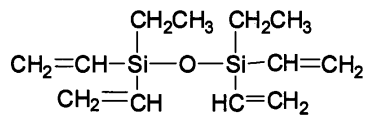
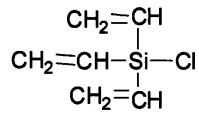
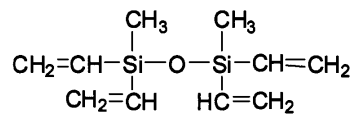
【0024】

b 単位源として下記のものを用いることができる。

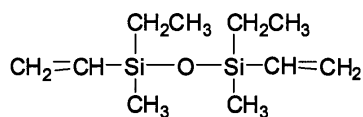
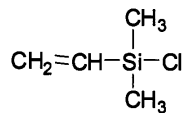
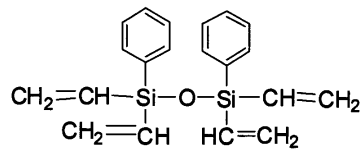
【化6】



10



20

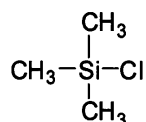
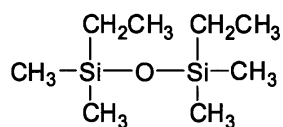
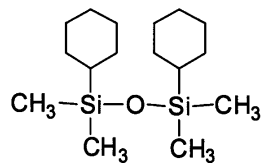
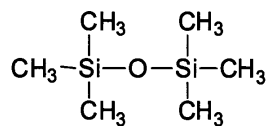


30

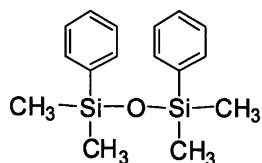
【0025】

c 単位源としては、下記のもの挙げられる。

【化7】



40



【0026】

レジン構造のオルガノポリシロキサンは、硬化物の物理的強度及び表面のタック性を改

50

善するために配合される。該オルガノポリシロキサンは(A)成分中に20~70質量%の量で配合されることが好ましく、より好ましくは30~60質量%の量である。レジン構造のオルガノポリシロキサンの配合量が少なすぎると、上記硬化が十分達成されない場合があり、多すぎると組成物の粘度が著しく高くなり、硬化物にクラックが発生しやすくなる場合がある。

【0027】

(B) オルガノハイドロジェンポリシロキサン

オルガノハイドロジェンポリシロキサンは架橋剤として作用するものであり、該成分中のSiH基と成分(A)中のアルケニル基とが付加反応することにより硬化物を形成する。かかるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子(以下、SiH基)を2個以上有するものであればいずれのものでもよいが、特に下記平均組成式(2)

[化8]



(式中、 $R^5$ は、互いに独立に、置換又は非置換の、脂肪族不飽和結合を含有しない一価炭化水素基であり、a及びbは、 $0.001 < a < 2$ 、 $0.7 < b < 2$ 、かつ $0.8 < a + b < 3$ を満たす数である。)で表され、一分子中にSiH基を少なくとも2個、好ましくは3個以上有するものが好適に用いられる。

【0028】

ここで、上記式(2)中の $R^5$ は、互いに独立に、置換又は非置換の、脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1~10、特に炭素原子数1~7の一価炭化水素基であることが好ましく、例えばメチル基等の低級アルキル基、フェニル基等のアリール基等、前述した一般式(1)の $R^2$ のために例示したものが挙げられる。また、a及びbは、 $0.001 < a < 2$ 、 $0.7 < b < 2$ 、かつ $0.8 < a + b < 3$ を満たす数であり、好ましくは $0.05 < a < 1$ 、 $0.8 < b < 2$ 、かつ $1 < a + b < 2.7$ となる数である。分子中SiH基の位置は特に制限されず、分子鎖の末端であっても途中であってもよい。

【0029】

このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、トリス(ジメチルハイドロジェンシロキシ)メチルシラン、トリス(ジメチルハイドロジェンシロキシ)フェニルシラン、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とから成る共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位と $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 単位とから成る共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 単位とから成る共重合体などが挙げられる。

【0030】

このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子構造は、直鎖状、環状、分岐状、三次元網状構造のいずれであってもよいが、一分子中のケイ素原子の数(又は重合度)が3~500、好ましくは5~300、より好ましくは10~100のものを使用するのがよい。

【0031】

このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、通常、 $R^5SiHCl_2$ 、 $(R^5)_3SiCl$ 、 $(R^5)_2SiCl_2$ 、 $(R^5)_2SiHCl$ ( $R^5$ は、前記の通りである)のようなクロロシランを加水分解するか、加水分解して得られたシロキサンを平衡

10

20

30

40

50

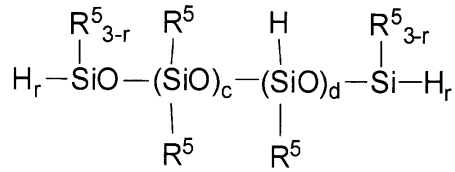


化することにより得ることができる。

【0032】

該オルガノヒドロジェンポリシロキサンは下記のもの挙げられる。

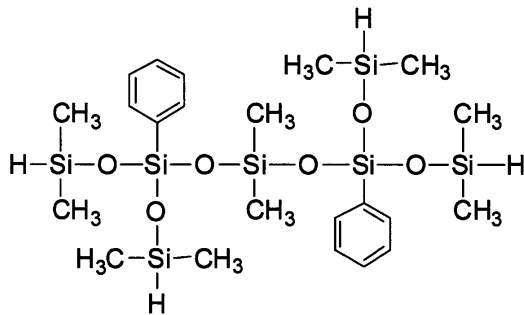
【化9】



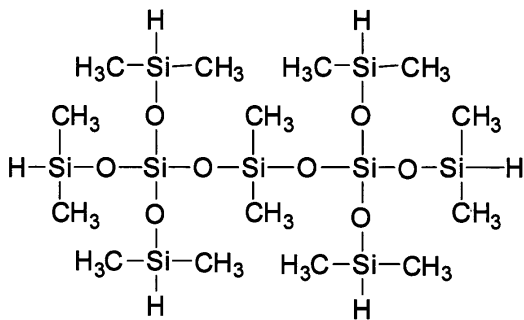
10

(ただし  $c$  及び  $d$  は、 $0 < c < 498$ 、 $0 < d < 498$ 、 $1 < c + d < 498$ 、を満足する整数であり、好ましくは、 $1 < c + d < 98$  を満足する整数である。 $r$  は  $0 \sim 3$  の整数である。 $R^5$  は、前記の通りである。)

【化10】



20



30

【0033】

なお、このオルガノヒドロジェンポリシロキサンの配合量は、上記(A)成分を硬化するための有効量であり、特に、オルガノヒドロジェンポリシロキサン中のSiH基が(A)成分中のアルケニル基の合計量1モル当たり0.1~4.0、好ましくは1.0~3.0、より好ましくは1.2~2.8のモル比となる量で使用されることがよい。SiH基の量が前記下限値未満では、硬化反応が進行せずシリコン硬化物を得ることが困難であり、前記上限値超では、未反応のSiH基が硬化物中に多量に残存し、ゴム物性が経時的に変化する原因となる。また、(A)成分及び(B)成分100gあたりのフェニル基の量が0.2mol以上であることが好ましい。

40

【0034】

(C)白金族金属系触媒

触媒は、(A)成分と(B)成分の反応を促進するために配合され、白金系、パラジウム系、ロジウム系の触媒が使用できるが、コスト等の見地から白金、白金黒、塩化白金酸などの白金系触媒がよい。例えば、 $H_2PtCl_6 \cdot mH_2O$ 、 $K_2PtCl_6$ 、 $KHPtCl_6 \cdot mH_2O$ 、 $K_2PtCl_4$ 、 $K_2PtCl_4 \cdot mH_2O$ 、 $PtO_2 \cdot mH_2O$  ( $m$ は正の整数)等や、これらと、オレフィン等の炭化水素、アルコール又はビニル基含有オルガノポリシロキサンとの錯体等が挙げられる。例えば塩化白金酸のアルコール変性溶液、塩化白金酸

50

のシリコーン変性溶液等を用いることができる。上記触媒は単独でも、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0035】

触媒は、いわゆる触媒量で配合すればよく、(A)及び(B)成分の合計量に対し、白金族金属換算(質量)で0.1~1,000ppm、好ましくは0.5~200ppmとなる量で使用される。

【0036】

(D)シリコーン微粒子

(D)シリコーン微粒子は、平均粒径0.1~100μm、好ましくは1~30μmのシリコーン微粒子である。特に、特開平7-196815号公報に開示されている、シリコーンゴム球状微粒子の表面をポリオルガノシルセスキオキサン樹脂で被覆したシリコーン微粒子であることが好ましい。ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆したシリコーンゴム球状微粒子は、シリコーン微粒子の水分散液にアルカリ性物質またはアルカリ性水溶液とオルガノトリアルコキシシランを添加し、加水分解及び縮合反応させる方法で製造することができる。ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂で被覆したシリコーン微粒子を含有することにより、シリコーン樹脂組成物に流動性、分散性、潤滑性を与え、シリコーン樹脂組成物の内部応力を低下することにより、基板に対する接着性を向上することができる。

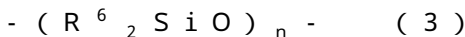
10

【0037】

該シリコーン微粒子は、分子構造式中に下記式(3)で示される線状オルガノポリシロキサン単位を有するシリコーンゴム球状微粒子の表面をポリオルガノシルセスキオキサン樹脂で被覆したものである。

20

[化11]



【0038】

式(3)中、R<sup>6</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、 $\alpha$ -フェニルエチル基、 $\beta$ -フェニルプロピル基などのアラルキル基、クロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などの1価ハロゲン化炭化水素基、さらにはエポキシ基、アミノ基、メルカプト基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基などの反応性基含有の有機基から選択される1種または2種以上の炭素数1~20の1価の基である。中でも、R<sup>6</sup>の90モル%以上がメチル基であることが好ましい。nは5~5,000、好ましくは10~1,000の数である。nが5未満では線状オルガノポリシロキサンの特徴が十分に発揮されず、内部応力低下および潤滑性向上効果が十分に得られなくなり、nが5,000より大きいとシリコーンゴム球状微粒子の製造が困難となるため好ましくない。

30

【0039】

本発明のシリコーン微粒子は、ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂で表面を被覆したシリコーン微粒子をさらにビニルシラザンでシリル化したものである。ビニルシラザンでシリル化することによりシリコーン微粒子に架橋基(ビニル基)を持たせ、シロキサン樹脂との馴染みを良くし、流動性や潤滑性等をより向上することができる。

40

【0040】

(D)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して30~80質量部、好ましくは30~60質量部であることがよい。前記上限値超では樹脂強度が低下し、前記下限値未満では低弾性化が少なくパッケージのストレス緩和ができなくなる。

【0041】

(E)(メタ)アクリレート化合物

(E)(メタ)アクリレート化合物は、(A)成分及び(B)成分に相溶して透明な組成物を与える化合物であることが好ましい。該(メタ)アクリレート化合物は、モノマーであっても、あるいは分子中に1個又は2個以上の残存(メタ)アクリロイル基を有する

50

、該(メタ)アクリレート化合物のオリゴマー、ポリマーであってもよく、またポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート化合物等の片末端及び/又は両末端が(メタ)アクリロイル基で封鎖されたものであってもよい。

【0042】

このような(E)成分としては、分子中にケイ素原子を含有せず、エステル部分がヒドロキシル基及び/又はエーテル結合酸素原子を含有してもよい。中でも、炭素数4~30、好ましくは炭素数8~20の(メタ)アクリレート化合物が好適であり、具体的には、ラウリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の1官能性(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1,3-ジオキサンのジアクリル酸エステル(商標名:カヤラッドR-604、日本化薬製)又はその対応メタクリル酸エステル、2-プロペノイック酸(オクタヒドロ-4,7-メタン-1H-インデニル)ビス(メチレン)エステル(商標名:カヤラッドR-684、日本化薬製)又はその対応メタクリル酸エステル等の2官能性(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【0043】

(E)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部、より好ましくは0.1~5質量部配合することができる。前記下限値未満では、ダイボンド工程において短時間での硬化が不可能になり、またソルダーレジストや銅基板等に対する接着性に劣る。また、前記上限値超では、硬化物の樹脂特性の低下や耐熱性に悪影響を及ぼす場合がある。

20

【0044】

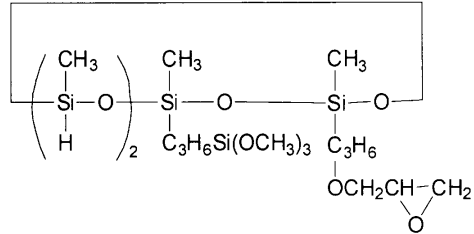
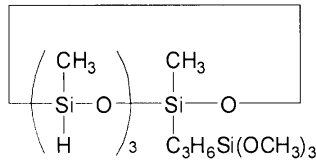
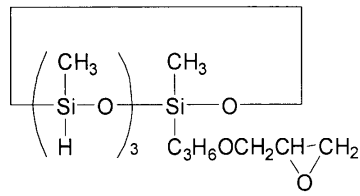
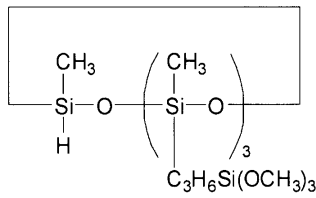
(F)接着助剤

本発明のシリコーン樹脂組成物は、硬化物の接着性を向上するため、必要に応じてさらに接着助剤を配合することができる。このような接着助剤としては公知のものを使用することができるが、例えば、下記に示すものが挙げられる。該接着助剤の配合量は、(A)~(E)成分の合計量100質量部に対し、0.1~10質量部、好ましくは0.5~5

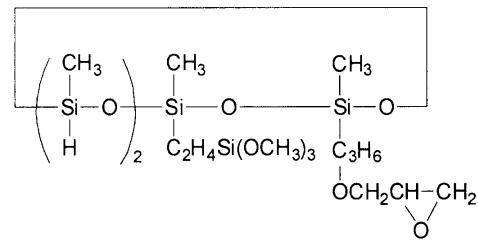
30

【0045】

## 【化 1 2】



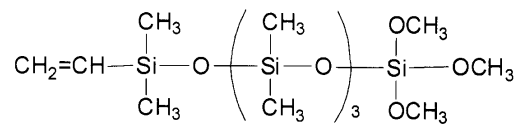
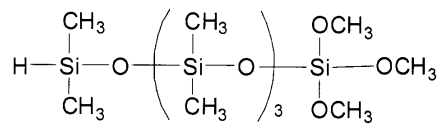
10



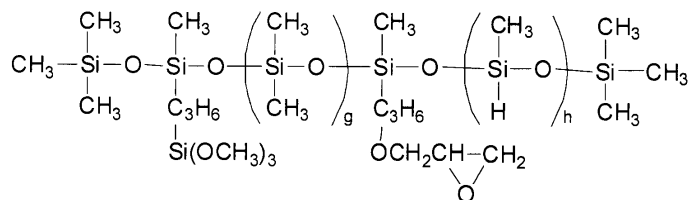
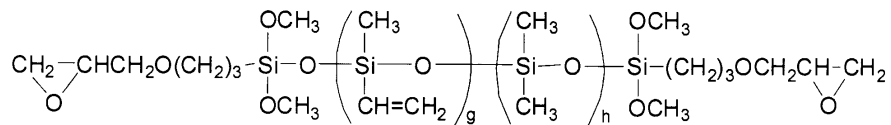
20

## 【 0 0 4 6】

## 【化 1 3】



30

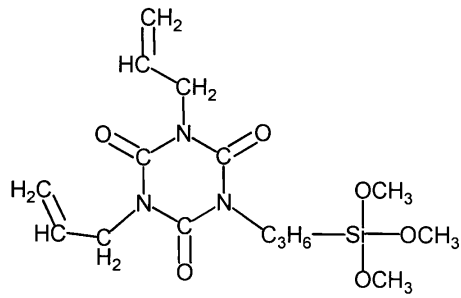


40

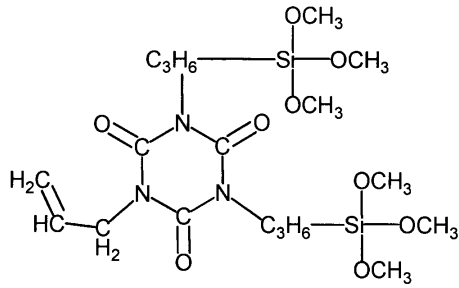
ただし、g 及び h はそれぞれ 1 ~ 500 の整数である。

## 【 0 0 4 7】

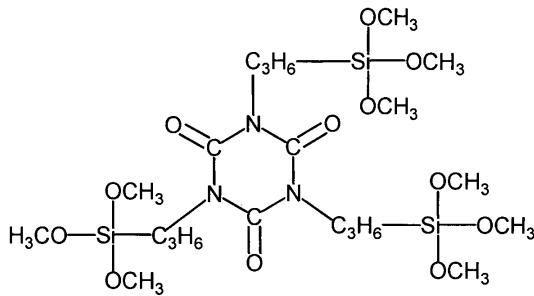
## 【化14】



10



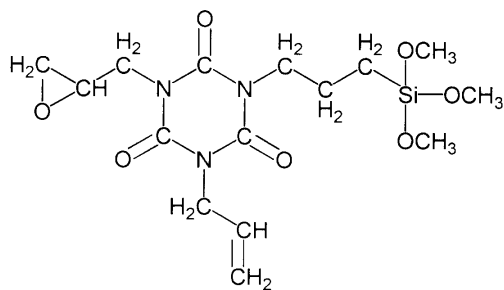
20



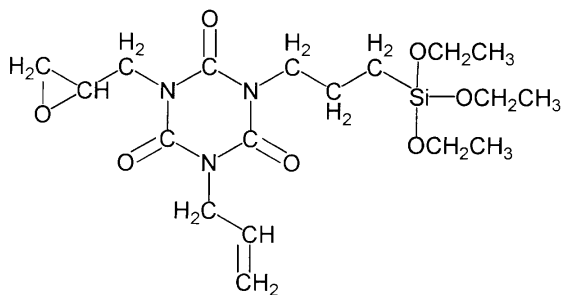
30

## 【0048】

## 【化15】



40



## 【0049】

本発明のシリコン樹脂組成物は、上述した(A)~(F)成分以外に必要に応じて公

50

知の各種添加剤を配合することができる。各種添加剤としては、例えば、ヒュームドシリカ、ヒュームド酸化チタン等の補強性無機充填剤、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、二酸化チタン、酸化第二鉄、カーボンブラック、酸化亜鉛等の非補強性無機充填剤が使用でき、これらの各種添加剤は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合することができる。これらの添加剤は、(A)～(E)成分の合計量100重量部当り600重量部以下の範囲で適宜配合することができる。

【0050】

本発明のシリコン樹脂組成物は、上記成分をプラネタリーミキサーや品川ミキサー等により常法に準じて均一に混合することにより得ることができる。本発明のシリコン樹脂組成物は、通常は、硬化が進行しないように2液に分けて保存され、使用時に2液を混

10

【0051】

本発明のシリコン樹脂組成物の硬化条件は特に制限されるものではなく、常温でも十分硬化するが必要に応じて加熱してもよい。ダイボンド時の加熱温度は100～250、好ましくは150～200であり、硬化時間は0.1秒～10秒間、好ましくは0.5秒～5秒間である。さらにポスト硬化として80～200で30分～4時間の加熱を行うことが望ましい。本願発明のシリコン樹脂組成物の硬化物のゴム硬度はJIS K 6253に規定されるタイプAデュロメータによるゴム硬度が40～90、好ましくは60～80であり、低弾性な硬化物を提供する。これによってパッケージのストレスを緩和

20

【0052】

本発明のシリコン樹脂組成物は、短時間で硬化し優れた接着性を有する硬化物を提供することができるため、ダイボンド工程の短縮が可能になり半導体装置の生産性を上げることができる。さらに、本発明のシリコン樹脂組成物の硬化物は、ソルダーレジストや銅基板等に対し優れた接着性を有し、かつ低弾性であることから信頼性の優れた半導体装置を提供することができる。本発明のシリコン樹脂組成物はIC、LSI等の半導体装置のダイボンド剤として広く使用することができる。

【実施例】

【0053】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において部は質量部を示す。また、粘度は23での測定値を示す。

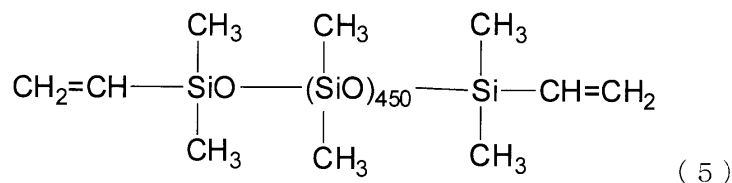
30

【0054】

[実施例1]

下記式(5)で示されるオルガノポリシロキサン(A-1)50部(粘度5,000mPa·s)、

【化16】

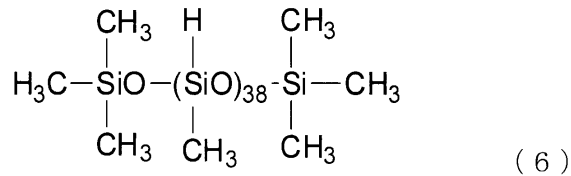


40

SiO<sub>2</sub>単位50モル%、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>0.5</sub>単位42.5モル%およびVi<sub>3</sub>SiO<sub>0.5</sub>単位7.5モル%からなるレジン構造のオルガノポリシロキサン(A-2)50部、

下記式(6)で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン15部、

## 【化 17】



シラザン処理したシリコーン微粒子50部、塩化白金酸のオクチルアルコール変性溶液（白金含有量2質量%）0.05部、5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1,3-ジオキサンのジアクリル酸エステル（商標名：カヤラッドR-604、日本化薬製）1.0部をプラネタリーミキサーにて混合し、シリコーン樹脂組成物を調製した。

10

## 【0055】

上記シリコーン樹脂組成物を、縦3×横3×深さ10（mm）の金型に注入し、150で4時間加熱硬化させて硬化物を成形し、外観を目視で観察した。また、JIS K 6253に準拠して引張強度、硬度（A型スプリング試験機を用いて測定）及び伸び率を測定した。さらに、下記に示す方法によりソルダーレジストとのせん断接着力および凝集破壊率を測定した。結果を表1に示す。

## 【0056】

なお、上記シラザン処理したシリコーン微粒子とは、シリコーンゴム球状微粒子をポリオルガノシルセスオキサン樹脂で表面を被覆した平均粒径5μmのシリコーン微粒子（KMP-600：信越化学製）50部及びジビニルテトラメチルシラザン3部をプラネタリーミキサーにて160で3時間混合し、10 Torrにて残留するシラザン及びアンモニア等の副生成物を除去することにより調製したものである。

20

## 【0057】

## [ソルダーレジストとのせん断接着力]

幅25mmのソルダーレジスト基板（商品名：AUS308 太陽インク製）の上に、上記で調製したシリコーン樹脂組成物からなる厚さ25μm、長さ10mmの組成物層を形成した。次に、ダイボンダー（TOWA製）によりシリコンウエハー基板（10mm×10mm角）を200 1秒間でダイボンドした試験体を作成した。該試験体をボンドテスター（DAGE社製、4000PXY）により、240におけるせん断接着力を測定した。また、該シリコンウエハー基板をダイボンドした試験体をさらに150 1時間で硬化した試験体を作成し、該試験体のせん断接着力を測定した。

30

## 【0058】

## [凝集破壊率]

前記せん断接着力を測定した際の試験体の破断面について、破断面全体の面積に対する凝集破壊（即ち、ソルダーレジスト基板とシリコーン硬化物が界面剥離せずにシリコーン硬化物自体が破断）した部分の面積の比率（百分率）を凝集破壊率として評価した。

## 【0059】

## [実験例2]

R-604を2-プロペノイック酸（オクタヒドロ-4,7-メタン-1H-インデニディル）ビス（メチレン）エステル（商標名：カヤラッドR-684、日本化薬製）に変えた以外は実施例1と同様の方法でシリコーン樹脂組成物を調製し、各種物性を測定した。結果を表1に示す。

40

## 【0060】

## [実験例3]

R-604をラウリルアクリレートに変えた以外は実施例1と同様の方法でシリコーン樹脂組成物を調製し、各種物性を測定した。結果を表1に示す。

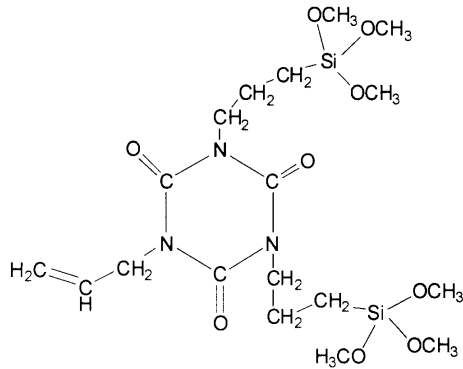
## 【0061】

## [実験例4]

50

実験例 1 に、さらに下記式 (7) で示す接着助剤 (A) を 2 部添加した以外は実施例 1 と同様の方法でシリコーン樹脂組成物を調製し、各種物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【化 18】



(7)

10

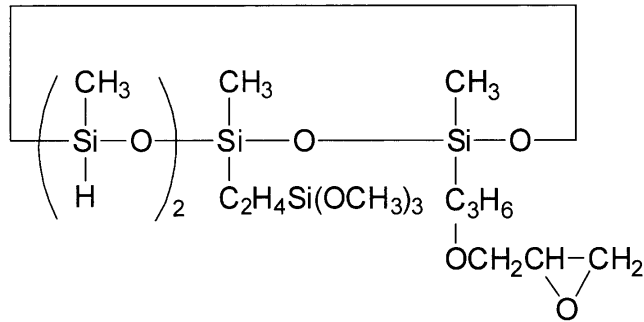
【0062】

[ 実験例 5 ]

実験例 1 に、さらに下記式 (8) で示す接着助剤 (B) を 2 部添加した以外は実施例 1 と同様の方法でシリコーン樹脂組成物を調製し、各種物性を測定した。結果を表 1 に示す。

20

【化 19】



(8)

30

【0063】

[ 実施例 6 ]

上記式 (5) で示されるオルガノポリシロキサン (A-1) 50 部、 $\text{SiO}_2$  単位 50 モル%、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$  単位 42.5 モル% および  $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{0.5}$  単位 7.5 モル% からなるレジン構造のオルガノポリシロキサン (A-3) 50 部、上記式 (6) で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン 5 部、シラザン処理したシリコーン微粒子 50 部、塩化白金酸のオクチルアルコール変性溶液 (白金含有量 2 質量%) 0.05 部、5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1,3-ジオキサンのジアクリル酸エステル (商標名: カヤラッド R-604、日本化薬製) 1.0 部、及び上記式 (7) で示す接着助剤 (A) 2 部をプラネタリーミキサーにて混合し、シリコーン樹脂組成物を調製した。該シリコーン樹脂組成物の各種物性を測定した。結果を表 1 に示す。

40

【0064】

[ 比較例 1 ]

R-604 を添加しない以外は実施例 1 と同様の方法でシリコーン樹脂組成物を調製し、各種物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0065】

50



## [ 比較例 2 ]

R - 6 0 4 を添加しない以外は実施例 4 と同様の方法でシリコーン樹脂組成物を調製し、各種物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

配合 (質量部)	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
(A)	オルガノポリシロキサン (A-1)	50	50	50	50	50	50	50
	オルガノポリシロキサン (A-2)	50	50	50	50	50	50	50
	オルガノポリシロキサン (A-3)						50	
(B)	オルガノハイドロジェンポリシロキサン	15	15	15	15	15	15	15
(C)	SiH基/SiVi基 (モル比)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	白金族金属系触媒	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
(D)	シリコーン微粒子	50	50	50	50	50	50	50
(E)	(メタ)アクリレート化合物	カヤット® R-604	1.0		1.0	1.0	1.0	
		カヤット® R-684		1.0				
		ラリルアクリレート			1.0			
(F)	接着剤	A			2			2
		B					2	
特性 評価	外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
	硬さ	70	71	70	70	70	60	71
	伸び	30	30	30	30	20	50	30
	引張り強さ	7	7	7	8	7	5	7
	リガ-ビス-トせん断接着力 (硬化条件: 200°C/1秒)	2	2	3	3	3	2	0.01
	凝集破壊 (硬化条件: 200°C/1秒)	80	80	90	100	100	100	0
	リガ-ビス-トせん断接着力 (硬化条件: 150°C/1時間)	5	5	5	6	5	4.5	5
	凝集破壊 (硬化条件: 150°C/1時間)	100	100	100	100	100	100	100

表 1 より、(メタ)アクリレート化合物を含有しないシリコーン樹脂組成物を用いて短時間でダイボンドした試験体はソルダーレジスト基板に対する接着力が劣る(比較例 1、2)のに対し、本発明のシリコーン樹脂組成物を用いて短時間でダイボンドした試験体は、ソルダーレジスト基板に対し優れた接着力を有することがわかった(実施例 1 ~ 5)。

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明のシリコーン樹脂組成物は、短時間で硬化し優れた接着性を有する硬化物を提供するため、ダイボンド工程の短縮が可能になり半導体装置の生産性を上げることができる。さらに、本発明のシリコーン樹脂組成物の硬化物は、ソルダーレジストや銅基板等に対し優れた接着性を有し、かつ低弾性であることから信頼性の優れた半導体装置を提供することができ、特に IC、LSI 等の半導体装置のダイボンド剤として好適に利用できる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2009-263401(JP,A)  
国際公開第2009/008452(WO,A1)  
特開2007-063299(JP,A)  
特開2008-045005(JP,A)  
特表2007-502346(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/07  
C08L 83/05  
C08K 9/06  
C08K 5/10