

明 細 書

発明の名称：液状樹脂組成物および半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、液状樹脂組成物および半導体装置に関する。

本願は、2010年9月30日に、日本に出願された特願2010-220164号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、環境対応の一環として半導体製品からの鉛撤廃が進められており、基板実装時には鉛フリー半田が使用されるようになってきたため、従来の錫-鉛半田の場合よりも半田リフロー温度が高くなっている。このため、IC等の半導体素子を金属フレームまたは有機基板等の支持体に接着するダイアタッチ材料としては、特に半田リフロー温度の上昇に伴う半導体パッケージ内部のストレス増加にも充分耐えることができ、部材間（例えば半導体素子／封止材、半導体素子／ダイアタッチ層、ダイアタッチ層／ソルダーレジスト（基板表面）、基板内部（ソルダーレジスト／銅トレース）、リードフレーム／ダイアタッチ層、リードフレーム／封止材等）の剥離が生じにくい、すなわち高温下における低応力性、高密着性を備えたダイアタッチ材料が望まれている。

[0003] さらに、昨今では携帯電話などの電子機器の小型軽量化、薄型化、高機能化が著しく進む中で半導体パッケージ自体の小型薄型化が強く要求されており、それに伴い半導体パッケージ内の半導体素子の薄型化が必要不可欠となってきている。半導体素子を支持体に接着するダイアタッチ材料としてはコストメリットなどの理由で液状のダイアタッチ材料がしばしば用いられるが、薄型化された半導体素子を支持体にマウントする状況において液状のダイアタッチ材料を使用した場合は半導体素子上部にその液状のダイアタッチ材料が這い上がりやすくなるため、液状のダイアタッチ材料としてはより一層低加重で良好な濡れ拡がり性を示すことが高温下における低応力性、高密着性

に加えて望まれてきている。

[0004] 高温下における低応力性、高密着性の要求に応えるために、低ガラス転移温度（ T_g ）の高分子量成分を添加する方法（例えば、特許文献1参照）が検討されている。しかし、この方法で液状のダイアタッチ材料を得るためには高分子量成分を溶解するために多量の希釈剤や溶剤を用いなければならず、さらに得られたダイアタッチ材料は糸引きしやすく塗布作業性が悪いといった問題があった。一方、フィルム状のダイアタッチ材料であれば作業性に影響することはなくなるが、フィルム状のダイアタッチ材料は半導体素子を接着する有機基板等の支持体表面にある配線の有無などに由来する凹凸の埋込み性が非常に悪く、ボイドが発生しやすいといった問題があった。

[0005] このような問題を解決するべく、分子量が1000以上20000以下の化合物を使用する方法が検討され、塗布作業性、耐半田クラック性に優れた液状樹脂組成物が発明されている（例えば、特許文献2参照）。しかし、分子量が1000以上20000以下の化合物を良好な耐半田クラック性を示す量まで添加すると、液状樹脂組成物の粘度が高くなり、近年要求が高まっている半導体素子マウント時における低加重での濡れ広がり性の悪化を引き起こす原因となっていた。このように、耐半田クラック性と半導体素子マウント時における低加重での濡れ広がり性を同時に満足できる液状のダイアタッチ材料はなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2005-154687号公報
特許文献2：特開2008-235501号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、低弾性率かつ良好な高温での接着性を示すとともにチップマウント後の濡れ広がり性に優れる液状樹脂組成物を提供し、かかる液状樹脂組

成物を半導体用ダイアタッチ材または放熱部材用接着剤として使用した場合に耐半田クラック性などの信頼性に優れた半導体装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] このような課題は、下記[1]～[6]に記載の本発明により解決される。

[1] 少なくともラジカル重合性官能基を有する（メタ）アクリル共重合体を含有する半導体素子または放熱部材を支持体に接着する液状樹脂組成物であって、

前記ラジカル重合性官能基を有する（メタ）アクリル共重合体が、構成モノマーとして炭素数が6以上9以下の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートを一構成モノマー中10重量%～40重量%含有することを特徴とする液状樹脂組成物。

[0009] [2] 前記（メタ）アクリル共重合体のラジカル重合性官能基が、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アリル基、ビニル基、マレイミド基からなる群から選ばれる少なくとも1種である[1]に記載の液状樹脂組成物。

[0010] [3] 前記（メタ）アクリル共重合体のラジカル重合性官能基の官能基当量が1500～2500である[1]または[2]に記載の液状樹脂組成物。

[0011] [4] 前記（メタ）アクリル共重合体の構成モノマーである炭素数6以上9以下の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートがn-ヘキシル（メタ）アクリレート、n-ヘプチル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、n-ノニル（メタ）アクリレート、2-メチルオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘプチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレートである[1]～[3]のいずれか1項に記載の液状樹脂組成物。

[0012] [5] さらに、前記熱硬化性接着剤組成物が少なくとも1つ以上の低応力剤を含有する[1]～[4]のいずれか1項に記載の液状樹脂組成物。

[0013] [6] [1]～[5]のいずれか1項に記載の液状樹脂組成物をダイアタッチ

材料または放熱部材接着用材料として用いて製作されることを特徴とする半導体装置。

発明の効果

- [0014] 本発明の液状樹脂組成物は、塗布作業性および半導体素子マウント時における低加重での濡れ拡がり性に優れ、さらに高温下において低弾性率かつ高密着性を示すことから、本発明の液状樹脂組成物をダイアタッチ材または放熱部材用接着剤として使用することで高い信頼性を有する半導体装置の提供が可能となる。

発明を実施するための形態

- [0015] 本発明は、少なくともラジカル重合性官能基を有する（メタ）アクリル共重合体を含む液状樹脂組成物であって、前記ラジカル重合性官能基を有する（メタ）アクリル共重合体が、構成モノマーとして炭素数が6以上9以下の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートを全構成モノマー中10重量%～40重量%含有する。これにより、塗布作業性および半導体素子マウント時における低加重での濡れ拡がり性に優れ、さらに高温下において低弾性率で高密着性を示すことから、本発明をダイアタッチ材または放熱部材用接着剤として使用することで高い信頼性を有する半導体装置の提供が可能となる。

以下、本発明について詳細に説明する。

- [0016] 本発明で使用するラジカル重合性官能基を有する（メタ）アクリル共重合体は、構成モノマーとして炭素数が6以上9以下の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートを全構成モノマー中10重量%～40重量%含有するものである。（メタ）アクリル共重合体を使用する目的は、弾性率が低い硬化物を得ることが可能となるからで、この効果によって高温下における優れた低応力性を付与することができる。さらに、（メタ）アクリル共重合体はラジカル重合性官能基を有することが好ましい。これは反応性の高いラジカル重合性官能基を有することで硬化性に優れる液状樹脂組成物を得ることが可能となるからで、高温下において高密着性を示す硬化

物を得ることができるようになる。ここで、ラジカル重合性官能基とは、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アリル基、ビニル基、マレイミド基などが挙げられ、これらのうち少なくとも１種を用いることが好ましい。（メタ）アクリル共重合体が有するラジカル重合性官能基の数としては官能基当量が１５００～２５００の範囲になることが好ましい。これは官能基当量がこれより小さい場合には架橋密度が高くなるため低応力性が乏しくなり、これより大きい場合には硬化性が悪化し、高温下において密着性が低下する原因となるためである。また、分子量は１０００以上２００００以下の範囲になることが好ましい。これは分子量がこれより低い場合には、目的とする低弾性率化効果が十分に発揮されず、これより高い場合には液状樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ塗布作業性の悪化の原因となるためである。

[0017] （メタ）アクリル共重合体は、炭素数が６以上９以下の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートが全構成モノマー中１０重量％～４０重量％であることが好ましい。そうすることによって（メタ）アクリル共重合体は炭素数が６以上９以下の直鎖若しくは分岐アルキル基を側鎖に有するようになり、これらの立体障害の影響によって低粘度化された（メタ）アクリル共重合体を得ることが可能となる。この効果によって（メタ）アクリル共重合体の添加量を多くしても液状樹脂組成物の粘度を低く抑えることができ半導体素子マウント時において低加重でも良好な濡れ拡がり性を実現できるようになる。ここで、炭素数６以上９以下の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートを全構成モノマー中１０重量％～４０重量％含有することに限定される理由は、炭素数がこれより小さいあるいは構成モノマー量が少ない場合には期待するほどの低粘度化の効果はなくなり、炭素数がこれより大きいあるいは構成モノマー量が多い場合にはラジカル重合性官能基の反応を阻害し、硬化性が悪化する原因となるため好ましくないからである。

[0018] （メタ）アクリル共重合体の構成モノマーである炭素数が６以上９以下の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートとしては

、例えば *n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ヘプチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、*n*-ノニル（メタ）アクリレート、2-メチルオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘプチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレートなどが挙げられ、これらは単独または2種類以上を混合して用いることもできる。

[0019] 本発明で使用する（メタ）アクリル共重合体の作製方法は特に限定されないが、例えば乳化重合など一般的なラジカル重合開始剤を用いる公知の技術によって作製することができる。このとき、（メタ）アクリル共重合体を作製する際に用いるモノマーとしては少なくとも3種類以上であることが好ましく、その3種類のアクリルモノマーは炭素数が6以上9以下の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートモノマー、反応性官能基を有する（メタ）アクリレートモノマー、炭素数5以下の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートモノマーであることが好ましい。反応性官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーを使用する理由は、ラジカル重合性官能基を導入するためである。例えば（メタ）アクリル酸などのカルボキシ基を有するモノマーを使用すればカルボキシ基を有する（メタ）アクリル共重合体を得ることができる。この共重合体とヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル、（メタ）アリルアルコールなどの水酸基およびラジカル重合性官能基を有する化合物を反応させることによって、ラジカル重合性官能基を有する（メタ）アクリル共重合体を得ることができる。あるいはグリシジル（メタ）アクリレートなどのグリシジル基を有する（メタ）アクリレートを使用すればグリシジル基を有する（メタ）アクリル共重合体を得ることができる。この共重合体と（メタ）アクリル酸、マレイミド化アミノ酸またはその誘導体などのラジカル重合性官能基を有する化合物を反応させることで、（メタ）アクリル共重合体にラジカル重合性官能基を導入することができる。

[0020] 炭素数5以下の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル（メタ）アク

リレートモノマーとして使用されるものは例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレートなどが挙げられ、これらは単独または2種類以上を混合して用いることもできる。

[0021] 本発明の液状樹脂組成物は、充填材を含有することも可能である。充填材としては特に限定されないが、例えば銀粉、金粉、銅粉、アルミニウム粉、ニッケル粉、パラジウム粉などの金属粉、アルミナ粉末、チタニア粉末、アルミニウムナイトライド粉末、ボロンナイトライド粉末、シリカ粉末などのセラミック粉末、ポリエチレン粉末、ポリアクリル酸エステル粉末、ポリテトラフルオロエチレン粉末、ポリアミド粉末、ポリウレタン粉末、ポリシロキサン粉末などの高分子粉末などが挙げられ、これらは単独または2種類以上を混合して用いることもできる。なかでも、表面に疎水性官能基を有する粉末、あるいは疎水性分散剤などを被覆した粉末であることが好ましい。その理由は、構成モノマーとして炭素数が6以上9以下の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートを含有することによって疎水性が向上した（メタ）アクリル共重合体との濡れ性が粉末の使用により良くなるため、より一層効果的に液状樹脂組成物の粘度増加を抑制することができ、これにより半導体素子マウント時の良好な濡れ拡がり性を示すためである。特に導電性、熱伝導性が要求される場合には銀粉を使用することが好ましい。通常電子材料用として市販されている銀粉であれば、還元粉、アトマイズ粉などが入手可能である。ただし、電子材料用以外の銀粉ではイオン性不純物の量が多い場合があるので注意が必要である。

[0022] 前記充填材の平均粒径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これは平均粒径がこれより小さい場合には液状樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ、良好な作業性を得ることができず、これより大きい場合にはノズルを使用して液状樹脂組成物を吐出した場合にノズル詰まりの原因となるためである。

[0023] 前記充填材の形状はフレーク状、球状など特に限定されないが、例えば銀粉の場合には保存性や作業性を向上させる点からフレーク状のものをを用いることが好ましい。充填材の配合量は目的に応じて適宜調整することが可能であり、例えば銀粉を用いる場合は、液状樹脂組成物中に65重量%以上、95重量%以下であることが通常好ましい。その理由は銀粉の配合量がこれより少ない場合には導電性が悪化し、これより多い場合には液状樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ作業性が悪化する原因となるためである。

[0024] また、本発明の液状樹脂組成物は、低応力剤を含有することも可能である。低応力剤を使用することで液状樹脂組成物の硬化物に靱性や低応力性を付与することができ、これによって半導体素子と支持体との密着性が大幅に向上することになり剥離がより一層生じにくいものとなる。使用される低応力剤としては特に限定されないが、例えばポリイソプレン、ポリブタジエン、1,2-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ポリクロロプレン、ポリ(オキシプロピレン)、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリオレフィングリコール、ポリ-ε-カプロラクトン、シリコーンゴム、ポリスルフィドゴム、フッ素ゴムなどが挙げられ、これらは単独または2種類以上を混合して用いることもできる。

[0025] 前記低応力剤の配合量は、液状樹脂組成物中1重量%以上15重量%以下であることが好ましい。その理由は、配合量がこれより小さい場合には目的とする靱性や低応力性を十分に付与することができず、これより大きい場合には液状樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ作業性が悪化する原因となるためである。

[0026] また、前記低応力剤は、他の樹脂との相溶性を高くすることを目的として、官能基を有している低応力剤を用いることがより好ましい。低応力剤が有する具体的な官能基としては、ビニル基、エポキシ基、カルボキシ基、水酸基または無水マレイン酸基などが挙げられる。これらの官能基の中でも、相溶性が高くなり、塗布作業性に優れた液状樹脂組成物が得られる点で無水マレイン酸基を有する低応力剤を使用することがより好ましい。

[0027] 本発明の液状樹脂組成物は、硬化性、作業性、接着性、信頼性等の観点から、必要により以下に示す化合物を含有することも可能である。例えば 2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルメチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルメチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルテトラヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルテトラヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルメチルテトラヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルメチルテトラヒドロフタル酸、2-ヒドロキシ 1, 3 ジ（メタ）アクリロキシプロパン、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、エチル- α -（ヒドロキシメチル）（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ターシャルブチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、その他のアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ターシャルブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、

ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジnkモノ（メタ）アクリレート、ジnkジ（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール（メタ）アクリレート、トリフロロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフロロブチル（メタ）アクリレート、パーフロロオクチル（メタ）アクリレート、パーフロロオクチルエチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクトキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ラウロキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ステアロキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アリロキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、N, N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N'-エチレンビス（メタ）アクリルアミド、1, 2-ジ（メタ）アクリルアミドエチレングリコール、ジ（メタ）アクリロイロキシメチルトリシクロデカン、2-（メタ）アクリロイロキシエチル、N-（メタ）アクリロイロキシエチルマレイミド、N-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタルイミド、N-（メタ）アクリロイロキシエチルフタルイミド、N-ビニル-2-ピロリドン、エトキシ化ビスフェ

ノール A (メタ) アクリレート、プロポキシ化ビスフェノール A (メタ) アクリレート、スチレン誘導体、 α -メチルスチレン誘導体などがあるが特に限定されない。

[0028] さらに本発明の液状樹脂組成物は、重合開始剤を含有することも可能であり、重合開始剤としては特に熱ラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。通常熱ラジカル重合開始剤として用いられるものであれば特に限定しないが、望ましいものとしては、急速加熱試験（試料 1 g を電熱板の上にのせ、4℃/分で昇温した時の分解開始温度）における分解温度が 40℃以上 140℃以下となるものが好ましい。分解温度が 40℃より低いと、液状樹脂組成物の常温における保存性が悪くなり、140℃より高いと硬化時間が極端に長くなるため好ましくない。これを満たす熱ラジカル重合開始剤の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロドデカン、n-ブチル 4, 4-ビス (t-ブチルパーオキシ) バレレート、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) ブタン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -2-メチルシクロヘキサン、t-ブチルヒドロパーオキサイド、P-メンタンヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、t-ヘキシルヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、 α , α' -ビス (t-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキシン、3-イソブチルパーオ

キサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、桂皮酸パーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、 α 、 α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシマレイックアシッド、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシ-m-トルオイルベンゾエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス(t-ブチルパーオキシ)イソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンな

どが挙げられる。これらは単独または硬化性を制御するため2種類以上を混合して用いることもできる。重合開始剤の好ましい配合量は液状樹脂組成物中に0.02重量%以上5重量%以下であり、より好ましくは0.05重量%以上2重量%以下である。

ここで本発明の液状樹脂組成物は、蛍光灯などの照明下で通常使用されるので、光重合開始剤が含まれていると使用中に反応によって粘度上昇が観察される。このため実質的に光重合開始剤を含有することは好ましくない。実質的には、粘度上昇が観察されない程度で光重合開始剤が微量に存在してもよく、好ましくは含有しないことである。

[0029] さらに、本発明の液状樹脂組成物はカップリング剤、消泡剤、界面活性剤などの添加剤を使用することも可能である。本発明の液状樹脂組成物は、例えば各成分を予備混合し、3本ロールを用いて混練した後、真空下脱泡することにより製造することができる。

[0030] 本発明の液状樹脂組成物を用いて半導体装置を製作する方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、市販のダイボンダーを用いて、リードフレームあるいは基板の所定の部位に液状樹脂組成物をディスペンス塗布した後、半導体素子をマウントし、加熱硬化する。その後、ワイヤーボンディングして、エポキシ樹脂を用いてトランスファー成形することによって半導体装置を製作する。またはフリップチップ接合後アンダーフィル材で封止したフリップチップBGA (Ball Grid Array) などのチップ裏面に液状樹脂組成物をディスペンスしヒートスプレッダー、リッドなどの放熱部品を搭載し加熱硬化するなどである。

実施例

[0031] 以下、本発明を実施例および比較例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0032] (アクリル共重合体1の作製)

反応性官能基を有する(メタ)アクリレートモノマーとしてグリシジルアクリレート、炭素数5以下の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル(

メタ) アクリレートモノマーとしてエチルアクリレート、炭素数6～9の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル(メタ) アクリレートモノマーとして2-エチルヘキシルアクリレートを用い、一般的な乳化重合にてグリシジル基を有するアクリル共重合体を得た後、この共重合体のグリシジル基とアクリル酸を反応させてアクリロイル基含有のアクリル共重合体1(分子量20000、官能基当量2000、2-エチルヘキシルアクリレート(炭素数8)の配合量は全構成モノマー中25重量%)を得た。分子量は連鎖移動剤により、官能基当量はモノマーの配合比により調整を行った。

[0033] (アクリル共重合体2の作製)

構成モノマーとしてグリシジルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートを用い、アクリル共重合体1を作製した方法と同様の操作によって、分子量の異なるアクリロイル基含有のアクリル共重合体2(分子量13000、官能基当量2000、2-エチルヘキシルアクリレート(炭素数8)の配合量は全構成モノマー中25重量%)を得た。分子量は連鎖移動剤により、官能基当量はモノマーの配合比により調整を行った。

[0034] (アクリル共重合体3の作製)

構成モノマーとしてグリシジルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートを用い、アクリル共重合体1を作製した方法と同様の操作によって、分子量の異なるアクリロイル基含有のアクリル共重合体3(分子量7000、官能基当量2000、2-エチルヘキシルアクリレート(炭素数8)の配合量は全構成モノマー中25重量%)を得た。分子量は連鎖移動剤により、官能基当量はモノマーの配合比により調整を行った。

[0035] (アクリル共重合体4の作製)

構成モノマーとしてグリシジルアクリレート、エチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレートを用い、アクリル共重合体2を作製した方法と同様の操作によって、構成モノマーの異なるアクリロイル基含有のアクリル共重合体4(分子量13000、官能基当量2000、n-ヘキシルアクリレート(炭素数6)の配合量は全構成モノマー中25重量%)を得た。分子量は連鎖

移動剤により、官能基当量はモノマーの配合比により調整を行った。

[0036] (アクリル共重合体 5 の作製)

構成モノマーとしてグリシジルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートを用い、アクリル共重合体 2 を作製した方法と同様の操作によって、官能基当量の異なるアクリロイル基含有のアクリル共重合体 5 (分子量 13000、官能基当量 1500、2-エチルヘキシルアクリレート (炭素数 8) の配合量は全構成モノマー中 25 重量%) を得た。分子量は連鎖移動剤により、官能基当量はモノマーの配合比により調整を行った。

[0037] (アクリル共重合体 6 の作製)

構成モノマーとしてグリシジルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートを用い、アクリル共重合体 2 を作製した方法と同様の操作によって、官能基当量の異なるアクリロイル基含有のアクリル共重合体 6 (分子量 13000、官能基当量 2500、2-エチルヘキシルアクリレート (炭素数 8) の配合量は全構成モノマー中 25 重量%) を得た。分子量は連鎖移動剤により、官能基当量はモノマーの配合比により調整を行った。

[0038] (アクリル共重合体 7 の作製)

構成モノマーとしてグリシジルアクリレート、エチルアクリレートを用い、アクリル共重合体 1 を作製した方法と同様の操作によって、構成モノマーの異なるアクリロイル基含有のアクリル共重合体 7 (分子量 20000、官能基当量 2000、構成モノマーのアルキル (メタ) アクリレートはエチルアクリレート (炭素数 2) で、炭素数 6~9 の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートは含有しない) を得た。分子量は連鎖移動剤により、官能基当量はモノマーの配合比により調整を行った。

[0039] (アクリル共重合体 8 の作製)

構成モノマーとしてグリシジルアクリレート、エチルアクリレートを用い、アクリル共重合体 7 を作製した方法と同様の操作によって、分子量の異なる

アクリロイル基含有のアクリル共重合体 8（分子量 7000、官能基当量 2000、構成モノマーのアルキル（メタ）アクリレートはエチルアクリレート（炭素数 2）で、炭素数 6～9 の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートは含有しない）を得た。分子量は連鎖移動剤により、官能基当量はモノマーの配合比により調整を行った。

[0040]（アクリル共重合体 9 の作製）

構成モノマーとしてグリシジルアクリレート、エチルアクリレート、ラウリルアクリレートを用い、アクリル共重合体 2 を作製した方法と同様の操作によって、構成モノマーの異なるアクリロイル基含有のアクリル共重合体 9（分子量 13000、官能基当量 2000、ラウリルアクリレート（炭素数 12）の配合量は全構成モノマー中 25 重量%）を得た。分子量は連鎖移動剤により、官能基当量はモノマーの配合比により調整を行った。

[0041]（アクリル共重合体 10 の作製）

構成モノマーとしてグリシジルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートを用い、アクリル共重合体 2 を作製した方法と同様の操作によって、構成モノマーの配合が異なるアクリロイル基含有のアクリル共重合体 10（分子量 13000、官能基当量 2000、2-エチルヘキシルアクリレート（炭素数 8）の配合量は全構成モノマー中 5 重量%）を得た。分子量は連鎖移動剤により、官能基当量はモノマーの配合比により調整を行った。

[0042]（アクリル共重合体 11 の作製）

構成モノマーとしてグリシジルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートを用い、アクリル共重合体 2 を作製した方法と同様の操作によって、構成モノマーの配合が異なるアクリロイル基含有のアクリル共重合体 11（分子量 13000、官能基当量 2000、2-エチルヘキシルアクリレート（炭素数 8）の配合量は全構成モノマー中 50 重量%）を得た。分子量は連鎖移動剤により、官能基当量はモノマーの配合比により調整を行った。

[0043] [実施例 1]

上記アクリル共重合体 1、1, 4 ビニル結合の割合が 72% のポリブタジエンと無水マレイン酸との反応により得られる無水マレイン酸変性ポリブタジエン（数平均分子量 3100、酸価 74 meq KOH/g、Satomer 社製、Ricobond 1731、以下低応力剤）、プロポキシ化ビスフェノール A ジアクリレート（新中村化学（株）製、NK エステル A-BPP-3、以下モノマー 1）、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート（共栄社化学（株）製、ライトエステル 1, 6HX、以下モノマー 2）、イソボルニルメタクリレート（共栄社化学（株）製、ライトエステル IBX、以下モノマー 3）、メタクリル基を有するシランカップリング剤（信越化学工業（株）製、KBM-503P、以下カップリング剤 1）、グリシジル基を有するシランカップリング剤（信越化学工業（株）製、KBM-403E、以下カップリング剤 2）、1, 1-ジ（tert-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン（日本油脂（株）製、パーヘキサCS、以下重合開始剤）、平均粒径 8 μ m、最大粒径 30 μ m のフレーク状銀粉（以下銀粉）を表 1 のように配合し、3 本ロールを用いて混練し、脱泡することで液状樹脂組成物を得た後、以下の評価方法にて評価を行った結果を表 1 に示す。なお配合割合は重量部である。

[0044] [実施例 2～6]

表 1 に示す割合で配合し実施例 1 と同様に液状樹脂組成物を得た後、評価を行った。

実施例 2 では上記アクリル共重合体 2 を、実施例 3 では上記アクリル共重合体 3 を、実施例 4 では上記アクリル共重合体 4 を、実施例 5 では上記アクリル共重合体 5 を、実施例 6 では上記アクリル共重合体 6 を用いた。

[0045] [比較例 1～5]

表 1 に示す割合で配合し実施例 1 と同様に液状樹脂組成物を得た後、評価を行った。

比較例 1 ではアクリル共重合体 7 を、比較例 2 ではアクリル共重合体 8 を、

比較例 3 ではアクリル共重合体 9 を、比較例 4 ではアクリル共重合体 10 を、比較例 5 ではアクリル共重合体 11 を用いた。

[0046] (評価方法)

粘度：E 型粘度計（3° コーン）を用い 25℃、2.5 rpm での値を液状樹脂組成物作製直後に測定した。粘度の値が $20 \pm 10 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ のものを合格とした。粘度の単位は $\text{Pa} \cdot \text{S}$ である。

濡れ拡がり性：表 1 に示す液状樹脂組成物を用い、厚み 0.3 mm の BT 基板（シアネートモノマーおよびそのオリゴマーとビスマレイミドからなる BT レジン使用基板）にシリコンチップ（7 × 7 mm、厚み 0.2 mm）を 7 割程度のチップ濡れになるように低加重でマウントし、その後常温で 10 分放置した後、X 線可視化装置によりチップ濡れ残りの程度を測定した。液状樹脂組成物のチップ濡れ残り面積が 5 % 未満の場合を合格とした。濡れ残り面積の単位は % である。

[0047] 耐リフロー性：表 1 に示す液状樹脂組成物を用い、厚み 0.3 mm の BT 基板（シアネートモノマーおよびそのオリゴマーとビスマレイミドからなる BT レジン使用基板）にシリコンチップ（7 × 7 mm、厚み 0.2 mm）を 7 割程度のチップ濡れになるように低加重でマウントし、その後常温で 10 分放置した後、175℃ 15 分（ランプアップ 30 分）硬化し接着した。ダイボンドした基板を半導体封止用エポキシ樹脂組成物（住友ベークライト（株）製、EME-G760）によって 5.5 × 6.6 × 1.0 mm のパネル状に封止した後 175℃ 4 時間ポストモールドキュアを行い、吸湿しない状態で IR リフローを 1 度通した。その後、ボディサイズ：10 × 12 mm にダイシングソーを用いて個片化することにより半導体装置（MAPBGA）を得た。得られた半導体装置を、85℃、相対湿度 85%、72 時間吸湿処理した後、IR リフロー処理（260℃、10 秒、3 回リフロー）を行い、処理後の半導体装置を超音波探傷装置（透過型）により剥離の程度を測定した。ダイアタッチ部の剥離面積が 10 % 未満の場合を合格とした。剥離面積の単位は % である。

[0048] [表1]

		実施例						比較例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
銀粉		75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00
アクリル共重合体 1		3.35										
アクリル共重合体 2			4.46									
アクリル共重合体 3				5.58								
アクリル共重合体 4					4.46							
アクリル共重合体 5						4.46						
アクリル共重合体 6							4.46					
アクリル共重合体 7								3.35				
アクリル共重合体 8									5.58			
アクリル共重合体 9										4.46		
アクリル共重合体 10											4.46	
アクリル共重合体 11												4.46
低応力剤		2.23	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23
モノマー 1		11.16	11.16	11.16	11.16	11.16	11.16	11.16	11.16	11.16	11.16	11.16
モノマー 2		1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
モノマー 3		6.70	5.58	4.46	5.58	5.58	5.58	6.70	4.46	5.58	5.58	5.58
カップリング剤 1		0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
カップリング剤 2		0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
重合開始剤		0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
粘度	P a・S	20	17	18	19	17	17	28	23	15	21	14
濡れ拡がり性 (濡れ残り面積)	%	<5	<5	<5	<5	<5	<5	>20	>20	<5	10	<5
耐リフロー性 (剥離面積)	%	<10	<10	<10	<10	<10	<10	>30	>30	>30	15	15
総合評価		○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

産業上の利用可能性

[0049] 本発明の液状樹脂組成物は、濡れ拡がり性が良好なため薄化チップに適用可能で、これにより I R リフロー処理等による高温環境下であっても耐半田クラック性に優れた半導体装置を得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくともラジカル重合性官能基を有する（メタ）アクリル共重合体を含有する半導体素子または放熱部材を支持体に接着する液状樹脂組成物であって、
- 前記ラジカル重合性官能基を有する（メタ）アクリル共重合体が、構成モノマーとして炭素数が6以上9以下の直鎖若しくは分岐アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートを一構成モノマー中10重量%～40重量%含有することを特徴とする液状樹脂組成物。
- [請求項2] 前記（メタ）アクリル共重合体のラジカル重合性官能基が、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アリル基、ビニル基、マレイミド基からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の液状樹脂組成物。
- [請求項3] 前記（メタ）アクリル共重合体のラジカル重合性官能基の官能基当量が1500～2500である請求項1または2に記載の液状樹脂組成物。
- [請求項4] 前記（メタ）アクリル共重合体の構成モノマーであるアルキル（メタ）アクリレートがn-ヘキシル（メタ）アクリレート、n-ヘプチル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、n-ノニル（メタ）アクリレート、2-メチルオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘプチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレートである請求項1～3のいずれか1項に記載の液状樹脂組成物。
- [請求項5] さらに、前記熱硬化性接着剤組成物が少なくとも1つ以上の低応力剤を含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の液状樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の液状樹脂組成物をダイアタッチ材料または放熱部材接着用材料として用いて製作されることを特徴とする半導体装置。