

明 細 書

発明の名称：電子装置用シール剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、電子装置、特に半導体装置の製造に用いることができる組成物およびこれの使用に関する。

背景技術

[0002] 半導体チップの実装技術として、半導体チップをダイレクトに基板上に接続するフリップチップ技術が知られている。このフリップチップ実装においては、半導体チップの素子形成面側に形成された電極（ bumps ）を介して、半導体チップと配線基板とが接続される。その際、接合部分の補強や接続信頼性の向上等のために、半導体チップと配線基板間に接着剤組成物であるアンダーフィル材を充填することが一般的に行われている。

[0003] アンダーフィル用組成物として、エポキシ系化合物および／または（メタ）アクリル系化合物等を含む接着剤組成物が知られている（例えば特許文献1等）。これらのうち、（メタ）アクリル化合物のラジカル硬化反応を利用した組成物は、エポキシ系化合物を含む組成物に比べて反応速度が速く、電子装置製造の効率を向上できるというメリットがある。

[0004] アンダーフィル材の充填方法として、配線基板上に液状の接着剤組成物を塗布した後、半導体チップを搭載し、電極結合と封止とを同時に行う方法、半導体チップ上の電極と基板との電気接続を行ってから、チップの一辺または複数辺に液状の接着剤組成物を塗布し、毛細管現象を利用して配線基板と半導体チップとの間隙を封止する方法（いわゆるキャピラリー方式）等が知られている。これらの方法においては、液状の接着剤組成物が配線基板上に満遍なく塗布されること、半導体チップと配線基板との間隙に均一に液状の接着剤組成物が充填されること等が求められる。そのため、必要に応じて、接着剤塗布に用いるシリンジや基板等を室温以上に加熱することにより接着剤組成物の流動性を高めることもある。

[0005] しかし、ラジカル硬化反応を利用するアンダーフィル材を用いると封止を行う前にアンダーフィル用組成物の硬化反応が進行してしまうことがあり、電極結合が良好に行われなかったり、作業効率が悪くなったりするという問題があった。これら問題は、特に、上記のように接着剤組成物が室温以上の状態になっている場合におこりやすかった。この問題を解決するために、添加剤をアンダーフィル用組成物に混合したり、作業時の温度を下げたりすることが行われているが十分ではない。したがって、電子装置に用いる接着剤組成物の更なる改善が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-226098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、従来の接着剤組成物を用いた場合の上記問題点を解決し、電子装置の生産性を向上させる組成物を提供することを目的とする。さらに、該組成物を含む電子装置や電子機器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] 本発明は以下の事項に関する。

- [0009] 1. (a) 2以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物と、
(c) ニトロキシド化合物および／またはチオカルボニルチオ化合物と、
を含む、電子装置用シール剤組成物。
- [0010] 2. さらに、ラジカル開始剤を含む、上記1に記載の組成物。
- [0011] 3. さらに(b) マレイミド化合物を含む、上記1または2に記載の組成物。
- [0012] 4. 前記(b) マレイミド化合物が、ビスマレイミドを含む、上記3に記載の組成物。
- [0013] 5. アンダーフィル材として使用される上記1～4のいずれかに記載の組

成物。

[0014] 6. フリップチップ実装において使用される上記 1～5 のいずれかに記載の組成物。

[0015] 7. 上記 1～6 のいずれかに記載の組成物の硬化物を含む電子装置。

[0016] 8. 上記 7 に記載の電子装置を含む電子機器。

発明の効果

[0017] 本発明の組成物は、室温以上 80℃以下における硬化反応の進行が十分に抑制される。したがって、本発明の組成物は、半導体チップのフリップチップ実装において電極結合の不良の原因とはならず、かつ、実装工程での十分な作業時間を確保できる。これにより、フリップチップ実装による電子装置の生産効率を低下させることなく、より高い品質の製品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の電子装置用シール剤組成物は、少なくとも

(a) 2 以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物と、

(c) ニトロキシド化合物および／またはチオカルボルニルチオ化合物と

、

を含む。以下、各成分について説明する。

[0019] <(a) 2 以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物>

本発明の組成物は、(メタ)アクリル化合物として、2 以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(以下、成分(a)と記載することもある)を含む。通常、2つの(メタ)アクリロイル基を有している化合物に、必要により、1つの(メタ)アクリロイル基を有している化合物および／または3つ以上の(メタ)アクリロイル基を有している化合物を加えて使用することが好ましい。また、(メタ)アクリル化合物は、モノマーであってもオリゴマーであってもよい。

[0020] 本発明に用いることができる(メタ)アクリル化合物としては、限定はされないが、例えば、単官能の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては

、フェニルフェノールアクリレート、メトキシポリエチレンアクリレート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、脂肪酸アクリレート、メタクリロイルオキシエチルフタル酸、フェノキシエチレングリコールメタクリレート、脂肪酸メタクリレート、 β -カルボキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソブチルアクリレート、ターシャリーブチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ジヒドロシクロペンタジエチルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ターシャリーブチルアミノエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、

2以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、ヘキサンジオールジメタクリレート、ヒドロキシアクリロイロキシプロピルメタクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ビスフェノールA型エポキシアクリレート、変性エポキシアクリレート、脂肪酸変性エポキシアクリレート、アミン変性ビスフェノールAタイプエポキシアクリレート、アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、9,9-ビス(4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレン、トリシクロデカンジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、1,12-ドデカンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパン

トリメタクリレート、ジペンタエリスツールポリアクリレート、ジペンタエリスツールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、ポリエーテルトリアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、ペンタエリスリツールテトラアクリレート、ペンタエリスリツールエトキシテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、モノペンタエリスリツールアクリレート、ジペンタエリスリツールアクリレート、トリペンタエリスリツールアクリレート、ポリペンタエリスリツールアクリレート、ペンタエリスリツールトリアクリレートが挙げられる。

[0021] 本発明に用いることができる（メタ）アクリル化合物の市販品としては、Sartomer社のSR&CDシリーズの機能性モノマー、CNシリーズの機能性エポキシアクリレートオリゴマー、機能性ウレタンアクリレートオリゴマー、共栄社化学株式会社のライトエステルシリーズ、ライトアクリレートシリーズ、新中村化学工業株式会社製のNKエステル類等が挙げられる。

[0022] これら（メタ）アクリル化合物は1種類のみ使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0023] 本発明において、（メタ）アクリル化合物の含有量は、用途により調製できるが、組成物全重量に対して、10～90重量%であることが好ましく、20～60重量%であることがより好ましい。（メタ）アクリル化合物の含有量が該範囲内であると、組成物の硬化前の粘度が低く作業性に優れ、また硬化後の強度も優れる。

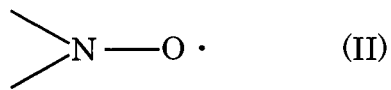
[0024] <（c）ニトロキシド化合物および／またはチオカルボニルチオ化合物>

本発明の組成物は、ニトロキシド化合物および／またはチオカルボニルチオ化合物（以下、成分（c）と記載することもある。）を含む。成分（c）は、一般にリビングラジカル重合の際、成長反応や停止反応を制御する制御剤として用いられる化合物である。

[0025] ニトロキシド化合物とは、式（11）で表されるニトロキシドラジカル部

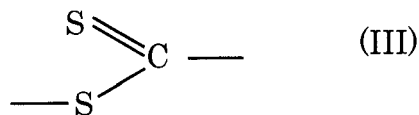
分構造を有する化合物、または、ニトロキシドラジカル部分構造を生成できる化合物のことをいう。式（ⅠⅠ）のニトロキシドラジカル部分構造は、ニトロキシドを介するリビングラジカル重合反応（NMP：Nitroxide-Mediated radical Polymerization）において、ポリマー成長末端のラジカルをキャッピングするキャッピング剤として知られている。

[0026] [化1]



[0027] また、チオカルボニルチオ化合物は、式（ⅠⅠⅠ）の構造を有し、リビングラジカル重合の1種である可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT：Reversible Addition Fragmentation chain Transfer）重合反応における連鎖移動剤として知られている。

[0028] [化2]



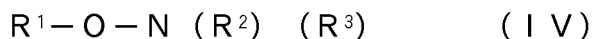
[0029] 本発明の組成物を半導体装置の製造に用いる場合、後述するように、該組成物は、例えば配線基板上に塗布される。その際、該組成物の流動性を高めるために、該組成物が室温以上の状態に置かれることもある。本発明の組成物は、成分（c）を含有することにより、硬化反応の進行が十分に抑制され、その後の実装工程における作業の効率を低下させない。この理由として、組成物中に発生したラジカルが、成分（c）のラジカル構造によって成長するラジカル種を可逆的に不活性化することにより硬化反応の進行が抑制されると発明者らは推定している。そして、本発明の組成物は、その後のさらに高い温度での硬化反応が阻害されることはなく、また、硬化後の組成物の物性にも問題を生じない。

[0030] 本発明の組成物において、成分（c）の含有量は、組成物全重量中、好ま

しくは0.001～5重量%であり、より好ましくは0.01～1重量%である。また、本発明の組成物は、後述する熱ラジカル開始剤を含むことが好ましく、この場合、開始剤と成分(c)とのモル比(開始剤:成分(c))が1:0.001～1:10であることが好ましく、1:0.01～1:1であることがより好ましい。成分(c)の含有量が該範囲内であると、組成物の反応性や物性に問題を生じない。

[0031] ニトロキシドラジカル部分構造を有する化合物としては、限定はされないが、2,2,5-トリメチル-4-フェニル-3-アザヘキサン-3-ニトロキシド、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル(TEMPO)、2,2,6,6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2,2,6,6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2,2,5,5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1,1,3,3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N,N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。

[0032] ニトロキシドラジカル部分構造を生成できる化合物としては、下記一般式(IV)で表されるアルコキシアミン化合物が挙げられる。

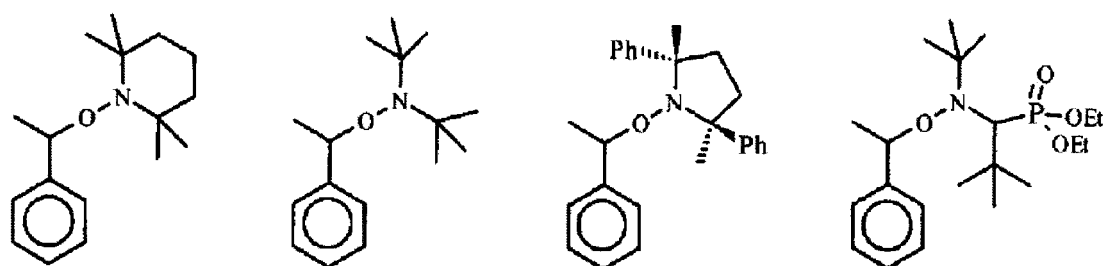


(ここでR¹、R²、R³は有機残基であり、R²とR³とが環状構造を形成しても良い。)

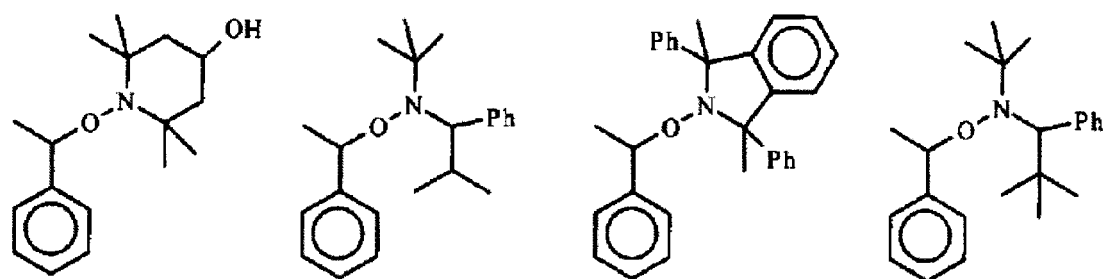
[0033] 上記一般式(IV)で示されるアルコキシアミン化合物としては、例えば、Didier Benoitらの論文(J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3904～3920ページ)等に記載の下記アルコキシアミン化合物が挙げられる。

[0034]

[化3]

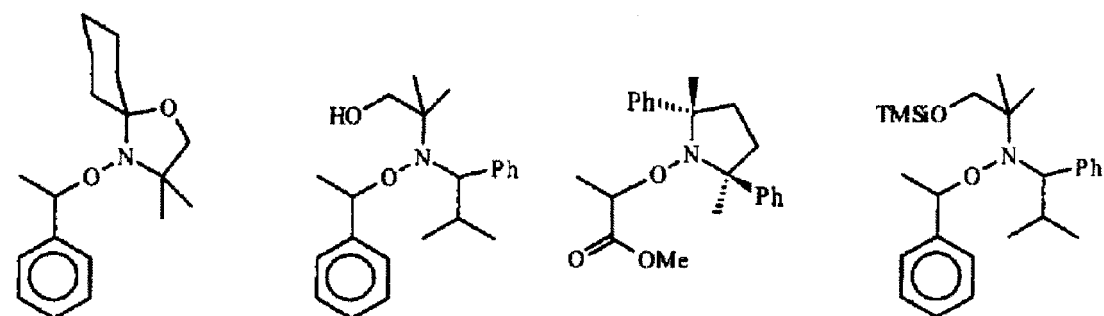


[0035] [化4]

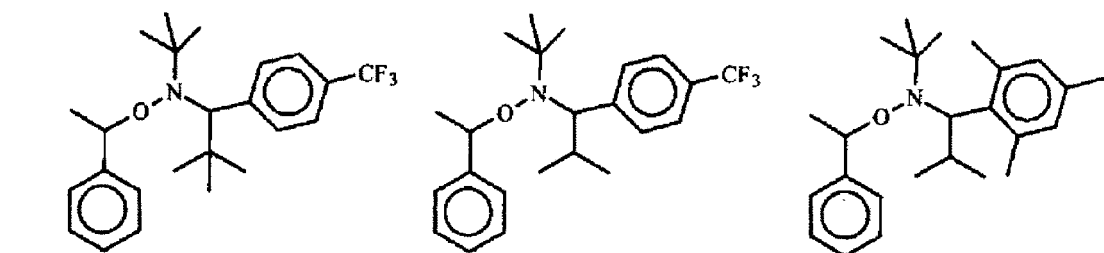


式 (V)

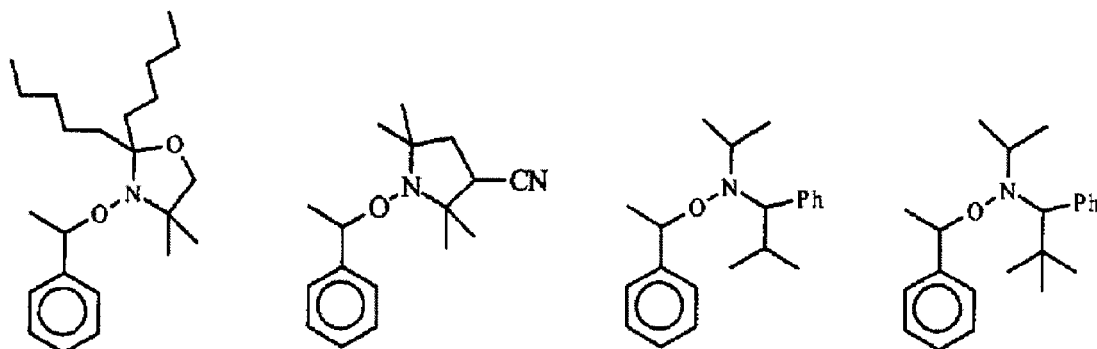
[0036] [化5]



[0037] [化6]



[0038] [化7]



[0039] これら化合物は、例えば、Aldrich社から市販品として入手でき、また、公知の方法により合成することもできる。

[0040] チオカルボニルチオ化合物としては、たとえば、特表2004-518773号公報に記載の化合物が挙げられる。具体的には、特に限定されないが、例えば、2-シアノ-2-プロピルベンゾジチオエート、4-シアノ-4-(フェニルカルボニルチオ)ペンタン酸、2-シアノ-2-プロピルドデシルトリチオカルボネート、4-シアノ-4-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]ペンタン酸、2-(ドデシルチオカルボニルチオ)-2-メチルプロピオン酸、シアノメチルドデシルトリチオカルボネート、シアノメチルメチル(フェニル)カルバモジチオエート、ビス(チオベンゾイル)ジスルフィド、ビス(ドデシルスルファニルチオカルボニル)ジスルフィド等が挙げられる。これらは、例えば、Aldrich社から市販品として入手可能である。

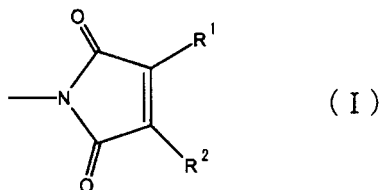
[0041] 本発明の組成物においては、成分(c)として、1種類の化合物を単独で用いてもよいし、2種類以上の化合物を組み合わせ用いてもよい。

[0042] <(b) マレイミド化合物>

本発明の組成物は、上記(a)(メタ)アクリル化合物と、(c)ニトロキシド化合物および／またはチオカルボニルチオ化合物に加え、さらに(b)マレイミド化合物(以下、成分(b)と記載することもある。)を含むことが好ましい。マレイミド化合物としては、特に限定されないが、以下の化合物を挙げることができる。

[0043] マレイミド化合物は、部分構造 (I) :

[0044] [化8]



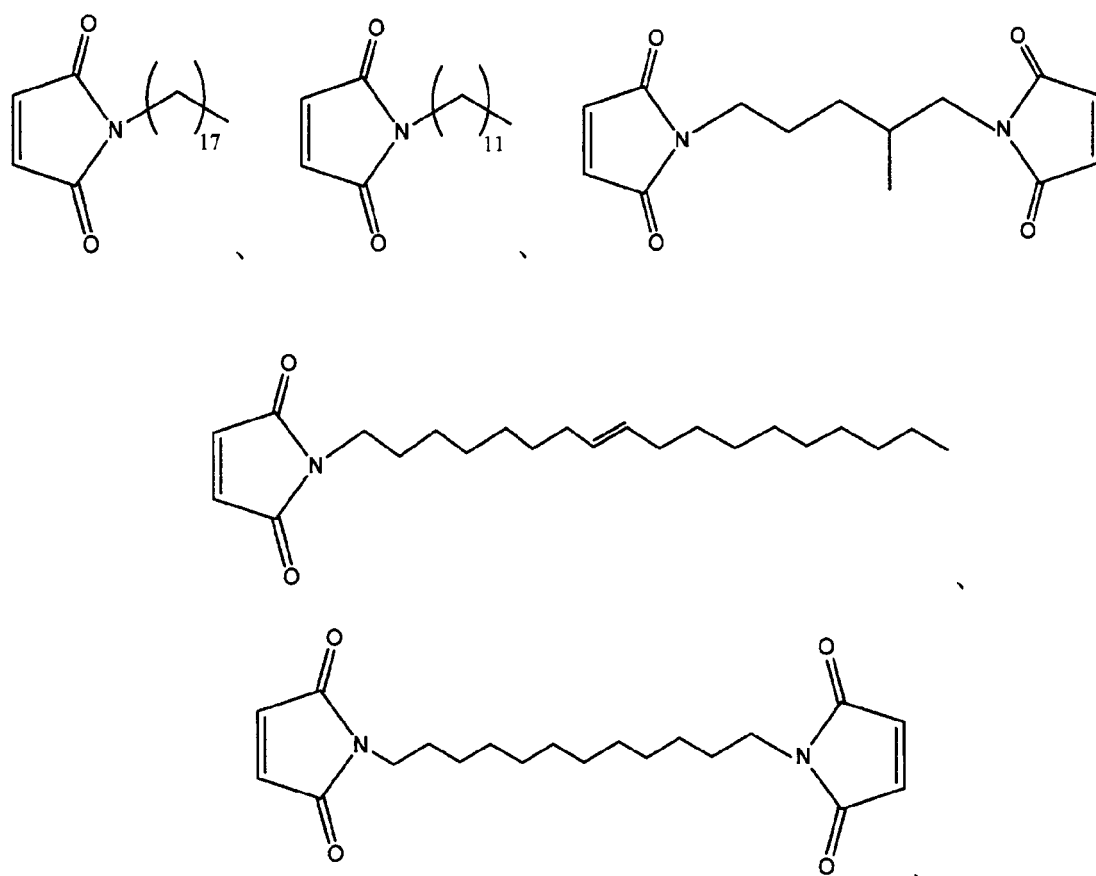
で表される部分構造を、分子中に1個以上、好ましくは1または2個有する。R¹およびR²は、H、炭素数1～6のアルキル基、またはR¹およびR²が一緒になって炭素数2～6のアルキレン基を表す。好ましくは、R¹およびR²が共にH、またはR¹およびR²が一緒になって1,4-ブチレン基を表す。

[0045] マレイミド化合物は、好ましくは室温にて液状であり、部分構造 (I) が結合する基は、マレイミド化合物が液状になるような基、例えばマレイミド化合物を液状にするのに十分な長さや分岐を有する分岐のアルキル、アルキレン、アルキレンオキシド、アルキレンカルボキシルまたはアルキレンアミド構造等を含有する有機基である。マレイミド化合物は、部分構造 (I) を1個または2個以上有することができる。この基を2個有する化合物は、ビスマレイミド化合物である。また、1つのマレイミド化合物が液状でなくとも、他のマレイミド化合物と混合されたとき、または他の成分と混合されたときに、組成物が液状となるものであれば、使用可能である。

[0046] 部分構造 (I) が、アルキル基またはアルキレン基（これらの基は、二重結合、飽和脂肪族環を含んでいてもよい。）と結合しているマレイミド化合物としては、次の化合物が挙げられる。

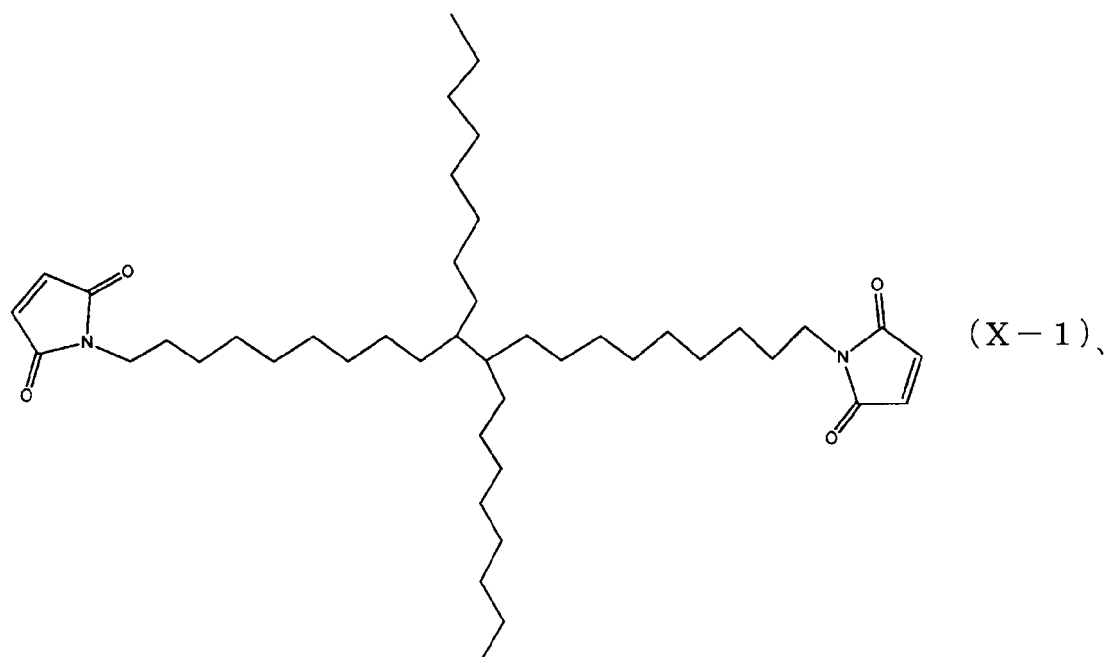
[0047]

[化9]

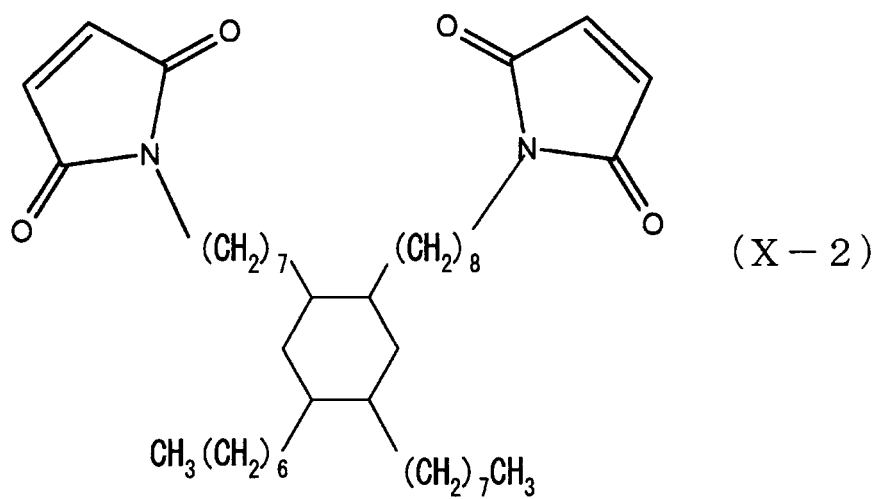


[0048]

[化10]

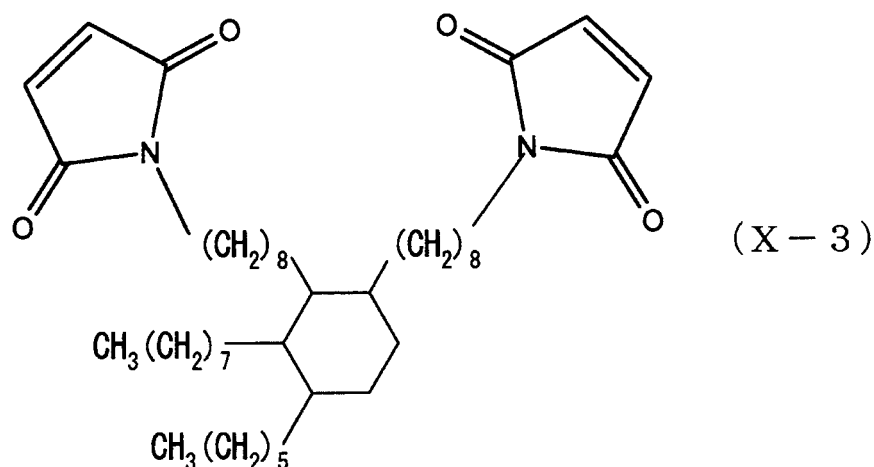


[0049] [化11]



[0050]

[化12]

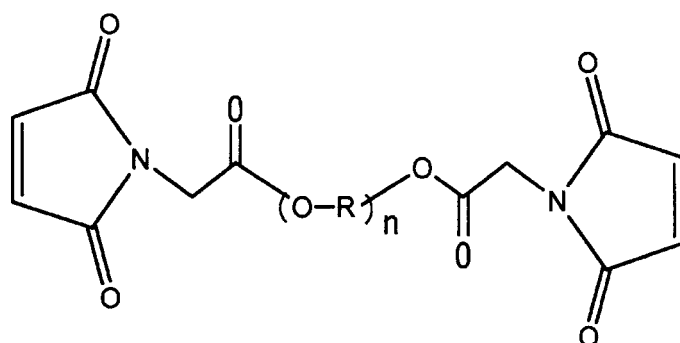


[0051] 特に好ましくは、ステアリルマレイミド、オレイルマレイミド、ベヘニルマレイミド、および10, 11-ジオクチルエイコサンの1, 20-ビスマレイミド誘導体等、並びにそれらの組み合わせが挙げられる。10, 11-ジオクチルエイコサンの1, 20-ビスマレイミド誘導体は、ヘンケルコーポレーションからX-BMIの製品名で入手可能であり、1, 20-ジアミノ-10, 11-ジオクチル-エイコサンおよび／またはその環状異性体のジアミンから、米国特許第5973166に記載の方法に従って合成される（米国特許第5973166の開示は、参照することにより本明細書中に組み入れるものとする。）。X-BMIは、1, 20-ビスマレイミド-10, 11-ジオクチル-エイコサン {式(X-1)で示される化合物}、1-ヘプチレンマレイミド-2-オクチレンマレイミド-4-オクチル-5-ヘプチルシクロヘキサン {式(X-2)で示される化合物}、1, 2-ジオクチレンマレイミド-3-オクチル-4-ヘキシルシクロヘキサン {式(X-3)で示される化合物} 等の1種または2種以上を含む。式(X-1)～(X-3)で示されるビスマレイミド化合物は、単独で用いることも好ましい。

[0052] 部分構造(1)が、アルキレンオキシド構造を含有する基と結合しているマレイミド化合物としては、次の化合物が挙げられる。

[0053]

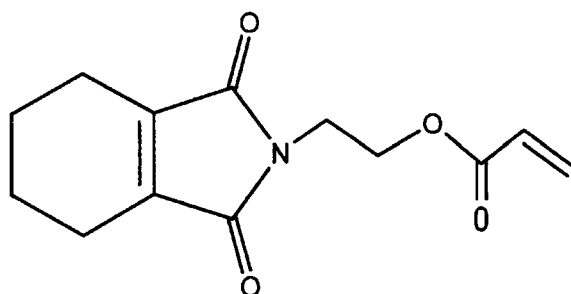
[化13]



式中、Rは、アルキレン基であり、好ましくはエチレンまたは1, 2-プロピレンであり、nは2～40程度の整数であり、好ましくはこの化合物が液状を示す程度の整数、およびnの分布が選ばれる。この化合物は、大日本インキ化学工業（株）製LUMICURE（登録商標）MIA200として入手可能である。

[0054] その他の使用可能なマレイミド化合物としては、次の式：

[0055] [化14]



の化合物（3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタロイミドエチルアクリレート（tetrahydrophthalimide ethyl acrylate））が挙げられる。

[0056] 上記マレイミド化合物は、単独で使用することもできるし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] 本発明において、マレイミド化合物の含有量は、組成物全重量に対して、0～50重量%であることが好ましく、0.1～50重量%であることがよ

り好ましく、1～20重量%であることがさらに好ましい。マレイミド化合物の含有量が該範囲内であると、硬化速度に優れる。

[0058] なお、本発明において、組成物がマレイミド化合物を含む場合、組成物中の上記（メタ）アクリル化合物およびマレイミド化合物は、所定の温度に加熱されることによりラジカル重合するが、その際、1種類の化合物のみで重合してホモ重合体を形成することもできるし、2種類以上の化合物が重合して共重合体を形成することもできる。

[0059] <フィラー>

本発明の組成物はフィラーを含んでもよい。フィラーを配合することにより、線膨張係数が低くて寸法安定性に優れ、かつ、難燃性が改善された電子装置用組成物を得ることができる。フィラーは、用途に応じて絶縁性無機フィラーまたは導電性無機フィラーのいずれかを選択することができる。絶縁性無機フィラーとしては、シリカ、ケイ酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素等が挙げられ、特にシリカが好ましい。導電性無機フィラーとしては、金属やカーボンブラックが挙げられる。

[0060] また、フィラーは、必要に応じて表面改質を行ったものを使用してよい。市販品としては、例えば、三菱化学の「三菱カーボンブラック」ラインナップ、旭カーボンの「旭」シリーズ、河合石灰工業のケイ酸カルシウム「PCMライト」シリーズ、水酸化アルミニウム「ALH」シリーズ、アルミナ系「セラシュール」、堺化学工業の酸化チタン「STRシリーズ」、シリカ「Sciqusシリーズ」、酸化亜鉛「FINEEXシリーズ」、酸化マグネシウム「SMOシリーズ」、酸化ジルコニウム「STRシリーズ」、アドマテックス社のシリカ、酸化アルミナ「アドマファイン」シリーズ、日産化学工業のシリカ「スノーテックス」シリーズ、シーアイ化成のシリカや酸化アルミニウムを含む金属酸化物「ナノテック」シリーズ等が挙げられる。

[0061] 本発明の組成物が例えば半導体装置の製造に用いられる場合は、フィラーの平均粒径は半導体チップ素子形成面と配線基板との間隙寸法より小さいこ

とが好ましい。フィラーの平均粒径が大きすぎると、半導体装置を製造する際、フィラーが金属接続間にかみこみ、良好な電氣的信頼性が得られなくなったり、チップを破壊したりすることがある。

[0062] フィラーの配合量は、用途に応じて調整可能であるが、例えば、接着剤組成物全重量に対し、1～99重量%が好ましく、10～80重量%がより好ましい。上記範囲内であると、フィラー添加による効果を十分に有し、かつ、ハンドリング性に問題のない粘度の組成物を得ることができる。

[0063] <ラジカル開始剤>

本発明の組成物は、ラジカル開始剤を含むことが好ましく、熱ラジカル開始剤を含むことがより好ましい。熱ラジカル開始剤としては、有機過酸化物が好ましく、適当な温度でラジカルを発生するものを選択する。

[0064] ラジカル開始剤としては、特に限定はされないが、例えば、ジイソブチルパーオキサイド、クミルパーオキシネオデカネート、ジ-n-プロピルパーオキシカルボネート、ジイソプロピルパーオキシカルボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシカルボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカルボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカルボネート、tert-ヘキシルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシネオヘプタネート、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシピバレート、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、ジコハク酸パーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、ジ(4-メチルベンゾイル)パーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、ジベンゾイルパーオキサイド、1, 1-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ジ(tert-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-ジ(tert-

ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ジ (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ジ (4, 4-ジ- (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキシル) プロパン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカルボネート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサネート、t-ブチルパーオキシラウレート、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、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (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、2, 2-ジ (t-ブチルパーオキシ) ブタン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ヴァレレート、ジ (2-t-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ヘキシルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、p-メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサ-3, 3, 5-ジイソプロピルベンゼ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、クメンヒドロパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等が挙げられる。これらの有機過酸化物は、Akzo Nobel社、Giospecialities Chemical社、Arkema社、日油株式会社、化薬アクゾ株式会社等から購入できる。これらは、単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

[0065] ラジカル開始剤の配合量は、組成物の全重量に対し、0.01~10重量%であることが好ましく、0.1~5重量%であることがより好ましい。熱ラジカル開始剤の配合量が上記範囲内であると、組成物を塗布する際の安定性に問題がなく、また、硬化時間を長時間要するといった問題もない。

[0066] 上記成分のほか、本発明の組成物は、必要により、シランカップリング剤、ゴム成分、酸化防止剤、耐光安定剤、ラジカル安定化剤、界面活性剤等の

添加剤を含むことができる。シランカップリング剤、ゴム成分により組成物接着性が向上し、さらに、応力が緩和されたり、反応硬化物の反りが少なくなったりする等の利点がある。また、酸化防止剤、ラジカル安定化剤は、ポットライフをさらに伸ばしたい場合に用いることができる。界面活性剤は、塗布時の消泡や塗布対象への濡れ性やレベリング性を改善する場合に添加することもできる。

[0067] シランカップリング剤を組成物中に配合することにより、接着剤の接着性を向上させることができる。

[0068] シランカップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、アミノシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、ウレイドシランカップリング剤、イソシアネートシランカップリング剤、ビニルシランカップリング剤、（メタ）アクリルシランカップリング剤、ケチミンシランカップリング剤等が挙げられ、中でもイソシアネートシランカップリング剤、（メタ）アクリルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤が好ましい。これらシランカップリング剤は、東レ・ダウコーニング社、信越シリコン社、マツモトファインケミカル社や東京化成工業社等から購入することができる。

[0069] シランカップリング剤の配合量は、適宜調整可能であるが、例えば、組成物全重量に対し、0～10重量%であることが好ましく、0～5重量%であることがより好ましい。シランカップリング剤の含有量が多すぎると、リップチップ工法の加熱圧着接合の際、シランカップリング剤が気化することにより、ボイドが発生してしまう。

[0070] ゴムとしては、特に限定はされないが、例えば、アクリルゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム等のゴム製品や低分子量のゴム用架橋剤が挙げられる。ゴム製品の市販品としては、例えば、根上工業社製「パラクロンRP」シリーズ、ガンツ化成社製「スタフィロイドIM」シリーズや「スタフィロイドAC」シリーズ、ゼオン化成社製「ゼオン」シリーズ、三菱レーヨン社製「メタブレンC/E/W/S/SX/SRX」が

挙げられる。低分子量のゴム用架橋剤の市販品としては、例えば、SARTOMER社製「Ricon」シリーズ、出光社製「poly bd」、「poly ip」シリーズ、「エポール」シリーズ、「KRASOL」、日本曹達社製「NISSO-PB」等が挙げられる。これらは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

[0071] また、予めゴム粒子を分散させたアクリル系樹脂の市販品を用いることもでき、例えば、根上工業社製のパラクロンSN-50、AS-3000、ME-2000、W-1163、W-248E、W-197C、プレコート200、パンロンS-2012が挙げられる。

[0072] ゴムの配合量は、適宜調整可能であるが、例えば、接着剤組成物全重量に対し、0～30重量%であることが好ましく、0～20重量%であることがより好ましい。ゴムの含有量が多すぎると、接着剤組成物の粘度が増加しすぎてハンドリング性が悪くなったり、他の成分と混和しにくくなったり、接着剤の接着性が悪くなったりする等の問題がある。

[0073] 酸化防止剤、ラジカル安定化剤としては、例えば、ヒドロキノン類、ベンゾキノン類、ヒンダードフェノール類、耐光安定剤としてはベンゾトリアゾール系、トリアジン系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、ヒンダードアミン系紫外吸収剤等が挙げられる。界面活性剤は、目的に応じて市販のカタログから選択することができる。

[0074] <電子装置用組成物の製造方法>

本発明の組成物は、上述の各成分と、必要により溶剤を加えて均一に混合して得ることができる。組成物は使用時にディスペンサー等の塗布装置で塗布できる粘度に調整されていればよく、無溶剤であってもよい。また、組成物中の化合物の選択および配合量を調整して粘度を調整することも可能である。本発明の組成物は、特に限定されないが、例えば、ホモディスペーサー、万能ミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー、2本ロール、3本ロール、押出機等の公知の各種混練機を単独で用いるか又は併用して、所定量の各成分を均一に混練することにより製造できる。該混練は、常温下若しくは加

熱下で、常圧下、減圧下、加圧下若しくは不活性ガス気流下等の条件下で行われる。

[0075] 本発明の電子装置用組成物は、特に限定はされないが、電子装置用シール剤に用いられることが好ましい。ここで、シール剤としては、半導体チップを含む電子装置のアンダーフィル材（封止材）、絶縁用ワニス、プリント配線基板用絶縁材料、プリント配線基板用含浸樹脂、電子装置用コーティング剤、電子装置用ポッティング剤、電子装置用接着剤等が挙げられ、本発明は、特にアンダーフィル材として用いられることが好ましい。

[0076] <電子装置とその製造方法>

次に、本発明の組成物を含む電子装置の製造方法について説明する。電子装置の製造方法としては、特に限定はされないが、フリップチップ工法を用いることが好ましい。フリップチップ工法において、本発明の組成物は、配線基板の回路面上に塗布されることが特に好ましい。電子装置の製造方法としては、例えば、

（１）本発明の組成物を配線基板の回路面上に塗布する塗布工程と、

（２）配線基板上に塗布された組成物の上に半導体チップを配置し、半導体チップと配線基板との電氣的接続と、その間隙の封止とを行う接合・封止工程と、

を含む。以下各工程について説明する。

[0077] <（１）塗布工程>

塗布工程では、本発明の組成物を配線基板の回路面上に塗布する。該組成物は、配線基板の表面上全体に塗布されてもよいし、半導体チップが搭載される部分のみに塗布されてもよい。塗布方法としては、スピンコーター、ディスペンサー、ローラ等で塗布する方法や、スクリーン印刷等が挙げられる。また、組成物の流動性を向上させるために、必要に応じて塗布工程に用いるシリンジや、基板等を室温以上の温度に加温してもよい。

[0078] <（２）接合・封止工程>

接合・封止工程においては、半導体素子と配線基板との電氣的接続を行う

と同時に、半導体素子と回路基板との間隙を本発明の組成物で封止して、電子装置を製造する。まず、配線基板上の接着剤組成物が塗布された部分に半導体チップを配置する。その際、配線基板の回路面（すなわち、上記塗布工程において組成物が塗布された面）と半導体チップの素子形成面が対向するように位置合わせを行う。続いて加熱圧着接合する。加熱圧着接合後に、接着剤組成物を硬化させる目的で、更に加熱してもよい。加熱圧着接合する方法としては、一般的には、フリップチップボンダーを用いて位置合わせをした後、そのまま加熱圧着する方法、または位置合わせ、仮搭載が終わったものをリフロー炉などで加熱接続させる方法が用いられる。その際、パッケージや封止法に適した熱プロファイルが用いられる。また、チップ搭載にはフリップチップボンダーのみならず、ダイボンダーなど位置合わせが可能なもので代替することもできる。

[0079] 加熱圧着接合を行う際の温度は、特に限定はされないが、電極が半田バンパや半田装着バンパの場合、その融点より好ましくは10～100℃高い温度であることが好ましく、200℃以上であることが好ましく、210～300℃であることがより好ましい。加熱圧着接合を行う時間は、1～20秒が好ましく、圧力は、0.1～7MPaが好ましい。また、加熱圧着接合後に接着剤組成物の硬化を完了するためにさらに加熱するときは、例えば、150～220℃で30～180分が好ましい。

[0080] 上記により得られた電子装置は、携帯電話、パソコン、テレビ等の半導体チップを利用する多くの電子機器に用いることができる。

実施例

[0081] 以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。但し、本発明は下記実施例により制限されるものではない。

[0082] 以下の実施例および比較例において用いた化合物について表1に示す。

[0083]

[表1]

成分	原料名	化合物の説明
(メタ) アクリレート	CN120 (Sartomer社製)	エポキシアクリレートオリゴマー
	SR9003 (Sartomer社製)	プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート
	SR480 (Sartomer社製)	エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート
	SR444	ペンタエリスリトールトリアクリレート
マレイミド	ルミキュアMIA200 (大日本インキ製)	ポリアルキレンマレイミド酢酸エステル
熱ラジカル開始剤	Perbutyl Z (日本油脂株式会社製)	t-ブチルパーオキシベンゾエート
フィラー	SE-2030 (アドマテックス社製)	シリカ
カップリング剤	KBM-503 (信越株式会社製)	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
ニトロキシドラジカル化合物	N-1 (Aldrich社製)	N-tert-ブチル-N-(2-メチル-1-フェニルプロピル)-O-(1-フェニルエチル) ヒドロキシルアミン (式Vで表される化合物)
	N-2 (Aldrich社製)	2, 2, 5-トリメチル-4-フェニル-3-アザヘキサン-3-ニトロキシド
	N-3 (Aldrich社製)	TEMPO (2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル)
チオカルボニルチオラジカル化合物	S-1 (Aldrich社製)	2-シアノ-2-プロピルベンゾジチオエート
	S-2 (Aldrich社製)	4-シアノ-4-(フェニルカルボノチオイルチオ) ペンタン酸
	S-3 (Aldrich社製)	2-シアノ-2-プロピルドデシルトリチオカルボネート
	S-4 (Aldrich社製)	4-シアノ-4-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル) スルファニル] ペンタン酸
	S-5 (Aldrich社製)	2-(ドデシルチオカルボノチオイルチオ)-2-メチルプロピオン酸
	S-6 (Aldrich社製)	シアノメチルドデシルトリチオカルボネート
	S-7 (Aldrich社製)	シアノメチルメチル(フェニル) カルバモジチオエート
	S-8 (Aldrich社製)	ビス(チオベンゾイル) ジスルフィド
	S-9 (Aldrich社製)	ビス(ドデシルスルファニルチオカルボニル) ジスルフィド
重合禁止剤	ベンゾキノン (東京化成社製)	
	ヒドロキノン (東京化成社製)	

[0084] 以下の実施例、比較例で用いた装置等は下記のとおりである。

(1) 回路基板：株式会社ウォルツ社製のWALTS-KIT MB50-

O 1 0 2 J Y _ C R、パッドはC u O S P仕様。

(2) 半導体チップ：株式会社ウォルツ社製のW A L T S - T E G M B 5 0 - O 1 0 1 J Y、C u ピラーとはんだからなるバンプを5 4 4 個搭載している。

(上記(1)回路基板と(2)半導体チップとは両者の接続によりデイジーチェーンを構成し、チップ内の全てのバンプが接続されたときに導通可能となるものである。すなわち、5 4 4 個のバンプの内1 個でも接続できなければ導通試験で絶縁性を示す。)

[0085] <アンダーフィル用接着剤組成物の調製>

以下の方法により、各成分を混合し、接着剤組成物を調製した。各実施例および比較例において配合した化合物とその配合量(重量%)は表2に示したとおりである。

[0086]

[表2]

		実施例												比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	
(メタ) アクリル 化合物 (成分 (a))	CN120	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	15	6.1	5.1	5	5	
	SR9003	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	13	10	10	10	
	SR480	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	13	10	10	10	
	SR444	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	13	10	10	10	
	MIA200	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	10	10	10	
マレイミド化合物 (成分 (b))	KBM-503	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	
	SE2030	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	
	Perbutyl Z	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	
	N-1	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	N-2	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	N-3	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	S-1	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	S-2	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	S-3	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	S-4	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
重合禁止剤 ベンゾキノ ン ヒドロキノ ン	S-5	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	S-6	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	
	S-7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	
	S-8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	
	S-9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0.1	0	0	0	0	
	ベンゾキノ ン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	
	ヒドロキノ ン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	(数値の単位は重量%)																		

[0087] <実施例 1>

(組成物の調製)

表 2 に示した化合物を各配合量となるように採取し、3 本ロールで均一に混練した。これを真空で脱気して、接着剤組成物 A を調製した。

[0088] 回路基板を 120℃のオーブンで 1 時間加熱した後、オートディスペンサ

一を用いて上記組成物 A を回路基板上に塗布し、接着剤組成物 A が塗布された回路基板 B を得た。

[0089] (電子装置の実装)

回路基板 B を得た直後 (放置時間 0 分)、または、80℃のホットプレート上で15分、30分、45分、60分もしくは90分放置した後、パルスヒート機能を具備したフリップチップボンダーを用いて、半導体チップと回路基板 B との位置合わせを行って圧接し、続いてパルスヒートにて240℃で熱圧着を行った。その後、乾燥機にて150℃、1時間、組成物 A を硬化させ、電子装置 C を得た。

[0090] (導通試験)

上記で得た電子装置 C の導通性を調べたところ、80℃のホットプレート上での放置時間がいずれの場合であっても導通性は良好であった (表 3)。すなわち、半導体チップ上の544個のすべてのバンプが接続された。したがって、実施例 1 の組成物は、80℃のホットプレート上に放置されても作業可能な液状性を保っていることが示された。

[0091] [表3]

放置時間	導通性
0 分	良好
1 5 分	良好
3 0 分	良好
4 5 分	良好
6 0 分	良好
9 0 分	良好

[0092] <実施例 2 ～ 13>

組成物に配合する各成分を表 2 のように変えた以外は、実施例 1 と同様の方法により電子装置を製造した。実施例 2 ～ 13 においても、組成物が塗布された回路基板を、80℃に0分、15分、30分、45分、60分、90分放置した後、電子装置を製造して導通性を調べた。その結果、すべての場

合において良好な導通性が得られた。したがって、実施例 2～13 の組成物も、80℃のホットプレート上に放置されても作業可能な液状性を保っていることが示された。

[0093] <比較例 1>

組成物に配合する各成分を表 2 のように変え、マレイミド化合物と成分 (c) を配合せずに、実施例 1 と同様の方法により電子装置を製造した。比較例 1 においても、組成物が塗布された回路基板を、80℃で、0 分、15 分、30 分、45 分、60 分、90 分放置した後、電子装置を製造して導通性を調べた。その結果、80℃に放置せずに（放置時間 0 分で）製造した電子装置の導通性は良好であったが、それ以外の場合はすべて、導通性が得られなかった（表 4）。したがって、比較例 1 の組成物は、80℃に放置することにより組成物の硬化が進行してしまい、良好な導通性が得られないことが示された。

[0094] [表 4]

放置時間	導通性
0 分	良好
15 分	不良
30 分	不良
45 分	不良
60 分	不良
90 分	不良

[0095] <比較例 2>

組成物に配合する各成分を表 2 のように変え、成分 (c) を配合せずに、実施例 1 と同様の方法により電子装置を製造した。比較例 2 においても、実施例 1 と同様にして導通性を調べた。その結果、80℃に放置せずに（放置時間 0 分で）製造した電子装置の導通性は良好であったが、それ以外の場合（80℃に放置した場合）はすべて、導通性が得られなかった。比較例 2 の組成物も、80℃に放置することにより組成物の硬化が進行してしまい、良好な導通性が得られないことを確認した。

[0096] <比較例 3>

組成物に配合する各成分を表 2 のように変え、成分 (c) に代えて重合禁止剤であるベンゾキノンをを用いて、実施例 1 と同様の方法により電子装置を製造した。比較例 3 においても、実施例 1 と同様にして導通性を調べた。その結果、80℃に放置せずに（放置時間 0 分で）製造した電子装置の導通性は良好であったが、それ以外の場合（80℃に放置した場合）はすべて、導通性が得られなかった。比較例 3 の組成物も、80℃に放置することにより組成物の硬化が進行してしまい、良好な導通性が得られないことを確認した。

[0097] <比較例 4>

組成物に配合する各成分を表 2 のように変え、成分 (c) に代えて重合禁止剤であるヒドロキノンをを用いて、実施例 1 と同様の方法により電子装置を製造した。比較例 4 においても、実施例 1 と同様にして導通性を調べた。その結果、80℃に放置せずに（放置時間 0 分で）製造した電子装置の導通性は良好であったが、それ以外の場合（80℃に放置した場合）はすべて、導通性が得られなかった。比較例 4 の組成物も、80℃に放置することにより組成物の硬化が進行してしまい、良好な導通性が得られないことを確認した。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 2以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物と、
 (c) ニトロキシド化合物および／またはチオカルボニルチオ化合物と、
 を含む、電子装置用シール剤組成物。
- [請求項2] さらに、ラジカル開始剤を含む、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] さらに(b) マレイミド化合物を含む、請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記(b) マレイミド化合物が、ビスマレイミドを含む、請求項3に記載の組成物。
- [請求項5] アンダーフィル材として使用される請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項6] フリップチップ実装において使用される請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物の硬化物を含む電子装置。
- [請求項8] 請求項7に記載の電子装置を含む電子機器。