(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3950490号

(P3950490)

(45)発行日　平成19年8月1日(2007.8.1)　(24)登録日　平成19年4月27日(2007.4.27)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 83/07	(2006.01)	C08L 83/07	
C08L 83/05	(2006.01)	C08L 83/05	
C08L 83/06	(2006.01)	C08L 83/06	
C08K 3/08	(2006.01)	C08K 3/08	
H01L 21/52	(2006.01)	H01L 21/52	E

請求項の数 4　(全 28 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-219860
(22)出願日　平成7年8月4日(1995.8.4)
(65)公開番号　特開平9-48916
(43)公開日　平成9年2月18日(1997.2.18)
審査請求日　平成14年7月2日(2002.7.2)

(73)特許権者　000110077
東レ・ダウコーニング株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番３号
(72)発明者　田澤　里加子
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内
(72)発明者　中吉　和己
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内
(72)発明者　三谷　修
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性シリコーンゴム組成物および半導体装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

(Ａ)(ａ)２５℃における粘度が２０～２００，０００センチポイズであり、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリエトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリプロポキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジエトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリエトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシリルプロピルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端メチルジメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、および分子鎖両末端トリメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル（トリメチルシリルエチル）シロキサン共重合体からなる群より選ばれる１種もしくは２種以上のオルガノポリシロキサン５～９５重量％と(ｂ)２５℃における粘度が２０～２００，０００センチポイズであり、一分子中に少なくとも

２個のケイ素原子結合アルケニル基を含有し、ケイ素原子結合アルコキシ基を含有しないオルガノポリシロキサン９５～５重量％との混合物　１００重量部、
(Ｂ)２５℃における粘度が２～２０，０００センチポイズであり、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノポリシロキサン｛(ｂ)成分中のケイ素原子結合アルケニル基に対するケイ素原子結合水素原子のモル比が０．５～２０となる量｝、
(Ｃ)導電性充填剤　５０～２，０００重量部、
(Ｄ)縮合反応用触媒　０．０１～１０重量部
および
(Ｅ)白金系触媒　触媒量
からなる導電性シリコーンゴム組成物。
【請求項２】
(Ａ')２５℃における粘度が２０～２００，０００センチポイズであり、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルケニル基を含有し、ケイ素原子結合アルコキシ基を含有するかまたはしないオルガノポリシロキサン
１００重量部、
(Ｂ')２５℃における粘度が２～２０，０００センチポイズであり、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合水素原子を含有し、ケイ素原子結合アルコキシ基を含有するかまたはしないオルガノポリシロキサン｛(Ａ')成分中のケイ素原子結合アルケニル基に対するケイ素原子結合水素原子のモル比が０．５～２０となる量｝、
(Ｃ)導電性充填剤　５０～２，０００重量部、
(Ｄ)縮合反応用触媒　０．０１～１０重量部
および
(Ｅ)白金系触媒　触媒量
からなり、(Ａ')成分または(Ｂ')成分の少なくとも一方が一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルコキシ基を含有する導電性シリコーンゴム組成物。
【請求項３】
電子部品を接着するための請求項１または２に記載の導電性シリコーンゴム組成物。
【請求項４】
請求項１ないし３のいずれか１項に記載の導電性シリコーンゴム組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着したことを特徴とする半導体装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、導電性シリコーンゴム組成物および半導体装置に関し、詳しくは、硬化途上でこの組成物の周囲が低分子量のシリコーンオイルにより汚染されることなく、硬化して導電性が優れたシリコーンゴムを形成する導電性シリコーンゴム組成物、および、この組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着した、信頼性が優れる半導体装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
硬化して導電性が優れたシリコーンゴムを形成する導電性シリコーンゴム組成物は、例えば、水晶発振器に搭載される水晶振動子や水晶フィルターの水晶板を基材に固定するための接着剤、圧電基板をパッケージに固定するための接着剤、電磁波遮弊用シールド剤、半導体チップを基板やパッケージに接着するためのダイボンディング剤として使用されている。しかし、従来の導電性シリコーンゴム組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着した場合には、この半導体チップやリードフレームへのワイヤボンダビリティ（ボンディングワイヤの接合性）が低下したり、半導体チップ、基板やパッケージおよびリードフレームと封止樹脂との接着不良が生じたりして、半導体装置の耐湿性が悪化するという問題があった。これらの問題を解決するために、揮発性の低分子量シロキサンを減量し

た付加反応で硬化する導電性シリコーンゴム組成物が提案されている（特開平３－１７０５８１号公報参照）。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特開平３－１７０５８１号により提案された導電性シリコーンゴム組成物においても、半導体チップやリードフレームへのワイヤボンダビリティの低下および半導体装置の耐湿性の悪化を十分に抑えることはできなかった。

種々の検討の結果、従来の導電性シリコーンゴム組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着する際、半導体チップの周辺にはみ出した加熱硬化前の組成物からにじみ出た低分子量のシリコーンオイルが半導体チップ、基板、パッケージ、リードフレーム等の表面を汚染して、これらへのワイヤボンダビリティを低下させたり、封止樹脂との接着不良を生じさせたりして、半導体装置の耐湿性を悪化させることを確認した。

【０００４】

本発明者らは付加反応により室温で直ちに硬化する導電性シリコーンゴム組成物により、半導体チップの周辺にはみ出した組成物から低分子量のシリコーンオイルのにじみ出しを抑制しようと試みたが、このような組成物は取扱作業性が極めて悪いという問題があった。

【０００５】

本発明者らは、上記の課題について鋭意検討した結果、付加反応と縮合反応により硬化する導電性シリコーンゴム組成物によると、空気中の湿気により直ちに組成物の表面に硬化皮膜が形成されて、この組成物の周囲が低分子量のシリコーンオイルにより汚染されることがなくなることから、この組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着したところ、上記の問題を解決できることを見いだして本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、硬化途上で導電性シリコーンゴム組成物の周囲が低分子量のシリコーンオイルにより汚染されることなく、硬化して導電性が優れたシリコーンゴムを形成する導電性シリコーンゴム組成物、および、この組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着した、信頼性が優れる半導体装置を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段およびその作用】

本発明の導電性シリコーンゴム組成物は、

(Ａ)(ａ)２５℃における粘度が２０～２００，０００センチポイズであり、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリエトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリプロポキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジエトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリエトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシリルプロピルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端メチルジメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、および分子鎖両末端トリメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル（トリメチルシリルエチル）シロキサン共重合体からなる群より選ばれる１種もしくは２種以上のオルガノポリシロキサン５～９５重量％と(ｂ)２５℃における粘度が２０～２００，０００センチポイズであり、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルケニル基を含有し、ケイ素原子結合アルコキシ基を含有しないオルガノポリシロキサン９５～５重量％との混合物　　１００重量部、

(Ｂ)２５℃における粘度が２～２０，０００センチポイズであり、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノポリシロキサン｛(ｂ)成分中のケイ素原子結合アルケニル基に対するケイ素原子結合水素原子のモル比が０．５～２０となる量｝、
(Ｃ)導電性充填剤　５０～２，０００重量部、
(Ｄ)縮合反応用触媒　０．０１～１０重量部
および
(Ｅ)白金系触媒　触媒量
からなることを特徴とし、また、
(Ａ')２５℃における粘度が２０～２００，０００センチポイズであり、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルケニル基を含有し、ケイ素原子結合アルコキシ基を含有するかまたはしないオルガノポリシロキサン　１００重量部、
(Ｂ')２５℃における粘度が２～２０，０００センチポイズであり、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合水素原子を含有し、ケイ素原子結合アルコキシ基を含有するかまたはしないオルガノポリシロキサン｛(Ａ')成分中のケイ素原子結合アルケニル基に対するケイ素原子結合水素原子のモル比が０．５～２０となる量｝、
(Ｃ)導電性充填剤　５０～２，０００重量部、
(Ｄ)縮合反応用触媒　０．０１～１０重量部
および
(Ｅ)白金系触媒　触媒量
からなり、(Ａ')成分または(Ｂ')成分の少なくとも一方が一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルコキシ基を含有することを特徴とする。

また、本発明の半導体装置は、このような導電性シリコーンゴム組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着したことを特徴とする。

【０００７】

はじめに、前者の導電性シリコーンゴム組成物を詳細に説明する。

(Ａ)成分はこの組成物の主剤であり、(ａ)２５℃における粘度が２０～２００，０００センチポイズであり、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリエトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリプロポキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジエトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリエトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシリルプロピルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端メチルジメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、および分子鎖両末端トリメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル（トリメチルシリルエチル）シロキサン共重合体からなる群より選ばれる１種もしくは２種以上のオルガノポリシロキサンと(ｂ)２５℃における粘度が２０～２００，０００センチポイズであり、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルケニル基を含有し、ケイ素原子結合アルコキシ基を含有しないオルガノポリシロキサンとの混合物である。(ａ)成分は一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルコキシ基を含有するが、これは、一分子中のケイ素原子結合アルコキシ基が２個未満であると、硬化途上の組成物の周囲が低分子量のシリコーンオイルにより汚染されるためであり、また、この組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着した場合には、半導体チップやリードフレームへのワイヤボンダビリティが

低下したり、半導体装置の耐湿性が悪化するためである。(ａ)成分の分子構造としては、直鎖状であることが好ましい。(ａ)成分のケイ素原子結合アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が例示され、特に、メトキシ基であることが好ましい。このアルコキシ基の結合位置としては、反応性が良好であることから分子鎖末端であることが好ましい。このアルコキシ基は主鎖のケイ素原子に直接結合してもよく、また、主鎖のケイ素原子にアルキレン基を介して結合したケイ素原子に結合してもよい。また、(ａ)成分中のアルコキシ基以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、フェニル基であることが好ましい。また、(ａ)成分の粘度は２５℃において２０～２００，０００センチポイズであり、好ましくは１００～１００，０００センチポイズである。これは、２５℃における粘度が２０センチポイズ未満であると、得られるシリコーンゴムの柔軟性、伸び等の物理的特性が低下するためであり、また、これが２００，０００センチポイズをこえると、得られる組成物の取扱作業性が悪化するためである。

【０００８】

このような(ａ)成分としては、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリエトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリプロポキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジエトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリエトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシリルプロピルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端メチルジメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル（トリメチルシリルエチル）シロキサン共重合体が例示される。(ａ)成分として、これらのオルガノポリシロキサンを１種もしくは２種以上混合して配合することができる。

【０００９】

(ｂ)成分は一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するが、これは、一分子中のケイ素原子結合アルケニル基が２個未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなるからである。(ｂ)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐状、環状、樹脂状が例示される。(ｂ)成分のケイ素原子結合アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が例示され、特に、ビニル基であることが好ましい。このアルケニル基の結合位置としては、分子鎖末端、分子鎖側鎖が例示され、特に、反応性が良好であることから分子鎖末端であることが好ましい。また、(ｂ)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；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、フェネチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。また、(ｂ)成分の粘度は２５℃において２０～２００，０００センチポイズであり、好ましくは１００～１００，０００センチポイズである。これは、２５℃における粘度が２０センチポイズ未満であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が低下するためであり、また、これが２００，０００センチポイズをこえると、得られる組成物の取扱作業性が悪化するためである。

【００１０】

このような(ｂ)成分としては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、$(CH_2=CH)(CH_3)_2SiO_{1/2}$単位および$SiO_{4/2}$単位からなるオルガノポリシロキサン、$(CH_3)_3SiO_{1/2}$単位、$(CH_2=CH)(CH_3)_2SiO_{1/2}$単位および$SiO_{4/2}$単位からなるオルガノポリシロキサン、$(CH_3)_3SiO_{1/2}$単位、$(CH_2=CH)(CH_3)_2SiO_{1/2}$単位、$(CH_3)_2SiO_{2/2}$単位および$SiO_{4/2}$単位からなるオルガノポリシロキサンが例示される。(ｂ)成分として、これらのオルガノポリシロキサンを１種もしくは２種以上混合して配合することができる。

【００１１】

ここで、(Ａ)成分中、(ａ)成分の含有量は５～９５重量％であり、(ｂ)成分の含有量は残りの重量％である。これは、(Ａ)成分中、(ａ)成分の含有量が５重量％未満であると、硬化途上の組成物の周囲が低分子量のシリコーンオイルにより汚染されたり、また、この組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着した場合には、半導体チップやリードフレームへのワイヤボンダビリティが低下したり、半導体装置の耐湿性が悪化するためであり、また、これが９５重量％をこえると、得られる組成物の硬化が遅くなるためである。

【００１２】

(Ｂ)成分のオルガノポリシロキサンは(ｂ)成分と付加反応して、これを架橋するための成分である。(Ｂ)成分は一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合水素原子を含有するが、これは、一分子中のケイ素原子結合水素原子が２個未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなかったり、硬化が遅くなるためである。(Ｂ)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、樹脂状が例示される。このケイ素原子結合水素原子の結合位置としては、分子鎖末端、分子鎖側鎖が例示される。また、(Ｂ)成分の水素原子以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；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、フェネチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。また、(Ｂ)成分中のその他任意の基としては、ケイ素原子結合アルコキシ基、エポキシ官能性一価有機基、アクリル官能性一価有機基が例示される。このケイ素原子結合アルコキシ基としては、前記と同様のアルコキシ基が例示され、このエポキシ官能性一価有機基としては、４－オキシラニルブチル基、８－オキシラニルオクチル基等のオキシラニルアルキル基；３－グリシドキシプロピル基、４－グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル基が例示され、このアクリル官能性一価有機基としては、３－メタクリロキシプロピル基、４－メタクリロキシブチル基が例示される。また、(Ｂ)成分の粘度は２５℃において２～２０，０００センチポイズであるが、これは、２５℃における粘度が２センチポイズ以下であると揮発しやすく、得られる組成物の組成が不安定となるためであり、また、これが２０，０００センチポイズをこえると、得られる組成物の取扱作業性が悪化するためである。

【００１３】

このような(Ｂ)成分としては、分子鎖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、分子鎖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、分子鎖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、分子鎖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、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位および$SiO_{4/2}$単位からなるオルガノポリシロキサン、$(CH_3)_3SiO_{1/2}$単位、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位および$SiO_{4/2}$単位からなるオルガノポリシロキサン、$(CH_3)_3SiO_{1/2}$単位、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位、$(CH_3)_2SiO_{2/2}$単位および$SiO_{4/2}$単位からなるオルガノポリシロキサンが例示され、また、ケイ素原子結合アルコキシ基を含有するオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖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・メチル（トリメトキシシリルエチル）シロキサン共重合体、分子鎖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・メチル（トリメトキシシリルエチル）シロキサン共重合体、環状メチルハイドロジェンシロキサン・メチル（トリメトキシシリルエチル）シロキサン共重合体、環状ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチル（トリメトキシシリルエチル）シロキサン共重合体が例示され、また、ケイ素原子結合アルコキシ基とエポキシ官能性一価有機基を含有するオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖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・メチル（トリメトキシシリルエチル）シロキサン・メチル（３－グリシドキシプロピル）シロキサン共重合体、分子鎖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・メチル（トリメトキシシリルエチル）シロキサン・メチル（３－グリシドキシプロピル）シロキサン共重合体、環状メチルハイドロジェンシロキサン・メチル（トリメトキシシリルエチル）シロキサン・メチル（３－グリシドキシプロピル）シロキサン共重合体、環状ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチル（トリメトキシシリルエチル）シロキサン・メチル（３－グリシドキシプロピル）シロキサン共重合体が例示される。(Ｂ)成分として、これらのオルガノポリシロキサンを１種もしくは２種以上混合して配合することができる。

【００１４】

(Ｂ)成分の配合量は、(ｂ)成分のケイ素原子結合アルケニル基に対する(Ｂ)成分のケイ素原子結合水素原子のモル比が０．５～２０となる量である。これは、(ｂ)成分のケイ素原子結合アルケニル基に対する(Ｂ)成分のケイ素結合水素原子のモル比が０．５未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなるためであり、また、これが２０をこえると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が低下するためである。

【００１５】

(Ｃ)成分の導電性充填剤は、得られるシリコーンゴムに優れた導電性を付与するための成分である。この(Ｃ)成分としては、金、銀、ニッケル、銅等の金属微粉末；セラミック、ガラス、石英、有機樹脂等の微粉末の表面に金、銀、ニッケル、銅等の金属を蒸着またはメッキした微粉末が例示される。この導電性シリコーンゴム組成物において、体積抵抗率が０．１Ω・ｃｍ以下である高導電性のシリコーンゴムを得るためには、(Ｃ)成分としては、金微粉末、銀微粉末であることが好ましく、実用的には銀微粉末であることが好ましい。この銀微粉末の形状としては、球状、フレーク状、フレーク樹枝状が例示される。特に、体積抵抗率が1×10^{-3}Ω・ｃｍ以下である高導電性のシリコーンゴムを得るためには、この銀微粉末の形状はフレーク状またはフレーク樹枝状であることが好ましく、特に、フレーク状の銀微粉末とフレーク樹枝状の銀微粉末との混合物であることが好ましい。この場合、フレーク状銀微粉末の重量とフレーク樹枝状の銀微粉末の重量の比は８０／２０～２０／８０であることが好ましい。また、これらの銀微粉末の平均粒子径は１～１０μｍであることが好ましい。

【００１６】

(Ｃ)成分の配合量は、(Ａ)成分１００重量部に対して５０～２，０００重量部であり、好ましくは３００～１，０００重量部である。これは、(Ａ)成分１００重量部に対して(Ｃ)成分が５０重量部未満であると、得られるシリコーンゴムに十分な導電性を付与することができないためであり、また、これが２，０００重量部をこえると、得られる組成物の取扱作業性が著しく悪化するためである。

【００１７】

(Ｄ)成分の縮合反応用触媒は(ａ)成分の縮合反応を促進するための触媒である。(Ｄ)成分としては、有機チタン系縮合反応触媒、有機ジルコニウム系縮合反応触媒、有機アルミニウム系縮合反応触媒が例示される。この有機チタン系縮合反応触媒としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等の有機チタン酸エステル、ジイソプロポキシビス（アセチルアセテート）チタン、ジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）チタン等の有機チタンキレート化合物が例示され、この有機ジルコニウム系縮合反応触媒としては、ジルコニウムテトラプロピレート、ジルコニウムテトラブチレート等の有機ジルコニウムエステル、ジルコニウムジアセテート、ジルコニウムテトラ（アセチルアセトネート）、トリブトキシジルコニウムアセチルアセトネート、ジブトキシジルコニウムビス（アセチルアセトネート）、トリブトキシジルコニウムアセトアセテート、ジブトキシジルコニウムアセチルアセトネート（エチルアセトアセテート）等の有機ジルコニウムキレート化合物が例示され、この有機アルミニウム系縮合反応触媒としては、アルミニウムトリエチレート、アルミニウムトリイソプロピレート、アルミニウムトリ（ｓｅｃ－ブチレート）、モノ（ｓｅｃ－ブトキシ）アルミニウムジイソプロピレート等の有機アルミニウムエステル、ジイソプロポキシアルミニウム（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビス（エチルアセトアセテート）モノアセチルアセトネート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）等の有機アルミニウムキレート化合物が例示される。(Ｄ)成分として、これらの触媒を１種もしくは２種以上混合して配合することができる。

【００１８】

(Ｄ)成分の配合量は(Ａ)成分１００重量部に対して０．０１～１０重量部であり、好ましくは０．１～５重量部である。これは、(Ａ)成分１００重量部に対して(Ｄ)成分が０．０１重量部未満であると、硬化途上で組成物の周囲が低分子量のシリコーンオイルにより汚染されたり、また、この組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着した場合には、半導体チップやリードフレームへのワイヤボンダビリティが低下したり、半導体装置の耐湿性が悪化するためであり、また、これが１０重量部をこえると、得られる組成物の貯蔵安定性が悪化したり、取扱作業性が悪化するためである。

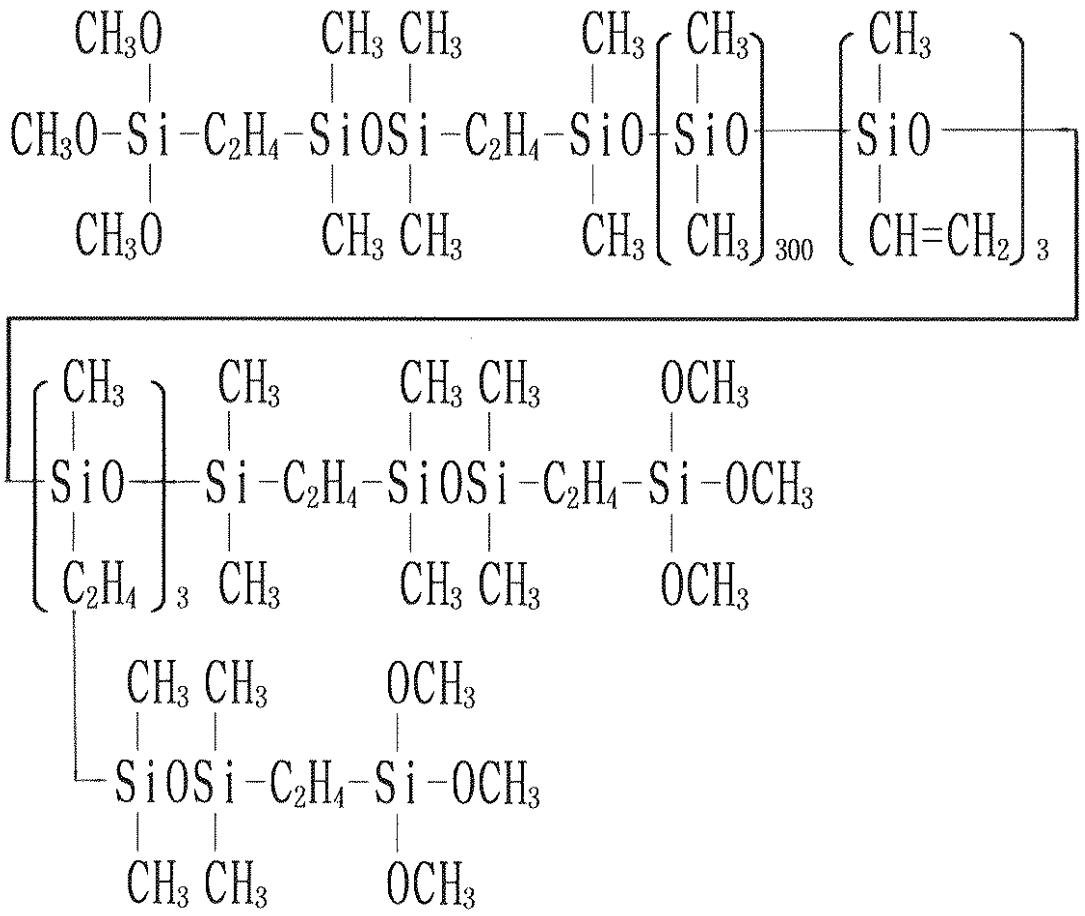
【００１９】

(Ｅ)成分の白金系触媒は(ｂ)成分と(Ｂ)成分の付加反応を促進するための触媒であり、白金黒、白金担持活性炭、白金担持シリカ微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金とオレフィンとの錯体、白金とビニルシロキサンとの錯体、これらの白金系触媒を含有する熱可塑性樹脂からなる微粒子触媒が例示される。この熱可塑性樹脂としては、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂が例示される。また、この熱可塑性樹脂の軟化点は５～２００℃であることが好ましく、この粒子径は０．０１～１０μｍであることが好ましい。(Ｅ)成分の配合量は触媒量であり、具体的には、本組成物に対する(Ｅ)成分中の白金金属原子が重量単位で０．０１～１０００ｐｐｍとなる量であることが好ましく、特に、これが０．５～２００ｐｐｍとなる量であることが好ましい。

【００２０】

前者の導電性シリコーンゴム組成物は(Ａ)成分～(Ｅ)成分を均一に混合することにより調製されるが、この接着性を向上させるために、その他任意の成分として、ケイ素原子結合アルコキシ基とエポキシ官能性一価有機基とケイ素原子結合アルケニル基を含有する有機ケイ素化合物を配合することができる。このようなオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端３－グリシロキシプロピルジメトキシシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端３－グリシドキシプロピルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端３－グリシドキシプロピルジエトキシシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端３－グリシドキシプロピルジエトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体が例示される。このような有機ケイ素化合物の配合量は(Ａ)成分１００重量部に対して０．０１～２０重量部であることが好ましい。

【００２１】
続いて、後者の導電性シリコーンゴム組成物を詳細に説明する。
(Ａ')成分はこの組成物の主剤であり、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルケニル基を含有し、ケイ素原子結合アルコキシ基を含有するかまたはしないオルガノポリシロキサンである。(Ａ')成分は一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するが、これは、一分子中のケイ素原子結合アルケニル基が２個未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなるためである。(Ａ')成分の分子構造としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状が例示され、特に、直鎖状であることが好ましい。(Ａ')成分中のケイ素原子結合アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が例示され、特に、ビニル基であることが好ましい。このアルケニル基の結合位置としては、分子鎖末端、分子鎖側鎖が例示される。また、(Ａ')成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；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、フェネチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基が例示される。また、(Ａ')成分中のその他任意の基としては、エポキシ官能性一価有機基、アクリル官能性一価有機基が例示される。このエポキシ官能性一価有機基としては、前記と同様の基が例示され、このアクリル官能性一価有機基としては、前記と同様の基が例示される。また、(Ｂ')成分に含有されるケイ素原子結合アルコキシ基が一分子中に１個以下である場合には、(Ａ')成分は一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルコキシ基を含有することが必要である。また、(Ａ')成分の粘度は２５℃において２０～２００，０００センチポイズであり、好ましくは１００～１００，０００センチポイズである。これは、２５℃における粘度が２０センチポイズ未満であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が低下するためであり、また、これが２００，０００センチポイズをこえると、得られる組成物の取扱作業性が悪化するためである。
【００２２】
このような(Ａ')成分としては、上記の(ｂ)成分のオルガノポリシロキサンが例示され、また、ケイ素原子結合アルコキシ基を含有するオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリエトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリプロポキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端メチルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端メチルジエトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端メチルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチル（トリメトキシシリルエチル）シロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチル（トリエトキシシリルエチル）シロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメトキシシリルエチルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチル（トリメチルシリルエチル）シロキサン共重合体、式：
【化１】

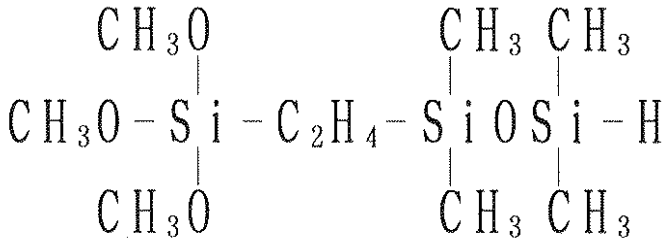


で表されるオルガノポリシロキサンが例示され、また、ケイ素原子結合アルコキシ基とエポキシ官能性一価有機基を含有するオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端が３－グリシドキシプロピルジメトキシシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端３－グリシドキシプロピルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端３－グリシドキシプロピルジエトキシシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端３－グリシドキシプロピルジエトキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルシロキサン・メチル（トリメトキシシリルエチル）シロキサン・メチル（３－グリシドキシプロピル）シロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチル（トリメトキシシリルエチル）シロキサン・メチル（３－グリシドキシプロピル）シロキサン共重合体が例示される。(Ａ')成分として、これらのオルガノポリシロキサンを１種もしくは２種以上混合して配合することができる。

【００２３】

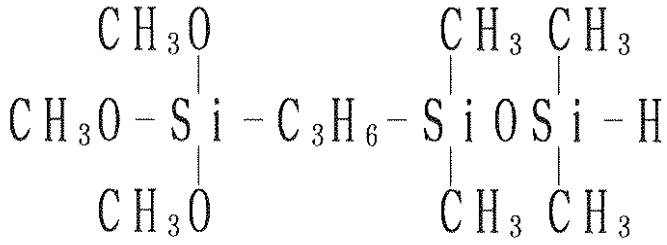
ここで、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルコキシ基を含有するような(Ａ')成分を製造する方法としては、白金系触媒の存在下で一分子中に少なくとも３個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンにケイ素原子結合アルコキシ基とケイ素原子結合水素原子を含有する有機ケイ素化合物を不足当量付加反応させる方法、縮合反応用触媒の存在下で一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルケニル基とシラノール基を含有するオルガノポリシロキサンに一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルコキシ基を含有する有機ケイ素化合物を縮合反応させる方法が例示される。このケイ素原子結合アルコキシ基とケイ素原子結合水素原子を含有する有機ケイ素化合物としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、メチルジメトキシシラン、式：

【化２】



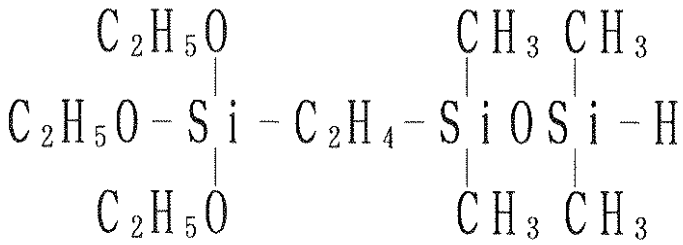
で表される有機ケイ素化合物、式：

【化３】



で表される有機ケイ素化合物、式：

【化４】



で表される有機ケイ素化合物が例示される。また、この一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルコキシ基を含有する有機ケイ素化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキサメトキシジシリルエタン、ヘキサメトキシジシリルプロパン、ヘキサメトキシジシロキサンが例示される。

【００２４】

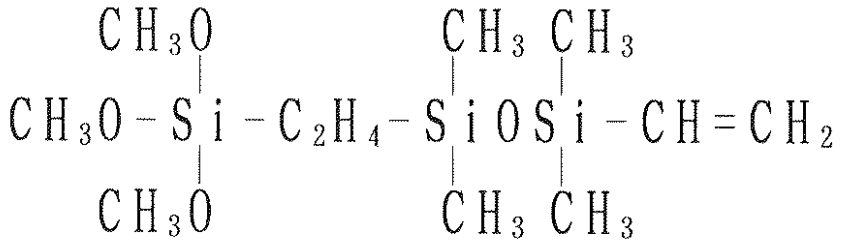
(Ｂ')成分は(Ａ')成分と付加反応して、これを架橋するための成分であり、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合水素原子を含有し、ケイ素結合アルコキシ基を含有するかまたはしないオルガノポリシロキサンである。(Ｂ')成分は一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合水素原子を含有するが、これは、一分子中のケイ素原子結合水素原子が２個未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなるためである。(Ｂ')成分の分子構造としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、樹脂状が例示される。このケイ素原子結合水素原子の結合位置としては、分子鎖末端、分子鎖側鎖が例示される。また、(Ｂ')成分の水素原子以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；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、フェネチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基が例示される。また、(Ｂ')成分中のその他任意の基としては、エポキシ官能性一価有機基、アクリル官能性一価有機基が例示される。このエポキシ官能性一価有機基としては、前記と同様の基が例示され、このアクリル官能性一価有機基としては、前記と同様の基

が例示される。また、(Ａ')成分に含有されるケイ素原子結合アルコキシ基が一分子中に１個以下である場合には、(Ｂ')成分は一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルコキシ基を含有することが必要である。また、(Ｂ')成分の粘度は２５℃において２～２０，０００センチポイズであるが、これは、２５℃における粘度が２センチポイズ未満であると揮発しやすく、得られる組成物の組成が不安定となるためであり、また、これが２０，０００センチポイズをこえると、得られる組成物の取扱作業性が悪化するためである。このような(Ｂ')成分としては、上記の(Ｂ)成分と同様のオルガノポリシロキサンが例示される。

【００２５】

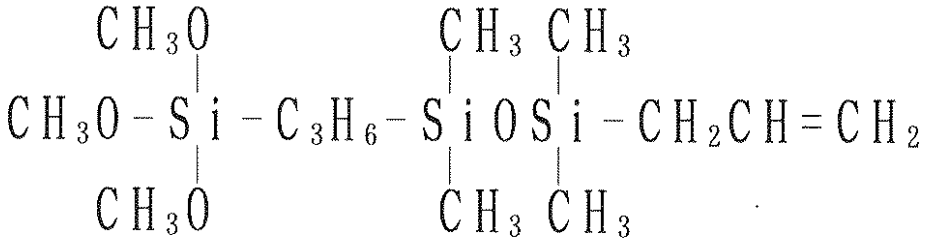
ここで、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルコキシ基を含有するような(Ｂ')成分を製造する方法としては、白金系触媒の存在下で一分子中に少なくとも３個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノポリシロキサンにケイ素原子結合アルケニル基とケイ素原子結合アルコキシ基を含有する有機ケイ素化合物を不足当量付加反応させる方法が例示される。このケイ素原子結合アルケニル基とケイ素原子結合アルコキシ基を含有する有機ケイ素化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、式：

【化５】



で表される有機ケイ素化合物、式：

【化６】



で表される有機ケイ素化合物が例示される。

【００２６】

(Ｂ')成分の配合量は、(Ａ')成分のケイ素原子結合アルケニル基に対する(Ｂ')成分のケイ素原子結合水素原子のモル比が０．５～２０となる量である。これは、(Ａ')成分のケイ素原子結合アルケニル基に対する(Ｂ')成分のケイ素結合水素原子のモル比が０．５未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなるためであり、また、これが２０をこえると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が低下するためである。

【００２７】

(Ｃ)成分の導電性充填剤は、得られるシリコーンゴム組成物に優れた導電性を付与するための成分であり、前記と同様の充填剤が例示される。(Ｃ)成分の配合量は、(Ａ')成分１００重量部に対して５０～２，０００重量部であり、好ましくは３００～１，０００重量部の範囲内である。これは、(Ａ')成分１００重量部に対して(Ｃ)成分が５０重量部未満であると、得られるシリコーンゴムに十分な導電性を付与することができないためであり、また、これが２，０００重量部をこえると、得られる組成物の取扱作業性が著しく悪化

するためである。

【００２８】

(Ｄ)成分の縮合反応用触媒は(Ａ')成分および／または(Ｂ')の縮合反応を促進するための触媒であり、前記と同様の触媒が例示される。(Ｄ)成分の配合量は(Ａ')成分１００重量部に対して０．０１～１０重量部であり、好ましくは０．１～５重量部である。これは、(Ａ')成分１００重量部に対して(Ｄ)成分が０．０１重量部未満であると、硬化途上で組成物の周囲が低分子量のシリコーンオイルにより汚染され、また、この組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着した場合には、半導体チップやリードフレームへのワイヤボンダビリティが低下したり、半導体装置の耐湿性が悪化するためであり、また、これが１０重量部をこえると、得られる組成物の貯蔵安定性が悪化したり、取扱作業性が悪化するためである。

【００２９】

(Ｅ)成分の白金系触媒は(Ａ')成分と(Ｂ')成分の付加反応を促進するための触媒であり、前記と同様の触媒が例示される。(Ｅ)成分の配合量は触媒量であり、具体的には、本組成物に対する(Ｅ)成分中の白金金属原子が重量単位で０．０１～１，０００ｐｐｍとなる量であることが好ましく、特に、これが０．５～２００ｐｐｍとなる量であることが好ましい。

【００３０】

後者の組成物においては、(Ａ')成分または(Ｂ')成分の少なくとも一方が一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルコキシ基を含有することが必要であるが、これは、(Ａ')成分と(Ｂ')成分に含有されるケイ素原子結合アルコキシ基が共に一分子中に１個以下である場合には、硬化途上で組成物の周囲が低分子量のシリコーンオイルにより汚染され、また、この組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着した場合には、半導体チップやリードフレームへのワイヤボンダビリティが低下したり、半導体装置の耐湿性が悪化するためである。

【００３１】

これら両者の組成物には、ケイ素原子結合アルコキシ基を含有するオルガノポリシロキサンを架橋させたり、これらの取扱作業性や接着性を向上させるための任意の成分として、一般式：

$R^1_aSi(OR^2)_{4-a}$

（式中、R^1は一価炭化水素基、エポキシ官能性一価有機基およびアクリル官能性一価有機基からなる群から選択される少なくとも一種の基であり、R^2はアルキル基またはアルコキシアルキル基であり、ａは０、１または２である。）

で表されるアルコキシシランもしくはその部分加水分解縮合物を配合することができる。上式中、R^1は一価炭化水素基、エポキシ官能性一価有機基およびアクリル官能性一価有機基からなる群から選択される少なくとも一種の基であり、この一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；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、フェネチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、このエポキシ官能性一価有機基としては、４－オキシラニルブチル基、８－オキシラニルオクチル基等のオキシラニルアルキル基；３－グリシドキシプロピル基、４－グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ビニル基が例示され、このアクリル官能性一価有機基としては、３－メタクリロキシプロピル基、４－メタクリロキシブチル基が例示される。また、上式中、R^2はアルキル基またはアルコキシアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等のアルキル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基等のアルコキシアルキル基が例示さ

れ、特に、メチル基であることが好ましい。また、上式中、ａは０、１または２であり、特に、１であることが好ましい。

【００３２】

このようなアルコキシシランおよびその部分加水分解縮合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルセロソルブオルソシリケート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン；４－オキシラニルブチルトリメトキシシラン、８－オキシラニルオクチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性アルコキシシラン；３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、４－メタクリロキシブチルトリメトキシシラン等のアクリル官能性アルコキシシラン、および、これらのアルコキシシランの部分加水分解縮合物が例示される。このようなアルコキシシランもしくはその部分加水分解縮合物を１種もしくは２種以上混合して配合することができる。

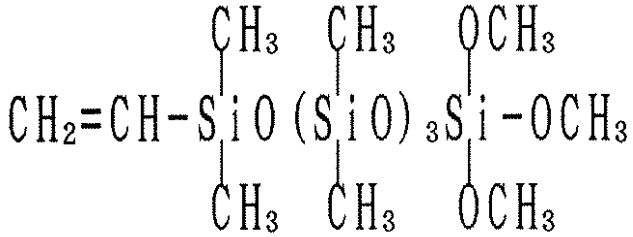
【００３３】

このようなアルコキシシランもしくはその部分加水分解縮合物の配合量は(Ａ)成分または(Ａ')成分１００重量部に対して０．０１～２０重量部であることが好ましく、特に、０．１～１０重量部であることが好ましい。これは、(Ａ)成分または(Ａ')成分１００重量部に対して、これが０．０１重量部未満であると、良好な接着性が得られ難くなるためであり、また、これが２０重量部をこえると、得られる組成物の硬化が著しく遅くなったり、硬化途上の組成物の周囲が低分子量のシリコーンオイルにより汚染され、また、この組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着した場合には、半導体チップやリードフレームへのワイヤボンダビリティが低下したり、半導体装置の耐湿性が悪化するようになる可能性があるからである。

【００３４】

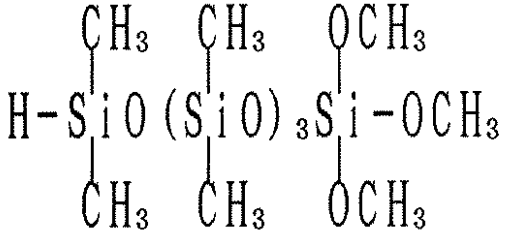
また、上記のアルコキシシランもしくはその部分加水分解縮合物以外に、これらの組成物の接着性を向上させるための任意の成分として、例えば、一分子中にケイ素原子結合アルコキシ基と１個のケイ素原子結合アルケニル基または１個のケイ素原子結合水素原子を含有する有機ケイ素化合物を配合することができる。一分子中にケイ素原子結合アルコキシ基と１個のケイ素原子結合アルケニル基または１個のケイ素原子結合水素原子を含有する有機ケイ素化合物としては、式：

【化７】



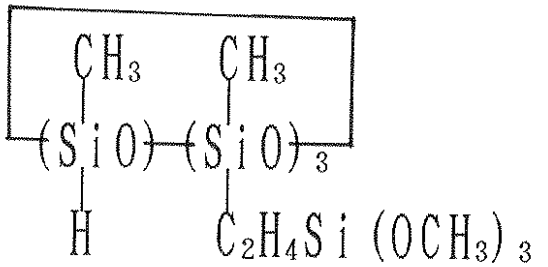
で表されるオルガノポリシロキサン、式：

【化８】



で表されるオルガノポリシロキサン、式：

【化９】



で表される環状オルガノシロキサンが例示される。これらの有機ケイ素化合物を１種もしくは２種以上混合して配合することができる。この配合量は(Ａ)成分または(Ａ')成分１００重量部に対して０．０１～２０重量部であることが好ましく、特に、０．１～１０重量部であることが好ましい。これは、(Ａ)成分または(Ａ')成分１００重量部に対して、これが０．０１重量部未満であると、十分な接着性が得られ難くなるためであり、また、これが２０重量部をこえると、得られる組成物の硬化が著しく遅くなったり、硬化途上の組成物の周囲が低分子量のシリコーンオイルにより汚染され、また、この組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着した場合には、半導体チップやリードフレームへのワイヤボンダビリティが低下したり、半導体装置の耐湿性が悪化するようになる可能性があるからである。

【００３５】

また、これら両者の組成物の取扱作業性を向上するための任意の成分として、例えば、３－メチル－１－ブチン－３－オール、３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オール、３－フェニル－１－ブチン－３－オール等のアセチレン系化合物；３－メチル－３－ペンテン－１－イン、３，５－ジメチル－３－ヘキセン－１－イン等のエンイン化合物；１，３，５，７－テトラメチル－１，３，５，７－テトラビニルシクロテトラシロキサン、１，３，５，７－テトラメチル－１，３，５，７－テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のシクロアルケニルシロキサン；ベンゾトリアゾール等のトリアゾール化合物；その他、フォスフィン化合物、メルカプタン化合物、ヒドラジン化合物等の付加反応抑制剤を配合することができる。これらの付加反応抑制剤の配合量は、硬化条件により異なるが、一般には、本組成物に対する硬化抑制剤が重量単位で１０～１，０００ｐｐｍであることが好ましい。

【００３６】

また、これら両者の組成物には、その他任意の成分として、例えば、ヒュームドシリカ、湿式シリカ微粉末、石英微粉末、炭酸カルシウム微粉末、二酸化チタン微粉末、ケイ藻土微粉末、酸化アルミニウム微粉末、水酸化アルミニウム微粉末、酸化亜鉛微粉末、炭酸亜鉛微粉末等の無機質充填剤、および、これらの無機質充填剤をメチルトリメトキシシラン等のオルガノアルコキシシラン、トリメチルクロロシラン等のオルガノハロシラン、ヘキサメチルジシラザン等のオルガノシラザン、分子鎖両末端水酸基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端水酸基封鎖メチルフェニルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端水酸基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー等のシロキサンオリゴマーにより表面処理した疎水性無機質充填剤を配合することができる。さらに、これら両者の組成物には、例えば、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ヘキサン、ヘプタン等の有機溶剤；分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ポリメチルフェニルシロキサン等の非架橋性オルガノポリシロキサン；難燃剤、耐熱剤、可塑剤、チクソ性付与剤、接着促進剤、防カビ剤を配合することができる。

【００３７】

本発明の導電性シリコーンゴム組成物は、例えば、上記の(Ａ)成分、(Ｂ)成分、(Ｃ)成分、(Ｄ)成分および(Ｅ)成分、または、(Ａ')成分、(Ｂ')成分、(Ｃ)成分、(Ｄ)成分および(Ｅ)成分、さらには、その他任意の成分を均一に混合することにより調製される。この導

電性シリコーンゴム組成物は硬化途上で組成物の周囲が低分子量のシリコーンオイルにより汚染されることがないので、これにより電子部品を接着した場合には、シリコーンオイルが電子部品を汚染することがないので、接着後に電子部品をハンダ付けしたり、コンフォーマルコーティングしてもハンダ付け不良やコーティングのはじきを生じないという利点がある。また、この導電性シリコーンゴムにより半導体チップを基板やパッケージに接着した場合には、この半導体チップやリードフレームへのワイヤボンダビリティを低下させないので、半導体装置の不良率を大幅に低下させることができる。この導電性シリコーンゴム組成物により半導体チップと基板やパッケージを接着する方法としては、基板やパッケージの半導体チップ取り付け部分にこの組成物を塗布した後、この半導体チップを密着させて加熱する方法、この半導体チップにこの組成物を塗布した後、基板やパッケージに密着させて加熱する方法が例示される。また、この導電性シリコーンゴム組成物を硬化させる温度としては５０～３００℃であることが好ましく、特に、１００～２５０℃であることが好ましい。このようにして得られたシリコーンゴムの硬さとしては、ＪＩＳ　Ｋ　６３０１に規定されるＪＩＳ　Ａ硬さが２０以上であることが好ましく、特に、３０～９５であることが好ましい。

【００３８】

次に、本発明の半導体装置を図面により詳細に説明する。

本発明の半導体装置は図１で表されるように、半導体チップ１とタブ（半導体チップを取り付けるための基材）２とが上記の導電性シリコーンゴム組成物により接着されたことを特徴とする。このような半導体装置としては、ダイオード、トランジスタ、サイリスタ、モノリシックＩＣ、ハイブリッドＩＣ、ＬＳＩ、ＶＬＳＩが例示される。この半導体チップ１としては、ダイオードチップ、トランジスタチップ、サイリスタチップ、モノリシックＩＣチップ、さらにはハイブリッドＩＣ中の半導体チップが例示される。また、このタブ２の素材としては銅、鉄系合金が例示される。また、本発明の半導体装置は図２で表されるように、半導体チップ１を取り付けるための基材として、セラミック、ガラス等の素材からなる回路基板８を用いることができる。この回路基板８の表面には金、銀、銅等の金属により回路配線９が形成されており、また、この回路基板８の表面には、コンデンサ、抵抗、コイル等の電気素子１０が実装されていてもよい。

【００３９】

本発明の半導体装置を製造する方法としては、半導体チップ１とタブ２もしくはセラミック製回路基板８とを上記の導電性シリコーンゴム組成物を介して密着させながら加熱してシリコーンゴム３を形成した後、半導体チップ１の上端部に設けられたアルミニウム製ボンディングパッド４と銅製リードフレーム５もしくは銅製回路配線９とを金製ボンディングワイヤ６によりワイヤボンディングして製造される。このボンディングワイヤとしては、金製の他に、銅製、アルミニウム製が例示される。なお、ワイヤボンディングする方法としては、熱圧着法、超音波圧着法、超音波熱圧着法が例示される。半導体チップ１とタブ２またはセラミック製回路基板８とを導電性シリコーンゴム組成物により接着する方法としては、半導体チップ１にこの組成物を塗布した後、これをタブ２もしくはセラミック製回路基板８に密着させて加熱する方法、タブ２もしくはセラミック製回路基板８にこの組成物を塗布した後、これに半導体チップ１を密着させて加熱する方法が例示される。この導電性シリコーンゴム組成物を加熱する温度は５０～３００℃であることが好ましく、特に、１００～２５０℃であることが好ましい。次いで、この半導体チップ１の表面に、これを保護するためのシリコーンゴムまたはシリコーンゲルが形成されてもよい。この半導体装置は、半導体チップ１を封止樹脂７により樹脂封止して形成される。この封止樹脂７としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂が例示される。

【００４０】

【実施例】

本発明の導電性シリコーンゴム組成物および半導体装置を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は２５℃において測定した値である。また、実施例において、導

電性シリコーンゴム組成物の硬化性、シリコーンゴムの硬さおよび導電率、半導体装置の作成、半導体チップやリードフレームへのワイヤボンダビリティの評価、半導体装置の耐湿性の評価、および、半導体チップと封止樹脂との剥離の有無の観察は次のようにして行った。

［導電性シリコーンゴム組成物の硬化性およびシリコーンゴムの硬さ］

導電性シリコーンゴム組成物を２５℃の密閉容器で貯蔵して、初期の粘度に対して２倍の粘度になるまでの時間（可使時間）を測定した。また、この組成物を塗布して、２０℃、５５％ＲＨ条件下で放置しながら、この表面を指触により観察してゴム状の硬化皮膜が形成される時間（Ｓｋｉｎｉｎｇ　Ｏｖｅｒ　Ｔｉｍｅ：表中、ＳＯＴ）を測定した。さらに、この組成物を１５０℃で３０分間加熱してシリコーンゴムを形成した。このシリコーンゴムの硬さをＪＩＳ　Ｋ　６３０１に規定されるＪＩＳ　Ａ硬度計により測定した。

［シリコーンゴムの導電率］

導電性シリコーンゴム組成物を１５０℃で３０分間加熱して、厚さ１ｍｍのシート状のシリコーンゴムを成型した。このシリコーンゴムの導電率を抵抗率測定装置（有限会社共和理研製：Ｋ－７０５ＲＬ）により測定した。

［半導体装置の作成、ワイヤボンダビリティの評価］

図１の半導体装置を作成した。この半導体装置は、リードフレームが１４４個であり、半導体チップのサイズが１０ｍｍ×１０ｍｍである。

この半導体チップ１とタブ２を導電性シリコーンゴム組成物を介して密着させて、これを室温で５時間放置した。その後、これを２００℃で１０分間加熱して硬化物３を形成した。その後、半導体チップ１の上端部に設けられたアルミニウム製ボンディングパッド４と銅製リードフレーム５を金製ボンディングワイヤ６によりワイヤボンディングして半導体装置を作成した。なお、ワイヤボンディングは超音波熱圧着方法（接合温度１６０～２５０℃、荷重３０～１００ｍｇ／本）により行った。このような半導体装置を２０個作成した。次いで、金製ボンディングワイヤ６とボンディングパッド４または銅製リードフレーム５とのネック形状を顕微鏡により観察して、この際、金製ボンディングワイヤ６を引っ張ることにより、このボンディングワイヤ６の接合状態を観察した、このワイヤボンダビリティをボンディングワイヤ６の接合不良の割合で示した。

［半導体装置の耐湿性の評価］

ボンディングワイヤ６を良好に接合した半導体チップをエポキシ樹脂により樹脂封止して半導体装置を作成した。この半導体装置２０個を１２０℃、２気圧の飽和水蒸気中で所定時間加熱した。加熱後の半導体装置に電流を流して、銅製リードフレーム５間のリーク電流を測定した。そして、半導体装置の耐湿性を、リーク電流の増加および導通不良のあった不良の半導体装置の割合で示した。

［半導体チップと封止樹脂との剥離の観察］

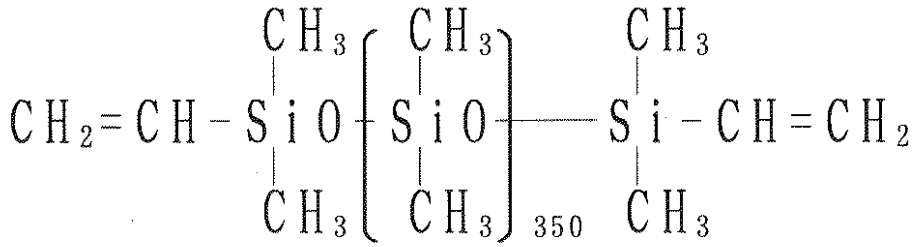
エポキシ樹脂により樹脂封止した半導体装置２０個を８５℃、８５％ＲＨ条件下で１６８時間放置した後、２４５℃のＩＲリフローにより加熱した。加熱後の半導体装置を超音波顕微鏡により観察して、半導体チップ１とエポキシ樹脂封止材との間に生じた剥離を観察した。この剥離を生じた半導体装置を割合を求めた。

【００４１】

［実施例１］

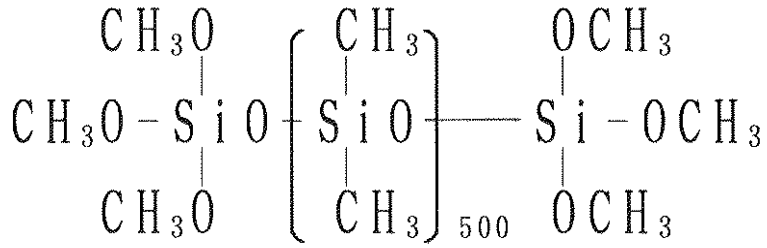
粘度が２，０００センチポイズである、式：

【化１０】



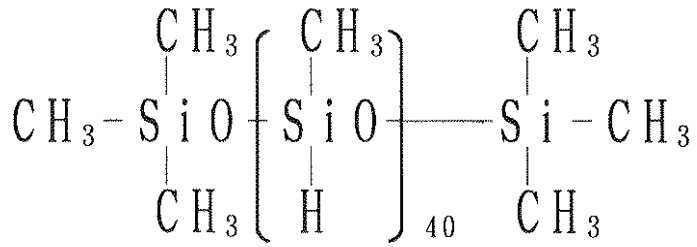
で表される分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン８０重量部、粘度が５，０００センチポイズである、式：

【化１１】



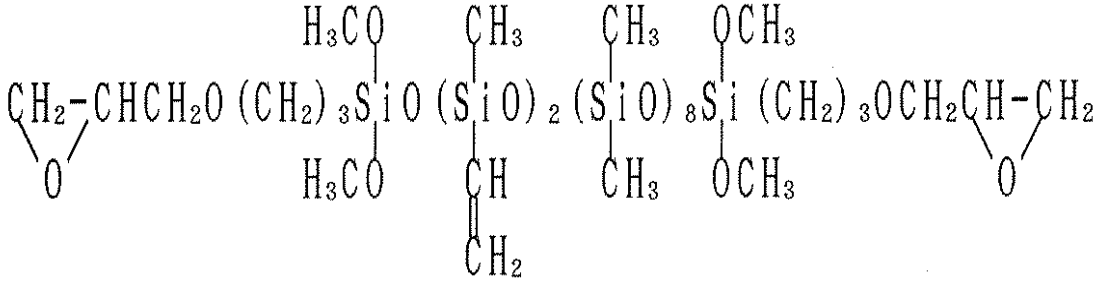
で表される分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン２０重量部、粘度が２０センチポイズである、式：

【化１２】



で表される分子鎖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３重量部、平均粒子径が５μｍであるフレーク状の銀微粉末５２０重量部、粘度が５０センチポイズである、式：

【化１３】



で表されるジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体８重量部、ビニルトリメトキシシラン０．５重量部、ジイソプロポキシ－ビス（エチルアセトアセテート）チタン０．５重量部、ヘキサメチルジシラザンにより表面処理された、比表面積が２００m^2／ｇである疎水性ヒュームドシリカ７重量部、白金の１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ジビニルジシロキサン錯体（本組成物中、白金金属が重量単位で２５ｐｐｍとなる量）および３－フェニル－１－ブチン－３－オール（本組成物中、重量単位で３００ｐｐｍとなる量）を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物を用いて半導体装置を作成した。これらを評価した結果を表１に示した

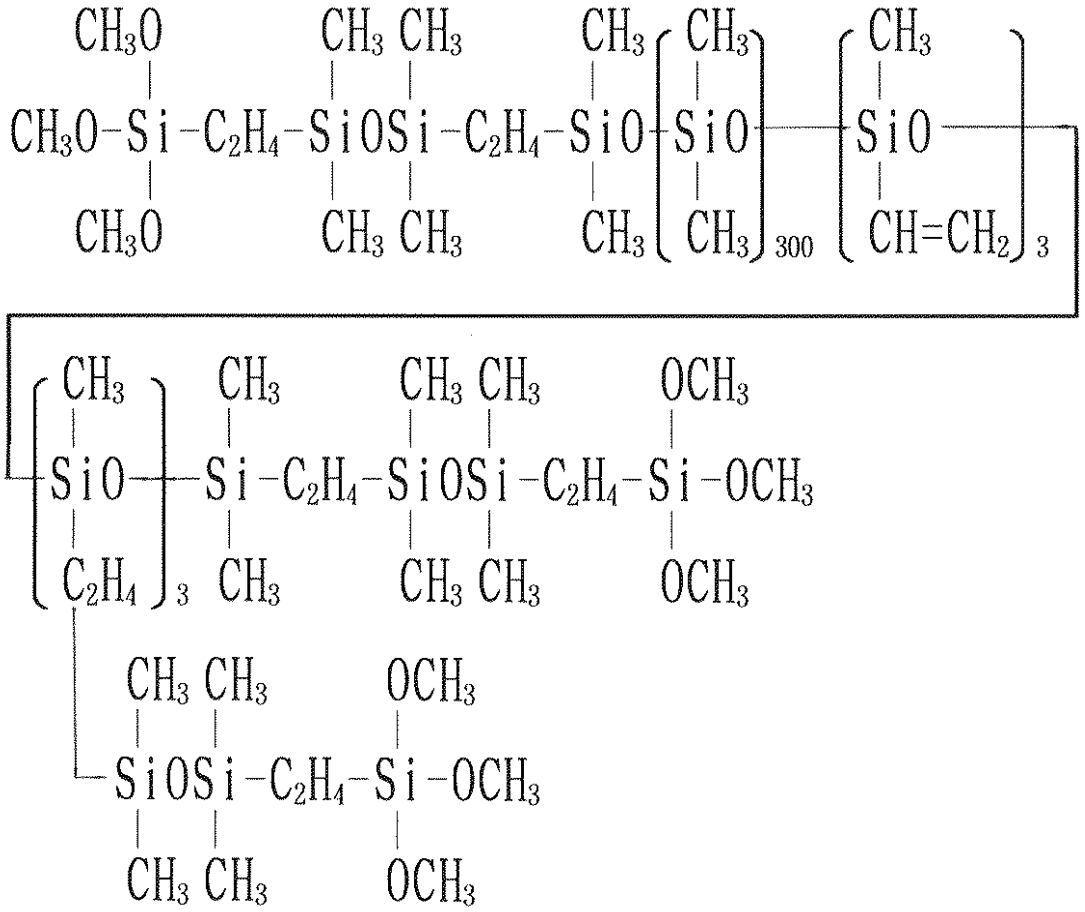
。

【００４２】

［実施例２］

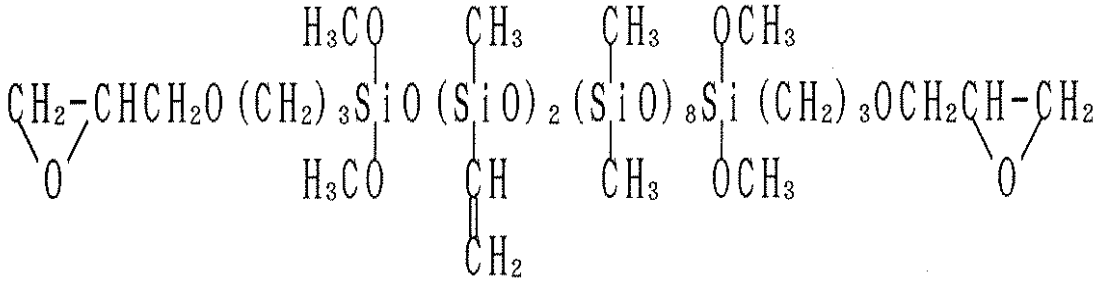
粘度が２，５００センチポイズである、式：

【化１４】



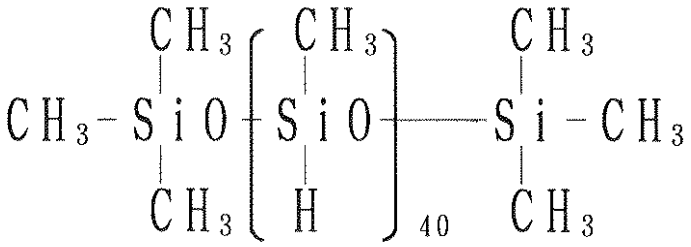
で表されるオルガノポリシロキサン９２重量部、粘度が５０センチポイズである、式：

【化１５】



で表されるジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体８重量部、粘度が２０センチポイズである、式：

【化１６】



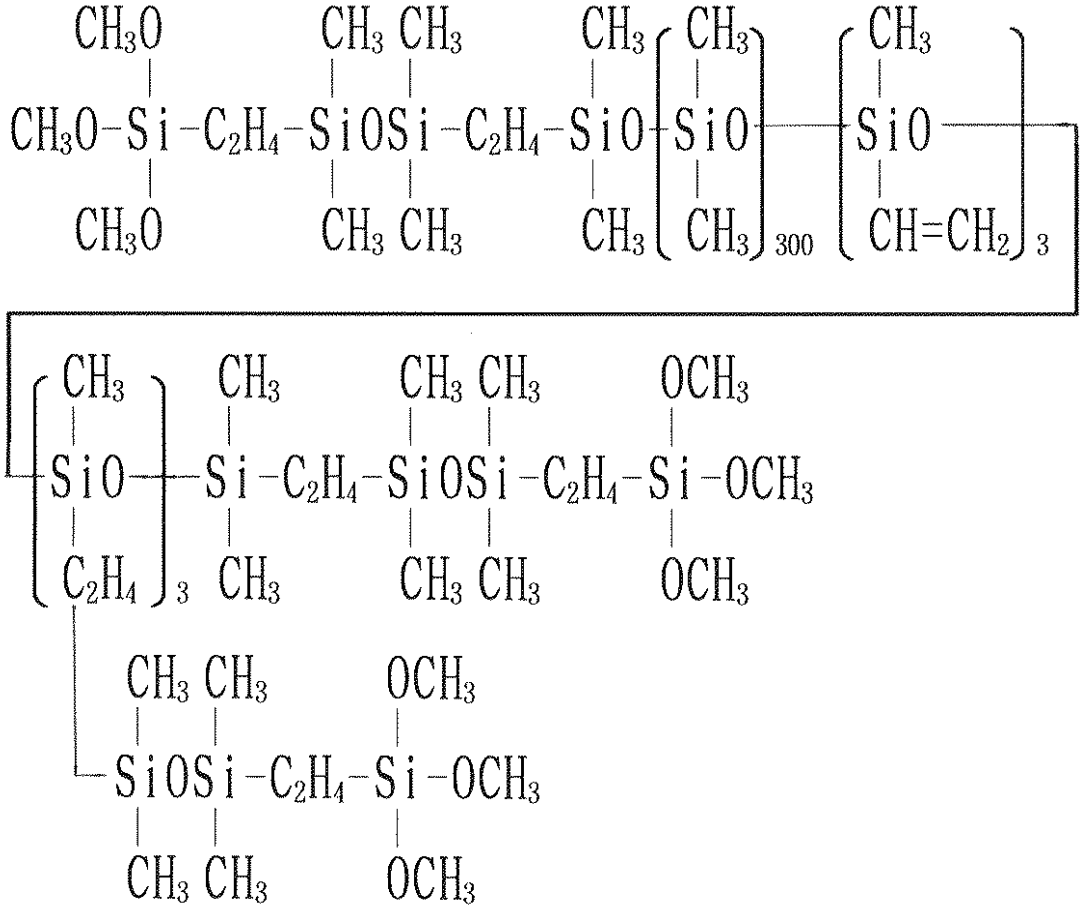
で表される分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン３．５重量部、平均粒子径が５μｍであるフレーク状銀微粉末５００重量部、ビニルトリメトキシシラン０．５重量部、ジイソプロポキシ－ビス（エチルアセトアセテート）チタン０．５重量部、ヘキサメチルジシラザンにより表面処理された、比表面積が２００m^2／ｇである疎水性ヒュームドシリカ７重量部、白金の１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ジビニルジシロキサン錯体（本組成物中、白金金属が重量単位で２５ｐｐｍとなる量）および３－フェニル－１－ブチン－３－オール（本組成物中、重量単位で３００ｐｐｍとなる量）を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物を用いて半導体装置を作成した。これらを評価した結果を表１に示した。

【００４３】

［実施例３］

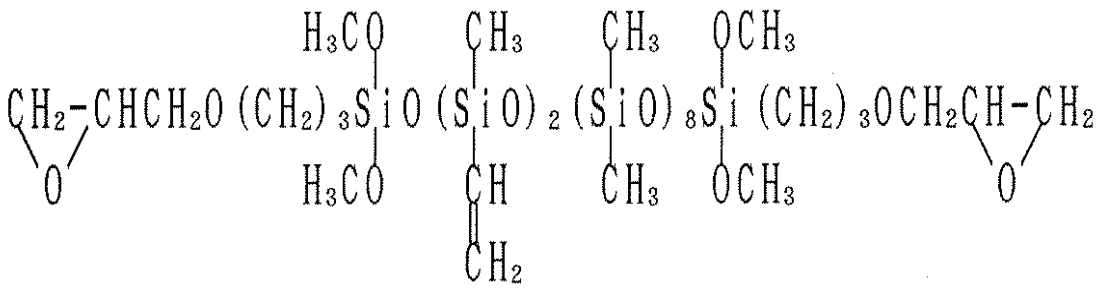
粘度が２，５００センチポイズである、式：

【化１７】



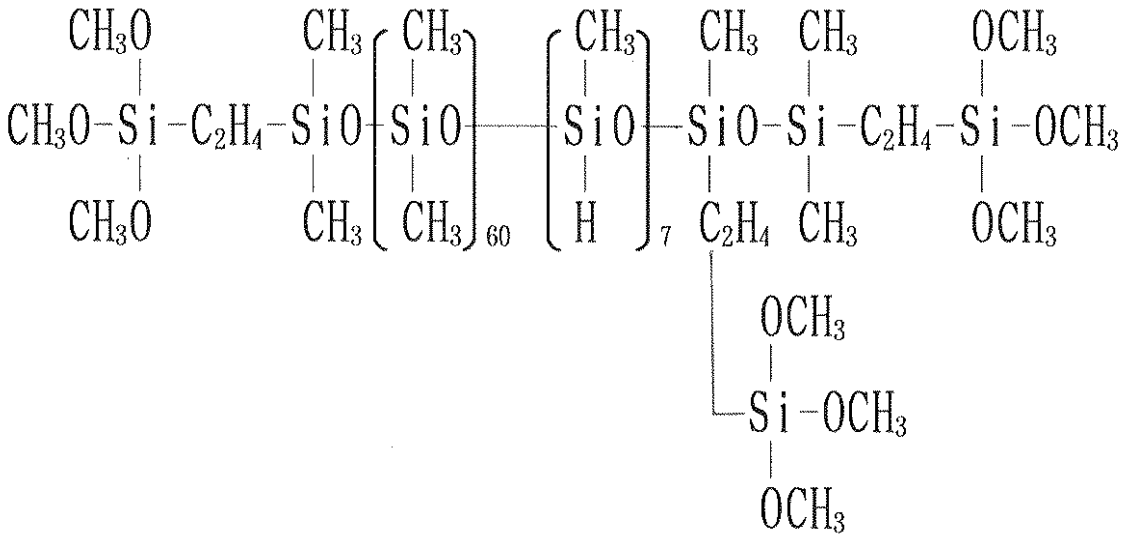
で表されるオルガノポリシロキサン８３重量部、粘度が５０センチポイズである、式：

【化１８】



で表されるジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体１７重量部、粘度が４０センチポイズである、式：

【化１９】



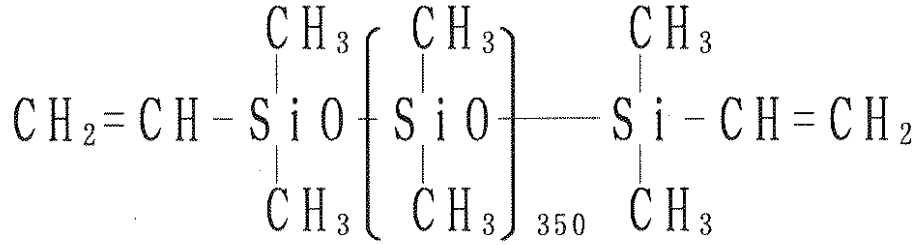
で表されるジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチル（トリメトキシシリルエチル）シロキサン共重合体７０重量部、平均粒子径が５μｍであるフレーク状銀微粉末６５０重量部、ビニルトリメトキシシラン０．５重量部、ジイソプロポキシ－ビス（エチルアセトアセテート）チタン０．５重量部、ヘキサメチルジシラザンにより表面処理された、比表面積が２００ｍ^2／ｇである疎水性ヒュームドシリカ７重量部、白金の１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ジビニルジシロキサン錯体（本組成物中、白金金属が重量単位で２５ｐｐｍとなる量）および３－フェニル－１－ブチン－３－オール（本組成物中、重量単位で３００ｐｐｍとなる量）を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物を用いて半導体装置を作成した。これらを評価した結果を表１に示した。

【００４４】

［実施例４］

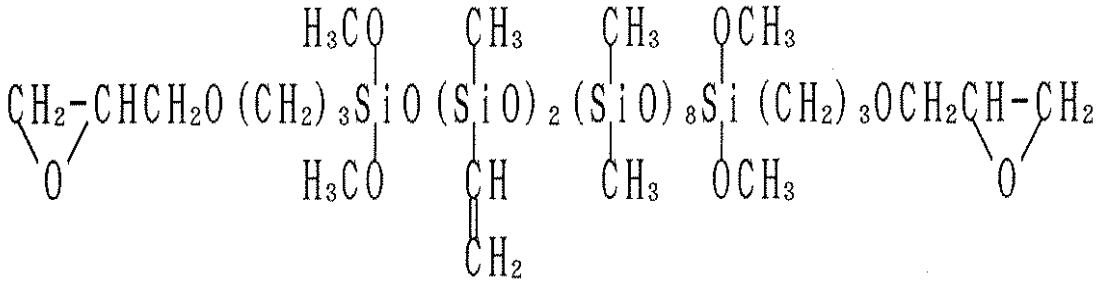
粘度が２，０００センチポイズである、式：

【化２０】



で表される分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン８３重量部、粘度が５０センチポイズである、式：

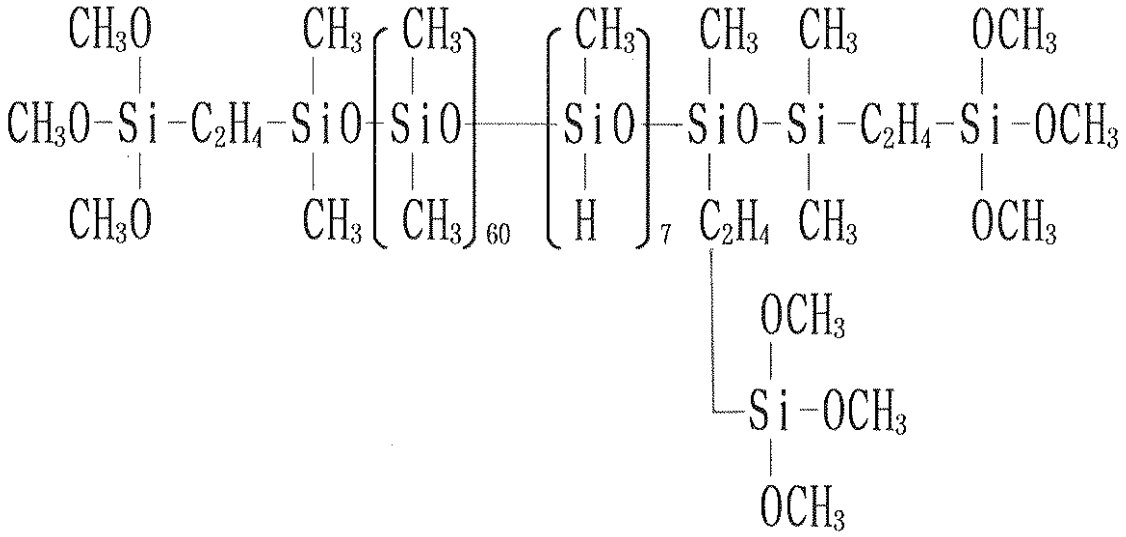
【化２１】



で表されるジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体１７重量部、粘度が４

０センチポイズである、式：

【化２２】



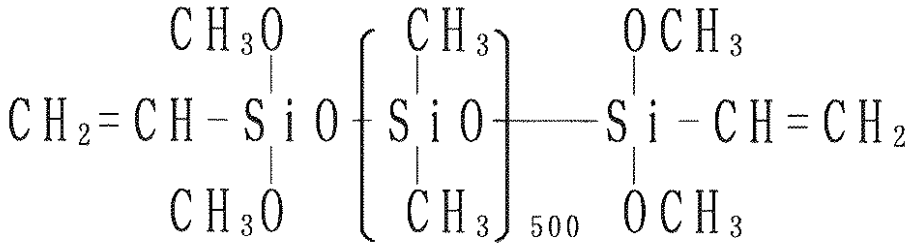
で表されるジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチル（トリメトキシシリルエチル）シロキサン共重合体６０重量部、平均粒子径が５μｍであるフレーク状銀微粉末６００重量部、メチルトリメトキシシラン０．５重量部、ジイソプロポキシ－ビス（エチルアセトアセテート）チタン０．５重量部、ヘキサメチルジシラザンにより表面処理された、比表面積が２００m^2／ｇである疎水性ヒュームドシリカ７重量部、白金の１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ジビニルジシロキサン錯体（本組成物中、白金金属が重量単位で２５ｐｐｍとなる量）および３－フェニル－１－ブチン－３－オール（本組成物中、重量単位で３００ｐｐｍとなる量）を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物を用いて半導体装置を作成した。これらを評価した結果を表１に示した。

【００４５】

［実施例５］

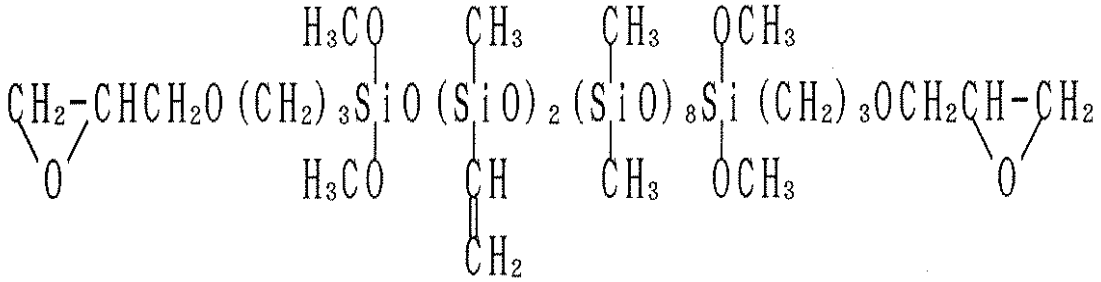
粘度が５，０００センチポイズである、式：

【化２３】



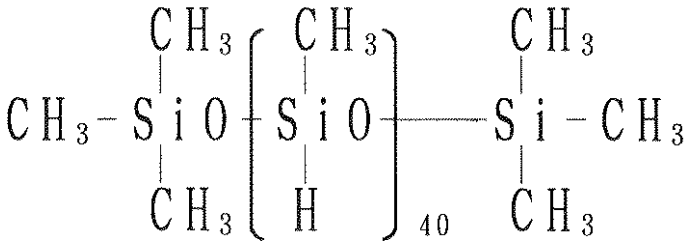
で表される分子鎖両末端ビニルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン９２重量部、粘度が５０センチポイズである、式：

【化２４】



で表されるジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体８重量部、粘度が２０センチポイズである、式：

【化２５】



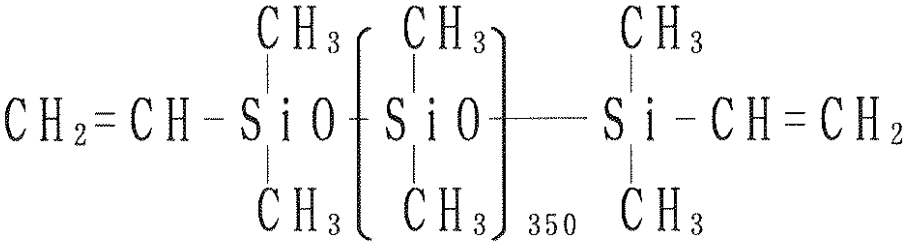
で表される分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン３．５重量部、平均粒子径が５μｍであるフレーク状銀微粉末５００重量部、ビニルトリメトキシシラン０．５重量部、ジイソプロポキシ－ビス（エチルアセトアセテート）チタン０．５重量部、ヘキサメチルジシラザンにより表面処理された、比表面積が２００ｍ^2／ｇである疎水性ヒュームドシリカ７重量部、白金の１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ジビニルジシロキサン錯体（本組成物中、白金金属が重量単位で２５ｐｐｍとなる量）および３－フェニル－１－ブチン－３－オール（本組成物中、重量単位で３００ｐｐｍとなる量）を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物を用いて半導体装置を作成した。これらを評価した結果を表１に示した。

【００４６】

［比較例１］

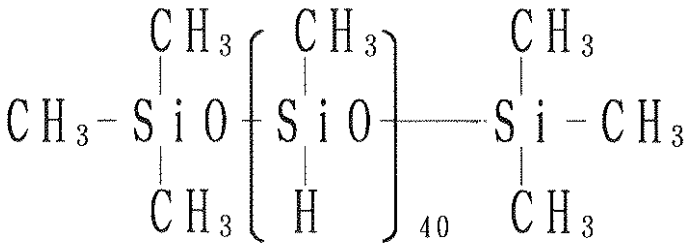
粘度が２，０００センチポイズである、式：

【化２６】



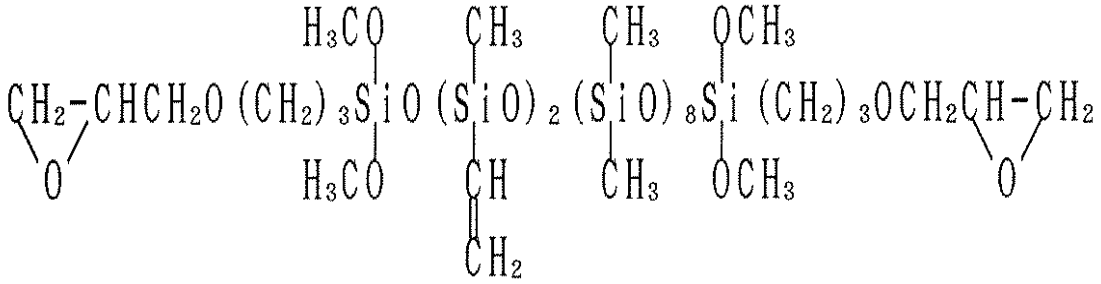
で表される分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン１００重量部、粘度が２０センチポイズである、式：

【化２７】



で表される分子鎖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３重量部、平均粒子径が５μｍであるフレーク状銀微粉末５２０重量部、粘度が５０センチポイズである、式：

【化２８】



で表されるジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体８重量部、ビニルトリメトキシシラン０．５重量部、ヘキサメチルジシラザンにより表面処理された、比表面積が２００m^2／ｇである疎水性ヒュームドシリカ７重量部、白金の１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ジビニルジシロキサン錯体（本組成物中、白金金属が重量単位で２５ｐｐｍとなる量）および３－フェニル－１－ブチン－３－オール（本組成物中、重量単位で３００ｐｐｍとなる量）を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物を用いて半導体装置を作成した。これらを評価した結果を表１に示した。

【００４７】

【表１】

	本発明					比較例
	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	比較例１
導電性シリコーンゴム組成物 可使時間（時間）	＞５	＞５	＞５	＞５	＞５	＞５
ＳＯＴ（分）	５	５	６	８	８	＞３００
シリコーンゴム 硬さ（ＪＩＳ Ａ）	８３	８５	８３	５３	５７	８５
体積抵抗率（Ω・cm）	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}
ワイヤボンディングの不良の割合	0/2880	0/2880	0/2880	0/2880	0/2880	128/2880
耐湿性の不良の割合 ４８時間後	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	2/20
１６８時間後	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	7/18
５０４時間後	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	11/11
封止樹脂との剥離の割合	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	13/20

【００４８】

【発明の効果】

本発明の導電性シリコーンゴム組成物は、硬化途上でこの組成物の周囲がシリコーンオイルにより汚染されることなく、硬化して導電性が優れたシリコーンゴムを形成するという特徴があり、また、この組成物により半導体チップを基板やパッケージに接着した場合には、半導体チップやリードフレームへのワイヤボンダビリティが低下しないという特徴がある。また、本発明の半導体装置は、このような導電性シリコーンゴム組成物により半導

体チップを基板やパッケージに接着しているので、信頼性が優れるという特徴がある。

【図面の簡単な説明】

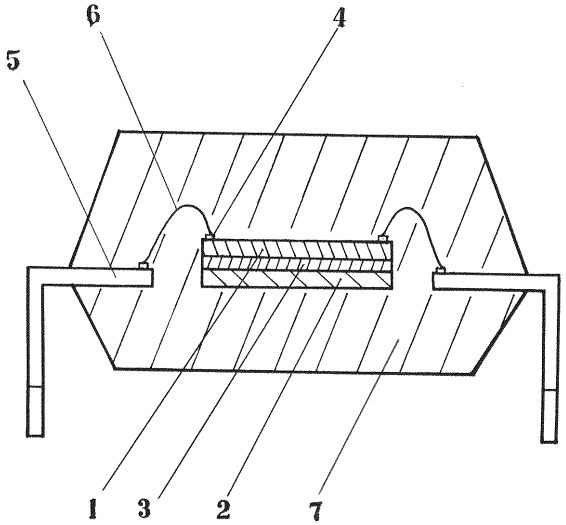
【図１】図１は実施例で用いた半導体装置の断面図である。

【図２】図２は本発明に係る半導体装置の断面図である。

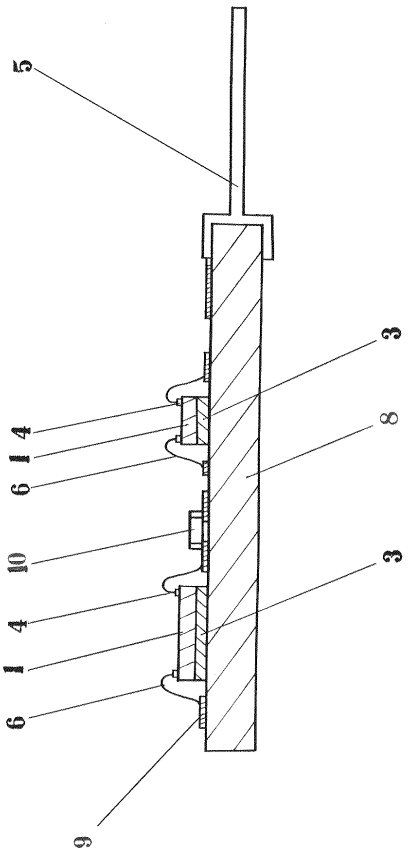
【符号の説明】

１　半導体チップ
２　タブ
３　シリコーンゴム
４　アルミニウム製ボンディングパッド
５　銅製リードフレーム
６　金製ボンディングワイヤ
７　エポキシ系封止樹脂
８　セラミック製回路基板
９　銅製回路配線
１０　コンデンサ、抵抗等の電気素子

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI
C09J 183/07	*(2006.01)*	C09J 183/07
C09J 183/05	*(2006.01)*	C09J 183/05
C09J 183/06	*(2006.01)*	C09J 183/06

(72)発明者 峰 勝利
千葉県市原市千種海岸２番２ 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 特開平０５－１９４９３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０３２９８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２２４２２６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１４５５２５（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２８５９５６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０８８０６０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１５２９５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１５００４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０３１４６２（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１７８４６１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１４０４５９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１６６８２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２３４９２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１８３９３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２７９５７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０９１７８３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１５７９１３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１６６０６８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２４０３６１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１７２６５２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１７２６５３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２３３３２６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２２２８７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３０６２９０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２５６５１８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０６５５０９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１１５６６１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－２２０３４９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１７２７６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３２９９１４（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０９７５５９（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１７０５８１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１００８１８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１３３４３２（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２６９３３７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２３８２５９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２０７１６４（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０４８９６０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C08L 83/00- 83/16
C09J183/00-183/16
C09D183/00-183/16
CA(STN)
REGISTRY(STN)