

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年1月22日 (22.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/011383 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/52 (2006.01) C09J 163/08 (2006.01)  
C09J 11/04 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/062906
- (22) 国際出願日: 2008年7月17日 (17.07.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2007-188623 2007年7月19日 (19.07.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 早川明伸 (HAYAKAWA, Akinobu) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 石澤英亮 (ISHIZAWA, Hideaki) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 竹田幸平 (TAKEDA, Kohei) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 増井良平 (MASUI, Ryohei) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 新大阪MT-2ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: ADHESIVE FOR ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 電子部品用接着剤

(57) Abstract: Provided is an adhesive for an electronic component. The adhesive has excellent coating properties and contamination resistance for a bonded electronic component, and a highly reliable electronic component can be obtained by using the adhesive. The liquid-state adhesive contains a curable compound, a curing agent and inorganic fine particles. The solubility parameter (SP value) of the liquid-state component contained is 8 or more but less than 11. The organic fine particles are mixture of of inorganic fine particles (A), which have at least an average primary grain diameter of 50nm or less and a hydrophobization degree (M value) of 30 or more but not more than 50, and inorganic fine particles (B), which have an average primary grain diameter of 50nm or less and a hydrophobization degree (M value) of 60 or more.

(57) 要約: 本発明は、塗布性に優れ、かつ、接合した電子部品に対する耐汚染性に優れ信頼性の高い電子部品を得ることができる電子部品用接着剤を提供することを目的とする。本発明は、硬化性化合物、硬化剤及び無機微粒子を含有する液状の電子部品用接着剤であって、含有する液状成分の溶解度パラメータ (SP値) が8以上11未満であり、前記無機微粒子は、少なくとも、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度 (M値) が30以上50以下である無機微粒子 (A) と、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度 (M値) が60以上である無機微粒子 (B) との混合物である電子部品用接着剤である。



WO 2009/011383 A1

## 明 細 書

### 電子部品用接着剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、塗布性に優れ、かつ、接合した電子部品に対する耐汚染性に優れ信頼性の高い電子部品を得ることができる電子部品用接着剤に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、半導体チップ等の電子部品の高集積化が要求されており、例えば、接着剤層を介して複数の半導体チップを接合して半導体チップの積層体とすることが行われている。

このような半導体チップの積層体は、例えば、一方の半導体チップの一方の面上に接着剤を塗布した後、該接着剤を介して他方の半導体チップを積層し、その後接着剤を硬化させる方法や、一定の間隔を空けて保持した半導体チップ間の空間に接着剤を充填し、その後接着剤を硬化させる方法等により製造されている。

[0003] ところが、このような半導体チップ同士の製造過程で、未硬化の接着剤を硬化させる際に該接着剤中の液状成分が接着剤から染み出す、いわゆるブリード現象が生じるという問題があった。ブリード現象が生じると、接着剤中から染み出した液状成分が半導体チップを汚染して、半導体チップの積層体の信頼性が低下するという問題があった。

[0004] このような問題に対し、例えば、特許文献1には、複数の半導体チップを接合する接着剤として、数平均分子量が600～1000であるエポキシ化合物を含有するものが開示されており、この接着剤によると、半導体チップの積層体を製造した際にブリード現象が解消されると記載されている。

[0005] しかしながら、近年、半導体チップは益々小型化が求められてきており、これに伴い半導体チップの薄片化が進んできている。このような薄片化された半導体チップでは、良好な塗布性に加えて、より厳密なブリード現象の防止が求められるが、特許文献1に開示の接着剤では、近年の薄片化された半導体チップの積層に用いた場合、十分にブリード現象を防止できるとは言い難く、よりブリード現象の発生を抑制できる接

着剤が求められていた。

特許文献1:特表2001-178342号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、塗布性に優れ、かつ、接合した電子部品に対する耐汚染性に優れ信頼性の高い電子部品を得ることができる電子部品用接着剤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

- [0007] 第1の本発明は、硬化性化合物、硬化剤及び無機微粒子を含有する液状の電子部品用接着剤であって、含有する液状成分の溶解度パラメータ(SP値)が8以上11未満であり、前記無機微粒子は、少なくとも、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度(M値)が30以上50以下である無機微粒子(A)と、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度(M値)が60以上である無機微粒子(B)との混合物である電子部品用接着剤である。
- [0008] 第2の本発明は、硬化性化合物、硬化剤及び無機微粒子を含有する液状の電子部品用接着剤であって、含有する液状成分の溶解度パラメータ(SP値)が11以上12未満であり、前記無機微粒子は、少なくとも、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度(M値)が10以上40以下である無機微粒子(C)と、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度(M値)が60以上である無機微粒子(D)との混合物である電子部品用接着剤である。
- [0009] 第3の本発明は、硬化性化合物、硬化剤及び無機微粒子を含有する液状の電子部品用接着剤であって、含有する液状成分の溶解度パラメータ(SP値)が12以上14以下であり、前記無機微粒子は、少なくとも、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度(M値)が40以下である無機微粒子(E)と、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度(M値)が50以上である無機微粒子(F)との混合物である電子部品用接着剤である。
- [0010] なお、本明細書において上記液状成分とは、本電子部品用接着剤全体から固体成

分を除いたものを意味し、通常は、後述する硬化性化合物と液状硬化剤とが含まれる。

以下に本発明を詳述する。

[0011] 本発明者らは、接着剤に含まれる液状成分の親水性(疎水性)と比較的近い親水性(疎水性)を有する無機微粒子と、接着剤に含まれる液状成分の親水性(疎水性)と比較的遠い親水性(疎水性)を有する無機微粒子とを併用することにより、良好な塗布性を維持したまま、ブリード現象の発生を著しく抑制できる電子部品用接着剤が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0012] 上記接着剤に含まれる液状成分の親水性(疎水性)と比較的遠い親水性(疎水性)を有する無機微粒子は、本発明の電子部品用接着剤中において直鎖状の連続体を形成することにより、本発明の電子部品用接着剤に接着剤として好適なチクソ性を与えて、良好な塗布性を発揮させる役割を果たしていると考えられる。

一方、上記接着剤に含まれる液状成分の親水性(疎水性)と比較的近い親水性(疎水性)を有する無機微粒子は、本発明の電子部品用接着剤を塗布したときに、液状成分が滲出するのを防止する役割を果たしているものと考えられる。

[0013] ここで、上記液状成分の親水性(疎水性)を表す指標としては、一般に溶解度パラメータ(SP値)が用いられる。電子部品の接着に用いられる接着剤の液状成分のSP値としては、通常、8~14程度が要求される。

上記SP値は、原料の液状成分のSP値の加重平均により求めることができる。また原料のSP値は例えば、 $\delta^2 = \Sigma E / \Sigma V$ の式により求める計算することができる。ここで、 $\delta$ はSP値、Eは蒸発エネルギー、Vはモル体積を意味している。

[0014] 一方、上記無機微粒子のようなフィラーの親水性(疎水性)を表す指標としては、一般に疎水化度(M値)が用いられる。

上記M値は、水にメタノールを滴下し、無機微粒子が完全に膨潤したときのメタノール濃度(重量%)を意味する。

[0015] 上記液状成分の親水性(疎水性)を表す指標であるSP値と、無機微粒子の親水性(疎水性)を表す指標であるM値との関係を、直接的に換算することはできない。

しかしながら、本発明者らは、上記液状成分のSP値と無機微粒子のM値の対応に

ついて以下の知見を得た。

上記液状成分のSP値の8以上11未満と、上記無機微粒子のM値の30以上50以下とが比較的近い親水性(疎水性)である。

上記液状成分のSP値の11以上12未満の値と、上記無機微粒子のM値の10以上40以下の値とが比較的近い親水性(疎水性)である。

上記液状成分のSP値の12以上14以下の値と、上記無機微粒子のM値の40以下の値とが比較的近い親水性(疎水性)である。

[0016] そこで、本発明の電子部品用接着剤は、上記液状成分のSP値を8以上11未満と、11以上12未満と、12以上14以下とに3つの区分に分け、それぞれのSP値の範囲に対応して最適なM値を有する無機微粒子の組み合わせを選択して含有させることを特徴とする。

[0017] 第1の本発明の電子部品用接着剤は、溶解度パラメータ(SP値)が8以上11未満である液状成分(以下、「液状成分(1)」ともいう)に対して、無機微粒子として平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度(M値)が30以上50以下の無機微粒子(A)と、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度(M値)が60以上の無機微粒子(B)との混合物を組み合わせたものである。

第1の本発明の電子部品用接着剤では、上記液状成分(1)に対して、上記無機微粒子(A)が低ブリード性を達成する役割を果たし、上記無機微粒子(B)が塗布に好適なチクソ性を付与する役割を果たす。

[0018] 上記液状成分(1)は、SP値が8以上11未満である。

上記液状成分のSP値を所定の範囲内に調整する方法としては特に限定されず、例えば、後述する硬化性化合物及び硬化剤等を、これらの有する個々のSP値を考慮して適宜選択して用いる方法等が挙げられる。最も効果的には、硬化性化合物のSP値を考慮して選択する方法が挙げられる。

第1の本発明の電子部品用接着剤においては、具体的には例えば、上記硬化性化合物としてジシクロペンタジエン型エポキシ(SP値が9~10)、ブタジエン変性エポキシ(SP値が8~10)、シリコーン変性エポキシ(SP値が7~8)等を選択して用いる方法が挙げられる。

- [0019] 上記無機微粒子(A)及び無機微粒子(B)としては特に限定されず、例えば、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、ブラックカーボン等が挙げられる。なかでも、シリカ微粒子が好適に用いられる。
- [0020] 上記無機微粒子(A)及び無機微粒子(B)は、平均一次粒子径の上限が50nmである。平均一次粒子径が50nmを超えると、チクソ性が不十分となって塗布性が劣ったり、十分な低ブリード性が得られない。平均一次粒子径の好ましい上限は40nm、より好ましい上限は30nmである。
- [0021] 上記無機微粒子(A)は、M値が30以上50以下である。上記無機微粒子(A)のM値がこの範囲外であると、低ブリード性が不十分となる。
- 上記無機微粒子(B)は、M値の下限が60である。上記無機微粒子(B)のM値が60未満であると、上記チクソ性が不十分となって塗布性が劣る。
- [0022] 上記無機微粒子(A)及び無機微粒子(B)のM値を上記範囲に調整する方法としては特に限定されず、例えば、無機微粒子に表面処理を施し、表面に存在する親水性基の数を変化させる方法等が挙げられる。具体的には例えば、上記無機微粒子としてシリカ微粒子を選択した場合、シリカ微粒子の表面を $-\text{CH}_3$ で修飾して炭素含有量を調整することによりM値を調整する方法等が挙げられる。このような方法により炭素含有量を調整したシリカ微粒子は、例えば、トクヤマ社等から市販されている。
- [0023] 上記M値が30以上50以下である無機微粒子(A)の市販品としては、例えば、DM-10(M値が48、炭素含有量が0.9重量%)、MT-10(M値が47、炭素含有量が0.9重量%) (以上、いずれもトクヤマ社製)、R-972(M値が48) (Degussa社製)、フェニルシランカップリング剤処理シリカ(M値が30) (アドマテックス社製)等が挙げられる。
- [0024] 上記M値の下限が60である無機微粒子(B)の市販品としては、例えば、ZD-30ST(M値が62)、HM-20L(M値が64)、PM-20L(M値が65、炭素含有量が5.5重量%) (以上、いずれもトクヤマ社製)、RX-200(M値が64)、R202(M値が65) (Degussa社製)等が挙げられる。
- [0025] 上記無機微粒子(A)と無機微粒子(B)との配合比としては特に限定されないが、上記無機微粒子(A)100重量部に対する上記無機微粒子(B)の配合量の好ましい下

限は30重量部、好ましい上限は600重量部である。上記無機微粒子(B)の配合量が30重量部未満であると、チクソ性が不十分となって塗布性が劣ることがあり、600重量部を超えると、低ブリード性が不十分になることがある。上記無機微粒子(B)の配合量のより好ましい下限は50重量部、より好ましい上限は500重量部である。

[0026] 上記無機微粒子(A)及び無機微粒子(B)の合計の含有量としては、上記硬化性化合物の合計100重量部に対して、好ましい下限は2重量部、好ましい上限は20重量部である。上記無機微粒子(A)及び無機微粒子(B)の合計の含有量が2重量部未満であると、低ブリード性やチクソ性が不十分となることがあり、20重量部を超えると、粘度が高くなりすぎることがある。上記無機微粒子(A)及び無機微粒子(B)の合計の含有量のより好ましい下限は4重量部、より好ましい上限は10重量部である。

[0027] 第2の本発明の電子部品用接着剤は、溶解度パラメータ(SP値)が11以上12未満である液状成分(以下、「液状成分(2)」ともいう)に対して、無機微粒子として平均一次粒子径が50nm以下かつ疎水化度(M値)が10以上40以下の無機微粒子(C)と、平均一次粒子径が50nm以下かつ疎水化度(M値)が60以上の無機微粒子(D)との混合物を組み合わせたものである。

第2の本発明の電子部品用接着剤では、上記液状成分(2)に対して、上記無機微粒子(C)が低ブリード性を達成する役割を果たし、上記無機微粒子(D)が塗布に好適なチクソ性を付与する役割を果たす。

[0028] 上記液状成分(2)は、SP値が11以上12未満である。

第2の本発明の電子部品用接着剤においては、具体的には例えば、上記硬化性化合物としてビスフェノールA型エポキシ(SP値が11)、ビスフェノールFエポキシ(SP値が11)等を選択して用いることにより上記液状成分(2)のSP値を調整することが考えられる。

[0029] 上記無機微粒子(C)及び無機微粒子(D)としては特に限定されず、例えば、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、ブラックカーボン等が挙げられる。なかでも、シリカ微粒子が好適に用いられる。

[0030] 上記無機微粒子(C)及び無機微粒子(D)は、平均一次粒子径の上限が50nmである。上記無機微粒子(C)及び無機微粒子(D)の平均一次粒子径が50nmを超えると

、チクソ性が不十分となって塗布性が劣ったり、十分な低ブリード性が得られなかったりする。上記無機微粒子(C)及び無機微粒子(D)の平均一次粒子径の好ましい上限は40nm、より好ましい上限は30nmである。

[0031] 上記無機微粒子(C)は、M値が10以上40以下である。上記無機微粒子(C)のM値がこの範囲外であると低ブリード性が不十分となる。

上記無機微粒子(D)は、M値の下限が60である。上記無機微粒子(D)のM値が60未満であると、チクソ性が不十分となって塗布性が劣る。

[0032] 上記無機微粒子(C)及び無機微粒子(D)のM値を上記範囲に調整する方法としては上述と同様の方法が挙げられる。

上記M値が10以上40以下である無機微粒子(C)の市販品としては、例えば、UFP-80(M値が20)(電気化学社製)、フェニルシランカップリング剤処理微粒子シリカ(M値が30)(アドマテックス社製)等が挙げられる。

上記M値の下限が60である無機微粒子(D)の市販品としては、例えば、上述した無機微粒子(B)と同様の無機微粒子が挙げられる。

[0033] 上記無機微粒子(C)と無機微粒子(D)との配合比としては特に限定されないが、上記無機微粒子(C)100重量部に対する上記無機微粒子(D)の配合量の好ましい下限は30重量部、好ましい上限は600重量部である。上記無機微粒子(D)の配合量が30重量部未満であると、チクソ性が不十分となって塗布性が劣ることがあり、600重量部を超えると、低ブリード性が不十分になることがある。上記無機微粒子(D)の配合量のより好ましい下限は50重量部、より好ましい上限は500重量部である。

[0034] 上記無機微粒子(C)及び無機微粒子(D)の合計の含有量としては、本発明の第一の態様の電子部品用接着剤に含有される硬化性化合物の合計100重量部に対して、好ましい下限は2重量部、好ましい上限は20重量部である。上記無機微粒子(C)及び無機微粒子(D)の合計の含有量が2重量部未満であると、低ブリード性やチクソ性が不十分となることがあり、20重量部を超えると、粘度が高くなりすぎることがある。上記無機微粒子(C)及び無機微粒子(D)の合計の含有量のより好ましい下限は4重量部、より好ましい上限は10重量部である。

[0035] 第3の本発明の電子部品用接着剤は、溶解度パラメータ(SP値)が12以上14以下

である液状成分(以下、「液状成分(3)」ともいう)に対して、無機微粒子として平均一次粒子径が50nm以下かつ疎水化度(M値)が40以下の無機微粒子(E)と、平均一次粒子径が50nm以下かつ疎水化度(M値)が50以上の無機微粒子(F)との混合物を組み合わせたものである。

第3の本発明の電子部品用接着剤では、上記液状成分(3)に対して、上記無機微粒子(E)が低ブリード性を達成する役割を果たし、上記無機微粒子(F)が塗布に好適なチクソ性を付与する役割を果たす。

[0036] 上記液状成分(3)は、SP値が12以上14以下である。

第3の本発明の電子部品用接着剤においては、具体的には例えば、上記硬化性化合物としてナフタレン型エポキシ(SP値が12)、プロピレングリコール変性エポキシ(SP値が13)、ポリエチレングリコール変性エポキシ(SP値が14)等を選択して用いることにより上記液状成分(3)のSP値を調整することが考えられる。

[0037] 上記無機微粒子(E)及び無機微粒子(F)としては特に限定されず、例えば、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、ブラックカーボン等が挙げられる。なかでも、シリカ微粒子が好適に用いられる。

[0038] 上記無機微粒子(E)及び無機微粒子(F)は、平均一次粒子径の上限が50nmである。上記無機微粒子(E)及び無機微粒子(F)の平均一次粒子径が50nmを超えると、チクソ性が不十分となって塗布性が劣ったり、十分な低ブリード性が得られなかったりする。上記無機微粒子(E)及び無機微粒子(F)の平均一次粒子径の好ましい上限は40nm、より好ましい上限は30nmである。

[0039] 上記無機微粒子(E)は、M値の上限が40である。上記無機微粒子(E)のM値が40を超えると、低ブリード性が不十分となる。

上記無機微粒子(F)は、M値の下限が50である。上記無機微粒子(F)のM値が50未満であると、チクソ性が不十分となって塗布性が劣る。

[0040] 上記無機微粒子(E)及び無機微粒子(F)のM値を上記範囲に調整する方法としては特に限定されず、例えば、上述した無機微粒子(A)及び無機微粒子(B)と同様の方法が挙げられる。

[0041] 上記M値の上限が40である無機微粒子(E)の市販品としては、例えば、QS-40(

M値が0、炭素含有量が0重量%) (トクヤマ社製) 等が挙げられる。

上記M値の下限が50である無機微粒子(F)の市販品としては、例えば、上述した無機微粒子(B)で列挙したもののほか、DM-30(M値が52、炭素含有量が1.7重量%)、KS-20S(M値が56、炭素含有量が2.0重量%) (以上、いずれもトクヤマ社製)、R-976(M値が52) (Degussa社製) 等が挙げられる。

[0042] 上記無機微粒子(E)と無機微粒子(F)との配合比としては特に限定されないが、上記無機微粒子(E)100重量部に対する上記無機微粒子(F)の配合量の好ましい下限は30重量部、好ましい上限は600重量部である。上記無機微粒子(F)の配合量が30重量部未満であると、チクソ性が不十分となって塗布性が劣ることがあり、600重量部を超えると、低ブリード性が不十分になることがある。上記無機微粒子(F)の配合量のより好ましい下限は50重量部、より好ましい上限は500重量部である。

[0043] 上記無機微粒子(E)及び無機微粒子(F)の合計の含有量としては、本発明の第一の態様の電子部品用接着剤に含有される硬化性化合物の合計100重量部に対して、好ましい下限は2重量部、好ましい上限は20重量部である。上記無機微粒子(E)及び無機微粒子(F)の合計の含有量が2重量部未満であると、低ブリード性やチクソ性が不十分となることがあり、20重量部を超えると、粘度が高くなりすぎることがある。上記無機微粒子(E)及び無機微粒子(F)の合計の含有量のより好ましい下限は4重量部、より好ましい上限は10重量部である。

[0044] 本発明の電子部品用接着剤は、硬化性化合物を含有する。上記硬化性化合物は、上記液状成分を構成するものである。

上記硬化性化合物としては特に限定されず、例えば、付加重合、重縮合、重付加、付加縮合、又は、開環重合等の反応により硬化する化合物を用いることができる。具体的には、例えば、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ジアルキルフタレート樹脂、キシレン樹脂、アルキルベンゼン樹脂、エポキシアクリレート樹脂、珪素樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性化合物が挙げられる。なかでも、接合後に得られる半導体装置等の電子部品の信頼性及び接合強度に優れていることから、エポキシ樹脂が好ましい。

- [0045] 上記エポキシ樹脂としては特に限定されないが、繰り返し単位中に芳香環を有する10量体以下の分子構造を持ち、25°Cで結晶性固体であり、かつ、50~80°Cの温度においてE型粘度計で測定した場合の粘度が1Pa・s以下となるエポキシ化合物(A)を含有することが好ましい。
- [0046] 上記エポキシ化合物(A)は、繰り返し単位中に芳香環を有する10量体以下の分子構造を持つものである。
- このようなエポキシ化合物(A)は、極めて結晶性が高く25°Cで結晶性固体となるとともに、25°Cより高い温度領域において粘度が急激に低下するという性質を有する。これは、上記エポキシ化合物(A)は、25°Cでは上記の通り結晶性固体であるが、10量体以下と低分子量であるため、25°Cを超えて加熱することで、結晶構造が壊れて粘度が低下するからであると考えられる。具体的には、上記エポキシ化合物(A)は、25°Cで結晶性固体であり、50~80°Cの温度範囲においてE型粘度計で測定した場合の粘度の上限が1Pa・sとなる。上記エポキシ化合物(A)が10量体を超えると、50~80°Cの温度範囲における粘度が高くなり、例えば、本発明の電子部品用接着剤が後述するスペーサー粒子を含有する場合、該本発明の電子部品用接着剤を用いて電子部品の積層等を行うと、電子部品間隔をスペーサー粒子の粒子径と実質的に等しい距離にすることが困難となり、電子部品間隔にバラツキが生じてしまう。上記エポキシ化合物(A)は、3量体以下であることがより好ましい。なお、上記粘度が1Pa・sとなる温度領域を50~80°Cとしたのは、通常の電子部品積層体の製造工程において、電子部品を加熱加圧する際の温度条件を考慮したものである。また、上記エポキシ化合物(A)が結晶性固体となる温度を25°Cとしたのは、電子部品の接合を行うための接着剤の塗布は、通常室温で行われることを考慮したものである。
- [0047] このような分子構造、すなわち、繰り返し単位中に芳香環を有し、かつ、10量体以下であるエポキシ化合物(A)を含有する本発明の電子部品用接着剤は、電子部品間等の接合に用いると、接合した電子部品間隔の距離を高精度に保ち、かつ、信頼性の高い電子部品積層体を得ることができる。
- [0048] すなわち、上記エポキシ化合物(A)は、繰り返し単位中に芳香環を有することで25°Cにおいて結晶性固体となるため、該エポキシ化合物(A)を含有する本発明の電子

部品用接着剤は25°Cでの粘度が高いものとなり、接合する電子部品上に塗布したときに塗布形状が流延してしまうことがない。また、上記エポキシ化合物(A)は、加熱されることで急激に低粘度となるため、例えば、本発明の電子部品用接着剤が後述するスペーサー粒子を含有する場合、電子部品同士の積層を行った際に、スペーサー粒子と電子部品との間に接着剤を残留させることなく1の電子部品と他の電子部品との積層ができ、電子部品間の間隔をスペーサー粒子の粒子径と実質的に等しい距離にすることができる。また、電子部品の積層が完了した後温度を25°Cに戻すと、上記エポキシ化合物(A)は粘度が急激に上昇し、電子部品同士を積層した後の本発明の電子部品用接着剤が流延してしまうこともない。

[0049] ここで、従来のスペーサー粒子を含有する電子部品用接着剤は、接合する電子部品とスペーサー粒子との間の接着剤を十分に排除して電子部品間の水平性を保持するために希釈剤を添加することで低粘度化が図られていた。しかしながら、このような接着剤に添加する希釈剤には、通常、揮発性成分が多く含まれていたため、従来の希釈剤のみを添加することで低粘度としていた接着剤は、硬化時の加熱によりボイドが発生するという問題があった。これに対して、本発明の電子部品用接着剤が上記エポキシ化合物(A)を含有すると、該エポキシ化合物(A)を含有させることで加熱時の低粘度を実現できるため、従来の希釈剤のみを添加することで低粘度としていた接着剤のようにボイドが発生することもない。また、上記エポキシ化合物(A)は、耐熱性が優れたものとなるため、該エポキシ化合物(A)を含有する本発明の電子部品用接着剤の耐熱性も優れたものとなる。

[0050] 上記エポキシ化合物(A)は、1分子中に2以上のエポキシ基を有することが好ましい。このような分子構造のエポキシ化合物(A)を含有することで、本発明の電子部品用接着剤の接着性がより優れたものとなる。

このようなエポキシ化合物(A)としては、上述した分子構造を有するものであれば特に限定されず、例えば、フェノール型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物等が挙げられる。このようなエポキシ化合物(A)の市販品としては、例えば、EX-201(長瀬産業社製)、YSLV-80XY(東都化成社製)等が挙げられる。

- [0051] 上記エポキシ化合物(A)の含有量としては特に限定されないが、本発明の電子部品用接着剤に含有される硬化性化合物の合計100重量部に対して、好ましい下限が5重量部、好ましい上限が50重量部である。上記エポキシ化合物(A)の含有量が5重量部未満であると、上記エポキシ化合物(A)を添加した効果を殆ど得ることができず、50重量部を超えると、本発明の電子部品用接着剤に後述する粘度特性が得られないことがある。上記エポキシ化合物(A)の含有量のより好ましい下限は10重量部、より好ましい上限は30重量部である。
- [0052] 本発明の電子部品用接着剤は、上記硬化性化合物として、柔軟な骨格を有するエポキシ化合物(B)を含有することが好ましい。柔軟な骨格を有するエポキシ化合物(B)を含有することで、本発明の電子部品用接着剤は、その硬化物が常温領域での低弾性率を達成しつつ、電子部品と基板との接着性に優れたものとなる。なお、本明細書において、「柔軟な骨格」とは、その骨格のみからなる樹脂のガラス転移温度が25℃以下となるような骨格を意味する。
- [0053] 上記柔軟な骨格を有するエポキシ化合物(B)において、柔軟な骨格部分の分子量としては特に限定されないが、数平均分子量の好ましい下限が50、好ましい上限が1000である。柔軟な骨格部分の分子量が50未満であると、本発明の電子部品用接着剤の硬化物の常温における柔軟性が不十分となる場合があり、1000を超えると、本発明の電子部品用接着剤の接着性が不十分となることがある。柔軟な骨格部分の分子量のより好ましい下限は100、より好ましい上限は500である。
- [0054] 上記エポキシ化合物(B)は、分子の両端にエポキシ基を有し、かつ、一方のエポキシ基と他方のエポキシ基との間に上記分子量の柔軟な骨格を有することが好ましい。このようなエポキシ化合物(B)としては特に限定されず、例えば、1, 2-ポリブタジエン変性ビスフェノールAグリシジルエーテル、1, 4-ポリブタジエン変性ビスフェノールAグリシジルエーテル、ポリプロピレンオキサイド変性ビスフェノールAグリシジルエーテル、ポリエチレンオキサイド変性ビスフェノールAグリシジルエーテル、アクリルゴム変性ビスフェノールAグリシジルエーテル、ウレタン樹脂変性ビスフェノールAグリシジルエーテル、ポリエステル樹脂変性ビスフェノールAグリシジルエーテル、1, 2-ポリブタジエン変性グリシジルエーテル、1, 4-ポリブタジエン変性グリシジルエーテル

、ポリプロピレンオキサイド変性グリシジルエーテル、ポリエチレンオキサイド変性グリシジルエーテル、アクリルゴム変性グリシジルエーテル、ウレタン樹脂変性グリシジルエーテル、ポリエステル樹脂変性グリシジルエーテル、及び、これらの水添化物等が挙げられる。これらのエポキシ化合物(B)は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。なかでも、上記柔軟な骨格がブタジエンゴム、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド、アクリルゴム、及び、これらの水添加物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物に由来するエポキシ化合物(B)が好適に用いられる。

- [0055] また、例えば、1, 2-ポリブタジエン変性ビスフェノールAグリシジルエーテル、1, 4-ポリブタジエン変性ビスフェノールAグリシジルエーテル、ポリプロピレンオキサイド変性ビスフェノールAグリシジルエーテル、ポリエチレンオキサイド変性ビスフェノールAグリシジルエーテル、アクリルゴム変性ビスフェノールAグリシジルエーテル、ウレタン樹脂変性ビスフェノールAグリシジルエーテル、ポリエステル樹脂変性ビスフェノールAグリシジルエーテル等の芳香族骨格を持つエポキシ化合物(B)は、反応速度が速くなるという点から好適に用いられる。
- [0056] 上記エポキシ化合物(B)のうち、芳香環とグリシジル基とが直接つながっているものは、反応速度が更に速くなるという点からより好ましい。このようなエポキシ化合物(B)の市販品としては、例えば、EPB-13(日本曹達社製)、EXA-4850(大日本インキ社製)等が挙げられる。
- [0057] 上記エポキシ化合物(B)の含有量としては特に限定されないが、本発明の電子部品用接着剤に含有される硬化性化合物の合計100重量部に対して、好ましい下限が5重量部、好ましい上限が30重量部である。上記エポキシ化合物(B)の含有量が5重量部未満であると、エポキシ化合物(B)を添加した効果を殆ど得ることができず、30重量部を超えると、本発明の電子部品用接着剤に後述する粘度特性が得られないことがある。上記エポキシ化合物(B)の含有量のより好ましい下限は10重量部、より好ましい上限は20重量部である。
- [0058] 本発明の電子部品用接着剤は、上記硬化性化合物として、その他のエポキシ化合物(C)を含有してもよい。このようなエポキシ化合物(C)を含有することで、本発明の電子部品用接着剤の粘度を調節することができ、また、ガラス転移温度を調節するこ

とができる。

- [0059] 上記エポキシ化合物(C)としては特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物等が挙げられる。
- [0060] 上記エポキシ化合物(C)の含有量としては特に限定されないが、本発明の電子部品用接着剤に含有される硬化性化合物の合計100重量部に対して、好ましい下限が10重量部、好ましい上限が60重量部である。上記エポキシ化合物(C)の含有量が10重量部未満であると、エポキシ化合物(C)を添加した効果を殆ど得ることができず、60重量部を超えると、本発明の電子部品用接着剤に後述する粘度特性が得られないことがある。上記エポキシ化合物(C)の含有量のより好ましい下限は20重量部、より好ましい上限は30重量部である。
- [0061] 本発明の電子部品用接着剤は、硬化剤を含有する。上記硬化剤は、上述した液状成分を構成するものである。
- 上記硬化剤としては特に限定されず、例えば、アミン系硬化剤、酸無水物硬化剤、フェノール系硬化剤等が挙げられる。なかでも、酸無水物が好適に用いられる。
- [0062] 上記酸無水物としては特に限定されないが、常温で液体の2官能酸無水物硬化剤が好適に用いられる。
- 上記常温で液体の2官能酸無水物硬化剤としては特に限定されず、例えば、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸等の2官能酸無水物等が挙げられる。
- [0063] 本発明の電子部品用接着剤では、上記硬化剤として、常温で固体の3官能以上の酸無水物硬化剤粒子を含有していてもよい。このような常温で固体の3官能以上の酸無水物硬化剤粒子を含有することにより、本発明の電子部品用接着剤は、低弾性率の海成分と高弾性率の島成分とからなる海島構造を有することとなり、本発明の電子部品用接着剤は、高温領域で適度な柔軟性を有するとともに、半導体チップ等の電子部品と基板との接着性に優れ、基板に接着した電子部品に大きなソリが発生することを防止できるため、好ましい。
- [0064] 上記常温で固体の3官能以上の酸無水物硬化剤としては特に限定されず、3官能の

酸無水物硬化剤としては、例えば、酸無水物無水トリメリット酸等が挙げられ、4官能以上の酸無水物硬化剤としては、例えば、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物等が挙げられる。

- [0065] 上記3官能以上の酸無水物硬化剤粒子は、融点の好ましい下限が80°Cである。融点が80°C未満であると、上記硬化性化合物との相溶性が悪くなるように選択して混合しなければ、比較的低温で液状となって本発明の電子部品用接着剤中に広がってしまうことがある。なお、3官能以上の酸無水物硬化剤粒子を、上記硬化性化合物との相溶性が悪くなるように選択した場合、融点が80°C未満のものについても使用可能である。
- [0066] 上記3官能以上の酸無水物硬化剤粒子の平均粒子径としては、好ましい下限が0.1  $\mu\text{m}$ 、好ましい上限が10  $\mu\text{m}$ である。上記3官能以上の酸無水物硬化剤粒子の平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ 未満であると、硬化させた際に海島構造を形成できたとしても島成分が小さくなりすぎてしまい、高温領域での高弾性率が達成できない場合がある。上記3官能以上の酸無水物硬化剤粒子の平均粒子径が10  $\mu\text{m}$ を超えると、硬化させた際に島成分が大きくなりすぎてしまい、常温領域での柔軟性が不足し、半導体チップ等の電子部品のソリが改善できない場合がある。
- [0067] 本発明の電子部品用接着剤において、上記硬化剤の含有量としては特に限定されないが、本発明の電子部品用接着剤に含有される硬化性化合物の合計100重量部に対して、好ましい下限が30重量部、好ましい上限が70重量部である。上記硬化剤の含有量が30重量部未満であると、本発明の電子部品用接着剤が十分に硬化しない場合があり、70重量部を超えると、本発明の電子部品用接着剤の接続信頼性が低下する場合がある。上記硬化剤の含有量のより好ましい下限は40重量部、より好ましい上限は60重量部である。
- [0068] 上記硬化剤が、上述した常温で液体の2官能酸無水物硬化剤と常温で固体の3官能以上の酸無水物硬化剤とを含有する場合、これらの配合比としては特に限定されないが、3官能以上の酸無水物硬化剤粒子の配合量(重量)を、常温で液体の2官能酸無水物硬化剤の配合量(重量)で除した値の好ましい下限が0.1、好ましい上

限が10である。上記3官能以上の酸無水物硬化剤粒子の配合量(重量)を常温で液体の2官能酸無水物硬化剤の配合量(重量)で除した値が0.1未満であると、本発明の電子部品用接着剤の硬化物に上述した島成分が形成されない場合があり、10を超えると、上記硬化物全体の強度が充分でない場合がある。上記3官能以上の酸無水物硬化剤粒子の配合量(重量)を常温で液体の2官能酸無水物硬化剤の配合量(重量)で除した値のより好ましい下限は0.2、より好ましい上限は5である。

[0069] 本発明の電子部品用接着剤は、硬化速度や硬化物の物性等を調整するために、更に、硬化促進剤を含有することが好ましい。

上記硬化促進剤としては特に限定されず、例えば、イミダゾール系硬化促進剤、3級アミン系硬化促進剤等が挙げられる。なかでも、硬化速度や硬化物の物性等の調整をするための反応系の制御をしやすいことから、イミダゾール系硬化促進剤が好適に用いられる。これらの硬化促進剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0070] 上記イミダゾール系硬化促進剤としては特に限定されず、例えば、イミダゾールの1位をシアノエチル基で保護した1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールや、イソシアヌル酸で塩基性を保護したもの(商品名「2MA-OK」、四国化成工業社製)等が挙げられる。これらのイミダゾール系硬化促進剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0071] 上記硬化促進剤の配合量としては特に限定されないが、本発明の電子部品用接着剤に含有される硬化性化合物の合計100重量部に対して、好ましい下限が1重量部、好ましい上限が20重量部である。上記硬化促進剤の配合量が1重量部未満であると、本発明の電子部品用接着剤が十分に硬化しない場合があり、20重量部を超えると、本発明の電子部品用接着剤の接着信頼性が低下する場合がある。

[0072] 本発明の電子部品用接着剤は、更に、CV値が10%以下のスペーサー粒子を含有することが好ましい。

このようなスペーサー粒子を含有することにより、例えば、本発明の電子部品用接着剤を用いて2以上の電子部品の接着を行うと、接着する電子部品の間隔を上記スペーサー粒子の粒子径で正確に制御することができる。

[0073] 上記スペーサー粒子は、CV値の上限が10%である。上記スペーサー粒子のCV値が10%を超えると、粒子径のばらつきが大きいことから、電子部品間の間隔を一定に保つことが困難となり、スペーサー粒子としての機能を十分に果たせなくなる。上記スペーサー粒子のCV値の好ましい上限は6%、より好ましい上限は4%である。

なお、本明細書においてCV値とは、下記式(1)により求められる数値のことである。

$$\text{粒子径のCV値(\%)} = (\sigma^2 / D_n^2) \times 100 \quad (1)$$

式(1)中、 $\sigma^2$ は、粒子径の標準偏差を表し、 $D_n^2$ は、数平均粒子径を表す。

[0074] 上記スペーサー粒子の平均粒子径としては特に限定されず、所望の電子部品間距離が達成可能となるような粒子径を選択することができるが、好ましい下限が5  $\mu$  m、好ましい上限が200  $\mu$  mである。上記スペーサー粒子の平均粒子径が5  $\mu$  m未満であると、スペーサー粒子の粒子径程度にまで電子部品間距離を縮めることが困難となる場合があり、200  $\mu$  mを超えると、電子部品同士の間隔が必要以上に大きくなることがある。上記スペーサー粒子の平均粒子径のより好ましい下限は9  $\mu$  m、より好ましい上限は50  $\mu$  mである。

[0075] 上記スペーサー粒子の平均粒子径は、スペーサー粒子以外に添加する固体成分の平均粒子径の1.1倍以上であることが好ましい。上記スペーサー粒子の平均粒子径が1.1倍未満であると、電子部品間距離を確実にスペーサー粒子の粒子径程度にまで縮めることが困難となることがある。上記スペーサー粒子の平均粒子径のより好ましくは1.2倍以上である。

[0076] 上記スペーサー粒子は、粒子径分布の標準偏差がスペーサー粒子の平均粒子径の10%以下であることが好ましい。上記スペーサー粒子の粒子径分布の標準偏差が10%以下とすることで、電子部品を積層する場合に、より安定して水平に積層させることができる。

[0077] 上記スペーサー粒子は、下記式(2)で表されるK値の好ましい下限が980N/mm<sup>2</sup>、好ましい上限が4900N/mm<sup>2</sup>である。

$$K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2} \quad (2)$$

式(2)中、F、Sはそれぞれ樹脂微粒子の10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)を表し、Rは該スペーサーの半径(mm)を表す。

[0078] 上記K値は以下の測定方法により測定することができる。

まず、平滑表面を有する鋼板の上に粒子を散布した後、その中から1個の粒子を選び、微小圧縮試験機を用いてダイヤモンド製の直径 $50\mu\text{m}$ の円柱の平滑な端面で微粒子を圧縮する。この際、圧縮荷重を電磁力として電氣的に検出し、圧縮変位を作動トランスによる変位として電氣的に検出する。そして、得られた圧縮変位－荷重の関係から10%圧縮変形における荷重値、圧縮変位をそれぞれ求め、得られた結果からK値を算出する。

[0079] 上記スペーサー粒子は $20^{\circ}\text{C}$ 、10%の圧縮変形状態から解放した時の圧縮回復率の好ましい下限が20%である。このような圧縮回復率を有するスペーサー粒子を用いた場合、積層された電子部品間に平均粒子径よりも大きな粒子が存在しても、圧縮変形により形状を回復してギャップ調整材として働かせることができる。従って、より安定した一定間隔で電子部品を水平に積層することができる。

[0080] 上記圧縮回復率は、以下の測定方法により測定することができる。

上記K値の測定の場合と同様の手法によって圧縮変位を作動トランスによる変位として電氣的に検出し、反転荷重値まで圧縮したのち荷重を減らしていき、その際の荷重と圧縮変位との関係を測定する。得られた測定結果から圧縮回復率を算出する。ただし、除荷重における終点は荷重値ゼロではなく、 $0.1\text{g}$ 以上の原点荷重値とする。

[0081] 上記スペーサー粒子の材質としては特に限定されないが、樹脂粒子であることが好ましい。上記樹脂粒子を構成する樹脂としては特に限定はされないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール等が挙げられる。なかでも、スペーサー粒子の硬さと回復率を調整しやすく耐熱性についても向上させることが可能であることから、架橋樹脂を用いることが好ましい。なお、本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

[0082] 上記架橋樹脂としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メ

ラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体、トリアリルイソシアヌレート重合体、ベンゾグアナミン重合体等の網目構造を有する樹脂が挙げられる。なかでも、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン系共重合体、ジビニルベンゼン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体等が好ましい。これらを用いた場合、チップをボンディングした後、硬化プロセス、半田リフロープロセス等の熱処理プロセスへの耐性が優れる。

[0083] 上記スペーサー粒子は、必要に応じて表面処理がなされていることが好ましい。

上記スペーサー粒子に表面処理を施すことにより、本発明の電気部品用接着剤において後述する粘度特性を実現することが可能となる。

上記表面処理の方法としては特に限定されないが、例えば、本発明の電子部品用接着剤が全体として疎水性を示す場合には、表面に親水基を付与することが好ましい。このような手段としては特に限定されないが、例えば、スペーサー粒子として上記樹脂粒子を用いる場合には、樹脂粒子の表面を、親水基を有するカップリング剤で処理する方法等が挙げられる。

[0084] 上記スペーサー粒子の形状としては、球状が好ましい。また、上記スペーサー粒子のアスペクト比の好ましい上限は1.1である。アスペクト比を1.1以下とすることで、電子部品を積層する場合に、電子部品同士の間隔を安定して一定に保つことができる。なお、本明細書においてアスペクト比とは、粒子の長径と短径に関して、短径の長さに対する長径の長さの比(長径の長さを短径の長さで割った値)を意味する。このアスペクト比の値が1に近いほどスペーサー粒子の形状は真球に近くなる。

[0085] 上記スペーサー粒子の配合量としては特に限定されないが、好ましい下限は0.01重量%、好ましい上限は10重量%である。上記スペーサー粒子の配合量が0.01重量%未満であると、接着する電子部品間隔を正確に制御できないことがあり、10重量%を超えると、本発明の電子部品用接着剤の接着信頼性が低下することがある。

[0086] また、上記スペーサー粒子以外に、上記スペーサー粒子の平均粒子径以上の径を有する固形成分を含有する場合は、このような固形成分の配合量の好ましい上限は

、1重量%である。また、その固形成分の融点は硬化温度以下であることが好ましい。

更に、固形成分の最大粒子径は、スペーサー粒子の平均粒子径の1.1～1.5倍であることが好ましく、1.1～1.2倍であることがより好ましい。

[0087] また、本発明の電子部品用接着剤は、本発明の効果を阻害しない範囲内で希釈剤を含有していてもよい。上記希釈剤としては、本発明の電子部品用接着剤の加熱硬化時に硬化物に取り込まれるような反応性希釈剤であることが好ましい。なかでも、上記硬化物の接着信頼性を悪化させないために1分子中に2以上の官能基を持つものが好ましい。

このような反応性希釈剤としては、例えば、脂肪族型エポキシ、エチレンオキサイド変性エポキシ、プロピレンオキサイド変性エポキシ、シクロヘキサン型エポキシ、ジシクロペンタジエン型エポキシ、フェノール型エポキシ等が挙げられる。

[0088] 本発明の電子部品用接着剤が上記希釈剤を含有する場合、その含有量としては特に限定されないが、本発明の電子部品用接着剤に含有される硬化性化合物の合計100重量部に対して、好ましい下限は1重量部、好ましい上限は50重量部である。上記希釈剤の含有量が1重量部未満であると、上記希釈剤を添加する効果を殆ど得ることかできないことがあり、50重量部を超えると、本発明の電子部品用接着剤の接着信頼性が劣ったり、後述する粘度特性が得られなかったりすることがある。上記希釈剤の含有量のより好ましい下限は5重量部、より好ましい上限は20重量部である。

[0089] 本発明の電子部品用接着剤は、必要に応じて、溶媒を含有してもよい。

上記溶媒としては特に限定されず、例えば、芳香族炭化水素類、塩化芳香族炭化水素類、塩化脂肪族炭化水素類、アルコール類、エステル類、エーテル類、ケトン類、グリコールエーテル(セロソルブ)類、脂環式炭化水素類、脂肪族炭化水素類等が挙げられる。

[0090] 本発明の電子部品用接着剤は、E型粘度計を用いて25℃にて粘度を測定したときに、0.5rpmにおける粘度の好ましい下限が20Pa・s、好ましい上限が1000Pa・sである。本発明の電子部品用接着剤の粘度が20Pa・s未満であると、本発明の電子部品用接着剤の形状保持性に欠け、1000Pa・sを超えると、本発明の電子部品用接

着剤の吐出安定性に欠けることがある。

[0091] また、本発明の電子部品用接着剤は、E型粘度計を用いて25°C、5rpmの条件で測定した粘度を $T_1$ 、E型粘度計を用いて25°C、0.5rpmの条件で測定した粘度を $T_2$ としたときに、 $T_2/T_1$ の下限が2、上限が8であることが好ましい。上記 $T_2/T_1$ が上記範囲内にあることで、本発明の電子部品用接着剤は、塗布に好適なチクソ性を有することとなる。

[0092] 本発明の電子部品用接着剤は、例えば、上述した硬化性化合物、硬化剤、及び、無機微粒子、並びに、必要に応じて硬化促進剤、希釈剤、その他の添加剤等を所定量配合して混合した後、更にスパーサー粒子を配合する場合、該スパーサー粒子を配合する方法により製造することができる。

上記混合の方法としては特に限定されないが、例えば、ホモディスパー、万能ミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー等を使用する方法を用いることができる。

[0093] 本発明の電子部品用接着剤を用いて2以上の電子部品を多層に積層して、封止剤等で封止することにより電子部品装置を作製することができる。

また、本発明の電子部品用接着剤は、2以上の電子部品を積層する場合だけでなく、基板上に電子部品を積載することや、センサー等の部品を接合することを目的とする接着剤としても好適に用いることができる。

[0094] 本発明の電子部品用接着剤は、シリコンウェハのミラー面上に0.2mg塗布して直径500 $\mu$ mの円形の接着剤層を形成し、該接着剤層を170°C、10分の条件で硬化させて硬化物としたときに、該硬化物から染み出す液状成分の滲出距離が50 $\mu$ m未満であることが好ましい。上記液状成分の滲出距離が50 $\mu$ m以上であると、本発明の電子部品用接着剤を用いて電子部品を接合したときにブリード現象を十分に防止できず、信頼性の高い電子部品を得ることができなくなり、近年の電子部品の小型化、高集積化に十分に应付することができない。上記滲出距離の好ましい上限は30 $\mu$ m、より好ましい上限は10 $\mu$ mである。

上記滲出距離とは、光学顕微鏡にて接着剤硬化物を観察したとき、接着剤硬化物の周りに存在する色の異なる部分の中心方向への長さを意味する。

本発明の電子部品用接着剤の硬化物からの液状成分の滲出距離が上述の条件を

満たす性質を「低ブリード性」ともいう。

[0095] スペーサー粒子を含有する本発明の電子部品用接着剤を用いて2以上の電子部品を多層に積層する場合、電子部品間の距離は、スペーサー粒子の直径の1～1.5倍であることが好ましい。電子部品間の距離が1倍未満であると、スペーサー粒子と電子部品との間の本発明の電子部品用接着剤を排除できず、スペーサー粒子により電子部品間の距離が制御できなくなり、高さばらつきが生じることがある。電子部品間の距離が1.5倍より大きいと、電子部品間距離がスペーサー粒子の粒子径により制御できず、結果、高さばつきが大きくなることがある。なかでも、上記電子部品間距離は、スペーサー粒子の直径の1倍であることが好ましい。電子部品間の距離が1倍であると、スペーサー粒子と電子部品との間の本発明の電子部品用接着剤を好適に排除でき、スペーサー粒子により好適に電子部品間の距離が制御でき、高さばらつきが抑えられる。

[0096] このような本発明の電子部品用接着剤の接合する電気部品としては特に限定されず、例えば、半導体チップ、センサー、コイル鉄心等が挙げられる。なかでも、半導体チップの積層、トランス部品用のコイル鉄心ギャップ形成用に好適に用いられる。上記トランス部品のコイル鉄心としては特に限定されないが、例えば、EI型やEE型が好適に用いられる。

#### 発明の効果

[0097] 本発明によれば、塗布性に優れ、かつ、接合した電子部品に対する耐汚染性に優れ信頼性の高い電子部品を得ることができる電子部品用接着剤を提供することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0098] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0099] (実施例1～6、比較例1～9)

表1及び表2に従って、各材料をホモディスパーを用いて攪拌混合して、実施例1～6、比較例1～9に係る電子部品用接着剤を調製した。

なお、各実施例及び比較例における液状成分のSP値は、各液状成分のSP値の加

重平均により求めた。また原料のSP値は  $\delta^2 = \Sigma$

$E / \Sigma V$  の式により求めた。ここで、 $\delta$  はSP値、Eは蒸発エネルギー、Vはモル体積を意味している。

[0100] (評価)

実施例1～6、比較例1～9に係る電子部品用接着剤について、以下の方法により評価を行った。

結果を表1及び表2に示した。

[0101] (1)ブリード量の評価

実施例及び比較例で調製した電子部品用接着剤を、シリコンウェハーに塗布して直径500  $\mu$  mの円形の接着剤層を形成した。その後、170°Cのオーブンに10分間入れて、接着剤層を硬化させて硬化物を得た。

得られた硬化物について、液状成分のブリード部分の距離を光学顕微鏡を用いて測定した。片側のブリード部分の距離が50  $\mu$  m以下のものを○と、50  $\mu$  mを超えるものを×と評価した。

[0102] (2)塗布性の評価

実施例及び比較例で調製した電子部品用接着剤を、武蔵エンジニアリング社製エアディスペンサーにてシリコンチップ上にドット状に100点の塗布を行った。ドット径の平均が400～600  $\mu$  mになるように塗布したとき、ドット径の最大値と最小値の差が100  $\mu$  m未満のものを○と、100以上のものを×と評価した。

[0103] (3)総合評価

上記(1)、(2)の評価において、両方の評価結果が○のものを総合評価○とし、×が一つでもあるものを×とした。

[0104] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
組成 (重量部)	ジシクロペンタジエン型エポキシEP-4088S	3	3	5	5	-	-
	ジシクロペンタジエン型エポキシHP-7200HH	-	-	5	5	-	-
	レゾルシノール型エポキシ化合物EX-201	-	-	-	-	3	3
	NBR変性ビスマ型エポキシ化合物EPR-4030	-	-	-	-	7	7
	アジエン変性エポキシR-45EPT	7	7	-	-	-	-
	2官能酸無水物硬化物YH-306	-	-	5	5	5	5
	イタゾール硬化促進剤2MA-OK	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	液状成分のSP値	8	8	9	9	10	10
	表面フェニル基処理ナシカ(M値30)	-	0.2	-	0.3	-	0.3
	ヒュームドシカ(MT-10、M値47)	0.2	-	0.3	-	0.3	-
無機微粒子	ヒュームドシカ(PM-20L、M値65)	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
	シリド量	○	○	○	○	○	○
	塗布性	○	○	○	○	○	○
評価	総合判定	○	○	○	○	○	○

[0105] [表2]



[0106] (実施例7～8、比較例10～12)

表3に従って、各材料をホモディスパーを用いて攪拌混合して、実施例7～8、比較例10～12に係る電子部品用接着剤を調製し、同様の評価を行った。

なお、各実施例及び比較例における液状成分のSP値は、各液状成分のSP値の加重平均により求めた。また原料のSP値は  $\delta^2 = \Sigma E / \Sigma V$  の式により求めた。ここで、 $\delta$  はSP値、Eは蒸発エネルギー、Vはモル体積を意味している。

[0107] [表3]

組成 (重量部)		実施例7	実施例8	比較例10	比較例11	比較例12
硬化性化合物	ビスフェノールA型エポキシYL-980	5	5	5	5	5
	レゾルシノール型エポキシ化合物EX-201	5	5	5	5	5
	2官能酸無水物硬化物YH-306	5	5	5	5	5
硬化促進剤	イタゾール硬化促進剤2MA-OK	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	液状成分のSP値	11	11	11	11	11
無機微粒子	ヒュームトシカ(QS-40、M値0)	-	-	-	0.3	-
	表面エポキシ基処理ナシカ(UFP-80、M値20)	0.3	-	-	-	0.3
	表面フェニル基処理ナシカ(M値30)	-	0.3	-	-	-
	ヒュームトシカ(MT-10、M値47)	-	-	0.3	-	0.3
	ヒュームトシカ(PM-20L、M値65)	0.3	0.3	0.3	0.3	-
評価	ブリード量	○	○	x	x	○
	塗布性	○	○	○	○	x
	総合判定	○	○	x	x	x

[0108] (実施例9~14、比較例13~18)

表4及び表5に従って、各材料をホモディスペーを用いて攪拌混合して、実施例9~14、比較例13~18に係る電子部品用接着剤を調製し、同様の評価を行った。

なお、各実施例及び比較例における液状成分のSP値は、各液状成分のSP値の加

重平均により求めた。また原料のSP値は  $\delta^2 = \Sigma E / \Sigma V$  の式により求めた。ここで、 $\delta$  はSP値、Eは蒸発エネルギー、Vはモル体積を意味している。

[0109] [表4]

組成 (重量部)		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
硬化性化合物	ホリエーテル変性エポキシEX-861	-	-	-	-	10	10
	ホリテトラメチレングリコール変性エポキシ(エポキシセーPT)	-	-	2	2	-	-
	レゾルノール型エポキシ化合物EX-201	7	7	-	-	-	-
	柔軟性エポキシEXA-4850-150	-	-	8	8	-	-
	柔軟性エポキシEXA-4850-1000	3	3	-	-	-	-
硬化剤	2官能酸無水物硬化物YH-306	5	5	-	-	-	-
	硬化促進剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
無機微粒子	イタゾール硬化促進剤2MA-OK	12	12	13	13	14	14
	液状成分のSP値	0.3	-	0.2	-	0.2	-
	ヒュートシカ(QS-40、M値0)	-	0.3	-	0.2	-	0.2
	表面フェニル基処理ナシカ(M値30)	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
評価	ヒュートシカ(HM-20L、M値64)	0	0	0	0	0	0
	ブリード量	0	0	0	0	0	0
	塗布性	0	0	0	0	0	0
	総合判定	0	0	0	0	0	0

[0110] [表5]

		比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
組成 (重量部)	ホリエーテル変性エポキシEX-861	-	-	-	-	10	10
	ホリテトラメチレンシリコン変性エポキシ(エポキシセ-PT)	-	-	2	2	-	-
	レゾルノール型エポキシ化合物EX-201	7	7	-	-	-	-
	柔軟性エポキシEXA-4850-150	-	-	8	8	-	-
	柔軟性エポキシEXA-4850-1000	3	3	-	-	-	-
	2官能酸無水物硬化物YH-306	5	5	-	-	-	-
	硬化剤						
	硬化促進剤						
	ミタゾール硬化促進剤2MA-OK	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	液状成分のSP値	12	12	13	13	14	14
無機微粒子	表面フェニル基処理ナジカ(M値30)	-	0.3	-	0.2	-	0.2
	ヒュームナジカ(MT-10、M値47)	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
	ヒュームナジカ(HM-20L、M値64)	0.3	-	0.2	-	0.2	-
	ブリード量	x	○	x	○	x	○
評価	塗布性	○	x	○	x	○	x
	総合判定	x	x	x	x	x	x

[0111] (実施例15)

実施例7で作製した電子部品用接着剤100重量部に対し、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 、CV値4%のスペーサ粒子(マイクロパールSP-210)を、0.1重量部配合し、ホモディスペーを用いて攪拌混合して、電子部品用接着剤を作製した。

得られた電子部品用接着剤を10mLシリンジ(岩下エンジニアリング社製)に充填し、シリンジ先端に精密ノズル(岩下エンジニアリング社製、ノズル先端径 $0.3\text{mm}$ )を取り付け、ディスペンサ装置(SHOT MASTER300、武蔵エンジニアリング社製)を用いて、吐出圧 $0.4\text{MPa}$ 、半導体チップとニードルとのギャップ $200\mu\text{m}$ 、塗布量 $5\text{mg}$ にてガラス基板上に塗布した。塗布量は、(接合部分の外周部への塗布量/中央部への塗布量) $=4$ とした。

[0112] 塗布を行った後、ペリフェラル状に $110\mu\text{m}$ のパッド開口部を172個有する半導体チップ(チップ1)(厚さ $80\mu\text{m}$ 、 $8\text{mm}\times 12\text{mm}$ 角、メッシュ状パターン、アルミ配線:厚み $0.7\mu\text{m}$ 、 $L/S=15/15$ 、表面の窒化シリコン膜の厚み: $1.0\mu\text{m}$ )をフリップチップボンダー(DB-100、澁谷工業社製)を用いて $0.15\text{MPa}$ の圧力で5秒間押圧することにより積層した。次いで、チップ1に電子部品用接着剤を上述のディスペンサ装置を用いて塗布した。上述のボンディング装置を用いてチップ1と同様の半導体チップ(チップ2)を、チップ1の長辺とチップ2の長辺が交差するように載せ、温度 $25^\circ\text{C}$ で $0.15\text{MPa}$ で5秒間押圧することにより積層した。その後、熱風乾燥炉内にて $80^\circ\text{C}$ で60分間放置後、 $150^\circ\text{C}$ で60分間加熱を行い、電子部品用接着剤を硬化させ、半導体チップ積層体を作製した。

[0113] 上記方法により半導体チップ積層体を10個作製し、各々の半導体チップ積層体の積層状態をレーザー変位計(KS-1100、KEYENCE社製)にて観測した。チップ1とチップ2の上面との段差を測定し、測定値からチップ厚みを引くことで、チップ1とチップ2との間のチップ間距離を求めた。チップ間距離のバラツキを、 $3\sigma$ ( $\sigma$ ;標準偏差)として算出した。その結果、 $3\sigma$ は1.2であった。

[0114] 一方、実施例7で作製した電子部品用接着剤(スペーサー粒子を添加していないもの)を用いて、同様の方法により半導体チップ積層体を作製してチップ間距離のバラツキを評価したところ、 $3\sigma$ は7.8であった。

[0115] 表1~5において用いた各材料について下記に示した。

(硬化性化合物)

(1) エポキシ(A)

レゾルシノール型エポキシ化合物(EX-201、SP値12、長瀬ケムテックス社製)

(2) エポキシ(B)

NBR変性ビスA型エポキシ化合物(EPR-4030、SP値9、アデカ社製)

柔軟性エポキシ(EXA-4850-1000、SP値13、大日本インキ化学工業社製)

柔軟性エポキシ(EXA-4850-150、SP値13、大日本インキ化学工業社製)

ブタジエン変性エポキシ(R-45EPT、SP値8、長瀬ケムテックス社製)

ポリエーテル変性エポキシ(EX-861、SP値14、長瀬ケムテックス社製)

ポリテトラメチレングリコール変性エポキシ(エポゴーマーPT、SP値13、四日市合成社製)

(3) その他のエポキシ

ジシクロペンタジエン型エポキシ(EP-4088S、SP値9、アデカ社製)

ジシクロペンタジエン型エポキシ(HP-7200HH、SP値9、大日本インキ化学工業社製)

ビスフェノールA型エポキシ(YL-980、SP値11、ジャパンエポキシレジン社製)

[0116] (硬化剤)

2官能酸無水物硬化物(YH-306、ジャパンエポキシレジン社製、常温で液体)

[0117] (硬化促進剤)

イミダゾール硬化促進剤(2MA-OK、四国化成工業社製)

[0118] (無機微粒子)

ヒュームドシリカ(QS-40、トクヤマ社製、平均一次粒子径7nm、M値0、炭素含有量0重量%)

ヒュームドシリカ(MT-10、トクヤマ社製、平均一次粒子径15nm、M値47、炭素含有量0.9重量%)

ヒュームドシリカ(HM-20L、トクヤマ社製、平均一次粒子径12nm、M値64、炭素含有量2.4重量%)

ヒュームドシリカ(PM-20L、トクヤマ社製、平均一次粒子径12nm、M値65、炭素

含有量5.5重量%)

表面エポキシ基処理ナノシリカ(UFP-80、電気化学社製、平均一次粒子径34nm、M値20)

表面フェニル基処理ナノシリカ(アドマテックス社製、平均一次粒子径40nm、M値30)

産業上の利用可能性

[0119] 本発明によれば、塗布性に優れ、かつ、接合した電子部品に対する耐汚染性に優れ信頼性の高い電子部品を得ることができる電子部品用接着剤を提供することができる。

## 請求の範囲

- [1] 硬化性化合物、硬化剤及び無機微粒子を含有する液状の電子部品用接着剤であつて、含有する液状成分の溶解度パラメータ(SP値)が8以上11未満であり、前記無機微粒子は、少なくとも、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度(M値)が30以上50以下である無機微粒子(A)と、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度(M値)が60以上である無機微粒子(B)との混合物であることを特徴とする電子部品用接着剤。
- [2] 硬化性化合物、硬化剤及び無機微粒子を含有する液状の電子部品用接着剤であつて、含有する液状成分の溶解度パラメータ(SP値)が11以上12未満であり、前記無機微粒子は、少なくとも、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度(M値)が10以上40以下である無機微粒子(C)と、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度(M値)が60以上である無機微粒子(D)との混合物であることを特徴とする電子部品用接着剤。
- [3] 硬化性化合物、硬化剤及び無機微粒子を含有する液状の電子部品用接着剤であつて、含有する液状成分の溶解度パラメータ(SP値)が12以上14以下であり、前記無機微粒子は、少なくとも、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度(M値)が40以下である無機微粒子(E)と、平均一次粒子径が50nm以下、かつ、疎水化度(M値)が50以上である無機微粒子(F)との混合物であることを特徴とする電子部品用接着剤。
- [4] 液状成分は、硬化性化合物及び液状硬化剤を含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載の電子部品用接着剤。
- [5] 硬化性化合物は、繰り返し単位中に芳香環を有する10量体以下の分子構造を有し、25°Cで結晶性固体であり、かつ、50~80°Cの温度においてE型粘度計で測定した場合の粘度が1Pa・s以下であるエポキシ化合物(A)を含有することを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の電子部品用接着剤。

- [6] 硬化性化合物は、分子の両端にエポキシ基を有し、かつ、一方のエポキシ基と他方のエポキシ基との間に数平均分子量が50～1000の柔軟な骨格を有するエポキシ化合物(B)を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の電子部品用接着剤。
- [7] エポキシ化合物(B)は、ブタジエン骨格を有することを特徴とする請求項6記載の電子部品用接着剤。
- [8] 更に、CV値が10%以下のスペーサー粒子を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の電子部品用接着剤。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062906

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01L21/52(2006.01) i, C09J11/04(2006.01) i, C09J163/08(2006.01) i, C09J201/00(2006.01) i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L21/52, C09J11/04, C09J163/08, C09J201/00  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-216973 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 11 August, 2005 (11.08.05), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2007-169448 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 05 July, 2007 (05.07.07), Full text (Family: none)	1-8
P, A	WO 2008/010555 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 24 January, 2008 (24.01.08), Full text (Family: none)	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 October, 2008 (09.10.08)		Date of mailing of the international search report 21 October, 2008 (21.10.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer  Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L21/52(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J163/08(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L21/52, C09J11/04, C09J163/08, C09J201/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-216973 A（積水化学工業株式会社）2005.08.11, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2007-169448 A（積水化学工業株式会社）2007.07.05, 全文（ファミリーなし）	1-8
P, A	WO 2008/010555 A1（積水化学工業株式会社）2008.01.24, 全文（ファミリーなし）	1-8
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09.10.2008	国際調査報告の発送日 21.10.2008	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 石野 忠志 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	4 R 3547