

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2025-7018
(P2025-7018A)

(43)公開日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード(参考)	
C 08 F	2/44 (2006.01)	C 08 F	2/44	Z 4 J 0 1 1
C 09 J	11/04 (2006.01)	C 09 J	11/04	4 J 0 4 0
C 09 J	11/06 (2006.01)	C 09 J	11/06	4 M 1 0 9
C 09 J	201/00 (2006.01)	C 09 J	201/00	5 F 0 4 7
C 09 J	4/02 (2006.01)	C 09 J	4/02	
審査請求 未請求		請求項の数	15 O L (全21頁)	最終頁に続く

(21)出願番号	特願2023-108144(P2023-108144)	(71)出願人	591252862
(22)出願日	令和5年6月30日(2023.6.30)		ナミックス株式会社
			新潟県新潟市北区濁川3993番地
		(74)代理人	110001508
			弁理士法人 津国
		(72)発明者	大友 政義
			新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナ
		(72)発明者	ミックス株式会社内
			神田 大樹
			新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナ
			ミックス株式会社内
		F ターム(参考)	4J011 PA04 PA34 PB27 PB30
			PC02 QA03 QA12 QA13
			QA18 QA33 QA34 QA42
			QA45 QA46 QB24 TA01
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、接着剤、封止材、硬化物、半導体装置及び電子部品

(57)【要約】

【課題】 例えば50～100、好ましくは80の低温で硬化が可能であり、かつ、硬化後にクラックの発生が抑制される硬化性樹脂組成物、それを含む接着剤又は封止材、その硬化物、その硬化物を含む半導体装置及び電子部品を提供する。

【解決手段】 (A)ラジカル重合性の硬化性化合物と、

(B)ラジカル重合開始剤と、

(C)無機粒子と、

を含む硬化性樹脂組成物であって、

80 60分硬化前の硬化性樹脂組成物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量に対する、80 60分硬化後の硬化物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量比が、70質量%以上である。

硬化性樹脂組成物、それを含む接着剤又は封止材、その硬化物、その硬化物を含む半導体装置及び電子部品である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) ラジカル重合性の硬化性化合物と、
- (B) ラジカル重合開始剤と、
- (C) 無機粒子と、

を含む硬化性樹脂組成物であつて、

80 60分硬化前の硬化性樹脂組成物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量に対する、80 60分硬化後の硬化物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量比が、70質量%以上である、
硬化性樹脂組成物。

10

【請求項 2】

前記(A)ラジカル重合性の硬化性化合物が、200 以上の沸点を有する(メタ)アクリレート化合物を含む、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記(A)ラジカル重合性の硬化性化合物が、単官能(メタ)アクリレート化合物と、200 以上の沸点を有する多官能(メタ)アクリレート化合物とを含む、請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

単官能(メタ)アクリレート化合物の含有量が、成分(A)100質量部に対して、0 ~ 45質量部である、請求項1~3のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

20

【請求項 5】

前記(A)ラジカル重合性の硬化性化合物が、ビスマレイミド化合物を含む、請求項1~4のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記(B)ラジカル重合開始剤が、有機過酸化物である、請求項1~5のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記(B)ラジカル重合開始剤が、70 以下の10時間半減期温度を有する有機過酸化物である、請求項1~6のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

30

【請求項 8】

前記(B)ラジカル重合開始剤が、ジカーボネート構造を有する有機過酸化物である、請求項1~7のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記(C)無機粒子が、導電性粒子を含む、請求項1~8のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

前記(C)無機粒子が、銀粒子を含む、請求項1~9のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

40

【請求項 11】

さらに、(D)重合禁止剤を含む、請求項1~10のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項1~11のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物を含む接着剤または封止材。

【請求項 13】

請求項1~11のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物、もしくは請求項12に記載の接着剤又は封止材が硬化された硬化物

【請求項 14】

請求項13に記載の硬化物を含む半導体装置又は電子部品。

【請求項 15】

請求項13に記載の硬化物を含むカメラモジュール用の電子部品。

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、硬化性樹脂組成物、それを含む接着剤又は封止材、その硬化物、その硬化物を含む半導体装置及び電子部品に関する。

【背景技術】**【0002】**

スマートフォンやタブレット等の高機能通信端末が普及するとともに、各種製品の軽量化、小型化、及び、薄型化の要求が高まっている。また、全ての物がインターネットにつながるIoT (Internet of Things) の市場は急激に成長している。
スマートフォンを含め、IoTアプリケーションとして、様々なデバイスが開発されているなかで、部材の問題等で高温では製造できないことが課題となっている。例えば、はんだによる部品の接合は、180℃を超える高温で接合することが必要となり、部材にダメージを与えてしまうため、低温で硬化することにより接合可能な接合材が求められている。

【0003】

電子部品装置や半導体装置の製造方法に用いられる熱ラジカル重合性の樹脂組成物が知られている。導電性粒子を含む樹脂組成物は、電子部品の接着等に使用する導電性材料としても使用することができる。例えば、特許文献1には、(A)特定構造のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートと、(B)ラジカル発生剤と、(C)導電性フィラーと、(D)炭素数5～14の直鎖アルキレン基を有する直鎖アルカンジオールジ(メタ)アクリレート、単官能および2官能性のポリエステル(メタ)アクリレート、ならびに末端変性ポリブタジエンゴムからなる群より選択される少なくとも1種とを含むことを特徴とする、導電性樹脂組成物及びそれを含むダイアタッチ剤が開示されている。また、特許文献2～4には、アクリル基を6つ有する芳香族ウレタンアクリレート、アクリル基又はメタクリル基を1つ有するモノマー、有機過酸化物、及び導電性粒子を含む熱硬化型導電性接着剤が開示されている。一方、絶縁性粒子を含む樹脂組成物は、電子部品の接着や保護等に使用する絶縁性接着剤又は封止材としても使用することができる。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】****【特許文献1】特開2016-117860号公報****【特許文献2】国際公開第2018/043296号****【特許文献3】国際公開第2018/047597号****【特許文献4】国際公開第2018/047598号****【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

スマートフォン等のIoTアプリケーションに用いられる、例えばカメラモジュール用に使用する接着剤用の硬化性樹脂組成物は、80℃以下の低温で硬化が可能であるものが求められている。また、硬化性樹脂組成物は、機能発現(導通確保、信頼性維持)の観点から、硬化後にクラック(バルクのひび割れ)が発生しないことが求められている。

【0006】

特許文献1に開示された導電性樹脂組成物は、熱硬化に150℃程度の温度での処理が必要である。また、特許文献2～4に開示された熱硬化型導電性接着剤は、硬化収縮が大きくクラックが発生しやすいという問題がある。

【0007】

本発明は、例えば50～100℃、好ましくは80℃の低温での硬化が可能であり、かつ、硬化後にクラックの発生が抑制される硬化性樹脂組成物、それを含む接着剤又は封止材、その硬化物、その硬化物を含む半導体装置及び電子部品を提供することを目的とする

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

本発明の実施形態は、以下の態様の硬化性樹脂組成物、接着剤又は封止材、硬化物、及び半導体装置又は電子部品を包含する。

(1) (A) ラジカル重合性の硬化性化合物と、
(B) ラジカル重合開始剤と、
(C) 無機粒子と、
を含む硬化性樹脂組成物であつて、

80 60分硬化前の硬化性樹脂組成物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量に対する、80 60分硬化後の硬化物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量比が、70質量%以上である、
硬化性樹脂組成物。

(2) 前記(A)ラジカル重合性の硬化性化合物が、200 以上の沸点を有する(メタ)アクリレート化合物を含む、上記(1)に記載の硬化性樹脂組成物。

(3) 前記(A)ラジカル重合性の硬化性化合物が、単官能(メタ)アクリレート化合物と、200 以上の沸点を有する多官能(メタ)アクリレート化合物とを含む、上記(1)又は(2)に記載の硬化性樹脂組成物。

(4) 単官能(メタ)アクリレート化合物の含有量が、成分(A)100質量部に対して、0~45質量部である、上記(1)~(3)のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

(5) 前記(A)ラジカル重合性の硬化性化合物が、ビスマレイミド化合物を含む、上記(1)~(4)のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

(6) 前記(B)ラジカル重合開始剤が、有機過酸化物である、上記(1)~(5)のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

(7) 前記(B)ラジカル重合開始剤が、70 以下の10時間半減期温度を有する有機過酸化物である、上記(1)~(6)のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

(8) 前記(B)ラジカル重合開始剤が、ジカーボネット構造を有する有機過酸化物である、上記(1)~(7)のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

(9) 前記(C)無機粒子が、導電性粒子を含む、上記(1)~(8)のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

(10) 前記(C)無機粒子が、銀粒子を含む、上記(1)~(9)のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

(11) さらに、(D)重合禁止剤を含む、上記(1)~(10)のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

(12) 上記(1)~(11)のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物を含む接着剤または封止材。

(13) 上記(1)~(11)のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物、もしくは上記(12)に記載の接着剤又は封止材が硬化された硬化物

(14) 上記(13)に記載の硬化物を含む半導体装置又は電子部品。

(15) 上記(13)に記載の硬化物を含むカメラモジュール用の電子部品。

【発明の効果】

【0009】

本発明の実施態様によれば、例えば50~100、好ましくは80 の低温での硬化が可能であり、かつ、硬化後にクラックの発生が抑制される硬化性樹脂組成物、それを含む接着剤又は封止材、その硬化物、その硬化物を含む半導体装置及び電子部品が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

10

20

30

40

50

【図1】実施例5及び比較例1の樹脂組成物を80 60分硬化させた硬化物の光学顕微鏡写真(倍率400倍)である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書においては、合成樹脂の分野における慣例に倣い、硬化前の硬化性樹脂組成物を構成する成分に対して、通常は高分子(特に合成高分子)を指す用語「樹脂」を含む名称を、その成分が高分子ではないにも関わらず、例えば硬化前のプレポリマー化合物である場合も、用いる場合がある。

本明細書において、一般的な用語としての「ポットライフ」とは、樹脂組成物を作製した後、樹脂組成物が使用可能な状態を維持している時間をいう。

本明細書において、「(メタ)アクリロイル基」は、メタクリロイル基及びアクリロイル基の両方を含む。また、「(メタ)アクリレート化合物」は、アクリレート化合物及びメタクリレート化合物の両方を含む。

本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)による、標準ポリスチレンによる検量線を用いた値をいう。

本明細書中において、導電性粒子及び絶縁性粒子を含む無機粒子の平均粒径(D50)は、レーザー回折・散乱法で測定した体積基準の粒度分布における累積頻度が50%の粒径(メジアン径)をいう。

【0012】

【樹脂組成物】

本発明の一実施形態である硬化性樹脂組成物は、

- (A)ラジカル重合性の硬化性化合物と、
- (B)ラジカル重合開始剤と、
- (C)無機粒子と、

を含み、この硬化性樹脂組成物において、80 60分硬化前の硬化性樹脂組成物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量に対する、80 60分硬化後の硬化物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量比が、70質量%以上である。本実施形態によれば、例えば50~100、好ましくは80の低温での硬化が可能であり、かつ、硬化後にクラックの発生が抑制される硬化性樹脂組成物を提供することができる。

【0013】

本発明者らは、80 60分硬化前の硬化性樹脂組成物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量に対する、80 60分硬化後の硬化物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量比を、70質量%以上とすることにより、クラック発生を効果的に抑制できることを見出した。その理由としては、これに限定されないが、以下が推認される。特にフィラーとして無機粒子を含む樹脂組成物においては、硬化時に樹脂組成物塗膜表面から樹脂成分が揮発すると、塗膜表面の樹脂成分が少なくなることに加え、樹脂成分の硬化収縮により、塗膜が膜減りし、特に樹脂成分が少なくなった塗膜表面で無機粒子密度が大きくなる。そうすると、塗膜表面付近の樹脂成分が動くことができず、樹脂成分の硬化収縮力に耐えられなくなり、クラックが発生してしまう。本発明では、80 60分硬化前の硬化性樹脂組成物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量に対する、80 60分硬化後の硬化物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量比を、70質量%以上とすることにより、硬化時の樹脂組成物の樹脂成分の揮発量を制御し、塗膜表面での無機粒子密度の増大を制御することで、クラック発生を効果的に抑制できる。

【0014】

本実施形態の樹脂組成物において、80 60分硬化前の硬化性樹脂組成物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量に対する、80 60分硬化後の硬化物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量比(以下、「80 60分硬化前後の有機物の質量比」とも言う)は、70質量%以上であり、好ましくは、75

10

20

30

40

50

質量 % 以上であり、より好ましくは、79質量 % 以上である。

80 60分硬化前後の有機物の質量比を求める際の、80 60分の硬化条件としては、例えば、ガラス基板上に、2枚の約85~95μm厚のテープを、20mm間隔で平行に貼り、この2枚のテープ間に、幅：20mm×長さ：65mm×厚さ：約90μmの各樹脂組成物を印刷した後、Airコンベンションオープン中で、80 で60分間硬化させる。

80 60分硬化前後の有機物の質量比 [%] は、下記式より算出する。

$$M = [\{ m_0 \quad m_1 \} / \{ m_2 \quad m_3 \}] \times 100$$

M : 80 60分硬化前後の有機物の質量比 [%]

m_0 : 80 60分硬化後の硬化物の全質量 [g]

10

m_1 : 80 60分硬化後の無機粒子の質量 [g]

m_2 : 80 60分硬化前の硬化性樹脂組成物の全質量 [g]

m_3 : 80 60分硬化前の無機粒子の質量 [g]

80 60分硬化後の硬化物とは、硬化性樹脂組成物を80 60分硬化した後の樹脂組成物の硬化物である。

80 60分硬化後の無機粒子の質量は、硬化物を焼成炉で800 以上の高温で4時間処理し、処理後に残渣として得られる無機物の質量を測定することによって求めることができる。硬化物中の無機粒子の含有率が既知である場合は、硬化物の質量に当該含有率を乗じて算出した値を無機粒子の質量としてもよい。

上記80 60分硬化前後の有機物の質量比は、例えば、樹脂組成物に含有される各成分の種類、配合割合等を調節することによって調整することができる。

20

【0015】

(A) ラジカル重合性の硬化性化合物

本実施形態の樹脂組成物は、(A)ラジカル重合性の硬化性化合物(以下、「成分(A)」とも言う)を含む。(A)ラジカル重合性の硬化性化合物は、樹脂組成物に硬化性及び接着性を付与する。(A)ラジカル重合性の硬化性化合物は、比較的重合速度が速いため硬化を速やかに行うことができる。(A)ラジカル重合性の硬化性化合物の例としては、(メタ)アクリレート化合物、ビスマレイミド化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0016】

本実施形態において、(A)ラジカル重合性の硬化性化合物は、(メタ)アクリレート化合物及びビスマレイミド化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、2種を含んでいてもよい。ある態様において、(A)ラジカル重合性の硬化性化合物は、(メタ)アクリレート化合物を含むことが好ましい。(メタ)アクリレート化合物には、ウレタン(メタ)アクリレート化合物が含まれ、ある態様において、(A)ラジカル重合性の硬化性化合物は、ウレタン(メタ)アクリレート化合物を含むことが好ましい。ある態様において、(A)ラジカル重合性の硬化性化合物は、ビスマレイミド化合物を含むことが好ましい。ある態様において、(A)ラジカル重合性の硬化性化合物は、例えば、ウレタン(メタ)アクリレート化合物以外の(メタ)アクリレート化合物を単独で含んでいてもよく、ウレタン(メタ)アクリレート化合物以外の(メタ)アクリレート化合物とウレタン(メタ)アクリレート化合物との2種を含んでいてもよく、ウレタン(メタ)アクリレート化合物以外の(メタ)アクリレート化合物とビスマレイミド化合物との2種を含んでいてもよく、あるいはウレタン(メタ)アクリレート化合物以外の(メタ)アクリレート化合物、ビスマレイミド化合物及びウレタン(メタ)アクリレート化合物の3種を含んでいてもよい。

30

【0017】

ある態様において、(A)ラジカル重合性の硬化性化合物は、25 で液状であることが好ましい。これにより、樹脂組成物に溶剤が不要となるため、樹脂組成物を使用する際のボイドの発生を防止することができる。本実施形態の樹脂組成物における溶剤の含有量は、樹脂組成物の総質量に対し、3質量 % 未満であることが好ましく、1質量 % 未満であ

40

50

ることがより好ましく、0質量%（無溶剤）であることがさらに好ましい。

【0018】

樹脂組成物中の（A）ラジカル重合性の硬化性化合物の含有量は、樹脂組成物の総量100質量部に対して、4～90質量部であることが好ましく、5～50質量部であることがより好ましく、7～30質量部であることがさらに好ましい。また、樹脂組成物中の（A）ラジカル重合性の硬化性化合物の含有量は、樹脂組成物に含まれる全有機物の総量100質量部に対して、75～99質量部であることが好ましく、80～98質量部であることがより好ましく、85～97質量部であることがさらに好ましく、90～97質量部であることが特に好ましい。

【0019】

本明細書において、（メタ）アクリレート化合物とは、分子内に（メタ）アクリロイル基を少なくとも1つ有するものを言い、（メタ）アクリロイル基を1つ有する単官能（メタ）アクリレート化合物及び（メタ）アクリロイル基を2つ以上有する多官能（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。

本実施形態において、（A）ラジカル重合性の硬化性化合物は、200以上沸点を有する（メタ）アクリレート化合物を含むことが好ましい。高沸点であることから、80

60分硬化時の樹脂組成物表面の樹脂成分の揮発量を抑制することができ、塗膜表面での無機粒子密度の増大が抑制され、クラックの発生を効果的に抑制することができる。本明細書において、沸点は、例えば、JIS K 2233、JIS K 2254（ISO 3405に相当）又はJIS K 0066に準拠する方法により測定することができるが、これに限定されない。

本実施形態において、200以上沸点を有する（メタ）アクリレート化合物としては、200以上沸点を有する多官能（メタ）アクリレート化合物であることが好ましく、200以上沸点を有する2～4官能の（メタ）アクリレート化合物であることがより好ましい。多官能であることによる反応性向上が可能となり、（メタ）アクリレート化合物が揮発する前に架橋に組み込まれることで、クラックの発生を効果的に抑制することができる。また、2～4官能の（メタ）アクリレート化合物であると、架橋密度が密になりすぎることなく、硬化時の硬化収縮を抑制することができる。

【0020】

ある態様において、（A）ラジカル重合性の硬化性化合物は、単官能（メタ）アクリレート化合物と、200以上沸点を有する多官能（メタ）アクリレート化合物とを含む。沸点の低い単官能（メタ）アクリレート化合物を含んでいても、200以上沸点を有する多官能（メタ）アクリレート化合物と併用することで、揮発する前に架橋に組み込むことが可能となる。

ある態様において、200以上沸点を有する多官能（メタ）アクリレート化合物の含有量は、（メタ）アクリレート化合物の総量100質量部に対して、18質量部以上であることが好ましく、例えば、18～100質量部である。

ある態様において、200以上沸点を有する多官能（メタ）アクリレート化合物の含有量は、成分（A）100質量部に対して、10質量部以上であることが好ましく、例えば、10～100質量部であり、例えば、10～90質量部であり、例えば、10～80質量部であり、例えば、10～70質量部である。

ある態様において、単官能（メタ）アクリレート化合物の含有量は、成分（A）100質量部に対して、45～80質量部である。

ある態様において、単官能（メタ）アクリレート化合物の含有量は、成分（A）100質量部に対して、0～45質量部である。

【0021】

単官能（メタ）アクリレート化合物の例としては、イソブチル（メタ）アクリレートやt-ブチル（メタ）アクリレートのようなアルキル基が分岐構造を有するアルキル（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペニタニル（メタ）アクリレートのような（メタ）アクリル酸と脂環式ア

10

20

30

40

50

ルコールとのエステル；環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレートのような（メタ）アクリル酸と環状アルコールとのエステル；フェノキシエチル（メタ）アクリレートのような（メタ）アクリル酸と芳香族アルコールとのエステル；リン酸変性（メタ）アクリレートのような酸変性モノ（メタ）アクリレート；ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミドのような（メタ）アクリルアミド化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0022】

多官能（メタ）アクリレート化合物の例としては、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1,10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；ポリエステル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等の二官能（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の三官能（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート等の四官能（メタ）アクリレート；ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等の五官能（メタ）アクリレート；トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等の環状構造を含む（メタ）アクリレート；リン酸変性ポリ（メタ）アクリレートのような酸変性ポリ（メタ）アクリレート；ウレタン結合と（メタ）アクリロイル基とを有するウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0023】

200 以上の沸点を有する多官能（メタ）アクリレート化合物の例としては、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメタノール等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは、いずれか1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0024】

（メタ）アクリレート化合物は、いずれか1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0025】

（メタ）アクリレート化合物には、ウレタン（メタ）アクリレート化合物が含まれる。硬化物に求められる特性に応じて、成分（A）は、ウレタン（メタ）アクリレート化合物を含むことができる。ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、ウレタン結合と（メタ）アクリロイル基とを有するオリゴマーであり、主原料としてのヒドロキシ（メタ）アクリレート、ジイソシアネート及びポリオールの三成分の水酸基とイソシアネート基との反応により得られる。主原料の組み合わせにより、得られるウレタン（メタ）アクリレート化合物に種々の特性を付与することができる。例えば、主原料のポリオールがエーテル系化合物である場合、耐加水分解性、柔軟性に優れる。例えば、主原料のポリオールがエステル系化合物である場合、耐熱性、柔軟性、強靭性に優れる。例えば、主原料のポリオールがカーボネート系化合物である場合、耐熱性、耐候性、強靭性に優れる。

【0026】

ウレタン（メタ）アクリレート化合物の重量平均分子量は、好みしくは1,600~20,000であり、より好みしくは2,000~18,000であり、さらに好みしくは3,000~15,000である。但し、樹脂組成物の作業性、反応性の観点から、ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、重量平均分子量が20,000を超えるウレタン（メタ）アクリレート化合物を実質的に含まないことが好みしい。また、ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、重量平均分子量が1,600未満のウレタン（メタ）アクリレート化合物を実質的に含まないことが好みしい。なお、本明細書において使用される場合、

10

20

30

40

50

「実質的に含まない」とは、その成分を意図して含ませないことをいい、具体的には、その成分が硬化性樹脂組成物中に0.1質量%未満の量で存在することをいう。

【0027】

ウレタン(メタ)アクリレート化合物は、いずれか1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0028】

成分(A)がウレタン(メタ)アクリレート化合物を含む場合、ウレタン(メタ)アクリレート化合物の含有量は、成分(A)100質量部に対して、5~75質量部であることが好ましく、6~50質量部であることがより好ましく、7~30質量部であることがさらに好ましい。

10

【0029】

硬化物に信頼性(耐熱性、耐湿性)や密着強度が求められる場合、成分(A)は、ビスマレイミド化合物を含むことが好ましい。ビスマレイミド化合物は、特に限定するものではなく、2つのマレイミド基に挟まれた化学構造を有する化合物であればいずれを用いてもよい。ビスマレイミド化合物の例としては、N,N'--(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、ビスフェノールAジフェニルエーテルビスマレイミド、3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、1,6'-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン、ビス-(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、m-フェニレンビスマレイミド(N,N'-1,3-フェニレンビスマレイミド)、1,6-ビスマレイミドヘキサン、1,2-ビスマレイミドエタン(N,N'-エチレンジマエイミド)、N,N'-(1,2-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-1,4-フェニレンジマエイミド、N,N'-(スルホニルジ-p-フェニレン)ジマエイミド、N,N'-(3,3'-(1,3-フェニレンジオキシ)ジフェニル)ビスマレイミドが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0030】

樹脂組成物の硬化物に低い常温弾性率が求められる場合、ビスマレイミド化合物は、ダイマー酸に由来する炭化水素基を有するビスマレイミド化合物であることが好ましい。このようなビスマレイミド化合物は、例えば、特開2015-193725号公報に記載されている。ダイマー酸に由来する炭化水素基は、分子鎖中に架橋性の反応性基を有さないため、常温弾性率を下げることができると考えられる。ダイマー酸に由来する炭化水素基を有するビスマレイミド化合物の市販品としては、例えば、25で液状である、品名「BMI-1500」、品名「BMI-1700」、又は25で固形である品名「BMI-3000」(いずれもDesigner Molecules Inc.社製)が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0031】

ビスマレイミド化合物は、25で液状であっても、25で固形であってもいずれでもよいが、好ましくは25で液状である。ビスマレイミド化合物の重量平均分子量は、好ましくは500~7000であり、より好ましくは700~5500であり、さらに好ましくは800~3000である。

40

【0032】

ビスマレイミド化合物は、いずれか1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0033】

成分(A)がビスマレイミド化合物を含む場合、ビスマレイミド化合物の含有量は、成分(A)100質量部に対して、5~40質量部であることが好ましく、15~35質量部であることがより好ましい。

【0034】

(B)ラジカル重合開始剤

本実施形態の樹脂組成物は、(B)ラジカル重合開始剤(以下、「成分(B)」とも言

50

う)を含む。(B)ラジカル重合開始剤は、(A)ラジカル重合性の硬化性化合物のラジカル重合を開始させ、硬化させるものである。本実施形態において、(B)ラジカル重合開始剤は、所定の温度で開裂することにより活性種ラジカルを発生する熱ラジカル重合開始剤であり、その例としては、有機過酸化物、無機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。本実施形態において、(B)ラジカル重合開始剤は、低分子の(メタ)アクリレート化合物が揮発する前に架橋に組み込まれ、揮発成分を少なくする観点から、有機過酸化物であることが好ましい。

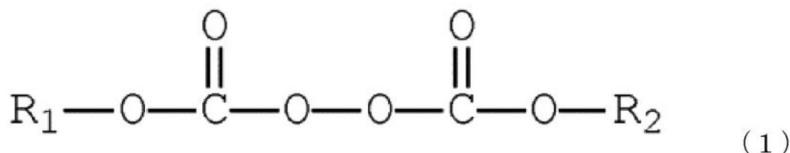
【0035】

(B)ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度(T_{10})は、70以下であることが好ましく、35~70であることがより好ましく、40~70であることがさらに好ましい。10時間半減期温度(T_{10})とは、ラジカル重合開始剤が分解して、その量が2分の1(1/2)になるまでの時間が10時間となるときの温度をいう。成分(B)の70以下の10時間半減期温度(T_{10})は、成分(B)の50~100の低温でのラジカル生成能、及び常温での安定性を示す指標である。(B)ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度(T_{10})が上記範囲内にあることにより、比較的低温で樹脂組成物を硬化させることができるとともに、長時間のポットライフを得ることができる。

【0036】

本実施形態において、(B)ラジカル重合開始剤は、下記式(1)で表されるジカーボネート構造を有する有機過酸化物であることが好ましい。

【化1】



前記式(1)において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、アルキル基である。アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよく、またこれらの任意の組み合わせであってもよい。 R_1 及び R_2 は、同一でも、異なっていてもよい。 R_1 及び R_2 で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは1~30であり、より好ましくは2~20であり、さらに好ましくは3~20である。ある態様において、アルキル基は、直鎖状が好ましい。また、式(1)の有機過酸化物は、25において固体であることが好ましい。ここで、平均粒径とは体積累積50%粒子径(D50)の値のことをいい、レーザー回折式粒子径分布測定装置と動的光散乱法による測定装置を用いて測定した体積基準粒度分布から求めた値である。式(1)の有機過酸化物は、ジカーボネート構造を有するため、例えば50~100、好ましくは80の低温でラジカルが効率良く生成するとともに、ラジカルが失活する停止反応が起こり難く、これにより樹脂組成物のラジカル重合反応の開始反応及び成長反応が効率良く進む。その結果、樹脂組成物硬化時の(A)ラジカル重合性の硬化性化合物の揮発を抑制し、(A)ラジカル重合性の硬化性化合物が効率良く架橋に組み込まれることで、クラックの発生を効果的に抑制することができる。

【0037】

成分(B)は、いずれか1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0038】

樹脂組成物中の成分(B)の含有量は、(A)ラジカル重合性の硬化性化合物100質量部に対して、0.1~30質量部であることが好ましく、1~20質量部であることがより好ましく、3~10質量部であることがさらに好ましい。

【0039】

(C)無機粒子

本実施形態の樹脂組成物は、(C)無機粒子(以下、「成分(C)」とも言う)を含む。無機粒子は、例えば、(C1)導電性粒子、(C2)絶縁性粒子などである。

10

20

30

40

50

【0040】

(C1) 導電性粒子は、樹脂組成物及びその硬化物に熱伝導性及び/又は導電性を付与するために用いられる。(C1) 導電性粒子を含む樹脂組成物は、電子部品の接着等に使用する導電性接着剤としても使用することができる。本明細書において、「導電性粒子」とは、平均粒径が $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であり、電気伝導率が 10^6 S/m 以上の粒子をいう。(C1) 導電性粒子は、導電性物質を粒子状に成形したものでもよく、核(コア粒子)を導電性物質で被覆したもの(コート粉)でもよい。導電性粒子に含まれる核は、その一部に導電性物質が被覆されていれば、非導電性物質からなるものであってもよい。(C1) 導電性粒子は、金属粉やコート粉を含む。

【0041】

(C1) 導電性粒子における導電性物質は、樹脂組成物に熱伝導性及び/又は導電性を付与するものであれば特に制限はなく、その例としては、金、銀、ニッケル、銅、パラジウム、白金、ビスマス、錫、及びこれらの合金(特に、ビスマス-錫合金、はんだ等)、アルミニウム、インジウム錫酸化物、銀被覆銅、銀被覆アルミニウム、金属被覆ガラス球、銀被覆纖維、銀被覆樹脂、アンチモンドープ錫、酸化錫、炭素纖維、グラファイト、カーボンブラック及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。(C1) 導電性粒子における導電性物質は、良好な熱伝導性や導電性の観点から、銀、ニッケル、銅、錫、アルミニウム、銀合金、ニッケル合金、銅合金及びアルミニウム合金からなる群より選択される少なくとも1種の金属であることが好ましく、銀、銅、及びニッケルからなる群より選択される少なくとも1種の金属であることがより好ましく、銀又は銅であることがさらに好ましく、銀を含むことが特に好ましい。一態様において、(C1) 導電性粒子は、銀粒子であることが好ましい。一態様において、(C1) 導電性粒子は、銅粒子であることが好ましい。銀粒子又は銅粒子は、銀粉又は銅粉、及びそれ核(コア粒子)の表面の少なくとも一部を銀又は銅で被覆したコート粉を含む。

【0042】

(C1) 導電性粒子の形状は、特に制限されるものではなく、球状、不定形、フレーク状(鱗片状)、フィラメント状(針状)、樹枝状等のいずれの形状であってもよい。フレーク状は、「長径/短径」で表されるアスペクト比が2以上の形状をいい、板状、鱗片状等の平板状の形状を含む。本明細書中において、導電性粒子の長径及び短径は、走査型電子顕微鏡(SEM)から得られる画像に基づき、任意の20個の粒子の長径及び短径の平均値をいう。「長径」は、SEMにより得られた粒子画像において、粒子の略重心を通過する線分のうち最も距離の長い径をいい、「短径」は、SEMにより得られた粒子画像において、粒子の略重心を通過する線分のうち最も距離の短い径をいう。(C1) 導電性粒子は、異なる形状の粒子を含んでいてもよい。

【0043】

(C1) 導電性粒子が銀粒子である場合には、銀粒子は、分散性の観点から、タップ密度が 1.5 g/cm^3 以上であることが好ましく、 $2.0 \sim 6.0\text{ g/cm}^3$ であることがより好ましい。本明細書中において、タップ密度は、JIS Z 2512 金属粉-タップ密度測定法に準拠して測定した値である。

【0044】

(C1) 導電性粒子が銀粒子である場合、その平均粒径(D50)は、樹脂組成物の流動性及び硬化物の導電性の観点から、 $0.05\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0045】

(C1) 導電性粒子が銀粒子である場合、そのBET比表面積は、樹脂組成物の粘度及び硬化物の導電性の観点から、 $4.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

【0046】

(C1) 導電性粒子は、いずれか1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

【0047】

樹脂組成物中の（C1）導電性粒子の含有量は、樹脂組成物の総量100質量部に対して、例えば95質量部以下であり、例えば92質量部以下である。一様において、樹脂組成物中の（B1）導電性粒子の含有量は、樹脂組成物の総量100質量部に対して、10～95質量部であることが好ましく、20～95質量部であることがより好ましく、50～95質量部であることがさらに好ましく、70～95質量部であってもよい。

【0048】

（C2）絶縁性粒子は、樹脂組成物を硬化させた硬化物の線膨張係数を下げることができ、耐サーマルサイクル性が向上する。（C2）絶縁性粒子を含む樹脂組成物は、電子部品の接着や保護等に使用する絶縁性接着剤又は封止材としても使用することができる。

10

【0049】

（C2）絶縁性粒子は、絶縁性無機材料によって形成された粒状体からなり、添加により線膨張係数を下げる効果を有するものであれば、特に限定されない。絶縁性無機材料としては、シリカ、タルク、アルミナ、窒化アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、硫酸石灰、水酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、チタン酸カリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素等を用いることができる。（C2）絶縁性粒子としては、充填量を高くできることから、シリカ粒子を用いることが好ましい。シリカは、非晶質シリカが好ましい。（C2）絶縁性粒子は、その表面がシランカップリング剤等のカップリング剤で表面処理されていてもよい。

20

【0050】

（C2）絶縁性粒子の形状は、特に制限されるものではなく、球状、不定形、フレーク状（鱗片状）、フィラメント状（針状）、樹枝状等のいずれの形状であってもよい。

【0051】

（C2）絶縁性粒子がシリカ粒子である場合、その平均粒径（D50）は、0.01～20μmであることが好ましく、0.05～15μmであることがより好ましく、0.1～10μmであることがさらに好ましい。

【0052】

（C2）絶縁性粒子は、いずれか1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

【0053】

（C2）絶縁性粒子の含有量は、樹脂組成物の総量100質量部に対して、0.1～80質量部であることが好ましく、1～75質量部であることがより好ましく、10～70質量部であることがさらに好ましい。

【0054】

本実施形態の樹脂組成物は、所望であれば、上記成分（A）～（C）以外の任意成分、例えば以下に述べるものを必要に応じて含有してもよい。

【0055】

（D）重合禁止剤

本実施形態の樹脂組成物は、（D）重合禁止剤（以下、「成分（D）」とも言う）を含んでいてもよい。（D）重合禁止剤は、ラジカル捕捉能を有する化合物である。（D）重合禁止剤を含むことにより、約25の常温での意図しないラジカル重合反応の進行が抑制され、樹脂組成物の保存時の安定性をより高めることができる。

40

【0056】

（D）重合禁止剤としては、公知の重合禁止剤を使用することができ、その例としては、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム、トリフェニルホスフィン、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、p-ベンゾキノン等が挙げられるが、これらに限定されない。また、特開2010-117545号公報および特開2008-184514号公報などに開示された公知の重合禁止剤を用いることもできる。（D）重合禁止剤は、いずれか1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0057】

50

樹脂組成物が (D) 重合禁止剤を含む場合、(D) 重合禁止剤の含有量は、成分 (C) 100 質量部に対して、0.1 ~ 5.0 質量部であることが好ましく、0.2 ~ 4.0 質量部であることがより好ましく、0.3 ~ 3.0 質量部であることがさらに好ましい。

【0058】

・その他の添加剤

本実施形態の樹脂組成物は、所望であれば、本実施形態の趣旨を損なわない範囲で、他の添加剤、例えばカーボンブラック、チタンブラック、カップリング剤、イオントラブル剤、レベリング剤、酸化防止剤、消泡剤、粘度調整剤、難燃剤、着色剤、可塑剤等をさらに含有してもよい。各添加剤の種類、添加量は常法通りである。

【0059】

本実施形態の樹脂組成物を製造する方法は、特に限定されない。例えば、成分 (A) ~ 成分 (C)、及び必要に応じて成分 (D)、その他添加剤等を、適切な混合機に同時に、または別々に導入して、攪拌して混合し、均一な組成物とすることにより、本実施形態の樹脂組成物を得ることができる。この混合機は特に限定されないが、攪拌装置及び加熱装置を備えた、ライカイ機、ヘンシェルミキサー、3本ロールミル、ボールミル、プラネタリーミキサー、及びビーズミル等を使用することができる。また、これら装置を適宜組み合わせて使用してもよい。

【0060】

このようにして得られた樹脂組成物は、熱硬化性であり、例えば 40 ~ 120、好ましくは 50 ~ 100、より好ましくは 70 ~ 90、さらに好ましくは 80 という低温で硬化することができる。温度 80 の条件下では、4 時間以内に硬化することができる。3 時間以内に硬化することができる。1 時間以内に硬化することができる。本実施形態の硬化性組成物を、高温条件下で劣化する部品を含む半導体モジュールの製造に使用する場合、同組成物を 50 ~ 100 の温度で、15 分 ~ 4 時間、好ましくは 30 分 ~ 2 時間熱硬化させることができる。

【0061】

本実施形態の樹脂組成物は、例えば、半導体装置又は電子部品を構成する部品同士を固定、接合又は保護するための接着剤又は封止材、もしくはその原料として用いられることができる。

【0062】

本実施形態の樹脂組成物の適用方法は、特に限定されず、例えば、基材等の所望の部分に、公知の印刷方法、ディスペンス方法又はコーティング方法により、供給することができる。印刷方法としては、インクジェット印刷、スクリーン印刷、平版印刷、カルトン印刷、金属印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷等が挙げられるが、これらに限定されない。ディスペンス方法としては、ジェットディスペンサー、エアーディスペンサー等を使用する方法が挙げられるが、これらに限定されない。コーティング方法としては、ディップ塗工、スプレー塗工、バーコーター塗工、グラビア塗工、リバースグラビア塗工、スピンドルコーター塗工等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0063】

[接着剤又は封止材]

本発明の一実施形態である接着剤又は封止材は、上述の実施形態の樹脂組成物を含む。この接着剤又は封止材は、エンジニアリングプラスチック（例えば、LCP（液晶ポリマー）、ポリアミド、ポリカーボネート等）、セラミックス、及び金属（例えば、銅、ニッケル等）に対して、良好な固定、接合又は保護を可能にし、半導体装置又は電子部品を構成する部品同士を固定、接合又は保護するために使用することができる。半導体装置又は電子部品としては、例えば、HDD、半導体素子、イメージセンサモジュール等のセンサモジュール、カメラモジュール、半導体モジュール、集積回路などが挙げられるが、これらに限定されない。

本実施形態の接着剤又は封止材は、低温条件下で硬化することができるため、生産性が高く、例えば、半導体装置や電子部品製造時の使用に適している。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

[樹脂組成物もしくは接着剤又は封止材の硬化物]

本発明の一実施形態の硬化物は、上述の実施形態の樹脂組成物もしくは接着剤又は封止材が硬化された硬化物である。(C)無機粒子の種類に応じて、導電性硬化物又は絶縁性硬化物のいずれも提供することができる。

【 0 0 6 5 】

[半導体装置、電子部品]

本発明の一実施形態の半導体装置又は電子部品は、上述の第三実施形態の硬化物を含むため、これら半導体装置又は電子部品は高い信頼性を有する。ここで、半導体装置とは、半導体特性を利用して機能し得る装置全般を指し、電子部品、半導体回路、これらを組み込んだモジュール、電子機器等を含むものである。半導体装置又は電子部品は、例えば、HDD、半導体素子、イメージセンサモジュール等のセンサモジュール、カメラモジュール、半導体モジュール、集積回路などが挙げられるが、これらに限定されない。

【実施例】

【 0 0 6 6 】

以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、部、%は断りのない限り、質量部、質量%を示す。

【 0 0 6 7 】

[実施例 1 ~ 1 7 、比較例 1 ~ 9]

表1に示す配合に従って、3本ロールミルを用いて所定の量の各成分を混合することにより、樹脂組成物を調製した。表1において、各成分の量は質量部(単位:g)で表されている。実施例及び比較例において用いた成分は、以下の通りである。

【 0 0 6 8 】

・(A)ラジカル重合性の硬化性化合物(成分(A))

(A-1)：フェノキシエチルアクリレート(品名：ライトアクリレートPO-A、共栄社化学株式会社製、単官能、沸点：140)

(A-2)：ジシクロペンタニルアクリレート(品名：FA-513AS、株式会社レゾナック製、単官能、沸点：115)

(A-3)：(2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)メチルアクリレート(品名：MEDOL-10、大阪有機化学工業株式会社製、単官能、沸点：100)

(A-4)フェノキシジエチレングリコールアクリレート(品名：NKEステルAMP-20GY、新仲村化学工業株式会社製、単官能、沸点：134)

(A-5)：環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート(品名：ビスコート#200、大阪有機化学工業株式会社製、単官能、沸点：115)

(A-6)：ジプロピレングリコールジアクリレート(品名：DPGDA、ダイセル・オルネクス株式会社製、2官能、沸点：119~121)

(A-7)：トリプロピレングリコールジアクリレート(品名：TPGDA、ダイセル・オルネクス株式会社製、2官能、沸点：200)

(A-8)：1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(品名：HDDA、ダイセル・オルネクス株式会社製、2官能、沸点：295)

(A-9)：1,9-ノナンジオールジアクリレート(品名：NKEステルA-NO-D-N、新仲村化学工業株式会社製、2官能、沸点：342)

(A-10)：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(品名：IRR-214-K、ダイセル・オルネクス株式会社製、2官能、沸点：397)

(A-11)：トリプロピレングリコールジアクリレート(品名：TPGDA、ダイセル・オルネクス株式会社製、2官能、沸点：310)

(A-12)：リン酸変性メタクリレート(品名：EBECRYL-168、ダイセル・オルネクス株式会社製、1.5官能)

10

20

30

40

50

(A-13) : ウレタンアクリレートオリゴマー (品名: UN-6200、根上工業株式会社製、2官能)

(A-14) : ビスマレイミド化合物 (品名: BMI-1500、Designer Molecules Inc. 社製、2官能)

【0069】

(B) ラジカル重合開始剤

(B-1) : ジセチルパーオキシジカーボネート (品名: Perkadox 24L、化薬ヌーリオン株式会社製、10時間半減期温度 (T10) : 48)

(B-2) : ジミリスチルパーオキシジカーボネート (品名: Perkadox 26、化薬ヌーリオン株式会社製、10時間半減期温度 (T10) : 41)

(B-3) : ビス (4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (品名: パー-ロイルTCP、10時間半減期温度 (T10) : 40.8)

(B-4) : 1,1,3,3-テトラブチル パーオキシデカノエート (品名: Luperox 810、アルケマ吉富株式会社製、10時間半減期温度 (T10) : 44)

(B-5) : t-アミル パーオキシネオデカノエート (品名: Luperox 546、アルケマ吉富株式会社製、10時間半減期温度 (T10) : 46)

(B-6) : ビス (1-メチル-1-フェニルエチル) =ペルオキシド (品名: パークミルD、日油株式会社、10時間半減期温度 (T10) : 116.4)

【0070】

・(C) 無機粒子 (成分 (C))

- (C1) 導電性粒子

(C1-1) : 銀粉1 (品名: EA79613、メタロー-テクノロジーズジャパン株式会社製、平均粒径 (D50) : 7 μm、BET比表面積 : 0.3 m² / g、タップ密度 : 5.1 g / cm³)

(C1-2) : 銀粉2 (品名: K79121P、メタロー-テクノロジーズジャパン株式会社製、平均粒径 (D50) : 7 μm、BET比表面積 : 2.3 m² / g、タップ密度 : 2.7 g / cm³)

- (C2) 絶縁性粒子

(C2-1) : シリカ粒子 (品名: SE5200SEE、株式会社アドマテックス製、平均粒径 (D50) : 2 μm)

【0071】

・(D) 重合禁止剤 (成分 (D))

(D-1) : N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム (富士フィルム和光純薬株式会社製)

(D-2) : p-ベンゾキノン (富士フィルム和光純薬株式会社製)

【0072】

実施例及び比較例においては、樹脂組成物、及び樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物の特性を、以下のようにして測定した。

【0073】

<粘度>

各樹脂組成物の粘度を、各樹脂組成物をブルックフィールドRVT型粘度計 (スピンドル: SC4-14スピンドル、測定温度: 25) を用いて、回転速度 10 rpm でそれぞれ測定した。結果を、表1に示す。

【0074】

<80 60分硬化前後の有機物の質量比 [%]>

ガラス基板上に、2枚の約 85 ~ 95 μm 厚のテープを、20 mm 間隔で平行に貼り、この2枚のテープ間に、幅: 20 mm × 長さ: 65 mm × 厚さ: 約 90 μm の各樹脂組成物を印刷した後、Airコンベンションオープン中で、80 で 60 分間硬化させた。80 60分硬化前の硬化性樹脂組成物の全質量から無機粒子の質量を差し引いて得られる成分の質量に対する、80 60分硬化後の硬化物の全質量から無機粒子の質量を差し引

10

20

30

40

50

いて得られる成分の質量比（80 60分硬化前後の有機物の質量比）[%]を、下記式より算出した。結果を、表1に示す。

$$M = [\{ m_0 \quad m_1 \} / \{ m_2 \quad m_3 \}] \times 100$$

M : 80 60分硬化前後の有機物の質量比 [%]

m_0 : 80 60分硬化後の硬化物の全質量 [g]

m_1 : 80 60分硬化後の無機粒子の質量 [g]

m_2 : 80 60分硬化前の硬化性樹脂組成物の全質量 [g]

m_3 : 80 60分硬化前の無機粒子の質量 [g]

【0075】

<80 60分硬化後の不揮発分 [%]>

10

上記80 60分硬化前後の有機物の質量比を求めた試料を使用して、下記式より、硬化前後の各樹脂組成物の重量を算出し、80 60分硬化後の硬化性樹脂組成物の不揮発分Nv [%]を求めた。結果を、表1に示す。

$$Nv = [\{ m_c \quad m_a \} / \{ m_b \quad m_a \}] \times 100$$

Nv : 80 60分硬化後の不揮発分 [%]

m_a : ガラス基板の質量 [g]

m_b : ガラス基板上に樹脂組成物を印刷した後の試験片の全質量 [g]

m_c : ガラス基板上に樹脂組成物を印刷して80 60分処理した後の試験片の全質量 [g]

【0076】

20

<80 60分硬化後クラック有無>

Niめっき銅基板上に、Niめっき銅基板と樹脂基板（PC、LCP等）とを、これら両基板間で1000μmのギャップができるように両面テープで貼り合わせ、試験片を作製した。作製した試験片の1000μmのギャップ間に樹脂組成物を塗布し、Airコンベンションオープン中で、80 60分で硬化した。試験片の樹脂組成物の硬化物部分を光学顕微鏡で観察し、樹脂組成物の硬化物部分にクラックが確認された試験片をクラック「有」、樹脂組成物の硬化物部分にクラックが確認されなかった試験片をクラック「無」と評価した。結果を、表1に示す。図1は、実施例5及び比較例1の樹脂組成物を80 60分硬化させた硬化物の光学顕微鏡写真（倍率400倍）である。

【0077】

30

<比抵抗値>

ガラス基板上に、2枚の約85~95μm厚のテープを、3mm間隔で平行に貼り、この2枚のテープ間に、幅：3mm×長さ：50mm×厚さ：約90μmの各樹脂組成物を印刷した後、Airコンベンションオープン中で、80 60分間硬化させた。得られた硬化膜の膜厚は、（株）東京精密製表面粗さ形状測定機（型番：サーフコム1500SD-2）を用いて、抵抗値は、（株）TFFケースレーインツルメンツ製デジタルマルチメーター（型番：2001）を用いて4端子法で、それぞれ測定し、体積抵抗率を算出し、比抵抗値とした。なお、比較例8は測定不能であった。導電性粒子を含まない実施例16、17は、測定を行わなかった。

比抵抗値は、 $1.0 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$ 未満であると、好ましい。結果を、表1に示す。

40

【0078】

【表 1 - 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	実施例 7	実施例 8	実施例 9
(A) ラジカル 重合性の硬化性 樹脂	(A-1)									
	(A-2)									
	(A-3)									
	(A-4)									
	(A-5)					8.67	14.04			
	(A-6)									
	(A-7)	11.01								
	(A-8)		11.01							
	(A-9)			11.01						
	(A-10)				11.01					
	(A-11)					11.01	2.34	3.79	11.01	11.01
	(A-12)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.19	0.12	0.12
	(A-13)	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70		1.70	1.70
	(A-14)	5.19	5.19	5.19	5.19	5.19	5.19		5.19	5.19
(B) ラジカル 重合開始剤	(B-1)	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81			
	(B-2)							1.81		
	(B-3)								1.81	
	(B-4)									
	(B-5)									
	(B-6)									
(C) 無機粒子	(C1-1)	59.73	59.73	59.73	59.73	59.73	59.73	59.73	59.73	59.73
	(C1-2)	21.33	21.33	21.33	21.33	21.33	21.33	21.33	21.33	21.33
	(C2-1)									
(D) 重合禁止 剤	(D-1)									
	(D-2)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
合計		100.91	100.91	100.91	100.91	100.91	100.91	100.91	100.91	100.91
80°C60分硬化前後の有機 物の質量比 [%]		83.73	88.82	92.38	84.75	94.92	81.19	73.97	95.43	95.93
80°C60分硬化後の 不揮発分 [%]		96.80	97.80	98.50	97.00	99.00	96.30	94.88	99.10	99.20
80°C60分硬化後 クラック有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
粘度 [Pa.s]		24	19	17	25	26	21	12	27	25
比抵抗値 [$\Omega \cdot \text{cm}$]		4.4×10^{-3}	5.1×10^{-3}	3.7×10^{-3}	6.9×10^{-3}	6.2×10^{-3}	2.4×10^{-4}	1.7×10^{-4}	5.6×10^{-3}	5.1×10^{-3}

10

20

30

40

【0079】

50

【表 1 - 2】

		実施例 1 0	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7
(A) ラジカル重合性の硬化性樹脂	(A-1)								
	(A-2)								
	(A-3)								
	(A-4)								
	(A-5)								
	(A-6)								
	(A-7)								
	(A-8)								
	(A-9)								
	(A-10)								
	(A-11)	11.01	11.01	11.84	9.47	17.05	5.03	49.83	17.05
	(A-12)	0.12	0.12	0.13	0.10	0.19	0.05	0.54	0.19
	(A-13)	1.70	1.70	1.83	1.46	2.63	0.78	7.69	2.63
	(A-14)	5.19	5.19	5.44	4.31	8.04	2.37	23.49	8.04
(B) ラジカル重合開始剤	(B-1)	1.81	1.81	0.56	4.38	2.55	0.75	8.19	2.55
	(B-2)								
	(B-3)								
	(B-4)								
	(B-5)								
	(B-6)								
(C) 無機粒子	(C1-1)	59.73	59.73	59.73	59.73	51.83	69.68		
	(C1-2)	21.33	21.33	21.33	21.33	18.42	24.89		
	(C2-1)							10.00	70.00
(D) 重合禁止剤	(D-1)		0.02						
	(D-2)			0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
合計		100.89	100.91	100.88	100.82	100.73	103.58	99.78	100.48
80°C60分硬化前後の有機物の質量比 [%]		96.44	80.68	79.64	96.94	87.77	94.25	94.55	88.46
80°C60分硬化後の不揮発分 [%]		99.30	96.20	96.00	99.40	96.30	99.50	95.10	96.50
80°C60分硬化後クラック有無		無	無	無	無	無	無	無	無
粘度 [Pa.s]		25	26	21	29	12	35	5	32
比抵抗値 [$\Omega \cdot \text{cm}$]		5.2×10^{-3}	6.7×10^{-3}	7.5×10^{-3}	5.2×10^{-3}	8.6×10^{-3}	2.4×10^{-4}	N/A	N/A

10

20

30

40

【0 0 8 0】

50

【表1-3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
(A) ラジカル重合性の硬化性樹脂	(A-1)	11.01						11.01	11.01	11.01
	(A-2)		11.01							
	(A-3)			11.01						
	(A-4)				11.01					
	(A-5)					11.01				
	(A-6)						11.01			
	(A-7)									
	(A-8)									
	(A-9)									
	(A-10)									
	(A-11)									
	(A-12)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
	(A-13)	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
	(A-14)	5.19	5.19	5.19	5.19	5.19	5.19	5.19	5.19	5.19
(B) ラジカル重合開始剤	(B-1)									1.81
	(B-2)									
	(B-3)									
	(B-4)	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81			
	(B-5)							1.81		
	(B-6)								1.81	
(C) 無機粒子	(C1-1)	59.73	59.73	59.73	59.73	59.73	59.73	59.73	59.73	59.73
	(C1-2)	21.33	21.33	21.33	21.33	21.33	21.33	21.33	21.33	21.33
	(C2-1)									
(D) 重合禁止剤	(D-1)									
	(D-2)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
合計		100.91	100.91	100.91	100.91	100.91	100.91	100.91	100.91	100.91
80°C60分硬化前後の有機物の質量比[%]		50.19	44.59	40.53	64.93	56.79	68.48	44.09	N/A	66.45
80°C60分硬化後の不揮発分[%]		90.20	89.10	88.30	93.10	91.50	93.80	89.00	N/A	93.40
80°C60分硬化後クラック有無	有	有	有	有	有	有	有	N/A	有	
粘度 [Pa.s]	12	11	11	10	11	12	12	15	25	
比抵抗値 [Ω·cm]	7.6×10^{-4}	1.2×10^{-3}	2.2×10^{-4}	1.0×10^{-3}	2.8×10^{-4}	5.3×10^{-4}	6.0×10^{-4}	N/A	2.4×10^{-4}	

10

20

30

40

【0081】

実施例1～17の各樹脂組成物は、80～60分硬化前後の有機物の質量比が70質量%以上であり、80～60分硬化後に硬化物にクラックが発生しなかった。

比較例1～7、9の樹脂組成物は、80～60分硬化前後の有機物の質量比が70質量%未満であり、80～60分硬化後に硬化物にクラックが発生した。

比較例8の樹脂組成物は、80～60分間の加熱では樹脂組成物が完全に硬化せず、80～60分硬化前後の有機物の質量比は得られなかった。80～60分硬化前後の有機物の質量比のパラメータは、低温硬化性の尺度ともなることがわかる。

【産業上の利用可能性】

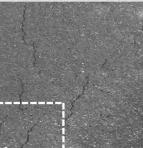
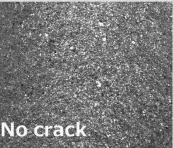
50

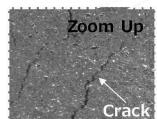
【 0 0 8 2 】

本発明は、低温条件下で硬化することができるとともに、硬化後にクラックの発生が抑制される硬化性樹脂組成物であり、半導体装置や電子部品製造時の使用に適した接着剤又は封止材として、非常に有用である。

【 図面 】

【 図 1 】

Item	比較例	実施例
Appearance (X400)		



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I テーマコード(参考)
H 01 L 23/29 (2006.01) H 01 L 23/30 R
H 01 L 21/52 (2006.01) H 01 L 21/52 E

F ターム(参考) 4J040 EF181 EH021 FA131 HA066 HB30 HB41 KA11 KA32 LA01 NA20
4M109 AA01 EA11 EB04 EB12
5F047 BA33 BA52 BA54 FA22