

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年9月29日 (29.09.2005)

PCT

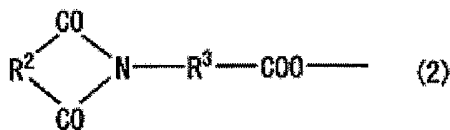
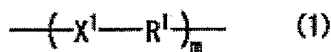
(10) 国際公開番号  
WO 2005/090510 A1

- (51) 国際特許分類: **C09J 201/02**, 団地20-7 住友ベークライト株式会社宇都宮工場内 Tochigi (JP). 渡部 裕 (WATANABE, Itaru) [JP/JP]; 〒3213231 栃木県宇都宮市清原工業団地20-7 住友ベークライト株式会社宇都宮工場内 Tochigi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004700
- (22) 国際出願日: 2005年3月16日 (16.03.2005)
- (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2004-080921 2004年3月19日 (19.03.2004) JP  
特願2004-083936 2004年3月23日 (23.03.2004) JP  
特願2004-085885 2004年3月24日 (24.03.2004) JP  
特願2004-371083 2004年12月22日 (22.12.2004) JP  
特願2004-377430 2004年12月27日 (27.12.2004) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友ベークライト株式会社 (SUMITOMO BAKELITE COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大久保 光 (OKUBO, Hikaru) [JP/JP]; 〒3213231 栃木県宇都宮市清原工業団地20-7 住友ベークライト株式会社宇都宮工場内 Tochigi (JP). 田中 伸樹 (TANAKA, Nobuki) [JP/JP]; 〒3213231 栃木県宇都宮市清原工業
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋4階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, 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

[続葉有]

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICES MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及び該樹脂組成物を使用して作製した半導体装置



(57) Abstract: A resin composition useful as the adhesive for bonding semiconductor chips or heat-dissipating members, characterized by comprising at least (A) a filler, (B) a compound which contains a structure represented by the general formula (1) in the backbone skeleton and has at least one functional group represented by the general formula (2), and (C) a thermal radical initiator and by being substantially free from any photopolymerization initiator: The composition is excellent in quick curing properties and applicable to oven curing, and can provide semiconductor devices excellent in reliability of solder crack resistance and so on when used as the die-attach material for semiconductors.

[続葉有]



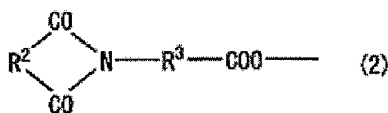
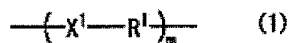
WO 2005/090510 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

半導体素子または放熱部材を接着する接着剤として用いられる樹脂組成物であって、少なくとも、充填材 (A)、主鎖骨格に下記一般式 (1) で表される構造を含み、下記一般式 (2) で表される官能基を少なくとも一つ有する化合物 (B)、及び、熱ラジカル開始剤 (C) を含み、実質的に光重合開始剤を含まないことを特徴とする樹脂組成物。



速硬化に優れ、オープンでの硬化にも対応可能であり、半導体用ダイアタッチ材料として使用した場合は、耐半田クラック性等の信頼性にも優れた半導体装置を提供できる。

## 明 細 書

樹脂組成物及び該樹脂組成物を使用して作製した半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物及び該樹脂組成物を使用して作製した半導体装置に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体製造工程における半導体素子の接着、いわゆるダイボンド工程での生産性の向上を目的とし、ダイボンダー、ワイヤボンダー等を同一ライン上に配置したインライン硬化方式が採用され、今後益々増加する傾向にある。このため従来行われてきたバッチ方式によるダイアタッチペーストの硬化条件に比較し、硬化に要する時間は著しく制限され、例えば、従来のオープン硬化方式の場合には、150～200℃で60～90分間の硬化を行っていたのに対して、インライン硬化方式の場合には、150～200℃で15～90秒間の短時間硬化が要求されている。(例えば、特開2000-63452号公報参照)

また、半導体装置の処理速度の高速化に伴って機械的強度の弱いチップ表面層が一般的となってきたが、チップ表面への応力低減のために半導体素子と銅フレームとの熱膨張係数の差に基づく半導体素子の反り量の最小限化及び銅フレームの酸化防止のためにも低温硬化が求められるようになってきている。

[0003] 上記の硬化時間短縮および低温硬化の要求とも関連するが、それとは別に、サーマルマネジメントの要求がある。すなわち、半導体製品の大容量、高速処理化及び微細配線化に伴い半導体製品作動中に発生する熱の問題が顕著になってきており、半導体製品から熱を逃がす、いわゆるサーマルマネジメントがますます重要な課題となってきた。このため半導体製品にヒートスプレッダー、ヒートシンク等の放熱部材を取り付ける方法等が一般的に採用されているが放熱部材を接着する材料自体の熱伝導率もより高いものが望まれてきている。

[0004] 一方、半導体製品の形態によっては半導体素子そのものを金属製のヒートスプレッダーに接着したり、半導体素子を接着したリードフレームのダイパッド部にヒートスプレッ

レッダーを接着したり、ダイパッド部をパッケージ表面に露出させて放熱板をかねさせる場合もあり、さらには半導体素子をサーマルビア等の放熱機構を有する有機基板等に接着したりする場合もある。この場合も同様に、半導体素子を接着する材料に高熱伝導率が要求される。このようにダイアタッチ材料あるいは放熱部材接着用材料に高熱伝導率が要求されているが、同時に半導体製品の基板搭載時のリフロー処理に耐える必要があり、さらには大面積の接着が要求される場合も多いことから、構成部材間の熱膨張係数の違いによる反り等の発生を抑制するために低応力性も併せ持つ必要がある。

[0005] しかしながら、高熱伝導性接着剤には、次のようないくつかの問題点がある(例えば特開平11-43587号公報参照)。通常、高熱伝導性接着剤には、銀粉、銅粉といった金属フィラーや窒化アルミ、窒化ボロン等のセラミック系フィラー等の熱伝導性微粒子を、有機系のバインダーに高い含有率で添加するが、含有可能な量に限界があるため、高熱伝導率が得られない場合がある。また、多量の溶剤を含有した高熱伝導性接着剤は、硬化物単体の熱伝導率は良好だが、半導体製品に適用した状態では硬化物中に溶剤が残存あるいは揮発した後がボイドになり熱伝導率が安定しない場合がある。また、接着剤中に熱伝導性微粒子を多量に含有できたとしても、熱伝導性微粒子の含有率が高いために低応力性が不十分な場合がある。

[0006] 一方、環境対応の一環として、基板実装時の半田として鉛フリー半田が使用されるようになったため、錫-鉛半田を使用していた場合よりもリフロー温度を高くする必要が生じた。このような鉛フリー半田の使用により、リフロー温度の高温化に基づくストレスが増加するため、リフロー工程中において半導体製品中に剥離ひいてはクラックが発生しやすくなり、半導体製品の構成材料は、より高いリフロー耐性(高リフロー信頼性)が、従来よりも一層強く求められるようになってきている。

[0007] さらに、現在、環境対応の一環として半導体製品からの鉛撤廃が進められている途上であり、半導体製品の外装めっきからの脱鉛化の目的で、リードフレームのめっきをNi-Pdめっきに変更する場合が増えてきている。ここでNi-Pdめっきは表面のPd層の安定性を向上する目的で、さらにPd層の上に、薄く金めっき(金フラッシュ)が行われるが、Ni-Pdめっきそのものの平滑性および表面の金の存在のため、通常の銀

めっき銅フレーム等と比較すると表面の接着力が低下する。このため、接着力向上の目的でNi-Pdめっきフレーム表面を化学的、物理的に粗化する方法が取られる場合があるが、このような粗化表面では、しばしばダイアタッチペーストのレジズブリードが発生し、パッケージ信頼性の低下という深刻な問題の原因となる。

[0008] 上述した諸問題との関係において、現在の主流であるエポキシ樹脂系のダイアタッチペーストの場合には、例えばアミン系硬化剤等を用いることにより、60秒程度での硬化は可能であるが、15〜30秒といった超短時間硬化への対応はなされていない。

一方、マレイミド等のイミド結合を有する化合物を使用すると特に金属との密着性が改良されることは、例えば、次に示す文献などにおいて公知である。すなわち、特表平10-505599号公報、特表2000-514496号公報、特表2001-501230号公報、特開平11-106455号公報、特開2001-261939号公報および特開2002-20721号公報。しかしながら、イミド化合物は極性が高く、単独で用いた場合には硬化物の吸水率が高くなり、吸湿後の硬化物特性が悪化するという欠点があった。また、他の成分と併用する場合にも均一に混合するためには極性の高い成分を添加する必要があり、これらの添加成分も上記同様に吸湿後の硬化物特性が悪化し、特にNi-Pdめっきフレーム等の難接着性表面への密着性、鉛フリー半田に変わることによって上昇するリフロー温度によるストレスの増加に耐えられる低応力性、耐湿性の観点より満足なものはなかった。

[0009] また、従来より使用されているダイアタッチペースト(例えば、特開2000-273326号公報参照)よりもNi-Pdめっきフレームへの接着性に優れ、弾性率が低い低応力性に優れ、かつレジズブリードが発生しない材料が望まれているが、満足なものはなかった。

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記実情を考慮して成し遂げられたものであり、その第1の目的は、速硬化に優れ、かつ、従来より使用されてきているオープンでの硬化にも対応可能な樹脂組成物、および、該樹脂組成物を半導体用ダイアタッチ材料として使用した場合

に耐半田クラック性等の信頼性に優れた半導体装置を提供することである。

また本発明の第2の目的は、十分な低応力性を有しかつ良好な接着性を示し、さらに好ましくは優れたブリード性も示す樹脂組成物及び該樹脂組成物を半導体用ダイアタッチ材料あるいは放熱部材接着用材料として使用することで信頼性に優れた半導体装置を提供することである。

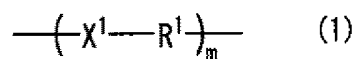
### 課題を解決するための手段

[0011] 上記本発明の目的は、少なくとも、充填材(A)、下記化合物(B)および熱ラジカル開始剤(C)を含み、かつ、実質的に光重合開始剤を含まないことを特徴とする樹脂組成物により達成され、該樹脂組成物を用いることで、高信頼性の半導体装置が得られる。

化合物(B)：

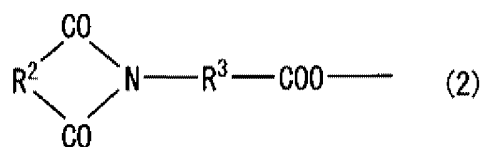
主鎖骨格に下記一般式(1)で表される構造を含み、かつ、下記一般式(2)で表される官能基を少なくとも1つ有する化合物

[0012] [化1]



[0013] (上記の式中において、 $\text{X}^1$ は、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ または $\text{---OCOO---}$ であり、 $\text{R}^1$ は炭素数1～6の炭化水素基であり、 $m$ は1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

[0014] [化2]



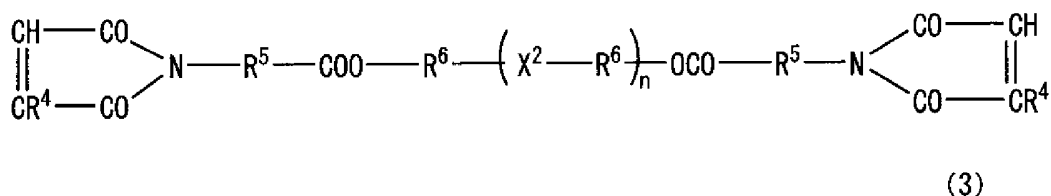
[0015] (上記の式中において、 $\text{R}^2$ は、 $\text{---C}_2\text{H}_2\text{---}$ または $\text{---C}_3\text{H}_4\text{---}$ であり、 $\text{R}^3$ は炭素数1～11の炭化水素基である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

前記化合物(B)のなかでも、または下記一般式(3)で表されるビスマレイミド化合物

(B')は、特に好ましい化合物である。

ビスマレイミド化合物(B'):

[0016] [化3]



[0017] (上記式中において、X<sup>2</sup>は、-O-、-COO-または-OCOO-であり、R<sup>4</sup>は水素原子またはメチル基であり、R<sup>5</sup>は炭素数1~11の炭化水素基であり、R<sup>6</sup>は炭素数3~6の炭化水素基であり、nは1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

[0018] 上記本発明に係る樹脂組成物は、必須成分として上記充填材(A)、上記化合物(B)および上記熱ラジカル開始剤(C)を含有するとともに、さらに、その他の任意成分の付加することができる。そのような必須成分と任意成分との組み合わせのなかでも、特に好ましいものとして第1から第6の組成物系がある。

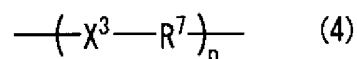
[0019] (1)第1の組成物系

第1の組成物系は、少なくとも、前記充填材(A)、前記化合物(B)、前記熱ラジカル開始剤(C)および、下記化合物(D)を含み、かつ、実質的に光重合開始剤を含まない組成物系である。

化合物(D):

化合物(D)とは、主鎖骨格に、一般式(4)で表される構造を含み、かつ重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する官能基を少なくとも1つ有する化合物である。

[0020] [化4]



[0021] (上記の式中において、X<sup>3</sup>は、-O-、-COO-または-OCOO-であり、R<sup>7</sup>は炭素数3~6の炭化水素基である。pは1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なっても

よい。)

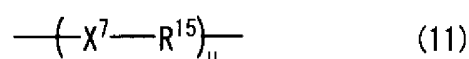
[0022] (2) 第2の組成物系

第2の組成物系は、少なくとも、前記充填材(A)、前記化合物(B)、前記熱ラジカル開始剤(C)、上記第1の組成物系に用いられる化合物(D)、および、下記化合物(L)と下記化合物(M)の組み合わせを含み、かつ、実質的に光重合開始剤を含まない組成物系である。

化合物(L):

化合物(L)とは、主鎖骨格に一般式(11)で表される構造を含み、かつ、グリシジル基を少なくとも1つ有する化合物である。

[0023] [化5]



[0024] (前記の式中において、 $X^7$ は、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ または $\text{---OCOO---}$ であり、 $R^{15}$ は炭素数3~6の炭化水素基である。uは2以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

[0025] 化合物(M):

化合物(M)とは、前記化合物(L)のグリシジル基と反応可能な官能基を有する化合物である。

[0026] (3) 第3の組成物系

第3の組成物系は、少なくとも、前記充填材(A)、前記化合物(B)、前記熱ラジカル開始剤(C)、および、下記アクリル酸エステル化合物(E)を含み、かつ、実質的に光重合開始剤を含まない組成物系である。

アクリル酸エステル化合物(E):

アクリル酸エステル化合物(E)とは、下記一般式(5)で表される化合物である。



開始剤(C)、および、下記アリルエステル化合物(G)を含み、かつ、実質的に光重合開始剤を含まない組成物系である。

アリルエステル化合物(G)：

アリルエステル化合物(G)とは、一般式(8)で表される官能基を少なくとも1つ有する化合物である。

[0034] [化9]



[0035] (上記の式中において、 $\text{R}^{12}$ は炭素数2～8の炭化水素基である。)

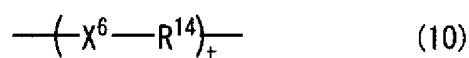
[0036] (6)第6の組成物系

第6の組成物系は、少なくとも、前記充填材(A)、前記化合物(B)、前記熱ラジカル開始剤(C)、下記化合物(H)、および、反応性希釈剤(I)を含み、かつ、実質的に光重合開始剤を含まない組成物系である。

化合物(H)：

化合物(H)とは、数平均分子量500～5000で、かつ、1分子内に少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を有する炭化水素の誘導体で変性個所に一般式(10)で表される構造を含み、かつ、重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する官能基を少なくとも1つ有する化合物である。

[0037] [化10]



[0038] (上記の式中において、 $\text{X}^6$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCOO}-$ であり、 $\text{R}^{14}$ は炭素数3～6の炭化水素基である。 $t$ は1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式の中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

発明の効果

[0039] 本発明の樹脂組成物、特に上記第1から第6の組成物系に属するものは、半導体素子の接着剤に使用した場合に、接着強度、速硬化性、耐湿性、低応力性に優れ、

かつ、オープン硬化にも対応可能であり、特に銅リードフレームと半導体素子の接着性に優れている。また、得られた半導体装置は耐半田クラック性にも優れている。その結果、高信頼性の半導体装置を得ることができる。

また、本発明の樹脂組成物のなかでも第3の組成物系に属するものは、良好な低応力性、良好な接着性ととも、優れたブリード性を示すことから、該樹脂組成物を半導体用ダイアタッチ材料あるいは放熱部材接着用材料またはヒートシンク部材用アタッチ材料として使用することで、信頼性に優れた半導体装置を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

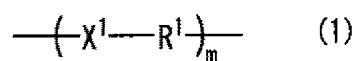
[0040] 以下、本発明について詳しく説明する。なお、本発明において、(メタ)アクリルとは、アクリル及び／又はメタクリルを意味し、(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を意味する。

[0041] 本発明によれば、半導体素子または放熱部材のための接着剤として非常に適した樹脂組成物が提供され、該樹脂組成物は、少なくとも、充填材(A)、下記化合物(B)、および熱ラジカル開始剤(C)を含み、かつ、実質的に光重合開始剤を含まないことを特徴とするものである。

化合物(B):

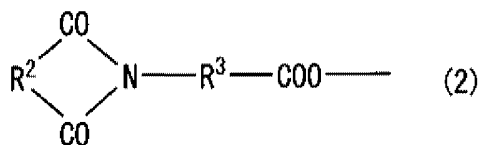
主鎖骨格に下記一般式(1)で表される構造を含み、かつ、下記一般式(2)で表される官能基を少なくとも1つ有する化合物

[0042] [化11]



[0043] (上記の式中において、X<sup>1</sup>は、-O-、-COO-または-OCOO-であり、R<sup>1</sup>は炭素数1-6の炭化水素基であり、mは1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

[0044] [化12]



[0045] (上記の式中において、 $\text{R}^2$ は、 $-\text{C}_2\text{H}_2-$ または $-\text{C}_3\text{H}_4-$ であり、 $\text{R}^3$ は炭素数1~11の炭化水素基である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

[0046] 本発明に用いる充填材(A)としては、銀粉がしばしば使用され、その含有量は、樹脂組成物中に通常は70~95重量%である。充填材(A)としては、その他に、例えば金粉、銅粉、ニッケル粉、パラジウム粉、窒化アルミニウム、窒化ボロン、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ等も使用可能である。

[0047] 銀粉を用いる場合には、通常、電子材料用として市販されている銀粉(A)を使用する。このような銀粉としては、還元粉、アトマイズ粉等が入手可能で、好ましい粒径としては平均粒径が1~30  $\mu\text{m}$ である。平均粒径がこの範囲よりも小さいと樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ、この範囲よりも大きいとディスペンス時にノズル詰まりの原因となりうるからである。電子材料用以外の銀粉ではイオン性不純物の量が多い場合があるので、材料の採用に当って注意が必要である。銀粉とは銀の含有率が90重量%以上のものが好ましい。銀の含有率が90重量%以上のものであれば他の金属との合金でも使用可能であるが、銀の含有率がこれより低い場合には熱伝導率が低下するため好ましくない。形状はフレーク状、球状等、特に限定されないが、好ましくはフレーク状のものを使用し、通常は樹脂組成物中に70~95重量%含まれる。銀粉の割合がこれより少ない場合には熱伝導性、場合により必要とされる電気伝導性が悪化し、これより多い場合には樹脂組成物の粘度が高くなりすぎるためである。

[0048] 本発明に用いられる、主鎖骨格に一般式(1)で示される構造を含み、かつ、一般式(2)で表される官能基を少なくとも1つ有する化合物(B)においては、主鎖骨格中の繰り返しユニットに含まれる炭化水素 $\text{R}^1$ は、芳香族環を含まないことが好ましい。また、この炭化水素 $\text{R}^1$ の炭素数は1~6であればよいが、3~6の範囲に限定することが好ましい。炭化水素 $\text{R}^1$ の炭素数を3以上とすることにより、硬化物の吸水特性の悪化

を阻止し、PCT(プレッシャークッカーテスト)等厳しい吸水条件下で接着力等の特性の悪化が生じにくくすることができる。一方、この炭素数を6以下とするのは、これよりも数が多い場合には樹脂の疎水性が強くなりすぎて、銅等の酸化されやすい金属表面等への接着力が悪化するためである。より好ましくは、炭素数が3または4の炭化水素基である。

また、この繰り返しユニット中には、符号 $X^1$ で表される部分として、 $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCOO-$ を含んでいるが、これらは硬化物の柔軟性を発揮するために必要であるとともに、原材料として液状あるいは他の成分への溶解性を向上させるためにも必要なためである。符号 $X^1$ で表される部分は、 $-O-$ (エーテル結合)であることが好ましい。

[0049] さらに繰り返し数 $m$ は、1〜50であればよい。しかしながら、この繰り返し数 $m$ が1の場合には、目的とする硬化物の柔軟性を発揮することが出来ないばあいがあるため、2以上であることが好ましい。一方、この繰り返し数 $m$ が50より多くなると、粘度が高くなりすぎ実用上好ましくない。ここで繰り返し単位が上記条件を満たしていれば、そのような繰り返しユニットを2種類以上あるいは他の成分との共重合物でも使用可能である。

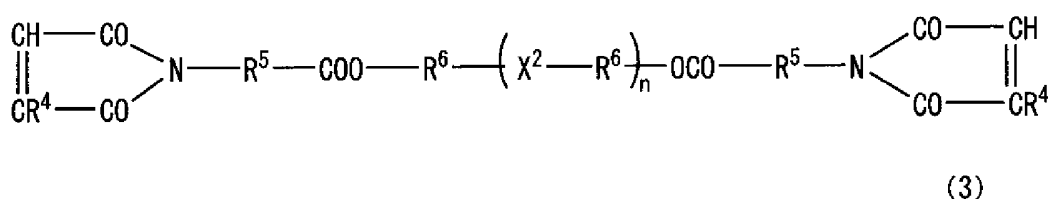
[0050] さらに一般式(2)で表される官能基は、特に銀めっき、ニッケル/パラジウムめっきといった金属めっき表面への良好な接着力を発揮するために必要なもので、好ましくは1分子内に2個含まれる。

この官能基に含まれる炭化水素 $R^2$ は、 $-C_2H_2-$ であることが好ましい。また、この官能基に含まれる炭化水素 $R^3$ は、芳香族環を含まないことが好ましく、その炭素数は1〜5、特に $-CH_2-$ であることが好ましい。

前記化合物(B)のなかでも、下記一般式(3)で表されるビスマレイミド化合物(B')は特に好ましい化合物である。

ビスマレイミド化合物(B'):

[0051] [化13]



[0052] (上記式中において、 $X^2$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCOO}-$ であり、 $R^4$ は水素原子またはメチル基であり、 $R^5$ は炭素数1~11の炭化水素基であり、 $R^6$ は炭素数3~6の炭化水素基であり、 $n$ は1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

[0053] このビスマレイミド化合物(B')は、充填材(A)、そのなかでも特に銀粉、を配合しても、良好な流動性を示し、かつ良好な接着性を得られる。ビスマレイミド化合物(B')には官能基としてマレイミド基あるいはその誘導体が含まれているが、これは後述の熱ラジカル開始剤(C)とともに使用することで、加熱下良好な反応性を示すとともに、イミド環の有する極性により、例えば、銀めっき、Ni-Pdめっきといった難接着性の金属表面に対しても良好な接着性を示す。

また、ビスマレイミド化合物(B')は、1分子内に2個の官能基を有するが、これは1官能の場合には期待する接着力向上効果が十分でなく、一方、3官能以上の場合には分子量が大きくなるため、粘度が高くなり樹脂組成物の高粘度化につながる点を考慮したからである。

[0054] 従来、2官能のマレイミド化合物としては芳香族アミンを原料とするものが良く知られているが、一般に芳香族系のマレイミドは結晶性が高いため室温で液状のものを得ることが難しい。また、このようなマレイミド化合物は、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンといった高沸点の極性溶媒には可溶であるが、このような溶媒を使用した場合には、樹脂組成物の加熱硬化の際にボイドが発生し、熱伝導性を悪化させるので使用できない。上記ビスマレイミド化合物(B')は室温で液状であるため、溶媒を使用する必要がなく、希釈の必要がある場合でも一般的に使用される液状のビニル化合物と良好な親和性を示すため、液状のビニル化合物での希釈が可能である。なかでも(メタ)アクリロイル基を有するビニル化合物は、ビスマレイミド化合物(B')と共重合

可能なので希釈剤として好適に使用可能である。

[0055] 上記ビスマレイミド化合物(B')において一般式(3)のR<sup>5</sup>は、炭素数1〜11の炭化水素基であればよいが、芳香族環を含まないものであることが好ましい。また、その炭素数は、1〜5の炭化水素基であることが好ましい。炭素数が6以上になると結晶性が高くなってくるので使用できない場合がある。好ましいR<sup>5</sup>は、炭素数が1または5のものであり、特に好ましいのは炭素数1のものである。

一般式(3)のR<sup>6</sup>は、炭素数3〜6の炭化水素基で、好ましくは芳香族環を含まない。炭素数がこれより少ないと吸水特性が悪化しPCT等厳しい吸水条件下で接着力等の特性の悪化が生じる一方、これより多い場合には樹脂組成物の疎水性が強くなりすぎ銅等の酸化されやすい金属表面等への接着力が悪化するとともに結晶性が高くなってくるのでいずれにしても使用できない。より好ましい炭素数は、3または4である。

[0056] また、一般式(3)のX<sup>2</sup>として—O—、—COO—または—OCOO—基を含んでいるが、これは硬化物の柔軟性を発揮するために必要であるとともに、原材料として液状となる、あるいは他の成分への溶解性を向上させるためにも必要なためである。これらの中でもX<sup>2</sup>が—O—の場合が好ましい。

さらに一般式(3)に含まれる繰り返しユニットの繰り返し数nは50以下とする。この繰り返し数nが50より多くなると、粘度が高くなりすぎ実用上好ましくない。ここで繰り返し単位が上記条件を満たしていれば、そのような繰り返しユニットを2種類以上あるいは他の成分との共重合体でも使用可能である。

[0057] このような化合物としては、アミノ基とカルボキシル基を有する化合物であってアミノ基とカルボキシル基の間に炭素数1〜5の炭化水素基を有する化合物(すなわち、グリシン、アラニン、アミノカプロン酸などのアミノ酸)と無水マレイン酸あるいはその誘導体を反応することによりマレイミド化アミノ酸を合成し、これとポリアルキレンオキサジジオール、ポリアルキレンエステルジオール等と反応させることにより入手可能である。

[0058] 本発明においては、前記化合物(B)および後述する他の重合性成分のための反応開始剤として、熱ラジカル開始剤(C)を使用する。通常、熱ラジカル重合開始剤と

して用いられるものであれば特に限定しないが、望ましいものとしては、急速加熱試験(試料1gを電熱板の上に乗せ、4°C/分で昇温した時の分解開始温度)における分解温度が40~140°Cとなるものが好ましい。分解温度が40°C未満だと、樹脂組成物の常温における保存性が悪くなり、140°Cを越えると硬化時間が極端に長くなるため好ましくない。

- [0059] そのような要求を満たす熱ラジカル重合開始剤の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサノール、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシ)シクロヘキシルプロパン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサノール、t-ブチルヒドロパーオキシド、P-メタンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、t-ヘキシルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサノール、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、イソブチルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールパーオキシド、オクタノールパーオキシド、ラウロールパーオキシド、桂皮酸パーオキシド、m-トルオールパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-3-メチルブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メチルブチル)パーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(ネオデカノールパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノール、1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチルパーオキシネオデカノール、1-

シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸アシッド、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシ-*m*-トルオイルベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス(*t*-ブチルパーオキシ)イソフタレート、*t*-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等が挙げられる。

[0060] これらは単独で或いは硬化性を制御するために2種類以上を混合して用いることもできる。

特に限定されるわけではないが、熱ラジカル開始剤(C)は、樹脂組成物中0.001〜2重量%含有されるのが好ましい。

[0061] 本発明の樹脂組成物は、通常、蛍光灯等の照明下で使用されるので光重合開始剤が含まれていると使用中に反応により粘度上昇が観察されるため、実質的に光重合開始剤を含有することはできない。「実質的に」とは、粘度上昇が観察されない程度で光重合開始剤が微量に存在してもよく、好ましくは、含有しないことである。

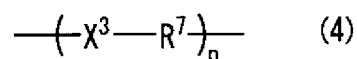
[0062] 本発明の樹脂組成物は、前記充填材(A)、前記化合物(B)および熱ラジカル開始剤(C)とともに、下記化合物(D)、下記アクリル酸エステル化合物(E)、下記アクリルアミド化合物(F)、下記アリルエステル化合物(G)、下記化合物(H)から選ばれる少なくとも1つを含有することにより、より良好な接着性能および硬化後物性、例えば、速硬化性、密着性、リフロー耐性、低応力性、ブリード性、或いはその他の特性のう

ち、1つまたは2つ以上の特性の向上が得られる。

これらの化合物(D)～(H)は、前記化合物(B)と同様に、熱ラジカル開始剤によってラジカル重合反応を開始させることができ、かつ、前記化合物(B)と共重合可能な成分である。

[0063] 本発明で用いられる化合物(D)とは、主鎖骨格に、一般式(4)で表される構造を含み、かつ重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する官能基を少なくとも1つ有する化合物である。

[0064] [化14]



[0065] (上記の式中において、 $\text{X}^3$ は、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ または $\text{---OCOO---}$ であり、 $\text{R}^7$ は炭素数3～6の炭化水素基である。pは1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

[0066] 上記化合物(D)は、主鎖骨格中の繰り返しユニット( $\text{X}^3\text{---R}^7$ )に含まれる炭化水素 $\text{R}^7$ の炭素数を3～6に限定しているが、これは炭素数がこれより少ない場合には硬化物の吸水特性が悪化しPCT等の厳しい吸水条件下で接着力等の特性の悪化が生じるためであり、炭素数がこれより多い場合には樹脂の疎水性が強くなりすぎ銅等の酸化されやすい金属表面等への接着力が悪化するためである。

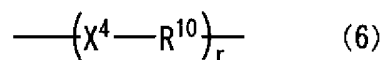
また、繰り返しユニット( $\text{X}^3\text{---R}^7$ )には符号 $\text{X}^3$ で表される部分として $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ または $\text{---OCOO---}$ のいずれかの結合が含まれるが、これは硬化物の柔軟性ならびに十分な接着力を発揮するのに必要だからである。

また繰り返し数pが50より多くなると粘度が高くなりすぎ実用上好ましくない。ここで繰り返し単位が上記条件を満たしていれば、そのような繰り返しユニットを2種類以上あるいは他の成分との共重合物でも使用可能である。

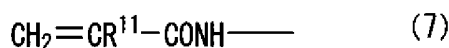
重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する官能基としては(メタ)アクリロイル基又はビニル基等があげられるが、特にこれらに限定するものではなく複数種を併用して用いることが可能である。また、化合物(D)は、その一分子内に炭素-炭素不飽和結



[0071] [化16]



[0072] [化17]



[0073] (上記2つの式中において、 $\text{X}^4$ は、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ または $\text{---OCOO---}$ であり、 $\text{R}^{10}$ は炭素数3～6の炭化水素基であり、 $\text{R}^{11}$ は水素原子またはメチル基である。 $r$ は1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

[0074] 上記アクリルアミド化合物(F)は、主鎖骨格中の繰り返しユニット( $\text{X}^4\text{---R}^{10}$ )に含まれる炭化水素 $\text{R}^{10}$ の炭素数を3～6、好ましくは3または4に限定しているが、これは炭素数がこれより少ない場合には硬化物の吸水特性が悪化し、PCT等の厳しい吸水条件下で接着力等の特性の悪化が生じるためであり、炭素数がこれより多い場合には樹脂の疎水性が強くなりすぎ銅等の酸化されやすい金属表面等への接着力が悪化するためである。

また、繰り返しユニット( $\text{X}^4\text{---R}^{10}$ )には符号 $\text{X}^4$ で表される部分として、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ または $\text{---OCOO---}$ のいずれかの結合、好ましくは $\text{---O---}$ が含まれるが、これは硬化物の柔軟性を発揮するために必要であるとともに原材料として液状となる、あるいは他の成分への溶解性を向上させるためにも必要なためである。

さらに繰り返し数 $r$ が50より多くなると、粘度が高くなりすぎ実用上好ましくない。ここで繰り返し単位が上記条件を満たしていれば、そのような繰り返しユニットを2種類以上あるいは他の成分との共重合物でも使用可能である。

さらに一般式(7)で表される官能基は、特に銀めっき、ニッケル/パラジウムめっきといった金属めっき表面への良好な接着力を発揮するために必要なもので、好ましくは1分子内に2個含まれる。

[0075] 上記アクリルアミド化合物(F)としては、両末端に水酸基を有し繰り返し単位がプロピレンオキシド、テトラメチレンオキシド、ブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種であり分子量が300～2500のものに無水コハク酸等の2塩基酸無水物を反応

させた後、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド等の水酸基を有する(メタ)アクリルアミドを反応させたものが挙げられる。

[0076] 本発明で用いられるアリルエステル化合物(G)とは、一般式(8)で表される官能基を少なくとも1つ有する化合物である。

[0077] [化18]



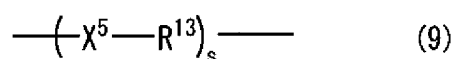
[0078] (上記の式中において、 $\text{R}^{12}$ は炭素数2~8の炭化水素基である。)

[0079] この一般式(8)で表される官能基を有するアリルエステル化合物(G)は、前記一般式(2)で表される官能基を有する化合物(B)と共重合可能あり、硬化物の接着性と低応力性のバランスに優れる。

[0080] 一般式(8)で表される官能基の数は、硬化性の観点から1分子内に少なくとも1つ必要であり、さらに好ましくは1分子内に2つ以上含まれる。この官能基に含まれる符号 $\text{R}^{12}$ は炭素数2~8の炭化水素基であり、脂肪鎖、脂環式、芳香族環のいずれであってもよいが、接着性の観点から芳香族環を含まないことが好ましい。

特に硬化物に低応力性が求められる場合には、分子骨格に下記一般式(9)で表される構造を含むことが好ましい。

[0081] [化19]



[0082] (上記の式中において、 $\text{X}^5$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCOO}-$ であり、 $\text{R}^{13}$ は炭素数3~6の炭化水素基である。 $s$ は1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式の中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

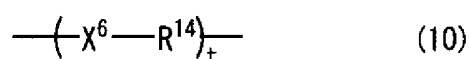
[0083] 一般式(9)で表される骨格に含まれる符号 $\text{R}^{13}$ は、炭素数3~6の炭化水素基であるが、炭素数がこれより少ない場合には吸水しやすくなり、これより多い場合には疎水性が強くなりすぎ接着力が悪化するので好ましくない。

また繰り返し数 $s$ は1以上50以下の整数であるが、50より多い場合には分子量が大きくなりすぎ粘度上昇の原因となり作業性の観点より好ましくない。より好ましくは炭素

数3～4で、繰り返し数2～20である。

[0084] 本発明で用いられる上記化合物(H)とは、数平均分子量500～5000で、かつ、1分子内に少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を有する炭化水素の誘導体で変性個所に一般式(10)で表される構造を含み、かつ、重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する官能基を少なくとも1つ有する化合物である。

[0085] [化20]



[0086] (上記の式中において、 $\text{X}^6$ は、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ または $\text{---OCOO---}$ であり、 $\text{R}^{14}$ は炭素数3～6の炭化水素基である。tは1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

[0087] 前記化合物(H)において、前記一般式(10)で表される構造の $\text{X}^6$ が $\text{---O---}$ であることが好ましい。

また、前記化合物(H)に誘導される、1分子内に少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を有する炭化水素が、ブタジエン重合体であることが好ましい。

前記化合物(H)に誘導される、1分子内に少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を有する炭化水素が、イソプレン重合体であることが好ましい。

前記化合物(H)の重合可能な炭素-炭素不飽和結合が、(メタ)アクリロイル基であることが好ましい。

[0088] 上記化合物(H)は、例えば水酸基、カルボキシル基、グリシジル基等を有するポリイソプレン、ポリブタジエン等のジエン系化合物の単独重合体或いはジエン系化合物とスチレン等との共重合体(第1成分)等と、前記重合体の水酸基、カルボキシル基、グリシジル基等と反応可能な官能基及び重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する官能基ならびに前記化合物(B)に含まれる繰り返し単位( $\text{X}^1\text{---R}^1$ )と同様の繰り返し単位を有する化合物(第2成分)との反応物である。ここで、第2成分に含まれる重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する官能基としては、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基又は前記式(2)で表される官能基を例示することができる。化合物(

H)の数平均分子量が500より小さい場合には期待する柔軟性を発揮できないので好ましくなく、5000より大きい場合には粘度が高くなりすぎ実用上好ましくない。

[0089] また、ポリイソプレン、ポリブタジエン等のジエン系化合物の単独重合体或いはジエン系化合物とスチレン等との共重合体等は硬化物の柔軟性を発揮するために必要であるが、これらの化合物を変性せずに用いると化合物(B)あるいは希釈剤等との相溶性がよくなく硬化中に相分離が起こる。このため本発明においては、水酸基、カルボキシル基、グリシジル基等を有するポリイソプレン、ポリブタジエン等のジエン系化合物の単独重合体或いはジエン系化合物とスチレン等との共重合体等(第1成分)を、前記重合体の水酸基、カルボキシル基、グリシジル基等と反応可能な官能基及び重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する官能基ならびに前記化合物(B)に使用する繰り返し単位と同様の繰り返し単位を有する化合物(第2成分)と反応させることで変性し、系全体の均一性の向上を図るとともに反応により硬化物中に取り込まれるため、急速に反応を行ってもあるいはオープン等で時間をかけて反応を行っても類似のモルフォロジーをもつ硬化物を提供することが可能となった。

[0090] 具体的には、例えば、次のような変性物を用いることができる。これらの変性物は単独でも併用してもかまわない。

(1)水酸基を有するポリブタジエンと、水酸基と等モルのシクロヘキサントラカルボン酸2無水物を反応させた後、末端に水酸基を有するポリテトラメチレングリコールメタクリレートとのハーフエステル化した化合物

(2)マレイン化ポリブタジエンと、マレイン酸残基と等モルのヘキサメチレンジアミンを反応させた後、無水マレイン酸と反応、脱水環化した化合物

(3)マレイン化ポリブタジエンとマレイン酸残基と等モルの水酸基を有するポリテトラメチレングリコールメタクリレートとのハーフエステル化した化合物

(4)末端にカルボキシル基を有するポリブタジエンと、ポリテトラメチレングリコールメタクリレートとのエステル化した化合物

[0091] 本発明では、樹脂組成物に、反応性希釈剤(I)を添加しても良い。化合物(B)の希釈剤として液状のビニル化合物を使用することが可能である。化合物(B)の一般式(2)で表される官能基との共重合性の観点から、液状のビニル化合物は(メタ)アクリロ

イル基を有する化合物であることが好ましい。

[0092] このような化合物は、例えば、脂環式(メタ)アクリル酸エステル、脂肪族(メタ)アクリル酸エステル、芳香族(メタ)アクリル酸エステル、脂肪族ジカルボン酸(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ジカルボン酸(メタ)アクリル酸エステル等のなかから、1種あるいは複数種使用することも可能であるが、樹脂組成物が前記化合物(E)を含有する場合には、これら化合物(E)の配合量と同程度あるいは少ないことが好ましい。

[0093] そのような一般的な反応性希釈剤としては、下記のような化合物を例示することができる。メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ターシャールブチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、その他のアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ターシャールブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジシクモノ(メタ)アクリレート、ジシクジ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフロロブチル(メタ)アクリレート、パーフロロオクチル(メタ)アクリレート、パーフロロオクチルエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(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, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリアルキレングリコールモノ

ノ(メタ)アクリレート、ラウロキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリロキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N, N'-エチレンビス(メタ)アクリルアミド、1, 2-ジ(メタ)アクリルアミドエチレングリコール、ジ(メタ)アクリロイロキシメチルトリシクロデカン、2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチル、N-(メタ)アクリロイロキシエチルマレイミド、N-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタルイミド、N-(メタ)アクリロイロキシエチルフタルイミド。

[0094] 本発明では、良好な接着性を得る目的でシラン系のカップリング剤(J)を使用することが可能である。なかでもS-S結合を有するシランカップリング剤は、銀粉(A)とともに使用すると被着体との接着力向上のみならず、銀粉とも反応するため樹脂組成物硬化物の凝集力も向上するので、特に優れた接着性を得ることが可能となるので好ましい。

このようなS-S結合を有するシランカップリング剤としては、ビス(トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(トリブトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(ジメトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(ジブトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(トリブトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(ジメトキシメチルシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(ジエトキシメチルシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(ジブトキシメチルシリルプロピル)ジスルフィドなどが挙げられる。

またS-S結合を有するシランカップリング剤とともにグリシジル基を有するシランカップリング剤を使用することがさらに好ましい。グリシジル基を有するシランカップリング剤としては、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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

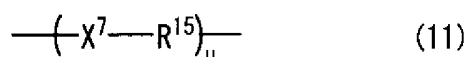
[0095] 本発明では、さらに、上記グリシジル基を有するシランカップリング剤以外のグリシジル基を有する化合物(K)を、樹脂組成物中に添加することも可能である。特に銅表面との良好な接着力が必要な場合にはグリシジル基を有する化合物の添加は効果的である。グリシジル基を有する化合物としてはビスフェノールA、ビスフェノールFといったビスフェノール類をグリシジルエーテル化したもの、フェノールノボラック、クレゾールノボラックといったフェノール類をグリシジルエーテル化したもの、アミノフェノールのエポキシ化物を使用することができる。また低粘度化の目的で脂肪族グリシジルエーテル類、水素添加により脂肪族環にしたグリシジルエーテル類、脂環式エポキシ化合物などが挙げられ、必要に応じイミダゾールなどのグリシジル基と反応する化合物を添加する。特に保存性と反応性を両立させる目的から、2-メチルイミダゾールと2, 4-ジアミノ-6-ビニルトリアジンとの付加物あるいは2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを使用することが好ましい。

[0096] 本発明では、さらに、下記化合物(L)および下記化合物(M)を組み合わせ、樹脂組成物中に添加することも可能である。

化合物(L):

化合物(L)とは、主鎖骨格に一般式(11)で表される構造を含み、かつ、グリシジル基を少なくとも1つ有する化合物である。

[0097] [化21]



[0098] (前記の式中において、X<sup>7</sup>は、-O-、-COO-または-OCOO-であり、R<sup>15</sup>は炭素数3-6の炭化水素基である。uは2以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

[0099] 化合物(M):

化合物(M)とは、前記化合物(L)のグリシジル基と反応可能な官能基を有する化合物である。

[0100] グリシジル基を有する前記化合物(L)としては、主鎖骨格中の繰り返しユニットに含

まれる炭化水素 $R^{15}$ の炭素数を3〜6に限定しているが、これは $R^{15}$ の炭素数がこれより少ない場合には硬化物の吸水特性が悪化しPCT等の厳しい吸水条件下で接着力等の特性の悪化が生じるためであり、 $R^{15}$ の炭素数がこれより多い場合には樹脂の疎水性が強くなりすぎ銅等の酸化されやすい金属表面等への接着力が悪化するためである。

また、繰り返しユニットには、符号 $X^7$ で表される部分として $-O-$ 、 $-COO-$ または $-O-COO-$ が含まれるが、これは硬化物の柔軟性ならびに十分な接着力を発揮するのに必要だからである。

またグリシジル基が必要な理由は、特に銅への接着を考えた場合にグリシジル基の導入が効果的であるためで、グリシジル基の導入により種々の被着体表面への適合性を向上することが可能となった。

[0101] さらに繰り返しユニットが前記化合物(B)の繰り返しユニット( $X^1-R^1$ )と等しいか或いは類似していることが好ましい。これは樹脂組成物の均一性、特に硬化後の均一性を向上させるためであり、繰り返しユニットが類似していない場合には、特にオープン等で時間をかけて硬化した場合に分離が進行し、十分な硬化物特性を示さない場合があるからである。

繰り返し数 $u$ が50より多くなると粘度が高くなりすぎ実用上好ましくない。ここで繰り返し単位が上記条件を満たしていれば、そのような繰り返しユニットを2種類以上あるいは他の成分との共重合物でも使用可能である。

[0102] 化合物(L)のグリシジル基と反応可能な官能基を有する化合物(M)としては、一般にエポキシ樹脂の硬化剤として知られるものが使用可能である。一例として、フェノール化合物、アミン化合物、イミダゾール類等が挙げられるが、これらに限らない。

[0103] 本発明の樹脂組成物には、必要により、消泡剤、界面活性剤、各種重合禁止剤、酸化防止剤等の添加剤を用いることができる。

本発明の樹脂組成物は、例えば各成分を予備混合した後、3本ロールミルを用いて混練し、さらにその後、真空下脱泡することにより製造することができる。

本発明の樹脂組成物を用いて半導体装置を製作する方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、市販のダイボンダーを用いて、リードフレームの所定の部位

に樹脂組成物をディスペンス塗布した後、チップをマウントし、加熱硬化する。その後、ワイヤーボンディングして、エポキシ樹脂封止材を用いてトランスファー成形することによって半導体装置を製作する。

[0104] 以下、必須成分としての充填材(A)、化合物(B)および熱ラジカル開始剤(C)と、その他の任意成分の組み合わせた様々な組成物系のなかで、特に好ましいものとして第1から第6の組成物系を例示する。

[0105] (1) 第1の組成物系

第1の組成物系は、少なくとも、前記充填材(A)、前記化合物(B)、前記熱ラジカル開始剤、(C)および、前記化合物(D)を含み、かつ、実質的に光重合開始剤を含まない組成物系である。

第1の組成物系のなかで、さらに、シラン系のカップリング剤(J)を1つ以上含有させた組成物も好ましい。

[0106] (2) 第2の組成物系

第2の組成物系は、少なくとも、前記充填材(A)、前記化合物(B)、前記熱ラジカル開始剤(C)、前記化合物(D)、および、前記化合物(L)と前記化合物(M)の組み合わせを含み、かつ、実質的に光重合開始剤を含まない組成物系である。

第2の組成物系のなかで、さらに、シラン系のカップリング剤(J)を1つ以上含有させた組成物も好ましい。

[0107] (3) 第3の組成物系

第3の組成物系は、少なくとも、前記充填材(A)、前記化合物(B)、前記熱ラジカル開始剤(C)、および、前記アクリル酸エステル化合物(E)を含み、かつ、実質的に光重合開始剤を含まない組成物系である。

第3の組成物系のなかで、さらに、シラン系のカップリング剤(J)を1つ以上含有させた組成物も好ましい。

[0108] (4) 第4の組成物系

第4の組成物系は、少なくとも、前記充填材(A)、前記化合物(B)、前記熱ラジカル開始剤(C)、および、前記アクリルアミド化合物(F)を含み、かつ、実質的に光重合開始剤を含まない組成物系である。

第4の組成物系のなかで、さらに、シラン系のカップリング剤(J)を1つ以上含有させた組成物も好ましい。

[0109] (5) 第5の組成物系

第5の組成物系は、少なくとも、前記充填材(A)、前記化合物(B)、前記熱ラジカル開始剤(C)、および、前記アシルエステル化合物(G)を含み、かつ、実質的に光重合開始剤を含まない組成物系である。

第5の組成物系においては、化合物(B)とアシルエステル化合物(G)の合計量に対するアシルエステル化合物(G)の量は20〜60重量%が好ましい。アシルエステル化合物(G)の割合が多くなり過ぎると硬化性が悪化する場合がある。

第5の組成物系のなかで、さらに、シラン系のカップリング剤(J)を1つ以上含有させたものが好ましい。

[0110] (6) 第6の組成物系

第6の組成物系は、少なくとも、前記充填材(A)、前記化合物(B)、前記熱ラジカル開始剤(C)、前記化合物(H)、および、反応性希釈剤(I)を含み、かつ、実質的に光重合開始剤を含まない組成物系である。

第6の組成物系のなかで、さらに、シラン系のカップリング剤(J)を1つ以上含有させたものが好ましい。

## 実施例

[0111] 以下に、上記第1〜第6の組成物系に関する実験例を示す。

まずは、第1の組成物系の実験例(実験例シリーズA)を以下に示す。配合割合は重量部で示す。

(実施例A1〜A4、比較例A1〜A3)

化合物(B)として、ポリエーテル系ビスマレイミド酢酸エステル(大日本インキ工業(株)製、ルミキュアMIA-200、一般式(2)において、 $R^2$ が $-C_2H_2-$ 、 $R^3$ が $-CH_2-$ 、一般式(1)の $X^1$ が $-O-$ 、 $R^1$ が $-C_4H_8-$ であるもの、以下「化合物1」と言う。)を用いた。化合物(D)として、ポリプロピレングリコールジメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマーPDP-400、以下「化合物2」と言う。)、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマーPDT-800、以下「化合物3」と言う。)を用いた

。熱ラジカル開始剤(C)として、ジクミルパーオキサイド(急速加熱試験における分解温度:126°C、日本油脂(株)製、パークミルD、以下「開始剤」と言う。)を用いた。充填材(A)として、平均粒径3 $\mu$ m、最大粒径20 $\mu$ mのフレーク状銀粉(以下「銀粉」と言う。)を用いた。また、ラウリルアクリレート(共栄社化学(株)製、ライトエステルLA、以下「希釈剤」と言う。)、および、メタクリル基を有するシランカップリング剤(信越化学工業(株)製、KBM-503、以下「メタクリルシラン」と言う。)を用いた。

[0112] これらの化合物を表1のように組み合わせて配合し、3本ロールミルを用いて混練し、脱泡後樹脂組成物を得た。

なお、比較例A1ではポリエチレングリコールジメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマーPDE-400、以下「化合物4」と言う。)を、比較例A3ではビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応により得られるジグリシジルビスフェノールA(エポキシ当量180、室温で液体、以下「ビスAエポキシ」と言う。)、クレジルグリシジルエーテル(エポキシ当量185、以下「CGE」と言う。)、フェノールノボラック樹脂(水酸基当量104、軟化点85°C、以下「PN」と言う。)、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール(四国化成工業(株)製、商品名キュアゾール、以下「2PHZ」と言う。)、グリシジル基を有するシランカップリング剤(信越化学工業(株)製、KBM-403E、以下「エポキシシラン」と言う。)を使用した。

得られた樹脂組成物を以下の方法により評価した。評価結果を表1に示す。

[0113] [表1]

表 1

	実施例				比較例			
	A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4
化合物 1	7.8	9.7	7.8	7.8	7.8	7.8		
化合物 2				11.7				
化合物 3	11.7	9.7	9.7	9.7		19.4		
化合物 4				1.9		11.7		
希釈剤				0.4		0.4		
開始剤				0.4		0.4		
銀粉	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
ビスAエポキシ								75.0
CGE								16.1
PN								6.9
2PHZ								1.1
メタクリルシラン								0.7
エポキシシラン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
粘度	18.4	20.4	16.4	17.8	16.8	15.4	21.6	21.6
初期値 (Pa・s)	18.6	20.8	16.8	17.2	17.0	15.2	21.8	21.8
48時間後 (Pa・s)	1%	2%	2%	3%	1%	1%	1%	1%
粘度増加率	45	45	41	54	51	22	16	16
30秒硬化 (Pa・s)	35	40	32	44	24	8	3	3
硬化後 (ホット)	50	52	48	50	48	31	37	37
60分硬化 (Pa・s)	34	38	33	34	20	15	18	18
硬化後 (オープン)	<10	<10	<10	<10	50	50	50	50
剥離面積 (%)	○	○	○	○	×	×	×	×
耐半田クラック性	○	○	○	○	×	×	×	×
総合評価	○	○	○	○	×	×	×	×

[0114] <実験例シリーズAにおける評価方法>

(1) 粘度

E型粘度計(3° コーン)を用い25℃、2.5rpmでの値を樹脂組成物作製直後と25℃、48時間放置後に測定した。作製直後の粘度が15〜25Pa・sの範囲内で、かつ、48時間後の粘度増加率が20%未満の場合を合格とした。粘度の単位は「Pa・s」で、

粘度増加率の単位は「%」である。

(2) 接着強度

樹脂組成物を用いて、6×6mmのシリコンチップを銀めっきした銅フレームにマウントし、200℃のホットプレート上で30秒ならびに150℃オーブン中60分硬化した。硬化後ならびにPCT(121℃、100%、72時間)処理後に自動接着力測定装置を用い、260℃での熱時ダイシェア強度を測定した。260℃熱時ダイシェア強度が30N/チップ以上の場合を合格とした。接着強度の単位は「N/チップ」である。

[0115] (3) 耐半田クラック性

表1に示す樹脂組成物を用い、下記のリードフレームとシリコンチップを、下記の硬化条件により硬化し、接着した。その後スミコンEME-7026(住友ベークライト(株)製)の封止材料を用い、封止したパッケージを60℃、相対湿度60%、192時間吸湿処理した後、IRリフロー処理(260℃、10秒、3回リフロー)を行い、処理後のパッケージを超音波探傷装置(透過型)により剥離の程度を測定した。ダイアタッチ部の剥離面積が10%未満の場合を合格とした。剥離面積の単位は「%」である。

パッケージ: QFP(14×20×2.0mm)

リードフレーム: 銀スポットめっきした銅フレーム

チップサイズ: 6×6mm

樹脂組成物の硬化条件: ホットプレート上で200℃、60秒

[0116] 次に、第2の組成物系の実験例(実験例シリーズB)を以下に示す。配合割合は重量部で示す。

(実施例B1~4、比較例B1~4)

化合物(B)として、ポリエーテル系ビスマレイミド酢酸エステル(大日本インキ工業(株)製、ルミキュアMIA-200、一般式(2)において、 $R^2$ が $-C_2H_2-$ 、 $R^3$ が $-CH_2-$ 、一般式(1)の $X^1$ が $-O-$ 、 $R^1$ が $-C_4H_8-$ であるもの、以下「化合物1」と言う。)を用いた。化合物(D)として、ポリプロピレングリコールジメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマーPDP-400、以下「化合物2」と言う。)、および、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマーPDT-800、以下「化合物3」と言う。)を用いた。グリシジル基含有化合物(L)として、ポリテトラメチレングリコールジグリシジ

ルエーテル(旭電化工業(株)製、ED-612、以下「化合物4」と言う。)、および、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル(旭電化工業(株)製、ED-506、以下「化合物5」と言う。)を用いた。グリシジル基と反応する化合物(M)としては、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール(四国化成工業(株)製、商品名キュアゾール、以下「2PHZ」と言う。)を用いた。熱ラジカル開始剤(C)としてジクミルパーオキシサイド(急速加熱試験における分解温度:126°C、日本油脂(株)製、パークミルD、以下「開始剤」と言う。)を用いた。充填材(A)として平均粒径3 $\mu$ m、最大粒径20 $\mu$ mのフレーク状銀粉(以下「銀粉」と言う。)を用いた。また、ラウリルアクリレート(共栄社化学(株)製、ライトエステルLA、以下「希釈剤」と言う。)、メタクリル基を有するシランカップリング剤(信越化学工業(株)製、KBM-503、以下「メタクリルシラン」と言う。)、および、グリシジル基を有するシランカップリング剤(信越化学工業(株)製、KBM-403E、以下「エポキシシラン」と言う。)を用いた。

[0117] これらの化合物を表2のように配合し、3本ロールを用いて混練し、脱泡後樹脂組成物を得た。

なお、比較例B1、B2ではポリエチレングリコールジメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマーPDE-400、以下「化合物6」と言う。)を、比較例B4ではビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応により得られるジグリシジルビスフェノールA(エポキシ当量180、室温で液体、以下「ビスAエポキシ」と言う。)、クレジルグリシジルエーテル(エポキシ当量185、以下「CGE」と言う。)、フェノールノボラック樹脂(水酸基当量104、軟化点85°C、以下「PN」と言う。)を使用した。

得られた樹脂組成物を以下の方法により評価した。評価結果を表2に示す。

[0118] [表2]

表 2

	実施例				比較例			
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
化合物 1	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	7.7	
化合物 2		5.8	5.8					
化合物 3	11.6	5.8	5.8	9.6			17.4	
化合物 4	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	
化合物 5			1.9					
化合物 6				1.9	11.6	11.6		
希釈剤				1.9				
開始剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
銀粉	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
ヒス A エポキシ								75.0
C.G.E.								16.1
P.N.								6.9
2 P.H.Z.	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.7
メタクリルシラン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
エポキシシラン	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.23
粘度	19.6	18.0	17.2	15.4	16.0	18.6	15.8	21.6
初期値 (Pa·s)	20.0	18.4	17.8	15.6	15.8	18.4	16.0	21.8
48時間後 (Pa·s)	2%	2%	3%	1%	-1%	-1%	1%	1%
粘度増加率								
30秒硬化 (ホット)	50	52	48	54	50	12	8	22
硬化後 P.C.T後	46	45	44	48	22	2	1	5
60分硬化 (ホット)	56	54	50	54	52	8	10	56
硬化後 P.C.T後	42	40	42	44	25	1	2	20
剥離面積 (%)	<10	<10	<10	<10	50<	50<	50<	50<
耐半田クラック性	○	○	○	○	x	x	x	x
総合評価	○	○	○	○	x	x	x	x

[0119] <実験例シリーズBにおける評価方法>

(1)粘度

E型粘度計(3° コーン)を用い25°C、2.5rpmでの値を樹脂組成物作製直後と25

℃、48時間放置後に測定した。作製直後の粘度が15～25Pa・sの範囲内で、かつ、48時間後の粘度増加率が20%未満の場合を合格とした。粘度の単位は「Pa・s」で粘度増加率の単位は「%」である。

## (2) 接着強度

樹脂組成物を用いて、6×6mmのシリコンチップをリングめっきした銅フレーム(インナーリード部のみに銀めっき)にマウントし、200℃のホットプレート上で30秒ならびに150℃オープン中60分硬化した。硬化後ならびにPCT(121℃、100%、72時間)処理後に、自動接着力測定装置を用い260℃での熱時ダイシエア強度を測定した。260℃熱時ダイシエア強度が30N/チップ以上の場合を合格とした。接着強度の単位は「N/チップ」である。

## [0120] (3) 耐半田クラック性

表2に示す樹脂組成物を用い、下記のリードフレームとシリコンチップを、下記の硬化条件により硬化し、接着した。その後、スミコンEME-7026(住友ベークライト(株)製)の封止材料を用い、封止したパッケージを60℃、相対湿度60%、192時間吸湿処理した後、IRリフロー処理(260℃、10秒、3回リフロー)を行い、処理後のパッケージを超音波探傷装置(透過型)により剥離の程度を測定した。ダイアタッチ部の剥離面積が10%未満の場合を合格とした。剥離面積の単位は「%」である。

パッケージ:QFP(14×20×2.0mm)

リードフレーム:リングめっきした銅フレーム(インナーリード部のみに銀めっき)

チップサイズ:6×6mm

樹脂組成物硬化条件:ホットプレート上で200℃、60秒

[0121] 次に、第3の組成物系の実験例(実験例シリーズC)を以下に示す。配合割合は重量部で示す。

### (実施例C1～C4)

#### (1) マレイミド化アミノ酸の合成

##### (1-1) マレイミド酢酸

120gの無水マレイン酸と500gのトルエンをセパラブルフラスコに仕込み、攪拌下1時間還流することにより系内の水分をディーンスタークトラップにより除去した後、室

温まで冷却し、乾燥窒素を導入しながら75gのグリシン(アミノ酢酸)を200gのアセトニトリルに溶解させた溶液を氷浴中で60分かけて滴下し、その後、室温にて23時間攪拌した。

その後、ディーンスタークトラップにて発生した水分を除去しながら還流下8時間攪拌した。得られた溶液相を、純水を用いて5回ほど分液洗浄し、その後エバポレータならびに真空乾燥機を用いて脱溶媒を行い、生成物を得た。得られた生成物は、褐色の結晶で、収量は約150gだった。NMRおよびIRによりマレイミド環の生成を確認した。

[0122] (1-2) マレイミドカプロン酸

120gの無水マレイン酸と500gのトルエンをセパラブルフラスコに仕込み、攪拌下1時間還流することにより系内の水分をディーンスタークトラップにより除去した後、室温まで冷却し、乾燥窒素を導入しながら131gの6-アミノカプロン酸を200gのアセトニトリルに溶解させた溶液を氷浴中で60分かけて滴下し、その後、室温にて23時間攪拌した。

その後、ディーンスタークトラップにて発生した水分を除去しながら還流下8時間攪拌した。得られた溶液相を、純水を用いて5回ほど分液洗浄し、その後エバポレータならびに真空乾燥機を用いて脱溶媒を行い生成物を得た。得られた生成物は、褐色の結晶で、収量は約195gだった。NMRおよびIRによりマレイミド環の生成を確認した。

[0123] (2) マレイミド化アミノ酸とジオールの反応

(2-1) マレイミド酢酸とポリプロピレングリコールジオールの反応

(1-1)で合成したマレイミド酢酸62gとポリプロピレングリコールジオール(日本油脂(株)製、ユニオールD-400、繰り返し数約7)90g、トルエン500gならびにパラトルエンスルホン酸3.4gをセパラブルフラスコに仕込み、還流下16時間攪拌を行った。このとき発生した水分は、ディーンスタークトラップにて系外に取り除いた。反応後70℃の蒸留水を用いて3回、室温の蒸留水にて2回、分液洗浄した溶剤層をエバポレータならびに真空乾燥機を用いて乾燥し、生成物を得た。得られた生成物は、褐色の液体で、収量は約130gだった。NMRおよびIRによりエステル結合の生成ならび

にカルボキシル基の消失を確認した。これは、一般式(3)で表されるビスマレイミド化合物(B')において、 $X^2$ が-O-、 $R^4$ が-H、 $R^5$ の炭素数1、 $R^6$ の炭素数3、 $n$ が約6である。以下「化合物B1」と言う。

[0124] (2-2) マレイミド酢酸とポリブチレングリコールジオールの反応

上記(1-1)で合成したマレイミド酢酸62gとポリブチレングリコールジオール(日本油脂(株)製、ユニオールPB-500、繰り返し数約7)110g、トルエン500gならびにパラトルエンスルホン酸3.4gをセパラブルフラスコに仕込み、(2-1)と同様にして生成物を得た。得られた生成物は、褐色の液体、収量は約150gだった。NMRおよびIRによりエステル結合の生成ならびにカルボキシル基の消失を確認した。これは、一般式(3)で表されるビスマレイミド化合物(B')の $X^2$ が-O-、 $R^4$ が-H、 $R^5$ の炭素数1、 $R^6$ の炭素数4、 $n$ が約6、以下化合物B2と言う。

[0125] (2-3) マレイミドカプロン酸とポリプロピレングリコールジオールの反応

上記(1-2)で合成したマレイミドカプロン酸84gとポリプロピレングリコールジオール(日本油脂(株)製、ユニオールD-400、繰り返し数約7)90g、トルエン500gならびにパラトルエンスルホン酸3.4gをセパラブルフラスコに仕込み、(2-1)と同様にして生成物を得た。得られた生成物は、褐色の液体で、収量は約150gだった。NMRおよびIRによりエステル結合の生成ならびにカルボキシル基の消失を確認した。これは、一般式(3)で表されるビスマレイミド化合物(B')において、 $X^2$ が-O-、 $R^4$ が-H、 $R^5$ の炭素数5、 $R^6$ の炭素数3、 $n$ が約6である。以下「化合物B3」と言う。

[0126] (2-4) マレイミドカプロン酸とポリブチレングリコールジオールの反応

上記(1-2)で合成したマレイミドカプロン酸84gとポリブチレングリコールジオール(日本油脂(株)製、ユニオールPB-500、繰り返し数約7)110g、トルエン500gならびにパラトルエンスルホン酸3.4gをセパラブルフラスコに仕込み、(2-1)と同様にして生成物を得た。得られた生成物は、褐色の液体で、収量は約167gだった。NMRおよびIRによりエステル結合の生成ならびにカルボキシル基の消失を確認した。これは、一般式(3)で表されるビスマレイミド化合物(B')において、 $X^2$ が-O-、 $R^4$ が-H、 $R^5$ の炭素数5、 $R^6$ の炭素数4、 $n$ が約6である。以下「化合物B4」と言う。

[0127] (3) アクリル酸とポリブチレングリコールジオールの反応

アクリル酸35gとポリブチレングリコールジオール(日本油脂(株)製、ユニオールPB-500、繰り返し数約7)104g、トルエン500gならびにパラトルエンスルホン酸3.4gをセパラブルフラスコに仕込み、還流下16時間攪拌を行った。このとき発生した水分はディーンスタークトラップにて系外に取り除いた。反応後、70℃の蒸留水を用いて3回、室温の蒸留水にて2回、分液洗浄した溶剤層をエバポレータならびに真空乾燥機を用いて乾燥し生成物を得た。得られた生成物は、淡褐色の液体で、収量は約120gだった。NMRおよびIRによりエステル結合の生成ならびにカルボキシル基の消失を確認した。以下「化合物X」と言う。

[0128] 充填材(A)である銀粉としては平均粒径8 $\mu$ m、最大粒径30 $\mu$ mのフレーク状銀粉(以下銀粉)を用いた。化合物(B)としては、上記化合物B1~B4を用いた。アクリル酸エステル化合物(E)としては、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート(共栄社化学(株)製、ライトエステルHOP、一般式(5)のR<sup>8</sup>がメチル基、R<sup>9</sup>がメチル基、x=1、y=1、z=1、以下「化合物E1」と言う。)、グリセリンジメタクリレート(共栄社化学(株)製、ライトエステルG-101P、一般式(5)のR<sup>8</sup>がメチル基、x=2、y=1、z=0、以下「化合物E2」と言う。)を用いた。熱ラジカル開始剤(C)としてはジクミルパーオキシド(日本油脂(株)製、パークミルD、急速加熱試験における分解温度:126℃、以下「開始剤」と言う。)を用いた。

また、化合物Xを用い、シランカップリング剤としてテトラスルフィド結合を有するもの(日本ユニカー(株)製、A-1289、以下「カップリング剤1」と言う。)、グリシジル基を有するもの(信越化学工業(株)製、KBM-403E、以下「カップリング剤2」と言う。)を用いた。

これらの化合物を、表3のように組み合わせて配合し、3本ロールを用いて混練し、脱泡することで樹脂組成物を得た。配合割合は重量部である。

[0129] (実施例C5)

液状のビニル化合物として、上記化合物Xを用いた。

(実施例C6)

グリシジル基を有する化合物として、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応により得られるジグリシジルビスフェノールA(エポキシ当量180、室温で液体、以下「化

合物Y1)と言う。)ならびに2-メチルイミダゾールと2, 4-ジアミノ-6-ビニルトリアジンの反応物(商品名「キュアゾール2MZ-A」:四国化成工業(株)製、以下「化合物Y2)と言う。)を用いた。

[0130] (比較例C1、C2)

各化合物を表3に示す割合で配合し、実施例C1と同様に樹脂組成物を得た。

(比較例C3)

1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート(共栄社化学(株)製、ライトエステル1、6HX、以下「化合物Z1)を用いた。

(比較例C4)

芳香族ジアミンを出発原料とする2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン(ケイアイ化成(株)製、BMI-80)を使用した。なお、BMI-80は固形であるので、ジメチルホルムアミド(DMF)と重量比1:1で混合し溶液として使用した。(以下「化合物Z2)と言う。)

得られた樹脂組成物を以下の方法により評価した。評価結果を表3に示す。

[0131] [表3]

表 3

	実施例										比較例									
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4		
銀粉	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00		
化合物B 1	11.54																11.54			
化合物B 2		11.54																		
化合物B 3			11.54																	
化合物B 4				11.54																
化合物Z 2																		14.63		
化合物E 1	3.85	3.85	3.85	3.85	1.92	3.20	9.62	3.77			9.62	3.77			9.62	3.77		2.44		
化合物E 2	3.85	3.85	3.85	3.85	1.92	3.20	9.62	3.77			9.62	3.77			9.62	3.77		2.44		
化合物Z 1																	7.69			
化合物X																				
開始剤	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.32	0.38	0.19	0.38	0.24	0.38	0.19	0.38	0.24	0.38	0.19	0.38	0.24		
化合物Y 1						3.20														
化合物Y 2						0.16														
カップリング剤1	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.24	0.29	0.28	0.29	0.18	0.29	0.28	0.29	0.18	0.29	0.28	0.29	0.18		
カップリング剤2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08	0.10	0.09	0.10	0.06	0.10	0.09	0.10	0.06	0.10	0.09	0.10	0.06		
接着強度	N/φ77																			
銀スポット	硬化後	50	50	48	52	50	46	10	40	42	32	40	42	32	40	42	32	40		
	吸湿処理後	N/φ77																		
接着強度	硬化後	40	45	45	46	44	41	2	20	35	24	20	35	24	20	35	24	20		
銀リング	硬化後	N/φ77																		
	吸湿処理後	N/φ77																		
接着強度	硬化後	34	35	38	35	38	40	3	28	30	18	28	30	18	28	30	18	28		
Ni-Pd	硬化後	44	50	44	46	48	46	15	30	40	35	30	40	35	30	40	35	30		
	吸湿処理後	N/φ77																		
ブリード	硬化後	40	42	39	44	42	40	2	18	32	22	18	32	22	18	32	22	18		
	銀スポット	μm	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
	銀リング	μm	20	20	20	40	<10	20	20	100	<10	20	100	<10	20	100	<10	<10		
	Ni-Pd	μm	30	30	30	30	40	20	100	300	<10	20	100	<10	20	100	<10	<10		
耐温度サイクル性	硬化後	%	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
剥離面積	処理後	%	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
反り量		μm	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20		
耐リフロー性	剥離面積	%	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
総合評価			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

[0132] <実験例シリーズCにおける評価方法>

## (1) 接着強度

樹脂組成物を用いて、6×6mmのシリコンチップを銅フレームにマウントし、150℃オープン中30分硬化した。使用した銅フレームは、銀スポットめっき(ダイパッド部に銀めっきあり)、銀リングめっき(ダイパッド部は銅)、Ni-Pd/Auめっきの3種である。硬化後ならびに吸湿処理(85℃、85%、72時間)後に、自動接着力測定装置を用い260℃での熱時ダイシエア強度を測定した。260℃熱時ダイシエア強度が30N/チップ以上の場合を合格とした。接着強度の単位は「N/チップ」である。

## (2) ブリード

上記接着強度測定の前に硬化物のブリードを光学顕微鏡にて観察し、各試験片での最長の長さをもってブリードとした。ブリードの長さが50 μm以下のものを合格とした。ブリードの単位は「μm」である。

## (3) 耐温度サイクル性

樹脂組成物を用いて、15x15x0.5mmのシリコンチップをNiめっきした銅ヒートスプレッダー(25x25x2mm)にマウントし、150℃オープンにて30分硬化した。硬化後ならびに温度サイクル処理(-65℃←→150℃、100サイクル)後の剥離の様子を、超音波探傷装置(反射型)にて測定した。剥離面積が10%以下のものを合格とした。剥離面積の単位は「%」である。

## [0133] (4) 反り量及び耐リフロー性

表3に示す樹脂組成物を用い、下記の基板(リードフレーム)とシリコンチップを150℃30分間硬化し、接着した。硬化後のチップ表面の反り量を表面粗さ計にて対角線上10mmの長さで測定した。反り量の単位は「μm」であり、20 μm以下のものを合格とした。また、同様にしてダイボンドしたリードフレームを封止材料(スミコンEME-7026、住友ベークライト(株)製)を用い封止し、85℃、相対湿度60%、192時間吸湿処理した後、IRリフロー処理(260℃、10秒、3回リフロー)を行なった。処理後のパッケージを超音波探傷装置(透過型)により剥離の程度を測定した。ダイアタッチ部の剥離面積が10%未満の場合を合格とした。剥離面積の単位は「%」である。

パッケージ: QFP(14×20×2.0mm)

リードフレーム: 銀めっきした銅フレーム

チップサイズ:9×9mm

樹脂組成物の硬化条件:オープン中150℃、30分

[0134] 次に、第4の組成物系の実験例(実験例シリーズD)を以下に示す。配合割合は重量部で示す。

(実施例D1、D2、D3)

(1)化合物(1)の調整

ポリテトラメチレングリコールジオール(三菱化学(株)製、PTMG650、NMR測定により求めた繰り返し単位数約9)67gと無水コハク酸(試薬)24gをアセトニトリル/トルエン(重量比1:3)混合溶媒中4時間還流下で攪拌した後、イオン交換水を用いて5回ほど分液洗浄を行った。アセトニトリル/トルエン層を回収後、ディーンスタークトラップにて脱水後、室温まで冷却し、2-ヒドロキシエチルアクリルアミド((株)興人製、HEAA、以下HEAA)25gを添加、攪拌しながらジシクロカルボジイミド/ジメチルアミノピリジンの酢酸エチル溶液を滴下し、滴下後、室温で16時間反応した。

反応後イオン交換水を用いて5回ほど分液洗浄を行った後、有機溶剤層をろ過することにより固形分を除去し、エバポレータならびに真空乾燥機にて溶剤を除去して化合物を得、以下の試験に用いた。この化合物を、以下「化合物(1)」と言う。収率は約85%であり、NMR、IRによりエステル結合の生成が確認され、GPCによるスチレン換算分子量は約1000であった。この化合物(1)は、一般式(6)において、 $X^4$ が-O、 $R^{10}$ の炭素数が4、繰り返し数 $r$ が約9、かつ、一般式(7)において $R^{11}$ が-Hのものに相当する。

[0135] (2)化合物(2)の調整

ポリテトラブチレングリコールジオール(日本油脂(株)製、ユニオールPB-700、平均分子量700)70gと無水コハク酸(試薬)24gをアセトニトリル/トルエン(重量比1:3)混合溶媒中4時間還流下で攪拌した後、イオン交換水を用いて5回ほど分液洗浄を行った。アセトニトリル/トルエン層を回収後、ディーンスタークトラップにて脱水後、室温まで冷却し2-ヒドロキシエチルアクリルアミド((株)興人製、HEAA、以下HEAA)25gを添加、攪拌しながらジシクロカルボジイミド/ジメチルアミノピリジンの酢酸エチル溶液を滴下し、滴下後、室温で16時間反応した。

反応後、イオン交換水を用いて5回ほど分液洗浄を行った、その後、有機溶剤層をろ過することにより固形分を除去し、エバポレータならびに真空乾燥機にて溶剤を除去して化合物を得、以下の試験に用いた。この化合物を、以下「化合物(2)」と言う。収率は約87%であり、NMR、IRによりエステル結合の生成が確認され、GPCによるスチレン換算分子量は約1000であった。この化合物(2)は、一般式(6)において、 $X^4$ が $-O-$ 、 $R^{10}$ の炭素数が4、繰り返し数 $r$ が約9、かつ、一般式(7)において、 $R^{11}$ が $-H$ のものに相当する。

アクリルアミド化合物(F)として、上記の化合物(1)および化合物(2)を用いた。化合物(B)として、ポリエーテル系ビスマレイミド酢酸エステル(大日本インキ工業(株)製、ルミキュアMIA-200、一般式(2)において、 $R^2$ が $-C_2H_2-$ 、 $R^3$ が $-CH_2-$ 、一般式(1)の $X^1$ が $-O-$ 、 $R^1$ が $-C_4H_8-$ であるもの、以下「化合物(3)」と言う。)を用いた。反応性希釈剤(I)として、ラウリルアクリレート(共栄社化学(株)製、ライトエステルLA、以下「LA」と言う。)を用いた。熱ラジカル開始剤(C)としてジクミルパーオキシド(日本油脂(株)製、パークミルD、急速加熱試験における分解温度:126°C、以下「開始剤」と言う。)を用いた。シランカップリング剤としてテトラスルフィド結合を有するもの(日本ユニカー(株)製、A-1289、以下「カップリング剤1」と言う。)ならびにグリシジル基を有するもの(信越化学工業(株)製、KBM-403E、以下「カップリング剤2」と言う。)を用いた。充填材(A)として平均粒径 $5\mu m$ 、最大粒径 $30\mu m$ のフレーク状銀粉(以下「銀粉」と言う。)を用いた。

これらの成分を、表4のように組み合わせて配合し、3本ロールミルを用いて混練し、脱泡することで樹脂組成物を得た。配合割合は重量部である。

[0136] (比較例D1、D2)

各成分を表4に示す割合で配合し、実施例D1と同様に樹脂組成物を得た。なお実施例D1では繰り返し単位がテトラメチレンオキシドのジアクリレート(新中村化学工業(株)製、NKエステル A-PTMG65、以下「化合物(4)」と言う。)を用いた。

得られた樹脂組成物を、以下の方法により評価した。評価結果を表4に示す。

[0137] [表4]

表 4

			実施例			比較例	
			D1	D2	D3	D1	D2
銀粉			85.00	85.00	85.00	85.00	85.00
化合物 (1)			5.74		5.74		
化合物 (2)				5.74	5.74		
化合物 (3)			4.31	4.31		4.31	
化合物 (4)						5.74	11.48
L A			4.31	4.31	2.87	4.31	2.87
開始剤			0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
カップリング剤 1			0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
カップリング剤 2			0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
接着強度	硬化後	N/チップ	64	62	58	48	35
	吸湿処理後	N/チップ	56	58	42	35	20
反り量		$\mu\text{m}$	<20	<20	<20	<20	<20
耐リフロー性	剥離面積	%	<10	<10	<10	20	100
総合評価			○	○	○	×	×

## [0138] &lt;実験例シリーズDにおける評価方法&gt;

## (1)接着強度

6×6mmのシリコンチップを銀めっきした銅フレームにマウントし、150℃オープン中15分硬化した。硬化後ならびに吸湿処理(85℃、85%、72時間)後に自動接着力測定装置を用い260℃での熱時ダイシエア強度を測定した。260℃熱時ダイシエア強度が30N/チップ以上の場合を合格とした。接着強度の単位は「N/チップ」である。

## [0139] (2)反り量及び耐リフロー性

表4に示す樹脂組成物を用い、下記の基板(リードフレーム)とシリコンチップを150℃15分間硬化し接着した。硬化後のチップ表面の反り量を表面粗さ計にて対角線上10mmの長さで測定した。反り量の単位は「 $\mu\text{m}$ 」であり、20 $\mu\text{m}$ 以下のものを合格とした。また、同様にしてダイボンドしたリードフレームを封止材料(スミコンEME-7026、住友ベークライト(株)製)を用い封止し、85℃、相対湿度60%、192時間吸湿処理した後、IRリフロー処理(260℃、10秒、3回リフロー)を行なった。処理後のパッケージを超音波探傷装置(透過型)により剥離の程度を測定した。ダイアタッチ部の剥離面積が10%未満の場合を合格とした。剥離面積の単位は「%」である。

パッケージ:QFP(14×20×2.0mm)

リードフレーム:銀めっきした銅フレーム

チップサイズ:9×9mm

樹脂組成物の硬化条件:オーブン中150°C、15分

[0140] 次に、第5の組成物系の実験例(実験例シリーズE)を以下に示す。配合割合は重量部で示す。

(実施例E1、E2、E3)

化合物(B)としては、ポリエーテル系ビスマレイミド酢酸エステル(大日本インキ工業(株)製、ルミキュアMIA-200、一般式(2)において、 $R^2$ が $-C_2H_2-$ 、 $R^3$ が $-CH_2-$ 、一般式(1)の $X^1$ が $-O-$ 、 $R^1$ が $-C_4H_8-$ であるもの、以下「化合物1」という)を用いた。アリルエステル化合物(G)としては、アリルエステル樹脂(昭和電工(株)製、アリルエステル樹脂DA101、一般式(9)において、 $R^{13}$ がシクロヘキサン環のもの、以下「化合物2」という。)を用いた。充填材(A)としては、平均粒径 $5\mu m$ 、最大粒径 $30\mu m$ のフレーク状銀粉(以下「銀粉」という。)を用いた。熱ラジカル開始剤(C)としてはジクミルパーオキサイド(日本油脂(株)製、パークミルD、急速加熱試験における分解温度:126°C、以下「開始剤」という。)を用いた。また、メタクリル基を有するシランカップリング剤(信越化学工業(株)製、KBM-503、以下「メタクリルシラン」)も用いた。

これらの成分を、表5のように組み合わせて配合し、3本ロールミルを用いて混練し、脱泡することで樹脂組成物を得た。配合割合は重量部である。

[0141] (比較例E1)

各成分を表5に示す割合で配合し、実施例E1と同様に樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を、以下の方法により評価した。評価結果を表5に示す。

[0142] [表5]

表 5

			実施例			比較例
			E1	E2	E3	E1
銀粉			80.00	80.00	80.00	80.00
化合物 1			14.56	11.65	8.74	
化合物 2			4.85	7.77	10.68	19.42
開始剤			0.39	0.39	0.39	0.39
メタクリルシラン			0.19	0.19	0.19	0.19
接着強度 1	硬化後	N/チップ	55	55	50	20
接着強度 2	硬化後	N/チップ	60	62	60	18
反り量		$\mu\text{m}$	<20	<20	<20	<20
耐リフロー性	剥離面積	%	<10	<10	<10	100
総合評価			○	○	○	×

## [0143] &lt;実験例シリーズEにおける評価方法&gt;

## (1)接着強度1

6×6mmのシリコンチップを銀めっきした銅フレームにマウントし、150℃オープン中30分硬化した。自動接着力測定装置を用い、260℃での熱時ダイシエア強度を測定した。260℃熱時ダイシエア強度が40N/チップ以上の場合を合格とした。接着強度の単位は「N/チップ」である。

## (2)接着強度2

6×6mmのシリコンチップを黒化处理した銅製のヒートスプレッダーにマウントし、150℃オープン中30分硬化した。自動接着力測定装置を用い、260℃での熱時ダイシエア強度を測定した。260℃熱時ダイシエア強度が40N/チップ以上の場合を合格とした。接着強度の単位は「N/チップ」である。

## [0144] (3)反り量及び耐リフロー性

表5に示す樹脂組成物を用い、下記の基板(リードフレーム)とシリコンチップを150℃15分間硬化し接着した。硬化後のチップ表面の反り量を表面粗さ計にて測定した。反り量の単位は「 $\mu\text{m}$ 」であり、20 $\mu\text{m}$ 以下のものを合格とした。また、同様にしてダイボンドしたリードフレームを封止材料(スミコンEME-7026、住友ベークライト(株)製)を用い封止し、30℃、相対湿度60%、196時間吸湿処理した後、IRリフロー処理(260℃、10秒、3回リフロー)を行なった。処理後のパッケージを超音波探傷装置(透過型)により剥離の程度を測定した。ダイアタッチ部の剥離面積が10%未満の場合

合を合格とした。剥離面積の単位は「%」である。

パッケージ:QFP(14×20×2.0mm)

リードフレーム:銀めっきした銅フレーム

チップサイズ:9×9mm

樹脂組成物硬化条件:オープン中150℃、30分

[0145] 最後に、第6の組成物系の実験例(実験例シリーズF)を以下に示す。配合割合は重量部で示す。

(実施例F1～F4、比較例F1～F3)

ポリプロピレングリコールジメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマーPDP-400、以下「化合物1」と言う。)、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマーPDT-800、以下「化合物2」と言う。)、化合物(B)として、ポリエーテル系ビスマレイミド酢酸エステル(大日本インキ工業(株)製、ルミキュアMIA-200、一般式(2)において、 $R^2$ が $-C_2H_2-$ 、 $R^3$ が $-CH_2-$ 、一般式(1)の $X^1$ が $-O-$ 、 $R^1$ が $-C_4H_8-$ であるもの、以下「化合物3」と言う。)を用いた。

化合物(H)として、マレイン化ポリブタジエン(数平均分子量:約1000、日本石油化学(株)製、M-1000-80)とポリ(プロピレングリコール-テトラメチレングリコール)モノメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマー50PPT-800)をトルエン中トリエチルアミン存在下で30℃4時間反応させた後、50℃で減圧脱溶剤した化合物(室温で粘ちょうな液体、以下「化合物4」と言う。)を用いた。

反応性希釈剤(I)として、ラウリルアクリレート(共栄社化学(株)製、ライトエステルLA、以下反応性希釈剤)を用いた。熱ラジカル開始剤(C)としてジクミルパーオキシサイド(急速加熱試験における分解温度:126℃、日本油脂(株)製、パークミルD、以下「開始剤」と言う)を用いた。充填材(A)として、平均粒径3 $\mu$ m、最大粒径20 $\mu$ mのフレーク状銀粉(以下「銀粉」と言う。)を用いた。また、メタクリル基を有するシランカップリング剤(信越化学工業(株)製、KBM-503、以下「メタクリルシラン」と言う。)も用いた。

[0146] これらの各化合物を、表6のように組み合わせて配合し、3本ロールミルを用いて混練し、脱泡後、樹脂組成物を得た。

なお、比較例F1では、ポリエチレングリコールジメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマーPDE-400、以下「化合物5」と言う。)を用い、比較例F2では、アクリル変性ポリブタジエン(マレイン化ポリブタジエンとエチレングリコールメタクリレートとのハーフェステル化した化合物)(数平均分子量:約1000、日本石油化学(株)製、MM-1000-80、以下「化合物6」と言う。)を用い、比較例F3では、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応により得られるジグリシジルビスフェノールA(エポキシ当量180、室温で液体、以下「ビスAエポキシ」と言う。)、クレジルグリシジルエーテル(エポキシ当量185、以下「CGE」と言う。)、フェノールノボラック樹脂(水酸基当量104、軟化点85°C、以下「PN」と言う。)、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール(四国化成工業(株)製の商品名「キュアゾール」、以下「2PHZ」と言う。)、グリシジル基を有するシランカップリング剤(信越化学工業(株)製、KBM-403E、以下「エポキシシラン」と言う。)を使用した。

得られた樹脂組成物を、以下の方法により評価した。評価結果を表6に示す。

[0147] [表6]

表 6

	実施例						比較例					
	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	
化合物 1	7.8		3.9	7.8							7.8	
化合物 2		7.8										
化合物 3	3.9	3.9	3.9	3.9							3.9	
化合物 4	3.9	3.9	5.8	5.8								
化合物 5			11.7									
化合物 6											3.9	
反応性希釈剤	3.9	3.9	5.8	5.8							3.9	
開始剤	0.4	0.4	0.4	0.4							0.4	
顔料	80.0	80.0	80.0	80.0							80.0	
ヒスエポキシ											75.0	
CGE											16.1	
PN											6.9	
2-PHZ											1.1	
メタケリルシラン											0.7	
エポキシシラン	0.2	0.2	0.2	0.2							0.2	
粘 度	初期値 (Pa・s)		48時間後 (Pa・s)		粘 度 増 加 率		30秒硬化 (ホットプレート)		60分硬化 (オーブン)		剥離面積 (%)	
接着強度 (N/チップ)	18.2	17.6	20.4	22.6	18.6	17.4	20.2	22.0	16.4	15.8	21.4	21.2
	2%	-1%	-1%	-3%	2%	-1%	-1%	-3%	1%	1%	1%	-1%
	84	84	90	64	84	80	78	56	78	63	23	8
	74	80	82	60	76	76	82	60	32	48	8	8
	64	68	70	54	64	64	70	54	64	24	54	54
	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	50<	<10	<10	50<
総合評価	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x

[0148] <実験例シリーズFにおける評価方法>

(1)粘 度

E型粘度計(3° コーン)を用い25℃、2.5rpmでの値を、樹脂組成物作製直後と25℃、48時間放置後に、測定した。作製直後の粘度が15〜25Pa・sの範囲内で、かつ48時間後の粘度増加率が20%未満の場合を合格とした。粘度の単位は「Pa・s」

で粘度増加率の単位は「%」である。

(2) 接着強度

樹脂組成物を用いて、6×6mmのシリコンチップを銀スポットめっき銅フレームにマウントし、200℃のホットプレート上で30秒ならびに150℃オープン中60分硬化した。硬化後ならびにPCT(121℃、100%、72時間)処理後に自動接着力測定装置を用い、260℃での熱時ダイシェア強度を測定した。260℃熱時ダイシェア強度が50 N/チップ以上の場合を合格とした。接着強度の単位は「N/チップ」である。

[0149] (3) 耐半田クラック性

表6に示す樹脂組成物を用い、下記のリードフレームとシリコンチップを、下記の硬化条件により硬化し、接着した。その後、スミコンEME-7026(住友ベークライト(株)製)の封止材料を用い、封止したパッケージを60℃、相対湿度60%、192時間吸湿処理した後、IRリフロー処理(260℃、10秒、3回リフロー)を行い、処理後のパッケージを超音波探傷装置(透過型)により剥離の程度を測定した。ダイアタッチ部の剥離面積が10%未満の場合を合格とした。剥離面積の単位は「%」である。

パッケージ: QFP(14×20×2.0mm)

リードフレーム: 銀スポットめっき銅フレーム

チップサイズ: 6×6mm

樹脂組成物の硬化条件: ホットプレート上で200℃、60秒

産業上の利用可能性

[0150] 本発明の樹脂組成物、特に上記第1から第6の組成物系に属するものは、接着強度、速硬化性、耐湿性、低応力性に優れ、特に銅リードフレームと半導体素子の接着性に優れているため、半導体用ダイアタッチペースト材料として好適に用いることができる。

また、本発明の樹脂組成物のなかでも第3の組成物系に属するものは、良好な低応力性、良好な接着性ととも、優れたブリード性を示すことから、これらが同時に要求される半導体素子あるいは放熱部材の接着用として好適に用いることができる。

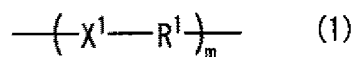
## 請求の範囲

- [1] 半導体素子または放熱部材を接着する接着剤として用いられる樹脂組成物であつて、少なくとも、充填材(A)、下記化合物(B)、および熱ラジカル開始剤(C)を含み、かつ、実質的に光重合開始剤を含まないことを特徴とする樹脂組成物。

化合物(B):

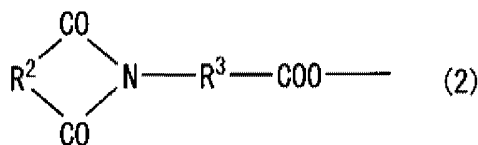
主鎖骨格に下記一般式(1)で表される構造を含み、かつ、下記一般式(2)で表される官能基を少なくとも1つ有する化合物

[化1]



(上記の式中において、 $\text{X}^1$ は、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ または $\text{---OCOO---}$ であり、 $\text{R}^1$ は炭素数1~6の炭化水素基であり、 $m$ は1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

[化2]

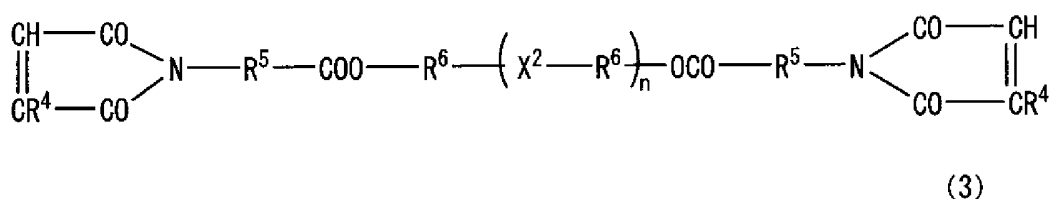


(上記の式中において、 $\text{R}^2$ は、 $\text{---C}_2\text{H}_2\text{---}$ または $\text{---C}_3\text{H}_4\text{---}$ であり、 $\text{R}^3$ は炭素数1~11の炭化水素基である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

- [2] 前記充填材(A)が銀粉である請求項1に記載の樹脂組成物。
- [3] 前記化合物(B)において、 $\text{X}^1$ が、 $\text{---O---}$ である請求項1乃至請求項2のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [4] 前記化合物(B)において、 $\text{R}^1$ が、炭素数3~6の炭化水素基である請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [5] 前記化合物(B)において、 $\text{R}^1$ が、 $\text{---C}_3\text{H}_6\text{---}$ または $\text{---C}_4\text{H}_8\text{---}$ から選ばれる少なくとも1つである請求項4に記載の樹脂組成物。

- [6] 前記化合物(B)において、 $R^2$ が $-\text{C}_2\text{H}_2-$ で、かつ、 $R^3$ が $-\text{CH}_2-$ である請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [7] 前記化合物(B)において、一般式(2)で示される官能基の数が2つである請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [8] 前記化合物(B)が、下記一般式(3)で表されるビスマレイミド化合物(B')である請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[化3]



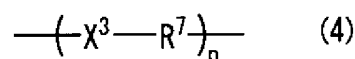
(上記式中において、 $X^2$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCOO}-$ であり、 $R^4$ は水素原子またはメチル基であり、 $R^5$ は炭素数1~11の炭化水素基であり、 $R^6$ は炭素数3~6の炭化水素基であり、 $n$ は1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

- [9] 前記一般式(3)で表されるビスマレイミド化合物(B')において、 $X^2$ が $-\text{O}-$ である請求項8に記載の樹脂組成物。
- [10] 前記一般式(3)で表されるビスマレイミド化合物(B')において、 $R^5$ が芳香族環を含まない炭化水素基である請求項8または請求項9に記載の樹脂組成物。
- [11] 前記一般式(3)で表されるビスマレイミド化合物(B')において、 $R^5$ の炭素数が1~5である請求項8乃至請求項10のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [12] 前記一般式(3)で表されるビスマレイミド化合物(B')において、 $R^5$ が $-\text{CH}_2-$ または $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$ である請求項8乃至請求項11のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [13] 前記一般式(3)で表されるビスマレイミド化合物(B')において、 $R^6$ が $-\text{C}_3\text{H}_6-$ または $-\text{C}_4\text{H}_8-$ から選ばれる少なくとも1つである請求項8乃至請求項12のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [14] さらに、下記化合物(D)を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項13のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

化合物(D) :

主鎖骨格に一般式(4)で示される構造を含み、かつ重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する官能基を少なくとも1つ有する化合物

[化4]

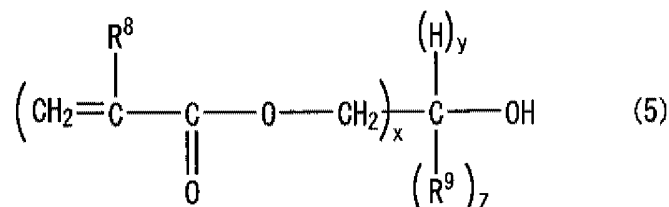


(上記の式中において、 $\text{X}^3$ は、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ または $\text{---OCOO---}$ であり、 $\text{R}^7$ は炭素数3~6の炭化水素基である。pは1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

- [15] さらに、下記一般式(5)で表されるアクリル酸エステル化合物(E)を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項14のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

アクリル酸エステル化合物(E) :

[化5]



(上記の式中において、 $\text{R}^8$ は水素原子またはメチル基であり、 $\text{R}^9$ は炭素数1~3の炭化水素基である。x、y、zは、 $(x+y+z)=3$ 、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 2$ を満たす。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

- [16] 前記一般式(5)で表されるアクリル酸エステル化合物(E)において、 $\text{R}^8$ がメチル基である請求項15に記載の樹脂組成物。
- [17] 前記一般式(5)で表されるアクリル酸エステル化合物(E)において、 $\text{R}^9$ がメチル基である請求項15または請求項16に記載の樹脂組成物。
- [18] 前記一般式(5)で表されるアクリル酸エステル化合物(E)において、 $\text{R}^8$ がメチル基、 $\text{R}^9$ がメチル基、かつ、 $x=1$ 、 $y=1$ 、 $z=1$ である請求項16に記載の樹脂組成物。

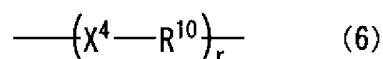
[19] 前記一般式(5)で表されるアクリル酸エステル化合物(E)において、R<sup>8</sup>がメチル基、x=2、y=1、z=0である請求項16に記載の樹脂組成物。

[20] さらに、下記アクリルアミド化合物(F)を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項19のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

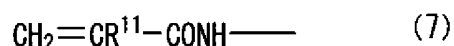
アクリルアミド化合物(F):

主鎖骨格に一般式(6)で示される構造を含み、かつ、一般式(7)で示される官能基を少なくとも1つ(好ましくは、一分子内に2つ以上)有する化合物

[化6]



[化7]



(上記2つの式中において、X<sup>4</sup>は、-O-、-COO-または-OCOO-であり、R<sup>10</sup>は炭素数3~6の炭化水素基であり、R<sup>11</sup>は水素原子またはメチル基である。rは1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式の中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

[21] 前記アクリルアミド化合物(F)において、前記一般式(6)で表される構造のR<sup>10</sup>が-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-または-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-から選ばれる少なくとも1つである請求項20に記載の樹脂組成物。

[22] 前記アクリルアミド化合物(F)において、前記一般式(6)で表される構造のX<sup>4</sup>が-O-である請求項20または請求項21に記載の樹脂組成物。

[23] さらに、下記アリルエステル化合物(G)を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項22のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

アリルエステル化合物(G):

一般式(8)で表される官能基を少なくとも1つ(好ましくは、一分子内に2つ以上)有する化合物

[化8]

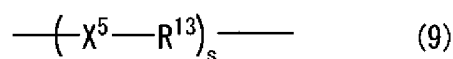


(上記の式中において、 $\text{R}^{12}$ は炭素数2～8の炭化水素基である。)

[24] 前記アリルエステル化合物(G)において、前記一般式(8)で表される構造の $\text{R}^{12}$ が芳香族環を含まないことを特徴とする請求項23に記載の樹脂組成物。

[25] 前記アリルエステル化合物(G)が、下記一般式(9)で表される骨格を有する請求項23または請求項24に記載の樹脂組成物。

[化9]



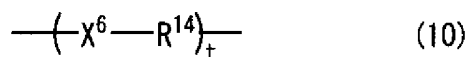
(上記の式中において、 $\text{X}^5$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCOO}-$ であり、 $\text{R}^{13}$ は炭素数3～6の炭化水素基である。 $s$ は1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

[26] さらに、下記化合物(H)を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項25のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

化合物(H)：

数平均分子量500～5000で、かつ、1分子内に少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を有する炭化水素の誘導体で変性個所に一般式(10)で表される構造を含み、かつ、重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する官能基を少なくとも1つ有する化合物

[化10]



(上記の式中において、 $\text{X}^6$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCOO}-$ であり、 $\text{R}^{14}$ は炭素数3～6の炭化水素基である。 $t$ は1以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

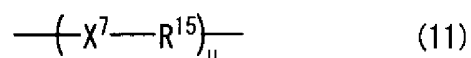
[27] 前記化合物(H)において、前記一般式(10)で表される構造の $\text{X}^6$ が $-\text{O}-$ で、かつ

- 、 $R^{14}$ が $C_4H_8$ である請求項26に記載の樹脂組成物。
- [28] 前記化合物(H)に誘導される、1分子内に少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を有する炭化水素が、ブタジエン重合体である請求項26または請求項27に記載の樹脂組成物。
- [29] 前記化合物(H)に誘導される、1分子内に少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を有する炭化水素が、イソプレン重合体である請求項26または請求項27に記載の樹脂組成物。
- [30] 前記化合物(H)の重合可能な炭素-炭素不飽和結合が、(メタ)アクリロイル基である請求項26乃至請求項29のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [31] さらに、反応性希釈剤(I)を含む請求項1乃至請求項30のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [32] 前記反応性希釈剤(I)が、前記化合物(D)～(H)ではない室温で液状のビニル化合物である請求項31に記載の樹脂組成物。
- [33] 前記ビニル化合物が、(メタ)アクリロイル基を少なくとも1つ含む化合物である請求項32に記載の樹脂組成物。
- [34] さらに、シラン系のカップリング剤(J)を含有する請求項1乃至請求項33のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [35] 前記カップリング剤(J)がS-S結合を有するシランカップリング剤である請求項34記載の樹脂組成物。
- [36] 前記カップリング剤(J)が、さらにグリシジル基を有するシランカップリング剤を含む請求項34または請求項35に記載の樹脂組成物。
- [37] さらに、グリシジル基を有するシランカップリング剤以外のグリシジル基を有する化合物(K)を含有する請求項1乃至請求項36のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [38] さらに、下記化合物(L)および下記化合物(M)を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項37のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

化合物(L)：

主鎖骨格に一般式(11)で表される構造を含み、かつ、グリシジル基を少なくとも1つ有する化合物

[化11]



(前記の式中において、 $\text{X}^7$ は、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ または $\text{---OCOO---}$ であり、 $\text{R}^{15}$ は炭素数3~6の炭化水素基である。uは2以上かつ50以下の整数である。同じ符号で表される部分が式中に2つ以上含まれる場合には、それらが互いに同じでも異なってもよい。)

化合物(M):

前記化合物(L)のグリシジル基と反応可能な官能基を有する化合物

[39] 前記化合物(L)の繰り返しユニット( $\text{X}^7\text{---R}^{15}$ )が、前記化合物(B)の繰り返しユニット( $\text{X}^1\text{---R}^1$ )と同じである請求項38に記載の樹脂組成物。

[40] 請求項1乃至請求項39のいずれか1項に記載の樹脂組成物をダイアタッチ材料として用いて製作されたことを特徴とする半導体装置。

[41] 請求項1乃至請求項39のいずれか1項に記載の樹脂組成物を放熱部材接着用材料として用いて製作されたことを特徴とする半導体装置。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004700

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C09J201/02, C08F290/06, H01L21/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C09J1/00-201/10, C08F290/00-290/14, 299/00-299-08,  
C08L1/00-101/14, H01L21/52

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 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-505599 A (QUANTUM MATERIALS, INC.), 02 June, 1998 (02.06.98), Full text	1-5, 7-9, 14-41
Y	& WO 96/07691 A2 & AU 3626095 A & EP 778857 A1 & KR 97705597 A & TW 332211 A & US 6034194 A & US 6034195 A & MX 9701470 A1 & CN 1158607 A & EP 1344789 A2 & EP 1359144 A1 & EP 778857 B1 & DE 69533287 T & EP 1453087 A1 & KR 421595 B	6, 10-13
Y	JP 2003-221443 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 05 August, 2003 (05.08.03), Full text (Family: none)	6, 10-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June, 2005 (13.06.05)

Date of mailing of the international search report

05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004700

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-040939 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 13 February, 2003 (13.02.03), Full text (Family: none)	1-41
A	JP 2003-277699 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 02 October, 2003 (02.10.03), Full text (Family: none)	1-41
A	JP 2003-327925 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), Full text (Family: none)	1-41
A	JP 2004-075904 A (Toagosei Co., Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Full text (Family: none)	1-41
A	JP 2004-018749 A (Toagosei Co., Ltd.), 22 January, 2004 (22.01.04), Full text (Family: none)	1-41

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C09J201/02, C08F290/06, H01L21/52.

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.<sup>7</sup> C09J1/00 - 201/10, C08F290/00 - 290/14, 299/00 - 299-08, C08L1/00 - 101/14, H01L21/52

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

WPI

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
X	JP 10-505599 A (クアンタム マテリアルズ, インコーポレイテッド) 1998.06.02, 文献全体	1-5, 7-9, 14-41
Y	&WO 96/07691 A2      &AU 3626095 A      &EP 778857 A1 &KR 97705597 A      &TW 332211 A      &US 6034194 A &US 6034195 A      &MX 9701470 A1      &CN 1158607 A &EP 1344789 A2      &EP 1359144 A1      &EP 778857 B1 &DE 69533287 T      &EP 1453087 A1      &KR 421595 B	6, 10-13

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ー

「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

の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  
13.06.2005

国際調査報告の発送日  
05.7.2005

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)  
 中村 浩 (NAKAMURA, Hiroshi)  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 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
Y	JP 2003-221443 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003.08.05, 文献全体 (ファミリーなし)	6, 10-13
A	JP 2003-040939 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003.02.13, 文献全体 (ファミリーなし)	1-41
A	JP 2003-277699 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003.10.02, 文献全体 (ファミリーなし)	1-41
A	JP 2003-327925 A (日立化成工業株式会社) 2003.11.19, 文献全体 (ファミリーなし)	1-41
A	JP 2004-075904 A (東亜合成株式会社) 2004.03.11, 文献全体 (フ ァミリーなし)	1-41
A	JP 2004-018749 A (東亜合成株式会社) 2004.01.22, 文献全体 (フ ァミリーなし)	1-41