

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-70599

(P2010-70599A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8L 83/07	(2006.01)	CO8L 83/07		4J002
HO1L 21/52	(2006.01)	HO1L 21/52	E	4J040
CO8L 83/05	(2006.01)	CO8L 83/05		5F047
CO8K 5/00	(2006.01)	CO8K 5/00		
CO8K 5/06	(2006.01)	CO8K 5/06		
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2008-237373 (P2008-237373)
 (22) 出願日 平成20年9月17日 (2008.9.17)

(71) 出願人 000110077
 東レ・ダウコーニング株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
 (71) 出願人 508280324
 ダウ コーニング コリア株式会社
 Dow Corning Korea
 Ltd.
 大韓民国ソウル特別市江南区三成洞159-1
 159-1, Samsung-dong,
 Kangnam-ku, Seoul, Ko
 rea
 (74) 代理人 100091579
 弁理士 久保田 芳馨

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状ダイボンディング剤

(57) 【要約】

【課題】半導体チップ（ダイ）の前駆体であるウェーハ面にスピンコーティング法により塗布しても、ウェーハ全面に均一に塗布可能な液状ダイボンディング剤を提供する。

【解決手段】（A）一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、（B）一分子中に少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、（C）ヒドロシリル化反応触媒、（D）ヒドロシリル化反応抑制剤、（E）前記（A）成分、（B）成分、（D）成分を溶解可能な、液状であり沸点が180～400である有機溶剤からなる液状ダイボンディング剤、さらに（F）有機ケイ素化合物系接着促進剤からなる液状ダイボンディング剤。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン：100 質量部、

(B) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン { (A) 成分中のアルケニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.5 ~ 10 モルとなる量である。 }、

(C) (A) 成分と (B) 成分を硬化させるのに十分な量のヒドロシリル化反応用触媒、
(D) (A) 成分と (B) 成分を常温では硬化させず加熱下で硬化可能とするのに十分な量のヒドロシリル化反応抑制剤、および、

(E) 前記 (A) 成分、(B) 成分および (D) 成分を溶解可能な、常温で液状であり沸点が 180 ~ 400 である有機溶剤：前記 (A) 成分、(B) 成分および (D) 成分を溶解するのに十分な量からなることを特徴とする、液状ダイボンディング剤。

【請求項 2】

有機溶剤が炭化水素系溶剤またはポリアルキレングリコールアルキルエーテルエステル系溶剤であることを特徴とする、請求項 1 に記載の液状ダイボンディング剤。

【請求項 3】

(A) 成分が、

(a-1) 一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンレジン、(a-2) 一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサン、又は、(a-1) 成分と (a-2) 成分の混合物 { 但し、(a-1) 成分と (a-2) 成分の質量比は 50 : 50 ~ 99 : 1 である。 }
であることを特徴とする、請求項 1 に記載の液状ダイボンディング剤。

【請求項 4】

さらに (A) 成分 100 質量部当たり 0.1 ~ 10 質量部の (F) 有機ケイ素化合物系接着促進剤からなることを特徴とする、請求項 1 に記載の液状ダイボンディング剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体チップを該半導体チップ取付け部に接合するためのシリコン系液状ダイボンディング剤に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体チップを該半導体チップ取付け部へ接合するための液状ダイボンディング剤として非シリコン系組成物とシリコン系硬化性組成物が知られている。

【0003】

非シリコン系組成物として、特許文献 1 には熱伝導性導電性ポリイミド樹脂が開示されており、ウェーハ裏面側にスピンコーティング法により熱伝導性導電性ポリイミド樹脂層を形成している。特許文献 2 にはポリイミド、エポキシ、ポリイミドシロキサン、ポリエーテルアミド系のダイ接着剤が例示されており、ウェーハのリード接着領域にスピンコーティング法、デイスペンス法などにより接着剤を塗布している。特許文献 3 にはエポキシダイボンドを使用して封止デバイスを有機基板 (パッケージ) に搭載した旨記載されている。

【0004】

シリコン系硬化性組成物として、特許文献 4 には低分子シロキサンの含有量が 500ppm 以下である付加反応硬化型シリコンゴム組成物が開示されており、特許文献 5 には (A) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(B) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(C) ケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物、(D) 有機質もしくは無機質球状充填剤および (E) 触媒量の白金または白金系化合物からなる接着剤が開示され

10

20

30

40

50

ており、特許文献 6 には (1) 1 分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を 2 個以上含有するオルガノポリシロキサン、(2) 1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子を 2 個以上含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン、(3) 接着性付与剤、(4) 付加反応触媒を含有する、ケイ素原子数 11 ~ 50 の環状及び直鎖状の低分子無官能シロキサンの含有量が 3 重量 % 以下である接着性シリコンゴム組成物が開示されている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、これら特許文献には、ウェーハ面にシリコン系硬化性組成物を適用する方法はなにも説明されていない。

【 0 0 0 6 】

特許文献 1 や特許文献 2 に倣って、半導体チップ (ダイ) の前駆体であるウェーハ面にスピンコーティング法によりシリコン系硬化性組成物である液状ダイボンド剤を塗布すると、ウェーハ端部にひげ状物や糸状物が形成されて、均一に塗布できないという問題がある。

10

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開平 8 - 2 3 6 5 5 4 号公報

【特許文献 2】特開平 1 0 - 1 4 4 7 0 3 (特許第 2 9 2 5 0 7 4 号) 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 5 - 3 2 8 7 2 (特許第 3 8 9 7 1 1 5 号) 号公報

【特許文献 4】特開平 3 - 1 5 7 4 7 4 (特許第 2 8 8 2 8 2 3 号)

【特許文献 5】特開平 7 - 2 9 2 3 4 3 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 2 - 6 0 7 1 9 号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明者らは、半導体チップ (ダイ) の前駆体であるウェーハ面にスピンコーティング法によりシリコン系硬化性組成物であるダイボンド剤を塗布した場合に、ウェーハ端部にひげ状物や糸状物が形成されず、ウェーハ全面に均一に塗布可能なシリコン系硬化性組成物であるダイボンド剤を創出すべく鋭意研究した結果、特定の有機溶剤の溶液にすれば前記問題が生じないことを見出した。

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、半導体チップ (ダイ) の前駆体であるウェーハ面にスピンコーティング法によりシリコン系硬化性組成物であるダイボンド剤を塗布しても、ウェーハ端部にひげ状物や糸状物が形成されず、ウェーハ全面に均一に塗布可能なシリコン系硬化性組成物である液状ダイボンド剤を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明は、

「[1] (A) 一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン：100 質量部、

(B) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン { (A) 成分中のアルケニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0 . 5 ~ 1 0 モルとなる量である。 }、

40

(C) (A) 成分と (B) 成分を硬化させるのに十分な量のヒドロシリル化反応用触媒、(D) (A) 成分と (B) 成分を常温では硬化させず加熱下で硬化可能とするのに十分な量のヒドロシリル化反応抑制剤、および、

(E) 前記 (A) 成分、(B) 成分および (D) 成分を溶解可能な、常温で液状であり沸点が 1 8 0 ~ 4 0 0 である有機溶剤：前記 A) 成分、(B) 成分および (D) 成分を溶解するのに十分な量からなることを特徴とする、液状ダイボンディング剤。

[1-1] アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンがメチルビニルポリシロキサンまたはメチルフェニルビニルポリシロキサンであり、ケイ素結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンがメチルヒドロジェンポリシロキサンまたはメチルフェニルヒドロ

50

ジェンポリシロキサンであり、ヒドロシリル化反応用触媒が白金系触媒であることを特徴とする、[1]に記載の液状ダイボンディング剤。

[2] 有機溶剤が炭化水素系溶剤またはポリアルキレングリコールアルキルエーテルエステル系溶剤であることを特徴とする、[1]または[1-1]に記載の液状ダイボンディング剤。

[3] (A)成分が、

(a-1)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンレジン、(a-2)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサン、又は、(a-1)成分と(a-2)成分の混合物{但し、(a-1)成分と(a-2)成分の質量比は50:50~99:1である。}

であることを特徴とする、[1]に記載の液状ダイボンディング剤。

[3-1] アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンレジンがメチルビニルポリシロキサンレジンまたはメチルフェニルビニルポリシロキサンレジンであり、アルケニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサンが両末端にビニル基を有するジメチルポリシロキサンまたはメチルフェニルポリシロキサンであることを特徴とする、[3]に記載の液状ダイボンディング剤。

[4] さらに(A)成分100質量部当り0.1~10質量部の(F)有機ケイ素化合物系接着促進剤からなることを特徴とする、[1]、[1-1]または[2]に記載の液状ダイボンディング剤。

[4-1] さらに(A)成分100質量部当り0.1~10質量部の(F)有機ケイ素化合物系接着促進剤からなることを特徴とする、[3]または[3-1]に記載の液状ダイボンディング剤。」に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の液状ダイボンディング剤は、半導体チップ(ダイ)の前駆体であるウェーハ面にスピンコーティング法により液状ダイボンディング剤を塗布しても、ウェーハ端部にひげ状物や糸状物が形成されず、ウェーハ全面に均一に塗布可能である。そのため、液状ダイボンディング剤が塗布されたウェーハをチップ状に切断して半導体チップとするダイシング工程に安心して供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の液状ダイボンディング剤は、

(A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン:100質量部、

(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン{(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.5~10モルとなる量である。}、

(C)(A)成分と(B)成分を硬化させるのに十分な量のヒドロシリル化反応用触媒、

(D)(A)成分と(B)成分を常温では硬化させず加熱下で硬化可能とするのに十分な量の硬化遅延剤、および、

(E)前記(A)成分、(B)成分および(D)成分を溶解可能な、常温で液状であり沸点が180~400である有機溶剤:前記(A)成分、(B)成分および(D)成分を溶解するのに十分な量からなることを特徴とする。

【0013】

一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである(A)成分は、本発明の液状ダイボンディング剤の主剤であり、(C)成分の触媒作用によりそのアルケニル基が(B)成分中のケイ素結合水素原子とヒドロシリル化反応することにより架橋し硬化する。

【0014】

(A)成分の代表例は、(a-1)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオ

10

20

30

40

50

ルガノポリシロキサンレジン、又は、(a - 2) 一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサン、又は、(a - 1) 成分と (a - 2) 成分の混合物 { 但し、(a - 1) 成分と (a - 2) 成分の質量比は 50 : 50 ~ 99 : 1 である。 } である。

【 0 0 1 5 】

(a - 1) 成分は一分子中に少なくとも 2 個、好ましくは 3 個以上のアルケニル基を有する。分岐状、網状、籠状などの分子構造を有する。

かかる (a - 1) 成分は、平均シロキサン単位式： $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (1)

(式中、R は炭素原子数 1 ~ 10 の一価炭化水素基であり、a は平均 $0.5 < a < 1.7$ の範囲の数である) で表わすことができる。

【 0 0 1 6 】

R は、炭素原子数 1 ~ 10 の一価炭化水素基であり、オルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合している。炭素原子数 1 ~ 10 の一価炭化水素基として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル、2-ブテニル基、1-ヘキセニル基等の炭素原子数 2 ~ 10 の不飽和脂肪族炭化水素基、特にアルケニル基が例示される。

これらのうちでは、メチル基とビニル基、または、メチル基とフェニル基とビニル基が好ましい。

【 0 0 1 7 】

(a - 1) 成分として、式： $R_3SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジン；

式： $R_3SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R_2SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジン；

式： $RSiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジン；

式： $RSiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R_2SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジン；

式： $RSiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R_3SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジン；

$RSiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R_2SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R_3SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジンが例示される (式中の R は前記どおりである) 。

【 0 0 1 8 】

式： $R_3SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジンは、好ましくは、式： $R^1_3SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2R^2SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジンである。

式中、 R^1 は炭素原子数 1 ~ 10 の不飽和脂肪族結合を有しない一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基が例示される。 R^2 は炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基であり、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が例示される。

【 0 0 1 9 】

式： $RSiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R_2SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジンは、好ましくは、式： $R^1SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1R^2SiO_{2/2}$

10

20

30

40

50

で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジンである（式中、 R^1 と R^2 は前記同様である）。

【0020】

式： $R_2SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R_2SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジンの好ましい具体例として、 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるメチルビニルポリシロキサンレジン、 $(C_6H_5)(CH_3)_2SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるメチルフェニルビニルポリシロキサンレジンがある。

10

【0021】

式： $R^1SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1R^2SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジンの好ましい具体例として、 $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と $(CH_3)(CH_2=CH)SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位からなるメチルフェニルビニルポリシロキサンレジンがある。

【0022】

(a-1)成分は、少量のシラノール基やケイ素原子結合アルコキシ基を含有してもよい。

(a-1)成分は、常温で液状、半固形状、固形状のいずれでもよい。液状である場合は、25における粘度が100～500,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、さらに500～100,000 mPa・sの範囲内であることがより好ましい。

20

(a-1)成分は、2種以上を併用してもよい。

【0023】

一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサンである(a-2)成分は、(C)成分の触媒作用によりそのアルケニル基が(B)成分中のケイ素結合水素原子とヒドロシリル化反応することにより架橋し硬化する。

そのアルケニル基として、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が例示され、好ましくはビニル基である。

このアルケニル基の結合位置は特に限定されず、分子鎖末端のみ、分子鎖側鎖のみ、および分子鎖末端と分子鎖側鎖の両方が挙げられる。

30

【0024】

(-2)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロアルキル基が例示され、好ましくはメチル基のみ、または、メチル基とフェニル基である。

【0025】

このような(a-2)として、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体が例示される。

40

【0026】

(a-2)成分の粘度は特に限定されないが、25における粘度が10～1,000,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、さらには、100～100,000 mPa・sの範囲内であることがより好ましい。

50

a・sの範囲内であることが好ましい。これは、(a-2)成分の25における粘度が上記範囲の下限未満であると、得られるダイボンディング剤が印刷後に塗布部分周辺に流れ出し、ワイヤーボンドパッドを汚染してワイヤーボンド不良を引き起こす恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるダイボンディング剤の取扱作業性が低下する傾向があるためである。

(a-2)成分は、2種以上を併用してもよい。

【0027】

(A)成分は、(a-1)成分と(a-2)成分の併用であってよい。(a-1)成分と(a-2)成分の質量比は50:50~99:1の範囲内であり、好ましくは60:40~96:4の範囲内である。これは、(a-1)成分の質量比率が上記範囲の下限未満であると、得られるダイボンディング剤の硬化物の物理強度が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるダイボンディング剤の硬化物の伸びが小さくなりすぎる傾向があるからである。

10

【0028】

一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンである(B)成分は、(A)成分の架橋剤であり、(C)成分の触媒作用によりそのケイ素結合水素原子が(A)成分中のアルケニル基とヒドロシリル化反応することにより架橋する。(B)成分中のケイ素原子結合水素原子の結合位置は特に限定されず、例えば、分子鎖末端のみ、分子鎖側鎖のみ、および分子鎖末端と分子鎖側鎖の両方が挙げられる。

20

【0029】

(B)成分中のケイ素原子結合有機基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラールキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロアルキル基が例示される。好ましくはメチル基のみ、または、メチル基とフェニル基である。

【0030】

このような(B)成分の分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、網状が挙げられ、好ましくは直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状である。

30

【0031】

このような(B)成分として、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン；環状メチルヒドロジェンポリシロキサン；

【0032】

式： $R^1_3SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2HSiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノヒドロジェンポリシロキサン、 $R^1_2HSiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノヒドロジェンポリシロキサン、式： $R^1HSiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位または $HSiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノヒドロジェンポリシロキサン、および、これらのオルガノヒドロジェンポリシロキサンの二種以上の混合物が例示される。

40

【0033】

上記式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、

50

フェネチル基等のアルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロアルキル基が例示される。

【0034】

(B)成分の粘度は特に限定されないが、25における粘度が1~200,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、さらに5~50,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。これは、(B)成分の25における粘度が上記範囲の下限未満であると、得られるダイボンディング剤の硬化物の機械的強度が低下する傾向があり、一方、上記範囲の上限を超えるものは合成が容易でなく、得られるダイボンディング剤の取扱作業性が低下する傾向があるからである。

【0035】

(B)成分の配合量は、(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.5~10モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.8~5モルの範囲内となる量であり、特に好ましくは、0.9~3モルの範囲内となる量である。これは、(A)成分中のアルケニル基1モルに対して(B)成分中のケイ素原子結合水素原子が上記範囲の下限未満であると、得られる液状ダイボンディング剤が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるダイボンディング剤の硬化物の物理的特性が経時的に変化する傾向があるからである。

【0036】

ヒドロシリル化反応用触媒である(C)成分は、(A)成分中のアルケニル基と(B)成分中のケイ素結合水素原子とのヒドロシリル化反応を促進する作用があり、(A)成分と(B)成分を架橋せしめ硬化させる。

【0037】

このような(C)成分として、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒などの周期律表第8族の貴金属触媒が例示され、触媒性能と入手容易性の点で、好ましくは白金系触媒である。この白金系触媒としては、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、四塩化白金、塩化白金酸のアルコール変性溶液、白金とジオレフィンとの錯体、塩化白金酸とジオレフィンとの錯体、白金と α -ジケトンとの錯体、塩化白金酸と α -ジケトンとの錯体、白金とジビニルテトラメチルジシロキサン、環状メチルビニルシロキサンオリゴマー等のアルケニルシロキサンオリゴマーとの錯体、塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサン、環状メチルビニルシロキサンオリゴマー等のアルケニルシロキサンオリゴマーとの錯体、これらの白金または白金系化合物を含有してなるポリスチレン樹脂、ナイロン樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂等の粒子径が10 μ m未満の熱可塑性樹脂粉末が例示される。

【0038】

(C)成分の配合量は、ヒドロシリル化反応により(A)成分と(B)成分を架橋せしめ硬化させるのに十分な量、すなわち、いわゆる触媒量である。(C)成分が周期律表第8族の貴金属触媒、特に白金触媒である場合は、具体的には、本発明のダイボンディング剤において(C)成分中の金属量が質量単位で0.1~500 ppmの範囲内となる量であることが好ましく、さらに1~50 ppmの範囲内となる量であることが好ましい。これは、(C)成分の配合量が上記範囲の下限未満であると、得られるダイボンディング剤の硬化速度が著しく低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えても、硬化速度の著しい向上は見られず、不経済であるからである。

【0039】

(A)成分と(B)成分と(C)成分を混合すると、常温でも硬化し始めるので、本発明のダイボンディング剤は、ヒドロシリル化反応遅延剤を含有することが好ましい。ヒドロシリル化反応抑制剤は周知であり、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、フェニルブチノール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；ジメチルマレエート、ジエチルフマレート、ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)マレエート等の不飽和ジカルボン酸エステル；メチル{トリス(1,1-ジメチ

10

20

30

40

50

ル - 2 - プロピニロキシ) } シラン、ジメチル { ビス (1 , 1 - ジメチル - 2 - プロピニロキシ) } シラン等のアルキンオキシシラン ; 1 , 3 , 5 , 7 - テトラメチル - 1 , 3 , 5 , 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン、1 , 3 , 5 , 7 - テトラメチル - 1 , 3 , 5 , 7 - テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のメチルビニルシロキサンオリゴマー ; ベンゾトリアゾールが例示される。

【 0 0 4 0 】

このヒドロシリル化反応抑制剤の配合量は、(A) 成分と (B) 成分を常温では硬化させず加熱下で硬化可能とするのに十分な量であり、具体的には質量単位で (A) 成分と (B) 成分と (C) 成分の合計量の 1 0 ~ 5 0 , 0 0 0 p p m の範囲内であることが好ましい

。

10

【 0 0 4 1 】

前記 (A) 成分、(B) 成分および (D) 成分を溶解可能な、常温で液状であり沸点が 1 8 0 ~ 4 0 0 である有機溶剤である (E) 成分は、液状ダイボンディング剤を半導体チップ (ダイ) の前駆体であるウェーハ面にスピンコーティング法によりを塗布しても、ウェーハ全面に均一に塗布可能とする作用がある。ここで、常温は、1 年中の平均の温度であり、通常、1 5 を意味する。

【 0 0 4 2 】

(E) 成分の代表例は、常温で液体であり、常圧での沸点が 1 8 0 ~ 4 0 0 で炭化水素系溶剤、ジフェニルエーテル系溶剤、ポリアルキレングリコールジアルキルエーテル系溶剤およびポリアルキレングリコールアルキルエーテルエステル系溶剤である。具体例として、常温で液状であり沸点が 1 8 0 ~ 2 9 0 であるアルカン (例えば、ウンデカン、ドデカン、テトラデカン、ペンタデカン) 、沸点が 1 9 0 ~ 2 1 0 であるソルベントナフサ、テトラヒドロナフタレン (沸点 2 0 6 ~ 2 0 8) 、デカヒドロナフタレン (沸点 1 8 7) 、常温で液状であり沸点が 2 7 0 ~ 3 2 0 であるアルキルベンゼン (例えば、ドデシルベンゼン) 、常温で液状であり沸点が 1 8 0 ~ 2 9 0 である、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ジトリルエーテル、ジエチレングリコールアルキルエーテル { 例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル } 、常温で液状であり沸点が 1 8 0 ~ 2 9 0 であるジエチレングリコールアルキルエーテルエステル { 例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (沸点 2 1 7 . 7) 、ジエチレングリコールモノ n - ブチルエーテルアセテート (沸

20

30

【 0 0 4 3 】

(E) 成分の配合量は、前記 (A) 成分、(B) 成分および (D) 成分を溶解するのに十分な量である。本成分の種類や、(A) 成分、(B) 成分および (D) 成分の種類により溶解性が変わってくるので、具体的に規定しにくい、目安として、(A) 成分 1 0 0 質量部当り、1 ~ 5 0 質量部である。

【 0 0 4 4 】

有機ケイ素化合物系接着促進剤である (F) 成分は、本発明のダイボンディング剤が硬化途上で接触していたウェーハ (ウエハー) や半導体ダイ、半導体基板への接着性を向上するための成分である。トリアルコキシシリル基またはジアルコキシシリル基を有するオルガノシランまたはオルガノシロキサンオリゴマーが好ましい。さらには、トリアルコキシシリル基またはジアルコキシシリル基に加えて低級アルケニル基、ヒドロシリル基、グリシドキシアルキル基、エポキシシクロヘキシルアルキル基、メタクリロキシアルキル基のいずれか、または複数を有するオルガノシランまたはオルガノシロキサンオリゴマーが好ましい。

40

【 0 0 4 5 】

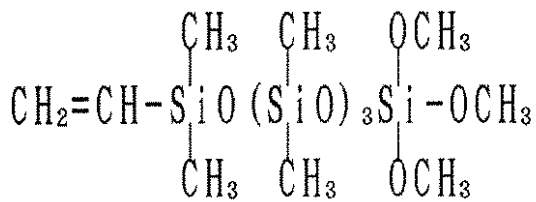
このような (F) 成分として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、

50

3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物、および、下記平均構造式のオルガノシロキサンオリゴマーが例示される。

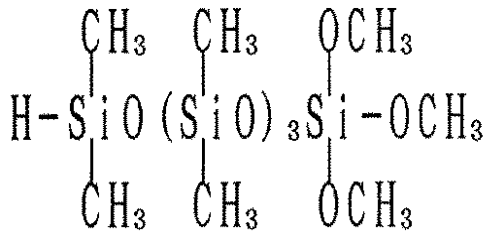
【 0 0 4 6 】

【 化 1 】



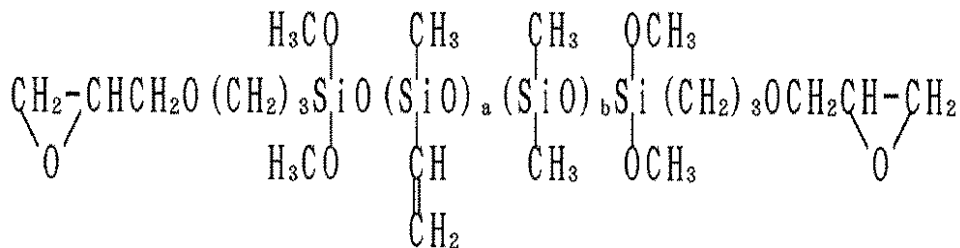
10

【 化 2 】



【 0 0 4 7 】

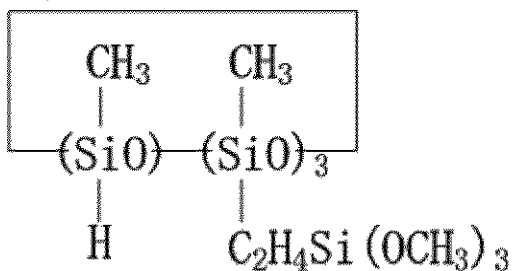
【 化 3 】



20

(式中、 a は 1 以上20以下の数であり、 b は 1 以上20以下の数である。)

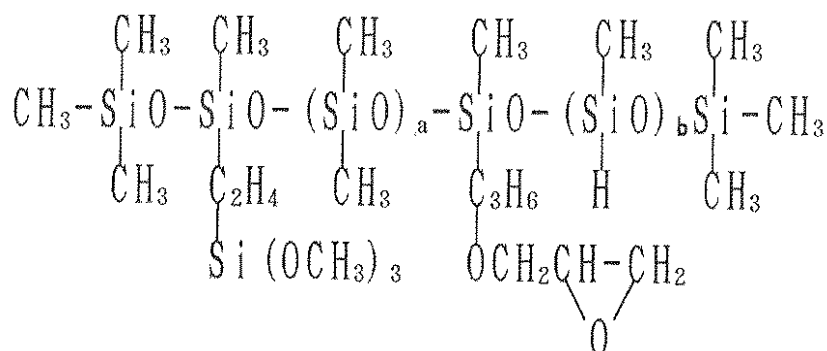
【 化 4 】



30

【 0 0 4 8 】

【 化 5 】

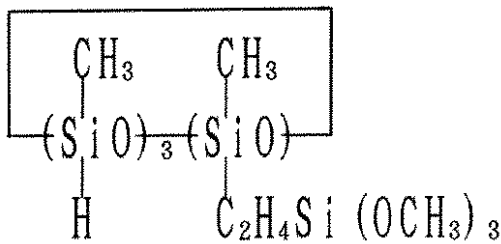


40

50

(式中、a は 1 以上 20 以下の数であり、b は 1 以上 20 以下の数である。)

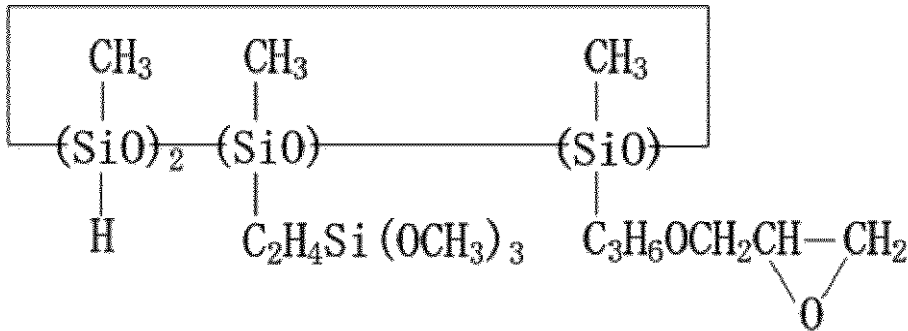
【化 6】



【0049】

10

【化 7】



20

【0050】

このような (F) 成分の内、硬化途上で接触していたウェーハへの接着性が特に優れていることから、トリアルコキシシリル基 (例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基) またはジアルコキシシリル基 (例えば、ジメトキシシリル基、ジエトキシシリル基) を有し、さらに低級アルケニル基 (例えば、ビニル基、アリル基)、ヒドロシリル基、グリシドキシアルキル基 (例えば、グリシドキシプロピル基)、エポキシシクロヘキシルアルキル基 (例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基)、メタクリロキシアルキル基 (例えば、メタクリロキシプロピル基) のいずれか、または複数を有するオルガノシランまたはオルガノシロキサンオリゴマーが好ましい。

【0051】

30

(F) 成分の配合量は、(A) 成分 100 質量部当り 0.1 ~ 10 質量部の範囲内であり、0.5 ~ 3.0 質量部の範囲内であることが好ましい。これは、(F) 成分の配合量が上記範囲の下限未満であると、得られるダイボンディング剤の硬化物が十分な接着性を示さないことがあるからであり、一方上記範囲の上限を超えると、得られるダイボンディング剤の貯蔵安定性が低下したり、硬化物の物理特性に影響することがあるためである。

【0052】

本発明の液状ダイボンディング剤は、上記 (A) 成分 ~ (E) 成分または (A) 成分 ~ (F) 成分を均一に混合することにより調製することができる。貯蔵安定性を向上するため、(B) 成分と (C) 成分が共存しない混合物 2 種類を調製しておき、スピンコーティング前に混合して本発明の液状ダイボンディング剤としてもよい。

40

【0053】

本発明の液状ダイボンディング剤の 25 における粘度は、好ましくは、100 ~ 50,000 mPa・s の範囲内であり、より好ましくは、500 ~ 20,000 Pa・s の範囲内である。これは、その粘度が上記範囲外であると、スピンコーティング性が低下するからである。上記範囲の下限未満であると、塗布後の流れ出しによりワイヤーボンドパッドを汚染する恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、被覆物にボイドを生じやすくなるためである。

【0054】

本発明の液状ダイボンディング剤は、本発明の目的を損なわない限り、ヒドロシリル化反応硬化性オルガノポリシロキサン組成物に常用される顔料、充填剤、耐熱剤、難燃剤など

50

の添加剤を含有していてもよい。

本発明の液状ダイボンディング剤は、半導体ウェーハにスピンコーティングし、(E)成分が揮散し、(A)成分と(B)成分が架橋して硬化するのに十分な温度に加熱して硬化させることができる。

【実施例】

【0055】

本発明の液状ダイボンディング剤を実施例により詳細に説明する。なお、実施例と比較例中の粘度は25において測定した値である。また、実施例と比較例において、ダイボンディング剤の特性は下記の方法により評価した。

【0056】

[液状ダイボンディング剤の粘度]

液状ダイボンディング剤の粘度は、レオメーター(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製のAR550)を用いて、せん断速度10(1/s)で測定した。

【0057】

[ウェーハ端部のひげ状物や糸状物の有無]

直径4インチの円板状シリコンウェーハ中央部に、液状ダイボンディング剤を滴下した。次いでスピンコーター(回転数2500rpm)を用いて液状ダイボンディング剤の厚みが40μmになるようにコーティングした。ウェーハ端部にひげ状物や糸状物が形成されていないかどうかを目視により観察した。

【0058】

[液状ダイボンディング剤の硬化物の引張強さと伸び]

液状ダイボンディング剤を金型枠に流し込み、上面を開放したまま熱風循環オープン中で100で1時間加熱することにより溶剤を揮発させた。つづいて、175で1時間加熱することによりダイボンディング剤を硬化させて、JIS K 6251-1993「加硫ゴムの引張試験方法」に規定されるダンベル状3号形の硬化物を作製した。ただし、厚みは0.6mm±0.2mmとした。

この硬化物の引張強さと伸びをJIS K 6251-1993に規定される方法により測定した。

【0059】

[液状ダイボンディング剤の接着性]

アルミニウム板の上に液状ダイボンディング剤を塗布し、熱風循環式オープン中で用いて100で1時間加熱することにより溶剤を揮発させた。ついで別のアルミニウム板を用いて、厚さが1mmとなるように挟み込み、175の熱風循環式オープン中で60分間加熱することによりダイボンディング剤を硬化させて、接着試験体を作製した。この接着試験体の引張りせん断接着強さをJIS K 6850:1999「接着剤・剛性被着材の引張りせん断接着強さ試験方法」に規定の方法に準じて測定した。

【0060】

[実施例1]

ミキサーに、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるメチルビニルポリシロキサンレジン(ビニル基の含有量=2.01質量%)75質量部と粘度2,000mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.23質量%)25質量部を投入して混合し、ドデカン(沸点216)13質量部を投入し混合して均一な溶液を調製した。この溶液に、粘度20mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.5質量%)5.7質量部(前記オルガノポリシロキサン混合物中のビニル基1.0モルに対して、本メチルヒドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子が1.5モルとなる量)、

【0061】

平均構造式：

10

20

30

40

50

た後、白金の 1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（本ダイボンディング剤中、白金金属が質量単位で 5 p p m となる量）0.45 質量部を加えて室温で 30 分間混合して液状ダイボンディング剤を調製した。この液状ダイボンディング剤の特性を上記の通り評価し、それらの結果を表 1 に示した。

【0065】

[実施例 4]

実施例 3 において、テトラリン 14 質量部の代わりにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点：217.4）14 質量部を用いた以外は、実施例 1 と同様の条件で液状ダイボンディング剤を調製した。この液状ダイボンディング剤の特性を上記の通り評価し、それらの結果を表 1 に示した。

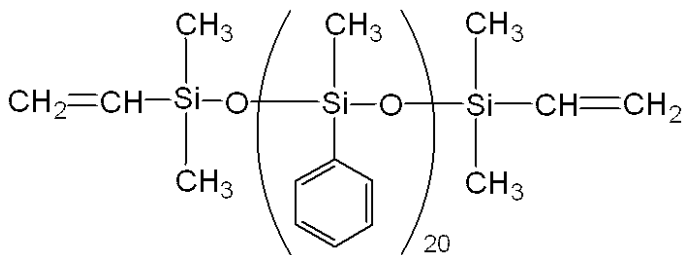
10

【0066】

[実施例 5]

ミキサーに、平均シロキサン単位式： $(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.75}[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_{0.20}[(CH_2=CH)CH_3SiO_{2/2}]_{0.05}$ で表され、質量平均分子量 7,000、軟化点 150 であるメチルフェニルビニルポリシロキサンレジン（ビニル基の含有量 = 1.2 質量%）93 質量部と平均構造式：

【化 10】



20

で表される、粘度 2,000 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルフェニルポリシロキサン（ビニル基の含有量 = 1.7 質量%）7.0 質量部を投入して混合し、次いでスワゾール 1800（スワゾール 1800 は丸善石油化学株式会社製ルベントナフサの商品名、沸点：195 ~ 250）17 質量部を添加し混合して均一な溶液を調製した。

【0067】

30

この溶液に、平均シロキサン単位式：

$(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.40}[(CH_3)_2HSiO_{1/2}]_{0.60}$

で表され、一分子中にケイ素原子結合水素原子を 6 個有するメチルフェニルポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.66 質量%）12 質量部（前記オルガノポリシロキサン混合物中のビニル基 1.0 モルに対して、本メチルフェニルハイドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子が 1.7 モルとなる量）、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 1.0 質量部、メチル（トリス（1, 1 - ジメチル - 2 - プロピニロキシ））シラン 4.7 質量部を加えて室温で 10 分間混合した後、白金の 1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（本液状ダイボンディング剤中、白金金属が質量単位で 5 p p m となる量）0.45 質量部を加えて室温で 30 分間混合して液状ダイボンディング剤を調製した。この液状ダイボンディング剤の特性を上記の通り評価し、それらの結果を表 1 に示した。

40

【0068】

[比較例 1]

実施例 1 において、ドデカンを追加しない以外は実施例 1 と同様にして液状ダイボンディング剤を調製したが、粘ちょうすぎて、粘度を測定できず、スピンコーティングすることもできなかった。

【0069】

[比較例 2]

実施例 1 において、ドデカンの代わりにキシレン（沸点：144）を用いた以外は実施

50

例 1 と同様にして液状ダイボンディング剤を調製した。この液状ダイボンディング剤の特性を上記の通り評価し、それらの結果を表 1 および表 2 に示した。

【 0 0 7 0 】

〔 比較例 3 〕

実施例 1 において、ドデカンの代わりにメシチレン（沸点：165）を用いた以外は実施例 1 と同様にして液状ダイボンディング剤を調製した。この液状ダイボンディング剤の特性を上記の通り評価し、それらの結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 1 】

〔 比較例 4 〕

実施例 3 において、テトラリンの代わりにトルエン（沸点：110.6）を用いた以外は実施例 3 と同様にして液状ダイボンディング剤を調製した。この液状ダイボンディング剤の特性を上記の通り評価し、それらの結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 2 】

【 表 1 】

表 1

区分 項目	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	2	3	4
粘度(mPa・s)	6000	8000	1000	1000	3000	5500	6000	1000
ひげ状物、糸状物の形成	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	3/3	2/3	3/3

【 0 0 7 3 】

【 表 2 】

表 2

		実施例 2	比較例 2
引張り強さ	MPa	6.6	7.0
伸び	%	93	125
引張りせん断接着強さ	N/cm ²	198	139

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 4 】

本発明の液状ダイボンディング剤は、半導体チップを該半導体チップ取付け部へ接合する際の接着剤として有用であり、特に半導体チップ（ダイ）の前駆体であるウェーハ面にスピンコーティング法により塗布するのに有用である。

【 図面の簡単な説明 】

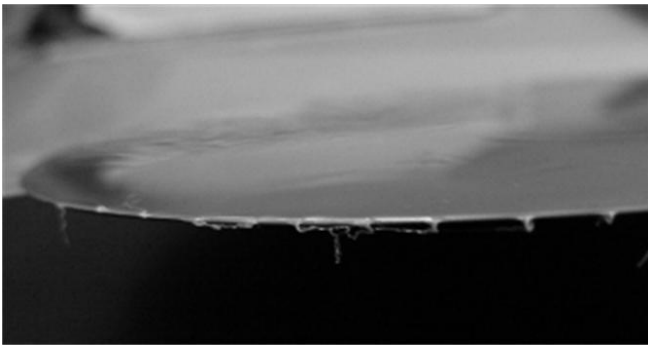
【 0 0 7 5 】

【 図 1 】 比較例における、円板状シリコンウェーハ端部にひげ状物や糸状物が形成されている未硬化ダイボンディング剤の写真である。

【 図 2 】 実施例における、円板状シリコンウェーハ端部にひげ状物や糸状物が形成されて

いない未硬化ダイボンディング剤の写真である。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 183/07	(2006.01)	C 0 9 J 183/07	
C 0 9 J 183/05	(2006.01)	C 0 9 J 183/05	

(72)発明者 藤澤 豊彦

千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング株式会社内

(72)発明者 玄 大渉

大韓民国忠清北道鎮川郡広恵院面広恵院里 6 9 0 - 1 ダウ コーニング コリア株式会社内

(72)発明者 中西 淳二

千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング株式会社内

F ターム(参考) 4J002 CP04X CP13W CP14W DD076 EC037 ED028 ED038 EE046 EH038 EH048
 EH058 EU167 EX017 EZ006 FD14X FD146 FD207 FD208 GH00 GJ01
 GQ03 HA03 HA05
 4J040 EK041 EK051 EK061 EK071 EK091 HA066 HA096 HA186 HB02 HB03
 HB09 HB14 HB30 HB31 HB34 HD32 HD35 JB02 KA14 KA17
 KA23 MA04 NA20
 5F047 BA21 BB11