

(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2008-274080

(P2008-274080A)

(43) 公開日 平成20年11月13日(2008.11.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 59/22 (2006.01)</b>	CO8G 59/22	4J036
<b>HO1L 23/29 (2006.01)</b>	HO1L 23/30	4M109
<b>HO1L 23/31 (2006.01)</b>		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2007-118607 (P2007-118607)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成19年4月27日 (2007.4.27)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513 弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721 弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590 弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	浅野 雅俊 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】ノンボイド性、保存性、半田接続性に優れ、フリップチップ型半導体装置のノーフロー製法に好適なエポキシ樹脂組成物及びこのエポキシ樹脂組成物を使用して製造されたフリップチップ型半導体装置を提供する。

【解決手段】(A)液状エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)無機質充填剤、(D)吸湿剤を含有してなる液状エポキシ樹脂組成物。更に、(A)~(D)成分の他、(E)フラックス成分を含有してなる液状エポキシ樹脂組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- (A) 液状エポキシ樹脂、
- (B) 硬化剤、
- (C) 無機質充填剤、
- (D) 吸湿剤

を含有してなるノーフローアンダーフィル用液状エポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 2】

更に、(E) フラックス剤を配合してなることを特徴とする請求項 1 記載のノーフローアンダーフィル用液状エポキシ樹脂組成物。

10

## 【請求項 3】

(D) 吸湿剤が、モレキュラシーブ及び / 又は比表面積  $100 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$  の球状多孔質シリカであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のノーフローアンダーフィル用液状エポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のノーフローアンダーフィル用液状エポキシ樹脂組成物からなるフリップチップ型半導体封止用液状エポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 5】

請求項 4 記載のフリップチップ型半導体封止用液状エポキシ樹脂組成物の硬化物で封止されたフリップチップ型半導体装置。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ノンボイド性、信頼性、作業性に優れ、半導体装置、特にフリップチップ型半導体装置の製造工程が簡略化可能なノーフローアンダーフィル用液状エポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂組成物で封止されたフリップチップ型半導体装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、半導体パッケージの小型化、薄型化及び軽量化に伴い、半導体チップの高密度化が著しく、高密度半導体チップの代表的実装法として、フリップチップ実装が広く行われている。フリップチップ実装の代表的工法として、半導体チップの半田電極と実装基板回路上の半田バンプ又は半田ランドを直接半田接合する C4 プロセスが挙げられるが、これは半田接合後に、半田接続部の保護のため、半導体チップと実装基板との隙間をアンダーフィル用エポキシ樹脂で封止するものである。

30

## 【0003】

C4 プロセスによるフリップチップ実装では、従来、キャピラリーフロー法によって樹脂封止が行われているが、(1) フラックスによる半田濡れ性改善処理、(2) 半田接続、(3) フラックス洗浄、(4) 液状封止樹脂の毛細管現象による注入、(5) 樹脂硬化、と工程が多く、樹脂の注入にも時間がかかるため、生産性が低い問題がある。更に、半田電極の微細化、狭ピッチ化に伴い、フラックスの洗浄除去性が悪くなっており、フラックス残渣による封止樹脂の濡れ不良やフラックス残渣中のイオン性不純物による半導体パッケージの信頼性低下といった問題があり、フラックスに関する技術的課題は多い。

40

## 【0004】

キャピラリーフロー法に関するこれら問題の対策法として、直接実装基板上にフラックス成分を配合した封止樹脂を塗布し、半田電極を具備した半導体チップをその上に搭載し、リフローによって半田接続と樹脂封止を同時に行うノーフロー法が提案された(米国特許第 5128746 号公報: 特許文献 1)。また、現在では、フリップチップボンダー装置を使用し、基板上にフラックス性能を有する封止樹脂を塗布し、半田電極を具備した半導体チップをその上に搭載し、加熱圧着することで、短時間の内に基板と半導体チップの半田接合及び封止樹脂の硬化を同時に行い、生産性を向上する方法が検討されている。し

50

かしながら、短時間で基板と半導体チップを加熱圧着し樹脂硬化を行うため、更には、半田材料の鉛フリー化に伴い半田接合が従来より高い温度で行われるため、封止樹脂中に発生するボイド問題が大きくなっている。

【0005】

ボイド発生の主因として以下のことが挙げられる。

- (1) 原料成分の揮発分
- (2) フラックスの働きによって半田金属酸化物が還元される際に発生する水分
- (3) 封止樹脂と基材との濡れ性不足による巻き込みボイド
- (4) 基板の吸湿分

【0006】

(1)の対策として、例えば、樹脂の硬化性を向上する方法(特開2005-154564号公報:特許文献2)、樹脂硬化条件及びフリップチップボンダーのボンディング条件を最適化する方法(特開2005-183453号公報:特許文献3)が提案されており、(3)の対策として、例えば、レベリング剤を配合する方法(特開2004-67930号公報:特許文献4)が提案されているが、(2)の対策に対する有効な提案は見られない。しかしながら、本発明者は、(2)の原因のボイド発生が比較的激しいことを確認しており、ボイド問題改善における(2)の対策は重要解決課題となっている。なお、(4)の対策としては基板を乾燥すればよい。

10

【0007】

- 【特許文献1】米国特許第5128746号公報
- 【特許文献2】特開2005-154564号公報
- 【特許文献3】特開2005-183453号公報
- 【特許文献4】特開2004-67930号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、保存性、ノンボイド性、半田接続性、接着性に優れたノーフローアンダーフィル用液状エポキシ樹脂組成物及びフリップチップ型半導体封止用液状エポキシ樹脂組成物、並びにこの組成物の硬化物で封止されたフリップチップ型半導体装置を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記目的を達成させることについて鋭意検討した結果、吸湿剤をノーフローアンダーフィル用エポキシ樹脂組成物に配合することで、優れたノンボイド性、半田接続性及び信頼性を兼ね備えた半導体封止用エポキシ樹脂組成物が得られることを突き止め、本発明の完成に至った。

【0010】

従って、本発明は、

- (A) 液状エポキシ樹脂、
- (B) 硬化剤、
- (C) 無機質充填剤、
- (D) 吸湿剤

40

を含有してなるノーフローアンダーフィル用液状エポキシ樹脂組成物を提供する。

この場合、このエポキシ樹脂組成物に、更に、(E)フラックス剤を配合することができる。また、(D)吸湿剤としては、モレキュラシーブ及び/又は比表面積100~500m<sup>2</sup>/gの球状多孔質シリカを配合することが好ましい。

また、本発明は、上記ノーフローアンダーフィル用液状エポキシ樹脂組成物からなるフリップチップ型半導体封止用液状エポキシ樹脂組成物、及びこのフリップチップ型半導体封止用液状エポキシ樹脂組成物の硬化物で封止されたフリップチップ型半導体装置を提供する。

50

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明のノーフローアンダーフィル用液状エポキシ樹脂組成物は、作業性、ノンボイド性、半田接続性、接着性に優れた液状エポキシ樹脂組成物のため、高生産性のノーフロー法によるフリップチップ型半導体装置の製造に好適に使用可能であり、信頼性の高い半導体装置の製造が可能である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

以下、本発明の実施形態について説明する。本発明のノーフローアンダーフィル用液状エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤、吸湿剤を必須成分として含有している。なお、硬化剤自身が持っているフラックス性能が弱い場合は、フラックス剤を必須成分として配合する。

10

## 【0013】

## 〔(A) 液状エポキシ樹脂〕

エポキシ樹脂としては、一分子あたり2個以上のエポキシ基を持ち、常温(25℃)で液状のものであればよく、従来から公知のものを全て使用することができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等がエポキシ樹脂として挙げられる。特に、耐熱性や耐湿性に優れたビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂をエポキシ樹脂として用いるのが好ましい。

20

## 【0014】

また、エポキシ樹脂には、その合成過程で使用するエピクロロヒドリン由来の塩素が少量含まれるが、エポキシ樹脂における全塩素含有量は1,500ppm以下とすることが好ましく、特に1,000ppm以下とすることが好ましい。また、エポキシ樹脂に同質量のイオン交換水を加え、100℃、20時間の条件で抽出処理を行った後の水中塩素濃度が10ppm以下であることが好ましい。以上述べたエポキシ樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

30

## 【0015】

## 〔(B) 硬化剤〕

本発明に使用する硬化剤としては、一般的に公知のものが使用でき、特に限定されるものではないが、例えば、アミン系化合物、フェノール系化合物、酸無水物、カルボン酸が挙げられる。これら硬化剤の中でも、接着性、耐環境試験における信頼性の観点から、芳香族アミン、フェノール系化合物、酸無水物を使用するのが好ましい。これらは1種を単独で又は2種以上を混合して用いても差し支えないが、2種以上を混合する場合は、保存安定性が悪くなるため、酸性物と塩基性物を併用しないのが望ましい。また、作業性の観点から、本発明のエポキシ樹脂組成物は室温における適度な流動性が必要であり、硬化剤は25℃において液状であるものを使用することが望ましく、25℃において固形の硬化剤を使用する場合は、25℃において液状の硬化剤に溶解し、硬化剤全体で液状とするのが望ましい。

40

## 【0016】

本発明に使用する芳香族アミン系硬化剤としては、1分子中に2個以上のアミノ基(-NH<sub>2</sub>)を持つものであれば特に限定されないが、例えば、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4-ジアミノトルエン、1,4-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン等の芳香族アミンであることが好ましい。

## 【0017】

50

本発明に使用するフェノール系化合物としては、1分子中に2個以上の水酸基を有するものであれば特に限定されないが、例えば、クレゾールノボラック樹脂、フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン環型フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトール樹脂などが挙げられ、接着性に優れる点から、フェノールノボラック樹脂が好適に使用される。室温において液状であるものとしては、例えば、アリル化フェノールノボラック樹脂、ジアリル化ビスフェノールA、ジアリル化ビスフェノールFが好適に使用される。

#### 【0018】

本発明に使用する酸無水物としては、分子中に酸無水物基を有するものであれば特に限定されるものではなく、通常エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる酸無水物であれば広く用いることができ、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ピロメリット酸二無水物、マレイン化アロオシメン、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ピフェニルテトラビスベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3,4-ジメチル-6-(2-メチル-1-プロペニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフタル酸無水物及び1-イソプロピル-4-メチル-ピシクロ[2.2.2]オクタ-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物が好適に使用できる。

#### 【0019】

上記液状エポキシ樹脂と硬化剤との配合割合は、硬化性や流動性の観点から、上記エポキシ樹脂中のエポキシ基1当量当たり、硬化剤の活性水素基0.6~1.3当量となるように配合することが好適である。より好適には0.8~1.1当量である。ここで、硬化剤の活性水素基とは、アミン系化合物の場合アミノ基(イミノ基)、フェノール系化合物の場合フェノール性水酸基、酸無水物の場合酸無水物基から誘導されるカルボン酸基、カルボン酸の場合カルボン酸基である。0.6当量未満では硬化性が不十分であり、硬化物の諸特性が全般的に悪くなる。また、1.3当量を超えると未反応の酸無水物が残存し、接着特性の劣化や、樹脂硬化物のガラス転移温度が低下することで、耐熱信頼性が大きく劣化する等のおそれがある。

#### 【0020】

##### [(C)無機質充填剤]

本発明のエポキシ樹脂組成物には、膨張係数を小さくするために、従来から公知の各種無機質充填剤を添加することができる。無機質充填剤としては、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、酸化チタン、シリカチタニア、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、マグネシア、マグネシウムシリケート、アルミニウム等を挙げることができ、これらは1種単独あるいは2種類以上組み合わせて使用することができる。特に、真球状の溶融シリカが低粘度化のため望ましい。真球状の溶融シリカの平均粒子径は0.1~10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1~5 $\mu\text{m}$ 、最大粒子径は30 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは20 $\mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0021】

なお、この平均粒子径、最大平均粒子径は、レーザー光回折法による粒度分布測定装置によって求めることができ、平均粒子径は、レーザー光回折法による粒度分布測定における質量平均値 $D_{50}$ (即ち、累積質量が50%となる時の粒子径又はメジアン径)として測定した値である(以下、同様)。

#### 【0022】

無機質充填剤は、樹脂と無機質充填剤との結合強度を強くするため、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などのカップリング剤で予め表面処理したものを配合することが好ましい。このようなカップリング剤としては、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン、N-(アミノ

10

20

30

40

50

エチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - フェニル - アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン、 -メルカプトシラン等のメルカプトシランなどのシランカップリング剤を用いることが好ましい。ここで表面処理に用いるカップリング剤の配合量及び表面処理方法については、特に制限されるものではない。

#### 【0023】

この場合の無機質充填剤の配合量としては、エポキシ樹脂100質量部に対して50～900質量部で配合することが好ましく、より好ましくは100～500質量部の範囲で配合する。50質量部未満では、膨張係数が大きく、冷熱試験においてクラックの発生を誘発させるおそれがある。900質量部を超えると、粘度が高くなり、ボイドが発生し易くなるおそれや無機質充填剤による半田接続性の低下のおそれがある。

10

#### 【0024】

##### [(D) 吸湿剤]

本発明に使用する吸湿剤は、吸湿性があり、耐熱性の高い無機物であれば特に限定されるものではないが、例えば、モレキュラシーブ(ゼオライト)、多孔質シリカ、活性アルミナ、チタニアゲル等の無機多孔質体、ハイドロタルサイトを代表とする層状複水酸化物の仮焼物、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等が挙げられる。これらの中でも、吸湿性、半田接続性及び流動性のバランスから、モレキュラシーブ及び/又は多孔質シリカを使用するのが好ましい。吸湿剤の配合量は、吸湿剤の種類等により適宜選定されるが、上記(A)、(B)成分の合計量100質量部に対し、通常1～200質量部の範囲である。

20

#### 【0025】

なお、本発明に使用するモレキュラシーブは、疎水タイプ以外のものであれば何でもよいが、クレイバインダーを含有せず、ゼオライト結晶のみからなるパウダータイプのものを使用することが好ましい。モレキュラシーブは高温域で高い吸湿性を有し、比較的少ない配合量で大きなボイド低減効果が得られるため、液状エポキシ樹脂と硬化剤の合計量100質量部当り、1～30質量部、特に5～20質量部配合することが好ましい。1質量部未満では十分なボイド低減効果は得られず、30質量部を超えると、半田接続性が低下したり、エポキシ樹脂組成物の粘度が大きくなりすぎて、作業性が劣るなどの問題が発生するおそれがある。モレキュラシーブの平均粒子径は0.1～10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1～5 $\mu\text{m}$ 、最大粒子径は30 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは20 $\mu\text{m}$ 以下である。

30

#### 【0026】

一方、本発明に使用する多孔質シリカは球状物であり、配合量が多い場合でも、エポキシ樹脂組成物の高粘度化を抑制でき、作業性を低下することなく、十分なボイド低減効果が得られる。球状多孔質シリカは、窒素ガスを吸着質とするBET法による比表面積が100～500 $\text{m}^2/\text{g}$ のものを使用し、液状エポキシ樹脂と硬化剤の合計量100質量部当り、5～200質量部、特に10～100質量部配合することが好ましい。比表面積が100 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合、十分なボイド低減効果は得られず、500 $\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、エポキシ樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ、作業性が劣る結果となる場合が生じる。また、配合量が5質量部未満では十分なボイド低減効果は得られず、200質量部を超えると、半田接続性が低下したり、エポキシ樹脂組成物の粘度が大きくなりすぎて、作業性が劣るなどの問題が発生するおそれがある。多孔質シリカの平均粒子径は0.1～10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1～5 $\mu\text{m}$ 、最大粒子径は30 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは20 $\mu\text{m}$ 以下である。

40

#### 【0027】

##### [(E) フラックス剤]

本発明に使用するフラックス剤は、硬化剤の持つフラックス能力を補う目的で使用する。一般的に前記硬化剤は、フラックス能力を兼ね備えたものが多く、使用する硬化剤の種類、フラックス能力に応じて、フラックス剤の種類、使用量を適宜調整して使用する。フェノール系化合物硬化剤、酸無水物硬化剤及びカルボン酸硬化剤はフラックス能力が高く、必ずしもフラックス剤を配合する必要はないが、本発明のボイド性改善効果を損なわな

50

い範囲で、フラックス剤を配合してもよい。また、アミン系化合物硬化剤は比較的フラックス能力の弱いものが多いため、フラックス剤を配合するのが望ましい。

【0028】

本発明に使用するフラックス剤は、還元能力を持つものであれば何でもよく、特に限定されるものではないが、例えば、ヒドラジド類、アミノ酸類、有機酸、フェノール類、還元糖、スルフィド類、チオエーテル系フェノール類等が挙げられる。

【0029】

フラックス剤として具体的には、下記が例示できる。

ヒドラジド類として、3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントイン又は7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド、ベンゾフェノンヒドラゾン等が挙げられる。

【0030】

アミノ酸類として、イソロイシン、グリシン、アラニン、セリン、リジン、プロリン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン、グルタミン酸、アミノ安息香酸等が挙げられる。

【0031】

有機酸として、脂肪族モノカルボン酸(カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、カプリン酸、ウンデカン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、イソカプリル酸、プロピル吉草酸、エチルカプロン酸、イソカプリン酸、2,2-ジメチルブタン酸、2,2-ジメチルペンタン酸、2,2-ジメチルヘキサン酸、2,2-ジメチルオクタン酸、2-メチル-2-エチルブタン酸、2-メチル-2-エチルペンタン酸、2-メチル-2-エチルヘキサン酸、2-メチル-2-エチルヘプタン酸、2-メチル-2-プロピルペンタン酸、2-メチル-2-プロピルヘキサン酸、2-メチル-2-プロピルヘプタン酸、オクチル酸、オクテン酸、オレイン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸等); 脂肪族ポリカルボン酸(蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、メチルコハク酸、エチルコハク酸、2,2-ジメチルコハク酸、2,3-ジメチルコハク酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、メチレングルタル酸、マレイン酸モノメチル、1,5-オクタンジカルボン酸、5,6-デカンジカルボン酸、1,7-デカンジカルボン酸、4,6-ジメチル-4-ノネン-1,2-ジカルボン酸、4,6-ジメチル-1,2-ノナンジカルボン酸、1,7-ドデカンジカルボン酸、5-エチル-1,10-デカンジカルボン酸、6-メチル-6-ドデセン-1,12-ジカルボン酸、6-メチル-1,12-ドデカンジカルボン酸、6-エチレン-1,12-ドデカンジカルボン酸、6-エチル-1,12-ドデカンジカルボン酸、7-メチル-7-テトラデセン-1,14-ジカルボン酸、7-メチル-1,14-テトラデカンジカルボン酸、3-ヘキシル-4-デセン-1,2-ジカルボン酸、3-ヘキシル-1,2-デカンジカルボン酸、6-エチレン-9-ヘキサデセン-1,16-ジカルボン酸、6-エチル-1,16-ヘキサデカンジカルボン酸、6-フェニル-1,12-ドデカンジカルボン酸、7,12-ジメチル-7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボン酸、7,12-ジメチル-1,18-オクタデカンジカルボン酸、6,8-ジフェニル-1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,1-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,1-シクロヘキセンジカルボン酸、1,2-シクロヘキセンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、リンゴ酸等); 芳香族モノカルボン酸(安息香酸、トルイル酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、イソプロピル安息香酸、ブチル安息香酸、イソブチル安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、アニス酸、エトキシ安息香酸、プロポキシ安息香酸、イソプロポキシ安息香酸、ブトキシ安息香酸、イソブトキシ安息香酸、ニトロ安息香

10

20

30

40

50

酸、レゾルシン安息香酸等)；芳香族ポリカルボン酸(フタル酸、ニトロフタル酸、トリメリット酸等)、樹脂酸(アビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸、デヒドロアビエチン酸)等が挙げられる。

【0032】

フェノール類として、*m*-ナフトール、*o*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェノール、カテコール、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。

【0033】

還元糖として、グルコース、フルクトース、ガラクトース、ブシコース、マンノース、アロース、タガトース、リボース、デオキシリボース、キシロース、アラビノース、マルトース、ラクトース等が挙げられる。

10

【0034】

スルフィド類として、アリルプロピルトリスルフィド、ベンジルメチルジスルフィド、ビス-(2-メチル-3-フリル)ジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド、ジフルフリルジスルフィド、ジイソプロピルジスルフィド、3,5-ジメチル-1,2,4-トリチオラン、ジ-*o*-トリルジスルフィド、ジチエニルジスルフィド、メチル2-メチル-3-フリルジスルフィド、メチル2-オキソプロピルジスルフィド、メチル5-メチルフルフリルジスルフィド、メチル*o*-トリルジスルフィド、メチルフェニルジスルフィド、メチルプロピルトリスルフィド、3-メチルチオブタナール、4-メチルチオブタナール、2-メチルチオブタナール、フェニルジスルフィド、4,7,7-トリメチル-6-チアピシクロ[3.2.1]オクタン、2,3,5-トリチオヘキサン、1,2,4-トリチオラン、2-(フルフリルチオ)-3-メチルピラジン、2-(メチルチオ)ベンゾチアゾール、2,8-エピ-チオ-*p*-メンタン、2-イソプロピル-3-(メチルチオ)ピラジン、2-メチル-1,3-ジチオラン、2-(メチルチオ)アセトアルデヒド、2-メチルチオラン、2-メチルチオチアゾール、3,5-ジエチル-1,2,4-トリチオラン、ビス(2-メチルブチル)ジスルフィド、ジアリルトリスルフィド、ジブチルジスルフィド、ジイソブチルジスルフィド、ジペンチルジスルフィド、ジ-*sec*-ブチルジスルフィド等が挙げられる。

20

【0035】

チオエーテル系フェノール類として、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*O*-クレゾール、4,4-チオビス-(2-*t*-ブチル-5-メチルフェノール)等が挙げられる。

30

【0036】

本発明に使用するフラックス剤は、液状エポキシ樹脂組成物の保存安定性、半田接続温度域におけるフラックス能力保持性を考慮し、使用する硬化剤に対し最適化する必要がある。また、ポイド源とならぬよう、半田接続温度域において揮発沸騰しないことが必要である。

【0037】

フラックス剤の配合量は、(A)エポキシ樹脂及び(B)硬化剤の合計量100質量部に対し、0.1~20質量部、好ましくは1~10質量部であることが望ましい。配合量が0.1質量部未満であると、十分なフラックス性能が得られず、20質量部を超えると、ガラス転移温度の低下による耐熱性低下や接着性の低下のおそれがある。

40

【0038】

フラックス剤は、液状の場合はそのまま配合するが、固形の場合、粉碎処理後、固形のまま配合することもできるが、配合量によっては樹脂粘度が大きく上昇し、作業性が著しく悪くなるため、予め液状エポキシ樹脂又は液状の硬化剤と溶融混合することが好ましい。液状エポキシ樹脂又は液状硬化剤に溶融混合する場合は、70~150の温度範囲で1~2時間溶融混合することが望ましい。

【0039】

50

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記各成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、下記成分を配合することができる。

【0040】

[その他添加剤]

本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、硬化促進剤、低応力化剤、界面活性剤、消泡剤、レベリング剤、イオントラップ剤、カーボンブラックなどの顔料、染料、その他の添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて配合することができる。

【0041】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、例えば、液状エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤、吸湿剤を、必要に応じてフラックス剤及びその他の添加剤等を同時に又は別々に、必要により加熱処理を加えながら、攪拌、溶解、混合、分散させることにより得ることができる。これらの混合、攪拌、分散等の装置としては、特に限定されるものではないが、攪拌、加熱装置を備えたライカイ機、3本ロール、ボールミル、プラネタリーミキサー等を用いることができる。またこれら装置を適宜組み合わせ使用してもよい。

10

【0042】

なお、本発明において、封止材として用いる液状エポキシ樹脂組成物の粘度は、25において1,000 Pa・s以下、特に500 Pa・s以下のものが好ましい。この粘度は、円錐平板型回転粘度計を使用し、JIS K7117-2による測定法に基づく。

【0043】

また、この組成物の成形方法、成形条件は、常法とすることができるが、好ましくは、先に90~120、0.5時間以上、その後150~175、0.5時間以上の条件で熱オープンキュアを行う。90~120での加熱が0.5時間未満では、硬化後にボイドが発生する場合がある。また150~175での加熱が0.5時間未満では、十分な硬化物特性が得られない場合がある。この場合、キュアの時間は加熱温度に応じて適宜選定される。

20

【0044】

ここで、本発明に用いるフリップチップ型半導体装置としては、例えば図1に示したように、通常、有機基板1の配線パターン面に複数個の bumps 5 を介して半導体チップ4が搭載されているものであり、上記有機基板1と半導体チップ4との隙間(bumps 5間の隙間)にアンダーフィル材2が充填されたものとすることができるが、本発明の封止材は、特にアンダーフィル材として使用する場合に有効である。

30

【0045】

実装方法としては、リフロー法も可能であるが、フリップチップボンダー装置を使用して、ノーフローアンダーフィル用液状エポキシ樹脂組成物が塗布された基板上に半導体チップを搭載すると同時に加熱圧着し、半田 bumps の接続と樹脂硬化を同時に行う方法が一般的である。

【0046】

この場合、本発明のノーフローアンダーフィル用液状エポキシ樹脂組成物は、上記米国特許第5128746号公報等に記載されたような方法、例えば実装基板上に本発明のエポキシ樹脂組成物を塗布し、その上に半田 bumps を具備した半導体チップを搭載し、エポキシ樹脂組成物を加熱して半田 bumps をリフローし、実装基板の所用の接続個所と接続させると共に、エポキシ樹脂組成物を硬化させる方法を採用することができる。

40

【0047】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物をアンダーフィル材として用いる場合、その硬化物のガラス転移温度以下の膨張係数が20~40 ppm/であることが好ましい。

【実施例】

【0048】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。また、特にことわらない限り、%、部はそれぞれ質量%、質量部を示す。

50

## 【 0 0 4 9 】

[ 実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 3 ]

エポキシ樹脂、硬化剤、球状シリカ、吸湿剤、フラックス剤、シリコーン変性エポキシ樹脂、シランカップリング剤、カーボンブラックを表 1, 2 に示した組成で配合してプラネタリーミキサーで均一に混練し、次に 3 本ロールで固形原料を十分に混合分散し、得られた混合物を真空脱泡処理して液状エポキシ樹脂組成物を得た。なお、フラックス剤の L-グルタミンは粒子状固形物のまま、アビエチン酸は液状エポキシ樹脂に予め溶解配合した後、他成分と混合調製した。

## 【 0 0 5 0 】

各実施例、比較例の液状エポキシ樹脂組成物の組成を表 1, 2 に示す。表 1, 2 中の数値は質量部を示す。

## 【 0 0 5 1 】

## 【表 1】

組成 (質量部)		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
A	RE303S-L	31.8	49.0	12.4	49.0	49.0	49.0	49.0	12.4
	エポコート630H	31.8							
	エポクロンHP4032D			25.0					25.0
B	カヤハート A-A	33.0							
	DAL-BPA		46.8		46.8	46.8	46.8	46.8	
	YH307			59.3					59.3
C	球状シリカ	100	100	100	70	50	100	50	100
D	4Aパウダー	10		10				5	15
	13Xパウダー		10				15		
	コートボールE-6C				50				
	ss3-150					100		70	
E	L-グルタミン	2							
	アビエチン酸						1.5	1.5	1.5
	2MZ-A-PW		0.2		0.2	0.2	0.2	0.2	
	TPP-MK			0.2					0.2
	シリコーン変性エポキシ樹脂	4	4	4	4	4	4	4	4
	シランカップリング剤	1	1	1	1	1	1	1	1
	カーボンブラック	1	1	1	1	1	1	1	1

## 【 0 0 5 2 】

10

20

30

40

【表 2】

組成 (質量部)		比較例		
		1	2	3
A	RE303S-L	31.8	49.0	12.4
	エピコート630H	31.8		
	エピクロンHP4032D			25.0
B	カヤハードA-A	33.0		
	DAL-BPA		46.8	
	YH307			59.3
C	球状シリカ	100	100	100
D	4A <sup>®</sup> ウタ <sup>®</sup>			
	13X <sup>®</sup> ウタ <sup>®</sup>			
	コートボールE-6C			
	ss3-150			
E	L-ゲルタミン	2		
	アビエチン酸			
2MZ-A-PW			0.2	
TPP-MK				0.2
シリコン変性エポキシ樹脂		4	4	4
シリカカップリング剤		1	1	1
カーボンブラック		1	1	1

10

20

## 【0053】

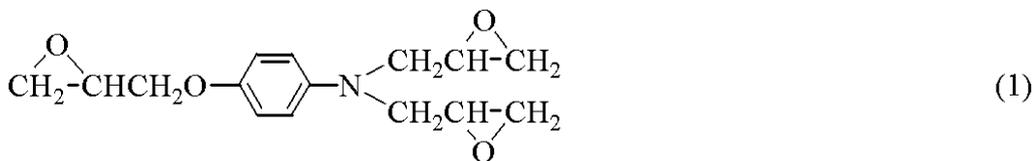
## (A) 液状エポキシ樹脂

ビスフェノールF型エポキシ樹脂：RE303S-L (日本化薬(株)製、エポキシ当量：170)

30

下記式(1)で示される3官能型エポキシ樹脂：エピコート630H (ジャパンエポキシレジン(株)製、エポキシ当量：101)

## 【化1】



ナフタレン型エポキシ樹脂：エピクロンHP4032D (大日本インキ化学工業(株)製、エポキシ当量：150)

40

## 【0054】

## (B) 硬化剤

芳香族アミン硬化剤：ジエチルジアミノジフェニルメタン (日本化薬(株)製、カヤハードA-A、アミン当量：63.5)

フェノール系硬化剤：ジアリル化ビスフェノールA (本州化学製、DAL-BPA、フェノール当量：155)

酸無水物硬化剤：3,4-ジメチル-6-(2-メチル-1-プロペニル)-1,2,3,4-テトラヒドロフタル酸無水物と1-イソプロピル-4-メチル-バイサクロ[2,2,2]オクタ-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物の混合物 (ジャパンエポキシ

50

レジン（株）製、YH307、当量：234）

【0055】

（C）無機質充填剤

球状シリカ：平均粒子径 2 μm、最大粒子径 10 μm の球状シリカ（（株）龍森製）

【0056】

（D）吸湿剤

下記吸湿剤は、減圧下、200 / 16 時間乾燥したものを使用した。

モレキュラシーブ：4A パウダー（ユニオン昭和（株）製、平均粒子径 2 μm、最大粒子径 10 μm）

モレキュラシーブ：13X パウダー（ユニオン昭和（株）製、平均粒子径 5 μm、最大粒子径 25 μm）

多孔質シリカ：ゴッドボール E-6C（鈴木油脂工業（株）製、平均粒子径 2.5 μm、最大粒子径 15 μm、比表面積 400 m<sup>2</sup>/g）

多孔質シリカ：ss3-150（MRCユニテック（株）製、平均粒子径 3 μm、最大粒子径 10 μm、比表面積 150 m<sup>2</sup>/g）

【0057】

（E）フラックス剤

アミノ酸：L-グルタミン（アルドリッチ社製）

有機酸：アビエチン酸（アクロス社製）

【0058】

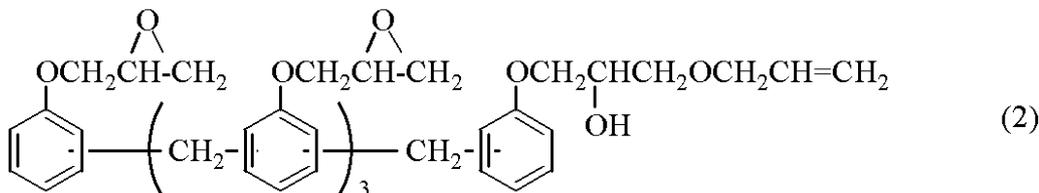
その他添加剤

イミダゾール系硬化促進剤：2MZ-A-PW（四国化成工業（株）製）

リン系硬化促進剤：TPP-MK（北興化学工業（株）製）

低応力化剤：シリコーン変性エポキシ樹脂〔下記式（2）の化合物と下記式（3）の化合物との付加重合体（重量平均分子量 3,800、エポキシ当量 291）〕

【化2】



30

【化3】



40

カーボンブラック：デンカブラック（電気化学工業（株）製）

シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、KBM403）

【0059】

各実施例、比較例の液状エポキシ樹脂組成物について特性評価を行った。

（1）粘度

BH型回転粘度計を用いて 4 rpm の回転数で 25 における粘度を測定した。

【0060】

（2）保存性

25 / 60% RH において樹脂組成物を保存し、初期粘度に対する、48 時間放置後

50

の粘度変化率に基づいて、ポットライフ（可使用時間）を次のとおり評価した。なお、粘度測定は上記条件で実施した。

：初期粘度に対する変化率が30%未満であり、ポットライフは良好である。

：初期粘度に対する変化率が30～100%であり、ポットライフにやや問題がある。

×：初期粘度に対する変化率が100%を超えており、ポットライフが短く不十分である。

#### 【0061】

##### (3) 半田接続性

フリップチップ型半導体チップ及び基板（4エリア/1チップ、バンプ数576個/1エリア、Sn-3.0Ag-0.5Cu半田具備）を使用し、ディスペンサー装置で基板上に樹脂組成物を塗布した後、フリップチップボンダー装置で半導体チップを搭載（半田接合条件：260 / 3秒、荷重10N）し、アミン硬化品は120 で0.5時間、次いで165 で3時間硬化させ、フェノール硬化品及び酸無水物硬化品は90 で0.5時間、次いで150 で3時間硬化させ、フリップチップ型半導体試験片を作製した。各樹脂組成物について、10試験片（合計40エリア）を作製し、各エリア毎の導通の有無を確認し、半田接続性を評価した

10

#### 【0062】

##### (4) ボイド性

上記半田接続性評価用に作製したフリップチップ型半導体試験片について、超音波探傷装置を用いて、樹脂中にボイドが発生したチップ数及びボイド発生状況を確認した。

20

ボイド発生状況 : ボイド発生無し

: 極わずかにボイドの発生が見られる

: 全面にボイドが散見される

× : 全面に無数のボイドが発生

#### 【0063】

##### (5) 剥離試験

上記フリップチップ型半導体試験片でボイド発生の無いもの5個について、30 / 65%RH / 192時間放置後に、最高温度265 に設定したIRリフローにて5回処理した後のクラック・剥離発生チップ数、更にPCT（121 / 2.1atm）の環境下に置き、336時間後のクラック・剥離発生チップ数を超音波探傷装置で確認した。

30

#### 【0064】

##### (6) 温度サイクル試験

上記フリップチップ型半導体試験片でボイド発生の無いもの5個について、30 / 65%RH / 192時間放置後に、-65 / 30分、150 / 30分を1サイクルとし、250、500、750、1,000サイクル後のクラック・剥離発生チップ数を確認した。

#### 【0065】

得られた結果を表3, 4に示す。比較例において、ボイドの発生の無い試験片が得られなかったため、剥離試験及び温度サイクル試験は実施しなかった。また、実施例4, 5において、ボイド発生の無い試験片を追加作製し、剥離試験及び温度サイクル試験を実施した。

40

#### 【0066】

【表 3】

評価結果	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
粘度 (Pa・s/25°C)	130	200	70	480	210	250	260	115
保存性	○	○	○	○	○	○	○	○
半田接続性(半田接続エリア数)	35/40	37/40	35/40	39/40	38/40	36/40	38/40	36/40
ボイド発生状況	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
ボイド発生チップ数	0/10	0/10	0/10	4/10	5/10	0/10	0/10	0/10
剥離試験 (剥離チップ数)	IR265°C, 5回後	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	PCT336Hr後	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
温度サイクル試験 (不良チップ数)	250サイクル	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	500サイクル	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	750サイクル	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	1,000サイクル	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5

10

【0067】

【表 4】

評価結果	比較例		
	1	2	3
粘度 (Pa・s/25°C)	60	110	30
保存性	○	○	○
半田接続性(半田接続エリア数)	39/40	40/40	39/40
ボイド発生状況	×	×	×
ボイド発生チップ数	10/10	10/10	10/10
剥離試験 (剥離チップ数)	IR265°C, 5回後	—	—
	PCT336Hr後	—	—
温度サイクル試験 (不良チップ数)	250サイクル	—	—
	500サイクル	—	—
	750サイクル	—	—
	1,000サイクル	—	—

20

30

【0068】

表 3, 4 から明らかなように、各実施例のエポキシ樹脂組成物は、保存性、半田接続性に優れ、ボイド発生も高度に抑制されており、信頼性も優れたものであった。一方、吸湿剤を配合しない比較例 1 ~ 3 の場合、十分なボイド抑制効果を得ることはできず、ボイドの発生が激しい。

40

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図 1】本発明のフリップチップ型半導体装置の概念図を示す。

【符号の説明】

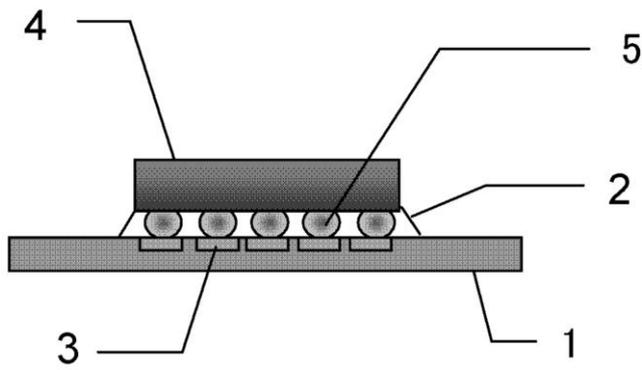
【0070】

- 1 有機基板 (電子回路基板)
- 2 アンダーフィル材
- 3 パッド

50

- 4 半導体チップ
- 5 半田バンプ

【図1】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J036 AA01 DA01 FA01 FA05 JA07  
4M109 AA01 BA04 CA05 EA03 EB02 EB04 EB06 EB09 EB12 EB18  
EB19 EC14 EC20