(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4660699号
(P4660699)

(45)発行日　平成23年3月30日(2011.3.30)　(24)登録日　平成23年1月14日(2011.1.14)

(51)Int.Cl.		F I	
C09J 9/00	(2006.01)	C09J	9/00
C09J 11/04	(2006.01)	C09J	11/04
C09J 11/06	(2006.01)	C09J	11/06
C09J 11/08	(2006.01)	C09J	11/08

請求項の数 4　外国語出願　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平11-14250
(22)出願日　平成11年1月22日(1999.1.22)
(65)公開番号　特開平11-269443
(43)公開日　平成11年10月5日(1999.10.5)
審査請求日　平成14年7月29日(2002.7.29)
審判番号　不服2007-5706(P2007-5706/J1)
審判請求日　平成19年2月22日(2007.2.22)
(31)優先権主張番号　09/012354
(32)優先日　平成10年1月23日(1998.1.23)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　500538520
ヘンケル　コーポレイション
ＨＥＮＫＥＬ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国　０６０６７　コネチカット州　ロッキー　ヒル　トラウト　ブルック　クロッシング　１００１
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100098486
弁理士　加藤　憲一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】マイクロ電子デバイスのための小さい粒度の接着剤組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）熱硬化性重合体と熱可塑性重合体の組み合わせからなる有機重合体樹脂、
（ｂ）無機充填剤、及び
（ｃ）消散性液体
から調製された改良された接着剤組成物であって、前記消散性液体及び有機重合体樹脂が、互いに他に対して２０％未満の溶解性であり、前記改良が、前記熱可塑性樹脂が＜１５μの粒度の粒状形態で存在し、且つ前記熱硬化性樹脂が＜５μの粒度の粒状形態で存在することである、１２．７mm（５００mil）×１２．７mm（５００mil）の大きさの半導体ダイの金属基板への接着用の、前記接着剤組成物。
【請求項２】
前記有機重合体樹脂が１１～３７容量％の範囲で存在する、請求項１に記載の接着剤組成物。
【請求項３】
（ａ）熱硬化性重合体と熱可塑性重合体の組み合わせからなる有機重合体樹脂、
（ｂ）無機充填剤、及び
（ｃ）消散性液体
から調製された接着剤組成物で、金属基板に結合された、１２．７mm（５００mil）×１２．７mm（５００mil）の大きさの半導体ダイを含む、電子回路アセンブリであって、前記消散性液体及び有機重合体樹脂が、互いに他に対して２０％未満の溶解性であり、前記

熱可塑性樹脂が＜１５μの粒度の粒状形態で存在し、且つ前記熱硬化性樹脂が＜５μの粒度の粒状形態で存在する、前記電子回路アセンブリ。

【請求項４】

前記有機重合体樹脂が、前記接着剤組成物中に１１～３７容量％の範囲で存在する、請求項３に記載の電子回路アセンブリ。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、マイクロ電子デバイスのための小さい粒度を含有する接着剤組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

米国特許第５，４８８，０８２号には、少なくとも１種の有機重合体樹脂、無機充填剤及び消散性液体から、セラミック基板上にシリコンダイを取り付けるための接着剤ペーストを調製することができ、そこで前記樹脂と前記充填剤は番号３２５メッシュスクリーンを通過するのに十分に小さい粒状形態で存在し、前記消散性（ｆｕｇｉｔｉｖｅ）液体と有機重合体樹脂が互いに実質的に不溶であることが記載されている。

【０００３】

その重合体は好ましくは熱可塑性重合体であるが、ブレンド物の熱可塑性が維持されるなら、熱可塑性重合体と熱硬化性重合体の組み合わせでよい。有機重合体樹脂の最大粒度は３２５メッシュスクリーン、好ましくは４００メッシュスクリーンを通過できる粒度である。

これらのペースト組成物は半導体チップまたはダイを基板に取り付けるために用いられる。このペーストを基板の表面に塗布して、接着剤層を形成し、前記ペーストがダイと基板の間にあるように、半導体部品を接着剤層の上に置く。次いで、この電子アセンブリを、熱可塑性樹脂が軟化して、流体となり、そして前記液体がペーストから蒸発するのに十分に高い温度で、十分な時間、加熱する。このアセンブリを熱可塑性重合体が固体となり、マイクロ回路の基板への接着をもたらす温度より低い温度まで冷却する。この接着剤ペーストを用いる利点は接着剤層にボイドがないことである。接着剤層中のボイドは、ついには接着破壊を生じることがある。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

これらのペーストをダイ取り付け組成物として、セラミック基板上の８．９㎜×８．９㎜（３５０mil ×３５０mil ）のシリコンダイ（半導体ダイ）を用いて試験した。しかしながら、これらの組成物は金属基板または大きなサイズのダイ、特に１０．１６㎜（４００mil ）×１０．１６㎜（４００mil ）以上のサイズの半導体ダイについて、有用性が乏しいことが分かった。これらの従来技術の接着剤ペーストを、このサイズのダイ及び特に大きなサイズのダイを金属基板に接着するのに用いると、接着剤のための硬化サイクルの後に、ダイは基板から離層または剥離する。大きなサイズのダイは、消散性液体を脱出しにくくし、それがボイドをもたらす。また、金属基板とダイの熱膨張係数（ＣＴＥ）の差が大きい。このＣＴＥのミスマッチが、ダイと基板の間の接着層を不断のストレス中に置き、ダイの狂いと離層をもたらす。この因子、ダイの大きなサイズ及び金属基板の組み合わせが、ほとんど必然的に基板からのダイの離層をもたらす。

【０００５】

離層は特に高出力の回路に、そして結果として高熱発生用途について重大な問題である。いくつかの例では、離層がいくらかあっても、マイクロ電子回路シリコンチップまたはダイは、うまく基板に接着したままであろう。しかしながら、高熱が生成すると、基板からのほんの少しの離層ですら、電子回路中に発生した熱を基板へ転移させる接着剤の能力を損ねるだろう。結局はこれはデバイスの破壊をもたらすだろう。したがって、今だに、半導体シリコンダイ、特に大きなダイを基板、特に金属基板に取り付けるのに用いるための改良された接着剤の必要性がある。

【０００６】
［課題を解決するための手段］
本発明及びその参考例は、少なくとも１種の有機重合体樹脂、無機充填剤及び消散性液体から調製された改良された接着剤組成物であって、前記液体及び有機重合体樹脂は、互いに他に対して実質的に不溶であり、前記改良は、前記少なくとも１種の有機重合体樹脂が、２５μ以下の粒度の粒状形態で存在することを含んでなる、前記接着剤組成物である。そのようにして調製された接着剤組成物は、有意な離層なしに金属基板上の１０．１６mm（４００mil）×１０．１６mm（４００mil）以上のダイに用いることができる。
【０００７】
本発明及びその参考例のさらなる態様は、少なくとも１種の有機重合体樹脂、無機充填剤、及び消散性液体から調製された接着剤組成物であって、前記液体と有機重合体樹脂は、互いに他に対して実質的に不溶であって、前記少なくとも１種の有機重合体樹脂が２５μ以下の粒度の粒状形態で存在する前記接着剤組成物を用いて基板に接着された１０．１６mm（４００mil）×１０．１６mm（４００mil）サイズ以上の半導体を含む電子回路アセンブリである。
【０００８】
本明細書の目的のために、前記有機重合体樹脂は、前記樹脂が消散性液体に有意に溶解しないなら、そして、前記液体が前記樹脂に有意に溶解しないなら、前記液体に実質的に不溶であると考えられるだろう。有意に溶解するとは、２０％未満の溶解性、好ましくは１０％未満の溶解性を意味する。
本発明の改良された接着剤組成物の成分は、米国特許第５，４８８，０８２号に列挙されており、それを参照により本明細書に完全に組み込む。簡単にいうと、これらの成分は、有機重合体樹脂、無機充填剤及び、前記重合体樹脂のための溶媒ではない消散性液体である。
【０００９】
本発明に用いることができる重合体樹脂は所望の最終用途に適切である、任意の熱硬化性もしくは熱可塑性有機重合体または熱硬化性及び熱可塑性有機重合体の任意の組み合わせを包含する。好ましい熱可塑性有機重合体は、ほぼ室温から、マイクロ回路電子部品が働く環境温度までの温度で固体であり、マイクロ回路電子部品の働く温度より高温まで加熱すると軟化して、部品間の接着を創造するのに十分に流動性になるものであろう。好ましい熱硬化性有機重合体は、硬化前に３５～２００℃、好ましくは５０～１５０℃の融点またはガラス転移点及び３５～２００℃、好ましくは５０～１５０℃の硬化反応開始温度を有し、硬化後には、接着剤に寸法安定性及び耐熱性をもたらす熱硬化物質に硬化するだろう。
【００１０】
典型的なそして適切な熱可塑性重合体は、ポリ（フェニレンスルフィド）、ポリ（エーテルスルホン）、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアセタール、ポリハロゲン化ビニル、ポリオレフィン、ハロゲン化ポリオレフィン、アクリル重合体、ビニル重合体及び熱可塑性エポキシ樹脂である。重合体は上記熱可塑性重合体の共重合体または上記熱可塑性重合体と他の適切な熱可塑性重合体の共重合体であってもよい。代表的なポリアミドは、ポリ（ヘキサメチレンアジパミド）、ポリ（ε－カプロラクタム）、ポリ（ヘキサメチレンフタルアミド）及びポリ（イソフタルアミド）を包含する。代表的なポリエステルはポリ（エチレンテレフタレート）及びポリ（ブチレンテレフタレート）を包含する。
【００１１】
公知で特定の最終用途に用いられるあらゆる熱硬化性重合体を用い得るが、好ましい熱硬化性重合体は、エポキシ樹脂である。
適切な無機充填剤は４０容量％までの量で存在する。好ましい無機充填剤は、銀、金、銅、ニッケル及びそれらの金属の合金、アルミナ、酸化ベリリウム、シリカ、シリコンカーバイド、グラファイト、タングステンカーバイド、チタン酸バリウム、窒化硼素、窒化ア

ルミニウム及びダイアモンドを包含する。導電性ダイ取り付け接着剤のために、好ましい充填剤は銀のフレークであって、典型的には２５μ以下の粒度で市販されているものである。用いられるあらゆる充填剤は２５μ以下の粒度を有していることが好ましい。

【００１２】

消散性液体は、慣用の計量分配と塗布のために、有機重合体樹脂及び無機充填剤を懸濁させるように作用する。好ましい液体は非極性で、約５０mmHg未満の室温蒸気圧と低表面張力を有する。代表的な液体は、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素並びにグリコールエーテル及びそれらの誘導体である。有機重合体は、２５μ以下の粒度を有する。メッシュスクリーンへのミクロンでの粒度の参考のために、４５μ粒子はほぼ３２５メッシュスクリーンに相当し、４０μ粒子はほぼ４００メッシュスクリーンに相当し、２５μ粒子はほぼ５００メッシュスクリーンに相当する。粒度が２５μ以下に低下すると、大きい半導体ダイ、すなわち１０．１６mm（４００mil）×１０．１６mm（４００mil）以上のものを、硬化を受けた後に有意な離層なしに金属基板に取り付けることができることを、予想外に発見した。金属基板はこの産業で最近用いられている任意のもの、たとえば、銅及び銀めっきした銅である。

【００１３】

この明細書の目的のために、有意な離層は基板からのダイの表面積の２５％を超える分離を意味する。硬化は一般に１００～２００℃の範囲の温度で行なわれる。同じ化学的組成物であるが、２５μより大なる粒度の組成物を用いると、１０．１６mm（４００mil）×１０．１６mm（４００mil）のダイは、硬化サイクルの後で基板からの有意な離層、すなわち、２５％を超える離層を示す。

【００１４】

本発明の接着剤組成物は、ペースト配合物のために当技術分野で公知の装置中で成分を混合することにより調製される。混合順序は重要でない。すなわち、全成分をいっしょに混合することができるか、または、成分の組み合せを予備混合し、その後、残りの成分を添加することによりペーストを調製することができる。好ましい接着剤組成物は、硬化前に約２４～３７容量％の無機充填剤及び１１～３７容量％、好ましくは１３～２９容量％の有機重合体樹脂と残余の消散性液体と任意の添加剤を含有するだろう。

【００１５】

上記の主要成分に加えて、接着剤組成物は少量の添加剤、たとえば、接着促進剤、熱安定剤、酸化防止剤、粘着付与剤及び粘度変性重合体を含有することもできる。好ましい粘度変性重合体は、スチレン－ｂ－エチレン（エチレン－コ－プロピレン）ブロック共重合体であって、当業界で公知公用の同様な共重合体、たとえば、（スチレン－コ－エチレン）－ｂ－（ブチレン－コ－スチレン）ブロック共重合体も適切である。添加剤の選択及び量は当業者に公知であろう。

【００１６】

本出願では、以下の態様が提供される。

１．　少なくとも１種の有機重合体樹脂、無機充填剤及び消散性液体から調製された改良された接着剤組成物であって、前記消散性液体及び有機重合体樹脂が、互いに他に対して実質的に不溶であり、前記改良が、前記少なくとも１種の有機重合体樹脂が２５μ以下の粒度の粒状形態で存在することを含んでなる、前記接着剤組成物。

２．　前記有機重合体樹脂が、熱可塑性重合体、熱硬化性重合体または熱硬化性重合体と熱可塑性重合体の組み合わせである、態様１に記載の接着剤組成物。

３．　前記有機重合体樹脂が１１～３７容量％の範囲で存在する態様２に記載の接着剤組成物。

４．　前記熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂の粒度が＜１５μである態様３に記載の接着剤組成物。

５．　前記熱硬化性樹脂の粒度が＜５μである態様４に記載の接着剤組成物。

６．　電子回路アセンブリであって、少なくとも１種の有機重合体樹脂、無機充填剤、及び消散性液体から製造された接着剤組成物であって、前記液体及び有機重合体樹脂は、互

いに他に対して実質的に不溶であって、前記少なくとも１種の有機重合体樹脂が、２５μ以下の粒度の粒状形態で存在する前記接着剤で、基板に結合された、１０．１６mm（４００mil）×１０．１６mm（４００mil）の大きさ以上の半導体ダイを含む前記アセンブリ。

７．　前記基板が金属基板である態様７に記載の電子回路アセンブリ。

本明細書に記載された接着剤は、マイクロ回路電子部品を基板に取り付けるのに用いることができ、この目的のために十分な接着強さを有していることが当業界で明らかにされた。例は、接着剤のための硬化サイクル後にダイが金属基板から分離しないという点で、本発明の改良された組成物が、大きい半導体ダイについてすぐれた性能を示すことを明らかにする。

例

接着剤組成物を表１に列挙された成分から明細書に従って調製した。

【００１７】

表１

成 分	製造者及び製品番号または商品名熱	組成物中の容積%
可塑性ポリエステル	Bostik, Inc. 5164	5.3%
熱硬化性ポリエステル	Tomoegawa Paper Co. Ltd, P01CW06P	16.8%
炭化水素溶媒	Exxon Chemical Norpar 15	47.6%
粘度変性剤	Shell Chemical Co. Kraton G1702	0.85%
銀フレーク	Degussa SF 80	14.74%
銀フレーク	Chemet LA 113	14.74%

この配合物のいくつかの例は、熱硬化性重合体及び熱可塑性重合体について粒度を変化させて作成した。配合物を、銀めっきした銅のリードフレーム上に分配し、１０．１６mm（４００mil）×１０．１６mm（４００mil）のダイ及び１２．７mm（５００mil）×１２．７mm（５００mil）のダイを接着剤と接触させて置いた。各配合物について試験したダイの数は５～１４に変化した。

【００１８】

ダイとリードフレームアセンブリを３０分以内で温度１００℃～２００℃で傾斜される、プログラム可能なオーブン中に入れ、次いで２００℃で１５分保持した。硬化されたアセンブリをオーブンから取り出し、室温まで冷却させた。離層をＳｏｎｉｘ　Ｉｎｃ．による音響顕微鏡を用いて調査した。この装置は、ダイと基板の間の境界面離層のレベルの観測を可能とする。離層のレベルは全ダイ面積のパーセントとして、報告されている。

【００１９】

各例についての熱硬化性及び熱可塑性ポリマーのための粒径、試験されたダイの数及び離層の発生が表２に報告されている。離層は試験された数の内から離層を示したダイの数として記録され、境界面離層のパーセントによりグループに分割されている。たとえば、「７５％まで」の離層の下の記載事項「３／１２」は、１２個のダイの内３個が、ダイと基板との境界面の７５％までの面積にわたる離層を示したことを意味する。尚、表２における試料Ａ，Ｂ，Ｃ及びＥは参考例である。

【００２０】

表２

試料	ダイのサイズ	粒度（μ）		離　層		
	㎜ × ㎜	熱硬化性	熱可塑性	０％	75%まで	＞75%
A	10.16 × 10.16	＜45	＜45	2/12	3/12	7/12
B	10.16 × 10.16	15～25	＜45	1/13	2/13	10/13
C	10.16 × 10.16	15～25	15～25	14/14	0/14	0/14
E	10.16 × 10.16	＜15	＜15	11/11	0/11	0/11
F	12.7 × 12.7	＜5	＜15	11/11	0/11	0/11
C	12.7 × 12.7	15～25	15～25	0/5	0/5	5/5
E	12.7 × 12.7	＜15	＜15	1/5	1/5	3/5
F	12.7 × 12.7	＜5	＜15	5/5	0/5	0/5

データは、２５μ以下である小さい粒度は金属基板上の大きいダイの離層に関して、すぐれた結果を示すことを明らかにしている。

フロントページの続き

(72)発明者　ビン　ウー
アメリカ合衆国，カリフォルニア　９０２９２，マリーナ　デル　レイ，アラ　ロード　ナンバー　２　４５５５

合議体
審判長　西川　和子
審判官　原　健司
審判官　細井　龍史

(56)参考文献　特表平０９－５０１１９７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09J 4/00-201/10