

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5698500号  
(P5698500)

(45) 発行日 平成27年4月8日 (2015.4.8)

(24) 登録日 平成27年2月20日 (2015.2.20)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 23/29 (2006.01)	HO 1 L 23/30 R
HO 1 L 23/31 (2006.01)	CO 8 G 59/24
CO 8 G 59/24 (2006.01)	HO 1 L 21/60 3 1 1 S
HO 1 L 21/60 (2006.01)	

請求項の数 4 外国語出願 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2010-259972 (P2010-259972)	(73) 特許権者	502141050
(22) 出願日	平成22年11月22日 (2010.11.22)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公開番号	特開2011-176278 (P2011-176278A)		エルシー
(43) 公開日	平成23年9月8日 (2011.9.8)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
審査請求日	平成25年11月21日 (2013.11.21)		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(31) 優先権主張番号	61/263459		O
(32) 優先日	平成21年11月23日 (2009.11.23)	(74) 代理人	110000589
(33) 優先権主張国	米国 (US)		特許業務法人センダ国際特許事務所
		(72) 発明者	マーク・ビー・ウィルソン
			アメリカ合衆国, テキサス州・7 7 5 3 1
			, クルト, レキシントン・2 1 7
		(72) 発明者	ステファニー・エル・ポチセク
			アメリカ合衆国, テキサス州・7 7 5 8 4
			, ペアランド, カウンティー・ロード・9
			O, 2 4 1 4, アpartment・4 2 5
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンダーフィル用途のためのエポキシ樹脂配合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電子部品および基体の一方が複数のハンダバンプを有し、かつ他方が複数の電気ボンディングパッドを有する、電子部品および基体を提供し；電子部品と基体とを電氣的に接続し；電子部品と基体との間にアンダーフィル組成物を形成し；アンダーフィル組成物を 7 5 ~ 1 0 0 の第 1 の温度で 2 ~ 9 0 分間加熱し、次いでアンダーフィル組成物を 1 2 5 ~ 2 0 0 の第 2 の温度で 2 ~ 1 8 0 分間加熱することによりアンダーフィル組成物を硬化させる；ことを含み、

前記アンダーフィル組成物がジビニルアレーンジオキシドおよび 5 0 ~ 7 0 重量 % のフィラーを含み、前記アンダーフィル組成物が 2 5 で 0 . 0 5 ~ 1 P a ・ s の粘度を有する；

電気アセンブリを製造する方法。

【請求項 2】

ジビニルアレーンジオキシドがジビニルベンゼンジオキシドである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

アンダーフィル組成物が硬化剤をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

アンダーフィル組成物が 5 p p m 未満の全塩化物含量を有する、請求項 1 に記載の方法

10

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、半導体電子パッケージング物質の製造に有用なエポキシ樹脂配合物、およびより具体的には、キャピラリーアンダーフィル封止材に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

エポキシ樹脂は、半導体パッケージング物質の製造のためにエレクトロニクス産業において広く使用されている。半導体パッケージング物質において使用されている現在のエポキシ樹脂配合物には、例えば、ナフタレンジオールのジグリシジルエーテルまたはパラ-アミノフェノールのトリエポキシドのような高性能または多官能性樹脂と共に、ビスフェノールFの高純度ジグリシジルエーテル、またはビスフェノールAのジグリシジルエーテルが挙げられる。既知のエポキシ樹脂は、許容可能な加工性および下流での信頼性について必要とされる鍵となる特性のバランスをとることに悩まされている。これらの特性には、粘度、全塩化物含量、フィラー添加量（熱膨張係数（CTE）および弾性率変更のために）、接着性、フラックス適合性、靱性、分配能、フロー、およびパッケージレベル信頼性性能、例えば、プレコンディショニング、温度サイクルまたはショック、高度加速ストレス試験（highly accelerated stress testing；HAST）が挙げられる。

## 【0003】

従来のアンダーフィル配合物アプローチは、高性能または多官能性エポキシ樹脂と共に、高純度ビスフェノールFまたはビスフェノールAエポキシ樹脂を組み込む。この高性能樹脂の含有は、得られるブレンドの粘度を増大させ、配合物の加工性に負の影響を与え、配合物に組み込まれうる粒子状フィラーの量およびサイズの双方を限定する傾向がある。より小さく、積層され、かつ高ピッチ配置に向かう電子パッケージングデザインの傾向は、より良好な熱機械的および加工性能を必要とする電子パッケージング物質についての要求を増大させる。例えば、電子パッケージングのための新たなアンダーフィル物質は、熱疲労に対する耐性のためにより低いCTEを有することを必要とし、一方で、新たな熱伝導性物質（thermal interface materials；TIM）は、増大したフィラー添加量で低粘度を維持しつつ、熱発生源を冷却するために熱伝導性である

## 【0004】

多くの電子パッケージング物質は高充填物質である。充填された物質の特性は、使用されるフィラーの種類およびフィラーの添加量（または、物質中のフィラーの量）に大きく依存する。一般に、フィラー添加量の増大は、通常、CTEを低減させるが、弾性率および熱伝導率は増加する。残念なことに、フィラー添加量の増加につれて、その物質の粘度も増加する。これらの充填された物質を電子パッケージングに適用する際に、適切な加工のための低い粘度（例えば、分配温度において、0.7 Pa・s未満）を有し、ボイドなしにダイのアンダーフィルを完了させるために、アンダーフィル封止材が必要とされる。よって、従来の高充填アンダーフィル配合物の適切なフローを確実にするために、相対的により高い適用温度が必要とされる。

## 【0005】

典型的なキャピラリーアンダーフィル配合物は、硬化されたシステムの熱機械的特性、例えば、ガラス転移温度（ $T_g$ ）を向上させるために調整剤と共に、ビスフェノールAまたはビスフェノールFのジグリシジルエーテルを組み込む。例えば、米国特許第7,482,201号は、ナノ充填アンダーフィル封止材のために、アラルダイト（Araldite登録商標）MY-0510（ハンツマンアドバンスドマテリアルズ；Huntsman Advanced Materials）の使用と共に、エボン（Epon登録商標）862およびエボン（Epon登録商標）828（ヘキソンスペシャルティケミカルズ；Hexion Speciality Chemicals）の使用を教示する。E

p o n 登 録 商 標 8 6 2 はビスフェノールFベースのエポキシ樹脂である。E p o n 登 録 商 標 8 2 8 はビスフェノールAベースのエポキシ樹脂であり、A r a l d i t e 登 録 商 標 M Y - 0 5 1 0 は4 - ( オキシラン - 2 - イルメトキシ ) - N , N - ビス ( オキシラン - 2 - イルメチル ) アニリンである。米国特許第7 , 2 7 9 , 2 2 3号は多くの脂肪族、環式脂肪族および芳香族エポキシ樹脂を開示する。従来の、低～無塩化物含量での環式脂肪族樹脂の使用は、主として無水物またはルイス酸硬化剤である好適な硬化化学によって制限される。米国特許第7 , 3 5 1 , 7 8 4号は、キャピラリーおよびノーフローアンダーフィル配合物のための環式脂肪族アミンおよびカルベンの使用を教示する。引用される具体的な脂肪族アミン構造は4 - ( 2 - アミノプロパン - 2 - イル ) - 1 - メチルシクロヘキサンアミンおよび4 , 4 ' - メチレンビス ( 2 - メチルシクロヘキサンアミン ) である。

10

#### 【0006】

上記エポキシ樹脂はエピクロロヒドリンを使用して製造され、エピクロロヒドリンはフェノール性ヒドロキシル基と反応し、または芳香族アミンの場合には、エポキシ樹脂になるアミノ基と反応する。カップリングプロセス中に、不完全な閉環が起こる場合があり、結果的に、結合または加水分解性塩化物を生じさせる。

#### 【0007】

樹脂の加水分解性塩化物含量は、信頼性試験中に、特に、圧力釜曝露 ( P C T ) 1 2 1 / 1 5 p s i 水蒸気のような、高湿度および高温試験中に、デバイスまたは部品の性能に対して負の影響を有する場合がある。高湿度試験に曝露中に、加水分解性塩化物は硬化したポリマーからおよび高酸性種から抽出される場合があり、そのデバイス内の腐蝕を生じさせる場合がある。よって、アンダーフィル用途において有用で、かつエポキシ樹脂を製造するためにエピクロロヒドリンまたは他のハロゲン化反応物質を使用しないベース樹脂が非常に望まれている。

20

#### 【0008】

従来のアンダーフィル物質と比較して、低粘度および改良された熱機械的特性 ( C T E 、 T g 、 弾性率、およびある場合には熱伝導性 ) を有する高充填物質であるキャピラリーアンダーフィルのための電子パッケージング物質についての必要性が存在する。このような物質は好ましくは、改良された加工性および下流でのパッケージ信頼性を有するべきである。さらに、このような物質は100ppm未満、より好ましくは5ppm未満の全塩化物含量を有するべきである。

30

#### 【0009】

最終的に、エレクトロニクス産業において必要とされているのは低C T E ( 例えば、30ppm / 未満 )、高い熱伝導性 ( 例えば、0.7W / m K を超える )、中程度の弾性率 ( 例えば、3GPa ~ 15GPa ) およびアンダーフィル封止材の場合における適切なフロー ( 20μmギャップにおける15mmを横切るのに15 - 100秒 ) を有する配合物であり、この能力は特定の用途のために硬化後のT g を調整し ( 例えば、25 ~ 300 )、全ては25 の温度で10Pa・s未満および30 ~ 100 の温度範囲で1.0Pa・s未満の許容可能なレオロジー性能を維持する。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

40

#### 【0010】

【特許文献1】米国特許第7 , 4 8 2 , 2 0 1号明細書

【特許文献2】米国特許第7 , 2 7 9 , 2 2 3号明細書

【特許文献3】米国特許第7 , 3 5 1 , 7 8 4号明細書

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

よって、本発明の目的の1つは、組成物が相対的に高水準のフィラーを含む場合であっても低粘度であり、かつ広範囲のエポキシ硬化剤で硬化されうる、エポキシアンダーフィル組成物を開発することである。このようなアンダーフィル組成物が非常に低い合計塩化

50

物含量から合計塩化物含量がゼロであることが好ましい。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明のある実施形態は、半導体パッケージング物質のような電子パッケージング物質の製造のためのエポキシ樹脂配合物に関し、より具体的にはジビニルアレーンジオキシド、例えば、1,4-ジ(オキシラン-2-イル)ベンゼン/1,3-ジ(オキシラン-2-イル)ベンゼン(集合的にジビニルベンゼンジオキシドまたはDVBD O)を配合物中の1成分として含むキャピラリーアンダーフィル封止材に関する。DVBD Oの利用は、現在の状態のモノマーおよびエポキシ配合物技術戦略では達成され得ない、改良された加工性および下流での信頼性性能の双方についての物質特性の独特の組み合わせを可能にする。

10

本発明は、電子部品および基体の一方が複数のハンダバンプを有し、かつ他方が複数の電気ボンディングパッドを有する、電子部品および基体を提供し；電子部品と基体とを電氣的に接続し；電子部品と基体との間にアンダーフィル組成物を形成し；アンダーフィル組成物を硬化させる；ことを含み、前記アンダーフィル組成物がジビニルアレーンジエポキシドを含む；電気アセンブリを製造する方法を提供する。ジビニルベンゼンジオキシド樹脂のようなジビニルアレーンジオキシド樹脂の使用は高充填添加量、高Tg値およびこの樹脂によってもたらされる非常に低い～ゼロの全塩化物汚染を可能にする。さらに、ジビニルアレーンジオキシド樹脂は、従来の低粘度環状脂肪族エポキシ樹脂とな異なり、多くの様々な硬化剤が使用されるのを可能にする。電子部品と基体との間の硬化されたアンダーフィルの存在ははんだ接合を強化し、熱サイクリング中のはんだ接合欠陥を低減させるのを助ける。

20

また、ジビニルアレーンジエポキシドの反応生成物を含むアンダーフィル組成物を電子部品と基体との間に伴って、基体に電氣的に接続された電子部品を含む電子アセンブリが提供される。

別の実施形態においては、本発明は、ジビニルアレーンジエポキシド、硬化剤およびフィラーを含み、フィラーが組成物の全体積を基準にして1～70体積%の量で存在する場合に、25で0.005～100Pa・sの粘度を有するアンダーフィル組成物を提供する。

本発明の別の実施形態は上記エポキシ樹脂配合物を製造する方法に関する。

30

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、フリップチップパッケージのような、本発明の電子アセンブリの断面を示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本明細書を通じて使用される場合、文脈が明らかに他のことを示さない限りは次の略語は次の意味を有する：psi = ボンド/平方インチ； = 摂氏度；g/mol = グラム/モル；ppm = 百万あたりの部；rpm = 回転数/分；Pa・s = パスカル・秒；MPa = メガパスカル；GPa = ギガパスカル；W/mK = ワット/メートルケルビン；CTE = 熱膨張係数；重量% = 重量パーセント；体積% = 体積パーセント；g = グラム；mg = ミリグラム；およびμm = ミクロン = マイクロメートル。他に示されない限りは、全ての量は重量パーセントであり、全ての比率はモル比である。全ての数値範囲は包括的であり、このような数値範囲が合計で100%になることに制約されることが明らかな場合を除いて任意に組み合わせ可能である。本明細書において使用される場合、範囲は終点を含む。用語「ジオキシド」および「ジエポキシド」は交換可能に使用される。

40

【0015】

電子部品および基体の一方が複数のハンダバンプを有し、他方が複数の電気ボンディングパッドを有する、電子部品および基体を提供する工程；電子部品と基体とを電氣的に接続する工程；電子部品と基体との間にアンダーフィル組成物を形成する工程；およびアン

50

ダーフィル組成物を硬化させる工程を含み、前記アンダーフィル組成物がジビニルアレーンジエポキシドを含む；本方法に従って電気アセンブリが製造されうる。

【0016】

本方法は様々な電子部品を様々な基体に取り付けるために使用されうる。好適な電子部品には、これに限定されないが、ダイ、コンデンサ、抵抗器などが挙げられる。用語「ダイ」とは、様々なプロセスによって所望の集積回路デバイスに変換されるワークピースをいう。ダイは、通常は、半導体物質、非-半導体物質またはこれらの組み合わせから製造されうるウェハから単体化される。好適な基体には、限定されないが、プリント回路板および可とう性回路が挙げられる。本発明により製造される電気アセンブリは、基体に結合されるパッケージも含む。「パッケージ」とは、薄い回路板上に配置され封止された集積回路をいう。パッケージは、典型的には、その板の底にハンダボールを含み、基体への接続を可能にする。

10

【0017】

電子部品および基体の一方は複数のハンダバンプを有し、他方は複数の電気ボンディングパッドを有する。本明細書において使用される場合、用語「ハンダバンプ」には、ハンダバンプ、ハンダボール、ピンおよびピラー、例えば、銅ピラーが挙げられる。ハンダバンプには、ボールグリッドアレイおよびピングリッドアレイが挙げられる。ハンダバンプは、好適なはんだ付け可能な物質、例えば、これに限定されないが、スズ、スズ-鉛、スズ-ビスマス、スズ-銀、スズ-銀-銅、スズ-インジウム、および銅から構成されうる。特に有用なハンダバンプはスズ、スズ-鉛、スズ-銀、およびスズ-銀-銅からなるものである。スズ-合金ハンダバンプは典型的には共晶混合物である。例えば、好適なスズ-銀ハンダバンプは96.5%のスズおよび3.5%の銀の組成を有する。ハンダバンプは、ペーストのような任意の従来の手段によってまたは電気めっきによって堆積されうる。合金からなるハンダバンプは、Sn-Agハンダバンプを電気めっきすることによるように、合金として直接堆積されうるか、または第1の金属、例えばスズを堆積し、次いで第2の金属、例えば銀を第1の金属上に逐次的に堆積させ、次いで、この金属をリフローして合金を形成することにより堆積されうる。好適な電気ボンディングパッドはあらゆる好適なパッドであることができ、かつ基体もしくは電子部品の表面と同一平面であり得るか、または基体もしくは電子部品の表面であることができる。好適なボンディングパッドは銅、銀、金または何らかの他の好適な金属であることができる。

20

30

【0018】

使用においては、ハンダバンプおよびボンディングパッドは良好なはんだ付け性を確保するためにフラックス処理される。好適なフラックスが使用されることができ、好適なフラックスは当業者の能力の範囲内にある。電子部品および基体は、ハンダバンプおよびボンディングパッドが位置あわせされる様に配置される。このアセンブリは、次いで、加熱されて、はんだをリフローさせ、電子部品と基体とを電氣的に接続（すなわち、はんだ付け）する。具体的なはんだリフロー温度はハンダバンプ組成に依存し、その温度は当業者に周知である。

【0019】

電子部品が基体にはんだ付けされた後、アンダーフィル組成物が電子部品と基体との間に流される。アンダーフィル組成物はハンダジョイントの周りにも流れる。アンダーフィル組成物は最終用途に応じて多くの方法を介して適用されうる。例えば、典型的な適用方法には、アンダーフィル適用のためのシリンジまたはカートリッジ分配が挙げられる。好適な分配機はアシムテク (Asymtek)、アノードソンカンパニー (Anordson Company) またはスピードラインテクノロジーズ (Speedline Technologies) によって製造される。分配バルブデザインには、容積式、時間制約、ジェット分配、または精密な容積制御の交互バルブデザイン挙げることができる。本アンダーフィル組成物について一般的に必須ではないが、電子部品と基体との間およびハンダジョイントの周りにアンダーフィル組成物を引き込むのを助けるために真空が使用されうる。

40

50

## 【 0 0 2 0 】

アンダーフィル組成物が電子部品と基体との間の空間を満たしたら、次いで、アンダーフィル組成物は硬化させられる。この組成物の硬化は、組成物を硬化させるのに充分な所定の温度でかつ所定の時間で行われうる。具体的な硬化条件はアンダーフィル組成物に使用される硬化剤に依存しうる。例えば、硬化温度は一般的に  $10 \sim 200$  ；好ましくは  $100 \sim 190$  ；より好ましくは  $125 \sim 175$  であり得る。好適な硬化時間は、1分～4時間、好ましくは、5分～2時間、より好ましくは10分～1.5時間でありうる。1分未満の期間では、この時間は短すぎて、従来の処理条件下で十分な反応を確実にすることができず；4時間を超えると、この時間は長すぎて実用的または経済的ではない場合がある。

10

## 【 0 0 2 1 】

好ましくは、本アンダーフィル組成物は、 $75 \sim 100$  の第1の温度で2～90分間アンダーフィル組成物を加熱し、次いで、 $125 \sim 200$  の第2の温度で2～180分間アンダーフィル組成物を加熱することにより硬化される。好ましくは、第1の温度は  $80 \sim 95$  であり、より好ましくは  $80 \sim 90$  である。アンダーフィル組成物は好ましくは、第1の温度に5～90分間、より好ましくは15～60分間かけられる。第2の温度は、好ましくは、 $135 \sim 200$  の範囲であり、より好ましくは  $150 \sim 180$  の範囲である。好ましくは、アンダーフィル組成物は、第2の温度に10～150分間、より好ましくは20～150分間、さらにより好ましくは30～120分間かけられる。

## 【 0 0 2 2 】

図1を参照すると、一般的に番号10で示される、フリップチップパッケージのような電子アセンブリの断面が示され、この電子アセンブリは基体12を含み、この基体は基体12の底面上に任意のハンダボール13を有する。さらに、電子アセンブリ10はダイのような電子部品14を含み、この電子部品はハンダジョイント15（電子部品14上のハンダパンプと基体12上のボンディングパッドとから形成される）を介して基体12に電気的に接続されており、このハンダジョイントは、電子部品14と基体12との間に配置された硬化したアンダーフィル組成物11を有し、硬化したアンダーフィル組成物11はジビニルアレーンジオキシドの反応生成物を含む。

20

## 【 0 0 2 3 】

その最も広い範囲において、本発明は、（a）ジビニルアレーンジオキシド；（b）硬化剤；および（c）任意に触媒；を含む、アンダーフィル封止材において使用するための硬化性エポキシ樹脂組成物または配合物を含む。本発明のエポキシド組成物または配合物には、実施形態として、（1）ジビニルアレーンジオキシドを含む重合可能な硬化性組成物；（2）ジビニルアレーンジオキシドを含む部分的に硬化された組成物；並びに（3）上記（1）および（2）から生じたジビニルアレーンジオキシドを含む硬化した組成物；が挙げられる。本発明は、ジビニルアレーンジオキシドを含む組成物の硬化（すなわち重合）にも関する。さらに、ジビニルアレーンジオキシド中のある水準（約50%未満）の不純物が予想され、これは最終性能にほとんど影響を与えずに存在しうる。

30

## 【 0 0 2 4 】

本発明のアンダーフィル組成物は有利なことに、室温で低粘度で均一な液体、例えば、 $25$  で  $5.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  未満である。未硬化のもしくは硬化したポリマーの物理的特性に様々な改変を提供するために、フィラーのような固体の粒子状物質がアンダーフィル組成物に組み込まれうる。このような添加固体物質が存在するかもしれないにもかかわらず、この組成物は、高圧、真空補助または高温への加熱を適用する必要なしに（このような手段は所望の場合には使用されうるが）、小さな（例えば、 $20 \mu\text{m}$  未満）隙間をみたす。アンダーフィル組成物は、壊れやすい電子部品を保護するために利用されることができ、この場合、この組成物は  $5 \text{ ppm}$  未満、好ましくは  $3 \text{ ppm}$  未満の低い全塩化物含量を示す。「全」塩化物含量は、結合塩化物と加水分解性塩化物含量の双方を含む。

40

## 【 0 0 2 5 】

本発明のアンダーフィル組成物の製造においては、ジビニルアレーンジオキシド（成分

50

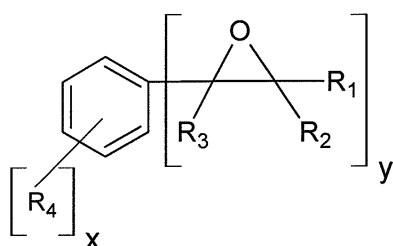
(a))は、例えば、2つのビニル基を任意の環位置に有する置換もしくは非置換アレーン核を含むことができる。ジビニルアレーンジオキシドのアレーン部分はベンゼン、置換ベンゼン、環付加 (ring-annulated) ベンゼン、置換環付加ベンゼン、同族結合 (homologously bonded) ベンゼン、置換同族結合ベンゼンまたはこれらの混合物を含むことができる。ジビニルアレーンジオキシドのジビニルアレーン部分はオルト、メタ、もしくはパラ異性体、またはこれらのいずれかの混合物であることができる。追加の置換基は、飽和アルキル、アリール、ハロゲン、ニトロ、イソシアナートもしくは  $\text{RO}-$  (ここで、Rは飽和アルキルもしくはアリールであり得る) をはじめとする  $\text{H}_2\text{O}_2$  耐性基からなることができる。環付加ベンゼンは、例えば、ナフタレン、テトラヒドロナフタレンなどを含むことができる。(置換)同族結合ベンゼンは、例えば、

10

【0026】

本発明の組成物の製造に使用されるジビニルアレーンジオキシドは次の化学構造 I - IV によって一般的に示されうる：

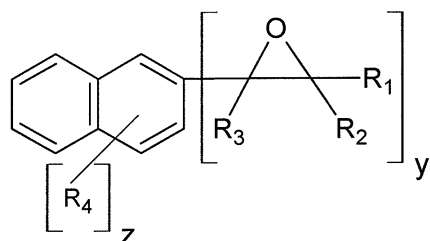
【化1】



20

構造 I

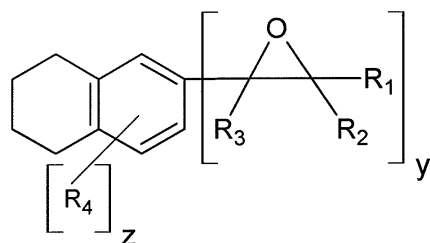
【化2】



30

構造 II

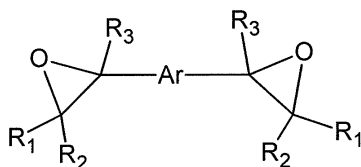
【化3】



40

構造 III

## 【化 4】



構造 IV

## 【 0 0 2 7 】

本発明のジビニルアレーンジオキシドモノマーの上記構造 I、II、III および IV において、各  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は個々に、水素、アルキル、シクロアルキル、アリールもしくはアリールアルキル基；または  $H_2O_2$ -耐性基、例えば、ハロゲン、ニトロ、イソシアナートまたは RO 基（R はアルキル、アリールもしくはアリールアルキルであり得る）であることができ； $x$  は 0 ~ 4 の整数であり； $y$  は 2 以上の整数であり； $x + y$  は 6 以下の整数であり； $z$  は 0 ~ 6 の整数であり； $z + y$  は 8 以下の整数であり；Ar はアレーンフラグメント、例えば、1,3-フェニレン基である。さらに、 $R_4$  は反応性基、例えば、エポキシド、イソシアナート、もしくは任意の反応性基であることができ； $Z$  は置換パターンに応じて、0 ~ 6 の整数である。

10

## 【 0 0 2 8 】

ある実施形態においては、本発明において使用されるジビニルアレーンジオキシドは、例えば、国際公開第 2010/077483 号に記載される方法によって製造されることができ、この文献は参照によって本明細書に組み込まれる。本発明において有用であるジビニルアレーンジオキシド組成物は、例えば、米国特許第 2,924,580 号にも開示され、この文献は参照によって本明細書に組み込まれる。

20

## 【 0 0 2 9 】

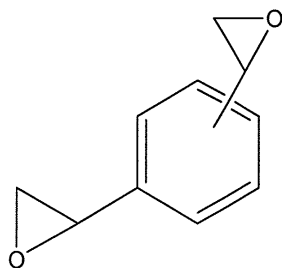
別の実施形態においては、本発明において有用なジビニルアレーンジオキシドには、例えば、ジビニルベンゼンジオキシド、ジビニルナフタレンジオキシド、ジビニルピフェニルジオキシド、またはジビニルジフェニルエーテルジオキシド、およびこれらの混合物を挙げることができる。

## 【 0 0 3 0 】

本発明の好ましい実施形態においては、アンダーフィル組成物に使用されるジビニルアレーンジオキシドはジビニルベンゼンジオキシド (DVBD O) を含む。最も好ましくは、ジビニルアレーンジオキシド成分は、下記構造 V の化学式によって表されるジビニルベンゼンジオキシドである：

30

## 【化 5】



構造 V

40

## 【 0 0 3 1 】

上記 DVBD O 化合物の化学式は  $C_{10}H_{10}O_2$  であり；DVBD O の分子量は 162.2 であり；DVBD O の元素分析は：C、74.06；H、6.21；および O、19.73 であり、81 g/mol のエポキシド当量重量を有する。

## 【 0 0 3 2 】

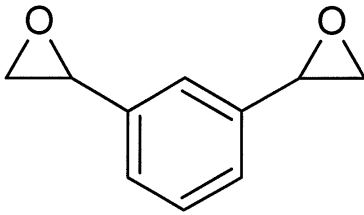
以下の構造 VI は、本発明において有用な DVBD O の好ましい化学構造の実施形態を

50



示す：

【化 6】



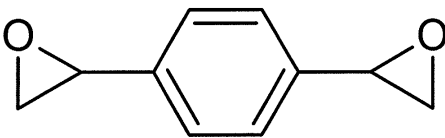
構造 VI

10

【0033】

以下の構造VIIは、本発明において有用なDVBDの好ましい化学構造の別の実施形態を示す：

【化 7】



構造 VII

20

【0034】

当該技術分野において知られた方法によってDVBDが製造される場合には、3つの可能な異性体：オルト、メタおよびパラのうちの1つを得ることができる。よって、本発明は、上記構造のいずれか1つによって示されるDVBDを個々にまたはこれらの混合物として含む。上記構造VIおよびVIIはDVBDのメタ(1,3-DVBD)およびパラ異性体をそれぞれ示す。オルト異性体は希であり；通常、DVBDは、9:1~1:9の比率の範囲のメタ(構造VI)：パラ(構造VII)異性体で一般的に大抵は製造される。一実施形態として、本発明は、好ましくは、6:1~1:6の比率の範囲の構造VI：構造VIIを含み、別の実施形態においては、構造VI：構造VIIの比率は4:1~1:4、または2:1~1:2であることができる。

30

【0035】

本発明のさらに別の実施形態においては、ジビニルアレーンジオキシドは、ある量(例えば、20重量%未満の量)の置換アレーンを含むことができる。置換アレーンの量および構造は、ジビニルアレーンジオキシドへのジビニルアレーン前駆体の製造に使用される方法に依存する。例えば、ジエチルベンゼン(DEB)の脱水素化によって製造されるジビニルベンゼンはある量のエチルビニルベンゼン(EVB)およびDEBを含むことができる。過酸化水素との反応の際に、EVBはエチルビニルベンゼンモノオキシドを生じさせ、一方DEBは変化しないままである。これらの化合物の存在は、ジビニルアレーンジオキシドのエポキシド当量重量を、純粋な化合物のエポキシド当量重量よりも大きな値まで増大させることができるが、エポキシ樹脂部分の0~99%の量で利用されうる。

40

【0036】

ある実施形態においては、本発明において有用なジビニルアレーンジオキシドは、例えば、ジビニルベンゼンジオキシド(DVBD)、低粘度液体エポキシ樹脂を含む。本発明の方法において使用されるジビニルアレーンジオキシドの粘度は、25で、概して、0.001Pa·s~0.1Pa·s、好ましくは、0.01Pa·s~0.05Pa·s、より好ましくは、0.01Pa·s~0.025Pa·sである。

【0037】

本発明において配合物のエポキシ樹脂部分として使用されるジビニルアレーンオキシドの濃度は、他の配合成分の分率に依存しうるが、一般に、エポキシ樹脂部分は、0.5重量%~100重量%、好ましくは、1重量%~99重量%、より好ましくは、2重量%~

50

98重量%、さらにより好ましくは、5重量%～95重量%の範囲である。例えば、配合物中のDVBDOの濃度は他の配合成分に依存しうるが、DVBDOの濃度は、一般に、全組成物の重量を基準にして、1重量%～99重量%、好ましくは、5重量%～90重量%、最も好ましくは7重量%～60重量%である。本発明のシステムの一実施形態においては、DVBDOはエポキシ樹脂成分であり、このDVBDOは全組成物の重量を基準にして20重量%～80重量%の濃度で使用される。

#### 【0038】

本発明の最も広い用語においては、硬化剤（架橋剤）または硬化剤ブレンド（硬化剤の混合物）が本発明のアンダーフィル組成物において使用される。一般的に、エポキシ樹脂を硬化（重合）するのに好適であると当該技術分野において知られている何らかの硬化剤が使用されうる。硬化剤の選択は用途の要求に依存しうる。本発明のアンダーフィル組成物において有用な硬化剤には、これらに限定されないが、ジシアンジアミド、置換グアニジン、フェノール系、アミノ、ベンゾオキサジン、無水物、アミド アミン、ポリアミド、ポリアミン、芳香族アミン、ポリエステル、ポリイソシアナート、ポリメルカプタン、尿素ホルムアルデヒドおよびメラミンホルムアルデヒド樹脂、並びにこれらの混合物が挙げられる。ある実施形態においては、本アンダーフィル組成物は無水物を実質的に含まず、好ましくは無水物を含まない。

#### 【0039】

硬化剤の濃度は、化学量論考慮事項（モル比）に依存しうる。エポキシの硬化剤に対する典型的なモル比は0.25～4、より好ましくは0.5～2、最も好ましくは、0.9～1.1である。

#### 【0040】

本発明の最も広い用語において、触媒が、場合によって本アンダーフィル組成物において使用されうる。一般的に、エポキシ樹脂と硬化剤との間の反応を容易にするのに好適であると当該技術分野において知られている均一もしくは不均一触媒が使用されうる。この触媒には、これに限定されないが、イミダゾール、第三級アミン、ホスホニウム錯体、ルイス酸またはルイス塩基、遷移金属触媒およびこれらの混合物が挙げられうる。ある実施形態においては、アンダーフィル組成物は、ルイス酸触媒を実質的に含まず、好ましくはルイス酸触媒を含まない。

#### 【0041】

本発明において有用な触媒には、例えば、ルイス酸、例えば、三フッ化ホウ素錯体、ルイス塩基、例えば、第三級アミン、ジアザビスクロウンデセンおよび2-フェニルイミダゾール、第四級塩、例えば、臭化テトラブチルホスホニウムおよび臭化テトラエチルアンモニウム、並びにハロゲン化有機アンチモン、例えば、四ヨウ化トリフェニルアンチモンおよび二臭化トリフェニルアンチモン；並びに、これらの混合物が挙げられうる。

#### 【0042】

存在する場合には、触媒の濃度は、アンダーフィル組成物の全重量を基準にして、概して、0.05重量%～10重量%、好ましくは、0.1重量%～5重量%、最も好ましくは、0.15重量%～1重量%である。この触媒濃度は、最終用途における適切な処理を可能にするように調節されうる。

#### 【0043】

フィラーは本アンダーフィル組成物に添加されることができ、硬化したシステムの熱機械的特性を向上させ、より良好な部品信頼性性能を付与することができる。フィラーの存在は硬化したアンダーフィルの弾性率を増大させ、かつ電子部品と基体とのCTEをより良好に適合させるために、接着剤（硬化したアンダーフィル）のCTEを低減させる。例えば、配合物は1種以上の任意の官能性もしくは非官能性フィラー、例えば、溶融シリカ、天然シリカ、合成シリカ、天然酸化アルミニウム、合成酸化アルミニウム、中空フィラー、アルミニウムトリヒドロキシド、アルミニウムヒドロキシドオキシド、窒化ホウ素、炭化ケイ素、マイカ、アルミニウム粉体、酸化亜鉛、銀、グラファイト、窒化アルミニウム、ムライト、金、炭素、炭素ナノチューブ、グラファイト、ガラス繊維/シート、炭素

10

20

30

40

50

繊維、または他の有機もしくは無機粒子状フィラーを含むことができ、配合物にその最終状態で添加されることができ、またはその場で形成されうる。シリカは、溶融、天然または合成にかかわらず好ましいフィラーである。フィラーの表面は場合によっては、フィラーおよびポリマー相互作用を向上させるために処理されることができる。別の実施形態においては、アンダーフィル組成物において使用されるDVBDOブレンドへのシリカフィラーの添加は、最終の硬化したアンダーフィル物質の破壊靱性を増大させうる。

#### 【0044】

フィラー物質の許容されうる粒子サイズは、一般に、ナノから従来のマイクロサイズの範囲であることができる。例えば、フィラーの粒子サイズは $0.0005\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.100\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $0.01\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ の範囲であることができる。

10

#### 【0045】

許容できるフィラー形態には、これに限定されないが、プレートレット (platelet)、繊維状、球状、針状、非晶質またはこれらの任意の組み合わせが挙げられる。異なるサイズおよび異なる形状を有するフィラーは、熱膨張係数、弾性率、電気伝導率および/または熱伝導率について相乗的な効果を有するように組み合わせられうる。

#### 【0046】

本発明において利用されるフィラーは、アンダーフィル組成物への組み込み前に、または配合物のコンパウンディング中に、その場で、場合によっては、表面処理されることができる。表面処理剤の例には、脂肪酸、シランカップリング剤、チタナート、ジルコナートまたはシラザン化合物が挙げられる。

20

#### 【0047】

本発明において有用なフィラー添加量は変動しうる。フィラーの濃度は、組成物中の固形分の重量を基準にして、一般に0重量%~99重量%、好ましくは、0.1重量%~95重量%、より好ましくは、10重量%~90重量%、最も好ましくは、50重量%~80重量%である。体積添加量は、望まれる特性に応じて、0~90体積%、より好ましくは、0.1~90体積%、さらにより好ましくは85体積%以下、さらにより好ましくは0.1~85体積%、さらにより好ましくは1~85体積%、および最も好ましくは1~70体積%の範囲であり得る。

#### 【0048】

30

従来のエポキシベースのアンダーフィル組成物において必要とされる高いフィラー添加量は、アンダーフィル組成物の粘度を非常に増大させること、電子部品と基体との間の組成物の流動性を低減させること、並びに、より高い適用温度を必要とすることなどの多くの技術的困難性をもたらすことが周知である。そもそも収縮するハンダバンプおよびボンディングパッドのピッチサイズはこの困難性を悪化させる。本アンダーフィル組成物は、比較的高いフィラー添加量においてさえ、低い粘度および優れた流動性を示すことが見いだされた。特に、本発明は、ジビニルアレーンジエポキシド、硬化剤およびフィラーを含む組成物であって、フィラーが組成物の全体積を基準にして1~70体積%の量で存在する場合、25で $0.005 \sim 100\text{Pa}\cdot\text{s}$ の粘度を有する組成物を提供する。好ましくは、フィラーが1~70体積%の量で存在する場合、組成物は25で $0.01 \sim 25\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは25で $0.01 \sim 10\text{Pa}\cdot\text{s}$ の粘度を有する。特に好ましい実施形態においては、フィラーが50~70体積%の量で存在する場合、組成物は25で $0.005 \sim 1\text{Pa}\cdot\text{s}$ の粘度を有する。このような組成物においてジビニルアレーンジエポキシドはジビニルベンゼンジオキシドであることが好ましい。本アンダーフィル組成物のさらなる利点は、従来のアンダーフィル組成物より有意に低い、室温でまたは室温付近でこれが適用されうることである。

40

#### 【0049】

本発明のアンダーフィル組成物は、有利に、多様な硬化剤を使用することができ、本組成物は、従来のアンダーフィル組成物よりも、ナノフィラーのようなフィラーの、より多くの選択肢を可能にし、よって、本発明の組成物の配合オプションを広くする。本アンダ

50

ーフィル組成物は、また、全ハロゲン化物を少ししか有しない（例えば、5 ppm未満）、または全く有しない。さらに、本アンダーフィル組成物は高いフィラー添加量も可能にするので、本アンダーフィル組成物は、適用中同じ流速で、より低いCTE（例えば、Tg未満で、30 ppm / 未満）もしくはより良好な熱伝導率（例えば、1.0 W / mK超）を達成しうるか、または同じCTEもしくは熱伝導率でより良好な流速を達成することができる。

#### 【0050】

本アンダーフィル組成物において有用であり得る他の任意成分は、当業者に知られている樹脂配合物において通常使用される成分である。例えば、任意成分は、適用特性（例えば、表面張力改変剤または流動助剤）、信頼性特性（例えば、接着促進剤）、反応速度、反応の選択性および／または触媒寿命を増大させるために組成物に添加されうる化合物を含むことができる。

10

#### 【0051】

様々な添加剤、例えば、ジビニルアレーンジオキシドとは異なるエポキシ樹脂のような他の樹脂、成分（a）、希釈剤、安定化剤、フィラー、可塑剤、触媒不活性化剤、強化剤など、並びにこれらの混合物などが本発明の組成物に添加されることができる。

#### 【0052】

本発明の配合物において有用な他の添加剤には、例えば、ハロゲン含有もしくはハロゲン非含有難燃剤；消火能力の性能を向上させるための相乗剤、例えば、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、またはメタロセン；処理性のための溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ダウアノール（Dowanol）PMA；接着促進剤、例えば、修飾有機シラン（エポキシ化、メタクリル、アミノ）、アセチルアセトナート、または硫黄含有分子；湿潤剤および分配剤、例えば、修飾有機シラン、バイク（Byk）900シリーズおよびBykW-9010、修飾フルオロカーボン；空気放出添加剤、例えば、Byk-A530、Byk-A525、Byk-A555、Byk-A560；表面修飾剤、例えば、スリップ添加剤および光沢添加剤（その多くはバイクキミー（Byk-Chemie）から入手可能である）；反応性もしくは非反応性熱可塑性樹脂、例えば、ポリフェニルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエーテルイミド、ポリフタルイミド、ポリベンズイミダゾール、アクリル、フェノキシ、ウレタン；離型剤、例えば、ワックス；他の官能性添加剤またはポリマー特性を改良するためにあらかじめ反応された生成物、例えば、イソシアナート、イソシアヌラート、シアナートエステル、アリル含有分子または他のエチレン性不飽和化合物、およびアクリラート；並びにこれらの混合物が挙げられる。

20

30

#### 【0053】

本発明において使用される任意の添加剤の濃度は、概して0重量%～99重量%、好ましくは0.001重量%～95重量%、より好ましくは0.01重量%～60重量%、および最も好ましくは0.05重量%～50重量%の範囲であり得る。

#### 【0054】

本発明に従ってアンダーフィル組成物として使用することが意図される配合物の一般的な例として、アンダーフィル配合物は以下の成分をそのそれぞれの量で含むことができる：

40

## 【表 1】

DVBDO (ザダウケミカルカンパニー)	20-30 重量%
Kyahard AA pt (日本化薬) (キヤード)	10-20 重量%
デンカ FB-1SDX シリカ (デンカコーポレーション)	45-75 重量%
バイク W-9010 (バイクキミー)	0.5 重量%
シルウェット 7608 (GEシリコーンズ)	0.5 重量%
バイク A-530 (バイクキミー)	0.5 重量%
シラン Z-6040 (ダウコーニング)	0.7 重量%

10

## 【 0 0 5 5 】

半導体パッケージング物質の製造に有用な、低粘度（例えば、 $25$  で  $3.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  未満）で、低い全塩化物含有（例えば  $5 \text{ ppm}$  未満）のエポキシ樹脂配合物の製造方法は、（a）ジビニルベンゼンジオキシド；（b）硬化剤；（c）場合によって、触媒；および（d）場合によって、必要とされる他の成分：をブレンドすることを含む。例えば、本発明の硬化性エポキシ樹脂配合物の製造は、ロス（Ross）PDミキサー（チャールスロス；Charles Ross）において真空を用いてまたは真空を用いずに、ジビニルベンゼンジオキシド、硬化剤、触媒および場合によって何らかの他の所望の添加剤をブレンドすることにより達成される。場合によって補充される上述の配合添加剤のいずれか、例えば、フィラーは、組成物を形成するために、混合中にまたは混合前に組成物に添加

20

## 【 0 0 5 6 】

エポキシ樹脂配合物の全ての成分は典型的には、所望の用途に効果的な低い粘度を有するエポキシ樹脂組成物の製造を可能にする温度で混合され、分散される。全ての成分の混合中の温度は、概して、 $20 \sim 80$ 、好ましくは、 $25 \sim 35$  であることができる。より低い混合温度は、樹脂と硬化剤成分との反応を最小限にし、配合物のポットライフを最大化するのを助ける。

## 【 0 0 5 7 】

ブレンドされた化合物は典型的には周囲温度以下の温度で貯蔵され、貯蔵寿命を最大化する。許容可能な温度範囲は、例えば、 $-100 \sim 25$ 、より好ましくは、 $-70$

30

$\sim 10$ 、さらにより好ましくは、 $-50 \sim 0$  である。ある実施形態の例として、その温度は  $-40$  でありうる。

## 【 0 0 5 8 】

本発明のエポキシ樹脂である、ジビニルベンゼンジオキシド（DVBDO）は単独の樹脂として使用されて、最終配合物においてエポキシマトリックスを形成することができるか；またはジビニルベンゼンジオキシド樹脂は最終配合物中の成分のうちの1つとして使用されうる。例えば、エポキシ樹脂は添加希釈剤として使用されうる。ジビニルベンゼンジオキシドの使用は、硬化性組成物および最終硬化生成物に、従来のグリシジルエーテル、グリシジルエステルまたはグリシジルアミンエポキシ樹脂を超える改良された特性を付与する。特に、DVBDOの使用は、相対的に高いフィラー添加量を可能にする一方で、 $25$  での相対的に低い粘度を維持する。

40

## 【 0 0 5 9 】

さらに、ジビニルベンゼンジオキシドの使用は、望ましく低い全ハロゲン含量から全ハロゲン含量ゼロをもたらし、高湿度試験およびデバイスの寿命にわたる現場使用における電子アセンブリの性能の信頼性を維持する。このハロゲン含量、例えば、塩素含量は概して、 $500 \text{ ppm}$  未満；好ましくは、 $100 \text{ ppm}$  未満；およびより好ましくは、 $5 \text{ ppm}$  未満である。

## 【 0 0 6 0 】

本発明の硬化したアンダーフィル組成物（すなわち、硬化性組成物から製造された架橋した生成物）は、硬化した従来のエポキシベースのアンダーフィルよりも改良されたいく

50

つかの特性を示す。例えば、本発明の硬化したアンダーフィルは - 55 ~ 300 のガラス転移温度 ( T g ) を有することができる。概して、この樹脂の T g は - 60 よりも高く、好ましくは 0 よりも高く、より好ましくは 10 よりも高く、より好ましくは 25 よりも高く、最も好ましくは 50 よりも高い。 - 55 未満では、本出願に記載された技術は、先行技術に記載された従来の技術に対する何らのさらなる有意な利点を提供せず ; 200 より高い場合には、本出願に記載された技術は、概して、強靱化技術を包含することなく、非常にもろいネットワークをもたらし、これは本出願の範囲内の用途には好適ではなく、かつ低温 ( 例えば、 0 未満 ) でデバイスの有意な反りももたらさるであろう。好ましくは、本発明の硬化したアンダーフィル組成物は、 A S T M D 3 4 1 8 で、 25 ~ 300 、より好ましくは 50 ~ 250 、最も好ましくは 50 ~ 225 のガラス転移温度を示す。

10

#### 【 0 0 6 1 】

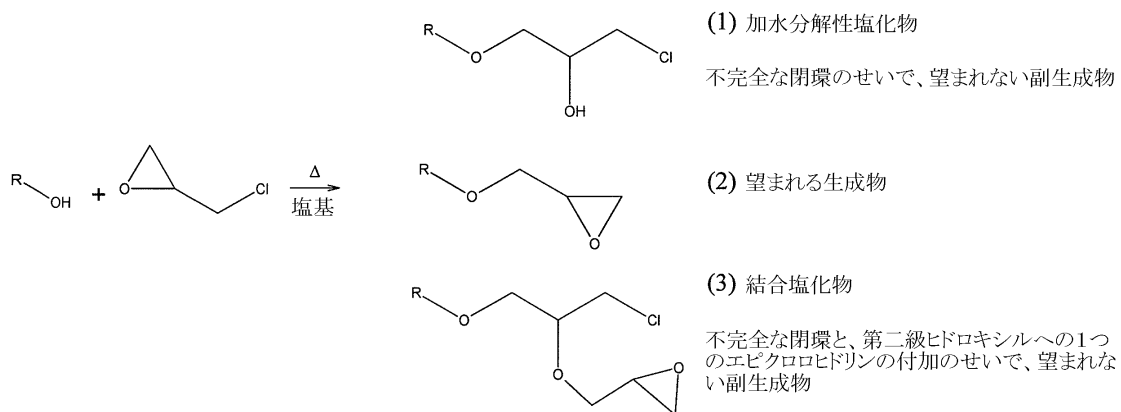
ビニル基のエポキシ化中のエピクロロヒドリンの除去のせいで、樹脂中に存在する加水分解性塩化物もしくは全塩化物はほとんどからまったく存在しない。よって、本発明のアンダーフィル組成物は、約 60 メッシュ粒子の 120 で 24 時間のパールボム ( P a r r b o m b ) 抽出後のイオンクロマトグラフィーによって、 0 . 0 0 0 0 1 ~ 5 0 0 0 p p m 、好ましくは 0 . 0 0 0 0 1 ~ 1 0 0 p p m 、最も好ましくは 5 p p m 未満の加水分解性塩化物含量を示す。

#### 【 0 0 6 2 】

以下の構造は、より高い水準の全塩化物および加水分解性塩化物含量をもたらす従来のグリシジルエーテル樹脂の反応において形成される、様々な生成物および副生成物を示す :

20

#### 【 化 8 】



30

#### 【 0 0 6 3 】

本発明の硬化したアンダーフィル組成物は、 1 . 0 M P a ・ m <sup>1 / 2</sup> より高い、好ましくは 1 . 7 M P a ・ m <sup>1 / 2</sup> より高い、より好ましくは 2 . 0 M P a ・ m <sup>1 / 2</sup> ( メガパスカルパーメートル ) より高い、 A S T M D 5 0 4 5 ( 室温 ) によって測定される破壊靱性値を示す。

40

#### 【 0 0 6 4 】

本発明の硬化したアンダーフィル組成物は、 A S T M D 7 9 0 によって、 T g 未満で、 1 G P a を超える、好ましくは 2 G P a を超える、より好ましくは 3 . 5 M P a ~ 1 5 G P a の曲げ弾性率を示す。

#### 【 0 0 6 5 】

本発明の硬化したアンダーフィル組成物は、 A S T M D 5 3 3 5 によって、 T g 未満で、 6 5 p p m / 、好ましくは 5 0 p p m / 未満の C T E を示す。

#### 【 0 0 6 6 】

本発明の硬化したアンダーフィル組成物は、 A S T M E 1 1 3 1 に従った熱質量分析によって、硬化中に 1 0 パーセント未満の重量損失を示す。

50

## 【 0 0 6 7 】

ある実施形態においては、ジビニルアレーンのジエポキシド誘導体を使用する本発明のエポキシ樹脂配合物は、半導体パッケージング物質のためのキャピラリーアンダーフィル封止材として使用されうる。このエポキシ樹脂配合物の使用は相対的に高いフィラー添加量（例えば、30体積%より多い、例えば、30～85体積%）、硬化後の高いTg値（例えば、90を超えて）、および樹脂によって付与される非常に低いからゼロの全塩化物汚染（例えば5ppm未満）を可能にする。さらに、従来の低粘度環式脂肪族エポキシ樹脂とは異なり、この樹脂は多くの様々な硬化剤が使用されるのを可能にする。比較的低い塩化物汚染は、ハロゲン化中間体、例えば、エピクロロヒドリンを利用しない分子を製造する合成経路に起因する。

10

## 【実施例】

## 【 0 0 6 8 】

以下の実施例および比較例は本発明を詳細にさらに説明するが、その範囲を限定すると解釈されるものではない。

## 【 0 0 6 9 】

実施例1-3、並びに比較例AおよびB

鍵となる目的の特性に対するフィラー添加量および樹脂の影響について検討するために、一組の実験が構築された。比較例AおよびB、並びに実施例1～3は以下の手順に従って製造された：

各組成物の成分が蓋付きの75ミリリットル（mL）ポリプロピレンプラスチックジャーに入れられ、フラックテック（FlackTek）によるスピードミキサー（Speed Mixer（登録商標））DAC150を用いて、分あたり3200回転（rpm）で120秒間ブレンドされた。フィラー添加量レベルは固形分基準で、35重量%、50重量%、および65重量%であった。実験デザインは可変物として樹脂タイプも含んでおり、D.E.R. 商標 354（平均エポキシ当量重量（EEW）174g/molのビスフェノールFベースのエポキシ樹脂；ザダウケミカルカンパニーから入手可能）およびジビニルベンゼンジオキシド（DVBD0）を使用した。芳香族アミン硬化剤あるジエチルトルエンジアミン（DETD A）と1：1の化学量論バランスを維持しつつ、2種類の樹脂を1：1の重量比で一緒にした中心点が含まれていた。

20

## 【 0 0 7 0 】

これらの実施例において使用される他の原料は次のように記載される：エタキュア（Ethacure）100はアルベマーレコーポレーション（Albemarle Corporation）から商業的に入手可能なDETD Aであり；Byk-A530は、ドイツ、バイクキミーGmbHによって製造されているポリシロキサン消泡剤であり；Byk-W996は、ドイツ、バイクキミーGmbHによって製造されている、酸性基を有するコポリマー（酸価71mg KOH/g）である湿潤剤であり；シランZ-6040は、ダウコーニングによって製造されているエポキシ官能性シランカップリング剤であり；モダフロー（Modaflow）は、シーテックサーフェススペシャリティーズ（Ctyec Surface Specialties）によって製造されている表面張力改変剤/流動助剤であり；およびデンカFB-1SDXは、日本の電気化学工業株式会社によって製造されている、約1.5ミクロンの平均粒子サイズを有する溶融合成球状シリカ粉体である。コート（Coat）O Sil 2810は、モメンティブ（Momentive）からのエポキシ末端ポリジメチルシロキサンである。ジェフアミン（Jeffamine（登録商標））D230はハンツマンコーポレーション（Huntsman Corporation）からのポリエーテルアミンである。アミキュア（Amicure）PACMは、エアプロダクツ（Air Products（登録商標））からの、環式脂肪族アミンである。MP15EFおよびMP8FSは株式会社龍森から入手可能なシリカフィラーである。リーガル（Regal）400Rはカボットコーポレーション（Cabot Corporation）からのある等級のカーボンブラックである。シルウェット（Silwet）L-7608は、モメンティブパフォーマンスマテリアルズ（Mome

30

40

50

ntive Performance Materials)からの有機シリコン表面張力改変剤である。

【 0 0 7 1 】

【表 2】

表Iー配合物

	比較例A	比較例B	実施例1	実施例2	実施例3
D.E.R. 354	0.5074	0.2677	0.1735	0.0000	0.0000
DVBDO	0.0000	0.0000	0.1735	0.4115	0.2171
DETDA (エタキュア100)	0.1276	0.0673	0.1379	0.2235	0.1179
バイク-A 530	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
バイク W996	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
シラン Z-6040	0.0070	0.0070	0.0070	0.0070	0.0070
モダフロー	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030
デンカ FB-1SDX	0.3500	0.6500	0.5000	0.3500	0.6500
	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
100gあたりのエポキシのモル数	0.2900	0.1530	0.3134	0.5080	0.2680
100gあたりの硬化剤のモル数	0.2900	0.1530	0.3134	0.5080	0.2680
比率	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
重さ					
D.E.R. 354	10.15	5.35	3.47	0.00	0.00
DVBDO	0.00	0.00	3.47	8.23	4.34
DETDA (エタキュア100)	2.55	1.35	2.76	4.47	2.36
バイク A530	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
バイク W996	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
シラン Z-6040	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
モダフロー	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
デンカ FB-1SDX	7.00	13.00	10.00	7.00	13.00
	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00

【 0 0 7 2 】

スピードミキサー中でブレンドし、真空オープン中で15分間約3000Paで脱ガスした後、8グラム(g)の各サンプルが別個のアルミニウム秤量皿に置かれた。この皿は150のオープン中に60分間配置され、次いで、175のオープン中に90分間配置された。冷却した後、サンプル(スラッジ)はアルミニウム皿から取り出され、ペーラーイソメット(Buehler Isomet)1000ソウを用いて切断された。約3mm×3mmの小さなサンプルが各スラッジから切り出され、3mmのプロブを取り付けたTAインスツルメンツ(Instuments)Q400熱機械的分析機を用いて、熱機械的分析(TMA)で分析された。この分析手順は以下の1つの要素からなっていた: 室温(約25)から275への10/分の勾配、0.05Nの力で、50mL/分の窒素パージを伴っていた。ユニバーサルアナリシス(Universal Analysis)データ分析ソフトウェア(TAインスツルメンツから市販)が、次いで、利用されて、分析されるサンプルについて、ガラス転移温度(Tg)(オンセット)を決定し、およびTg未満でのCTE(1CTE)を決定した。

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

50



ブレンドされたサンプルの粘度対温度は、35 mm 上部プレートおよび50 mm 下部プレートを備え付けたT A インスツルメンツ A R E S アナライザー（T A インスツルメンツ）を用いて測定された。この試験手順は、5 / 分勾配率での25 ~ 250 の動的温度勾配からなっていた。

【0074】

以下の表IIはモデルのアンダーフィル配合物について集められたデータのまとめを含む。注目すべきは、高いTgおよび低い粘度の組み合わせである。DVBDOベースのサンプルのTMAでのTgは、D.E.R. 商標 354を用いて造られたものよりも約70高い。さらに、65%フィラー添加量でのDVBDOサンプルの最小粘度はD.E.R. 354を用いて造られたサンプルの20%である。また注目すべきは、触媒の使用のないD.E.R. 354システムの相対的に低いTgである。

【0075】

【表3】

表II—特性

	比較例A	比較例B	実施例1	実施例2	実施例3
フィラー添加量、% ( 溶融シリカ , D50=1μm)	35	65	50	35	65
樹脂パッケージ (D.E.R. 354 =ビスフェノールD エポキシ)	D.E.R. 354	D.E.R. 354	50:50 (D.E.R. 354: DVBDO)	DVBDO	DVBDO
最小粘度 , Pa-s (ARES, 5°C/ 分 勾配 )	0.0461	0.4139	0.0316	0.0129	0.0863
最小粘度 , °C (ARES, 5°C/ 分 勾配 )	128	119	128	105	108
Tg, °C (TMA, 10 °C/ 分 勾配 )	113	112	151	186	189
α1 CTE, ppm/°C (TMA, 10 °C/ 分 勾配 )	64	38	52	50	32

【0076】

実施例4~10は、実施例1~3に記載されたのと同じ手順を用いて行われ；次の原料を含んでいた。ジオキシドであるDVBDOはザダウケミカルカンパニーから入手可能；ポリアミド硬化剤であるアムカミド（Ancamide（登録商標））506はエアプロダクツから市販されている；ポリエーテルアミンであるジェファミン（Jeffamine（登録商標））D230はハンツマンコーポレーションから市販されている；シラザンZ-6079（ヘキサメチルジシラザン）はダウコーニングから市販されている；シリカフィラーであるMP-15EFは日本国の株式会社龍森から市販されている；およびエポキシシランであるシランZ-6040はダウコーニングから市販されている。

表IIIに記載される実施例4~10の配合物は、以下の手順に従ってスピードミキサー（Speed Mixer（登録商標））DAC150（フラックテック（Flacktek））、ランドラム、サウスカロライナ州）を用いてブレンドされた。

【0077】

DVBDOおよびMP-15EFを75 mLの蓋付きポリプロピレンジャーに入れた。3500 rpmで50秒間混合した。シランZ-6079を添加し、3500 rpmで120秒間混合した。硬化剤およびシラン6040を添加し、3500 rpmで60秒間混合した。次いで、真空オープン内に25 で約3000 Paで15分間おいて、サンプルを脱ガスした。

【0078】

【表 4】

表III－配合物

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
DVBDO	0.2596	0.2574	0.1683	0.2021	0.1501	0.1427	0.2183
アンカミド 506	0.0000	0.0000	0.0000	0.0505	0.0817	0.1058	0.1618
ジェフアミン D230	0.1070	0.1354	0.0885	0.0505	0.0000	0.0000	0.0000
アミキュア PACM	0.0713	0.0451	0.0295	0.0590	0.0545	0.0378	0.0578
シラン Z-6079	0.0061	0.0061	0.0077	0.0069	0.0077	0.0077	0.0061
MP 15 EF シリカ	0.5500	0.5500	0.7000	0.6250	0.7000	0.7000	0.5500
シラン Z-6040	0.0060	0.0060	0.0060	0.0060	0.0060	0.0060	0.0060
合計	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
100gあたりの エポキシのモル数	0.3205	0.3178	0.2078	0.2495	0.1853	0.1762	0.2695
100gあたりの 硬化剤のモル数	0.3142	0.3116	0.2037	0.2446	0.1816	0.1727	0.2642
比率	1.0200	1.0200	1.0200	1.0200	1.0200	1.0200	1.0200
DVBDO	3.89	3.86	2.52	3.03	2.25	2.14	3.27
アンカミド 506	0.00	0.00	0.00	0.76	1.23	1.59	2.43
ジェフアミン D230	1.61	2.03	1.33	0.76	0.00	0.00	0.00
アミキュア PACM	1.07	0.68	0.44	0.88	0.82	0.57	0.87
シラン Z-6079	0.09	0.09	0.12	0.10	0.12	0.12	0.09
MP 15 EF	8.25	8.25	10.50	9.38	10.50	10.50	8.25
シラン Z-6040	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
合計	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00

## 【 0 0 7 9 】

最終の混合工程の後で、配合物のサンプルはT A インスツルメンツ A R 2 0 0 0 レオメーターを用いて分析された。このレオメーターには6 0 m m、1 度の円錐が取り付けられていた。試験手順は、1 0 s e c<sup>-1</sup>で3 0 秒間の予備剪断、次いで1 0 s e c<sup>-1</sup>で1 2 0 秒間保持し、両方の工程は2 5 であり、2 秒ごとのデータ点で記録することからなっていた。報告される粘度値は最後の1 0 コのデータ点の平均である。

## 【 0 0 8 0 】

それぞれのサンプルの約9 g がアルミニウム秤量皿に注がれ、8 5 で4 5 分間、次いで1 7 5 4 5 分間で硬化された。硬化されたサンプルはオープンから取り出され、室温に戻され、次いでプラスチック保存袋に入れられた。

硬化後のサンプルのT g を決定するために、T A インスツルメンツ 2 9 2 0 デュアルセル D S C が使用された。この手順は2 5 から3 0 0 まで、1 0 / 分の勾配割合での単一の勾配で、5 0 m L / 分の窒素パージを伴うことからなっていた。このT g はT A イ

ンスツルメンツユニバーサルアナリシスソフトウェアにおける外そうタンジェント方法を用いて決定された。小片（約 15 mg）が各硬化サンプルから切り出され、上述の方法に従って分析された。

【 0 0 8 1 】

さらに、T A インスツルメンツ Q 4 0 0 熱機械的分析機が使用されて、各サンプルの C T E を測定した。T g 未満（ 1 ）および T g 超（ 2 ）での値が報告される。この手順は、25 から 300 まで、5 / 分の勾配割合での単一の温度勾配で、50 mL / 分の窒素パージを伴うことからなっていた。結果は表 I V に記載される。

【 0 0 8 2 】

【表 5】

10

表IV－特性

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
粘度, Pa-s (10 sec-1, 25 °C)	0.081	0.071	0.252	0.140	0.455	0.515	0.180
硬化後のTg, °C (DSC, 10 °C/分 勾配)	143	125	126	146	152	134	139
Tg未満でのCTE, ppm/°C (TMA, 5 °C/分 勾配)	42	37	26	39	38	51	74
Tg超でのCTE, ppm/°C (TMA, 5 °C/分 勾配)	102	98	63	93	78	81	112

20

【符号の説明】

【 0 0 8 3 】

- 1 0 電子アセンブリ
- 1 1 アンダーフィル組成物
- 1 2 基体
- 1 3 ハンダボール
- 1 4 電子部品
- 1 5 ハンダジョイント

30

【図 1】

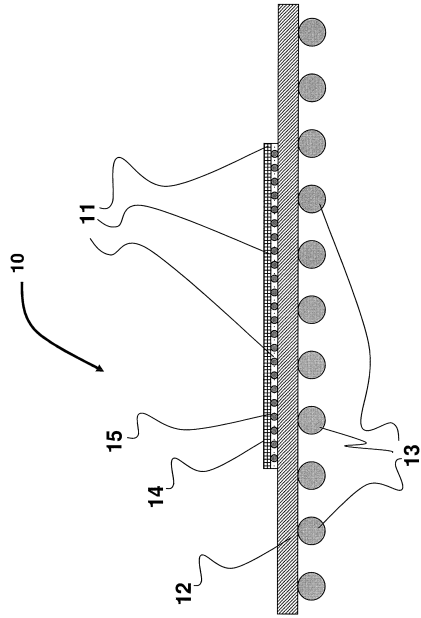


図 1

---

フロントページの続き

審査官 小川 将之

(56)参考文献 特表2008-543109(JP,A)  
特表2006-507395(JP,A)  
国際公開第2009/119513(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 23/29  
H01L 23/31  
C08G 59/24  
H01L 21/60