

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3922860号
(P3922860)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年3月2日(2007.3.2)

(51) Int. Cl.	F I
CO8G 59/30 (2006.01)	CO8G 59/30
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 C
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00
HO1L 23/29 (2006.01)	HO1L 23/30 R
HO1L 23/31 (2006.01)	

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-16713 (P2000-16713)
(22) 出願日	平成12年1月26日(2000.1.26)
(65) 公開番号	特開2001-207028 (P2001-207028A)
(43) 公開日	平成13年7月31日(2001.7.31)
審査請求日	平成17年1月21日(2005.1.21)

(73) 特許権者	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(72) 発明者	坂本 有史 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

審査官 中島 庸子

(56) 参考文献	特開平10-120873 (JP, A)
	特開平07-022441 (JP, A)
	特開平02-258831 (JP, A)
	特開平03-037256 (JP, A)
	特開平10-095835 (JP, A)

最終頁に続く

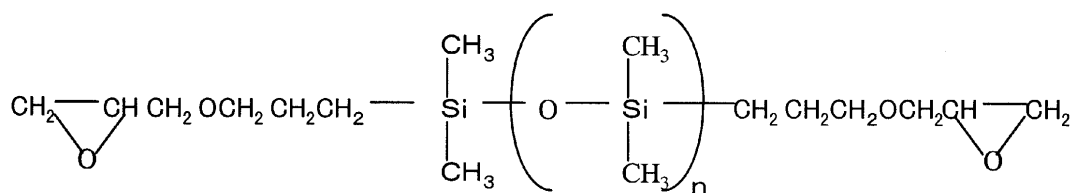
(54) 【発明の名称】 液状樹脂組成物及び半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び(C) 無機フィラーを必須成分とする液状樹脂組成物であって、該(A) エポキシ樹脂量中に、式(1)で示されるエポキシ樹脂(a)と少なくとも一個の炭素原子に少なくとも3個のヒドロキシフェニル基を有するフェノール類(b)とをモル比[(a)のエポキシ基モル数/(b)の水酸基モル数]=1.5~5の下で、加熱反応してなる生成物を30重量%以上含みかつ該(B) 硬化剤中に少なくとも一個の炭素原子に少なくとも3個のヒドロキシフェニル基を有するフェノール類を50重量%以上含むことを特徴とする液状樹脂組成物。

【化1】



式(1)(n=1)

10

20

【請求項 2】

請求項 1 記載の液状樹脂組成物を用いて製作された半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、低応力性、接着性及び低吸水性に優れた液状樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来技術】

近年半導体チップの大型化、パッケージの薄型化に伴い周辺材料である樹脂材料に対する信頼性の要求は年々厳しいものとなってきている。また、電氣的接続に用いられる共晶半田に関しては環境問題から鉛フリー半田を用いる場合が増加し、それに伴い接続温度が高くなり信頼性のレベルの向上が求められている。さらに、コストダウンの観点から、大きな基板に半導体を多数個搭載し全体を樹脂封止を行い、後工程で個片化してパッケージを作る方法や回路が形成したシリコンウエハーに直接樹脂封止してダイシングし個片化するいわゆるウエハーレベルパッケージなどの登場により大面積の樹脂封止が求められており、より低反り性、低応力性の樹脂特性が必要になっている。

10

【0003】

低反り性、低応力性を発現させるためには、

- 1) 線膨張率を下げる
- 2) 弾性率を下げる
- 3) 硬化収縮を下げる

20

を行うことが一般的である。この中で 1) に関しては線膨張率を下げるためには樹脂組成物中に無機フィラーを高充填させる。しかし液状組成物の場合、作業性を考慮すると無機フィラーの充填率には限界がある。そこで他の項目の 2)、3) の改良が重要である。特に弾性率に関しては特開平 5 - 266190 号公報に、エポキシ樹脂とビスフェノール類の反応生成物を主成分とする組成物が開示されている。しかしこの樹脂系を封止樹脂に適用した場合、硬化収縮、密着性においてまだ十分とはいえず問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、半導体封止用の液状樹脂組成物において、前記パッケージの動向に対応すべく、低応力性、接着性に優れた液状樹脂組成物を提供するものである。

30

【0005】

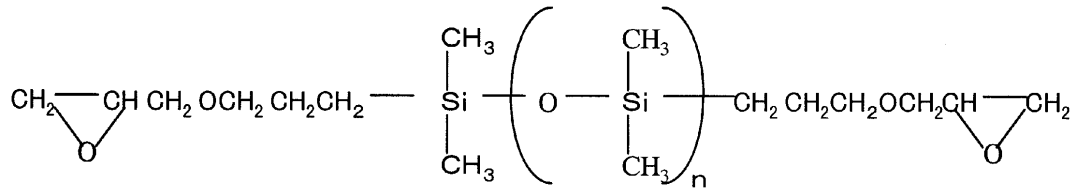
【課題を解決するための手段】

即ち本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び、(C) 無機フィラーを必須成分とする液状樹脂組成物であって、エポキシ樹脂量中に、式(1)で示されるエポキシ樹脂(a)と少なくとも一個の炭素原子に少なくとも3個のヒドロキシフェニル基を有するフェノール類(b)とをモル比 $[(a) \text{のエポキシ基モル数} / (b) \text{の水酸基モル数}] = 1.5 \sim 5$ の下で、加熱反応してなる生成物を 30 重量%以上含みかつ硬化剤中になくとも一個の炭素原子に少なくとも3個のヒドロキシフェニル基を有するフェノール類を 50 重量%以上含む液状樹脂組成物である。また、上記液状樹脂組成物を用いた半導体装置である。

40

【0006】

【化 2】



式(1)(n=1)

10

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる式(1)のエポキシ樹脂と少なくとも一個の炭素原子に少なくとも3個のヒドロキシフェニル基を有するフェノール類(以下ポリフェノールと称する)とを反応させたものをエポキシ樹脂中に含む。式(1)のエポキシ樹脂(a)とポリフェノール(b)とのモル比[(a)のエポキシ基モル数/(b)の水酸基モル数]が1.5~5で、かつ式(1)のエポキシ樹脂過剰下で、エポキシ樹脂とポリフェノールを混合し、必要により溶媒を加え100以上の条件で反応させる。更に好ましくはモル比として2~3である。

モル比が5を超えると未反応のエポキシ樹脂が多くなり硬化時にアウトガスが多くなり好ましくない。モル比が1.5を下回ると反応物の粘度が高くなりすぎ最終粘度の増大をきたし好ましくない。

20

【0008】

式(1)に示すエポキシ樹脂より長鎖長のエポキシ樹脂、又は本発明の方法による反応生成物は低応力性に優れているものの接着強度、特に熱時強度が低下するので好ましくない。

【0009】

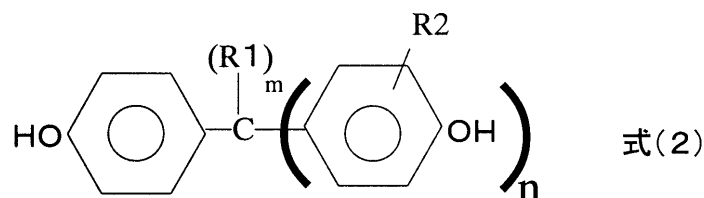
この反応を促進するために、必要により触媒を添加してもよい。触媒の例としてはトリフェニルフォスフィン、トリブチルフォスフィン等の有機フォスフィン類、これらの有機ボレート塩、1,8-ジアザビシクロウンデセン等のジアザ化合物等が挙げられる。

30

【0010】

本発明に用いるポリフェノール類としては、式(2)で示されるような

【化3】



式(2)

40

R1、R2:水素又はアルキル基

m,n:m+n=3、n≥1

50

化合物があげられる。その例としては、4,4',4"-メチリデン-トリスフェノール、4,4',4"-エチリデン-トリス(2-メチルフェノール)、4,4',4"-エチリデン-トリスフェノール等が挙げられる。これらは単独もしくは複数用いることができる。

【0011】

前記反応生成物と混合する場合の他のエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラックとエピクロルヒドリンとの反応で得られるジグリシジルエーテルで常温で液状のもの、ビニルシクロヘキサジエノキシド、ジシクロペンタジエノキシド、アリサイクリックジエポキシド-アジペイトのような脂環式エポキシ等が挙げられる。反応生成物の混合量は全エポキシ樹脂量中30重量%以上で、より好ましくは50重量%以上である。30重量%未満だと反り特性が急激に悪くなり、低応力性の特徴が生かせなくなる。

10

【0012】

本発明で用いる硬化剤としては、主成分として前記ポリフェノールが50重量%以上含むことが必要である。50%より少ないと密着性、反り特性が低下する恐れがあるからである。またその他の硬化剤としては液状樹脂組成物のシェルフラيف、ポットラيفを損なわないものであれば、特に限定はされない。例えば、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物等の酸無水物、ノボラック型フェノール樹脂、前記ポリフェノール等のフェノール類、及びイミダゾール、ジシアンジアミド等のアミン系化合物等が挙げられる。

本発明で用いる無機フィラーの例としては、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ等の絶縁フィラーが挙げられ、用途によりこれらを複数混合してもよい。更に、これらの粒径は50 μ m以下のものが好ましい。

20

【0013】

本発明によると、式(1)で示される低鎖長シロキサンユニットを含むエポキシ樹脂をポリフェノールと予め反応させることにより、液状樹脂組成物として適度な粘度の樹脂が得られ、硬化時に樹脂成分のブリード、アウトガスによる周辺の汚染も極めて少なくすることができることを見いだした。

また、本発明で用いられるポリフェノールは剛直でかつ自由体積が大きいいため硬化物は柔軟でかつ硬化収縮の少ないものを得ることができる。

【0014】

本発明の液状樹脂組成物は、反応生成物、又はこれらを含むエポキシ樹脂混合物と硬化剤、無機フィラー、必要に応じて硬化促進剤、顔料、染料、消泡剤等の添加剤を予備混合し、三本ロールを用いて混練し、樹脂組成物を得て、真空脱泡することにより製造することができる。

30

本発明による液状樹脂組成物を用いて、半導体素子を封止した半導体装置は反り、低吸水性に優れた信頼性の高い半導体装置である。半導体装置の製造方法は、従来の公知の方法を使用することが出来る。

【0015】

反応生成物の製造例1

式(1)のエポキシ樹脂(エポキシ当量181)100g、4,4',4"-エチリデン-トリスフェノール(水酸基当量102)28g(モル比:エポキシ基/水酸基=2.0)に触媒として1,8-ジアザピシクロウンデセン1gを添加し、180 $^{\circ}$ Cで3時間反応させた。この生成物を反応生成物(1)とする。

40

【0016】

反応生成物の製造例2

式(1)のエポキシ樹脂(エポキシ当量181)100g、4,4',4"-メチリデン-トリスフェノール(以下MTPという、水酸基当量97)28g(モル比:エポキシ基/水酸基=2.0)に触媒として1,8-ジアザピシクロウンデセン1gを添加し、180 $^{\circ}$ Cで3時間反応させた。この生成物を反応生成物(2)とする。

【0017】

50

反応生成物の製造例 3

式(1)のエポキシ樹脂(エポキシ当量181)100g、4,4',4"-エチリデン-トリスフェノール(以下ETPという、水酸基当量102)14g(モル比:エポキシ基/水酸基=4.0)に触媒として1,8-ジアザビシクロウンデセン1gを添加し、180で3時間反応させた。この生成物を反応生成物(3)とする

【0018】

反応生成物の製造例 4

式(1)のエポキシ樹脂100g、ビスフェノールF(水酸基当量100)(モル比:エポキシ基/水酸基=2.0)27.6gに触媒として1,8-ジアザビシクロウンデセン1gを添加し、製造例1と同様に反応を行った。この生成物を反応生成物(4)とする。

10

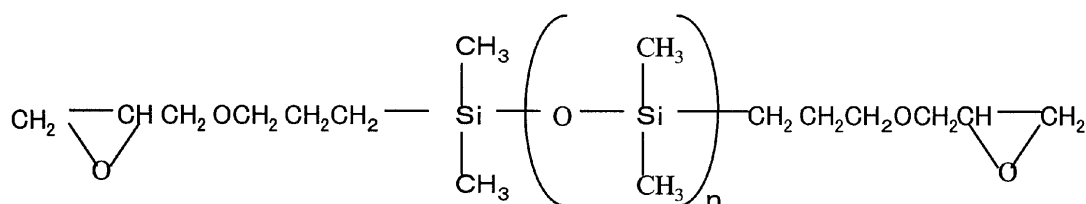
【0019】

反応生成物の製造例 5

式(3)のエポキシ樹脂(エポキシ当量330)100g、4,4',4"-メチリデン-トリスフェノール(MTP、水酸基当量97)15g(モル比:エポキシ基/水酸基=2.0)に触媒として、1,8-ジアザビシクロウンデセン1gを添加し、180で3時間反応させた。この生成物を反応生成物(5)とする。

【0020】

【化4】



20

式(3)(n=4)

【0021】

【実施例】

30

本発明を実施例で具体的に説明する。

<実施例1>

反応生成物(1)100gに硬化剤としてMTP20g、2-フェニル-4-メチルイミダゾール(2P4MI)0.5g、希釈剤としてブチルセロソルブアセテート(BCSA)5g、カップリング材として-グリシドオキシプロピルトリメトシキシラン(GPTS)3g、フィラーとして平均粒径6μmの球状シリカフィラー500gを配合し、三本ロールで混練し液状樹脂を調整した。

この液状樹脂を用い銀めっき付銅フレームに2×2mm角のシリコンチップを150、3時間で硬化接着させ、240における熱時接着力をプッシュプルゲージで測定した(接着強度1)。また同様の試験片を85/85%RHで96時間処理したときの240

40

における接着力をプッシュプルゲージで測定した(接着強度2)。同様に15×6×0.3mm(厚さ)のシリコンチップを厚さ300μmの銀めっき付銅フレームに150、3時間で硬化接着させ、低応力性の尺度としてチップの長手方向を表面粗さ計を用いて上下方向の変位の最大値を求めた(反り-1)。

次に厚み0.8mm、幅30mm、長さ130mmのガラスエポキシ基板に500μmの厚みに樹脂を塗布し、150、3時間で硬化させ、一端を定盤上に固定し浮き上がった端の浮上量を測定した(反り-2)。

又、液状樹脂の硬化物の弾性率を測定した。

【0022】

上記の測定結果を表1に示す。

50

【表 1】

表 1

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
反応生成物 1		100	70			100	20				100
反応生成物 2				100							
反応生成物 3					100						
反応生成物 4								100			
反応生成物 5									100		
エポキシ樹脂*1										80	
ビスフェノールF型エポキシ樹脂*2			30				80			20	
フェノールボック樹脂*3						5					21
MTP		20	32	20	35	15	52	21	13	55	
BCSA		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
GOTPS		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
2P4MI		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
シリカ		492	528	492	552	492	620	496	464	632	496
接着強度 1	N/2x2mm	15	16	14	14	15	16	14	4	15	15
接着強度 2	N/2x2mm	13	12	12	13	13	8	6	1	12	14
反り-1	μm	16	25	18	14	25	69	20	18	20	58
反り-2	μm	200	280	180	150	290	1200	460	400	800	750

* 1 : 式 (1) で示されるエポキシ樹脂

* 2 : エポキシ当量 170

* 3 : 住友デュレス製、PR-51470、水酸基当量 105

【 0 0 2 3 】

< 実施例 2 5、比較例 1 - 5 >

表 1 の配合に従い、実施例 1 と同様にして液状樹脂を調整し、実施例 1 と同様の試験を行

った。測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 4 】

実施例ではいずれも熱時接着力を維持しつつ、かつ反り特性に優れていることが解る。一方、比較例 1 では全エポキシ樹脂の中で一般的エポキシ樹脂の添加量が多く反りや耐水接着性が劣っている。比較例 2 では反応物がビスフェノール F との反応物のため特に大きな基板に塗布したときの反り量が増大している。また比較例 3 では、長鎖シロキサン結合を有する反応物のため反り特性は良好なものの接着性が著しく劣っている。比較例 4 では反応する前のシリコン変成エポキシ樹脂を用いているため硬化収縮が大きく大きな基板に塗布したときの反り量が増大している。比較例 5 では硬化剤にフェノール樹脂を用いたため硬化収縮が大きく反り特性が低下した。

【 0 0 2 5 】

【 発明の効果 】

本発明による液状樹脂組成物は、反り特性、接着性に優れ工業的に有用な半導体用の液状封止材である。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C08G 59/00- 59/72

C08L 63/00- 63/10

C08K 3/00- 13/08