

(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2012-144661

(P2012-144661A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 59/18 (2006.01)	CO8G 59/18	4J036
HO1L 23/29 (2006.01)	HO1L 23/30	4M109
HO1L 23/31 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2011-5181 (P2011-5181)	(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23年1月13日 (2011.1.13)	(74) 代理人	100085545 弁理士 松井 光夫
		(72) 発明者	隅田 和昌 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内
		(72) 発明者	木村 靖夫 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内
		Fターム(参考)	4J036 AA01 CD16 DC01 DC02 DC10 FA11 JA07

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンダーフィル材及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】

本発明は、低粘度であり狭ピッチや狭ギャップへの浸入性がよいアンダーフィル材であって、低吸湿であり、かつシリコンチップやパッシベーション膜材料に対する高い接着性を有する硬化物を提供するアンダーフィル材及び該アンダーフィル材の硬化物で封止された半導体装置を提供する事を目的とする。

【解決手段】

(A) (A-1) 1分子中に2つ以上のエポキシ基を有する液状エポキシ樹脂及び/又はエポキシ化合物 50~99質量部、及び(A-2) ビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物 1~50質量部(但し、(A-1)と(A-2)の合計は100質量部である)

(B) アミン系硬化剤 (B)成分中のアミノ基のモル量に対する(A)成分中のエポキシ基のモル量が0.7~1.2となる量、

(C) 無機充填剤 (A)成分と(B)成分の合計100質量部に対し50~300質量部、及び

(D) ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆してなるシリコン微粒子 (A)成分と(B)成分の合計100質量部に対し1~15質量部を含有するアンダーフィル材。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) (A - 1) 1 分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有する液状エポキシ樹脂及び / 又はエポキシ化合物 50 ~ 99 質量部、及び (A - 2) ビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物 1 ~ 50 質量部 (但し、(A - 1) と (A - 2) の合計は 100 質量部である)

(B) アミン系硬化剤 (B) 成分中のアミノ基のモル量に対する (A) 成分中のエポキシ基のモル量が 0.7 ~ 1.2 となる量、

(C) 無機充填剤 (A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対し 50 ~ 300 質量部、及び

(D) ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆してなるシリコン微粒子 (A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対し 1 ~ 15 質量部を含有するアンダーフィル材。

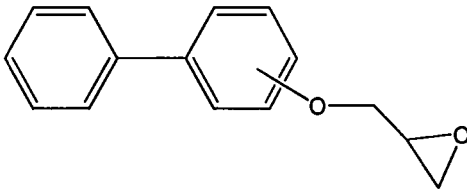
【請求項 2】

ビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物が 25 における粘度 100 mPa · s ~ 10 Pa · s を有する請求項 1 に記載のアンダーフィル材。

【請求項 3】

ビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物が下記式で示される請求項 1 または 2 に記載のアンダーフィル材。

【化 1 2】



【請求項 4】

無機充填剤が、平均粒径 0.1 ~ 5 μm を有し、かつレーザー光回折法で測定した累積頻度 99% の粒径 30 μm 以下を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のアンダーフィル材。

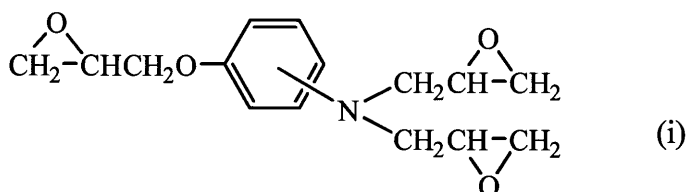
【請求項 5】

ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆してなるシリコン微粒子が、平均粒径 0.1 ~ 10 μm を有し、かつレーザー光回折法で測定した累積頻度 99% の粒径 30 μm 以下を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のアンダーフィル材。

【請求項 6】

(A - 1) 成分が、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、及び下記構造式 (i) 又は (ii) で示されるエポキシ化合物から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のアンダーフィル材。

【化 1 3】

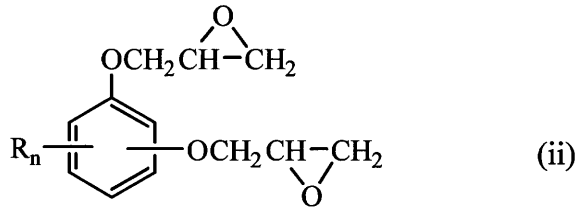


10

20

30

40



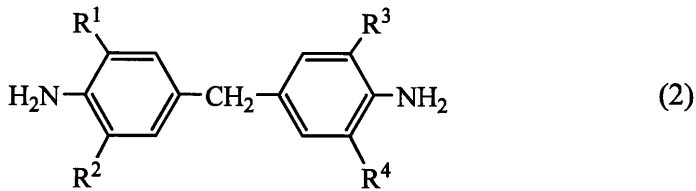
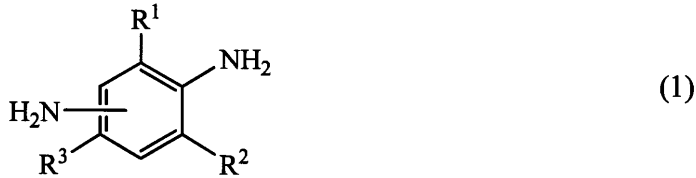
(式中、Rは水素原子又は炭素数1～20の一価炭化水素基であり、nは1～4の整数である)

【請求項7】

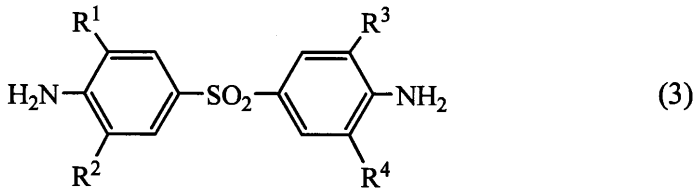
10

(B)アミン系硬化剤が下記式(1)～(4)で示される化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項1～6のいずれか1項に記載のアンダーフィル材。

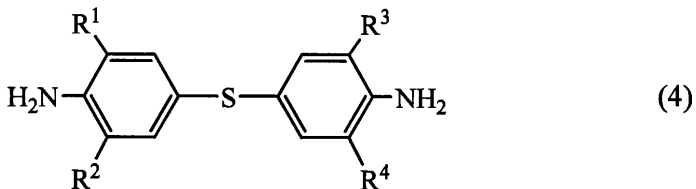
【化14】



20



30



(式中、R¹～R⁴は、互いに独立に、炭素数1～6の置換又は非置換の一価炭化水素基、CH₃S-またはC₂H₅S-である)

40

【請求項8】

(E)シリコーン変性エポキシ樹脂をさらに含む請求項1～7に記載のアンダーフィル材。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載のアンダーフィル材の硬化物を備えた半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はアンダーフィル材及び半導体装置に関する。詳細には、狭ピッチや狭ギャップへの浸入性がよく、かつシリコンチップやパッシベーション膜材料に対し高い接着性を有

50

する硬化物を与えるアンダーフィル材、及び該アンダーフィル材の硬化物を備える半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電気機器の小型化、軽量化、高機能化に伴い、半導体の実装方法もピン挿入タイプから表面実装が主流になっている。そのうちフリップチップは有機基板の配線パターン面に複数個の bumps を介して半導体チップを搭載する方式であり、上記有機基板と半導体チップとの隙間及びハンダ bumps 間の隙間にアンダーフィル材が充填される。特に、次世代のフリップチップは bumps ピッチ間が狭く、 bumps ピッチ 50 ミクロン以下かつ大型ダイサイズの半導体装置が検討されている。更に次世代のフリップチップでは、多層配線を形成した回路基板（インターポザー）上に、半導体チップがフリップチップ接続によりフェイスダウン実装された報告がなされている（特許文献 1～3）。

10

【0003】

近年では、更に接続技術の向上により、TSV（Through Silicon Vias）構造をもつ半導体素子が用いられるようになってきている。また、鉛フリー bumps の部材が銅 bumps に切り替わっている。このような半導体装置に従来から知られているアンダーフィル材組成物を用いると、アンダーフィル材の注入に時間がかかり、またアンダーフィル材が中央付近まで行き渡らず、気泡等のボイドが発生してしまうことがある。

【0004】

また、ハンダリフロー時にアンダーフィル材の界面で剥離が生じたり、基板実装時にパッケージにクラックが入らないことが必要であるが、従来のアンダーフィル材組成物はシリコンチップやパッシベーション膜材料に対する接着力が乏しく、吸水率も高いため、ハンダリフローや温度サイクル中に半導体素子や基材とアンダーフィル材との界面で剥離が発生し半導体素子部分を破壊する不良が大きな問題となっている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2007 - 42904 号公報

【特許文献 2】特許第 4278279 号公報

【特許文献 3】特開 2008 - 113045 号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、低粘度であり狭ピッチや狭ギャップへの浸入性がよいアンダーフィル材であって、低吸湿であり、かつシリコンチップやパッシベーション膜材料に対する高い接着性を有する硬化物を提供するアンダーフィル材及び該アンダーフィル材の硬化物で封止された半導体装置を提供する事を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、ビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物をアンダーフィル材に配合することによってアンダーフィル材を低粘度化することができ、かつ該アンダーフィル材から得られる硬化物は、シリコンチップやパッシベーション膜材料に対する優れた接着性を有し、かつ温度サイクル性、低吸湿性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0008】

即ち、本発明は

(A) (A - 1) 1 分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有する液状エポキシ樹脂及び / 又はエポキシ化合物 50 ~ 99 質量部、及び (A - 2) ビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物 1 ~ 50 質量部（但し、(A - 1) と (A - 2) の合計は 100 質量部である）

50

(B) アミン系硬化剤 (B) 成分中のアミノ基のモル量に対する (A) 成分中のエポキシ基のモル量が 0.7 ~ 1.2 となる量、

(C) 無機充填剤 (A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対し 50 ~ 300 質量部、及び

(D) ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆してなるシリコン微粒子 (A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対し 1 ~ 15 質量部

を含有するアンダーフィル材及び該アンダーフィル材の硬化物を備えた半導体装置を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明のアンダーフィル材は低粘度であり浸入性が良い。従って、狭ピッチや狭ギャップを有する半導体装置において、ボイドを発生することなく半導体素子を封止することができる。特に、狭い隙間を有する半導体装置において基板と半導体素子との隙間の一部に本発明のアンダーフィル材を滴下すると、毛細管現象によって基板と半導体素子との隙間に良好に浸入する。従って、パンプピッチが 50 ミクロン以下であるフリップチップ半導体装置において、半導体素子と基板の間をアンダーフィル材で良好に充填することができる。また、TSV 構造をもつ半導体素子を多層に積層した半導体装置において、本発明のアンダーフィル材を半導体素子と半導体素子の間に良好に浸入させることができる。

【0010】

さらに、本発明のアンダーフィル材から得られる硬化物はパッシベーション膜材料であるポリイミドや窒化ケイ素に対し高い接着性を有する。従って、機械的強度の強い半導体装置を作製することができる。また、該硬化物は低吸湿性及び温度サイクル性に優れるため、吸湿リフロ-中や温度サイクル中に半導体素子や基材とアンダーフィル材との界面に剥離が生じず、信頼性の高い半導体装置を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(A) エポキシ樹脂

本願発明の (A) 成分は (A-1) 1 分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有する液状エポキシ樹脂及び / またはエポキシ化合物と (A-2) ビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物からなる。以下、各成分について説明する。

【0012】

(A-1) 1 分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有する液状エポキシ樹脂及び / またはエポキシ化合物

液状エポキシ樹脂は、それ自体が室温 (25) で液状のものであれば、分子構造、分子量等は特に限定されず、公知の液状エポキシ樹脂を全て用いることができる。該液状エポキシ樹脂としては、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 F 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールプロパン型エポキシ樹脂等のトリフェノールアルカン型エポキシ樹脂；フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、シクロペンタジエン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0013】

上記液状エポキシ樹脂中に含まれる全塩素含有量は 1500 ppm 以下、特に 1000 ppm 以下であることが望ましい。また、100 で 50% エポキシ樹脂濃度における 20 時間での抽出水塩素が 10 ppm 以下であることが望ましい。全塩素含有量または抽出水塩素の量が前記上限値以下であることにより、半導体装置の耐湿性が良好となり信頼性が向上する。

【0014】

エポキシ化合物としては下記式 (i) または (ii) で示されるエポキシ化合物が挙げら

10

20

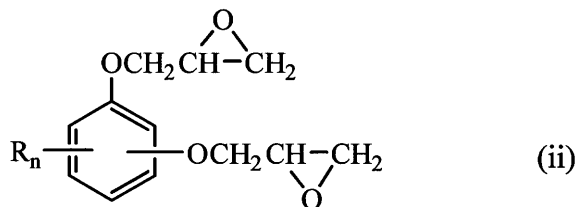
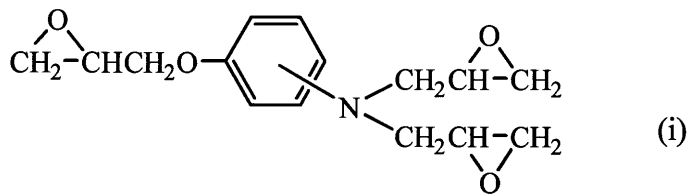
30

40

50

れる。

【化 1】



10

(上記式中、Rは水素原子又は炭素数1～20の一価炭化水素基であり、nは1～4の整数である。)

【0015】

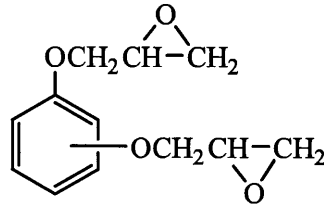
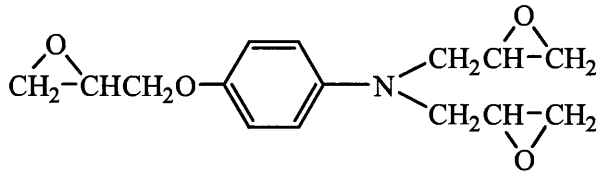
上記式(ii)においてRは水素原子又は炭素数1～20、好ましくは炭素数1～10、更に好ましくは炭素数1～3の一価炭化水素基であり、該一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基等が挙げられる。また、nは1～4の整数であり、好ましくは1又は2である。上記構造式で示されるエポキシ化合物は市販品を使用することができ、例えばエピコート630(ジャパンエポキシレジン社製)、RE600NM(日本化薬(株)製)が挙げられる。

20

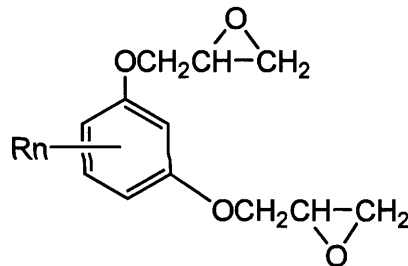
【0016】

中でも、下記式で示されるエポキシ化合物が好ましい。

【化 2】



10



20

(R 及び n は上述の通り)

【 0 0 1 7 】

液状エポキシ樹脂及びエポキシ化合物は1種単独でも2種以上組み合わせて使用してもよい。中でも、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、及び上記式(i)及び(ii)で示されるエポキシ化合物が好ましい。エポキシ化合物を液状エポキシ樹脂と併用する場合、エポキシ化合物の配合量は(A-1)成分中に25~100質量%、より好ましくは40~100質量%、更に好ましくは50~100質量%である。25質量%未満であると組成物の粘度が上昇したり、硬化物の耐熱性が低下する恐れがある。

30

【 0 0 1 8 】

(A-1)成分の25における粘度は1~100Pa・sであり、特に1~50Pa・sであることが好ましい。なお、上記粘度は回転粘度計による測定値である。粘度が1Pa・s未満の場合、低分子材料が主であるため、真空下において揮発し、発泡しやすくなる。一方、粘度が100Pa・sを超えると、組成物の粘度が高くなり、作業性が著しく悪くなる。(A-1)成分の含有量は、(A)成分中、50~99質量%、好ましくは70~95質量%である。50質量%未満であると樹脂の強靱性が悪くなり樹脂クラックなど発生する恐れがある。99質量%を越えると、粘度が高くなり、作業性が著しく悪くなる恐れがある。

40

【 0 0 1 9 】

(A-2) ビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物

本発明のアンダーフィル材はビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物を含有することを特徴とする。ビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物はアンダーフィル材を低粘度化する。ビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物を含有することによりアンダーフィル材の粘度を0.25~0.85倍に、特に0.3~0.6倍にすることができる。また、ビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物は、アンダーフィル材の硬化物にシリコンチップやパッシベーション膜材料に対する優れた接着性を付与する。さらに

50

ビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物は硬化物を低吸湿化し、かつ温度サイクル性を付与する事ができる。

【0020】

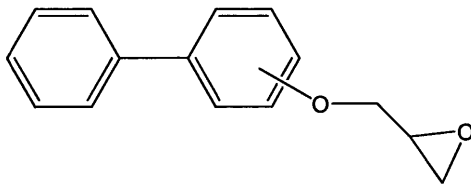
単官能エポキシ化合物はビフェニル構造と1つのエポキシ基を有する化合物である。ビフェニル構造は、本発明の効果を損なわないかぎり、置換基で置換されていてもよい。置換基は、脂肪族、脂環式または芳香族炭化水素基があり、中でも芳香族基は低吸湿性を付与する為好ましい。また、エポキシ基とビフェニル構造とは二価の有機結合基、たとえば、二価の脂肪族、脂環式または芳香族炭化水素基を介して結合しているか、又は、直接的に結合している。本発明の単官能エポキシ化合物は25における粘度が100 mPa・s ~ 10 Pa・s、特に500 mPa・s ~ 5 Pa・sであるものが好ましい。

10

【0021】

ビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物としては下記式で表わされるものが挙げられる。

【化3】

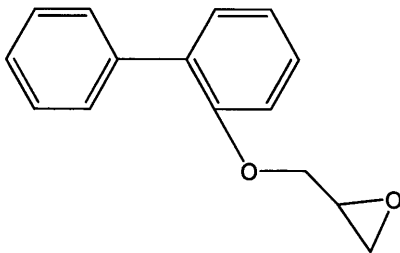


20

【0022】

中でも、下記式の構造のエポキシ化合物が好ましい。

【化4】



30

【0023】

(A-2)成分の含有量は、(A)成分中、1~50質量%、好ましくは5~30質量%である。1質量%未満であると組成物の粘度が上昇したり、減圧下で破泡性が低下したりする恐れがある。50質量%を越えると、硬化物の耐熱性が低下する恐れがある。上記構造式で示されるエポキシ樹脂は、市販品を使用することができ、例えば、阪本薬品工業(株)製SY-OPG等が挙げられる。

【0024】

40

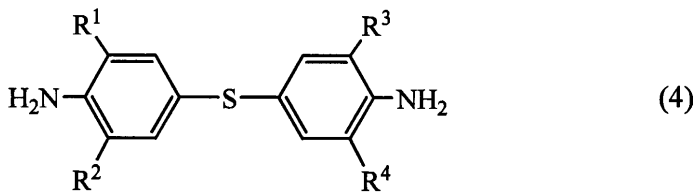
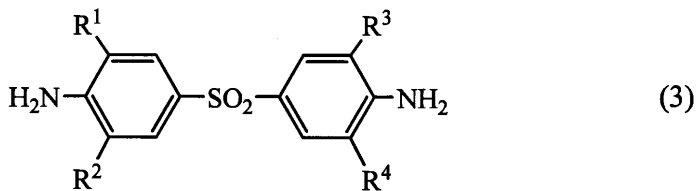
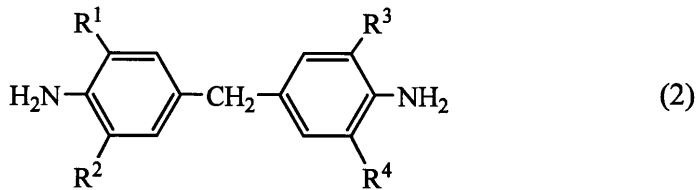
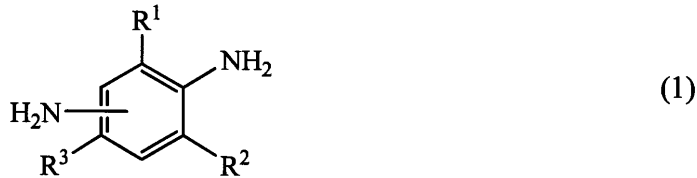
(B)アミン系硬化剤

エポキシ樹脂及びエポキシ化合物の硬化剤にはアンダーフィル材の低吸湿性を向上するためにアミン系硬化剤を用いる。アミン系硬化剤は特に制限されず公知の物を使用することができるが、特に、芳香族アミン系硬化剤であることが好ましい。硬化剤は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0025】

中でも、下記式(1)~(4)で表される芳香族アミン化合物であることが好ましい。

【化5】



10

20

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに独立に炭素数 1 ~ 6、好ましくは炭素数 1 ~ 3 の置換又は非置換の一価炭化水素基、または CH_3S- 及び C_2H_5S- である)

【0026】

一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基等や、これらの炭化水素基の水素原子の一部又は全部を塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子で置換したフロロメチル基、プロモエチル基、トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換一価炭化水素基を挙げることができる。

30

【0027】

アミン系硬化剤が常温で固体である場合、そのまま配合すると樹脂粘度が上昇し、作業性が著しく悪くなるため、あらかじめエポキシ樹脂、若しくは他の常温で液状のアミン系硬化剤と混合することが好ましい。エポキシ樹脂と熔融混合する場合には、70 ~ 150、好ましくは70 ~ 120 の温度範囲で1時間 ~ 2時間熔融混合することが望ましい。混合温度が70 未満であるとアミン系硬化剤が十分に相溶しない恐れがあり、150 を超えるとエポキシ樹脂と反応して粘度が上昇する恐れがある。また、混合時間が1時間未満であるとアミン系硬化剤が十分に相溶せず、粘度上昇を招く恐れがあり、2時間を超えるとエポキシ樹脂と反応し、粘度上昇する恐れがある。

40

【0028】

アミン系硬化剤の配合量は (B) 成分中のアミノ基のモル量に対する (A) 成分中のエポキシ基のモル量が 0.7 ~ 1.2 となる量、好ましくは 0.8 ~ 1.1 となる量である。(B) 成分の配合モル比が 0.7 未満であると硬化性が低下し、1.2 を超えると保存性が低下する。尚、本発明のアンダーフィル材が後述する (E) シリコン変性エポキシ樹脂を含む場合には、(A) 成分及び (E) 成分中のエポキシ基の合計モル量 / (B) 成

50

分中のアミノ基のモル量が0.7~1.2となる量、好ましくは0.8~1.1となる量である。

【0029】

(C) 無機充填剤

無機充填剤は、公知各種の無機充填剤を使用することができる。例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ボロンナイトライド、窒化アルミ、窒化ケイ素、マグネシア、マグネシウムシリケート、アルミニウム等が挙げられる。中でも真球状の熔融シリカが、組成物の粘度が低くなるので好ましい。

【0030】

無機充填剤は、平均粒径が0.1~5 μm、好ましくは0.5 μm~2 μm、かつレーザー光回折法で測定した累積頻度99%の粒径(d₉₉)が30 μm以下、好ましくは25 μm以下のものがよい。平均粒径が上記下限値未満では組成物の粘度が高くなり多量に充填できない。また、平均粒径が上記上限値を超えるとアンダーフィル材として使用した際にポイドが生じる。なお、平均粒径(累積重量平均値又はメジアン径d₅₀)及び累積頻度99%の粒径はレーザー光回折法による粒度分布測定装置等によって求めることができる。

10

【0031】

無機充填剤は、樹脂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等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等のシランカップリング剤が好ましい。表面処理に用いるカップリング剤の配合量は、無機充填剤の比表面積(1 m²/g)に対して1.0~3モル、特に1.0~1.5モルであることが好ましい。表面処理方法については、従来公知の方法を用いることができる。

20

【0032】

無機充填剤の配合量は(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して50~300質量部であり、好ましくは50~250質量部、さらに好ましくは50~180質量部である。50質量部未満では、硬化物の膨張係数が大きく、クラックの発生を誘発する。300質量部を超えると、組成物の粘度が高くなりすぎる。

30

【0033】

(D) ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂で被覆されたシリコーン微粒子

ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂で被覆されたシリコーン微粒子は硬化物の応力を低減する目的で配合する。硬化物の応力を低減する目的で液体のシリコーンオイルや液体のシリコーン系化合物を添加する方法を用いるとアンダーフィル材の表面張力が低下し、真空化において発砲するためポイドが発生する。これに対し、シリコーン微粒子は真空下において発泡しないためポイドの発生を防ぐことができ、かつ温度サイクル性に優れた硬化物を提供する事ができる。

40

【0034】

ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂で被覆されたシリコーン微粒子は、特開平7-196815号公報に記載の方法により製造することができ、例えば、シリコーン微粒子の水分散液にアルカリ性物質またはアルカリ性水溶液とオルガノトリアルコキシシランを添加し、加水分解及び縮合反応させることによって製造された、コアシェルタイプのものが好ましい。このようなシリコーン微粒子としては商品名KMP605、X-52-7030(信越化学工業(株)製)等として市販されている物を使用すればよい。

【0035】

上記シリコーン微粒子は、平均粒径が0.1~10 μm、好ましくは0.5~5 μmであり、レーザー光回折法で測定した累積頻度99%の粒径が30 μm以下、好ましくは2

50

5 μm以下のものがよい。平均粒径が上記下限値未満では組成物の粘度が高くなり、多量に充填できない場合がある。また平均粒径が上記上限値を超えると、アンダーフィル中にボイドが生じる恐れがある。

【0036】

シリコーン微粒子は、上述した(C)無機充填剤の含有量に対する比が0.01~0.05、好ましくは0.02~0.04となる量で含有する。該範囲内であれば、シリコーン微粒子が無機充填剤の間隙を埋めるため、無機充填剤の強度とシリコーン微粒子の低弾性が互いに妨げあうことなく両立して出現し得るものと考えられる。(C)無機充填剤の最大含有量が(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して300質量部であるので、シリコーンゴム粒子の配合量は(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して15質量部以下である。15質量部より多いと、組成物の粘度が高くなり、作業性に支障をきたす恐れがある。即ち、シリコーン微粒子の配合量は(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して1~15質量部であり、好ましくは2~10質量部である。1質量部未満では硬化物の弾性率が大きくクラックの発生を誘発する。15質量部を超えると組成物の粘度が高くなりすぎる。

10

【0037】

(E)シリコーン変性エポキシ樹脂

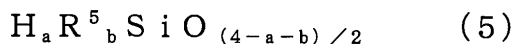
本発明のアンダーフィル材はシリコーン変性エポキシ樹脂をさらに含むことが好ましい。シリコーン変性エポキシ樹脂を含む事により、得られる硬化物の応力を緩和してクラックの発生を抑制し、半導体装置の耐熱衝撃性をより向上することができる。

20

【0038】

シリコーン変性エポキシ樹脂は、アルケニル基含有エポキシ樹脂と下記平均組成式(5)

【化6】



で表され、かつ1分子中のケイ素原子の数が20~400、好ましくは40~200であり、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)を好ましくは1~5個、より好ましくは2~4個、特に好ましくは2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとのヒドロシリル化反応により製造することができる。該ヒドロシリル化反応は公知の反応条件で行えばよく、例えば白金系触媒を用いて行うのがよい。

30

【0039】

上記式(5)中、aは0.005~0.1、好ましくは0.01~0.05の正数であり、bは1.8~2.2、好ましくは1.9~2.0の正数であり、かつ、a+bの和は1.81~2.3、好ましくは1.91~2.05の正数である。

【0040】

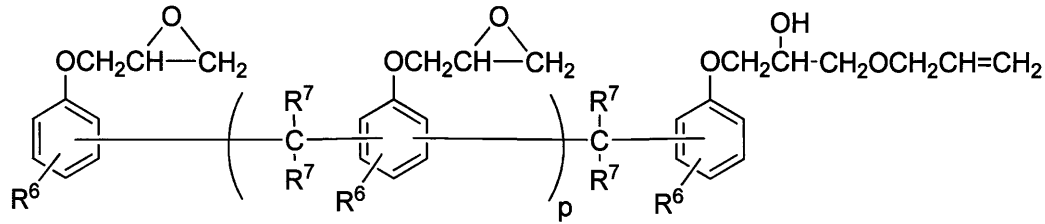
上記式(5)中、R⁵は脂肪族不飽和基以外の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、炭素原子数1~10、特に1~8のものが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、キシリル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラールキル基；及びこれらの炭化水素基の水素原子の一部又は全部が塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子で置換されたクロロメチル基、プロモエチル基、トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換一価炭化水素基等を挙げることができる。

40

【0041】

アルケニル基含有エポキシ樹脂としては、例えば、以下に示すものが挙げられる。

【化 7】



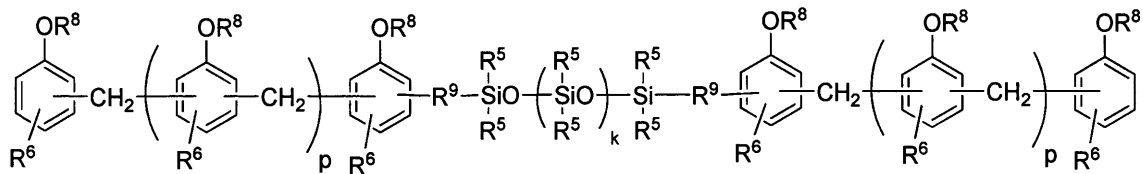
上記式中、 R^6 は水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 の、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、アルコキシ基又はアルコキシアルキル基であり、 R^7 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、 p は 0 以上、好ましくは 1 ~ 50 の整数、更に好ましくは 1 ~ 10 の整数である。 10

【0042】

シリコーン変性エポキシ樹脂としては、特に下記式で表される樹脂が好適である。

【0043】

【化 8】



20

【0044】

上記各式中、 R^5 、 R^6 、 p は上述の通りであり、 R^8 はグリシジル基であり、 R^9 は末端に式中の Si 原子に結合する酸素原子、あるいは水酸基を含有していてもよい非置換又は置換の炭素数 2 ~ 20、好ましくは 3 ~ 10 の二価炭化水素基であり、 k は 0 以上、好ましくは 18 ~ 398、更に好ましくは 38 ~ 198 の整数である。 30

【0045】

上記式中の R^6 としては、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基等のアルケニル基；フェニル基等のアリール基；メトキシ基、エトキシエチル基等のアルコキシ基及びアルコキシアルキル基が例示される。 40

【0046】

R^9 は Si 原子に結合する酸素原子、あるいは水酸基を含有してもよい非置換又は置換の炭素数 2 ~ 20、好ましくは 3 ~ 10 の二価炭化水素基であり、例えば、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-O-CH_2CH_2CH_2-$ （なお、前記構造の端部の酸素原子が、Si 原子に結合する）が例示される。シリコーン変性エポキシ樹脂は 1 種単独でも 2 種以上組み合わせて使用してもよい。シリコーン変性エポキシ樹脂の配合量は (A) 成分 100 質量部に対して 1 ~ 10 質量部、好ましくは 2 ~ 5 質量部である。 40

【0047】

(F) その他添加材

本発明のアンダーフィル材には、硬化物の応力をより低減する目的でメタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン樹脂等の可撓性樹脂を本発明の目的を阻害しない範囲で配合することができる。また必要に応じ、硬化促進剤、シランカップリング剤、カーボンブラック等の顔料、染料、酸化防止剤等を本発明の目的を阻害しない範囲で配合することができる。

【0048】

50

アンダーフィル材の調製法

本発明の組成物は、上記(A)～(E)成分、及び、所望により(F)その他の添加材を同時又は別々に、必要により加熱処理を加えながら攪拌、溶解、混合、分散させることで調製される。これらの操作に用いる装置は特に限定されないが、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ることで組成物を調製してもよい。

【0049】

本発明のアンダーフィル材は低粘度、即ち、25において1～40 Pa・s、特に1～30 Pa・sの粘度を有する。これにより、狭い隙間を有する半導体装置において基板と半導体素子との隙間の一部に本発明のアンダーフィル材を滴下すると、毛細管現象によって基板と半導体素子との隙間に良好に浸入することができる。そのため、例えば bumps ピッチが50ミクロン以下である狭ピッチを有するflip chip半導体装置において、半導体素子と基板の間をアンダーフィル材で良好に充填することができる。また、TSV構造をもつ半導体素子を多層に積層した半導体装置において、本発明のアンダーフィル材を半導体素子と半導体素子の間に良好に充填させることができる。また、本発明のアンダーフィル材は広いギャップを有する半導体装置のアンダーフィル材としても使用できる。その場合は、アンダーフィル材の25における粘度が1～500 Pa・s、特に1～150 Pa・sであるのが好ましく、このような粘度は無機充填剤及びシリコン微粒子の量を調製する事により得ることができる。なお、上記粘度は回転粘度計による測定値である。

10

20

【0050】

本発明のアンダーフィル材の硬化条件は、最初に100～120で0.5時間以上、次いで150～175で2時間以上、オープンキュアを行うことが好ましい。100～120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可能性がある。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。

【0051】

本発明のアンダーフィル材から得られる硬化物はパッシベーション膜材料であるポリイミドや窒化ケイ素に対し高い接着性を有する。従って、機械的強度の強い半導体装置を製造することができる。また、低吸湿性及び温度サイクル性に優れるため、吸湿リフロー中や温度サイクル中に半導体素子や基材とアンダーフィル材との界面に剥離が生じず、信頼性の高い半導体装置を提供することができる。さらに、本発明のアンダーフィル材は、真空下に置かれても発泡しないため、真空半導体製造装置による半導体装置の封止材としても好適に用いられる。

30

【実施例】

【0052】

以下に実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0053】

[実施例1～4、比較例1～5]

40

アンダーフィル材の調製

以下に示す各成分を表1記載の配合量で、3本ロールで均一に混練りすることによりアンダーフィル材を得た。

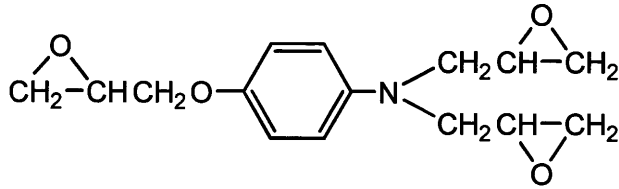
【0054】

(A-1) エポキシ樹脂

・ビスフェノールF型エポキシ樹脂(商品名:YDF8170、東都化成(株)製)、エポキシ当量160、粘度(25):12 Pa・s

・下記式で示される3官能型エポキシ化合物(商品名: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100、粘度(25):8 Pa・s

【化 9】



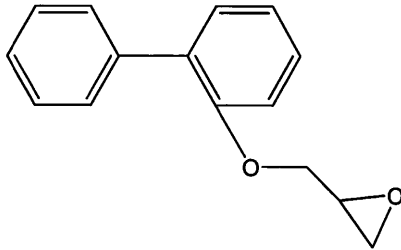
【 0 0 5 5 】

(A - 2) ビフェニル構造を有する単官能エポキシ化合物

下記式で示されるエポキシ化合物

10

【化 1 0】



(商品名 : S Y - O P G、阪本薬品工業 (株) 製)、エポキシ当量 230、粘度 (25) : 2 Pa · s

20

【 0 0 5 6 】

比較用単官能エポキシ化合物

・フェニルグリシジルエーテル (商品名 : P E G - H、日本化薬 (株) 製)、エポキシ当量 170、粘度 (25) : 1 Pa · s

・t - ブチルフェニルグリシジルエーテル (商品名 : E X - 146、ナガセケムテックス (株) 製)、エポキシ当量 226、粘度 (25) : 2 Pa · s

【 0 0 5 7 】

(B) 硬化剤

3, 3' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン (商品名 : カヤハード A A、日本化薬 (株) 製)、アミン当量 63.5

30

【 0 0 5 8 】

(C) 無機充填剤

シリカ A : レーザー光回折法で測定した累積頻度 99% の粒径 (d₉₉) 24 μm、平均粒径 1.5 μm を有する球状シリカ ((株) アドマテックス製) をシランカップリング剤 (商品名 : K B M 403、信越化学工業 (株) 製) で表面処理したもの。

【 0 0 5 9 】

(D) ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆してなるシリコーン微粒子

K M P 605 - 24C (平均粒径 2 μm、レーザー光回折法で測定した累積頻度 99% の粒径 (d₉₉) 24 μm、信越化学工業 (株) 製)

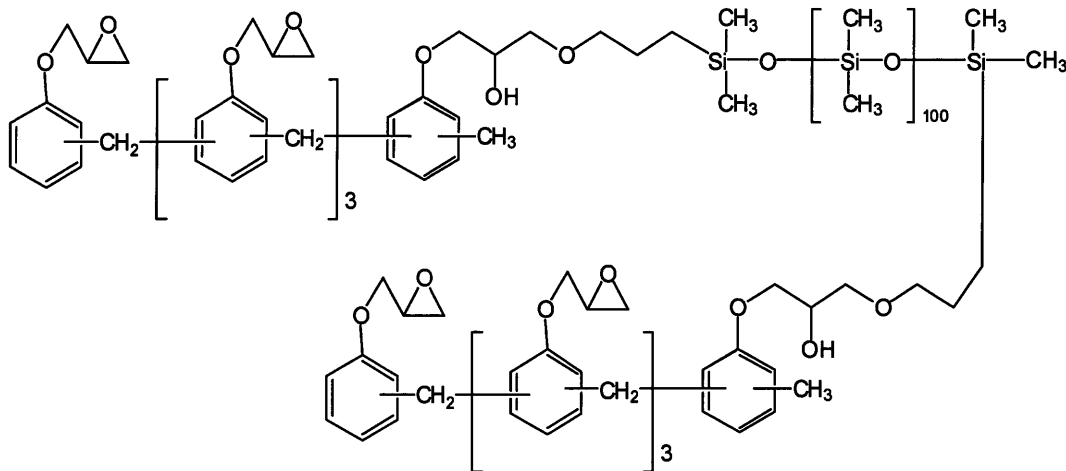
40

【 0 0 6 0 】

(E) シリコーン変性エポキシ樹脂

下記式で示されるエポキシ樹脂 (エポキシ当量 220、信越化学工業 (株) 製)

【化 1 1】



10

【0061】

(F) その他の添加材

・シランカップリング剤：

- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：K B M 4 0 3、信越化学工業（株）製）

20

- メルカプトプロピルトリメトキシシラン（商品名：K B M 8 0 3、信越化学工業（株）製）

- ・硬化促進剤：1, 8 - ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン - 7（サンアプロ化成（株））

【0062】

得られた各組成物を以下の方法で評価した。

(1) 粘度

各アンダーフィル材について、J I S Z 8 8 0 3 に準じ、測定温度 2 5 、E 型粘度計を用いて、試料をセットして 2 分後の粘度を測定した。

【0063】

30

(2) 接着力試験

上面の直径 2 mm、下面の直径 5 mm、高さ 3 mm の円錐台形状のポリテトラフルオロエチレン製の型に各アンダーフィル材を注入した試験体を 1 5 個用意した。前記試験体の樹脂組成物の上にポリイミド (P I) 膜コートしたシリコンチップ、Cu 板、及び窒化ケイ素膜コートしたシリコンチップを夫々載せたものを 5 個ずつ用意し、1 5 0 で 3 時間硬化させた。硬化後、ポリテトラフルオロエチレン製の型を外して得られた各試験片を一定の速度 (1 mm / 秒) で押すことによって、剪断接着力を測定し初期値とした。更に、各試験片をプレッシャークッカーテスター (1 2 1 / 2 . 1 a t m) 中で 3 3 6 時間保持した後、同様に接着力を測定し、各 5 個の試験片の平均値を P C T 3 3 6 h r 後の接着力として表 1 に記載した。表 1 において「0」は試験片を一定の速度 (1 mm / 秒) で押したら剥離してしまったことを示す。

40

【0064】

(3) ガラス転移温度 (T g)、T g 以下の膨張係数 (C T E - 1)、T g 以上の膨張係数 (C T E - 2)

アンダーフィル材を 1 5 0 、3 時間加熱して硬化し、該硬化物を、常温まで冷却して、5 mm x 5 mm x 1 5 mm の試験片を切り出して、T M A (熱機械分析装置) により 5 / 分の速度で昇温した際の値を測定した。上記ガラス転移温度の測定において、2 0 ~ 5 0 の温度範囲で C T E - 1 を、2 0 0 ~ 2 3 0 の温度範囲で C T E - 2 を求めた。

【0065】

(4) ボイド試験

50

30 mm × 30 mmのFR-4基板に、ポリイミド（PI）膜コートした10 mm × 10 mmのシリコンチップがギャップサイズ約50 μmとなるように設置されたフリップチップ型半導体装置を真空下にさらし、そのギャップの一部に各アンダーフィル材をディスペンサーにより滴下し、110 °Cで毛細管現象により各アンダーフィル材をギャップに浸入させた後150 °Cで3時間硬化させ、ポイドの有無をC-SAM（SONIX社製）で確認した。

【0066】

(5) 吸水率

直径50 mm、厚さ3 mmの型に各アンダーフィル材を注入した試験体を用意し、150 °Cで3時間硬化させた試験片をプレッシャーコッカーテスト（121 °C / 2.1 atm）中で336時間保持した後の吸水量を測定した。吸水率の計算は下記の式により行った。

吸水率（%）= $(W2 - W1) / W1 \times 100$
 （W1は硬化直後の試験片質量（g）、W2は336時間保持後の試験片質量（g））

【0067】

半導体装置の作成

厚さ32 × 32 × 0.4 mmのBT樹脂基板上に、10 × 10 × 0.6 mmのシリコンチップを60 μm厚のスペーサで固定し、チップとBT樹脂基板の間隙の一部にディスペンサーにより各アンダーフィル材を0.05 g滴下し毛細管現象によりアンダーフィル材を浸入させた後、120 °C / 0.5時間 + 165 °C / 3時間の条件で硬化させ、FCBGA半導体パッケージ（試験用半導体装置）を各10個作った。

【0068】

(6) 熱衝撃試験

上記方法で得られた各試験用半導体装置10個を、30 °C / 65%RHの条件下に192時間置いて、最高温度265 °Cに設定したIRリフロー炉を5回通した後、-65 °Cで30分、150 °Cで30分を1サイクルとし、250、500、750、1000、及び1250サイクル後のクラックの有無を調べ、クラックが観察されたチップの割合（%）を求めた。

【0069】

単官能エポキシ化合物を含有しないアンダーフィル材は（比較例１）、粘度が高く、50 μmのギャップを該アンダーフィル材で封止すると、アンダーフィル材の浸入性が悪い
ためボイドが発生した。ビフェニル構造を有さない単官能エポキシ化合物を含有するアン
ダーフィル材（比較例２～７）は、浸入性は良くボイドの発生はないが、Cu、ポリイミ
ド、窒化ケイ素に対する接着力が劣り、プレッシャークッカーテスト中で336時間保
持すると硬化物の接着力が著しく低下する。また、該アンダーフィル材は温度サイクル性
に劣り、耐熱衝撃性試験でクラックが発生した。これに対し、本願発明のアンダーフィル
材（実施例１～４）は低粘度であり、狭いギャップにも完全に浸入させることができる。
そのためボイドの発生なく硬化することができる。また、Cu板、ポリイミド、窒化ケイ
素に対する接着力が高く、プレッシャークッカーテスト中で336時間保持した後であ
っても良好な接着性を有する。さらに、温度サイクル性に優れるため耐熱衝撃試験におい
てクラックを発生することはなく、また、比較例のアンダーフィル材に対して優れた耐吸
湿性を有している。

10

【産業上の利用可能性】

【0071】

本発明のアンダーフィル材は、特に狭ピッチまたは狭ギャップを有するフリップチップ
半導体装置や、TSV構造をもつ半導体素子を多層に積層した半導体装置のアンダーフィ
ル材として好適に使用でき、かつ信頼性の高い半導体装置を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4M109 AA01 BA03 CA04 EA02 EB12 EB19 EC01 EC03 EC09 EE02