

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5114935号
(P5114935)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8G 59/14 (2006.01)	CO8G 59/14	
CO8G 59/50 (2006.01)	CO8G 59/50	
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00	A
HO1L 23/29 (2006.01)	HO1L 23/30	R
HO1L 23/31 (2006.01)	HO1L 21/60	311S
請求項の数 12 (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-332101 (P2006-332101)	(73) 特許権者	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成18年12月8日(2006.12.8)	(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和
(65) 公開番号	特開2007-182561 (P2007-182561A)	(74) 代理人	100100712 弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
(43) 公開日	平成19年7月19日(2007.7.19)	(74) 代理人	100100929 弁理士 川又 澄雄
審査請求日	平成21年6月8日(2009.6.8)	(74) 代理人	100095500 弁理士 伊藤 正和
(31) 優先権主張番号	特願2005-354720 (P2005-354720)	(74) 代理人	100101247 弁理士 高橋 俊一
(32) 優先日	平成17年12月8日(2005.12.8)	(74) 代理人	100098327 弁理士 高松 俊雄
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 電子部品用液状樹脂組成物、及びこれを用いた電子部品装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電子部品の封止に用いられる電子部品用液状樹脂組成物であって、(A)液状エポキシ樹脂、(B)液状芳香族アミンを含む硬化剤、(C)非イオン性界面活性剤、(D)無機充填剤を含有し、前記(C)非イオン性界面活性剤は、エポキシ基と反応する官能基を有するオルガノシロキサンと常温で液体のエポキシ樹脂との反応で得られる、常温で液体のシリコン変性エポキシ樹脂であり、前記オルガノシロキサンの重量平均分子量500以上5000以下である電子部品用液状樹脂組成物。

【請求項2】

配線基板上に電子部品を直接パンプ接続する電子部品装置に用いられる請求項1記載の電子部品用液状樹脂組成物。

【請求項3】

パンプが鉛を含まない金属である請求項2記載の電子部品用液状樹脂組成物。

【請求項4】

電子部品の長辺の長さが5mm以上であり、かつ電子部品装置を構成する配線基板と前記電子部品のパンプ接続面の距離が80μm以下である請求項2または3記載の電子部品用液状樹脂組成物。

【請求項5】

電子部品の長辺の長さが5mm以上であり、かつ前記電子部品が誘電率3.0以下の誘電体層を有する半導体素子である請求項2~4いずれかに記載の電子部品用液状樹脂組成

物。

【請求項 6】

さらに硬化促進剤を含有し、前記硬化促進剤がイミダゾール誘導体である請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の電子部品用液状樹脂組成物。

【請求項 7】

前記硬化促進剤が、フェニル基及び水酸基を置換基として有するイミダゾール誘導体である請求項 6 記載の電子部品用液状樹脂組成物。

【請求項 8】

前記イミダゾール誘導体が、マイクロカプセル化されたイミダゾール誘導体である請求項 6 または 7 記載の電子部品用液状樹脂組成物。

10

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電子部品用液状樹脂組成物により封止された電子部品を備えた電子部品装置。

【請求項 10】

バンパが鉛を含まない金属である請求項 9 記載の電子部品装置。

【請求項 11】

電子部品の長辺の長さが 5 mm 以上であり、かつ電子部品装置を構成する配線基板と前記電子部品のバンパ接続面の距離が 80 μ m 以下である請求項 9 または 10 記載の電子部品装置。

【請求項 12】

20

電子部品の長辺の長さが 5 mm 以上であり、かつ前記電子部品が誘電率 3.0 以下の誘電体層を有する半導体素子である請求項 2 ~ 11 いずれかに記載の電子部品装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、厳しい信頼性を要求される電子部品装置の封止用に特に好適な電子部品用液状樹脂組成物、及びこの組成物で封止された素子を備えた電子部品装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、トランジスタ、IC 等の電子部品装置の素子封止の分野では生産性、コスト等の面から樹脂封止が主流となり、エポキシ樹脂組成物が広く用いられている。この理由としては、エポキシ樹脂が作業性、成形性、電気特性、耐湿性、耐熱性、機械特性、インサート品との接着性等の諸特性にバランスがとれているためである。COB (Chip on Board)、COG (Chip on Glass)、TCP (Tape Carrier Package) 等のベアチップ実装した半導体装置においては電子部品用液状樹脂組成物が封止材として広く使用されている。また、半導体素子をセラミック、ガラス/エポキシ樹脂、ガラス/イミド樹脂またはポリイミドフィルム等を基板とする配線基板上に直接バンパ接続してなる半導体装置(フリップチップ)では、バンパ接続した半導体素子と配線基板の間隙(ギャップ)を充填するアンダーフィル材として電子部品用液状樹脂組成物が使用されている。これらの電子部品用液状樹脂組成物は電子部品を温湿度

30

40

【0003】

また、耐湿接着力、低応力性に優れた封止用エポキシ樹脂組成物、及びこれにより封止された素子を備えた信頼性(耐湿性、耐熱衝撃性)の高い電子部品装置を提供するため、(A)液状エポキシ樹脂、(B)液状芳香族アミンを含む硬化剤、(C)ゴム粒子、(D)無機充填剤を含有してなる封止用エポキシ樹脂組成物、及びこの封止用エポキシ樹脂組成物により封止された素子を備えた電子部品装置が開示されている(例えば特許文献 1 参照。)

【特許文献 1】特開 2001 - 270976 号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら半導体の進歩は著しく、 bumps 接続を行うフリップチップ方式では bumps 数の増加に伴い bumps ピッチ、 bumps 高さが小さくなり、結果として狭ギャップ化が進んでいる。高集積化に伴いチップサイズも大きくなり、アンダーフィル材には狭ギャップで大面積を流動する特性が求められてきた。また、狭ギャップ化とともに bumps 数が増加し、 bumps ピッチも狭くなるため、アンダーフィル材の流動経路も複雑になり、ボイドが発生し易くなる。さらには、アンダーフィル材は配線基板と半導体素子の間隙を充填した後、半導体素子周辺部に一定量シミ出し、フィレットを形成するが、フィレットの形状が不均一であると温度サイクル時などにフィレットがクラックしたり、基板或いは半導体素子と剥離を生じたりすることがある。このようなボイドの発生や不均一なフィレットの形成はフリップチップ半導体装置の信頼性に大きな影響を与える。

10

【0005】

以上のようにアンダーフィル材を例にとると、半導体の進歩とともに電子部品用液状樹脂組成物にはいろいろな課題の解決が要求されている。本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、狭ギャップでの流動性が良好であり、ボイド発生がなく、フィレット形成性に優れた電子部品用液状樹脂組成物、及びこれにより封止された信頼性（耐湿性、耐熱衝撃性）の高い電子部品装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、硬化剤としては液状芳香族アミンを含む硬化剤と界面活性剤を用いることで上記の目的を達成し本発明を完成するに至った。

20

【0007】

本発明は、以下に関する。

【0008】

1. 電子部品の封止に用いられる電子部品用液状樹脂組成物であって、(A) 液状エポキシ樹脂、(B) 液状芳香族アミンを含む硬化剤、(C) 非イオン性界面活性剤、(D) 無機充填剤を含有する電子部品用液状樹脂組成物。

【0009】

2. (C) 成分の非イオン性界面活性剤が、エポキシ基と反応する官能基を有し、かつ重量平均分子量 500 以上 5000 以下のオルガノシロキサンとエポキシ樹脂との反応で得られるシリコン変性エポキシ樹脂である前記 1. 記載の電子部品用液状樹脂組成物。

30

【0010】

3. 配線基板上に電子部品を直接 bumps 接続する電子部品装置に用いられる前記 1. 又は 2. 記載の電子部品用液状樹脂組成物。

【0011】

4. bumps が鉛を含まない金属である前記 3. 記載の電子部品用液状樹脂組成物。

【0012】

5. 電子部品の長辺の長さが 5 mm 以上であり、かつ電子部品装置を構成する配線基板と前記電子部品の bumps 接続面の距離が 80 μ m 以下である前記 3. または 4. 記載の電子部品用液状樹脂組成物。

40

【0013】

6. 電子部品の長辺の長さが 5 mm 以上であり、かつ前記電子部品が誘電率 3.0 以下の誘電体を有する半導体素子である前記 3. ~ 5. いずれかに記載の電子部品用液状樹脂組成物。

【0014】

7. 前記 1. ~ 6. のいずれかに記載の電子部品用液状樹脂組成物により封止された電子部品を備えた電子部品装置。

【0015】

50

8. パンプが鉛を含まない金属である前記7.記載の電子部品装置。

【0016】

9. 電子部品の長辺の長さが5mm以上であり、かつ電子部品装置を構成する配線基板と前記電子部品のパンプ接続面の距離が80μm以下である前記7.または8.記載の電子部品装置。

【0017】

10. 電子部品の長辺の長さが5mm以上であり、かつ前記電子部品が誘電率3.0以下の誘電体層を有する半導体素子である前記7.~9.いずれかに記載の電子部品装置。

【発明の効果】

【0018】

本発明の電子部品用液状樹脂組成物は、表面張力を小さくすることで成形時のポイドを抑制し、吸湿後においても各種基材との接着力が高いため、この電子部品用液状樹脂組成物を用いて素子を封止すれば信頼性に優れた電子部品装置を得ることができるので、その工業的価値は大である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明で用いる(A)成分の液状エポキシ樹脂としては、一分子中に1個以上のエポキシ基を有するもので常温で液状であれば制限はなく、電子部品用液状樹脂組成物で一般に使用されている液状エポキシ樹脂を用いることができる。本発明で使用できる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、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、水添ビスフェノールA等のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を代表とするフェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエポキシ化したもの、フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、p-アミノフェノール、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のアミン化合物とエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジリアミン型エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸により酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、流動性の観点からは液状ビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましく、耐熱性、接着性及び流動性の観点から液状グリシジリアミン型エポキシ樹脂が好ましい。

【0020】

上記した2種のエポキシ樹脂はいずれか1種を単独で用いても2種以上を組合わせて用いてもよいが、その配合量は、その性能を発揮するために液状エポキシ樹脂全量に対して合わせて20質量%以上とすることが好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上とすることがさらに好ましい。

【0021】

また、本発明の電子部品用液状樹脂組成物には、本発明の効果が達成される範囲内であれば固形エポキシ樹脂を併用することもできるが、成形時の流動性の観点から併用する固形エポキシ樹脂はエポキシ樹脂全量に対して20質量%以下とすることが好ましい。さらに、これらのエポキシ樹脂の純度、特に加水分解性塩素量はICなど素子上のアルミ配線腐食に係わるため少ない方が好ましく、耐湿性の優れた電子部品用液状樹脂組成物を得るためには500ppm以下であることが好ましい。ここで、加水分解性塩素量とは試料のエポキシ樹脂1gをジオキサン30mlに溶解し、1N-KOHメタノール溶液5mlを添加して30分間リフラックス後、電位差滴定により求めた値を尺度としたものである。

【0022】

本発明に用いられる液状芳香族アミンを含む硬化剤(B)は、常温で液状の芳香環を有するアミンを含むものであれば特に制限はなく、これらを例示すればジエチルトルエンジアミン、1-メチル-3,5-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3,5-ジエチル-2,6-ジアミノベンゼン、1,3,5-トリエチル-2,6-ジアミノベンゼン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,5,3',

10

20

30

40

50

5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。これらの液状芳香族アミン化合物は、例えば、市販品として、j E R キュア - W、j E R キュア - Z (ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名)、カヤハード A - A、カヤハード A - B、カヤハード A - S (日本化薬株式会社製商品名)、トートアミン H M - 2 0 5 (東都化成株式会社製商品名)、アデカハードナー E H - 1 0 1 (旭電化工業株式会社製商品名)、エポミック Q - 6 4 0、エポミック Q - 6 4 3 (三井化学株式会社製商品名)、D E T D A 8 0 (L o n z a 社製商品名) 等が入手可能で、これらは単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 2 3 】

硬化剤に含まれる液状芳香族アミンとしては、保存安定性の観点からは、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン及びジエチルトルエンジアミンが好ましく、硬化剤はこれらのいずれか又はこれらの混合物を主成分とすることが好ましい。ジエチルトルエンジアミンとしては、3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミン及び3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミンが挙げられ、これらを単独で用いても混合物を用いてもよいが、3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミンを60質量%以上含むものが好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

また、本発明の電子部品用液状樹脂組成物には、本発明の効果が達成される範囲内であれば液状芳香族アミンを含む硬化剤以外に、フェノール性硬化剤、酸無水物等の電子部品用液状樹脂組成物で一般に使用されている硬化剤を併用することができ、固形アミン、イミダゾール化合物等の固形硬化剤も併用することもできる。なかでも、耐熱性の観点からは、固形アミンが好ましく、流動性の観点からは、アリル化フェノールノボラック樹脂が好ましい。

20

【 0 0 2 5 】

他の硬化剤を併用する場合、液状芳香族アミンを含む硬化剤(B)の配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して60質量%以上とすることが好ましい。(A)成分と固形エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂と(B)硬化剤全量との当量比は特に制限はないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために、エポキシ樹脂に対して硬化剤を0.7当量以上1.6当量以下の範囲に設定することが好ましく、0.8当量以上1.4当量以下がより好ましく、0.9当量以上1.2当量以下がさらに好ましい。

30

【 0 0 2 6 】

本発明に用いられる(C)成分の界面活性剤は、非イオン性の界面活性剤であれば特に制限はなく、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル系、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系、ソルビタン脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル系、グリセリン脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンアルキルアミン系、アルキルアルカノールアミド系、ポリエーテル変性シリコーン系、アラルキル変性シリコーン系、ポリエステル変性シリコーン系、ポリアクリル系などの界面活性剤が挙げられ、なかでもポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤およびアラルキル変性シリコーン系界面活性剤が電子部品用液状樹脂組成物の表面張力低減に効果が有る。これらの非イオン性界面活性剤は、例えば、市販品としてB Y K - 3 0 7、B Y K - 3 3 3、B Y K - 3 7 7、B Y K - 3 2 3 (ピックケミー・ジャパン製商品名) 等が入手可能である。また、非イオン性以外の界面活性剤を併用しても良い。

40

【 0 0 2 7 】

さらに、非イオン性界面活性剤としてシリコーン変性エポキシ樹脂を添加することができる。シリコーン変性エポキシ樹脂はエポキシ基と反応する官能基を有するオルガノシロキサンとエポキシ樹脂との反応物として得ることができるが、常温で液状であることが好ましい。シリコーン変性エポキシ樹脂は液体の表面に局在化し、液体の表面張力を下げることができる。これにより濡れ性が高く、流動しやすくなるため、狭ギャップへの浸透性向上や巻き込みボイドの低減に効果がある。

50

【0028】

ここでエポキシ基と反応する官能基を有するオルガノシロキサンを例示すれば、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、フェノール性水酸基、メルカプト基等を1分子中に1個以上有するジメチルシロキサン、ジフェニルシロキサン、メチルフェニルシロキサン等が挙げられる。これらのオルガノシロキサンは、例えば、市販品としてBY16-799、BY16-871、BY16-004（東レ・ダウコーニング・シリコーン製商品名）やX-22-1821、KF-8010（信越化学製商品名）等が入手可能である。オルガノシロキサンの分子構造は直鎖状、分枝鎖状のいずれであっても良い。シリコーン変性エポキシ樹脂は、原料エポキシ樹脂100質量部に対してエポキシ基と反応可能な官能基を有するシリコーン成分を50～150質量部反応させたものが好ましい。

10

【0029】

オルガノシロキサンの重量平均分子量としては500以上5000以下の範囲が好ましく、100以上3000以下の範囲がより好ましい。この理由としては500未満では樹脂系との相溶性が良くなり過ぎて添加剤としての効果が発揮されず、5000mm²/sを超えると樹脂系との相溶性が悪くなり過ぎてシリコーン変性エポキシ樹脂が成形時に分離・染み出しを発生し、接着性や外観を損なうためである。本発明において、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）により標準ポリスチレンによる検量線を用いて測定する。具体的には、GPCとしてポンプ（株式会社日立製作所製L-6200型）、カラム（TSKgel-G5000HXLおよびTSKgel-G2000HXL、いずれも東ソー株式会社製商品名）、検出器（株式会社日立製作所製L-3300RI型）を用い、テトラヒドロフランを溶離液として温度30、流量1.0ml/minの条件で測定した結果を参照する。

20

【0030】

シリコーン変性エポキシ樹脂を得るためのエポキシ樹脂としては電子部品用液状樹脂組成物の樹脂系に相溶するものであれば特に制限は無く、電子部品用液状樹脂組成物に一般に使用されているエポキシ樹脂を用いることができ、たとえば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、ナフタレンジオール、水添ビスフェノールA等とエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとするフェノール類とアルデヒド類とを縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したノボラック型エポキシ樹脂、フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよいが、常温液状のものが好ましい。特に好ましいのはビスフェノール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型エポキシ樹脂である。

30

【0031】

本発明では耐熱衝撃性向上、半導体素子への応力低減などの観点から各種可撓剤を配合することができる。可撓剤としては、特に制限は無いがゴム粒子が好ましく、それらを例示すればスチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、ブタジエンゴム（BR）、ウレタンゴム（UR）、アクリルゴム（AR）等のゴム粒子が挙げられる。なかでも耐熱性、耐湿性の観点からアクリルゴムからなるゴム粒子が好ましく、コアシェル型アクリル系重合体、すなわちコアシェル型アクリルゴム粒子がより好ましい。

40

【0032】

また、上記以外のゴム粒子としてシリコーンゴム粒子も好適に用いることができ、それらを例示すれば、直鎖状のポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサンなどのポリオルガノシロキサンを架橋したシリコーンゴム粒子、シリコーンゴム粒子の表面をシリコーンレジンで被覆したものの、乳化重合等で得られる固

50

形シリコン粒子のコアとアクリル樹脂などの有機重合体のシェルからなるコア・シェル重合体粒子等が挙げられる。これらのシリコン重合体粒子の形状は無定形であっても球形であっても使用することができるが、電子部品用液状樹脂組成物の成形性に関わる粘度を低く抑えるためには球形のものを用いることが好ましい。これらのシリコン重合体粒子は東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社、信越化学株式会社等から市販品が入手可能である。

【0033】

これらのゴム粒子の1次粒径は組成物を均一に変性するためには細かい方が良好であり、1次粒径が0.05 μm以上10 μm以下の範囲であることが好ましく、0.1 μm以上5 μm以下の範囲であることが更に好ましい。1次粒径が0.05 μm未満では液状エポキシ樹脂組成物への分散性に劣る傾向があり、10 μmを超えると低応力化改善効果が低くなる傾向や、電子部品用液状樹脂組成物としての微細間隙への浸透性・流動性が低下しポイド、未充填を招きやすくなる傾向がある。

10

【0034】

これらのゴム粒子の配合量は、充填剤を除く電子部品用液状樹脂組成物全体の1質量%以上30質量%以下の範囲に設定されるのが好ましく、より好ましくは2質量%以上20質量%以下である。ゴム粒子の配合量が1質量%未満では低応力効果が低くなる傾向があり、30質量%を超えると電子部品用液状樹脂組成物の粘度が上昇し成形性（流動特性）に劣る傾向がある。

【0035】

20

上記(A)～(C)成分と共に用いられる(D)成分の無機充填剤としては、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ等のシリカ、炭酸カルシウム、クレー、酸化アルミナ等のアルミナ、窒化珪素、炭化珪素、窒化ホウ素、珪酸カルシウム、チタン酸カリウム、窒化アルミ、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、又はこれらを球形化したビーズ、ガラス繊維などが挙げられる。

【0036】

さらに、難燃効果のある無機充填剤としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛等が挙げられる。これらの無機充填剤は単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも溶融シリカが好ましく、電子部品用液状樹脂組成物の微細間隙への流動性・浸透性の観点からは球形シリカがより好ましい。

30

【0037】

無機充填剤の平均粒径は、特に球形シリカの場合、0.3 μm以上10 μm以下の範囲が好ましく、平均粒径0.5 μm以上5 μm以下の範囲がより好ましい。平均粒径が0.5 μm未満では液状樹脂への分散性に劣る傾向や電子部品用液状樹脂組成物にチキソトロピック性が付与されて流動特性に劣る傾向があり、10 μmを超えるとフィラ沈降を起こしやすくなる傾向や、電子部品用液状樹脂組成物としての微細間隙への浸透性・流動性が低下してポイド・未充填を招きやすくなる傾向がある。無機充填剤の配合量は、電子部品用液状樹脂組成物全体の20質量%以上90質量%以下の範囲に設定されるのが好ましく、より好ましくは25質量%以上80質量%以下、さらに好ましくは30質量%以上60質量%以下である。配合量が20質量%未満では熱膨張係数の低減効果が低くなる傾向があり、90質量%を超えると電子部品用液状樹脂組成物の粘度が上昇し、流動性・浸透性およびディスプレイ性の低下を招く傾向がある。

40

【0038】

本発明の電子部品用液状樹脂組成物には必要に応じて、樹脂と無機充填剤或いは樹脂と電子部品の構成部材との界面接着を強固にする目的でカップリング剤を使用することができる。これらのカップリング剤には特に制限はなく、従来公知のものを用いることができるが、たとえば、1級及び/又は2級及び/又は3級アミノ基を有するシラン化合物、エポキシシラン、メルカプトシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン等の各種シラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウムキレート類、アルミニウム/ジルコニウム系化合物等が挙げられる。これらを例示すると、ビニルトリクロロシラン、ビニル

50

トリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - (3, 4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 -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メトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 -アニリノプロピルトリエトキシシラン、 - (N, N-ジメチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 - (N, N-ジエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 - (N, N-ジブチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 - (N-メチル)アニリノプロピルトリメトキシシラン、 - (N-エチル)アニリノプロピルトリメトキシシラン、 - (N, N-ジメチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 - (N, N-ジエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 - (N, N-ジブチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 - (N-メチル)アニリノプロピルトリエトキシシラン、 - (N-エチル)アニリノプロピルトリエトキシシラン、 - (N, N-ジメチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - (N, N-ジエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - (N, N-ジブチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - (N-メチル)アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 - (N-エチル)アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-(ジメトキシメチルシリルイソプロピル)エチレンジアミン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、 -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、ビニルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、イソプロピルトリオクシステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート等のチタネート系カップリング剤などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種類以上を組み合わせて用いてもよい。カップリング剤の配合量は、液状樹脂組成物に対して0.1~3.0質量%であることが好ましく、0.2~2.5質量%であることがより好ましく、0.2~2.5質量%であることがさらに好ましい。0.1質量%未満では基板と液状樹脂組成物の硬化物の密着性が低下する傾向があり、3.0質量%を超えるとボイドが発生しやすくなる傾向がある。

【0039】

本発明の電子部品用液状樹脂組成物には、必要に応じて液状エポキシ樹脂(A)を含むエポキシ樹脂と液状芳香族アミンを含む硬化剤(B)の反応を促進する硬化促進剤を用いることができる。硬化促進剤には特に制限はなく、従来公知のものを用いることができる。これらを例示すれば1, 8-ジアザ-ビスクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、1, 5-ジアザ-ビスクロ(4, 3, 0)ノネン、5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザ-ビスクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等のシクロアミン化合物及びこれらの誘導体、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の三級アミン化合物及びこれらの誘導体、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール

ル、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、2 - フェニル - 4, 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2, 4 - ジアミノ - 6 - (2' - メチルイミダゾリル - (1')) - エチル - s - トリアジン、2 - ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール化合物及びこれらの誘導体、トリブチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン等のジアルキルアリールホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等のアルキルジアリールホスフィン、トリフェニルホスフィン、アルキル基置換トリフェニルホスフィンなどの有機ホスフィン類及びこれらの誘導体、及びこれらの化合物に無水マレイン酸、1, 4 - ベンゾキノン、2, 5 - トルキノン、1, 4 - ナフトキノン、2, 3 - ジメチルベンゾキノン、2, 6 - ジメチルベンゾキノン、2, 3 - ジメトキシ - 5 - メチル - 1, 4 - ベンゾキノン、2, 3 - ジメトキシ - 1, 4 - ベンゾキノン、フェニル - 1, 4 - ベンゾキノン等のキノン化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物、及びこれらの誘導体などが挙げられ、さらには2 - エチル - 4 - メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、N - メチルモルホリントテトラフェニルボレート等のフェニルボロン塩等などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組合わせて用いてもよい。

【0040】

また、潜在性を有する硬化促進剤として、常温固体のアミノ基を有する化合物、特にイミダゾール誘導体をコアとして、常温固体のエポキシ化合物のシェルを被覆してなるコア - シェル粒子が挙げられ、市販品としてアミキュア（味の素製商品名）や、マイクロカプセル化されたイミダゾール誘導体をビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂に分散させたノバキュア（旭化成ケミカルズ製商品名）などが使用できる。潜在性を有する硬化促進剤とは、ある特定の温度等の条件で硬化促進機能が発現されるもので、例えば通常の硬化促進剤が、マイクロカプセル等で保護されたり各種化合物と付加した塩の構造となっていたりするものが挙げられる。この場合、特定の温度を超えるとマイクロカプセルや付加物から硬化促進剤が開放される。

【0041】

硬化促進剤は、イミダゾール誘導体が好ましく、硬化性と成形性の両立の観点からは、2 - フェニル - 4, 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2, 4 - ジアミノ - 6 - (2' - メチルイミダゾリル - (1')) - エチル - s - トリアジン、2 - ヘプタデシルイミダゾールが好ましく、保存安定性の観点からは上記ノバキュア（旭化成ケミカルズ製商品名）が好ましく、特にフェニル基及び水酸基を置換基として有するイミダゾール誘導体である2 - フェニル - 4, 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾールが好ましい。

【0042】

硬化促進剤の配合量は、硬化促進効果が達成される量であれば特に制限されるものではないが、(A)液状エポキシ樹脂と固形エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂に対して0.2質量%以上5質量%以下が好ましく、0.5質量%以上3質量%以下がより好ましい。0.2質量%未満では低温での硬化性に劣る傾向があり、5質量%を超えると硬化速度が速すぎて制御が困難になったりポットライフ、シェルライフ等の保存安定性が劣ったりする傾向がある。また、0.2質量%よりも少ないと硬化促進剤の添加効果が十分に発揮されず、結果として成形時のポイドの発生を抑制できなくなるとともに、反り低減効果も不十分になる傾向がある。

【0043】

なお、硬化促進剤が、硬化促進成分単体でなく、潜在性を有する硬化促進剤のように硬化促進剤成分とエポキシ化合物、エポキシ樹脂成分を有する硬化促進剤を配合する際は、分散しているエポキシ樹脂等を含め、全てを硬化促進剤と考え、その他のエポキシ樹脂に対する配合量は、0.1質量%以上40質量%以下が好ましく、0.5質量%以上20質

10

20

30

40

50

量%以下がより好ましく、0.8質量%以上10質量%以下がさらに好ましい。0.1質量%未満では低温での硬化性に劣る傾向があり、40質量%を超えると硬化速度が速すぎて制御が困難になったりポットライフ、シェルライフ等の保存安定性が劣ったりする傾向がある。

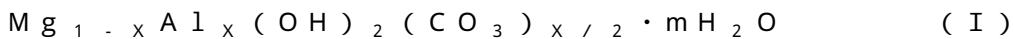
【0044】

また、本発明の電子部品用液状樹脂組成物には、必要に応じてイオントラップ剤をIC等の半導体素子の耐マイグレーション性、耐湿性及び高温放置特性を向上させる観点から含有することができる。イオントラップ剤としては特に制限はなく、従来公知のものを用いることができ、特に下記組成式(I)で表されるハイドロタルサイトまたは(II)で表されるピスマスの含水酸化物が好ましい。

10

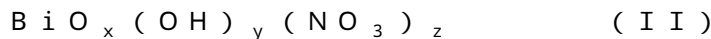
【0045】

(化1)



(式(I)中、0 < X ≤ 0.5、mは正の数)

(化2)



(式(II)中、0.9 ≤ x ≤ 1.1、0.6 ≤ y ≤ 0.8、0.2 ≤ z ≤ 0.4)

これらイオントラップ剤の添加量としてはハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉できる十分量であれば特に制限はないが、耐マイグレーション性の観点から液状樹脂組成物に対して0.1質量%以上3.0質量%以下が好ましく、さらに好ましくは0.3質量%以上1.5質量%以下である。イオントラップ剤の平均粒径は0.1μm以上3.0μm以下が好ましく、最大粒径は10μm以下が好ましい。なお、上記式(I)の化合物は市販品として協和化学工業株式会社製商品名DHT-4Aとして入手可能である。また、上記式(II)の化合物は市販品としてIXE500(東亜合成株式会社製商品名)として入手可能である。また必要に応じてその他の陰イオン交換体を添加することもできるたとえば、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、アンチモン等から選ばれる元素の含水酸化物等が挙げられ、これらを単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

【0046】

本発明の電子部品用液状樹脂組成物には、その他の添加剤として、染料、カーボンブラック、酸化チタン、鉛丹等の着色剤、難燃剤、希釈剤、レベリング剤、他の可撓化剤、消泡剤などを必要に応じて配合することができる。

30

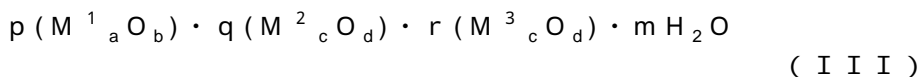
【0047】

難燃剤としては、臭素化エポキシ樹脂や三酸化アンチモンを用いることができるが、ノンハロゲン、ノンアンチモンの難燃剤を用いるのが好ましい。たとえば、赤リン、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂等で被覆された赤リン、リン酸エステル、酸化トリフェニルホスフィン等のリン化合物、メラミン、メラミン誘導体、メラミン変性フェノール樹脂、トリアジン環を有する化合物、シアヌル酸誘導体、イソシアヌル酸誘導体等の窒素含有化合物、シクロホスファゼン等のリン及び窒素含有化合物、ジシクロペンタジエニル鉄等の金属錯体化合物、酸化亜鉛、錫酸亜鉛、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛等の亜鉛化合物、酸化鉄、酸化モリブデン等の金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、下記組成式(III)で示される複合金属水酸化物などが挙げられる。

40

【0048】

(化3)



(組成式(III)で、M¹、M²及びM³は互いに異なる金属元素を示し、a、b、c、d、p、q及びmは正の数、rは0又は正の数を示す。)

上記組成式(III)中のM¹、M²及びM³は互いに異なる金属元素であれば特に制

50

限はないが、難燃性の観点からは、 M^1 が第3周期の金属元素、IIA族のアルカリ土類金属元素、IVB族、IIB族、VIII族、IB族、IIIA族及びIVA族に属する金属元素から選ばれ、 M^2 がIIIB~IIB族の遷移金属元素から選ばれることが好ましく、 M^1 がマグネシウム、カルシウム、アルミニウム、スズ、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選ばれ、 M^2 が鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選ばれることがより好ましい。流動性の観点からは、 M^1 がマグネシウム、 M^2 が亜鉛又はニッケルで、 $r = 0$ のものが好ましい。p、q及びrのモル比は特に制限はないが、 $r = 0$ で、 p/q が $1/99 \sim 1/1$ であることが好ましい。なお、金属元素の分類は、典型元素をA亜族、遷移元素をB亜族とする長周期型の周期律表に基づいて行った。上記した難燃剤は1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0049】

希釈剤として、粘度調整のためエポキシ基を有する反応性希釈剤を混合しても良い。エポキシ基を有する反応性希釈剤としては例えばn-ブチルグリシジルエーテル、パーサティック酸グリシジルエーテル、スチレンオキサイド、エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジエチレンジグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルが挙げられる。これらの1種を単独で用いても2種以上を合わせて用いてもよい。

【0050】

本発明の電子部品用液状樹脂組成物は、上記各種成分を均一に分散混合できるのであれば、いかなる手法を用いても調製できるが、一般的な手法として、所定の配合量の成分を秤量し、らいかい機、ミキシングロール、プラネタリミキサ等を用いて混合、混練し、必要に応じて脱泡することによって得ることができる。

20

【0051】

本発明で得られる電子部品用液状樹脂組成物により電子部品を封止して得られる電子部品装置としては、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、リジッド及びフレキシブル配線板、ガラス、シリコンウエハ等の支持部材に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、抵抗アレイ、コイル、スイッチ等の受動素子などの素子を搭載し、必要な部分を本発明の電子部品用液状樹脂組成物で封止して得られる電子部品装置などが挙げられる。特に配線基板上に電子部品を直接バンプ接続する電子部品装置の封止に用いられることが好ましい。例えば、リジッド及びフレキシブル配線板やガラス上に形成した配線に半導体素子をバンプ接続によるフリップチップボンディングした半導体装置が対象となる。具体的な例としてはフリップチップBGA/LGAやCOF(Chip On Film)等の半導体装置が挙げられ、本発明で得られる電子部品用液状樹脂組成物は信頼性に優れたフリップチップ用のアンダーフィル材として好適である。また、プリント回路板にも本発明の液状樹脂組成物は有効に使用できる。

30

【0052】

本発明の電子部品用液状樹脂組成物が特に好適なフリップチップの分野としては、配線基板と半導体素子を接続するバンプ材質が従来の鉛含有はんだではなく、Sn-Ag-Cu系などの鉛フリーはんだを用いたフリップチップ半導体部品であり、従来の鉛はんだと比較して物性的に脆い鉛フリーはんだバンプ接続をしたフリップチップに対しても良好な信頼性を維持できる。

40

【0053】

さらには、半導体素子のサイズが長い方の辺で5mm以上である大形素子に対して好適であり、電子部品を構成する配線基板と半導体素子のバンプ接続面の距離が80 μ m以下であるフリップチップ接続に対しても良好な流動性と充填性を示し、耐湿性、耐熱衝撃性等の信頼性にも優れた半導体装置を提供することができる。また、近年半導体素子の高速化に伴い低誘電率の層間絶縁膜が半導体素子に形成されているが、これら低誘電絶縁体は機械強度が弱く、外部からの応力で破壊する故障が発生し易い。この傾向は素子が大きく

50

なる程顕著になり、アンダーフィル材からの応力低減が求められており、半導体素子のサイズが長い方の辺で5mm以上であり、誘電率3.0以下の誘電体層を有する半導体素子を搭載するフリップチップ半導体装置に対しても優れた信頼性を提供できる。

【0054】

本発明の電子部品用液状樹脂組成物を用いて電子部品を封止する方法としては、ディスペンス方式、注型方式、印刷方式等が挙げられる。

【実施例】

【0055】

次に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

10

【0056】

実施例および比較例において行った特性試験の試験方法を以下にまとめて示す。なお、使用した電子部品用液状樹脂組成物の諸特性及び含浸時間、ポイドの観察、各種信頼性の評価は以下の方法及び条件で行った。(5)~(9)の含浸時間、ポイドの観察、信頼性の評価に使用した半導体装置は次の2種類のフリップチップBGAを使用した。

【0057】

(Non low-k仕様フリップチップBGA)

諸元は、チップサイズ20×20×0.55mm(回路はアルミのダイジーチェーン接続、パッシベーション:日立化成デュポンマイクロシステムズ製ポリイミド膜商品名HD4000)、パンプ:はんだボール(Sn-Ag-Cu、80μm、7,744pin)、パンプピッチ:190μm、基板:FR-5(日立化成工業製ソルダーレジスト商品名SR7000、60×60×0.8mm)、チップ/基板間のギャップ:50μmである。

20

【0058】

(Low-k仕様フリップチップBGA)

諸元は、チップサイズ20×20×0.55mm(誘電率2.7の誘電体層を3層形成、回路はアルミのダイジーチェーン接続、パッシベーション:ポリイミド膜HD4000,日立化成デュポンマイクロシステムズ製商品名)、パンプ:はんだボール(Sn-Ag-Cu、80μm、7,744pin)、パンプピッチ:190μm、基板:FR-5(日立化成工業製ソルダーレジスト商品名SR7000、60×60×0.8mm)、チップ/基板間のギャップ:50μmである。

30

【0059】

半導体装置は、上記BGAへ電子部品用液状樹脂組成物をディスペンス方式でアンダーフィルし、165℃、2時間の加熱条件で硬化することで作製した。また、各種試験片の硬化条件も165℃、2時間とした。

【0060】

(1)粘度

電子部品用液状樹脂組成物の25℃での粘度をE型粘度計(コーン角度3°、回転数5rpm)を用いて測定した。

【0061】

(2)表面張力

電子部品用液状樹脂組成物の25℃での表面張力を表面張力測定器DCAT11(英弘精機株式会社製)を用い、プレート法(19.9mm×10mm×0.2mm、白金-イリジウム製ウィルヘルミプレート)により測定した。

40

【0062】

(3)接着力・SR接着力

ソルダーレジストSR7000(日立化成工業製商品名)の表面に電子部品用液状樹脂組成物を直径3mm高さ3mmに成形した試験片を作製し、ボンドテスターDS100型(DAGE製)を用いて、ヘッドスピード50μm/sec、25℃の条件でせん断応力をかけ、成形品がソルダーレジストから剥離する強度を測定した。この測定は、試験片成

50

形直後、及び130、85%RHのHAST（高度加速寿命試験、Highly Accelerated Temperature and Humidity Stress Test）条件下で150h処理後に行った。

【0063】

(4)PI接着力

感光性ポリイミドHD4000（日立化成デュボンマイクロシステムズ製商品名）の表面に電子部品用液状樹脂組成物を直径3mm高さ3mmに成形した試験片を作製し、ボンドテスターDS100型（DAGE製）を用いて、ヘッドスピード50μm/sec、25の条件でせん断応力をかけ、成形品が感光性ポリイミドから剥離する強度を測定した。この測定は、試験片成形直後、及び130、85%RHのHAST条件下で150h

10

【0064】

(5)含浸時間

半導体装置を110に加熱したホットプレート上に置き、デイスペンサーを用いて電子部品用液状樹脂組成物の所定量をチップの側面（1辺）に滴下し、樹脂組成物が対向する側面に浸透するまでの時間を測定した。

【0065】

(6)ポイド観察

電子部品用液状樹脂組成物をアンダーフィル及び硬化した半導体装置の内部を超音波探傷装置AT-5500（日立建機製）で観察し、ポイドの有無を調べた。

20

【0066】

(7)耐リフロー性

電子部品用液状樹脂組成物をアンダーフィル及び硬化した半導体装置を120/12時間加熱乾燥した後、85、60%RH下で168時間吸湿させ、遠赤外線加熱方式のリフロー炉（予熱150～180で50秒、ピーク温度260、250以上の加熱時間40秒）中を3回通した後、内部を超音波探傷装置で観察し、樹脂硬化物とチップ及び基板との剥離、樹脂硬化物のクラックの有無を調べ不良パッケージ数/評価パッケージ数で評価した。

【0067】

(8)耐温度サイクル性

電子部品用液状樹脂組成物をアンダーフィル及び硬化した半導体装置を-50～150、各30分のヒートサイクルで1000サイクル処理し、導通試験を行いアルミ配線及びパッドの断線不良を調べ、不良パッケージ数/評価パッケージ数で評価した。

30

【0068】

(9)耐湿信頼性

電子部品用液状樹脂組成物をアンダーフィル及び硬化した半導体装置を130、85%RHのHAST条件下で150h処理後、アルミ配線及びパッドの断線有無を導通試験より確認し、不良パッケージ数/評価パッケージ数で評価した。

【0069】

(実施例1～13、比較例1～6)

40

(A)液状エポキシ樹脂としてビスフェノールFをエポキシ化して得られるエポキシ当量160の液状ジエポキシ樹脂（エポキシ樹脂1、ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名jER806）、アミノフェノールをエポキシ化して得られるエポキシ当量95の3官能液状エポキシ樹脂（エポキシ樹脂2、ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名jER630）を用意した。

【0070】

(B)硬化剤として活性水素当量45のジエチルトルエンジアミン（液状アミン1、ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名jERキュアW）、活性水素当量63のジエチル-ジアミノ-ジフェニルメタン（液状アミン2、日本化薬株式会社製商品名カヤハードA-A）、比較のために、活性水素当量63のテトラメチル-ジアミノ-ジフェニルメタン

50

(固形アミン、日本化薬株式会社製商品名カヤボンドC - 200S)、酸無水物当量168の液状酸無水物(日立化成工業株式会社製商品名HN5500)を用意した。

【0071】

(C)非イオン性界面活性剤としてポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤(ビックケミー製商品名BYK - 377、界面活性剤1)、アラルキル変性シリコーン系界面活性剤(ビックケミー製商品名BYK - 323、界面活性剤2)、水酸基当量750、重量平均分子量1600のフェノール変性シリコーン(東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製商品名BY16 - 799)とビスフェノールF型液状エポキシ樹脂(jER806)を重量比1/1で加熱混融して得られたシリコーン変性エポキシ樹脂(界面活性剤3)、活性水素当量130、重量平均分子量470のフェノール変性シリコーン(東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製商品名BY16 - 871)とビスフェノールF型液状エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名jER806)を重量比1/1で加熱混融して得られたシリコーン変性エポキシ樹脂(界面活性剤4)、水酸基当量3500、重量平均分子量8500のカルピノール変性シリコーン(東レ・ダウコーニング・シリコーン製商品名BY16 - 004)とビスフェノールF型液状エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名jER806)を重量比1/1で加熱混融して得られたシリコーン変性エポキシ樹脂(界面活性剤5)、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤(東邦化学工業株式会社製商品名ペグノールL - 4、界面活性剤6)を用意した。

10

【0072】

可撓化剤としてジメチル型固形シリコーンゴム粒子の表面がエポキシ基で修飾された、平均粒径2 μ mの球状のシリコーン微粒子(東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製商品名トレフィルE - 601)、硬化促進剤として2 - フェニル - 4, 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール、シランカップリング剤として - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(チソ株式会社製商品名サイラエースS510)、着色剤としてカーボンブラック(三菱化学株式会社製商品名MA 100)、イオントラップ剤としてビスマス系イオントラップ剤(東亜合成株式会社製商品名IXE - 500)、(D)無機充填剤として平均粒径1 μ mの球状溶融シリカを用意した。

20

【0073】

これらをそれぞれ下記表1から表3に示す組成で配合し、三本ロール及び真空播潰機にて混練分散した後、実施例1~13及び比較例1~6の電子部品用液状樹脂組成物を作製した。なお表1~3中の配合単位は質量部であり、また空欄は配合無しを表す。

30

【表 1】

項目	実施例					
	1	2	3	4	5	6
エポキシ樹脂 1	70	70	70	60	60	60
エポキシ樹脂 2	30	30	30	40	40	40
液状アミン 1	34	34	34			
液状アミン 2				50	50	50
固形アミン						
液状酸無水物						
界面活性剤 1	1			1		
界面活性剤 2		1			1	
界面活性剤 3			1			1
界面活性剤 4						
界面活性剤 5						
界面活性剤 6						
シリコーン微粒子						
硬化促進剤						
シランカップリング剤	3	3	3	3	3	3
着色剤	1	1	1	1	1	1
イオントラップ剤	3	3	3	3	3	3
充填剤	213	213	213	238	238	238
界面活性剤質量(質量%)	0.28	0.28	0.28	0.25	0.25	0.25
充填剤質量(質量%)	60	60	60	60	60	60

単位：質量部

【表 2】

項目	実施例							
	7	8	9	10	11	12	13	
エポキシ樹脂 1	70	70	70	70	70	70	70	
エポキシ樹脂 2	30	30	30	30	30	30	30	
液状アミン 1	34	34	34	34	34	34	34	
液状アミン 2								
固形アミン								
液状酸無水物								
界面活性剤 1								
界面活性剤 2								
界面活性剤 3	0.3	2.5	4.0	1				
界面活性剤 4					1			
界面活性剤 5						1		
界面活性剤 6							1	
シリコーン微粒子				10				
硬化促進剤								
シランカップリング剤	3	3	3	3	3	3	3	
着色剤	1	1	1	1	1	1	1	
イオントラップ剤	3	3	3	3	3	3	3	
充填剤	212	215	217	228	213	213	213	
界面活性剤質量(質量%)	0.08	0.70	1.10	0.26	0.28	0.28	0.28	
充填剤質量(質量%)	60	60	60	60	60	60	60	

単位：質量部

【表5】

項目			実施例						
			7	8	9	10	11	12	13
硬化前 の特性	粘度(Pas)25°C		12	11	10	16	12	13	12
	表面張力(mN/m)		30	23	22	24	30	29	30
硬化後 の特性	SR接着力	初期値(MPa)	20	26	16	28	19	19	20
		HAST150h(MPa)	15	22	8	27	16	14	8
	PI接着力	初期値(MPa)	17	29	15	27	15	15	18
		HAST150h(MPa)	13	25	7	23	11	8	12
Non low-k 仕様による 評価結果	成形性	含浸時間(sec)	77	82	82	85	78	83	77
		ポイド	無	無	無	無	無	無	無
	信頼性	耐リフロー性	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
		耐温度サイクル性	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	耐湿性	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	1/20	
Low-k 仕様による 評価結果	成形性	含浸時間(sec)	78	84	84	86	78	85	78
		ポイド	無	無	無	無	無	無	無
	信頼性	耐リフロー性	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
		耐温度サイクル性	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	耐湿性	0/20	0/20	1/20	0/20	1/20	2/20	1/20	

10

【表6】

項目			比較例					
			1	2	3	4	5	6
硬化前 の特性	粘度(Pas)25°C		12	17	36	6	36	6
	表面張力(mN/m)		38	39	41	40	35	36
硬化後 の特性	SR接着力	初期値(MPa)	18	25	24	26	24	26
		HAST150h(MPa)	9	13	15	5	17	7
	PI接着力	初期値(MPa)	15	28	27	30	27	30
		HAST150h(MPa)	5	16	18	6	19	9
Non low-k 仕様による 評価結果	成形性	含浸時間(sec)	75	82	202	60	215	64
		ポイド	有	有	有	無	有	無
	信頼性	耐リフロー性	0/20	0/20	0/20	15/20	0/20	15/20
		耐温度サイクル性	7/20	5/20	5/20	11/20	4/20	11/20
	耐湿性	6/20	3/20	4/20	19/20	4/20	18/20	
Low-k 仕様による 評価結果	成形性	含浸時間(sec)	77	81	220	61	226	65
		ポイド	有	有	有	無	有	無
	信頼性	耐リフロー性	3/20	0/20	2/20	19/20	2/20	18/20
		耐温度サイクル性	12/20	8/20	8/20	18/20	6/20	16/20
	耐湿性	11/20	4/20	4/20	20/20	2/20	18/20	

20

30

【0075】

本発明における(C)成分の非イオン性界面活性剤を含まない比較例1及び2では、表面張力が大きく、HAST処理後の接着力、ポイド、耐湿信頼性及び耐温度サイクル性が著しく劣っていた。また、(C)成分の界面活性剤を含み硬化剤が固形アミンの比較例3、(C)成分の界面活性剤を含まず硬化剤が固形アミンの比較例5は高粘度のため含浸時間が長く生産に劣り、またポイド起因によって耐湿信頼性及び耐熱衝撃性が低下した。さらに、(C)成分の界面活性剤を含み硬化剤が液状酸無水物の比較例4、(C)成分の界面活性剤を含まず硬化剤が液状酸無水物の比較例6は、成形性には優れるものの耐湿接着力が低いため、耐リフロー性、及び耐温度サイクル性、耐湿信頼性が著しく劣っていた。これに対して、実施例1~13は、表面張力が低く成形時のポイド性、HAST処理後の接着性の向上が図られ、耐リフロー性、耐温度サイクル性及び耐湿性の各種信頼性に優れる。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 L 21/60 (2006.01)

(72)発明者 天童 一良

茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成工業株式会社 下館事業所内

(72)発明者 土田 悟

茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成工業株式会社 下館事業所内

(72)発明者 萩原 伸介

茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成工業株式会社 下館事業所内

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開2005-146104(JP,A)

特開2005-194502(JP,A)

特開2004-352939(JP,A)

特開平10-231351(JP,A)

特開2004-346232(JP,A)

特開2002-121259(JP,A)

特開平10-158366(JP,A)

特開2000-080285(JP,A)

特開2004-182479(JP,A)

特開平2-281023(JP,A)

特開昭62-84147(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C A / R E G I S T R Y (S T N)