

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5731064号

(P5731064)

(45) 発行日 平成27年6月10日(2015.6.10)

(24) 登録日 平成27年4月17日(2015.4.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J 4/00 (2006.01)

C O 9 J 4/00

C O 9 J 201/02 (2006.01)

C O 9 J 201/02

C O 9 J 163/00 (2006.01)

C O 9 J 163/00

C O 9 J 11/04 (2006.01)

C O 9 J 11/04

H O 1 L 21/52 (2006.01)

H O 1 L 21/52

E

請求項の数 10 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2014-503641 (P2014-503641)
 (86) (22) 出願日 平成23年4月25日(2011.4.25)
 (65) 公表番号 特表2014-517088 (P2014-517088A)
 (43) 公表日 平成26年7月17日(2014.7.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/033756
 (87) 国際公開番号 W02012/138356
 (87) 国際公開日 平成24年10月11日(2012.10.11)
 審査請求日 平成26年4月24日(2014.4.24)
 (31) 優先権主張番号 61/471,899
 (32) 優先日 平成23年4月5日(2011.4.5)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 61/472,399
 (32) 優先日 平成23年4月6日(2011.4.6)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 514056229
 ヘンケル アイピー アンド ホールディ
 ング ゲゼルシャフト ミット ベシュレ
 ンクテル ハフツング
 ドイツ連邦共和国 40589 デュッセ
 ルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
 (74) 代理人 100106297
 弁理士 伊藤 克博
 (74) 代理人 100129610
 弁理士 小野 暁子
 (72) 発明者 ワン、 エリック シー、
 アメリカ合衆国 92620 カリフォル
 ニア州 アーヴァイン ボンベイ 28

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 B-ステージ化可能およびSkip-Cure可能なウエハ裏面コーティング接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ビニルエラストマーとエポキシエラストマーの混合物を含むエラストマー性ポリマーであって、混合物が20重量%～40重量%の範囲内の量で存在するエラストマー性ポリマーと、

(B) 3重量%～10重量%の範囲で接着剤組成物中に存在するエポキシ樹脂と、

(C) 2種以上の希釈剤の組み合わせを含む反応性希釈剤であって、その少なくとも1種が炭素-炭素不飽和を有さなければならず、組み合わせが組成物の35重量%～50重量%の範囲内で接着剤組成物中に存在する反応性希釈剤と、

(D) 硬化剤と、

(E) 組成物の総量を100重量%にするのに十分なフィラーとを含む接着剤組成物。

【請求項2】

ビニルエラストマーとエポキシエラストマーの混合物が、1:3の重量比で存在し、3000～100,000の範囲内の重量平均分子量(MW)を有する、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】

ビニルおよびエポキシエラストマーが、-65～20の範囲内のガラス転移温度(Tg)を有する、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項4】

ビニルおよびエポキシエラストマーが、ブタジエン - アクリロニトリルゴム、ブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム、ポリウレタンエラストマー、ポリイソブテンエラストマー、ポリイソブレンエラストマー、ポリエステルアミドエラストマー、エチレン - 酢酸ビニルコポリマーエラストマー、ポリプロピレンエラストマー、ポリエチレンエラストマー、シロキサンエラストマー、ならびにスチレン、イソブレン、ブタジエン、エチレン、およびプロピレンのうちの2種以上から調製されるコポリマーからなる群から選択される、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項5】

ビニルおよびエポキシエラストマーが、ブタジエン - アクリロニトリルゴムである、請求項4に記載の接着剤組成物。

10

【請求項6】

エポキシ樹脂が、ノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールエポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、および芳香族エポキシ樹脂からなる群から選択される、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項7】

エポキシ樹脂が、3000以下の重量平均分子量を有する、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項8】

反応性希釈剤が、THFアクリレートモノマー、4 - ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルモノマー、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、および1,4 - シクロヘキサジメタノールモノアクリレートからなる群から選択される、請求項1に記載の接着剤組成物。

20

【請求項9】

少なくともひとつの反応性希釈剤が、エポキシまたはヒドロキシル基を含むアクリレートまたはメタクリレートである、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項10】

フィラーが、粉碎石英、ヒューズドシリカ、アモルファスシリカ、タルク、ガラスビーズ、グラファイト、カーボンブラック、アルミナ、粘土、マイカ、パーミキュライト、窒化アルミニウム、および窒化ホウ素からなる群から選択される、請求項1に記載の接着剤組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2011年4月5日出願の米国仮特許出願第61/471,899号および2011年4月6日出願の米国仮特許出願第61/472,399号の利益を主張し、両出願の内容は参照により本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

接着剤は、電子デバイスの製造において、例えば、個々の半導体ダイを基板に取り付けるためにしばしば使用される。半導体アセンブリの一方法では、半導体ダイは、その基板にペーストまたはフィルム接着剤を用いて接着される。次いで、アセンブリは、次の加工ステップに耐えるために十分な強度を生じるために接着剤を硬化するため、また、これらの後の製造段階でのガス放出(out-gassing)により形成されるボイドを除去するために、加熱される。接着剤の化学性によって、この硬化スケジュールは1時間もの長さであり得る。次いで、半導体ダイの表面上の活性端子は、約125 ~ 210 で起こる、ワイヤーボンディングとして知られる自動化した作業において金属ワイヤを用いて基板上の活性端子に接合される。ワイヤーボンディングの後に、アセンブリは、半導体の活性表面およびワイヤーボンドを保護するために、成形化合物(molding compound)内に封入される。このモールドリング作業は約170 ~ 180で行う。ワイ

40

50

ヤーボンディングおよびモールディング作業の前にダイ取り付け接着剤を硬化するための熱処理が必要であることは製造スループットを大きく低下させ、製造にマルチダイスタッキングが必要な場合は特に非効率である。

【0003】

半導体パッケージングの製造における最近の傾向は、ウエハが個々の半導体ダイにダイシングされる前に、シリコンウエハレベルでできるだけ多くの加工ステップを完了させることを好む。スタックダイパッケージにおけるさらなる傾向は、できるだけ多くの硬化ステップを融合するまたは除くことである。これにより、多数の半導体ダイを同時に加工することが可能になり、製造プロセスがより効率的になる。ウエハレベルで起こり得る一ステップは、半導体ダイを基板に取り付けるための接着剤の塗布である。接着剤は、ウエハ裏面コーティング接着剤として一般に知られ、典型的にはスクリーンもしくはステンシル印刷、スピンコーティング、またはノズルスプレーイングにより塗布される。塗布後、コーティング剤は、溶媒を蒸発させ、かつ/または、接着剤樹脂を部分的に進展させる（これはB-ステージ化（B-stagging）として知られている）ために、熱的にまたは光化学的に処理される。これにより、その後の製造工程のために接着剤が強化される。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、ダイ取り付け後の追加の硬化段階を必要とせずに、続く加工ステップに耐える十分な接着強度を有する接着剤を提供することが有利である。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、先に硬化されることなく、125 ~ 210 の温度での製造作業に耐える十分な機械的および接着強度を有する接着剤組成物である。要するに、ダイ取り付け作業後の硬化が省略（skip）され、典型的には125 ~ 210 の温度でのワイヤーボンディング作業、および典型的には170 ~ 180 の温度でのモールディング作業の間のガス放出およびボイド生成なしに、接着剤が機能することができる。

【0006】

このskip-cure接着剤組成物は、反応性エラストマー性ポリマー、エポキシ樹脂、反応性希釈剤、およびフィラーを含む。

30

【0007】

エラストマー性ポリマーは、ビニルエラストマー（2つ以上の炭素-炭素二重結合を有するエラストマー）とエポキシエラストマー（2つ以上のエポキシ基を有するエラストマー）の混合物であり、接着剤組成物の20重量% ~ 40重量%の範囲内の量で、好ましくは約30重量%の量で存在する。

【0008】

エポキシエラストマーではない、エポキシ樹脂が、接着剤組成物中に3重量% ~ 10重量%の範囲で、好ましくは約5重量%存在する。

【0009】

反応性希釈剤は、2種以上の希釈剤の組み合わせであり、そのうちの1種は、アクリレートエラストマーと反応して硬化後に組成物内に架橋をもたらし炭素-炭素不飽和を有さなければならない。一方または両方の反応性希釈剤は、エラストマー性ポリマーのための希釈剤または溶媒として作用することができなければならない、それらは合わせて組成物の35重量% ~ 50重量%の範囲内で接着剤組成物中に存在する。

40

【0010】

フィラーは、非導電性フィラーであり、計100重量%となるように組成物の残りの分を補う。

【発明を実施するための形態】

【0011】

エラストマー性ポリマーは、ビニルエラストマーとエポキシエラストマーの混合であり

50

、ここで、ビニルエラストマーおよびエポキシエラストマーはそれぞれ互いに約 1 : 3 の重量比で存在する。ビニルおよびエポキシエラストマーは、3000 ~ 100,000 の範囲内の重量平均分子量 (MW) を有し、かつ、-65 ~ 20 の範囲内のガラス転移温度 (T_g) を有する。エラストマー性ポリマー (ビニルおよびエポキシエラストマーの混合物) は、20 重量% ~ 40 重量% の範囲内で接着剤組成物中に存在することになる。

【0012】

エラストマーは、それらがビニルまたはエポキシ官能性を含むことを条件として、様々なエラストマーから選択することができる。適切なエラストマーは、ブタジエン - アクリロニトリルゴム、ブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム、ポリウレタンエラストマー、ポリイソブテンエラストマー、ポリイソプレンエラストマー、ポリエステルアミドエラストマー、エチレン - 酢酸ビニルコポリマーエラストマー、ポリプロピレンエラストマー、ポリエチレンエラストマー、シロキサンエラストマー、ならびにスチレン、イソプレン、ブタジエン、エチレン、およびプロピレンのうちの2種以上から調製されるコポリマーからなる群から選択される。他の適切なエラストマーは、ジビニルベンゼンコポリマー、ポリエーテルアミド、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセトール、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、メチレンポリビニルエーテル、酢酸セルロース、スチレンアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル、エチレンアクリレートコポリマー、およびエチレンアクリレートターポリマーからなる群から選択される。一実施形態では、エラストマーは、ブタジエン - アクリロニトリルゴムであり；ビニルエラストマーは、アクリレート末端のブタジエン - アクリロニトリルゴムであり；エポキシエラストマーは、エポキシ末端のブタジエン - アクリロニトリルゴムである。

【0013】

エポキシ樹脂は、多様な市販の樹脂から選ぶことが可能であり、いくつかの実施形態では、ノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールエポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、および芳香族エポキシ樹脂からなる群から選択される。一実施形態では、エポキシ樹脂は、3000 以下の重量平均分子量を有する。エポキシ樹脂は、3 重量% ~ 10 重量% の範囲内、好ましくは約 5 重量% の量で存在することになる。

【0014】

1 種または複数の反応性希釈剤は、組成物の 35 重量% ~ 50 重量% の範囲内の量で存在することになる。反応性希釈剤は、エラストマーを溶解または希釈するために選ばれ、炭素 - 炭素二重結合と、エポキシかヒドロキシル官能性のどちらかと、の両方を含むことになる。一実施形態では、反応性希釈剤は、THF アクリレートモノマー、4 - ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルモノマー、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、1,4 - シクロヘキサジメタノールモノアクリレートからなる群から選択される。実際には、エポキシまたはヒドロキシル基を含むいずれのアクリレートまたはメタクリレートも十分に機能することが期待される。接着剤組成物は、組成物の粘度が室温、5 rpm で 1000 ~ 3000 mPa · s (cps) の範囲内になるように、反応性希釈剤を用いて調整される。

【0015】

非導電性フィラーは、非硬化接着剤のレオロジーを調整し、硬化した接着剤の熱膨張率および係数を微調整するために添加される。フィラーは、任意の有効な寸法および形状とすることができる。適切な非導電性フィラーは、粉碎石英、ヒューズドシリカ、アモルファスシリカ、タルク、ガラスビーズ、グラファイト、カーボンブラック、アルミナ、粘土、マイカ、バーミキュライト、窒化アルミニウム、および窒化ホウ素からなる群から選択される。一実施形態では、フィラーはシリカである。フィラーは、計 100 重量% までの残りの重量パーセントで組成物中に存在することになる。

【0016】

一実施形態では、接着剤組成物は、ビニル官能性を活性化する光開始剤およびエポキシ官能性を活性化する潜在性触媒をさらに含む。

【0017】

他の成分は、典型的にはコーティング組成物で使用され、実施者の選択で添加することができる；そのような他の成分としては、これらに限定されないが、硬化剤（curing agent）、フラクシング剤（fluxing agent）、湿潤剤、流れ調整剤、接着促進剤、および脱泡剤が挙げられる。硬化剤は、コーティングの硬化を開始、伝播、または促進する任意の材料または材料の組み合わせであり、促進剤、触媒、開始剤、およびハードナーが挙げられる。

【実施例】

【0018】

本発明による組成物を表1に示す成分を含むように調製した。比較用組成物を表2に示す成分を含むように調製した。これらの配合物は、アロイ42基板上のシリコンダイを含むテストビークルにて性能を試験した。ここで、接着剤はシリコンダイと基板の間に配置され、110～130 で1～1.5kg重（kgf）が1～2秒間掛けられた。

10

【0019】

性能試験は、以下に示す試験の説明に従い実施した。本発明の組成物の結果を表1に、比較用組成物の結果を表2に、同一の組成物の下に記載する。

【0020】

ダイシエアのグリーン強度は、Dage Bondingダイテスターにて175 で試験した。

【0021】

高温ダイシエア強度は、最初にテストビークルを175 で4時間加熱した後に、Dage Bondingダイテスターを使用し260 で試験した。

20

【0022】

ダイ取り付け後の成形性（moldability）は、Lauffer Molding機を使用してダイ取り付けの直後に175 にて試験した。熱処理後の成形性は、最初にテストビークルを175 で1時間加熱した後に、Lauffer Molding機を使用して175 にて試験した。これらは、テストビークルに対する次の封入プロセスに耐える接着剤能力の試験である。接着剤は、試験後に撮られたC-Scanning Acoustic Microscopy（C-SAM）像にボイドまたはダイシフトの兆候がなかった場合に良好とみなされる。

【0023】

30

耐湿性（MRT）は、相対湿度85%および85 の湿度チャンバーでテストビークルを168時間コンディショニングし、テストビークルの260 での3分間の加熱および冷却を3回行い、次いで、C-SAMを使用して層間剥離（delamination）を確認することにより試験した。層間剥離は不良とみなした。

【0024】

サーマルバジェット（thermal budget）は、テストビークルを175 で1時間加熱し、次いで、それをLauffer Molding機に175 で導入して変形性であるかを決定することにより試験した。サーマルバジェットは、接着剤が、最初の硬化後に再フローおよび再硬化を続け、ガス放出およびボイド形成を起こさない時間の長さである（サーマルバジェットは、ダイスタッキング作業に必要である）。

40

【0025】

【表 1】

表 1	本発明の組成物		
成分	A	B	C
アクリレート末端ブタジエン- アクリロニトリルエラストマー ^a	2.5 g	2.5 g	2.5 g
エポキシ末端ブタジエン- アクリロニトリルエラストマー ^b	7.5 g	7.5 g	7.5 g
エポキシ樹脂 ^c	5 g	5 g	5 g
THFアクリレート (反応性希釈剤)	20 g		10 g
4-ヒドロキシブチルアクリレー トグリシジルエーテルモノマー (反応性希釈剤)		20 g	10 g
1, 4-シクロヘキサジメタノ ールモノアクリレート (反応性希釈剤)	5 g	5 g	5 g
光開始剤 ^d	2 g	2 g	2 g
シリカフィラー ^e	4 g	4 g	4 g
性能試験	性能結果		
ダイシェアグリーン強度	>200g	>200g	>200g
高温ダイシェア強度	>1000g	>1000g	>1000g
ダイ取り付け後の成形性	あり	あり	あり
175℃で1時間加熱後の成形性	あり	あり	あり
ダイシフト	なし	なし	なし
サーマルバジェット	最大1時間	最大1時間	最大1時間
耐湿性／信頼性	合格	合格	合格

【0026】

表1の注釈

a. Hypro 1300x33 VTB NX、27 で150,000～250,000 mPa・sのBrookfield粘度を有するメタクリレート末端ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、CVC Thermoset Specialtiesから購入。

b. Hypro 1300x68 ETBN、27 で135,000～250,000 mPa・sのBrookfield粘度を有する直鎖エポキシキャップ化低分子量ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、CVC Thermoset Specialtiesから購入。

c. Epiclon N685-EXP-S、207 g/eqのエポキシ等量重量を有するo-クレゾール-ホルムアルデヒドノボラックから誘導される多官能性エポキシ樹脂、DIC Corporationから購入。

d. Darocur 4265、Cibaから購入。

e. Silica SE-2030、Admatechsから購入。

【0027】

【表 2】

表 2 比較組成物

成分	D	E	F	G	H
アクリレート末端ブタジエン- アクリロニトリルエラストマー ^a	2.5 g				
1, 4-ブタンジオールジアク リレート ^f		2.5 g			
K a n e k a マクロマー (アクリレート末端)			2.5 g	2.5 g	2.5 g
エポキシ末端ブタジエン-アク リロニトリルエラストマー ^b	5 g	7.5 g	7.5 g		
ポリウレタン ^h				8 g	
エポキシ樹脂 ^c	5 g	5 g	5 g	5 g	5 g
高分子量アクリルポリマー ME-3500					5 g
THFアクリレート (反応性希釈剤)	10 g	10 g	10 g	20 g	20 g
4-ヒドロキシブチルアクリレ ートグリシジルエーテルモノマ ー (反応性希釈剤)	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g
1, 4-シクロヘキサジメタ ノールモノアクリレート (反応性希釈剤)	5 g	5 g	5 g	5 g	5 g
光開始剤 ^d	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
シリカフィラー ^e	4 g	4 g	4 g	4 g	4 g
性能試験:	性能結果				
グリーン強度	<100g	<100g	<100g	>100g	>100g
HDS S	<1000g	<1000g	<1000g	<1000g	<1000g
ダイ取り付け後の成形性	あり	あり	あり	あり	あり
175℃で1時間加熱後の 成形性	なし	なし	なし	なし	なし
ダイシフト	あり	あり	あり	なし	なし
耐湿性／信頼性	データ なし	データ なし	データ なし	なし	なし

【0028】

表 2 の注釈

a. Hypro 1300x33 VTBNX、27 で150,000～250,000 mPa・sのBrookfield粘度を有するメタクリレート末端ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、CVC Thermoset Specialtiesから購入。

b. Hypro 1300x68 ETBN、27 で135,000～250,000 mPa・sのBrookfield粘度を有する直鎖エポキシキャップ化低分子量ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、CVC Thermoset Specialtiesから購入。

c. Epiclon N685-EXP-S、207 g/eqのエポキシ等量重量を有するo-クレゾール-ホルムアルデヒドノボラックから誘導される多官能性エポキシ樹脂、DIC Corporationから購入。

10

20

30

40

50

- d . D a r o c u r 4 2 6 5、C i b aから購入。
e . S i l i c a S E - 2 0 3 0、A d m a t e c h sから購入。
f . S R - 2 1 3、低粘性二官能性モノマー、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、
2 5 で $8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の B r o o k f i e l d 粘度を有する、S a r t o m e rから購入。
g . アクリレート末端オリゴマー、K a n e k a C o r p o r a t i o nから購入。
h . E s t a n e 5 7 0 1 ポリウレタン、エラストマー性ポリウレタン、L u b r i z o lから購入。
i . アクリルポリマー M E - 3 5 0 0、N e g a m i C h e m i c a l I n d u s t r i a l C o . , L t dから購入。

10

【 0 0 2 9 】

結果は、本発明の試料が良好な性能結果をもたらしたことを示す。

【 0 0 3 0 】

比較用組成物の結果は、これらの組成物が1つまたは複数の性能試験で不良であったことを示す。配合物 D は、ビニル：エポキシエラストマーについて1：3の重量比を有していなかったので不良であった。配合物 E および F は、アクリレートエラストマーを含んでいなかった所以不良であった（ジアクリレートはエラストマー性でなかった）。配合物 F も 2 5 より高い、3 0 付近の T g を有していた。配合物 G は、エラストマー性ポリウレタンを含んでいたが、反応性の官能性基を含んでいなかった所以不良であった。配合物 H はいずれの反応性エラストマーも含んでいなかった所以不良であった。

20

フロントページの続き

(72)発明者 ベッカー、 ケビン ハリス
アメリカ合衆国 90703 カリフォルニア州 セアリティ ストワーズ アベニュー 172
11

(72)発明者 ジュオ、 チイジュオ
アメリカ合衆国 92602 カリフォルニア州 アーヴァイン コンGRES プレイス 86

審査官 磯貝 香苗

(56)参考文献 特開2004-168906(JP,A)
特開2011-193009(JP,A)
特開2006-032936(JP,A)
特開2002-164360(JP,A)
特開2004-111501(JP,A)
特開2004-168908(JP,A)
特開2004-168907(JP,A)
特開2004-155903(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00 - 201/10