

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年3月27日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/046128 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 201/00 (2006.01) H01L 21/52 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) H05K 3/34 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075155
- (22) 国際出願日: 2013年9月18日(18.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-210032 2012年9月24日(24.09.2012) JP
特願 2013-185240 2013年9月6日(06.09.2013) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: ディラオ カール アルビン(DILAO Carl Alvin); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 定永周治郎(SADANAGA Shujiro); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 中川 弘章(NAKAGAWA Hiroaki); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積

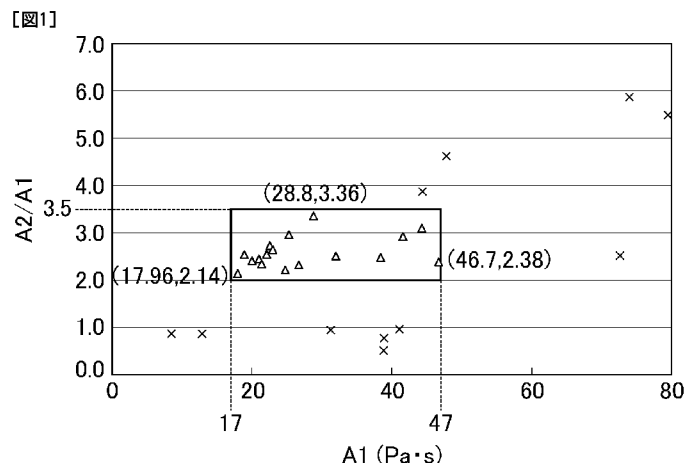
水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 畠井 宗宏(HATAI Munehiro); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: ADHESIVE FOR ELECTRONIC COMPONENTS AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR CHIP MOUNTER

(54) 発明の名称: 電子部品用接着剤及び半導体チップ実装体の製造方法



(57) Abstract: The aim of the present invention is to provide an adhesive for electronic components, which is easy to apply, maintains shape well after application, and with which voids can be minimized. Another aim of the present invention is to provide a method for manufacturing semiconductor chip mounters using said adhesive for electronic components. The present invention is an adhesive for electronic components, containing a curable compound, a hardener, a curing accelerator, and an inorganic filler. If the viscosity at 5rpm as measured using an E-type viscosimeter at 25°C is defined as A1 (Pa·s) and the viscosity at 0.5rpm is defined as A2 (Pa·s), A1 and A2/A1 fall within the range encompassed by the solid line in Fig. 1, and with regard to 100 parts by weight of the curable compound, the content of the hardener is 5-150 parts by weight, the content of the inorganic filler is 60-400 parts by weight, and the curing accelerator contains a composition containing an imidazole compound and a phosphoric acid compound.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/046128 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,

MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、塗布性に優れ、塗布後の形状保持性がよく、かつ、ボイドを抑制することのできる電子部品用接着剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該電子部品用接着剤を用いた半導体チップ実装体の製造方法を提供することを目的とする。本発明は、硬化性化合物と、硬化剤と、硬化促進剤と、無機充填剤とを含有する電子部品用接着剤であって、25℃でE型粘度計を用いて測定した5rpmでの粘度をA1(Pa・s)、0.5rpmでの粘度をA2(Pa・s)としたとき、A1とA2/A1とが図1の実線で囲まれた範囲内であり、前記硬化性化合物100重量部に対して、前記硬化剤の配合量が5～150重量部、前記無機充填剤の配合量が60～400重量部であり、前記硬化促進剤は、イミダゾール化合物と亜リン酸化合物とを含有する組成物を含有する電子部品用接着剤である。

明 細 書

発明の名称：

電子部品用接着剤及び半導体チップ実装体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、塗布性に優れ、塗布後の形状保持性がよく、かつ、ボイドを抑制することのできる電子部品用接着剤に関する。また、本発明は、該電子部品用接着剤を用いた半導体チップ実装体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、ますます進展する半導体装置の小型化、高集積化に対応するために、ハンダ等からなる突起状電極（バンプ）を有する半導体チップを用いたフリップチップ実装が多用されている。例えば、特許文献１には、半導体装置のバンプ電極と基板の端子電極とを電気的に接続した後、封止材を上記半導体装置と基板との間隙に充填する半導体装置の製造方法が記載されている。

特許文献１には、封止材の良好な封止特性を得るために必要な粘度とチクソトロピー特性の限界を究明することを目的としたことが記載されており、粘度が $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下でチクソトロピー指数が 1.1 以下である組成物からなる封止材であれば、封止材の注入時に間隙に速やかにかつ気泡を生じることなく小さな間隙にも十分浸透することが可能となることが記載されている。

[0003] また、特許文献２には、アンダーフィル材料として、実質的に球形の非凝集、非晶質かつ固体である表面処理ナノ粒子を含む硬化性アンダーフィル接着用組成物が記載されている。特許文献２には、表面改質ナノ粒子を使用することにより、望ましい熱膨張率（CTE）を有すると共に毛管アンダーフィル方法に使用するために有用な粘度範囲を提供するアンダーフィル接着剤を提供できることが記載されている。

[0004] しかしながら、近年、半導体チップの小型化が進行するとともにバンプ間のピッチもますます狭くなっており、また、これらに伴って半導体チップ同士

又は半導体チップと基板との間のギャップが狭くなっていることから、封止樹脂（アンダーフィル材料）の充填時に空気が巻き込まれやすく、ボイドが発生しやすくなっている。

[0005] この問題を解決するために、例えば、封止樹脂を電極接合後に充填するのではなく、接合領域に予め封止樹脂を設けておく方法が検討されている。例えば、特許文献3には、無機基板または有機基板の回路形成面の半導体素子を搭載する位置に所定の液状封止樹脂組成物を塗布した後、前記半導体素子の電極と前記基板の回路を、 bumps を介して接合すると同時に前記液状封止樹脂組成物の硬化を行う半導体装置の製造方法が記載されている。

しかしながら、特許文献3に記載の方法によっても、また、例えば特許文献2に記載のような従来のアンダーフィル材料を特許文献3に記載の方法に適用したとしても、ボイドが生じる可能性を充分には排除できていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3093621号公報

特許文献2：特表2005-527113号公報

特許文献3：特開2009-96886号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、塗布性に優れ、塗布後の形状保持性がよく、かつ、ボイドを抑制することのできる電子部品用接着剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該電子部品用接着剤を用いた半導体チップ実装体の製造方法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

[0008] 本発明は、硬化性化合物と、硬化剤と、硬化促進剤と、無機充填剤とを含有する電子部品用接着剤であって、25℃でE型粘度計を用いて測定した5rpmでの粘度をA1（Pa・s）、0.5rpmでの粘度をA2（Pa・s

）としたとき、 $A1$ と $A2/A1$ とが図1の実線で囲まれた範囲内であり、前記硬化性化合物100重量部に対して、前記硬化剤の配合量が5～150重量部、前記無機充填剤の配合量が60～400重量部であり、前記硬化促進剤は、イミダゾール化合物と亜リン酸化合物とを含有する組成物を含有する電子部品用接着剤である。

以下、本発明を詳述する。

[0009] 本発明者らは、突起状電極を有する半導体チップをフリップチップ実装により基板に接合するとともに封止を行う半導体チップ実装体の製造方法において、予め基板上に設ける電子部品用接着剤としては、チクソトロピー特性（チクソ性）が大きい方がボイドを抑制しやすいと考えた。

しかしながら、一般的に、信頼性を高めるためにはある程度以上無機充填剤を配合する必要があるところ、無機充填剤をある程度以上配合した電子部品用接着剤は、高粘度になりがちであった。そして、このような高粘度の電子部品用接着剤に、チクソトロピー特性を大きくする目的で更にチクソトロピー付与剤を配合すると、粘度が更に高くなって塗布性が低下してしまい、また、チクソトロピー特性を調整することも困難であった。

この問題に対し、本発明者らは、硬化性化合物と、硬化剤と、硬化促進剤と、無機充填剤とを所定の比率で配合し、硬化促進剤として、イミダゾール化合物と亜リン酸化合物とを含有する組成物を用いることにより、十分な信頼性が得られる程度に無機充填剤を配合する場合であっても、粘度特性及びチクソトロピー特性の両方を所望の範囲に調整できることを見出した。

[0010] 本発明の電子部品用接着剤は、硬化性化合物と、硬化剤と、硬化促進剤と、無機充填剤とを含有する電子部品用接着剤であって、25℃でE型粘度計を用いて測定した5rpmでの粘度を $A1$ （Pa・s）、0.5rpmでの粘度を $A2$ （Pa・s）としたとき、 $A1$ と $A2/A1$ とが図1の実線で囲まれた範囲内である。

[0011] 本明細書中、電子部品用接着剤の粘度の測定は、VISCOMETER TV-22（TOKAI SANGYO CO. LTD社製）等のE型粘度測

定装置を用いて行われる。また、 $A2/A1$ は、電子部品用接着剤の 25°C でE型粘度計を用いて測定した、 0.5rpm での粘度 $A2\text{ (Pa}\cdot\text{s)}$ を 5rpm での粘度 $A1\text{ (Pa}\cdot\text{s)}$ で除した値を意味し、電子部品用接着剤のチクソトロピー特性を示す指標である。

なお、図1の実線で囲まれた範囲は、実施例及び比較例で測定した電子部品用接着剤の粘度特性及びチクソトロピー特性から導かれた範囲である。図1の実線で囲まれた範囲には、実線上も含まれるものとする。

[0012] $A1$ と $A2/A1$ とを上記範囲に調整することにより、電子部品用接着剤の塗布性と塗布後の形状保持性とを確保しつつ、半導体チップの突起状電極と基板の電極部とを接触させるとともに電子部品用接着剤を封止領域に充填する工程において気泡を噛みこんでしまった場合であっても、ボイドを抑制することができる。このようにボイドを抑制することができるのは、電子部品用接着剤を封止領域に充填する際、上記物性を示す電子部品用接着剤であれば、ぬれ広がりによって封止領域に充填される過程で気泡を押し出す働きをするためと推測される。

[0013] $A1$ が上記範囲より小さいと、電子部品用接着剤の流動性が高くなりすぎる。そのため、電子部品用接着剤を基板上に設ける工程において電子部品用接着剤のぬれ広がりが大きくなりすぎて封止領域近傍にあるアライメントマークに重なり、アライメントを行うことが困難となる。また、半導体チップの突起状電極と基板の電極部とを接触させるとともに電子部品用接着剤を封止領域に充填する工程においてフィレットが長くなってしまい、基板の配線部分が汚染されてしまうことがある。 $A1$ が上記範囲より大きいと、電子部品用接着剤の塗布性が低下する。また、電子部品用接着剤を封止領域に充填する際に電子部品用接着剤が十分にぬれ広がらず、ボイドを抑制することが困難となる。 $A1$ の好ましい下限は $20\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、好ましい上限は $38\text{Pa}\cdot\text{s}$ である。

[0014] $A2/A1$ が上記範囲より小さいと、ボイドを抑制することが困難となる。また、電子部品用接着剤を基板上に設ける工程と、半導体チップの突起状電

極と基板の電極部とを接触させるとともに電子部品用接着剤を封止領域に充填する工程との間において、電子部品用接着剤の形状を維持することが困難となる。 $A2/A1$ が上記範囲より大きいと、半導体チップの突起状電極と基板の電極部とを接触又は接合する際に電子部品用接着剤の半導体チップ上面への這い上がりを十分に抑制することができず、電子部品用接着剤がボンディング装置のアタッチメントに付着しやすくなる。 $A2/A1$ の好ましい下限は2.2、好ましい上限は3.1である。

[0015] 本発明の電子部品用接着剤に含まれる、硬化性化合物、硬化剤、硬化促進剤、無機充填剤等の各成分の種類及び配合量を調整することにより、 $A1$ と $A2/A1$ とを上記範囲に調整することができる。

本発明の電子部品用接着剤においては、上記硬化性化合物100重量部に対して、上記硬化剤の配合量が5～150重量部、上記無機充填剤の配合量が60～400重量部であり、上記硬化促進剤は、イミダゾール化合物と亜リン酸化合物とを含有する組成物を含有する。

[0016] 上記硬化性化合物を含有することにより、本発明の電子部品用接着剤は、硬化性及び硬化後の信頼性に優れたものとなる。上記硬化性化合物は、電子部品用接着剤の粘度特性及びチクソトロピー特性の両方を所望の範囲に調整する観点から、SP値が8～14程度であることが好ましい。

上記硬化性化合物は特に限定されないが、エポキシ化合物、ビスマレイミド化合物、エピスルフィド化合物からなる群より選択される少なくとも1つの化合物を含有することが好ましい。

[0017] 上記エポキシ化合物は特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型、ビスフェノールS型等のビスフェノール型エポキシ化合物、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型等のノボラック型エポキシ化合物、レゾルシノール型エポキシ化合物、トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等の芳香族エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、フルオレン型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物、ポリエーテル変性エポキシ化合物、ベンゾフェ

ノン型エポキシ化合物、アニリン型エポキシ化合物、NBR変性エポキシ化合物、CTBN変性エポキシ化合物、及び、これらの水添化物等が挙げられる。なかでも、速硬化性が得られやすいことから、ベンゾフェノン型エポキシ化合物が好ましい。これらのエポキシ化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0018] 上記ビスフェノールF型エポキシ化合物のうち、市販品として、例えば、EXA-830-LVP、EXA-830-CRP（以上、DIC社製）等が挙げられる。上記レゾルシノール型エポキシ化合物のうち、市販品として、例えば、EX-201（ナガセケムテックス社製）等が挙げられる。上記ポリエーテル変性エポキシ化合物のうち、市販品として、例えば、EX-931（ナガセケムテックス社製）、EXA-4850-150（DIC社製）、EP-4005（アデカ社製）等が挙げられる。上記アニリン型エポキシ化合物のうち、市販品として、例えば、EP-3900S、EP-3950S（以上、アデカ社製）等が挙げられる。上記ナフタレン型エポキシ化合物のうち、市販品として、例えば、EXA-4710（アデカ社製）等が挙げられる。

[0019] 本発明の電子部品用接着剤が上記エポキシ化合物を含有する場合、上記エポキシ化合物の配合量は特に限定されないが、電子部品用接着剤100重量部に占める好ましい下限が15重量部、好ましい上限が60重量部であり、より好ましい下限が25重量部、より好ましい上限が50重量部である。

[0020] 上記ビスマレイミド化合物は特に限定されず、例えば、ケイアイ化成社、大和化成工業社、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社、ナショナル・スターチ・アンド・ケミカル社等から市販されている熱開始型フリーラジカル硬化性ビスマレイミド化合物等が挙げられる。

[0021] 本発明の電子部品用接着剤が上記ビスマレイミド化合物を含有する場合、上記ビスマレイミド化合物の配合量は特に限定されないが、電子部品用接着剤100重量部に占める好ましい下限が15重量部、好ましい上限が60重量部であり、より好ましい下限が25重量部、より好ましい上限が50重量部

である。

[0022] 上記エピスルフィド化合物は、エピスルフィド基を有していれば特に限定されず、例えば、エポキシ化合物のエポキシ基の酸素原子を硫黄原子に置換した化合物が挙げられる。

上記エピスルフィド化合物として、具体的には例えば、ビスフェノール型エピスルフィド化合物（ビスフェノール型エポキシ化合物のエポキシ基の酸素原子を硫黄原子に置換した化合物）、水添ビスフェノール型エピスルフィド化合物、ジシクロペンタジエン型エピスルフィド化合物、ビフェニル型エピスルフィド化合物、フェノールノボラック型エピスルフィド化合物、フルオレン型エピスルフィド化合物、ポリエーテル変性エピスルフィド化合物、ブタジエン変性エピスルフィド化合物、トリアジンエピスルフィド化合物、ナフタレン型エピスルフィド化合物等が挙げられる。なかでも、ナフタレン型エピスルフィド化合物が好ましい。これらのエピスルフィド化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

なお、酸素原子から硫黄原子への置換は、エポキシ基の少なくとも一部におけるものであってもよく、すべてのエポキシ基の酸素原子が硫黄原子に置換されていてもよい。

[0023] 上記エピスルフィド化合物のうち、市販品として、例えば、YL-7007（水添ビスフェノールA型エピスルフィド化合物、三菱化学社製）等が挙げられる。また、上記エピスルフィド化合物は、例えば、チオシアン酸カリウム、チオ尿素等の硫化剤を使用して、エポキシ化合物から容易に合成される。

[0024] 本発明の電子部品用接着剤が上記エピスルフィド化合物を含有する場合、上記エピスルフィド化合物の配合量は特に限定されないが、電子部品用接着剤100重量部に占める好ましい下限が3重量部、好ましい上限が12重量部であり、より好ましい下限が6重量部、より好ましい上限が9重量部である。

[0025] 本発明の電子部品用接着剤は、上記硬化性化合物と反応可能な官能基を有す

る高分子化合物（以下、単に、反応可能な官能基を有する高分子化合物ともいう）を含有してもよい。上記反応可能な官能基を有する高分子化合物を含有することにより、電子部品用接着剤は、熱によるひずみが発生する際の接合信頼性が向上する。

[0026] 上記反応可能な官能基を有する高分子化合物として、上記硬化性化合物としてエポキシ化合物を用いる場合には、例えば、アミノ基、ウレタン基、イミド基、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等を有する高分子化合物等が挙げられる。なかでも、エポキシ基を有する高分子化合物が好ましい。上記エポキシ基を有する高分子化合物を含有することで、電子部品用接着剤の硬化物は、優れた可撓性を発現する。即ち、上記硬化性化合物としてのエポキシ化合物に由来する優れた機械的強度、耐熱性及び耐湿性と、上記エポキシ基を有する高分子化合物に由来する優れた可撓性とを兼備することができ、耐冷熱サイクル性、耐ハンダリフロー性及び寸法安定性等に優れ、高い接着信頼性及び高い導通信頼性を発現する。

[0027] 上記エポキシ基を有する高分子化合物は特に限定されず、末端及び／又は側鎖（ペンダント位）にエポキシ基を有する高分子化合物であればよく、例えば、エポキシ基含有アクリルゴム、エポキシ基含有ブタジエンゴム、ビスフェノール型高分子量エポキシ化合物、エポキシ基含有フェノキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂、エポキシ基含有ウレタン樹脂、エポキシ基含有ポリエステル樹脂等が挙げられる。なかでも、エポキシ基を多く含有することができ、電子部品用接着剤の硬化物の機械的強度及び耐熱性がより優れたものとなることから、エポキシ基含有アクリル樹脂が好ましい。これらのエポキシ基を有する高分子化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0028] 上記反応可能な官能基を有する高分子化合物として、上記エポキシ基を有する高分子化合物、特にエポキシ基含有アクリル樹脂を用いる場合、上記エポキシ基を有する高分子化合物の重量平均分子量の好ましい下限は1万である。上記エポキシ基を有する高分子化合物の重量平均分子量が1万未満である

と、電子部品用接着剤の硬化物の可撓性が充分に向上しないことがある。

[0029] 上記反応可能な官能基を有する高分子化合物として、上記エポキシ基を有する高分子化合物、特にエポキシ基含有アクリル樹脂を用いる場合、上記エポキシ基を有する高分子化合物のエポキシ当量の好ましい下限は200、好ましい上限は1000である。上記エポキシ基を有する高分子化合物のエポキシ当量が200未満であると、電子部品用接着剤の硬化物の可撓性が充分に向上しないことがある。上記エポキシ基を有する高分子化合物のエポキシ当量が1000を超えると、電子部品用接着剤の硬化物の機械的強度及び耐熱性が低下することがある。

[0030] 本発明の電子部品用接着剤が上記反応可能な官能基を有する高分子化合物を含有する場合、上記反応可能な官能基を有する高分子化合物の配合量は特に限定されないが、上記硬化性化合物100重量部に対する好ましい下限が1重量部、好ましい上限が30重量部である。上記反応可能な官能基を有する高分子化合物の配合量が1重量部未満であると、電子部品用接着剤は、熱によるひずみが発生する際の接合信頼性が低下することがある。上記反応可能な官能基を有する高分子化合物の配合量が30重量部を超えると、電子部品用接着剤の硬化物は、機械的強度、耐熱性及び耐湿性が低下することがある。

[0031] 上記硬化剤は特に限定されず、従来公知の硬化剤を上記硬化性化合物に合わせて適宜選択することができる。上記硬化性化合物としてエポキシ化合物を用いる場合、上記硬化剤として、例えば、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸等の加熱硬化型酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、ジシアンジアミド等の潜在性硬化剤、カチオン系触媒型硬化剤等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0032] 上記硬化剤の配合量は、上記硬化性化合物100重量部に対する下限が5重量部、上限が150重量部である。上記硬化剤の配合量が5重量部未満であると、電子部品用接着剤の硬化物が脆弱になったり、上記硬化剤が硬化不足

等の不良を起こす原因になったりする。上記硬化剤の配合量が150重量部を超えると、電子部品用接着剤の硬化物の耐熱性が低下する。

[0033] 本発明の電子部品用接着剤においては、上記硬化促進剤は、イミダゾール化合物と亜リン酸化合物とを含有する組成物を含有する。このような組成物においては、イミダゾール化合物中のイミダゾール基が亜リン酸化合物中の水酸基によって安定化されているため、このような組成物を用いることにより、A1とA2/A1とを上記範囲に調整することが容易となる。

また、イミダゾール化合物と亜リン酸化合物とを含有する組成物は均一に分子レベルで分散するため、このような組成物を用いることにより、半導体チップの突起状電極と基板の電極部とを接触又は接合する際に局所的な発熱を避けることができ、ボイドを抑制することができる。

また、亜リン酸化合物を用いることにより、半導体チップの突起状電極等がハンダである場合にはハンダのぬれ性が向上し、電極接合を良好に行うことができる。

[0034] 上記イミダゾール化合物は、常温で液状であっても固体であってもよいが、亜リン酸化合物と混合されることで、常温で液状の組成物を形成することが好ましい。

本明細書中、常温で液状とは、10～30℃における少なくとも一部の温度領域において液体状態であることを意味する。

[0035] 上記イミダゾール化合物として、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジ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-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、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-アミノメチル-2-メチルイミダゾール等が挙げられる。これらのイミダゾール化合物は

、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0036] 上記亜リン酸化合物として、例えば、亜リン酸、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル等が挙げられる。

上記亜リン酸モノエステルとして、例えば、亜リン酸モノメチル、亜リン酸モノエチル、亜リン酸モノブチル、亜リン酸モノラウリル、亜リン酸モノオレイル、亜リン酸モノフェニル、亜リン酸モノナフチル等が挙げられる。上記亜リン酸ジエステルとして、例えば、亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジラウリル、亜リン酸ジオレイル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジナフチル、亜リン酸ジ-*o*-トリル、亜リン酸ジ-*m*-トリル、亜リン酸ジ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*p*-クロロフェニル、亜リン酸ジ-*p*-ブロモフェニル、亜リン酸ジ-*p*-フルオロフェニル等が挙げられる。

これらの亜リン酸化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0037] 上記イミダゾール化合物と上記亜リン酸化合物との配合比率は特に限定されないが、上記イミダゾール化合物中のイミダゾール基に対する上記亜リン酸化合物中の水酸基のモル比は、好ましい下限が0.05、好ましい上限が3.3である。上記モル比が0.05未満であると、上記亜リン酸化合物中の水酸基によりイミダゾール基を安定化させることが困難となることがある。上記モル比が3.3を超えると、硬化促進剤としての硬化性が低下することがある。上記イミダゾール化合物中のイミダゾール基に対する上記亜リン酸化合物中の水酸基のモル比のより好ましい下限は0.07、より好ましい上限は3.2である。

[0038] なお、亜リン酸化合物は、一般に亜リン酸型（トリヒドロキシ型）とホスホン酸型（ジヒドロキシ型）との互変異性を示すことが知られているが、本明細書中、亜リン酸化合物中の水酸基の数は、亜リン酸化合物の全てが亜リン酸型（トリヒドロキシ型）であるものとして計算する。

[0039] 上記イミダゾール化合物と亜リン酸化合物とを含有する組成物のうち、市販

品として、例えば、フジキュアー 7000 (T&K TOKA 社製) 等が挙げられる。

[0040] 上記イミダゾール化合物と亜リン酸化合物とを含有する組成物の配合量は特に限定されず、上記硬化性化合物 100 重量部に対して好ましい下限が 0.1 重量部、好ましい上限が 10 重量部である。上記硬化促進剤の配合量が上記範囲を外れると、A1 と A2 / A1 とを上記範囲に調整することが困難となることがある。上記イミダゾール化合物と亜リン酸化合物とを含有する組成物の配合量のより好ましい下限は 1 重量部である。

[0041] 上記硬化促進剤は、上記イミダゾール化合物と亜リン酸化合物とを含有する組成物に加えて、更に、その他の硬化促進剤を含有していてもよい。上記その他の硬化促進剤は特に限定されず、例えば、イミダゾール系硬化促進剤、3 級アミン系硬化促進剤等が挙げられる。なかでも、硬化速度の制御をしやすいことから、イミダゾール系硬化促進剤が好ましい。これらのその他の硬化促進剤は、単独で用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

[0042] 上記イミダゾール系硬化促進剤は特に限定されず、例えば、イミダゾールの 1 位をシアノエチル基で保護した 1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、イソシアヌル酸で塩基性を保護したイミダゾール系硬化促進剤 (商品名「2MA-OK」、四国化成工業社製)、2MZ、2MZ-P、2PZ、2PZ-PW、2P4MZ、C11Z-CNS、2PZ-CNS、2PZCNS-PW、2MZ-A、2MZA-PW、C11Z-A、2E4MZ-A、2MAOK-PW、2PZ-OK、2MZ-OK、2PHZ、2PHZ-PW、2P4MHZ、2P4MHZ-PW、2E4MZ-BIS、VT、VT-OK、MAVT、MAVT-OK (以上、四国化成工業社製) 等が挙げられる。これらのイミダゾール系硬化促進剤は、単独で用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

[0043] 上記硬化性化合物としてエポキシ化合物を用い、かつ、上記硬化剤と上記硬化促進剤とを併用する場合、用いる硬化剤の配合量は、用いるエポキシ化

物中のエポキシ基に対して理論的に必要な当量以下とすることが好ましい。上記硬化剤の配合量が理論的に必要な当量を超えると、電子部品用接着剤を硬化して得られる硬化物から、水分によって塩素イオンが溶出しやすくなることがある。即ち、硬化剤が過剰であると、例えば、電子部品用接着剤の硬化物から熱水で溶出成分を抽出した際に、抽出水のpHが4～5程度となるため、エポキシ化合物から塩素イオンが多量溶出することがある。従って、電子部品用接着剤の硬化物1gを、100℃の純水10gで2時間浸した後、純水のpHが6～8であることが好ましく、pHが6.5～7.5であることがより好ましい。

[0044] 上記無機充填剤は、疎水化度（M値）が20以下の無機充填剤、又は、疎水化度（M値）が45以上の無機充填剤を含有することが好ましく、疎水化度（M値）が20以下の無機充填剤を含有することがより好ましい。このような無機充填剤を用いることにより、 A_2/A_1 とを上記範囲に調整すること、特に A_2/A_1 を上記範囲に調整することが容易となる。

なお、疎水化度（M値）は、疎水性を表す指標であり、無機充填剤を添加した水にメタノールを滴下し、無機充填剤が完全に膨潤したときのメタノール濃度（重量％）を意味する。

[0045] 上記M値が20以下の無機充填剤は、M値が18以下であることがより好ましく、具体的には例えば、M値が20以下のシリカ、酸化チタン、ブラックカーボン、アルミナ、グラフェン、マイカ等からなる微粒子が挙げられる。なかでも、M値が20以下のシリカ微粒子が好ましい。

上記M値が20以下の無機充填剤の市販品として、例えば、SE-2050（M値が0、炭素含有量が0重量％、アドマテックス社製）、SE-2050-SET（M値が20、炭素含有量が0重量％、アドマテックス社製）、SE-2050-SEJ（M値が20、炭素含有量が0重量％、アドマテックス社製）、SE-1050（M値が0、炭素含有量が0重量％、アドマテックス社製）、SE-4050（M値が0、炭素含有量が0重量％、アドマテックス社製）、UFP-80（M値が20、電気化学社製）、QS-40

(M値が0、炭素含有量が0重量%、トクヤマ社製)等が挙げられる。これらの無機充填剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0046] 上記M値が45以上の無機充填剤として、例えば、M値が45以上のシリカ、酸化チタン、ブラックカーボン、アルミナ、グラフェン、マイカ等からなる微粒子が挙げられる。なかでも、M値が45以上のシリカ微粒子が好ましい。

上記M値が45以上の無機充填剤の市販品として、例えば、SE-2050-STJ (M値が64、アドマテックス社製)、SE-1050-STT (M値が64、アドマテックス社製)、ヒュームドシリカ (MT-10、M値が47、炭素含有量が0.9重量%、トクヤマ社製)、ヒュームドシリカ (HM-20L、M値が64、炭素含有量が2.4重量%、トクヤマ社製)、ヒュームドシリカ (PM-20L、M値が65、炭素含有量が5.5重量%、トクヤマ社製)等が挙げられる。これらの無機充填剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0047] 上記無機充填剤は、上記M値が20以下の無機充填剤、上記M値が45以上の無機充填剤に加えて、更に、その他の無機充填剤を含有していてもよい。上記その他の無機充填剤の配合量は、無機充填剤全体のうち、好ましい下限が10重量%である。配合量が10重量%未満であると、チクソトロピー特性を調整する効果が十分に得られないことがある。上記その他の無機充填剤の配合量は、無機充填剤全体のうち、より好ましい下限が15重量%である。

[0048] 上記無機充填剤のM値を調整する方法としては、例えば、無機充填剤に表面処理を施し、表面に存在する親水性基の数を変化させる方法等が挙げられる。具体的には例えば、シリカ微粒子の表面を $-CH_3$ で修飾して炭素含有量を調整することによりM値を調整する方法等が挙げられる。このような方法により炭素含有量を調整したシリカ微粒子は、例えば、トクヤマ社等から市販されている。

[0049] 上記無機充填剤は、表面処理されていることが好ましく、その結果、表面に表面処理剤に由来する基を有することが好ましい。上記無機充填剤が表面処理されていると、電子部品用接着剤に上記無機充填剤を高充填する場合であっても、A 1 と A 2 / A 1 とを上記範囲に調整することが容易となり、ボイドをより良好に抑制することができる。また、電子部品用接着剤に上記無機充填剤を高充填すると、電子部品用接着剤の硬化後の線膨張係数を低く維持することができ、電子部品用接着剤の接合信頼性が向上する。

[0050] 上記表面処理剤として、例えば、アミノシラン化合物、メチルシラン化合物、ビニルシラン化合物、スチリルシラン化合物、メルカプトシラン化合物、フェニルシラン化合物、(メタ)アクリルシラン化合物、エポキシシラン化合物等が挙げられる。なかでも、トリメチルシラン化合物又はエポキシシラン化合物が好ましい。

[0051] 上記エポキシシラン化合物として、例えば、2-(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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

上記フェニルシラン化合物として、例えば、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

上記(メタ)アクリルシラン化合物として、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0052] 上記無機充填剤は、平均粒子径の好ましい下限が0.1 μm 、好ましい上限が3 μm である。上記平均粒子径が上記範囲内であると、A 1 と A 2 / A 1 とを上記範囲に調整することが容易となり、ボイドをより良好に抑制することができる。上記平均粒子径が0.1 μm 未満であると、電子部品用接着剤が増粘しやすくなり、電子部品用接着剤を封止領域に充填する際に電子部品

用接着剤が十分にぬれ広がらず、ボイドを抑制できないことがある。上記平均粒子径が $3\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、電極間に上記無機充填剤を噛みこんでしまうことがある。上記無機充填剤の平均粒子径のより好ましい下限は $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $1\text{ }\mu\text{m}$ 、更に好ましい上限は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0053] 上記無機充填剤の配合量は、上記硬化性化合物100重量部に対する下限が60重量部、上限が400重量部である。上記無機充填剤の配合量が60重量部未満であると、電子部品用接着剤が十分な接合信頼性を保持することができない。上記無機充填剤の配合量が400重量部を超えると、電子部品用接着剤が増粘しやすくなり、電子部品用接着剤を封止領域に充填する際に電子部品用接着剤が十分にぬれ広がらず、ボイドを抑制できない。上記無機充填剤の配合量は、上記硬化性化合物100重量部に対する好ましい下限が66重量部、好ましい上限が300重量部である。

[0054] また、上記無機充填剤として表面に上記フェニルシラン化合物又は上記（メタ）アクリルシラン化合物に由来する基を有する無機充填剤のみを用いて高充填を行うと、 $A1$ と $A2/A1$ とが上記範囲とならないことがある。そのような場合には、表面に上記フェニルシラン化合物又は上記（メタ）アクリルシラン化合物に由来する基を有する無機充填剤と、表面に上記エポキシシラン化合物に由来する基を有する無機充填剤とを併用することにより、 $A1$ と $A2/A1$ とを上記範囲とすることが好ましい。表面に上記フェニルシラン化合物又は上記（メタ）アクリルシラン化合物に由来する基を有する無機充填剤と、表面に上記エポキシシラン化合物に由来する基を有する無機充填剤とを併用する場合には、表面に上記フェニルシラン化合物又は上記（メタ）アクリルシラン化合物に由来する基を有する無機充填剤100重量部に対する、表面に上記エポキシシラン化合物に由来する基を有する無機充填剤の配合量の好ましい下限が20重量部、好ましい上限が150重量部である。

[0055] また、上記無機充填剤として、チクソトロピー付与剤を用いてもよい。上記チクソトロピー付与剤を含有することで、 $A1$ と $A2/A1$ とを上記範囲に調整しやすくなり、ボイドをより良好に抑制することができる。

[0056] 上記チクソトロピー付与剤は特に限定されず、例えば、金属微粒子、炭酸カルシウム、ヒュームドシリカ、酸化アルミニウム、窒化硼素、窒化アルミニウム、硼酸アルミ等の無機微粒子等が挙げられる。なかでも、ヒュームドシリカが好ましい。

また、上記チクソトロピー付与剤は、必要に応じて、表面処理が施されていてもよい。上記表面処理が施されたチクソトロピー付与剤は特に限定されないが、表面に疎水基を有する粒子が好ましく、具体的には、例えば、表面を疎水化したヒュームドシリカ等が挙げられる。

[0057] 上記チクソトロピー付与剤が粒子状である場合、該粒子状チクソトロピー付与剤の平均粒子径は特に限定されないが、好ましい上限は $1\ \mu\text{m}$ である。上記粒子状チクソトロピー付与剤の平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ を超えると、電子部品用接着剤が所望のチクソトロピー特性を発現できないことがある。

[0058] 本発明の電子部品用接着剤における上記チクソトロピー付与剤の配合量は特に限定されないが、上記チクソトロピー付与剤に表面処理がなされていない場合には、好ましい下限が 0.5 重量%、好ましい上限が 20 重量%である。上記チクソトロピー付与剤の配合量が 0.5 重量%未満であると、電子部品用接着剤に十分なチクソトロピー特性を付与することができないことがある。上記チクソトロピー付与剤の配合量が 20 重量%を超えると、半導体装置を製造する際に電子部品用接着剤の排除性が低下することがある。上記チクソトロピー付与剤の配合量のより好ましい下限は 3 重量%、より好ましい上限は 10 重量%である。

[0059] 本発明の電子部品用接着剤は、粘度を低減させるために希釈剤を含有してもよい。

上記希釈剤は、エポキシ基を有することが好ましく、1 分子中のエポキシ基数の好ましい下限が 2、好ましい上限が 4 である。1 分子中のエポキシ基数が 2 未満であると、電子部品用接着剤の硬化後に十分な耐熱性が発現しないことがある。1 分子中のエポキシ基数が 4 を超えると、硬化によるひずみが発生したり、未硬化のエポキシ基が残存したりすることがあり、これにより

、接合強度の低下又は繰り返しの熱応力による接合不良が発生することがある。上記希釈剤の１分子中のエポキシ基数のより好ましい上限は３である。また、上記希釈剤は、芳香環及び／又はジシクロペンタジエン構造を有することが好ましい。

[0060] 上記希釈剤は、１２０℃での重量減少量及び１５０℃での重量減少量の好ましい上限が１％である。１２０℃での重量減少量及び１５０℃での重量減少量が１％を超えると、電子部品用接着剤の硬化中又は硬化後に未反応物が揮発してしまい、生産性又は得られる半導体装置の性能に悪影響を与えることがある。

また、上記希釈剤は、上記硬化性化合物よりも硬化開始温度が低く、硬化速度が大きいことが好ましい。

[0061] 本発明の電子部品用接着剤が上記希釈剤を含有する場合、本発明の電子部品用接着剤における上記希釈剤の配合量の好ましい下限は１重量％、好ましい上限は２０重量％である。上記希釈剤の配合量が上記範囲外であると、電子部品用接着剤の粘度を十分に低減できないことがある。

[0062] 本発明の電子部品用接着剤は、必要に応じて、溶媒を含有してもよい。

上記溶媒は特に限定されず、例えば、芳香族炭化水素類、塩化芳香族炭化水素類、塩化脂肪族炭化水素類、アルコール類、エステル類、エーテル類、ケトン類、グリコールエーテル（セロソルブ）類、脂環式炭化水素類、脂肪族炭化水素類等が挙げられる。

[0063] 本発明の電子部品用接着剤は、必要に応じて、無機イオン交換体を含有してもよい。

上記無機イオン交換体のうち、市販品として、例えば、ＩＸＥシリーズ（東亜合成社製）等が挙げられる。本発明の電子部品用接着剤が上記無機イオン交換体を含有する場合、上記無機イオン交換体の配合量は特に限定されないが、好ましい上限が１０重量％、好ましい下限が１重量％である。

また、本発明の電子部品用接着剤は、必要に応じて、ブリード防止剤、イミダゾールシランカップリング剤等の接着性付与剤等のその他の添加剤を含有

してもよい。

[0064] 本発明の電子部品用接着剤は、硬化後の40～80℃における線膨張係数の好ましい下限が20ppm/℃、好ましい上限が50ppm/℃である。上記線膨張係数が20ppm/℃未満であると、半導体チップの突起状電極及び基板等よりも線膨張係数が低くなることで、突起状電極及び基板等の熱膨張によって接合部に応力が集中し、剥離が生じることがある。即ち、電子部品用接着剤が十分な接合信頼性を保持することができないことがある。上記線膨張係数が50ppm/℃を超えると、熱によるひずみが発生する際、接合された半導体チップへの応力が大きくなり、突起状電極等の導通部分にクラックが発生しやすくなる。即ち、電子部品用接着剤が十分な接合信頼性を保持することができないことがある。本発明の電子部品用接着剤は、硬化後の40～80℃における線膨張係数のより好ましい下限が25ppm/℃、より好ましい上限が45ppm/℃である。

[0065] 本発明の電子部品用接着剤を製造する方法は特に限定されず、例えば、ホモディスパー等を用いて硬化性化合物、硬化剤、硬化促進剤、無機充填剤等の各成分を攪拌混合する方法等が挙げられる。

[0066] 本発明の電子部品用接着剤の用途は特に限定されないが、突起状電極を有する半導体チップをフリップチップ実装により基板に接合するとともに封止を行う半導体チップ実装体の製造方法に好適に使用される。

突起状電極を有する半導体チップをフリップチップ実装により基板に接合するとともに封止を行う半導体チップ実装体の製造方法であって、本発明の電子部品用接着剤を基板上に設ける工程と、前記電子部品用接着剤を介して、半導体チップの突起状電極と前記基板の電極部とを接触させるとともに前記電子部品用接着剤を封止領域に充填する工程と、前記半導体チップの突起状電極と前記基板の電極部とを接合するとともに接合部の前記電子部品用接着剤を硬化させる工程と、前記電子部品用接着剤を完全硬化させる工程とを有する半導体チップ実装体の製造方法もまた、本発明の1つである。

[0067] 本発明の半導体チップ実装体の製造方法は、突起状電極を有する半導体チッ

プをフリップチップ実装により基板に接合するとともに封止を行う半導体チップ実装体の製造方法である。

本発明の半導体チップ実装体の製造方法では、まず、本発明の電子部品用接着剤を基板上に設ける工程を行う。

[0068] 電子部品用接着剤を上記基板上に設ける方法は特に限定されず、例えば、精密ノズルを取り付けたシリンジ等とディスペンサ等とを組み合わせ用い、電子部品用接着剤を塗布する方法等が挙げられる。

[0069] 本発明の半導体チップ実装体の製造方法では、次いで、電子部品用接着剤を介して、半導体チップの突起状電極と上記基板の電極部とを接触させるとともに電子部品用接着剤を封止領域に充填する工程を行う。

上記工程では、上記半導体チップに対して押圧し、上記半導体チップの突起状電極と上記基板の電極部とを接触させるとともに電子部品用接着剤を封止領域に充填することが好ましい。上記押圧する際の圧力は特に限定されないが、突起状電極当たり0.1～10Nであることが好ましい。上記圧力が0.1N未満であると、上記半導体チップの突起状電極と上記基板の電極部とが接触しないことがある。上記圧力が10Nを超えると、上記半導体チップの突起状電極がつぶれすぎて隣の突起状電極と接触し、ショートすることがある。

また、上記半導体チップの突起状電極と上記基板の電極部とを接触させるとともに電子部品用接着剤を封止領域に充填する際の温度及び時間は、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば特に限定されず、例えば、120～220℃、1～30N、0.1～60秒等が挙げられる。上記半導体チップの突起状電極等がハンダである場合には、ハンダの溶融温度以下の温度で加熱すればよい。

[0070] 本発明の半導体チップ実装体の製造方法では、次いで、上記半導体チップの突起状電極と上記基板の電極部とを接合するとともに接合部の電子部品用接着剤を硬化させる工程を行う。

上記半導体チップの突起状電極と上記基板の電極部とを接合するとともに接

合部の電子部品用接着剤を硬化させる際の温度及び時間は、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば特に限定されず、例えば、230～300℃、1～30N、0.1～60秒等が挙げられる。上記半導体チップの突起状電極等がハンダである場合には、ハンダの溶融温度以上の温度で加熱すればよい。

[0071] 本発明の半導体チップ実装体の製造方法では、更に、電子部品用接着剤を完全硬化させる工程を行う。これにより、電子部品用接着剤が完全に硬化し、上記半導体チップの突起状電極と上記基板の電極部とが接合された半導体チップ実装体を得られる。

電子部品用接着剤を完全硬化させる際の硬化条件は特に限定されず、電子部品用接着剤の硬化特性に合わせた硬化条件を適宜選択して用いることができ、例えば、120℃で30分、170℃で30分等が挙げられる。

[0072] 本発明の半導体チップ実装体の製造方法では、 $A1$ と $A2/A1$ とを上記範囲とすることにより、電子部品用接着剤の塗布性と塗布後の形状保持性とを確保しつつ、半導体チップの突起状電極と基板の電極部とを接触させるとともに電子部品用接着剤を封止領域に充填する工程において気泡を噛みこんでしまった場合であっても、ボイドを抑制することができる。

発明の効果

[0073] 本発明によれば、塗布性に優れ、塗布後の形状保持性がよく、かつ、ボイドを抑制することのできる電子部品用接着剤を提供することができる。また、本発明によれば、該電子部品用接着剤を用いた半導体チップ実装体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0074] [図1]電子部品用接着剤の25℃でE型粘度計を用いて測定した5rpmでの粘度を $A1$ (Pa・s)、0.5rpmでの粘度を $A2$ (Pa・s)としたとき、実施例及び比較例で得られた $A1$ と $A2/A1$ との関係をプロットし、かつ、本発明で規定する $A1$ と $A2/A1$ との範囲を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0075] 以下に実施例を掲げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0076] (実施例 1 ～ 17 及び比較例 1 ～ 12)

(1) 電子部品用接着剤の製造

表 1 又は 2 に示す組成に従って、ホモディスパーを用いて下記に示す各材料(重量部)を攪拌混合し、電子部品用接着剤を調製した。得られた電子部品用接着剤について、E 型粘度測定装置 (VISCOMETER TV-22、TOKAI SANGYO CO. LTD 社製) を用いて 25℃ の設定温度にて回転数 5 rpm における粘度 A1 及び 0.5 rpm における粘度 A2 を測定した。A1、A2、及び、 $A2/A1$ を表 1 又は 2 に示す。また、横軸を A1 (Pa・s)、縦軸を $A2/A1$ として、実施例及び比較例(比較例 5 を除く) で得られた A1 と $A2/A1$ との関係をプロットしたグラフを図 1 に示す。なお、実施例を△(三角形)で、比較例を×でプロットした。

[0077] 1. エポキシ化合物

アニリン型エポキシ化合物 (EP-3900S、アデカ社製)

ナフタレン型エポキシ化合物 (EXA-4710、アデカ社製)

[0078] 2. 硬化剤

酸無水物硬化剤 (YH-307、JER 社製)

[0079] 3. 硬化促進剤

イミダゾール化合物と亜リン酸化合物とを含有する組成物 (フジキュアー 7000、T&K TOKA 社製)

その他の硬化促進剤 (イミダゾール系硬化促進剤、2MA-OK、四国化成工業社製)

[0080] 4. 無機充填剤

4-1. M 値が 20 以下である無機充填剤

SE-2050 (シリカフィラー、アドマテックス社製、平均粒子径 0.5 μm 、最大粒子径 3 μm 、表面処理なし、M 値 0)

SE-2050-SEJ (シリカフィラー、アドマテックス社製、平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $3 \mu\text{m}$ 、エポキシシラン化合物に由来する基を有する無機充填剤、M値 20)

SE-1050 (シリカフィラー、アドマテックス社製、平均粒子径 $0.3 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1 \mu\text{m}$ 、表面処理なし、M値 0)

4-2. M値が 45 以上である無機充填剤

SE-2050-STJ (シリカフィラー、アドマテックス社製、平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $3 \mu\text{m}$ 、メチルシラン化合物に由来する基を有する無機充填剤、M値 64)

SE-1050-STT (シリカフィラー、アドマテックス社製、平均粒子径 $0.3 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1 \mu\text{m}$ 、メチルシラン化合物に由来する基を有する無機充填剤、M値 64)

4-3. その他の無機充填剤

SE-2050-SPJ (シリカフィラー、アドマテックス社製、平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $3 \mu\text{m}$ 、フェニルシラン化合物に由来する基を有する無機充填剤、M値 30)

SE-2050-SMJ (シリカフィラー、アドマテックス社製、平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $3 \mu\text{m}$ 、メタクリルシラン化合物に由来する基を有する無機充填剤、M値 40)

SE-1050-SMT (シリカフィラー、アドマテックス社製、平均粒子径 $0.3 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1 \mu\text{m}$ 、メタクリルシラン化合物に由来する基を有する無機充填剤、M値 40)

[0081] 5. 界面活性剤

BYK-W9010 (シリコーン化合物、ビッグケミー・ジャパン社製、SP値が 13.36 のリン酸基と、SP値が 9.71 のポリエーテル基とを有する)

[0082] (2) 半導体チップ実装体の製造

得られた電子部品用接着剤を 10 mL シリンジ (岩下エンジニアリング社製

）に充填し、シリンジ先端に精密ノズル（岩下エンジニアリング社製、ノズル先端径0.3 mm）を取り付け、ディスペンサ装置（SHOT MASTER 300、武蔵エンジニアリング社製）を用いて、吐出圧0.4 MPa、基板とニードルとのギャップ200 μm、塗布量3.3 μLにて基板（WALTS-KIT MB50-0101JY、ウォルツ社製）上に塗布した。

[0083] 塗布した電子部品用接着剤を介して、フリップチップボンダ（FC3000S、東レエンジニアリング社製）を用いて、140℃、20Nで1秒間押圧することにより、ハンダからなる突起状電極を有する半導体チップ（WALTS-TEG MB50-0101JY、ハンダの溶融温度235℃、ウォルツ社製）の突起状電極と基板の電極部とを接触させるとともに電子部品用接着剤を封止領域に充填させた。次いで、260℃、1Nで3秒間加熱することにより接合部の電子部品用接着剤を硬化させた。次いで、170℃のオーブンに30分間養生することで電子部品用接着剤を完全硬化させ、半導体チップ実装体を得た。

[0084] <評価>

実施例及び比較例で得られた半導体チップ実装体について、以下の評価を行った。結果を表1又は2に示す。

[0085] （1）ボイド発生の有無

超音波探査映像装置（microscope hyper ll、日立建機ファインテック社製）を用いて、得られた半導体チップ実装体のボイドを観察し、下記の基準で評価した。

○ ボイドがほとんど観察されなかった。

△ ボイドがわずかに観察された。

× ボイドによる目立った剥離が観察された。

[0086] （2）塗布性

上記の半導体チップ実装体の製造時と同じ条件（ただし、ノズル先端径は0.2 mm又は0.3 mm）で電子部品用接着剤を基板上に塗布した。この際、16個の基板に対して連続で塗布を行った際の描線を観察した。

◎ ノズル先端径 0.2 mm の場合であっても、長さ 10 cm の描線 10 本を、基板内及び基板間で途切れることなく作製できた。

○ ノズル先端径 0.3 mm の場合には、長さ 10 cm の描線 10 本を、基板内及び基板間で途切れることなく作製できた。

△ ノズル先端径 0.3 mm の場合には、長さ 10 cm の描線 10 本を、基板内及び基板間で途切れることなく作製できたが、線幅が 50% 以下になってしまった部分又は 100% 以上になってしまった部分があった。

× ノズル先端径 0.3 mm の場合であっても、基板内又は基板間で描線が途中で途切れてしまった（線幅が 50% 以下になってしまった部分又は 100% 以上になってしまった部分がある場合を含む）。

[0087] (3) 塗布後の電子部品用接着剤の形状保持性

上記で作製した塗布後の電子部品用接着剤を 80℃ のホットプレート上に置き、接着剤形状の崩れを観察した。

○ 形状保持時間が 1 時間以上であった。

△ 形状保持時間が 30 分以上 1 時間未満であった。

× 形状保持時間が 30 分未満であった。

[0088]

[表1]

[illegible]

[0089] [表2]

		比較例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
配合 (重量部)	エポキシ 化合物	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	硬化剤	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	硬化 促進剤	-	-	-	-	-	8	8	8	8	8	3.33	3.33
	イミダゾール化合物と 亜リン酸化合物と を含有する組成物 その他	フジキュア-7000											
		16	16	16	16	16	8	8	8	8	8	3.33	3.33
	無機 充填剤	320	-	-	-	-	320	-	-	160	-	160	-
		SE-2050 (M値0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		SE-2050-SEJ (M値20)	320	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		SE-1050 (M値0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		SE-2050-STJ (M値64)	-	-	320	-	-	320	-	160	-	160	-
	その他	SE-1050-STT (M値64)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		SE-2050-SPJ (M値30)	-	-	-	-	-	-	-	-	160	-	160
		SE-2050-SMJ (M値40)	-	-	-	-	-	-	-	-	160	-	160
		SE-1050-SMT (M値40)	-	-	-	-	-	-	320	-	-	-	-
界面 活性剤	BYK-W9010 (SP値13.36及び9.71)	-	-	-	320	-	-	-	-	-	-	-	-
	25°C、5rpmでの粘度A1(Pa・s)	38.84	31.26	38.894	41.1	367.1	44.4	47.8	72.62	79.5	12.85	74	8.5
	25°C、0.5rpmでの粘度A2(Pa・s)	20	29.5	30	39.5	34.9	171.9	220.5	183.1	436	11.1	434	7.4
	A2/A1	0.51	0.94	0.77	0.96	0.10	3.87	4.61	2.52	5.48	0.86	5.86	0.87
評価	ボイド有無	×	×	×	×	×	○	○	○	○	×	○	×
	塗布性	△	△	△	△	△	△	△	△	×	△	×	△
	形状保持性	×	×	×	×	×	○	○	○	○	×	○	×

産業上の利用可能性

[0090] 本発明によれば、塗布性に優れ、塗布後の形状保持性がよく、かつ、ボイドを抑制することのできる電子部品用接着剤を提供することができる。また、

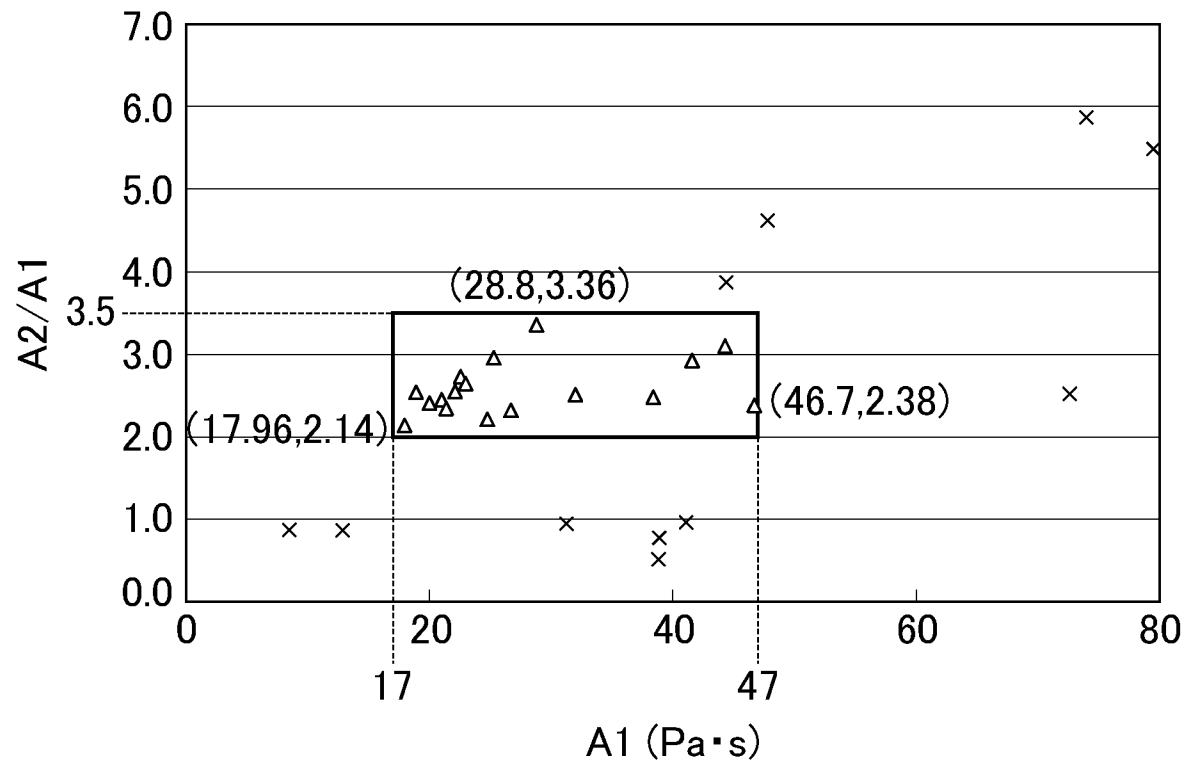
本発明によれば、該電子部品用接着剤を用いた半導体チップ実装体の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 硬化性化合物と、硬化剤と、硬化促進剤と、無機充填剤とを含有する電子部品用接着剤であって、
25℃でE型粘度計を用いて測定した5rpmでの粘度をA1 (Pa・s)、0.5rpmでの粘度をA2 (Pa・s)としたとき、A1とA2/A1とが図1の実線で囲まれた範囲内であり、
前記硬化性化合物100重量部に対して、前記硬化剤の配合量が5～150重量部、前記無機充填剤の配合量が60～400重量部であり、
前記硬化促進剤は、イミダゾール化合物と亜リン酸化合物とを含有する組成物を含有することを特徴とする電子部品用接着剤。
- [請求項2] 無機充填剤は、疎水化度(M値)が20以下の無機充填剤、又は、疎水化度(M値)が45以上の無機充填剤を含有することを特徴とする請求項1記載の電子部品用接着剤。
- [請求項3] 無機充填剤は、平均粒子径が0.1～3μmであることを特徴とする請求項1又は2記載の電子部品用接着剤。
- [請求項4] 無機充填剤は、表面にトリメチルシラン化合物又はエポキシシラン化合物に由来する基を有する無機充填剤を含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載の電子部品用接着剤。
- [請求項5] 突起状電極を有する半導体チップをフリップチップ実装により基板に接合するとともに封止を行う半導体チップ実装体の製造方法であって、
請求項1、2、3又は4記載の電子部品用接着剤を基板上に設ける工程と、
前記電子部品用接着剤を介して、半導体チップの突起状電極と前記基板の電極部とを接触させるとともに前記電子部品用接着剤を封止領域に充填する工程と、

前記半導体チップの突起状電極と前記基板の電極部とを接合するとともに接合部の前記電子部品用接着剤を硬化させる工程と、
前記電子部品用接着剤を完全硬化させる工程とを有することを特徴とする半導体チップ実装体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J201/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, H01L21/52(2006.01)i, H05K3/34(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J201/00, C09J11/04, C09J11/06, H01L21/52, H05K3/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/090038 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 28 July 2011 (28.07.2011), claims 1, 2, 6; paragraphs [0041] to [0044], [0049], [0050], [0069], [0070], [0083]; example 6 & JP 2012-167278 A & US 2012/0326301 A1 & CN 102725324 A & KR 10-2012-0125491 A & TW 201139499 A	1-5
Y	JP 2012-004224 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), claim 1; paragraphs [0089], [0090] (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 December, 2013 (06.12.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075155

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/040064 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), claims 1, 2, 10, 11; paragraph [0102] & JP 2011-168762 A & US 2012/0267803 A1 & CN 102598235 A & TW 201111467 A & KR 10-2012-0095353 A	1-5
A	WO 2011/129272 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), claims 1 to 4; paragraphs [0068], [0078] & JP 2012-89877 A & CN 102834907 A & KR 10-2013-0064043 A & TW 201140721 A	1-5
A	WO 2012/053589 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), claim 1; paragraph [0151] & JP 2012-182461 A & CN 103189464 A & TW 201231590 A	1-5
P, A	WO 2012/121336 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 13 September 2012 (13.09.2012), claims 1 to 4, 7 to 9; paragraphs [0108], [0109]; fig. 1 & JP 2013-110422 A & CN 103098192 A & KR 10-2013-0058035 A & TW 201243017 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J201/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, H01L21/52(2006.01)i, H05K3/34(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J201/00, C09J11/04, C09J11/06, H01L21/52, H05K3/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2011/090038 A1（積水化学工業株式会社）2011.07.28, 請求項1、2、6、[0041]－[0044]、[0049]、[0050]、[0069]、[0070]、[0083] 実施例6 & JP 2012-167278 A & US 2012/0326301 A1 & CN 102725324 A & KR 10-2012-0125491 A & TW 201139499 A	1-5
Y	JP 2012-004224 A（積水化学工業株式会社）2012.01.05, 請求項1、【0089】、【0090】（ファミリーなし）	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安積 高靖

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

3 8 4 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/040064 A1 (積水化学工業株式会社) 2011.04.07, 請求項 1、 2、10、11、[0102] & JP 2011-168762 A & US 2012/0267803 A1 & CN 102598235 A & TW 201111467 A & KR 10-2012-0095353 A	1-5
A	WO 2011/129272 A1 (積水化学工業株式会社) 2011.10.20, 請求項 1 - 4、[0068]、[0078] & JP 2012-89877 A & CN 102834907 A & KR 10-2013-0064043 A & TW 201140721 A	1-5
A	WO 2012/053589 A1 (日立化成工業株式会社) 2012.04.26, 請求項 1、 [0151] & JP 2012-182461 A & CN 103189464 A & TW 201231590 A	1-5
P, A	WO 2012/121336 A1 (積水化学工業株式会社) 2012.09.13, 請求項 1 - 4、7-9、[0108]、[0109]、図1 & JP 2013-110422 A & CN 103098192 A & KR 10-2013-0058035 A & TW 201243017 A	1-5