(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
2007 年10 月18 日 (18.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/116979 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 79/08 (2006.01) *H01L 21/60* (2006.01)
C08J 5/12 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
H01L 21/56 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/057789

(22) 国際出願日: 2007 年4 月6 日 (06.04.2007)

(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2006-109693 2006 年4 月12 日 (12.04.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目１番１号 Tokyo (JP).

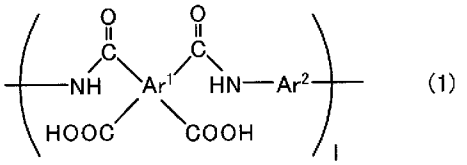
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松坂 治 (MATSUZAKA, Osamu) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目１３番１号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 林 理英子 (HAYASHI, Rieko) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目１３番１号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 大久保 健実 (OOKUBO, Takenori) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目１３番１号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 平田 知広 (HIRATA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目１３番１号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 安 克彦 (YASU, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目１３番１号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP).

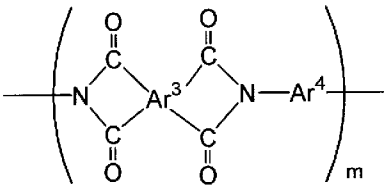
[続葉有]

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR ENCAPSULATING FILLER, METHOD OF FLIP CHIP MOUNTING WITH THE SAME, AND PRODUCT OF FLIP CHIP MOUNTING

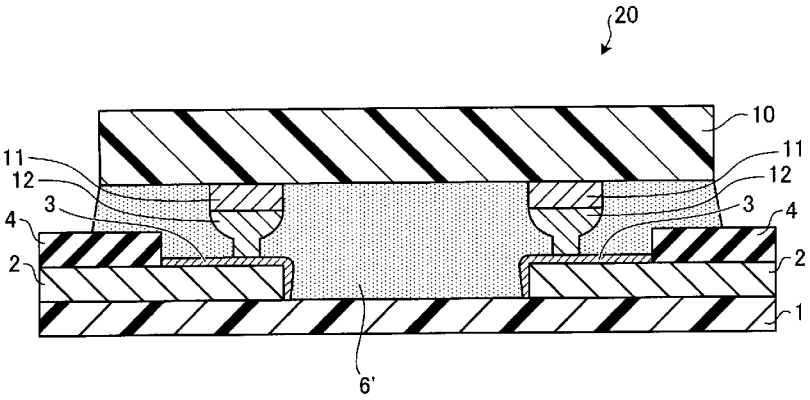
(54) 発明の名称: 封止充填剤用樹脂組成物、それを用いたフリップチップ実装法及びフリップチップ実装品



(1)



(2)



(57) Abstract: A resin composition for encapsulating fillers which, in a continuous voltage application test under high-temperature high-humidity conditions, does not induce electrode corrosion in the wiring circuit board and which has satisfactory stability at ordinary temperature. The resin composition contains a polyamic acid and/or a polyimide. The polyamic acid preferably is one represented by the following general formula (1): (1) wherein Ar^1 represents a tetravalent organic group; Ar^2 represents a divalent organic group; and l is an integer of 1 or larger. The polyimide preferably is one represented by the following general formula (2): (2) wherein Ar^3 represents a tetravalent organic group; Ar^4 represents a divalent organic group; and m is an integer of 1 or larger.

[続葉有]

WO 2007/116979 A1

(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1006019 東京都千代田区霞が関三丁目２番５号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

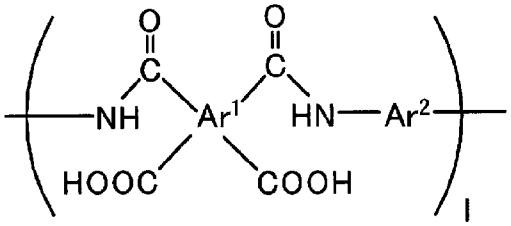
添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

高温高湿下での連続電圧印加試験において配線回路基板の電極腐食を誘発せず、常温での安定性が良好な封止充填剤用樹脂組成物として、ポリアミック酸及び／又はポリイミドを含有する樹脂組成物を用いる。前記ポリアミック酸は、下記一般式(1):

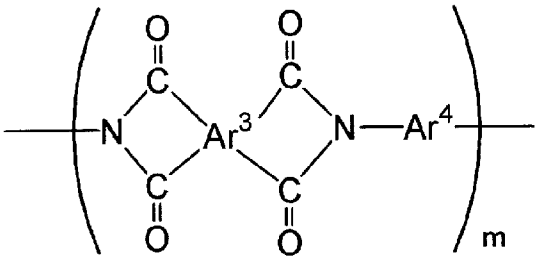
【化1】



(1)

(式(1)中、Ar^1は4価の有機基を示し、Ar^2は2価の有機基であり、lは1以上の整数である。)で表されるものが好ましく、前記ポリイミドは、下記一般式(2):

【化2】



(2)

(式(2)中、Ar^3は4価の有機基を示し、Ar^4は2価の有機基であり、mは1以上の整数である。)で表されるものが好ましい。

明 細 書

封止充填剤用樹脂組成物、それを用いたフリップチップ実装法及びフリップチップ実装品

技術分野

[0001] 本発明は、封止充填剤用樹脂組成物、それを用いたフリップチップ実装法及びフリップチップ実装品に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の小型化、軽量化や薄型化が進み、それに伴い半導体チップ及び配線回路基板の小型化、軽量化及び薄型化も求められている。一般的に、半導体チップは配線回路基板上に実装される。半導体チップ部品を配線回路基板上に実装する方法として、半導体チップのバンプと配線回路基板の電極とを、半田や共晶金属を用いて接合させて導通させるフリップチップ実装法が用いられている。また、配線回路基板の小型化、軽量化及び薄型化のために、配線回路基板の構成材料が、ガラスエポキシのようなリジッドな材料からポリイミドフィルムなどのフレキシブルな材料へと移行している。

[0003] 前記フリップチップ実装法では、半導体チップと配線回路基板の線膨張係数の差から熱衝撃に対する接続信頼性に問題があり、この改善のために半導体チップと配線回路基板の間に封止充填剤を用いるのが一般的である。この封止充填剤により、接合部分に発生する応力を緩和し接続信頼性を高めている。

[0004] 従来のフリップチップ実装における封止充填方法としては、半導体チップと配線回路基板を高温度で接合した後に、半導体チップと配線回路基板との間隙に低粘度の熱硬化性液状樹脂組成物を毛細管現象により注入、充填し、熱硬化する方法が用いられていた。しかし、この方法では、半導体チップ－配線回路基板ユニットのさらなる小型化のために、配線間隙や、半導体チップと配線基板との間隙をさらに狭めることになると(ファインピッチ化)、作業効率の低下や、充填が困難になるという問題があった。

[0005] そのため、接合直前に予め熱硬化性液状樹脂組成物を半導体チップまたは配線

回路基板の所定の位置に塗布、または滴下しておき、その後で半導体チップ電極と配線回路基板とを加熱圧着することにより間隙を封止充填する方法が検討されている。この方法に好適に用いられる封止充填剤には、(i)塗布、滴下後に適度な厚みを保持できること、(ii)加熱接合する際に適度な流れ性を持って半導体チップと配線回路基板の間隙を隙間無く充填できること、(iii)接合時の加熱による分解や発泡がないこと、(iv)適当な温度及び速度で固化すること、(v)固化した時に電気絶縁性が高く、配線基板上の電極への腐食要因を有しないこと、が求められている。

[0006] このような封止充填剤としては、エポキシ樹脂系熱硬化性樹脂が好適に用いられており、充填漏れによる空隙が生じないように、樹脂とともに様々な接合手法をも検討されている(特許文献1参照)。

[0007] 特許文献1:特許第3750606号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、元来エポキシ系熱硬化性樹脂は、吸水性が高く、その製造法に由来してイオン性不純物を多く含有するため、高温高湿下での連続電圧印加試験において配線回路基板の電極腐食を誘発し、回路がショートする問題があった。また、硬化速度や硬化温度の制限から、フレキシブル配線板に追随できる柔軟性を持たない硬化物しか提案できず、フレキシブル配線板基材や、ソルダレジストなど、周辺部材にストレスを与えやすく、前記同様に配線回路基板の電極腐食を誘発し、回路がショートする問題があった。さらに、常温での安定性が悪いため、低温での保管が必要で使用可能時間、すなわち、製造後の寿命が非常に短いという問題があった。また、フレキシブル配線板におけるフリップチップ実装では、半導体チップと配線基板の電極との接合には、半田を用いた金属共晶による接合が一般的ではなく、例えば、金と錫や、金と金のようなより高温での接合が用いられており、その温度は300℃～350℃に達するため、封止充填剤用樹脂組成物から揮発成分が発生する問題があった。

[0009] 本発明は、上記従来技術の問題点を鑑み、予め封止充填剤を配置しておくフレキシブル配線板へのフリップチップ実装方法において、高温高湿下での連続電圧印加試験において配線回路基板の電極腐食を誘発せず、常温での安定性が良好な封

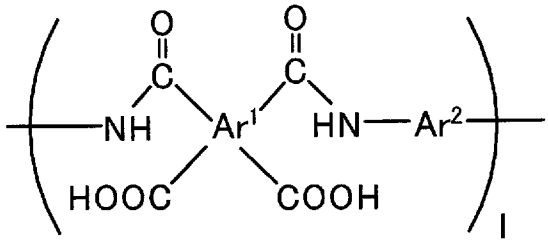
止充填剤用樹脂組成物、それを用いたフリップチップ実装法及びフリップチップ実装品を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 前記課題を解決するために、本発明に係る封止充填剤用樹脂組成物は、半導体チップとフレキシブル配線基板との間隙の接着封止充填剤に用いられる封止充填剤用樹脂組成物であって、前記樹脂組成物が、ポリアミック酸及び／又はポリイミドを含有することを特徴とする。

[0011] 前記ポリアミック酸は、下記一般式(1):

[0012] [化1]

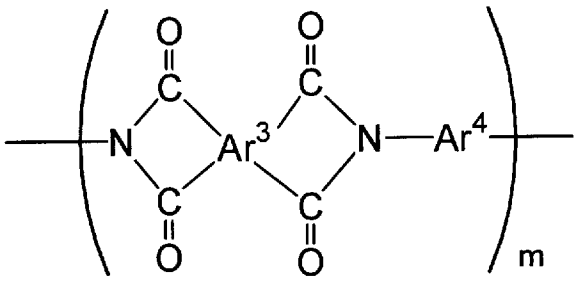


(1)

(式(1)中、Ar^1は4価の有機基を示し、Ar^2は2価の有機基であり、lは1以上の整数である。)で表されるものであることが好ましい。

[0013] また、前記ポリイミドは、下記一般式(2):

[0014] [化2]



(2)

(式(2)中、Ar^3は4価の有機基を示し、Ar^4は2価の有機基であり、mは1以上の整数である。)で表されるものであることが好ましい。

[0015] 本発明に係るフリップチップ実装法は、半導体チップ及びフレキシブル配線基板の少なくとも一方に、前述のいずれかの封止充填剤用樹脂組成物を、あらかじめ層形成した後、前記半導体チップとフレキシブル配線基板を加熱接合することを特徴とす

る。

[0016] 前記樹脂組成物の層形成は、樹脂組成物が前記ポリアミック酸を含有する場合では、半導体チップもしくはフレキシブル配線基板のどちらか一方あるいは両方に塗布後、硬化することにより実現することができる。また、樹脂組成物が前記ポリイミドを含有する場合では、樹脂組成物をフィルム化し、得られたフィルムを半導体チップもしくはフレキシブル配線基板のどちらか一方あるいは両方に付着することにより実現することができる。

[0017] 前記加熱接合が、前記半導体チップの金バンプと前記配線回路基板の配線の錫めっきとの金属共晶、あるいは前記半導体チップの金バンプと前記配線回路基板の配線の金めっきとの接合である場合にも、本発明方法は良好に実施することができる。

[0018] 本発明に係るフリップチップ実装品は、半導体チップとフレキシブル配線基板との間隙が、本発明の封止充填剤用樹脂組成物を熱硬化あるいは加熱溶融後に再固化させてなる接合層によって充填されていることを特徴とする。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、予め封止充填剤を配置しておくフレキシブル配線板へのフリップチップ実装方法において、特定の熱可塑性樹脂組成物、すなわち、本発明の封止充填剤用樹脂組成物を用いることにより、塗布後に適度な厚みを保持でき、加熱接合する際に適度な流れ性を持って半導体チップとフレキシブル配線基板の間隙を隙間無く充填でき、接合時の加熱による分解や発泡がなく、適当な速度で融解、固化し、固化後の電気絶縁性が高く、配線基板上の電極への腐食要因を有せず、常温での保管安定性に優れた封止充填剤が提供される。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、封止充填剤用樹脂組成物を塗布するフリップチップ実装方法のプロセスを説明する半導体チップ及び配線回路基板の概略断面図である。

[図2]図2は、封止充填剤用樹脂組成物を塗布するフリップチップ実装方法のプロセスを説明する半導体チップ及び配線回路基板の概略断面図である。

[図3]図3は、封止充填剤用樹脂組成物を塗布するフリップチップ実装方法のプロセ

スを説明する半導体チップ及び配線回路基板の概略断面図である。

[図4]図4は、封止充填剤用樹脂組成物を塗布するフリップチップ実装方法のプロセスを説明する半導体チップ及び配線回路基板の概略断面図である。

[図5]図5は、シート状封止充填剤用樹脂組成物を貼り付けるフリップチップ実装方法のプロセスを説明する半導体チップ及び配線回路基板の概略断面図である。

[図6]図6は、シート状封止充填剤用樹脂組成物を貼り付けるフリップチップ実装方法のプロセスを説明する半導体チップ及び配線回路基板の概略断面図である。

[図7]図7は、シート状封止充填剤用樹脂組成物を貼り付けるフリップチップ実装方法のプロセスを説明する半導体チップ及び配線回路基板の概略断面図である。

[図8]図8は、本発明の実施例における耐マイグレーション性評価用基板の概略平面図である。

[図9]実施例および比較例の各例で得た樹脂組成物の耐マイグレーション性を示すグラフである。

符号の説明

[0021] 1 フィルム状基材

2 銅配線

3 金属めっき

4 ソルダーレジスト

5 半導体チップの実装位置

6 封止充填剤用樹脂組成物

6A シート状封止充填剤用樹脂組成物

6'、6A' 接合層

10 半導体チップ

11 メタルポスト

12 バンプ

15 押圧装置

20, 20A フリップチップ実装品

30 耐マイグレーション性評価用基板

31 ソルダーレジスト未塗布部分

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0023] 本発明の封止充填剤用樹脂組成物は、ポリアミック酸及び／又はポリイミドを含むことを特徴とするが、半導体チップ又はフレキシブル配線基板に溶液状として塗布する場合には、樹脂の有機溶媒への溶解性の観点からポリアミック酸を用いることが好ましい。

[0024] 本発明の樹脂組成物に含有するポリアミック酸としては、上記一般式(1)で表されるポリアミック酸であることが好ましい。

前記ポリアミック酸は、(A)テトラカルボン酸二無水物成分と(B)ジアミン成分を反応させて得ることができる。

[0025] 前記(A)テトラカルボン酸二無水物成分としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、1，2，3，4−ベンゼンテトラカルボン酸無水物、1，2，3，4－シクロブタンテトラカルボン酸無水物、1，2，4，5－シクロペンタンテトラカルボン酸無水物、1，2，4，5－シクロヘキサンテトラカルボン酸無水物、2，3，5－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物，3，3’，4，4’－ビシクロヘキシルテトラカルボン酸無水物、3，3’，4，4’－ビフェニルテトラカルボン酸無水物、2，3，3’，4’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3，3’，4，4’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3，3’，4，4’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、3，3’，4，4’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3，3’，4，4’－ビフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物(4，4’－オキシジフタル酸二無水物)、2，3’，4，4’－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3，3’，4，4’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2，3，3’，4’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物、2，3，6，7－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1，2，5，6－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1，4，5，8－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2，3，6，7－アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1，2，7，8－フェナンスレンテトラカルボン酸二無水物、3，4，9，10－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2，2－ビス[4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]ノナン二無水物、2，2－ビス[4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)

フェニル]デカン二無水物、2，2－ビス[4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]トリデカン二無水物、2，2－ビス[4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]テトラデカン二無水物、2，2－ビス[4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]ペンタデカン二無水物、1，1－ビス[4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]－2－メチルデカン二無水物、1，1－ビス[4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]－2－メチルオクタン二無水物、1，1－ビス[4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]－2－エチルペンタデカン二無水物、2，2－ビス[3，5－ジメチル－4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]ドデカン二無水物、2，2－ビス[3，5－ジメチル－4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]デカン二無水物、2，2－ビス[3，5－ジメチル－4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]トリデカン二無水物、2，2－ビス[3，5－ジエチル－4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]ペンタデカン二無水物、1，1－ビス[4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]シクロヘキサン二無水物、1，1－ビス[4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]プロピルシクロヘキサン二無水物、1，1－ビス[4－(3，4－ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]ヘプチルシクロヘキサン二無水物、2，2－ビス(3，4－ジカルボキシフェニル)テトラフルオロプロパン二無水物、4，4－ビス(2，3－ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルメタン二無水物等が挙げられる。これらは単独又は2種以上併用して使用される。

[0026] 前記(B)ジアミン成分としては、例えば、4，4'－ジアミノジフェニルメタン、3，3'－ジメチル－4，4'－ジアミノジフェニルメタン、3，3'，5，5'－テトラメチル－4，4'－ジアミノジフェニルメタン、3，3'，5，5'－テトラエチル－4，4'－ジアミノジフェニルメタン、3，3'－ジメチル-5,5'－ジエチル－4，4'－ジアミノジフェニルメタン、4，4'－チレンビス(シクロヘキシルアミン)、3，3'－ジメチル－4，4'－ジアミノジシクロヘキシルメタン、3，3'－ジメトキシ－4，4'－ジアミノジフェニルメタン、3，3'ジエトキシ－4，4'－ジアミノジフェニルメタン、ビス(3－アミノフェニル)エーテル、ビス(4－アミノフェニル)エーテル、3，4'－ジアミノジフェニルエーテル、3，3'－ジエチル－4，4'－ジアミノジフェニルエーテル、3，3'－ジメトキシ－4，4'－ジアミノジフェニルエー

テル、ビス[4－(4－アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、3, 3'－ジメチル－4, 4'－ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'－ジエチル－4, 4'－ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'－ジメトキシ－4, 4'－ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'－ジエトキシ－4, 4'－ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'－ジメチル－4, 4'－ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'－ジエチル－4, 4'－ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'－ジメトキシ－4, 4'－ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'－ジエトキシ－4, 4'－ジアミノジフェニルプロパン、2, 2－ビス[4－(4－アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3－ビス(4－アミノフェニル)プロパン、2, 2－ビス(4－アミノフェニル)プロパン、4, 4'－ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'－ジメチル-4, 4'－ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'－ジエチル－4, 4'－ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'－ジメトキシ－4, 4'－ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'－ジエトキシ－4, 4'－ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2'－ジアミノジエチルスルフィド、2, 4'－ジアミノジフェニルスルフィド、m－フェニレンジアミン、p－フェニレンジアミン、1, 3－ビス(4－アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 2－ビス(4－アミノフェニル)エタン、1, 2－ビス(4－アミノフェニル)エタン、ビス(3－アミノフェニル)スルホン、ビス(4－アミノフェニル)スルホン、o－トルイジンスルホン、ビス[4－(4－アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4－(3－アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4, 4'－ジアミノジベンジルスルホキシド、ビス(4－アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス(4－アミノフェニル)ジフェニルシラン、ビス(4－アミノフェニル)エチルホスフィンオキシド、ビス(4－アミノフェニル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(4－アミノフェニル)－N－フェニルアミン、ビス(4－アミノフェニル)－N－メチルアミン、1, 2－ジアミノナフタレン、1, 4－ジアミノナフタレン、1, 5－ジアミノナフタレン、1, 6－ジアミノナフタレン、1, 7－ジアミノナフタレン、1, 8－ジアミノナフタレン、2, 3－ジアミノナフタレン、2, 6－ジアミノナフタレン、1, 4－ジアミノ－2－メチルナフタレン、1, 5－ジアミノ－2－メチルナフタレン、1, 3-ジアミノ－2－フェニルナフタレン、9, 9－ビス(4－アミノフェニル)フルオレン、4, 4'－ジアミノビフェニル、3, 3'－ジアミノビフェニル、3, 3'－ジヒドロキシ－4, 4'－ジアミノビフェニル、3, 3'－ジクロロ－4, 4'－ジアミノビフェニル、3, 3'－ジメチル－4, 4'－ジアミノビフェニル、3, 4'－ジメチル－4, 4'－ジアミノビフェニル、3, 3'－ジメトキシ－4, 4'－ジアミノビフェ

ニル、4, 4'－ビス(4－アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 4－ジアミノトルエン、2, 5－ジアミノトルエン、2, 6－ジアミノトルエン、3, 5－ジアミノトルエン、1－メトキシ－2, 4－ジアミノベンゼン、1, 3－ジアミノ－4, 6－ジメチルベンゼン、1, 4－ジアミノ－2, 5－ジメチルベンゼン、1, 4－ジアミノ－2－メトキシ－5－メチルベンゼン、1, 4－ジアミノ－2, 3, 5, 6－テトラメチルベンゼン、1, 4－ビス(2－メトキシ－4－アミノペンチル)ベンゼン、1, 4－ビス(1, 1－ジメチル－5－アミノペンチル)ベンゼン、1, 4－ビス(4－アミノフェノキシ)ベンゼン、o－キシレンジアミン、m－キシレンジアミン、p－キシレンジアミン、9, 10－ビス(4－アミノフェニル)アントラセン、3, 3'－ジアミノベンゾフェノン、4, 4'－ジアミノベンゾフェノン、4－アミノフェニル－3－アミノベンゾエート、2, 2－ビス(4－アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2－ビス(3－アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2－(3－アミノフェニル)－2－(4－アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2－ビス[4－(4－アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2－ビス[4－(4－アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1－ビス(4－アミノフェニル)－1－フェニル－2, 2, 2－トリフルオロエタン、1, 1－ビス[4－(4－アミノフェノキシ)フェニル]－1－フェニル－2, 2, 2－トリフルオロエタン、1, 3－ビス(3－アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3－ビス(3－アミノフェニル)デカフルオロプロパン、2, 2－ビス(3－アミノ－4－ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2－ビス(3－アミノ－4－メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2－ビス(5－アミノ－4－メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4－ビス(3－アミノフェニル)ブタ－1－エン－3－イン等が挙げられる。これらは単独又は2種以上併用して使用される。

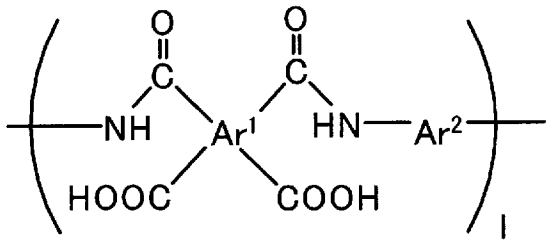
[0027] ここで、(A)テトラカルボン酸二無水物成分及び(B)ジアミン成分のどちらか若しくは両方の主鎖に炭素数5～20のアルキレン鎖を含有させれば、低温硬化性、可撓性、低吸水率及び低反り性を実現することができる。吸水率が高い場合、耐マイグレーション性が低下する要因となるので、熱硬化後の樹脂組成物は吸水率が低いことが好ましい。

[0028] また、(A)テトラカルボン酸二無水物成分及び(B)ジアミン成分のどちらか若しくは両方の主鎖に脂環式の炭化水素基及び／又は芳香族基を含有させれば、耐熱性を

向上できる。

[0029] また、本発明のポリアミック酸は、ポリアルキレンオキシ基等のエーテル結合を含まないことが好ましい。エーテル結合は、高温で結合が壊れやすく、そのため、樹脂の耐熱性(5%重量減少温度)が低下する要因となる。さらに、エーテル結合を有すると、吸水し易く、絶縁特性(HAST)等に悪影響を及ぼす要因ともなる。このようなエーテル結合を含まない炭素数5～20のアルキレン基を有するポリアミック酸としては、下記一般式(1A)で表される化合物が挙げられ、また、同じく、前記エーテル結合を含まない炭素数5～20のアルキレン基を有するポリイミドとしては、下記一般式(2A)で表される化合物が挙げられる。

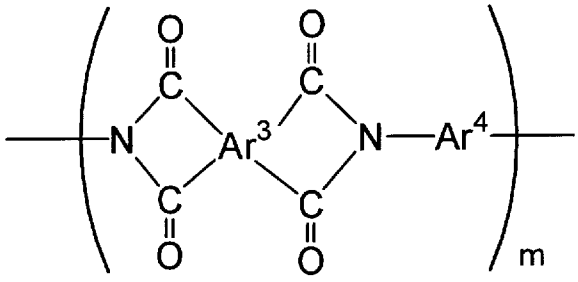
[0030] [化3]



(1A)

(式(1A)中、Ar^1が下記一般式(3)で表わされる4価の有機基及び／又はAr^2が下記一般式(4)で表わされる2価の有機基であり、lは1以上の整数である。)

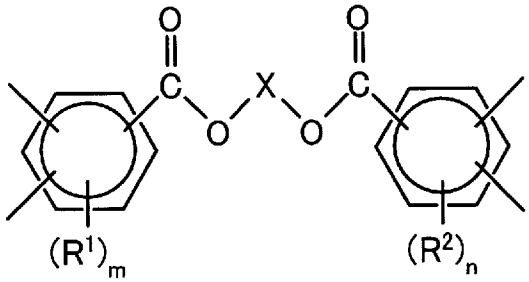
[0031] [化4]



(2A)

(式(2A)中、Ar^3が下記一般式(2)で表わされる4価の有機基及び／又はAr^4が下記一般式(3)で表わされる2価の有機基であり、mは1以上の整数である。)

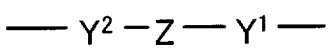
[0032] [化5]



(3)

(式(3)中、Xは炭素数5～20のアルキレン基を示し、R^1及びR^2は各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～3のアルコキシ基を示し、m及びnは各々独立に1～3の整数である。)

[0033] [化6]

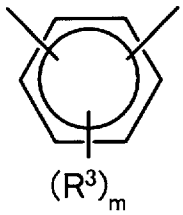


(4)

(式(4)中、Zは単結合又は2価の有機を示し、Y^1及びY^2それぞれ独立に炭素数5～20のアルキレン基を示す。)

[0034] また、前記一般式(4)において、Zが下記一般式(5)、一般式(6)及び／又は一般式(7)で表されるポリアミック酸を用いることにより、さらに低温硬化(～200℃)、低反り性、耐熱性(5%重量減少温度)、絶縁性及び低吸水性を向上させることができる。

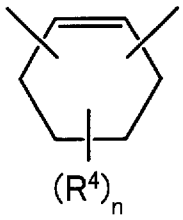
[0035] [化7]



(5)

(式(5)中、R^3は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基又は炭素数1～3のアルコキシ基を示し、mは1～4の整数を示す。なお、mが2以上の場合、複数存在するR^3は同一でも異なっていてもよい。)

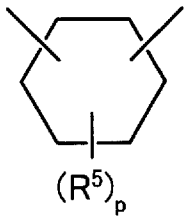
[0036] [化8]



(6)

(式(6)中、R^4は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基又は炭素数1～3のアルコキシ基を示し、nは1～4の整数を示す。なお、nが2以上の場合、複数存在するR^3は同一でも異なっていてもよい。)

[0037] [化9]

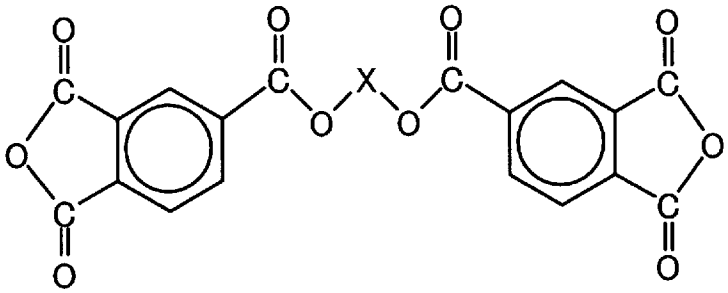


(7)

(式(7)中、R^5は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基又は炭素数1～3のアルコキシ基を示し、nは1～4の整数を示す。なお、nが2以上の場合、複数存在するR^3は同一でも異なっていてもよい。)

[0038] 前記主鎖に炭素数5～20のアルキレン鎖を有する(A)テトラカルボン酸二無水物成分としては、下記一般式(8)で表される化合物が挙げられる。

[0039] [化10]



(8)

(式(8)中、Xは炭素数5～20アルキレン基を示す。)

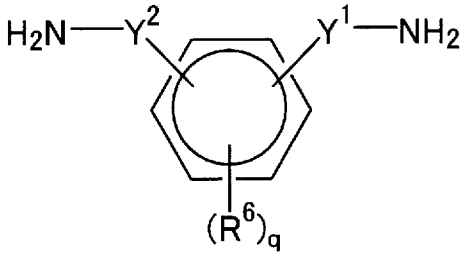
[0040] 前記式(8)で表される化合物としては、例えば、ペンタメチレンビストリメリテート二無水物、ヘキサメチレンビストリメリテート二無水物、ヘプタメチレンビストリメリテート二無

水物、オクタメチレンビストリメリテート二無水物、ノナメチレンビストリメリテート二無水物、デカメチレンビストリメリテート二無水物、ドデカメチレンビストリメリテート二無水物等が挙げられる。

これらは、単独で又は2種を組み合わせて使用される。

[0041] 前記主鎖に炭素数5～20のアルキレン鎖を有する(B)ジアミン成分としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、2，11－ジアミノドデカン、1，12－ジアミノオクタデカン、2，5－ジメチルヘキサメチレンジアミン、3－メチルヘプタメチレンジアミン、2，5－ジメチルヘプタメチレンジアミン、4，4－ジメチルヘプタメチレンジアミン、5－メチルノナメチレンジアミン、3－メトキシヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、下記一般式(9)、(10)及び／又は(11)で表される化合物などが挙げられる。

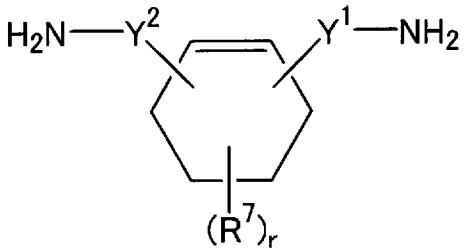
[0042] [化11]



(9)

(式(9)中、Y^1及びY^2それぞれ独立に炭素数5～20のアルキレン基を示し、R^6は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基又は炭素数1～3のアルコキシ基を示し、qは1～4の整数を示す。なお、qが2以上の場合、複数存在するR^6は同一でも異なっていてもよい。)

[0043] [化12]

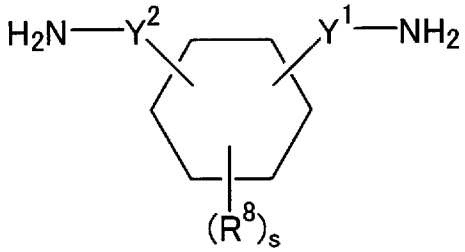


(10)

(式(10)中、Y^1及びY^2それぞれ独立に炭素数5～20のアルキレン基を示し、R^7は水

素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基又は炭素数1～3のアルコキシ基を示し、rは1～4の整数を示す。なお、rが2以上の場合、複数存在するR^7は同一でも異なっていてもよい。)

[0044] [化13]



(11)

(式(11)中、Y^1及びY^2それぞれ独立に炭素数5～20のアルキレン基を示し、R^8は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基又は炭素数1～3のアルコキシ基を示し、sは1～4の整数を示す。なお、sが2以上の場合、複数存在するR^8は同一でも異なっていてもよい。)

[0045] 前記一般式(10)で表される化合物としては、[3, 4－ビス(1－アミノヘプチル)－6－ヘキシルー5－(1－オクテニル)]シクロヘキセン(商品名「Versamine551」、コグニスジャパン(株)社製)が市販品として入手可能である。これらは、単独で又は2種を組み合わせて使用される。

[0046] 本発明に用いるポリアミック酸は、低温硬化(～200℃)、低反り性、耐熱性(5%重量減少温度)、絶縁性及び低吸水性の向上の観点から、前述のように、(A)テトラカルボン酸二無水物成分と(B)ジアミン成分の反応によって得られる、主鎖に炭素数5～20のアルキレン鎖を有することが好ましく、中でも、炭素数6～16のアルキレン鎖であることがより好ましく、炭素数7～14のアルキレン鎖であることが特に好ましい。炭素数が5未満のアルキレン基を有する場合では、樹脂の吸水率、弾性率が上昇の傾向となり、炭素数が20を超えるアルキレン基を有する場合では、耐熱性等が低下する傾向となる。

[0047] 本発明に用いるポリアミック酸は、ほぼ当モルの(A)酸成分と(B)ジアミン成分とを有機溶媒中で80℃以下、好ましくは50℃以下の反応温度下で1～12時間付加重合反応させて得られる。

[0048] 前記(A)テトラカルボン酸二無水物と、前記(B)ジアミン成分とを反応させる際の溶媒としては、例えば、含窒素系溶剤類(N, N'－ジメチルスルホキシド、N, N'－ジメチルホルムアミド、N, N'－ジエチルホルムアミド、N, N'－ジメチルアセトアミド、N, N'－ジエチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン、ヘキサメチレンホスホアミドN－メチルピロリドン等)、ラクトン類(γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン、ε－カプロラクトン、α－アセチル－γ－ブチロラクトン等)、脂環式ケトン類(シクロヘキサノン、4－メチルシクロヘキサノン等)、エーテル類(3－メチル－3－メトキシブチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテルアセテート等)などが挙げられる。これらの中から、含窒素系溶剤類、脂環式ケトン類等がより好ましく、N－メチル－2－ピロリドン、シクロヘキサノンが特に好ましいものとして挙げられる。これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。

[0049] 前記(A)テトラカルボン酸二無水物成分と(B)ジアミン成分との組合せは、最終硬化後のポリイミド樹脂膜の耐熱性、機械的特性、電気的特性を考慮して選択することが好ましい。

[0050] 本発明におけるポリアミック酸を含む樹脂組成物は、半導体チップ若しくはフレキシブル配線基板のどちらか一方、又は両方に塗布後、溶剤を含んでいる場合には溶剤を乾燥後、耐熱性を良好にする目的で、イミド化率が80%以上となるように熱硬化させることが好ましい。熱硬化するための温度は、半導体に対する負荷軽減、半導体装置の反り軽減の観点から250℃以下が好ましく、220℃以下がより好ましく、200℃以下が特に好ましい。

[0051] 尚、このイミド化率の測定は、赤外線吸収スペクトルを透過法で測定できる。

また、イミド化率の値は、300℃で1時間硬化した硬化膜(樹脂膜厚:5μm)を理論的に100%イミド化された場合(リファレンス)とし、以下の式により算出することができる。

イミド化率＝{(K／L)－(M／N)}／{(O／P)－(M／N)}

(式中、Kは、樹脂組成物硬化後(任意の温度)の1375cm^{-1}付近の極大ピークの吸光度であり、Lは、樹脂組成物硬化後(任意の温度)の1500cm^{-1}付近の極大ピークの吸光度であり、Mは、樹脂組成物硬化前の1375cm^{-1}付近の極大ピークの吸光度

であり、Nは、樹脂組成物硬化前の1500cm^{-1}付近の極大ピークの吸光度であり、Oは、樹脂組成物を300℃で1時間硬化後の1375cm^{-1}付近の極大ピークの吸光度であり、Pは、樹脂組成物を300℃で1時間硬化後の1500cm^{-1}付近の極大ピークの吸光度である。)

[0052] 前記、イミド化率を80%以上とした樹脂(ポリイミド)を含む樹脂組成物が形成されている半導体チップ及び/又はフレキシブル配線基板を、前記樹脂組成物が溶融する温度まで加熱して半導体チップと配線回路基板接合することができる。この時の接合温度は、半導体に対する負荷軽減、半導体装置の反り軽減及び錫めっき等の金属の溶融温度の観点から、200℃～500℃が好ましく、250℃～450℃がより好ましく、350℃～420℃が特に好ましい。

[0053] ポリアミック酸を熱硬化させてポリイミド化された樹脂を含む封止充填剤用樹脂組成物の流れ性、分解や発泡の抑制、適度な融解、固化時間の設定、及び接合後のパッケージの耐熱性は、用いる(A)テトラカルボン酸二無水物成分と(B)ジアミン成分を変えることで自由に調整可能である。またフレキシブル配線基板、ソルダレジストなどの変形に追随できるよう、耐折り曲げ性に優れていることが好ましい。

[0054] また、本発明の封止充填剤用樹脂組成物は、ポリイミド樹脂を含む場合、この樹脂組成物を所定の膜厚でフィルム化したものを、半導体チップ若しくは配線回路基板とのどちらか一方又は両方に貼り付けた後、前記ポリイミド樹脂を含む樹脂組成物が溶融する温度まで加熱して半導体チップと配線回路基板とを接合することもできる。

[0055] 前記ポリイミド樹脂を含む樹脂組成物のフィルム化は、常法により作製可能である。また、ポリイミド樹脂を含む樹脂組成物をフィルム化して用いる場合においても、前記ポリアミック酸と同様、前記ポリイミドを表す一般式(2)中の主鎖(Ar^3及び/又はAr^4)に炭素数5～20のアルキレン鎖を含有させれば、低温硬化性、可撓性、低吸水率及び低反り性を向上することができる。

[0056] また、本発明の封止充填剤用樹脂組成物には、前記ポリアミック酸又は前記ポリイミド以外の熱可塑性樹脂を併用することができる。前記ポリアミック酸又は前記ポリイミド以外の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリアミドイミド、

ポリフェニレン等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができるが、使用条件、例えば、使用温度に合わせることが重要である。

[0057] また、本発明の封止充填剤用樹脂組成物には、接着性を向上させる観点から、多種の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば、消泡剤、シランカップリング剤、無機あるいは有機フィラー、顔料等が挙げられる。

[0058] また、本発明の封止充填剤用樹脂組成物は、耐マイグレーション性を向上できる観点から、イオン性不純物の含有量が少ないことが好ましい。イオン性不純物としては塩素イオン等が挙げられる。この塩素イオン濃度は、封止充填剤用樹脂組成物に対し、5ppm以下である必要があり、3ppm未満であることが好ましく、1ppm未満であることがより好ましい。

[0059] また、本発明の封止充填剤用樹脂組成物を熱硬化あるいは加熱溶融後に再固化してなる接合層(ポリイミドを含む)の弾性率は、10以上3500MPa以下であることが好ましく、10以上3000MPa以下であることがより好ましく、50以上2800MPa以下であることが特に好ましく、50以上1500MPa以下であることが更に好ましく、100以上1000MPa以下であることが最も好ましい。

[0060] 更に、本発明の封止充填剤用樹脂組成物を熱硬化あるいは加熱溶融後に再硬化してなる接合層(ポリイミドを含む)の線膨張係数が300ppm／℃以下であることが好ましく、200ppm／℃以下であることがより好ましく、150ppm／℃以下であることが特に好ましく、100ppm／℃以下であることが最も好ましい。

[0061] 前記弾性率が3500MPaを超え、線膨張係数が300ppm／℃を超えると、フリップチップ実装品を構成する材料間に応力が発生し、クラックや剥離の原因となり、耐マイグレーション性を低下させる傾向がある。また、弾性率が高い場合、半導体チップに与える応力が増大し、半導体装置に不具合が生じたり、反りが生じて変形する傾向がある。

[0062] また、封止充填剤用樹脂組成物を熱硬化あるいは加熱溶融後に再硬化してなる接合層(熱硬化膜:ポリイミドを含む)の吸水率は、接合層を構成する樹脂組成物硬化膜の膜厚20μmとし、25℃において24時間、水に浸漬した場合で示すと、絶縁特

性(耐マイグレーション性)向上の観点から、0以上2%未満であることが好ましく、0以上1．5%未満であることがより好ましく、0以上0．5%未満が特に好ましい。

尚、この吸水率λ(%)は、以下の式に基づいて算出することができる。

$$\lambda(\%)=\{(w-w_0)/w\}\times 100$$

(式中、w_0は、脱イオン水に浸漬前の樹脂組成物硬化膜の質量であり、wは、脱イオン水に浸漬後の樹脂組成物硬化膜(接合層)の質量である。)

[0063] また、本発明の封止充填剤用樹脂組成物の熱硬化膜(接合層)は、フレキシブル配線基板や、ソルダレジストに追随する耐折り曲げ性を有することが好ましい。折り曲げ性を有しない場合、フレキシブル配線基板を装置に組み込む際に折り曲げた時に樹脂端部から剥離したり、クラックが生じたりし、耐マイグレーション性を低下させる傾向がある。

[0064] (フリップチップ実装方法及びフリップチップ実装品)

次に、本発明によるフリップチップ実装方法について説明する。図1～図4は、配線回路基板上に本発明の封止充填剤用樹脂組成物を塗布し半導体チップ及び配線回路基板を接合するフリップチップ実装方法のプロセスを説明する概略断面図である。なお、各図中、同一符号は同一又は相当部分を示す。

[0065] 図1に示すように、配線回路基板としてのフィルム状基材1の上面には、半導体チップが実装される部分等を除いて銅配線2が形成されており、この銅配線2上の所定部分には錫又は金などの金属めっき3が施されている。この金属めっき3としては、錫又は金めっきを好適に使用できるが、他の金属のめっきであっても良く、同様に使用できる。さらに、接合部分以外のパターンなどの保護膜として、耐熱性コーティング材であるソルダーレジスト4が銅配線2上に形成されている。

[0066] 次に、図2に示すように、このようなフィルム状基材1の半導体チップが実装される実装位置5を覆って、本発明の封止充填剤用樹脂組成物6を塗布する。封止充填剤用樹脂組成物6は、半導体チップとフィルム状基材1との距離、半導体チップの大きさなどに応じて、所望の厚さ、形状に塗布することができる。或いは、封止充填剤用樹脂組成物6をフィルム状基材1の半導体チップが実装される実装位置5に滴下しても良く、又は後述するようにシート状の封止充填剤用樹脂組成物を貼り付けることにより所

定の実装位置5に配置することができ、これらの塗布、滴下、貼り付けの方法や条件は、特に限定されない。

[0067] 塗布する封止充填剤用樹脂組成物6の厚さは、一般的に配線の高さ等に依存するが、約50～70μmである。本発明の封止充填剤用樹脂組成物を有機溶剤等に溶解して用いる場合、一般的な塗布法としてはスピンコート法や印刷法が挙げられ、封止充填剤用樹脂組成物溶液を前記塗布法で塗布後、乾燥及び熱硬化せしめることにより封止充填剤用樹脂組成物層を形成させることができる。乾燥、硬化温度は、使用する溶剤にも依存するが、約100℃程度から300℃程度まで徐々に上昇させる方法が一般的である。

[0068] 半導体チップ10には、図3に示すように、その下面にメタルポスト11を介してバンプ12が形成されている。バンプ12が形成されている半導体チップ10の下面を金属めっき3が形成されているフィルム状基材1の上面に対向させ、所定温度で加熱しながらこれらの半導体チップ10とフィルム状基材1とを押圧装置15によって押圧する。この時、超音波などを印加して接合しても良く、このような超音波接合によって均一な封止充填剤用樹脂組成物6の層が形成され、実装状態のバラツキを抑えることができる。

[0069] 以上のようにして、図4に示すように、半導体チップ10のバンプ12とフィルム状基材1の金属めっき3とが接合され、かつバンプ12と金属めっき3との接合部の近傍が封止充填剤用樹脂組成物6を熱硬化してなる接合層6'により充填、封止されたフリップチップ実装品20を製造することができる。

[0070] 次に、半導体チップ10とフィルム状基材1との距離、半導体チップの大きさなどに応じて、所望の厚さ、形状に成形したシート状の封止充填剤用樹脂組成物を貼り付ける場合について説明する。図5～図7は、配線回路基板上にシート状封止充填剤用樹脂組成物を貼り付けて半導体チップ及び配線回路基板を接合するフリップチップ実装方法のプロセスを説明する概略断面図である。

[0071] まず、図5に示すように、フィルム状基材1における半導体チップの実装位置5を覆って、シート状封止充填剤用樹脂組成物（ポリイミドを含む樹脂組成物）6Aを貼り付ける。貼り付け法としては、ラミネート法が挙げられ、任意の形状の封止充填剤用樹

脂組成物シートを作製し、半導体チップ、又は配線回路基板に加温しながら熱圧着することで封止充填剤用樹脂組成物層を形成することができる。加熱温度としては、50℃～160℃が好ましく、80℃～130℃がより好ましい。なお、図5では、シート状封止充填剤用樹脂組成物6Aが直接ソルダーレジスト4に接しているが、図5では一例を図示したもので、図示の例に限らず種々の態様を含む。

[0072] 次に、図6に示すように、バンプ12が形成されている半導体チップ10の下面を金属めっき3が形成されているフィルム状基材1の上面に対向させ、所定温度で加熱しながらこれらの半導体チップ10とフィルム状基材1とを押圧装置15によって押圧する。この時、超音波接合を行っても良い点は、図3の場合と同様である。

[0073] 以上のようにして、図7に示すように、半導体チップ10のバンプ12とフィルム状基材1の金属めっき3とが接合され、かつバンプ12と金属めっき3との接合部の近傍がシート状封止充填剤用樹脂組成物6Aを加熱溶融した後に再硬化してなる接合層6A'で封止されたフリップチップ実装品20Aを製造することができる。

[0074] 本発明によるフリップチップ実装方法においては、本発明の封止充填剤用樹脂組成物に使用する熱可塑性樹脂が安定性に優れるため、半導体チップ又は配線回路基板にあらかじめ封止充填剤用樹脂組成物を塗布、滴下、貼り付けした後、半導体チップと配線回路基板との加熱接合までの放置時間に制限はない。また、一般的な熱硬化性樹脂に必要な接合後のアフターキュアーが必要ないため、工程を短縮することができる。

実施例

[0075] 次に、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。また、以下の合成例において、ポリアミック酸の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、標準ポリスチレンを用いた検量線により換算して求めた。GPCの条件は以下の通りである。

ポンプ:日立 L－6000型[(株)日立製作所製]

検出器:日立 L－3300型RI[(株)日立製作所製]

カラム:Gelpack GL－S300MDT－5(計2本)(以上、日立化成工業(株)製、商品名)

溶離液:DMF／テトラヒドロフラン(質量比1／1)

流量:1mL／分

[0076] (実施例1)

(封止充填剤用樹脂組成物前駆体の合成)

攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた500mLの四つ口セパラブルフラスコに、溶媒としてN－メチル－2－ピロリドン132g、ジアミンとして和歌山精化社製の「BAPP(商品名)」10．15gと、三井化学ファイン社製の「ABP－N(商品名)」7．23gとを仕込み、窒素を150ml／分で導入しながら均一になるまで約5分間攪拌した。攪拌しながら、テトラカルボン酸二無水物として黒金化成社製の「BPADA(商品名)」26．52gを20分かけて徐々に添加した。添加中発熱し、反応液温は20℃から35℃まで上昇した。添加したテトラカルボン酸二無水物が完全に溶解するまで攪拌し、70℃に昇温し、さらに3時間加熱攪拌した。得られた封止充填剤用樹脂組成物用の前駆体(ポリアミック酸)の数平均分子量は42，000であった。

[0077] (実施例2)

攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた500mLの四つ口セパラブルフラスコに、溶媒としてN－メチル－2－ピロリドン145g、ジアミンとして和歌山精化社製の「BAPP(商品名)」を20．3g、窒素を150ml／分で導入しながら均一になるまで約5分間攪拌した。攪拌しながらテトラカルボン酸二無水物としてダイセル化学社製の「ODPA(商品名)」15．8gを20分かけて徐々に添加した。添加中発熱し、反応液温は20℃から35℃まで上昇した。添加したテトラカルボン酸二無水物が完全に溶解するまで攪拌し、70℃に昇温し、さらに3時間過熱攪拌した。得られた封止充填剤用樹脂組成物用の前駆体(ポリアミック酸)の数平均分子量は61，000であった。

[0078] 実施例1、実施例2で得られた封止充填剤用樹脂組成物用の前駆体(ポリアミック酸)をそれぞれ硝子板に塗布して、100℃×1時間、200℃×30分、250℃×1時間乾燥、硬化せしめ、温水中で剥離させて、封止充填剤用樹脂組成物のフィルムを得た。

[0079] (実施例3)

攪拌機、温度計および窒素導入管を備えた300mLの四つ口セパラブルフラスコに

テトラカルボン酸二無水物としてベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）29．00g（0．09mol）、溶媒としてN－メチル－2－ピロリドン71．7gを加えて60℃で15分間攪拌した。次に、攪拌しながら、ジアミンとしてコグニスジャパン社製の「バーサミン551（商品名）」49．96g（0．09mol）を15分かけて添加した。添加終了後、40℃まで昇温し、5時間攪拌を行い、ポリアミック酸のN－メチル－2－ピロリドン溶液を得た。得られた溶液中の固形分は質量52％であり、この封止充填剤用樹脂組成物用の前駆体（ポリアミック酸）の数平均分子量は17000であった。

[0080] （実施例4）

攪拌機、温度計および窒素導入管を備えた300mLの四つ口セパラブルフラスコにテトラカルボン酸二無水物としてデカメチレンビストリメリテート二無水物（DBTA）41．8g（0．08mol）、溶媒としてN－メチル－2－ピロリドン133gを加えて60℃で15分間攪拌した。次に、攪拌しながら、ジアミンとしてコグニスジャパン社製の「バーサミン551（商品名）」44g（0．08mol）を30分かけて添加した。添加終了後、60℃まで昇温し、1時間攪拌を行いポリアミック酸のN－メチル－2－ピロリドン溶液を得た。得られた溶液中の固形分は質量40％であり、この封止充填剤用樹脂組成物用の前駆体（ポリアミック酸）の数平均分子量は31000であった。

[0081] 実施例3及び実施例4で得られた封止充填剤用樹脂組成物用の前駆体（ポリアミック酸）を硝子板に塗布して、100℃×1時間、180℃×1時間乾燥、硬化せしめ、温水中で剥離させて、封止充填剤用樹脂組成物のフィルムを得た。

[0082] （比較例1）

スチレン－ブタジエン系ゴム熱可塑性樹脂組成物（日立化成ポリマー社製、商品名「ハイボン9610」）を180℃で溶融させ（粘度3．5Pa・s）、これを硝子板に塗布して、前記実施例と同様にして、フィルムを得た。

[0083] （比較例2）

エポキシ系熱硬化性樹脂組成物封止充填剤（日立化成工業社製、商品名「RC281C」）硝子板に塗布し、150℃で2時間硬化し、フィルムを得た。

なお、実施例中の引張り弾性率、耐マイグレーション性、吸水率、イオン性不純物、密着性の測定及び評価は、以下のように行った。結果を（表1）に示した。

[0084] （性能評価）

前記各実施例および各比較例において得られたフィルムを用いて、下記内容の引張弾性率、線膨張係数、耐折り曲げ性を評価した。

[0085] 〔引張り弾性率〕

樹脂組成物の引張り弾性率は、樹脂を約50μmのフィルム状にした後に幅1cm、長さ4cmの短冊状に切出した試験片について、島津製作所製オートグラフ（商品名「AGF－5KN」）を用い、温度23℃、チャック間20mm、引張り速度5mm／分の条件で測定した。結果を下記（表1）に示した。

[0086] 〔線膨張係数〕

樹脂組成物の線膨張係数は、樹脂を厚さ約50μmのフィルム状にした後に幅4mm、長さ20mmの短冊状に切出した試験片について、リガク社製サーモプラス（商品名「TMA8310」）を用い、チャック間距離10mm、昇温速度10℃／分、加重3gで測定した。結果を（表1）に示した。

[0087] 〔耐折り曲げ性〕

樹脂組成物の耐折り曲げ性評価は、マイグレーション評価後の試験片を180度に折り曲げた時の状態を観察して評価した。割れなかったものを○、割れたものを×とした。結果を（表1）に示した。

[0088] 〔イオン性不純物〕

各例の樹脂組成物のイオン性不純物含有量は、よく洗浄した耐圧容器に樹脂組成物約2g、純水約18gを入れ、121℃／100%RHの環境で20時間抽出し、陰イオンクロマトグラフ（ダイオネクス社製、商品名「DX－120」、カラムAS12A）を用いて測定した。結果を（表1）に示した。

[0089] 〔フレキシブル配線板基材への貼付け性〕

フレキシブル配線基板（2層キャスティング材、30μmピッチ、錫めっき）に、各例の封止充填剤用樹脂組成物を予め塗布した1．5mm×15mm角の半導体チップを、450℃／1MPaで5秒間熱圧着し、その様子を観察した。ボイドが発生しなかったものを○、ボイドが発生したものを×とした。結果を（表1）に示した。

[0090] 〔反りの評価〕

直径20cm、厚み約420μmのSiウエハー上に厚み約100μmの膜が形成されるよう樹脂を配置し、所定の温度で硬化、貼付けを行った。ウエハ端部を押さえた際に、逆端部の持ち上がり度合いを基材の反りとして測定した。基材の反りが0．5mm以下だったものを○、それより大きかったものを×とした。結果を(表1)に示した。

[0091] 〔耐マイグレーション性〕

前記各例で得た樹脂組成物の耐マイグレーション性は、図8に示す耐マイグレーション性評価用基板を使用して評価した。すなわち、図8に示すように、フレキシブル基板(厚さ25μmのポリイミド基材1上に厚さ10μmの錫めっき銅配線2を形成した基板、配線30μmピッチ)にソルダーレジスト4(商品名:SN－9000、日立化成工業株式会社製)を塗布し、さらに配線表面に前記各例で得た樹脂組成物6を塗布してサンプルを作製し、長さ30mm、幅5mmに切り出して耐マイグレーション性評価用基板30とした。なお、図8中、符号31はソルダーレジスト4を塗布していないソルダーレジスト未塗布部分を示している。得られた耐マイグレーション性評価用基板30について、イオンマイグレーションテスター(商品名:MIG－8600、IMV社製)を用い、110℃／85%RH／60Vの条件で耐マイグレーション性を評価した。また、耐マイグレーション性の評価結果を図9に示した。

[0092] [表1]

(表1)

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
弾性率(MPa)	2500	2600	900	150	10	3600
線膨張係数(ppm/°C)	70	60	70	60	250	70
耐折り曲げ性	○	○	○	○	○	×
貼り付け性	○	○	○	○	×	×
樹脂分の5%重量減少温度	460	500	410	380	300	280
耐マイグレーション性	○	○	○	○	×	×
反り	×	×	○	○	○	×
塩素イオン濃度(ppm)	0.5	0.8	1.8	1.8	13	1.8

[0093] 引張り弾性率および線膨張係数の評価結果では、実施例1～4の本願のポリアミック酸を含む樹脂組成物は、比較例2のエポキシ系熱硬化性樹脂組成物に比べ低弾性を示した。

耐折曲げ性評価の結果では、比較例2のエポキシ系熱硬化性樹脂組成物は、折り

曲げた際に容易に割れてしまった。

イオン性不純物(塩素イオン)量の評価では、比較例1のイオン性不純物は、実施例1～4の樹脂組成物に比べて、多かった。

フレキシブル配線板基板への貼付け性では、比較例1、2ともに耐熱性が低く、樹脂が発泡し、ボイドが発生した。

耐マイグレーション性に関しては、前記評価した物性が耐マイグレーション性に影響を及ぼす因子として考えられる。すなわち、実施例1～4は前述した特性に優れるため、図1に示したように、良好な耐マイグレーション性を示した。比較例1はイオン性不純物が高いため、比較例2はフレキシブル配線基板や周辺材への追随性が低い(特性が大きく離れている)ために耐マイグレーション性が低下した。

また、反り評価結果では、実施例3及び4は、実施例1及び2に較べ、引張り弾性率が低いので、低反り性に優れた。

産業上の利用可能性

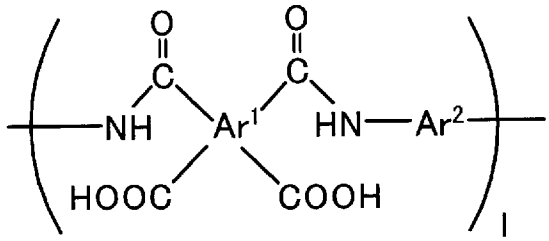
[0094] 本発明にかかる封止充填材用樹脂組成物によれば、予め封止充填剤を配置しておくフレキシブル配線板へのフリップチップ実装方法において、塗布後に適度な厚みを保持でき、加熱接合する際に適度な流れ性を持って半導体チップとフレキシブル配線回路基板の間隙を隙間無く充填でき、接合時の加熱による分解や発泡がなく、適当な速度で融解、固化し、固化後の電気絶縁性が高く、フレキシブル配線基板上の電極への腐食要因を有せず、常温での保管安定性に優れた封止充填剤を提供することができる。

請求の範囲

[1] 半導体チップとフレキシブル配線基板との間隙の接着封止充填剤に用いられる樹脂組成物であって、前記樹脂組成物がポリアミック酸を含有することを特徴とする封止充填剤用樹脂組成物。

[2] 前記ポリアミック酸が、下記一般式(1):

[化1]



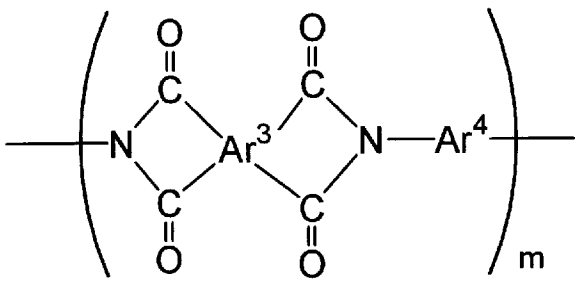
(1)

(式(1)中、Ar^1は4価の有機基を示し、Ar^2は2価の有機基であり、lは1以上の整数である。)で表されることを特徴とする請求項1に記載の封止充填剤用樹脂組成物。

[3] 半導体チップとフレキシブル配線基板との間隙の接着封止充填剤に用いられる樹脂組成物であって、前記樹脂組成物がポリイミドを含有することを特徴とする封止充填剤用樹脂組成物。

[4] 前記ポリイミドが、下記一般式(2):

[化2]



(2)

(式(2)中、Ar^3は4価の有機基を示し、Ar^4は2価の有機基であり、mは1以上の整数である。)で表されることを特徴とする請求項3に記載の封止充填剤用樹脂組成物。

[5] 半導体チップ及びフレキシブル配線基板の少なくとも一方に、請求項1に記載の封止充填剤用樹脂組成物を、あらかじめ塗布し、硬化した後、前記半導体チップとフレ

キシブル配線基板を加熱接合することを特徴とするフリップチップ実装法。

[6] 前記加熱接合が、前記半導体チップの金バンプと前記配線回路基板の配線の錫めっきとの金属共晶、あるいは前記半導体チップの金バンプと前記配線回路基板の配線の金めっきとの接合であることを特徴とする請求項5に記載のフリップチップ実装法。

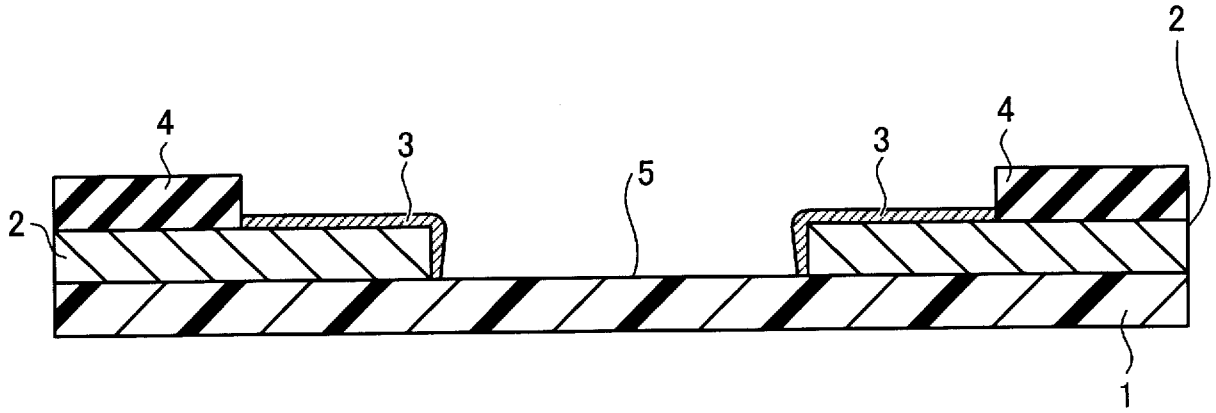
[7] 半導体チップ及びフレキシブル配線基板の少なくとも一方に、請求項3に記載の封止充填剤用樹脂組成物を、あらかじめ層形成後、前記半導体チップとフレキシブル配線基板を加熱接合することを特徴とするフリップチップ実装法。

[8] 前記加熱接合が、前記半導体チップの金バンプと前記配線回路基板の配線の錫めっきとの金属共晶、あるいは前記半導体チップの金バンプと前記配線回路基板の配線の金めっきとの接合であることを特徴とする請求項7に記載のフリップチップ実装法。

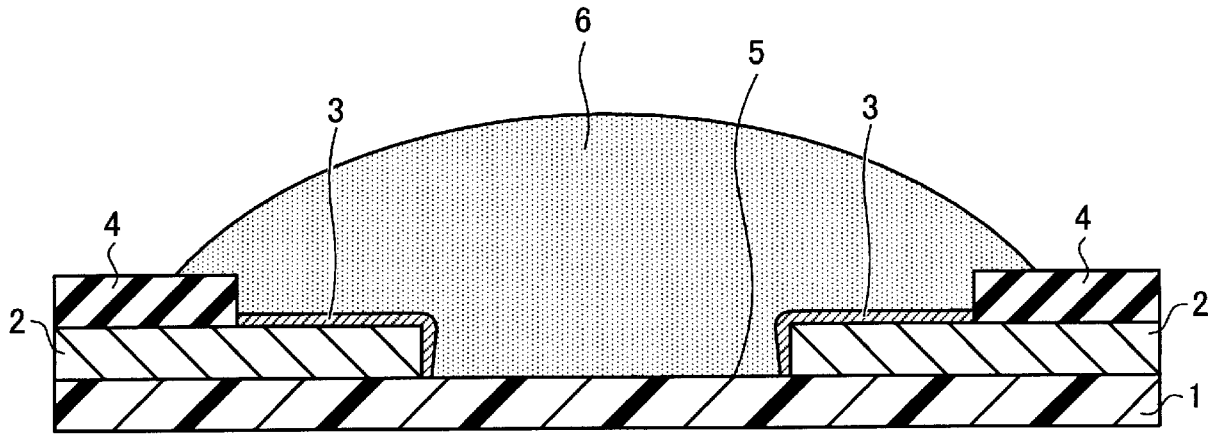
[9] 半導体チップとフレキシブル配線基板との間隙が、請求項1に記載の封止充填剤用樹脂組成物を熱硬化させてなる接合層によって充填されていることを特徴とするフリップチップ実装品。

[10] 半導体チップとフレキシブル配線基板との間隙が、請求項3に記載の封止充填剤用樹脂組成物からなる接合層によって充填されていることを特徴とするフリップチップ実装品。

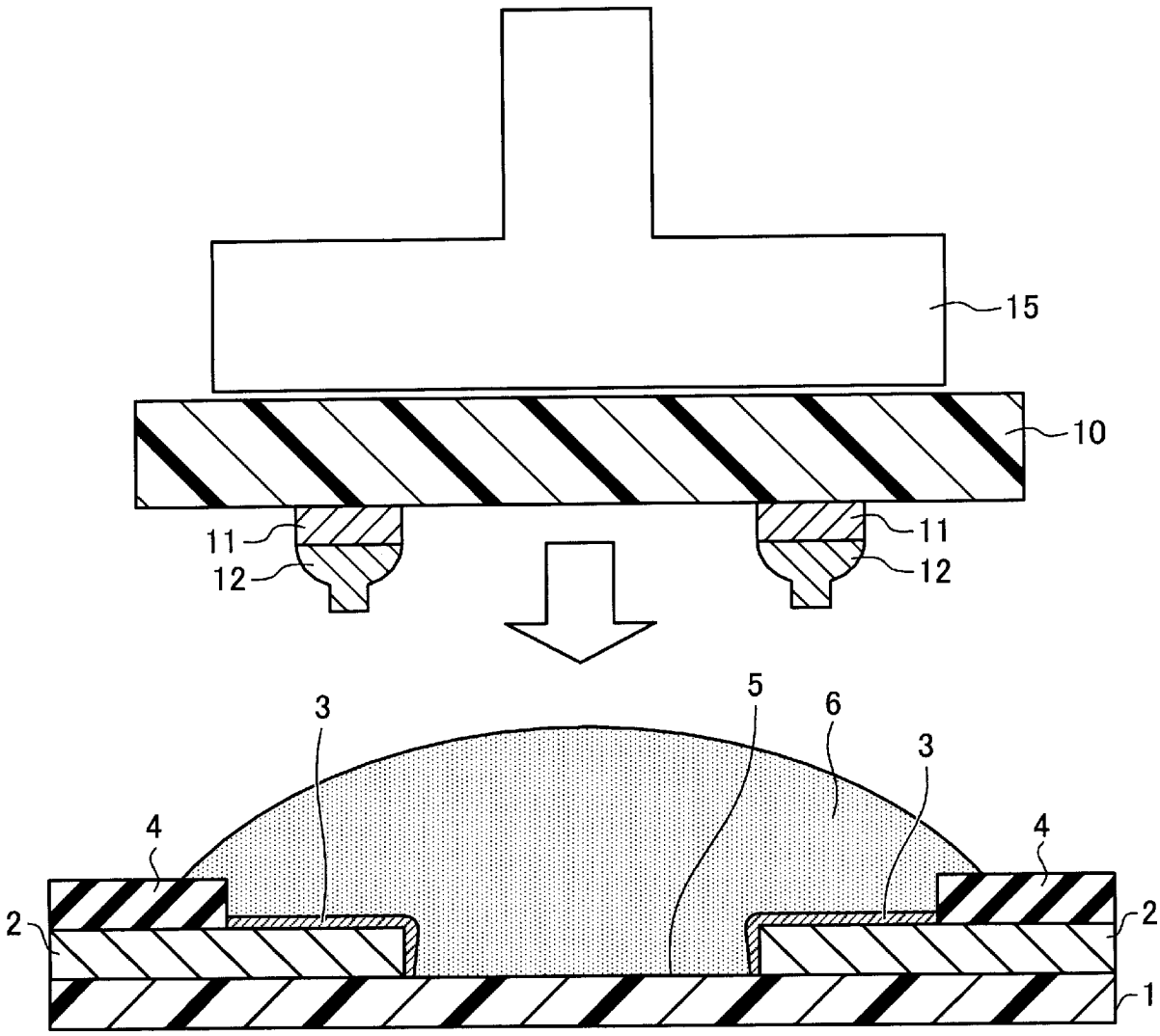
[図1]



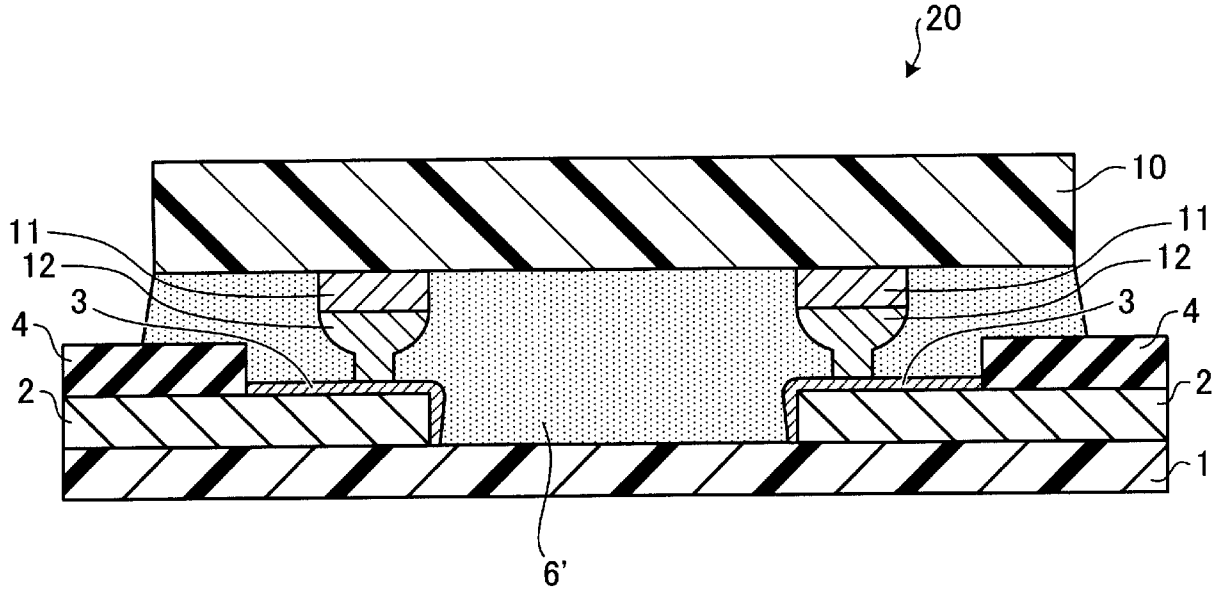
[図2]



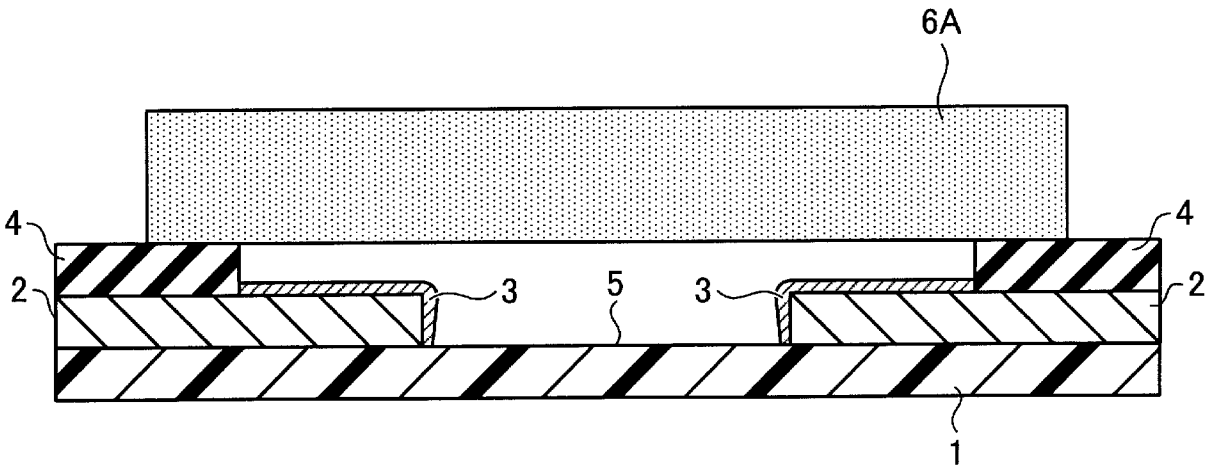
[図3]



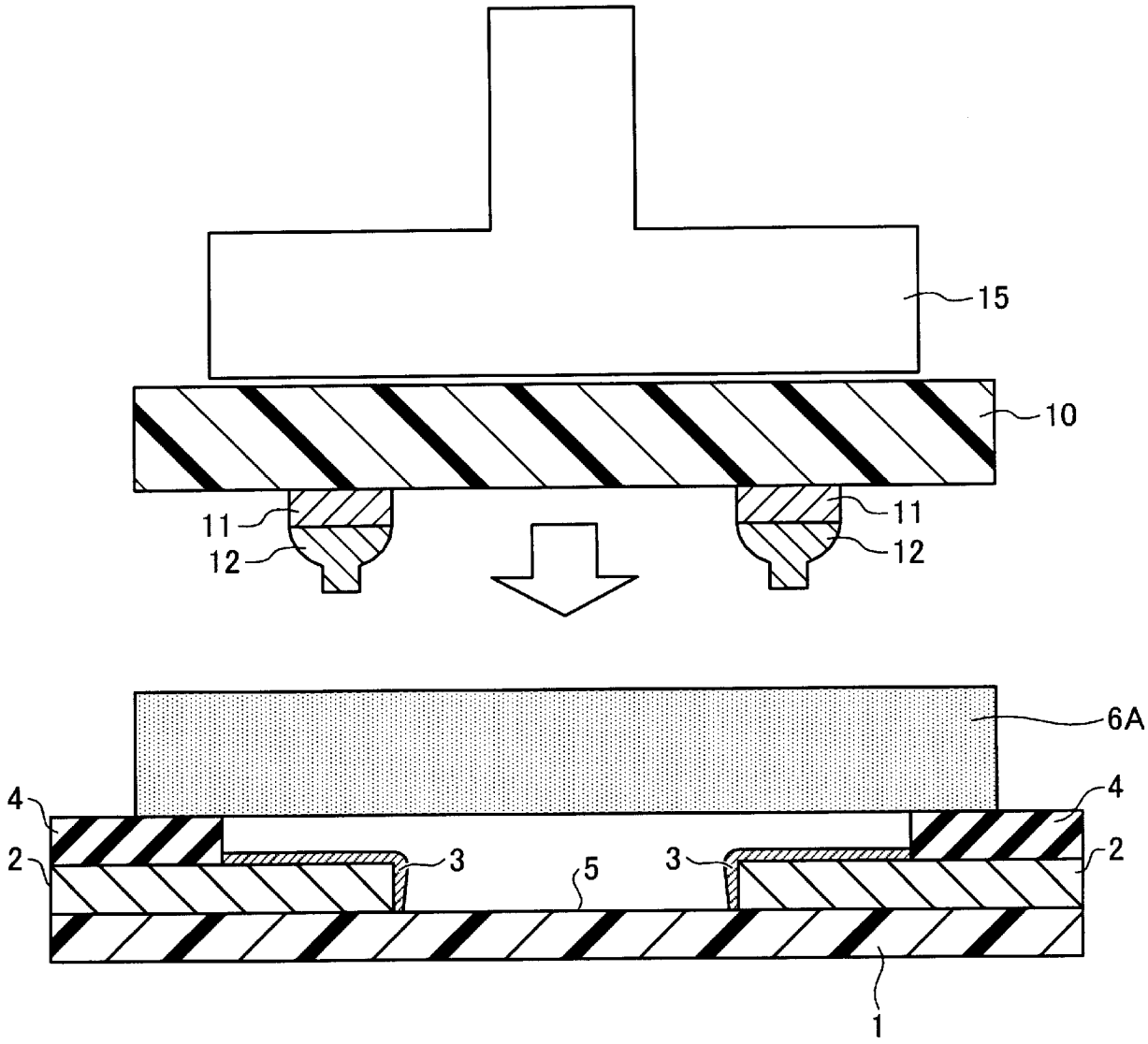
[図4]



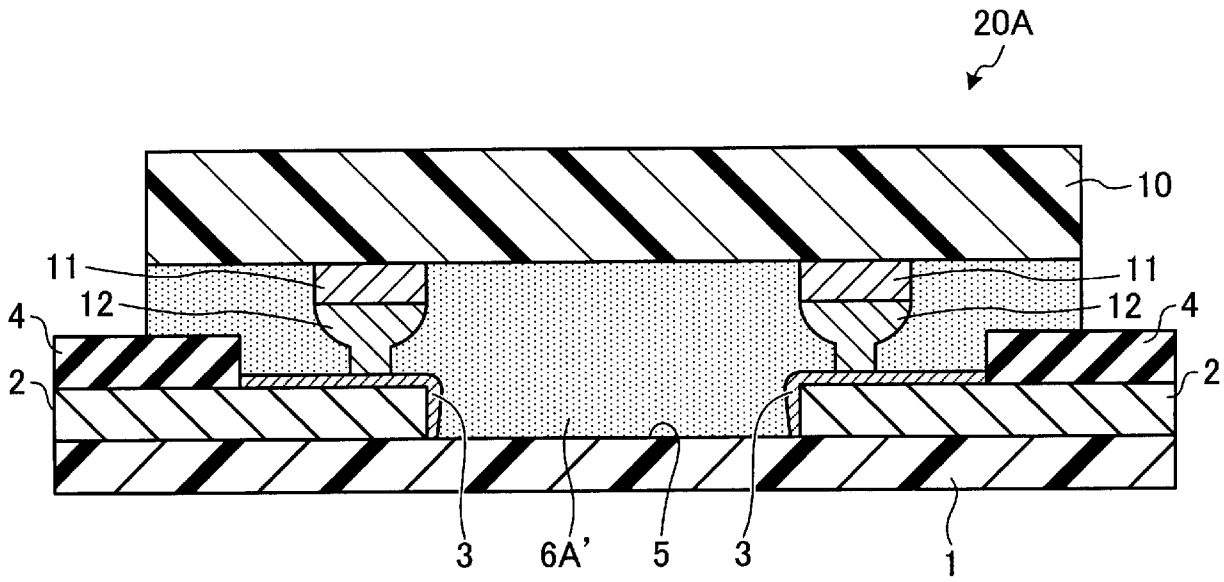
[図5]



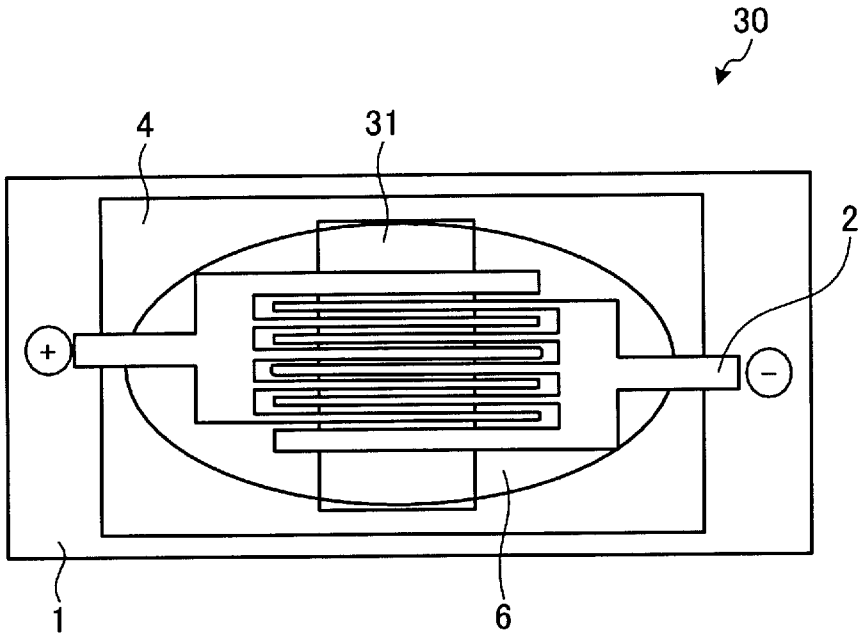
[図6]



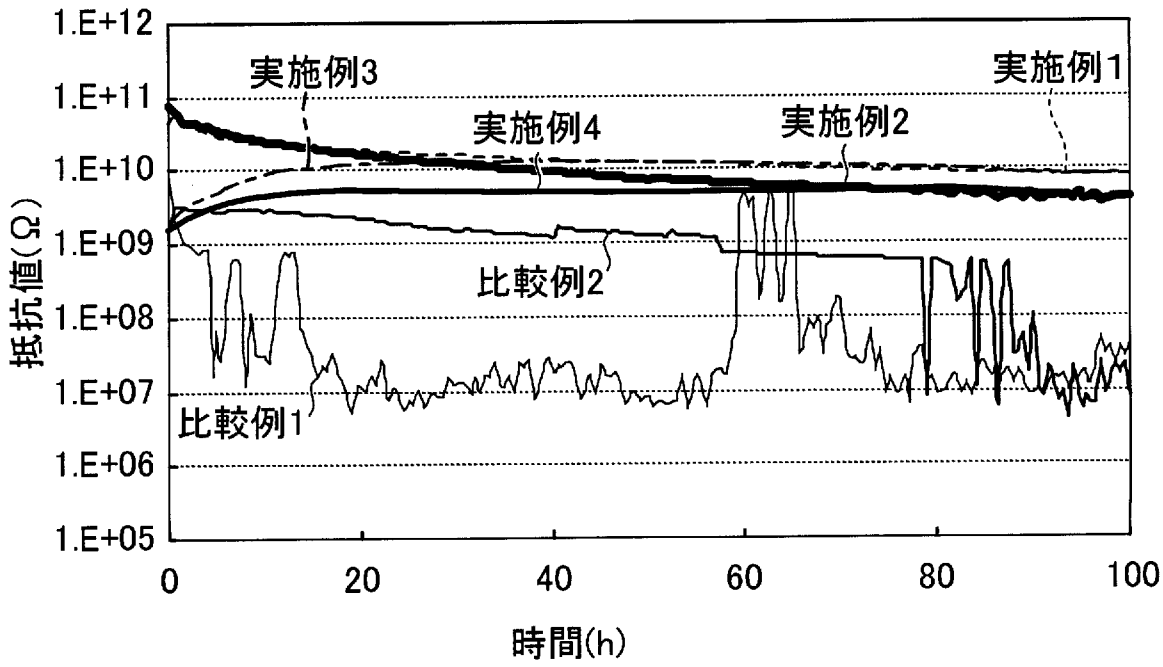
[図7]



[図8]


30
4
31
2
+
−
1
6

[図9]


1.E+12
1.E+11
1.E+10
1.E+09
1.E+08
1.E+07
1.E+06
1.E+05
抵抗値(Ω)
実施例3
実施例1
実施例4
実施例2
比較例2
比較例1
0
20
40
60
80
100
時間(h)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/057789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L79/08(2006.01)i, *C08J5/12*(2006.01)i, *H01L21/56*(2006.01)i, *H01L21/60*(2006.01)i, *H01L23/29*(2006.01)i, *H01L23/31*(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)
C08L79/08, C08J5/12, H01L21/56, H01L21/60, H01L23/29, H01L23/31

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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.
X	JP 2001-279118 A (TDK Corp.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims; Par. Nos. [0051], [0080] to [0131], [0139] (Family: none)	1-10
X Y	JP 2005-175338 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 30 June, 2005 (30.06.05), Claims; Par. Nos. [0014] to [0027], [0039], [0062] (Family: none)	3,4,7-10 1,2,5,6
X Y	JP 2001-269797 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 02 October, 2001 (02.10.01), Claims; Par. Nos. [0010], [0011], [0017] (Family: none)	1-4 5-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
01 May, 2007 (01.05.07)	15 May, 2007 (15.05.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/057789

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-226778 A (Ube Industries, Ltd.), 25 August, 1998 (25.08.98), Claims; Par. Nos. [0021] to [0024], [0069], [0070] & US 5180627 A & JP 05-025453 A & JP 05-025452 A	3,4 1,2,5-10
P,X P,A	JP 2007-080885 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 29 March, 2007 (29.03.07), Claims; Par. Nos. [0078] to [0082] (Family: none)	1-4 5-10
A	JP 2005-175345 A (TDK Corp.), 30 June, 2005 (30.06.05), Claims; full text (Family: none)	1-10
A	JP 2000-026602 A (Nitto Denko Corp.), 25 January, 2000 (25.01.00), Claims; full text (Family: none)	1-10
A	JP 08-283692 A (Kaneka Corp.), 29 October, 1996 (29.10.96), Claims; full text & WO 1996/021693 A1 & EP 0775716 B1 & US 5932345 A	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５７７８９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L79/08(2006.01)i, C08J5/12(2006.01)i, H01L21/56(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L79/08, C08J5/12, H01L21/56, H01L21/60, H01L23/29, H01L23/31

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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	関連する請求の範囲の番号
X	JP 2001-279118 A（ティーディーケイ株式会社）2001.10.10, 特許請求の範囲、段落番号【００５１】、【００８０】～【０１３１】、【０１３９】　（ファミリーなし）	1-10
X Y	JP 2005-175338 A（住友ベークライト株式会社）2005.06.30, 特許請求の範囲、段落番号【００１４】～【００２７】、【００３９】、【００６２】　（ファミリーなし）	3,4,7-10 1,2,5,6

☑　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 ０１．０５．２００７	国際調査報告の発送日 １５．０５．２００７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　３３４６ 大▲わき▼　弘子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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	関連する請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-269797 A（住友ベークライト株式会社）2001.10.02, 特許請求の範囲、段落番号【００１０】、【００１１】、【００１７】 （ファミリーなし）	1-4 5-10
X Y	JP 10-226778 A（宇部興産株式会社）1998.08.25, 特許請求の範囲、 段落番号【００２１】～【００２４】、【００６９】、【００７０】 & US 5180627 A & JP 05-025453 A & JP 05-025452 A	3,4 1,2,5-10
P,X P,A	JP 2007-080885 A（新日本理化株式会社）2007.03.29, 特許請求の範囲、段落番号【００７８】～【００８２】 （ファミリーなし）	1-4 5-10
A	JP 2005-175345 A（ＴＤＫ株式会社）2005.06.30, 特許請求の範囲及び全文　（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2000-026602 A（日東電工株式会社）2000.01.25, 特許請求の範囲及び全文　（ファミリーなし）	1-10
A	JP 08-283692 A（鐘淵化学工業株式会社）1996.10.29, 特許請求の範囲及び全文 & WO 1996/021693 A1 & EP 0775716 B1 & US 5932345 A	1-10