

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-217393

(P2005-217393A)

(43) 公開日 平成17年8月11日(2005.8.11)

(51) Int.Cl.⁷

H01L 23/29

C08F 290/06

H01L 23/31

F I

H01L 23/30

C08F 290/06

C

テーマコード (参考)

4J127

4M109

審査請求 未請求 請求項の数 27 O L 外国語出願 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-344103 (P2004-344103)

(22) 出願日 平成16年11月29日 (2004.11.29)

(31) 優先権主張番号 10/727951

(32) 優先日 平成15年12月4日 (2003.12.4)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000824

ナショナル スターチ アンド ケミカル
インベストメント ホールディング コ
ーポレーションアメリカ合衆国, デラウェア 19720
, ニューキャッスル, ユニケマ ブールバ
ード 1000

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100098486

弁理士 加藤 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 UV硬化性保護封入剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】半導体デバイスのような電子部品類を保護するために使用されるUV及び/又は熱硬化性封入剤類を提供する。

【解決手段】好ましくはアクリレート化/メタクリレート化或いはビニレン含有のオリゴマー/ポリマー、1種以上の多官能性アクリレートモノマー類、及び1種以上のチキソトロップ剤類、及び任意に充填剤類、添加剤類、光開始剤類、顔料類を含む、グロブトップ並びに/或いはダムとフィルの適用に使用するための、封入剤組成物。その封入剤は低レベルの吸水度と収縮性を有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 種以上のベースのオリゴマー/ポリマー、1 種以上の多官能性アクリレートモノマー、及び 1 種以上のチキソトロップ剤を含む封入組成物。

【請求項 2】

該 1 種以上の多官能性アクリレートモノマーが、環状構造を有する少なくとも 1 種の多官能性アクリレートモノマーを含むものである、請求項 1 に記載の封入組成物。

【請求項 3】

該 1 種以上の多官能性アクリレートモノマーの少なくとも 1 種が、ジアクリレートモノマーである、請求項 2 に記載の封入組成物。

10

【請求項 4】

該ジアクリレートモノマーが、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート及びそれらの混合物を含む群から選ばれるものである、請求項 3 に記載の封入組成物。

【請求項 5】

該ジアクリレートモノマーが、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートである、請求項 4 に記載の封入組成物。

【請求項 6】

該 1 種以上のベースのオリゴマー/ポリマーが、アクリレート化/メタクリレート化或いはビニレン含有のオリゴマー/ポリマーである、請求項 4 に記載の封入組成物。

20

【請求項 7】

該チキソトロップ剤が処理シリカである、請求項 1 に記載の封入組成物。

【請求項 8】

1 種以上の光開始剤をさらに含む、請求項 1 に記載の封入組成物。

【請求項 9】

1 種以上の充填剤材料をさらに含む、請求項 1 に記載の封入組成物。

【請求項 10】

該 1 種以上の充填剤材料が、球状の中空ガラスビーズ、中実ガラスビーズ、タルク、球状シリカ及びそれらの混合物を含む群から選ばれるものである、請求項 9 に記載の封入組成物。

30

【請求項 11】

1 種以上の顔料をさらに含む、請求項 1 に記載の封入組成物。

【請求項 12】

接着促進剤類、カップリング剤類、熱硬化剤類、及びそれらの混合物を含む群から選ばれる 1 種以上の添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の封入組成物。

【請求項 13】

該カップリング剤がシランを含むものである、請求項 12 に記載の封入組成物。

【請求項 14】

該 1 種以上のベースのオリゴマー/ポリマーが、約 1 ~ 約 75 重量%の範囲で該組成物を構成するものである、請求項 1 に記載の封入組成物。

40

【請求項 15】

該 1 種以上のベースのオリゴマー/ポリマーが、約 20 ~ 約 50 重量%の範囲で該組成物を構成するものである、請求項 14 に記載の封入組成物。

【請求項 16】

該 1 種以上の多官能性アクリレートモノマーが、約 1 ~ 約 50 重量%の範囲で該組成物を構成するものである、請求項 1 に記載の封入組成物。

【請求項 17】

該 1 種以上の多官能性アクリレートモノマーが、約 10 ~ 約 30 重量%の範囲で該組成物を構成するものである、請求項 16 に記載の封入組成物。

50

【請求項 18】

該チキソトロップ剤が、約 0.1 ~ 約 8 重量 % の範囲で該組成物を構成するものである、請求項 1 に記載の封入組成物。

【請求項 19】

該チキソトロップ剤が、約 2 ~ 約 5 重量 % の範囲で該組成物を構成するものである、請求項 18 に記載の封入組成物。

【請求項 20】

該 1 種以上の光開始剤が、約 0.1 ~ 約 8 重量 % の範囲で該組成物を構成するものである、請求項 8 に記載の封入組成物。

【請求項 21】

該 1 種以上の充填剤材料が、約 1 ~ 約 85 重量 % の範囲で該組成物を構成するものである、請求項 9 に記載の封入組成物。

【請求項 22】

該 1 種以上の充填剤材料が、約 50 ~ 約 75 重量 % の範囲で該組成物を構成するものである、請求項 21 に記載の封入組成物。

【請求項 23】

ダム及びフィル封入において使用するための請求項 1 に記載の封入組成物。

【請求項 24】

グロブトップ封入において使用するための請求項 1 に記載の封入組成物。

【請求項 25】

ダム及びフィル封入においてフィル材料として使用するための請求項 1 に記載の封入組成物。

【請求項 26】

ダム及びフィル封入においてダム材料として使用するための請求項 1 に記載の封入組成物。

【請求項 27】

請求項 1 に記載の組成物を電子部品に適用する工程を含む、電子部品に封入を施す方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体デバイスのような電子部品類を保護するために使用される UV 及び / 又は熱硬化性封入剤類に関するものである。

【背景技術】

【0002】

機械的応力、湿気及び他の悪そうな条件から電子部品を保護するために、封入材料が長年使用されてきた。そのような封入剤は、シリコンチップ、ボード及び連結ワイヤを含む電子デバイスにおいて一般に使用される。その封入剤は、通常流体状態でその部品に適用され、そして紫外線又は可視光に露出されて、及び / 又は加熱によって硬化される。

【0003】

その封入材料の付着のために二つの方法が一般に使用される。その第 1 の方法はグロブトップ (glob top) 方法であり、そこではその部品全体が保護されるように、封入剤が電子部品の上に直接付着され、そして硬化される。第 2 の方法はダムとフィル (dam and fill) の方法である。そのダムとフィルの方法では、バリアーを形成するために保護されるべき電子部品の境界面の周りにチキソトロップ材料 (ダム材料 (dam material)) が付着される。そのダム材料は付着後に不動のまま残る。チキソトロップ性がより少なくより液状の材料 (フィル材料 (fill material)) が、ダム材料で形成されたバリアー内においてその電子部品を覆って配置される。そのフィル材料は、好ましくは非常に小さいピッチサイズでダイ (die) を保護できるように非常に高い流動性を有する。ダム材料とフィル材料の両方が、紫外線又は可視光線への露出によって、加熱によって、又はこれらの方法

10

20

30

40

50

のいずれかを組合せて、硬化されても良い。望まれる特性の違いにもかかわらず、現状で商業的に得られる封入剤は、ダム材料とフィル材料の両方のための類似の配合物を提供する。

【 0 0 0 4 】

いくつかの特性は、封入材料を提供するのに特に重要である。第 1 番に、その封入剤が高い T g を有することが有効である。アクリレート類、エポキシ類及び他の樹脂系の熱膨張は、その T g より高い温度で大きく上昇する。その熱膨張は、T g より低い温度で比較的小さい。高い熱膨張は、温度サイクル中に部分的な欠陥をもたらす。加えて、封入剤が硬化後に粘着性でないことが重要である。更に、収縮が硬化後に応力を引き起こすので、封入剤が硬化中に最小の収縮を有することが望ましい。最後に、封入剤の流動性は、その封入剤が容易に計量分配できて、可能な限り長い間、好ましくは少なくとも 6 ヶ月間安定であるようにすべきである。

10

【 0 0 0 5 】

封入剤のダム成分とフィル成分の両方について上記の特性を有する封入剤材料を提供することが有利であろう。これらの材料は、各特定の用途において望まれる異なった特性を有するであろう。

【 発明の開示 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

本発明は、好ましくはアクリレート化 / メタクリレート化或いはビニレン含有のオリゴマー / ポリマーを含むベースのオリゴマー / モノマー類、1 種以上の多官能性アクリレートモノマー類、1 種以上のチキソトロップ剤類、及び任意に充填剤類、添加剤類、光開始剤類及び / 又は顔料類を含む、グロブトップ及び / 又はダムとフィルの適用において使用するための電子部品の封入剤材料を開示するものである。UV 硬化性材料のために、その封入剤は低レベルの吸水度及び収縮性を有する。

20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 7 】

本発明の封入剤は、所望の目的のために調整されて良く、すなわちその配合は、電子部品類のダムとフィル或いはグロブトップ封入としての使用を意図した封入剤類間で異なっても良い。一般に、その封入剤は、(メタ)アクリレート / ビニレンモノマー類及びオリゴマー類 / ポリマー類を含む。そのベースのオリゴマー類 / ポリマー類は、好ましくはアクリレート化 / メタクリレート化或いはビニレン含有のオリゴマー / ポリマーを含む。その官能基類は、そのオリゴマー / ポリマーの導入を可能にするラジカル重合反応における反応性を有する。

30

【 0 0 0 8 】

その封入剤の T g を高める一つの方法は、1 種以上の多官能性アクリレートモノマーの添加によるものである。この特性は、フィルの適用で使用されるべき封入剤において特に有用である。そのモノマー類は、反応性基間に環状構造を有する多官能性(メタ)アクリレート又はビニルモノマー類であるであろう。種々のジ - 、トリ - 、テトラ - 、及びペンタ - アクリレートモノマー類が使用されても良いが、これらのモノマー類の多くはその T g を高める一方で、それらはまた収縮をも増加させてしまう。好ましいジアクリレートは、Sartomer から SR - 833 S として商業的に入手できるトリシクロデカンジメタノールジアクリレート (T C D D M D A) である。高 T g と低収縮性を備えた封入剤を提供するために使用されても良い他のジアクリレート類には、ジシクロペンテニルアクリレート (B i m a x) 、ジシクロペンテニルメタクリレート (B i m a x) 、及びヒドロキシビバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート (S a r t o m e r) が含まれる。

40

【 0 0 0 9 】

種々の(メタ)アクリレート又はビニレン含有のオリゴマー / ポリマー類は、ベースのオリゴマーとして使用されても良いが、そのベースオリゴマーとしてウレタンアクリレー

50

トを使用することが好ましい。そのようなウレタンアクリレートの一つが、UCBから商業的に入手できるEBECRYL 8800である。このウレタンアクリレートの使用で、その封入剤の粘着性が除去される。封入剤が高い疎水性を有することが望まれる場合には、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-イソプレンコポリマー、又はアクリレートポリマーも好ましい。

【0010】

その組成物では、所望の用途において必要とされるチキソトロップ性を制御するために、チキソトロップ剤が使用される。この目的のために、未処理のシリカに代えて、処理されたヒュームドシリカをチキソトロップ剤として使用することで、より安定した流動性を備えた組成物が形成されることを見出した。好ましくは、そのチキソトロップ剤は疎水性のヒュームドシリカ類であり、そこではシリカ表面でのヒドロキシル基がシリル基で置き換えられる。市販の疎水性ヒュームドシリカ類には、シリカがジメチルシリコーン流体で処理されたCab-O-Syl (Cabot)が含まれる。その処理されたヒュームドシリカは、ダムとフィルの適用の両方の封入組成物において異例な安定性を生じさせる。その異例な安定性が、その封入剤における容易で且つ均一な分散をもたらす。

10

【0011】

その組成物の熱膨張率を低減させるために、充填剤材料が使用されても良い。一般に、充填剤類は低い熱膨張性を有しており、十分な量で投入されれば、その生成物の全体の熱膨張性を低下させ得る。使用しても良い充填剤類には、球状の中空ガラスビーズ、中実のガラスビーズ、タルク及び球状シリカ並びにそれらの混合物がある。ポリマーマトリックス中への充填剤の混入を改善するために、カップリング剤、好ましくはシランタイプのものが添加されても良い。熱膨張性をその最小まで低減させるために、その充填剤が約40～約80重量%の濃度範囲で添加されても良い。好ましくは、フィルとしての適用のために意図された組成物にのみ、その充填剤が添加される。ダム材料は、通常ダイ又はワイヤ類と直接接触するようにはならず、そのため熱膨張性の低減はダム材料に対して重要ではない。

20

【0012】

UV硬化性の組成物を製造するためには、光開始剤類が添加されなければならない。その組成物に含有されても良い商業的に入手可能な光開始剤類としては、IRGACURE 819とIRGACURE 651 (Ciba)がある。要望があれば、光開始剤類に加えて、又は代えて、熱硬化剤類が添加されても良い。顔料類が、望まれるように添加されても良い。その組成物に含有されても良い商業的に入手可能な顔料類としては、Clariantから入手できるViolet BLPがある。高添加量の顔料を含有する組成物は、依然としてUV照射によって少なくとも1mmの深さまで硬化され得る。接着促進剤類、カップリング剤類及び他の材料を含めて、追加の成分が望まれるように添加されても良い。

30

【0013】

その封入剤は、約1～約75重量%、好ましくは約20～約50重量%の範囲のベースオリゴマーを含み、それは約1～約75重量%、好ましくは約10～約30重量%のアクリレート、約1～約50重量%、好ましくは約10～約20重量%のメタクリレートを含む。その封入剤は、また約1～約50重量%、好ましくは約10～約30重量%の多官能性アクリレートモノマーを含む。加えて好ましくは、その封入剤は、約0.1～約4重量%、好ましくは約1～約2重量%の光開始剤、及び約0.1～約8重量%、好ましくは約2～約5重量%のチキソトロップ剤を含む。好ましくは、充填剤が約1～約85重量%、好ましくは約50～約75重量%の範囲でその組成物に含まれる。

40

【0014】

本発明は、以下の非限定の実施例を参照してより良く理解されるであろう。

【実施例】

【0015】

商業的に入手可能なダム及びフィルの封入剤組成物を、本発明に従ったダム及びフィル

50

の組成物と比較した。その商業的に入手可能な（対照）組成物は、新しい組成物の成分と類似の成分を有するが、対照の組成物は処理シリカを含み、対照のフィル組成物はジアクリレートを含まない。新しい配合を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 1 6 】

【 表 1 】

表 1. ダム封入剤組成

配合剤	A
ウレタンアクリレート ¹	48.2
イソボルニルアクリレート	19.3
NNDMA	18.3
光開始剤	5.8
接着性付与剤	3.4
処理シリカ ²	5

10

¹ CN-965, Sartomerから商業的に入手可能

² Cab-O-Syl TS 720, Cabotから商業的に入手可能

20

【 0 0 1 7 】

【 表 2 】

表 2. フィル封入剤組成

配合剤	B
ウレタンアクリレート ¹	28
イソボルニルアクリレート	27
NNDMA	19.5
光開始剤	3.5
接着性付与剤	--
未処理シリカ	--
処理シリカ	2
トリシクロデカン ジメタノールジアクリレート ²	20

30

¹ Ebecryl 8800, UCBから商業的に入手可能

² SR-833S, Sartomerから商業的に入手可能

40

【 0 0 1 8 】

新しいダム封入剤の配合と対照の配合の間の安定性における差を、表 3 に示す。

【 0 0 1 9 】

【表 3】

表 3. ダム封入剤安定性

時間 (日)	特性	対照	A
0	粘度 ($15s^{-1}$; Pa. s)	12.1	10.6
15	粘度	7.8	9.8
	%差	-35.5%	-7.5%
32 (Aにつき30)	粘度	8.4	10.63
	%差	-30.6%	0.4%
66 (Aにつき61)	粘度	7.6	10.35
	%差	-37.2%	-2.3%

10

【0020】

表 3 に示すように、処理シリカを含む封入剤が、未処理シリカを含む材料よりも優れた安定性をもたらした。

20

【0021】

フィルの適用のために用いられた以前の封入剤に対する本発明の封入剤組成物の特性の比較を、表 4 に示す。

【0022】

【表 4】

表 4. フィル封入剤特性

特性	対照	B
T _g (°C DMAによる)	60—70	110—135
収縮性 (体積%)	7.5—8.5	7.5—8.5
吸水度 (%, 24時間水)	2.5—3	0.7—0.9
保存寿命	1ヶ月	>6ヶ月
粘着性なしの硬化 (UVA 照射)	不可	可

30

40

【0023】

表 4 に示す様に、T C D D M A を含有するフィルの配合物は、より高い T_g をもたらし、そして吸水度を実質上低下させる。加えて、その保存寿命が大幅に増加し、粘着性の無い U V A 硬化が提供される。

【0024】

約 72 重量 % の充填剤 (球状の中実ガラスビーズ) を含有した、別の封入剤配合物 C を準備した。その充填された封入剤材料についての試験結果を表 5 に示す。

【0025】

【表 5】

表 5. 充填されたフィル材料の特性

特性	B	C
充填剤の重量%	0	72.7
粘度 (Pa. s ; $1.5s^{-1}$)	1.9	32.34
粘度 (Pa. s ; $15s^{-1}$)	0.47	12.79
チキソトロピックインデックス	4.02	2.53
CTE (ppm/K ; $-80/+10^{\circ}C$)	45	12.5
CTE (ppm/K ; $+120/+180^{\circ}C$)	198	75.5
Tg (DMA; tang delta ; $^{\circ}C$)	113	122
開始モジュラス減少 ($^{\circ}C$)	87	89
40 $^{\circ}C$ での貯蔵モジュラス	2570	6674
50 $^{\circ}C$ での貯蔵モジュラス	2380	6379
80 $^{\circ}C$ での貯蔵モジュラス	1383	4737
100 $^{\circ}C$ での貯蔵モジュラス	371	2743
120 $^{\circ}C$ での貯蔵モジュラス	32	644
硬度 (Shore D)	88	93
体積収縮 (%)	8.15	5
吸水度 (室温で24時間)	0.82	0.45
TLSS (Mpa ; PC/PC)	3.9	3

10

20

【0026】

表 5 に示されるように、その充填された封入剤材料はより高い貯蔵モジュラスを有し、充填剤の充填されていない材料よりも硬い。非常に有利なことには、その充填剤は、熱膨張の有意な減少、体積収縮の低減及び低下した吸水度を提供する。

30

【0027】

当業者にとって明らかなように、本発明に関する多くの改良及び変更が、その精神及び範囲から離れることなく成され得る。ここに記載された特定の態様は、実施例としてのみ提供されるものであって、本発明は、請求項が付与される充分な均等範囲を伴って、請求項の文言でのみ限定されるべきである。

フロントページの続き

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 スティン ギリッセン

ベルギー国, 3 5 0 0 ハッセルト, フォルデルスラーン 2 0

(72)発明者 フレーテ ファン ウイツウィンケル

ベルギー国, ベー - 3 5 6 0 ルンメン, ヒルデストラート 1 8

F ターム(参考) 4J127 AA03 BD41 BD411 BG27Y BG271 CB13 CB151 CB282 CC02 CC021

CC022 DA12 FA41

4M109 AA01 BA03 CA04 EA15 EB13 EC05 EC14

【外国語明細書】

2005217393000001.pdf