

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5319082号
(P5319082)

(45) 発行日 平成25年10月16日(2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月19日(2013.7.19)

(51) Int.Cl.	F I	
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00	C
CO8G 59/42 (2006.01)	CO8G 59/42	
CO8K 5/521 (2006.01)	CO8K 5/521	
CO8K 5/524 (2006.01)	CO8K 5/524	
HO1L 23/29 (2006.01)	HO1L 23/30	R
請求項の数 4 (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2007-140844 (P2007-140844)
 (22) 出願日 平成19年5月28日(2007.5.28)
 (65) 公開番号 特開2008-291189 (P2008-291189A)
 (43) 公開日 平成20年12月4日(2008.12.4)
 審査請求日 平成21年2月24日(2009.2.24)
 審判番号 不服2012-5710 (P2012-5710/J1)
 審判請求日 平成24年3月28日(2012.3.28)

(73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100093230
 弁理士 西澤 利夫
 (72) 発明者 長谷川 貴志
 大阪府門真市大字門真1048番地 松下
 電工株式会社内
 (72) 発明者 宮田 靖孝
 大阪府門真市大字門真1048番地 松下
 電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 封止用の液状エポキシ樹脂組成物と封止半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (A) 常温で液状のエポキシ樹脂
- (B) 酸無水物硬化剤
- (C) リン系添加剤
- (D) 無機充填材

の成分を必須として含有している半導体等の電子・電気部品や装置の封止用の液状エポキシ樹脂組成物であって、

(C) リン系添加剤が、リン酸トリフェニル、リン酸トリス(2-エチルヘキシル)、亜リン酸トリス(2-エチルヘキシル)のうち1種以上であることを特徴とする封止用の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】

(B) 酸無水物硬化剤の(A) 常温で液状のエポキシ樹脂に対する配合質量比が、B/Aとして0.35~1.5の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の封止用の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】

(C) リン系添加剤の組成物全体量に対する配合が0.01wt%~0.8wt%の範囲内であることを特徴とする請求項1又は2に記載の封止用の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1から3のうちのいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化体によって封止

されていることを特徴とする封止半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体等の電子・電気部品や装置の封止用エポキシ樹脂組成物とその硬化体により封止された半導体装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、樹脂封止型半導体装置は、デバイスの高密度化、高集積度化、動作の高速化等の傾向にあり、従来型のパッケージ（QFP等）よりさらに小型化、薄型化することのできる半導体素子のパッケージが要求されている。これらの要求に対してBGA及びCSP、ベアチップ実装といった高密度実装が可能なパッケージやフリップチップ実装したパッケージがある。

10

【0003】

またこれらのパッケージを用いた電化製品としてデジタルカメラやビデオ、ノート型パソコン、携帯電話といったものが挙げられるが、今後製品自体の小型化・薄型化・複雑化に伴い、耐衝撃性及び高信頼性が求められ、製品の内部の基板や各電子部品にも同様な性質が求められる。

【0004】

つまり、パッケージの方にも信頼性を維持しつつ、薄型化、複雑化、ワンチップ化による大型化・高密度化による金線等の狭ピッチ化で難しくなる作業性の向上も必要となる。

20

【0005】

以上のような近年の高密度化、複雑化への傾向に対応するものとして、常温で液状のエポキシ樹脂組成物を用いた半導体等の封止が注目されている。

【0006】

エポキシ樹脂を主成分とする封止用樹脂組成物は、従来より、各種成分の配合によって調製されてきている。代表的には、これらの成分は、エポキシ樹脂とともに、フェノール樹脂や酸無水物系の硬化剤や、イミダゾール系、アミン系、あるいはリン系の硬化促進剤、結晶質シリカあるいは溶融シリカ等無機充填材を主成分とするものとして知られている。また、さらには、難燃剤として金属酸化物やリン系化合物を配合したもの等も知られている。このような従来の封止用エポキシ樹脂組成物については、目的とする特性、用途等に応じて、様々な配合塑性を有するものとして開発されてきている（たとえば特許文献1 - 5参照）。

30

【0007】

しかしながら、常温において液状のエポキシ樹脂を用いる封止用樹脂組成物においては、組成物の粘度を低くして流動性のあるものとするために、成分の選択、組み合わせについて慎重な検討と対応が求められており、様々な工夫が必要とされている。

【0008】

本発明者らの検討によれば、液状の封止用樹脂においては、硬化剤として粘度の低い酸無水物硬化剤を用いることが望ましいが、酸無水物硬化剤を用いる組成物の場合には、封止のための硬化体において一般的に耐湿性が悪くなり、実用上の耐湿性の確保とその向上が難しいことが問題点として見出されている。

40

【特許文献1】特許第3046443号公報

【特許文献2】特開2001-207021号公報

【特許文献3】特開2003-82241号公報

【特許文献4】特開2003-327837号公報

【特許文献5】特開2004-59709号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

50

本発明は、上記のとおり背景から、液状エポキシ樹脂を用いた封止用樹脂組成物において、酸無水物硬化剤を配合使用する場合であっても、封止硬化体の耐湿性の確保とその向上を図ることのできる新しい封止用樹脂組成物とこれを用いて封止した半導体装置を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の封止用液状エポキシ樹脂組成物は以下のことを特徴としている。

【0012】

第1：

(A) 常温で液状のエポキシ樹脂

10

(B) 酸無水物硬化剤

(C) リン系添加剤

(D) 無機充填材

の成分を必須として含有している半導体等の電子・電気部品や装置の封止用の液状エポキシ樹脂組成物であって、

(C) リン系添加剤が、リン酸トリフェニル、リン酸トリス(2-エチルヘキシル)、亜リン酸トリス(2-エチルヘキシル)のうち1種以上であることを特徴とする。

【0013】

第2：(B) 酸無水物硬化剤の(A) 常温で液状のエポキシ樹脂に対する配合質量比が、 B/A として $0.35 \sim 1.5$ の範囲内である。

20

【0014】

第3：(C) リン系添加剤の組成物全体量に対する配合が $0.01 \text{ wt} \% \sim 0.8 \text{ wt} \%$ の範囲内である。

【0015】

また、本発明は、上記の第1から第3のうちのいずれかの発明のエポキシ樹脂組成物の硬化体によって封止されている封止半導体装置も提供する。

【発明の効果】

【0016】

上記第1の発明の特有の成分を配合した液状エポキシ樹脂を用いた封止用樹脂組成物によれば、酸無水物硬化剤を配合使用しても、封止硬化体の耐湿性の確保とその向上を図ることができる。

30

【0017】

そして、(C) リン系添加剤として特定種類のものを用いることにより、上記の効果はより確実に顕著なものとして実現され、しかもその配合量をより少なくすることも可能とされる。

【0018】

さらに、(B) 酸硬化剤や(C) リン系添加剤の配合割合を特定範囲のものとする上記第2、第3の発明によれば、耐湿性の確保、向上の効果はさらに確實、顕著なものとなる。

【0019】

第4の発明の封止半導体装置の発明では、上記のように耐湿性の確保、向上されたものとして実現されることになる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明の封止用液状エポキシ樹脂組成物において主成分の一つとして用いる(A) 常温で液状のエポキシ樹脂としては、通常 $10 \sim 26$ の常温において液状である各種のものを用いることができる。たとえば、本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン環含有エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を有するジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノ

50

ールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、グリシジル基含有シリコン樹脂等が挙げられ、これらのうちから1種のみまたは2種以上選んで使用できる。

【0021】

これらのうちでもビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン環含有エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂が粘度と硬化物物性の点から特に好ましい。

【0022】

多官能エポキシ樹脂では、官能基数は3もしくは4が、粘度や硬化性の面で好ましい。また、脂環型エポキシ樹脂やアミン型エポキシ樹脂の3官能、4官能タイプでも問題はない。

10

【0023】

これらのエポキシ樹脂は、組成物全体量に対して、10wt%~40wt%の範囲内で、より好ましくは、14wt%~25wt%の範囲内で配合されることが考慮される。10wt%未満では、封止としての強度、耐熱性、耐湿性が十分でなく、一方、40wt%を超える場合にも強度、耐熱性等の特性が低下する傾向にある。

【0024】

また、硬化剤としては(B)酸無水硬化剤を必須の成分として配合するが、このものの単独であってもよいし、通常エポキシ樹脂を硬化することのできる他種のものとの組み合わせでもよい。無水フタル酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物硬化剤が例示される。また、併用されるものとしては、フェノールノボラック系硬化剤、アリアル型フェノール硬化剤、あるいはジアミノジフェニルメタンやメタフェニレンジアミン等のアミン系硬化剤、などがあげられる。ただ、これらの併用については、硬化剤としての化学量論上の当量比の70%以上を酸無水物硬化剤が占めるようにするのが好ましい。70%未満の場合には、組成物の粘性が増大して、流動性が損なわれやすい。

20

【0025】

そして、本発明では、配合されるエポキシ樹脂に対する酸無水物硬化剤の配合比は、その質量比として通常は0.35~1.5の範囲とすること、より好ましくは0.50~1.1の範囲とすることが考慮される。0.35未満であると、硬化しにくくなったり、硬化物の耐湿性が低下したり、硬化物の強度が低下したりするので好ましくない。また、1.5よりも多くなると、硬化物の耐熱性が低下したり、硬化後の接着強度が低下したり、硬化物の吸湿率が高くなるなどの欠点が発現してくるので好ましくない。

30

【0026】

また、信頼性の点からNaイオンやClイオン、Brイオン等の不純物が出来るだけ少ないエポキシ樹脂及び硬化剤を使用する方が好ましい。

【0027】

そして、本発明では、(B)酸無水物硬化剤の使用にともなう耐湿性の低下の問題点を解消するために(C)リン系添加剤の配合を必須としているが、このものは、より好ましくは、有機リン酸化合物および有機亜リン酸化合物から選択される1種以上のものとして考慮される。なかでも、より好適なものを例示すると、リン酸トリフェニル、リン酸トリス(2-エチルヘキシル)、亜リン酸トリス(2-エチルヘキシル)のうちの1種以上のものである。従来より難燃剤として知られている無機リンや無機リン化合物、あるいは従来硬化促進剤として知られているトリフェニルホスフィン等の場合には、本発明の効果は得られにくい。

40

【0028】

このような(C)リン系添加剤は、組成物全体量に対して、0.01wt%~0.8wt%の範囲とすること、より好ましくは0.02wt%~0.5wt%の範囲とすることが考慮される。0.01wt%未満では、その添加効果を発揮することが難しくなり、一方、0.8wt%を超える場合には、Tgや(熱伝導率)が低下し、反り等によりヒー

50

トサイクル性が低下する傾向にある。

【 0 0 2 9 】

なお、従来より、リンやその化合物のある種のものは、前記のように難燃剤や硬化促進剤として知られているが、本発明のように、(B) 酸無水物硬化剤との特有の組合わせとして、液状封止用エポキシ樹脂において耐湿性の確保、向上にとって有用で、欠かせないものであるとの知見はこれまでに知られていないものである。

【 0 0 3 0 】

そして、本発明の組成物では、(D) 無機充填材の配合も必須としている。この場合の無機充填材としては、結晶シリカ、熔融シリカ、微粉シリカ、マグネシア、窒化珪素等が例として挙げられる。

10

【 0 0 3 1 】

また、本発明においては必要に応じて他の樹脂や硬化促進剤、顔料、希釈剤、消泡剤等を用いても問題はない。

【 0 0 3 2 】

カップリング剤などエポキシ樹脂の改質、基板等の密着性を向上させる等の目的で用いられるものも好ましい。硬化促進剤としては、イミダゾール骨格を持ったもの、もしくはアミン類化合物、マイクロカプセル型硬化促進剤等が考慮される。少なくともどちらか一方が含まればよい。

【 0 0 3 3 】

1 級 ~ 3 級のアミン類もしくはその塩、トリアゾール類もしくはその塩、イミダゾール類もしくはその塩、ジアザビシクロアルケン類もしくはその塩などの公知のものが、単独で、又は 2 種類以上混合して使用される。

20

【 0 0 3 4 】

更に、上記のような単一の化学構造をもつもの以外にも、イミダゾール骨格を有する化合物からなる核の周りに熱硬化性樹脂の皮膜を配した微細球（いわゆるマイクロカプセル）、またはアミンアダクトの粒子が、硬化促進剤として好適に用いられる。

【 0 0 3 5 】

またカップリング剤は、シラン系、チタネート系等を用いることができる。

【 0 0 3 6 】

シランカップリング剤としては、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 - (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等のエポキシシラン、
 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
 N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン、
 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン、
 p - スチリルトリメトキシシラン、
 ビニルトリクロロシラン、
 ビニルトリス (- メトキシエトキシ) シラン、
 ビニルトリメトキシシラン、
 ビニルトリエトキシシラン、
 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン、
 更に、エポキシ系、アミノ系、ビニル系の高分子タイプのシラン等があり、特に、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシランが好適である。

30

40

【 0 0 3 7 】

チタネートカップリング剤としては、
 イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、
 イソプロピルトリ (N - アミノエチル・アミノエチル) チタネート、
 ジイソプロピルビス (ジオクチルホスフェート) チタネート、
 テトライソプロピルビス (ジオクチルホスファイト) チタネート、
 テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、
 ビス (ジオクチルパイロホスフェート) オキシアセテートチタネート、
 ビス (ジオクチルパイロホスフェート) エチレンチタネート等がある。

【 0 0 3 8 】

また 1 分子中に 2 個以上の Si - (アルコキシル基) をもつカップリング剤もフィラーと樹脂の濡れ性をよくすることに効果的である。

50

【 0 0 3 9 】

これらのカップリング剤は、単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用することができる。

【 0 0 4 0 】

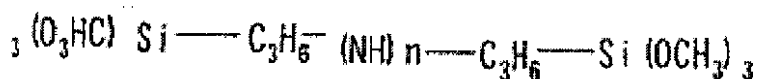
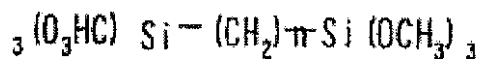
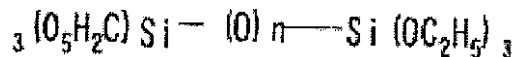
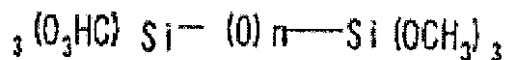
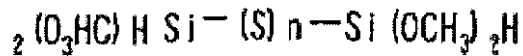
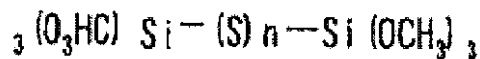
これらのカップリング剤は、酸無水物硬化剤として含むエポキシ樹脂組成物中に配合されることで、封止樹脂と、半導体チップ及び回路基板の界面の接着性を向上して、半導体装置の信頼性を高める。また、カップリング剤の使用方法は、充填材を配合する場合には、あらかじめ充填材に対して湿式法あるいは乾式法で処理してもよいし、充填材の配合有無に関わらず、樹脂に混合するインテグラルブレンド法で使用してもよい。

【 0 0 4 1 】

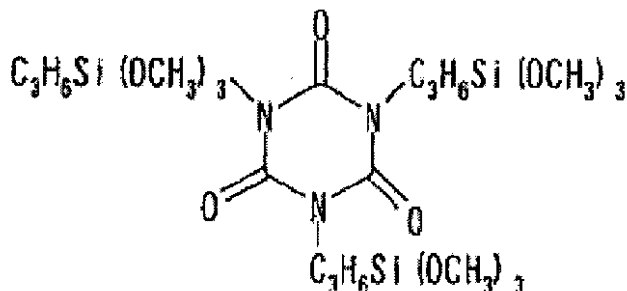
また、1分子中に2個以上持つカップリング剤としてはたとえば下記の構造を持ったものがある。

【 0 0 4 2 】

【 化 1 】



$$n=1\sim 10$$



【 0 0 4 3 】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物については、従来と同様の方法によって簡便に調製することができる。たとえば、まず、前述のエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤及びその他の成分を一緒にまたは別々に配合し、必要に応じて冷加熱処理を行ないながら、攪拌、溶

10

20

30

40

50

解、混合、分散を行なう。

【0044】

次にこの混合物に無機充填材を加えて、必要に応じて冷加熱処理を行ないながら、攪拌、溶解、混合、分散を行なうことによって液状エポキシ樹脂組成物を得ることができる。

【0045】

なお、攪拌、溶解、混合、分散等の工程でディスパーやプラネタリーミキサー、ボールミル、ビーズミル3本ロール等を効果的に組み合わせて使用してもよい。

【0046】

そして、半導体等の電気・電子部品や製品の封止に際しては、これらに、本発明の液状エポキシ樹脂組成物を侵入、塗布させて、たとえば130 ~ 170 程度の温度に加熱して硬化させることにより実現される。

10

【0047】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん本発明は以下の例によって限定されることはない。

【実施例】

【0048】

以下の成分を用いて、これを混合することにより液状エポキシ樹脂組成物を調製した。

【0049】

エポキシ樹脂：ビスA型エポキシ樹脂（油化シエル（株）エピ°コート828 エポキシ当量189）

20

酸無水物硬化剤：メチルテトラヒドロ無水フタル酸（新日本理化（株）MH-700，酸無水物当量166）

硬化促進剤：イミダゾール（四国化成工業（株）、1B2PZ）

無機充填材：シリカをQS-9（MRCユニテック、最大35μm）、SO25R（アドマテックス製）

リン系添加剤：（a）リン酸トリフェニル、（b）リン酸トリス（2-エチルヘキシル）、（c）亜リン酸トリス（2エチルヘキシル）

カップリング剤：シリコーン系... A187（GE東芝シリコーン製）

また、比較例として、上記のリン系添加剤を配合しないエポキシ樹脂も調製した。

【0050】

30

以上の液状エポキシ樹脂組成物についてその粘度を評価し、また、これを用いて封止した半導体装置についてPCT試験を行った。その方法は次のとおりとした。

【0051】

<粘度>

BH型粘度計を用いて樹脂温度25、20rpmでの粘度を測定した。

【0052】

粘度100Pa・s以下を、100~150Pa・s以下を、150Pa・s以上を×と判定した。

【0053】

<PCT試験>

40

エポキシ樹脂組成物を侵入させた半導体部品を、150の温度で2時間で硬化させた。硬化後の半導体部品の電氣的動作確認結果が良品であったものについて、PCT試験を行った。121 2atmの条件下において200hr後の素子の動作確認を行い、良否を判定する。

【0054】

10個の供試サンプル中の不良数が、0~3個を、4~6個を、7~10個を×と判定した。

【0055】

これら評価の結果を表1に示した。実施例においては、粘度とともに、PCT試験の評価は良好であることが確認された。

50

【 0 0 5 6 】

【 表 1 】

比較例	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7			
配合	エポキシ樹脂	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	176.0	177.0	174.0	209.0	202.8	177.1	177.0	177.3
	硬化剤	酸無水物	115.7	116.5	114.7	82.7	88.9	116.5	116.5	116.4
	硬化促進剤	イミダゾール	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	カップリング剤	エポキシシランカップリング剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	添加剤	リン系添加剤 (a)	2.0	0.2	5.0	2.0	2.0	0.1	0.2	
		(b)						2.0		
		(c)							2.0	
	無機充填材	合成シリカ QS-9	665	665	665	665	665	665	665	665
		SO25R	35	35	35	35	35	35	35	35
		(合計)	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1002.0	1002.0	1000.0
評価	試験	粘度	○	○	○	△	○	○	○	△
		PCT試験	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 L 23/31 (2006.01)

合議体

審判長 小野寺 務

審判官 加賀 直人

審判官 蔵野 雅昭

(56)参考文献 特開昭61-194756(JP,A)

特開平4-103618(JP,A)

特開平9-263626(JP,A)

特開平9-272727(JP,A)

特開昭62-167317(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L63/00-63/10

C08K 3/00-13/08

C08G59/00-59/72

H01L23/29