

(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2006-37105
(P2006-37105A)

(43) 公開日 平成18年2月9日(2006.2.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 C	4J002
CO8K 5/3432 (2006.01)	CO8K 5/3432	4M109
HO1L 23/29 (2006.01)	HO1L 23/30 R	
HO1L 23/31 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L 外国語出願 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2005-214461 (P2005-214461)	(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 ーポレイション 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
(22) 出願日 平成17年7月25日 (2005.7.25)	(74) 代理人 100089705 弁理士 社本 一夫
(31) 優先権主張番号 10/902555	(74) 代理人 100076691 弁理士 増井 忠式
(32) 優先日 平成16年7月29日 (2004.7.29)	(74) 代理人 100075270 弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国 米国 (US)	(74) 代理人 100080137 弁理士 千葉 昭男

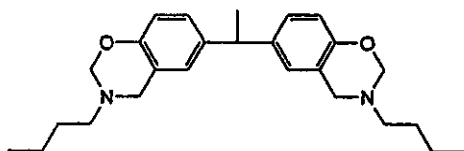
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベンゾキサジン類を含むフラクシング非流動アンダーフィル組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】半導体パッケージにおける集積回路 (IC) チップと基板との間又は超小型電子デバイスにおける半導体部品と基板との間の相互接続を保護し、補強するための、非流動アンダーフィル封止材として有用な熱硬化性材料を提供する。

【解決手段】下式に示される二官能性ベンゾキサジン樹脂、エポキシ樹脂及び1-ナフタノイックアシッド、1-ナフチル酢酸、又はポリセバシン酸ポリ無水物等のフラクシング剤を含む、フラクシングアンダーフィル組成物。



【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

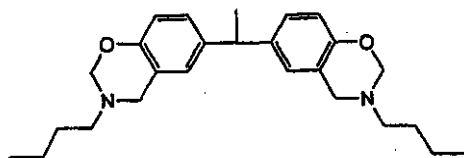
ベンゾキサジン樹脂、
エポキシ樹脂、及び
フラクシング剤

を含むアンダーフィル組成物。

【請求項 2】

ベンゾキサジン樹脂が下記構造：

【化 1】



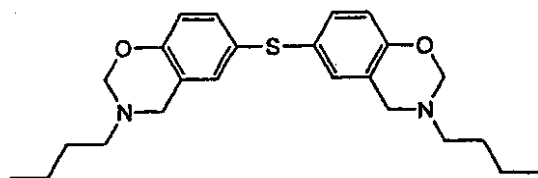
10

を有する、請求項 1 のアンダーフィル組成物。

【請求項 3】

ベンゾキサジン樹脂が下記構造：

【化 2】



20

を有する、請求項 1 のアンダーフィル組成物。

【請求項 4】

フラクシング剤が 1 - ナフタノイックアシッド、1 - ナフチル酢酸、又はポリセバシン酸ポリ無水物である、請求項 1 ~ 3 のいずれかのアンダーフィル組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、半導体パッケージにおける集積回路（IC）チップと基板との間又は超小型電子デバイスにおける半導体部品と基板との間の相互接続を保護し、補強するための、ベンゾキサジン樹脂、エポキシ樹脂及び無水物を含むアンダーフィル封止剤組成物に関する。

【0002】

発明の背景

超小型電子デバイスは、リードフレーム、印刷配線基板などの基材又は基板に電氣的に接続され、この上に支持されている集積回路部品を含む。集積回路部品のアーキテクチャには多くの変形が存在するが、その内の二つがフリップチップ及びボールグリッドアレイとして産業界に広く知られている。これら二つに関して、他の集積回路部品に関してと同様に、集積回路部品上の電氣的端子と基板上の対応する電氣的端子との間に電氣的な接続が形成される。

40

【0003】

これら接続を形成するための一つの方法はポリマー又は金属の溶剤材料を使用することであり、この材料はその部品又は基板のいずれか一方の上の電氣的端子に対するバンブ内に施される。溶剤は酸化され、結果としてフラクシング剤がその部品（シリコンチップ）又は基板に加えられる。端子は整列され互いに接触し、結果として得られるアセ

50

ンブリは加熱されて金属又はポリマー材料が再流動され、その接続が固化される。

【0004】

このタイプの相互接続における長年にわたる問題は、集積回路部品と相互接続材料と基板との間の熱膨張係数（CTE）の不適合である。この不適合を解消し、ポリマー又は金属相互接続を支持するために、封止材料がそのポリマー又は金属ソルダの周囲のその部品と基板との間の隙間に充填される。これら材料はアンダーフィルとして知られ、そのような材料を使用することによってソルダジョイントの疲れ寿命を向上することができる。

【0005】

毛細管流動として知られる慣用のアンダーフィル適用法において、アンダーフィルの分散及び硬化を行う前に、金属又は導電性ポリマーソルダの再流動及び相互接続の形成を行う。この手順では、端子が整列され互いに接触する前に、フラクシング剤又は材料が基板上の端子の上に施される。半導体チップ及び基板上の端子は整列され、そのアセンブリが加熱されてソルダジョイントを再流動させる。金属の相互接続に関して、例えば、共融又はリードフリーソルダに関して、これはおよそ190 ~ 230で行われる。

【0006】

この時点で、アンダーフィル封止材料の実測量が電子アセンブリの1以上の周囲の側面に沿って施され、部品-基板間の空隙内への毛細管作用によってこの材料が内部へ引き込まれる。この空隙が充填された後、追加のアンダーフィル封止材料が完成したアセンブリの周囲に沿って施されて、応力の集中を低減しアセンブリの構造の疲れ寿命を延長する助けとなる。このアンダーフィル封止材は続いて硬化されその最適化された最終特性に達する。現在、殆どの封止されたフリップチップパッケージはこの方法によって製造されている。

【0007】

より効率的な方法として、いわゆる非流動フラクシングアンダーフィル（no-flow fluxing underfill）を使用する方法がある。この方法において、フラクシング材料はアンダーフィルに含まれており、半導体部品を搭載する前に基板に施される。その部品が搭載されるとアセンブリ全体が再流動オープンを通過させられ、この通過の間にソルダジョイントが再流動しアンダーフィルが硬化する。フラクシング剤は硬化したアンダーフィルの一部として残る。この方法ではフラックスを施す工程、及びアンダーフィルを後硬化（post-curing）する工程の別々の工程が必要なくなる。

【0008】

典型的には、アンダーフィル封止材はシリンジによって施される。このことはその粘度が施用を容易にするのに十分に低くなければならないことを意味する。非流動フラクシングアンダーフィル操作において、ソルダ処理とアンダーフィルの硬化が再流動オープン内の時間で起こる。このことはアンダーフィルが、ソルダが溶融しその後急速に硬化する間に低い粘度を維持しなければならないことを意味する。現在、産業界では環境に優しいリードフリーソルダ、例えば、225の融点を有するSn/Ag及び217の融点を有するSn/Ag/Cuなど、が求められている。これら材料が使用される場合、非流動フラクシングアンダーフィルがより高い温度で硬化しなければならない。

【0009】

発明の概要

本発明はベンゾキサジン樹脂、エポキシ樹脂及びフラクシング剤を含むフラクシングアンダーフィルとして使用される組成物である。

【0010】

以下の実施例によって、室温で液体であり非流動フラクシングアンダーフィル組成物の用途に適した二官能性ベンゾキサジン樹脂の合成、ベンゾキサジン樹脂を含む組成物、及び性能試験の結果が開示される。これら組成物に好適なフラクシング剤としては、1-ナフタノイックアシッド（1-naphthanoic acid）、1-ナフチル酢酸及びポリセバシン酸ポリ無水物（LonzaからPSPA）などが挙げられる。好適なエポキシ樹脂は市販され

10

20

30

40

50

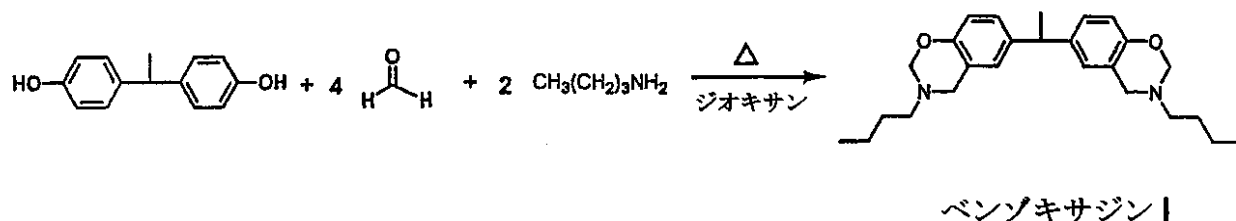
ており、専門家の希望どおりに選ばれることができる。

【0011】

実施例1：合成

【0012】

【化1】



10

【0013】

上部攪拌機、コンデンサー、滴下漏斗及び温度計を備えた2リットルの4つ口丸底フラスコに162.30gのホルムアルデヒド水溶液(37重量%水溶液、2.0mol)及び400mLのジオキサンを仕込んだ。この混合物を氷浴で冷却し、温度を10以下に維持した。この混合物に100mLのジオキサン中の73.15gのn-ブチルアミン(1.0mol)を滴下した。この滴下が完了したら、混合物を更に30分間攪拌した。この混合物に500mLのジオキサン中の107.15gのビスフェノールE(0.5mol)を加えた。その後温度を還流温度に上げて反応を一晩行った。減圧下溶媒を除去した後、粘性のあるオイルを800mLのメチル-t-ブチルエーテル(MTBE)に溶解した。このエーテル溶液を3N水酸化ナトリウム水溶液(3×800mL)で洗浄し、続いて飽和炭酸水素ナトリウム溶液(3×600mL)、脱イオン水(3×800mL)及び飽和ブライン溶液(400mL)で洗浄した。有機層をはじめに硫酸ナトリウムで乾燥し、その後シリカゲルで乾燥した。溶媒を減圧下で除去した後、171.28gの黄色い液体樹脂を84%の収率で得た。その粘度は周囲温度(ambient temperature)で77,900mPa.sであった。¹H NMR(CDC1₃, 400MHz): 6.94(d, 2H), 6.76(s, 2H), 6.68(d, 2H), 4.81(s, 4H), 3.93(s, 5H), 2.72(t, 4H), 1.52-1.55(m, 7H), 1.32-1.38(m, 4H), 0.92(t, 6H)。

20

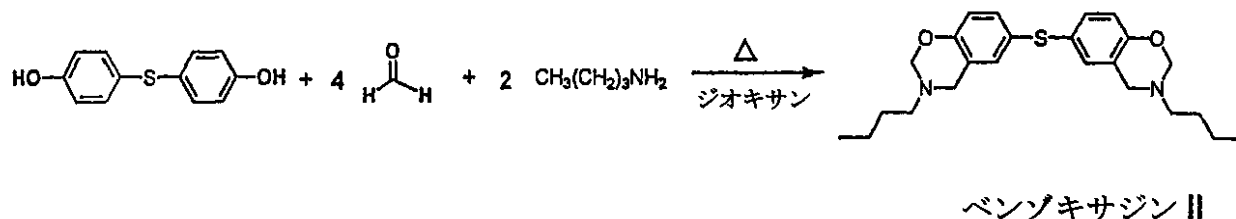
30

【0014】

実施例2：合成

【0015】

【化2】



40

【0016】

上部攪拌機、コンデンサー、滴下漏斗及び温度計を備えた500mLの3つ口丸底フラスコに32.46gのホルムアルデヒド水溶液(37重量%水溶液、0.40mol)及び80mLのジオキサンを仕込んだ。この混合物を氷浴で冷却し、温度を10以下に維持した。この混合物に20mLのジオキサン中の14.63gのn-ブチルアミン(0.20mol)を滴下した。この滴下が完了したら、混合物を更に30分間攪拌した。この混合物に100mLのジオキサン中の21.83gの4,4'-チオジフェノール(0.

50

10 mol) を加えた。その後温度を還流温度に上げて反応を一晩行った。減圧下溶媒を除去した後、粘性のあるオイルを200 mLのMTBEに溶解した。このエーテル溶液を3N水酸化ナトリウム水溶液(3×200 mL)で洗浄し、続いて飽和炭酸水素ナトリウム溶液(200 mL)、脱イオン水(2×200 mL)及び飽和ブライン溶液(200 mL)で洗浄した。有機層をはじめに硫酸ナトリウムで乾燥し、その後シリカゲルで乾燥した。溶媒を減圧下で除去した後、22.46 gの褐色の液体樹脂を54%の収率で得た。その粘度は周囲温度で45, 300 mPa・sであった。¹H NMR(CDC1₃, 400 MHz): 7.11(d, 2H), 6.99(s, 2H), 6.72(d, 2H), 4.87(s, 4H), 3.95(s, 4H), 2.74(t, 4H), 1.51-1.57(m, 4H), 1.34-1.40(m, 4H), 0.94(t, 6H)。

10

【0017】

実施例3：配合物

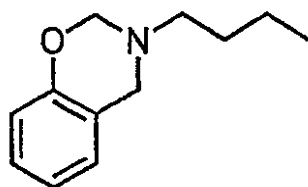
実施例1又は2からのベンゾキサジン、希釈剤としてのモノベンゾキサジン(ベンゾキサジンIII又はIV)、エポキシ樹脂、及びフラクシング剤としての無水物PSPAを含む4つの組成物(A~D)を調製した。

【0018】

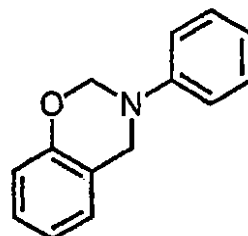
使用したモノベンゾキサジンは下記構造を有した。

【0019】

【化3】



ベンゾキサジン III



ベンゾキサジン IV

20

【0020】

使用したエポキシ樹脂はDainippon Ink & ChemicalsからのEpiclon EXA850CRP及びDow ChemicalからのXU71790-04Lであった。

使用したフラクシング剤は1-ナフタノイックアシッド、1-ナフチル酢酸及びポリセバシン酸ポリ無水物(LonzaからPSPA)であった。

【0021】

組成物の各成分はブレンドされ、周囲温度で3本ロールミルを3回通過させた。組成物の成分を表1に重量部で報告する。

【0022】

30

【表 1】

表 1 : 組成物の成分	Ex 3 A	Ex 3 B	Ex 3 C	Ex 3 D
ベンゾキサジン I	30	30	30	--
ベンゾキサジン II	--	--	--	30
モノベンゾキサジン III	10	10	--	--
モノベンゾキサジン IV	--	--	10	10
エポキシ EXA-850CRP	30	30	40	40
エポキシ XU71790-04L	10	10	--	--
PSPA	5	10	8	8

10

【 0 0 2 3 】

実施例 4 . 性能

実施例 3 からのベンゾキサジン組成物 A ~ D を示差走査熱量計によって熱的に硬化した。ここで、硬化オンセット温度、硬化ピーク温度及び硬化発熱量は D S C 装置 (Delaware , New Castle の TA Instruments 製) を使用してキャラクタライズした。組成物のガラス転移温度 (T g) 及び熱膨張係数 (C T E 1 、 T g 前、及び C T E 2 、 T g 後) は、熱的機械的分析機 (Delaware , New Castle の TA Instruments 製の model TMA 2920) を使用して、175、2 時間の試料の硬化について測定した。

20

【 0 0 2 4 】

組成物が溶剤をフラクシングできるかどうか確認するために、0.2 g の組成物を銅クーポン上に施し、リードフリー溶剤ボール (S n / A g / C u 、溶解温度 217) を組成物に落とし、ガラスカバーを組成物の上に置き、そのアセンブリを 145 に 2 分間予備加熱したホットプレート上に置き、そして直ぐに 230 ~ 235 に 2 分間予備加熱した別のホットプレート上に移した。この二段階の再流動をリードフリー溶剤用の標準 N I S T 再流動プロフィールに正確に従って行った。フラクシングの結果は銅クーポン上のリードフリー溶剤の視覚的審査によって評価した。フラクシングを示すベンゾキサジン組成物内の溶剤の流動及び広がりが起こった。

30

【 0 0 2 5 】

性能試験の結果を表 2 に報告する。

【 0 0 2 6 】

【表 2】

表 2	Ex 3 A	Ex 3 B	Ex 3 C	Ex 3 D
DSC オンセット温度 (°C) ¹	211	208	213	207
DSC ピーク温度 (°C) ¹	228	225	230	224
DSC デルタ H (J/g) ¹	-232	-139	-227	-187
Cuクーポン上の リードフリー溶剤フラックス	有り	有り	有り	有り
Tg (°C) ²	81.8	58	74.7	72
CTE1 (ppm) ²	65	72.8	67.7	68.4
CTE2 (ppm) ²	185	177	178	178
粘度, mPa.s. 5rpm スピンドル CP51	7,800	20,900	20,200	14,000

40

【 0 0 2 7 】

実施例 5 : 比較配合物

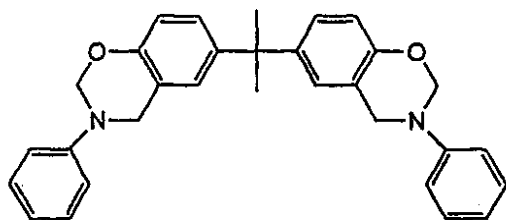
ベンゾキサジン、エポキシ樹脂及びマレイミド樹脂を含むがフラクシング剤を全く含まない比較組成物を調製した。ベンゾキサジンは Vantico から製品 97-191 として得られ、下

50

記構造：

【0028】

【化4】



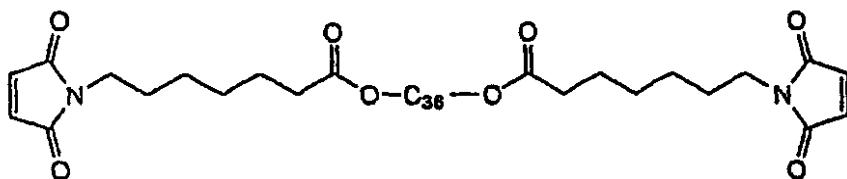
10

【0029】

を有していた。使用したエポキシドはEpiclonからのビス - A - エポキシド（製品EXA850CRP）であった。使用したフェノール樹脂はSchenectady InternationalからのHRJ1166であった。使用したマレイミドは下記構造：

【0030】

【化5】



20

【0031】

（ここで、 C_{36} は環状部分を含んでもよい線状又は分枝状炭化水素鎖を表す。）

を有した。組成物の各成分（重量部で表示）及びフラクシング性能試験の結果を表3に報告する。

【0032】

【表3】

30

表3. 組成物の成分	比較例1	比較例2	比較例3
ベンゾキサジン樹脂	10	35	25
エポキシ樹脂Epiclon EXA-850CRP	10	70	
フェノール樹脂		35	
マレイミド樹脂			25
Cuクーポン上の リードフリーソルダーフラックス	無し	無し	無し

40

【0033】

表1の組成物全てにおいて、フラクシング試験の間、ソルダーは容易につぶれ基板上に広がった。このことは樹脂の粘度が十分に低く、硬化が遅れて、ソルダーが典型的なリードフリーソルダー相互接続温度で広がることを示している。リードフリーダイを上述したベンゾキサジンを含む封止材組成物を使用してOSP基板上に取付けた場合には、良好な接着が観察された。175 で2時間硬化された試料のガラス転移温度は充填材なしで58 ~ 81.8 の範囲内であった。TMAの結果によれば、充填材が全く無い状態で、CTE1及びCTE2はそれぞれおよそ65 ~ 72.8 ppm及び177 ~ 185 ppmであった。対照的に表3の組成物はフラクシングしなかった。

【0034】

50

ティン・リード溶剤 ($T_m = 183$) に好適な硬化プロファイルが望まれる場合、上述した配合物にカチオン性触媒を採用して所望の温度での硬化ピークを与えることができる。その触媒の種類と必要量は専門家の過度の実験無しでも決定することができる。好適なカチオン触媒としては、これに限定されないが、例えば、カルボン酸、 $HClO_4$ 、 BF_3 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $TiCl_4$ 、 I_2 、 $SnCl_4$ 、 WCl_6 、 $AlEt_2Cl$ 、 PF_5 、 VCl_4 、 $AlEtCl_2$ 、 BF_3Et_2O などが挙げられる。好適な開始剤としては、 PCl_5 、 PCl_3 、 $POCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $SbCl_5$ 、 $(C_6H_5)_3C^+(SbCl_6)^-$ 、アルミニウムフタロシアニクロライドなどのメタロポルフィリン (metallophyrin) 化合物などが挙げられる。

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100102727

弁理士 細川 伸哉

(72)発明者 ルシ・サン

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 8 7 3 , サマーセット , ジョン・エフ・ケネディ・ブル
バード 1 , アpartment ナンバー 4 2 ディー

(72)発明者 オサマ・エム・ムサ

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 8 4 4 , ヒルズパロウ , メドウブルック・ドライブ 2 4

(72)発明者 マーク・ボヌー

アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 2 8 2 3 , プレア , イースト・エルム・ストリート 3 4 1 4

F ターム(参考) 4J002 CD001 EF057 EF127 EL137 EU036 EV226 FD147 FD206 GQ00

4M109 AA01 BA04 CA05 EA01 EA02 EB18 EC09 EC20

【外国語明細書】

2006037105000001.pdf