

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3796648号
(P3796648)

(45) 発行日 平成18年7月12日(2006.7.12)

(24) 登録日 平成18年4月28日(2006.4.28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 59/56 (2006.01)
C O 8 L 63/00 (2006.01)
C O 8 L 83/10 (2006.01)
B 3 2 B 27/38 (2006.01)
H O 1 L 23/29 (2006.01)

C O 8 G 59/56
C O 8 L 63/00
C O 8 L 83/10
B 3 2 B 27/38
H O 1 L 23/30

請求項の数 10 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-96499 (P2000-96499)
(22) 出願日 平成12年3月31日(2000.3.31)
(65) 公開番号 特開2000-355622 (P2000-355622A)
(43) 公開日 平成12年12月26日(2000.12.26)
審査請求日 平成15年2月21日(2003.2.21)
(31) 優先権主張番号 特願平11-108010
(32) 優先日 平成11年4月15日(1999.4.15)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(74) 代理人 100079304
弁理士 小島 隆司
(74) 代理人 100103595
弁理士 西川 裕子
(72) 発明者 本田 剛
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社 シリコン電子
材料技術研究所内
(72) 発明者 若尾 幸
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社 シリコン電子
材料技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物並びにこのエポキシ樹脂組成物を用いた積層フィルム及び半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

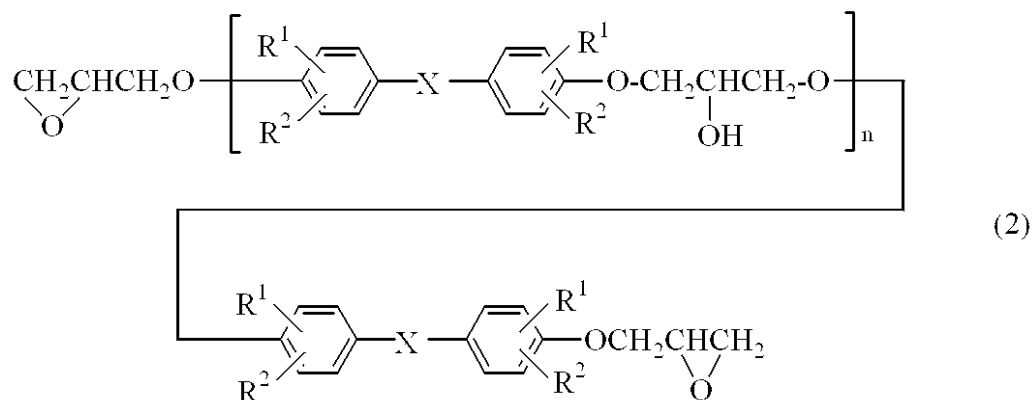
2官能のエポキシ樹脂(A)と2官能のフェノール樹脂(B)とを2官能のエポキシ樹脂と2官能のフェノール樹脂との配合比が当量比 a (=エポキシ基/フェノール性ヒドロキシル基)が $1/1 < a \leq 10/1$ となる量で、有機リン化合物からなる硬化促進剤を用いて反応させて得られる直鎖状重合体、及び
上記直鎖状重合体を三次元的に架橋させるイミダゾール化合物からなる硬化剤(C)を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】

2官能のエポキシ樹脂が、下記一般式(2)で示されるビスフェノール型エポキシ樹脂又は下記一般式(3)で示されるビフェニル型エポキシ樹脂であり、2官能のフェノール樹脂が下記一般式(4)で示されるビスフェノール樹脂又は下記一般式(5)で示されるビフェニル型フェノール樹脂である請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

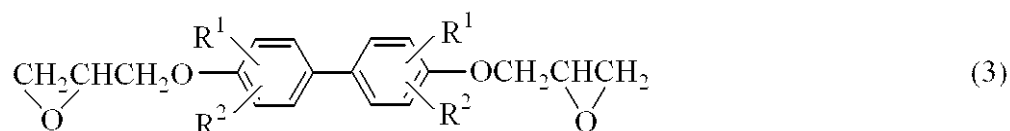
10

【化 1 5】



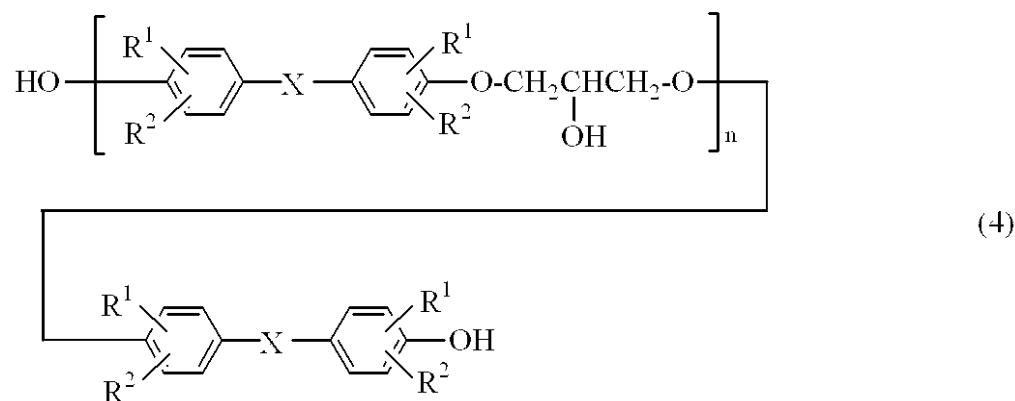
(式中、 R^1 は水素原子又は臭素原子、 R^2 は水素原子又は炭素数1～10の1価炭化水素基、 X は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ を示す。)

【化 1 6】



(式中、 R^1 は水素原子又は臭素原子、 R^2 は水素原子又は炭素数1～10の一価炭化水素基を示す。)

【化 1 7】



(式中、 R^1 、 R^2 、 X は上記と同じ。)

【請求項 3】

(C) 成分のイミダゾール化合物の配合量 b [=イミダゾール化合物の配合量(重量)] / [(エポキシ樹脂の配合量(重量)) × (a-1) / a] が、 $0.001 \leq b \leq 0.2$ であることを特徴とする請求項1又は2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

有機リン化合物の配合量 c [=有機リン化合物の配合量(重量)] / [(エポキシ樹脂の配合量(重量)) × (1/a) + (フェノール樹脂の配合量(重量))] が、 $0.001 \leq c \leq 0.1$ である請求項1、2又は3記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

10

20

30

40

50

無機質充填剤を配合した請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

芳香族重合体と下記組成式 (1) で示されるオルガノポリシロキサンとを反応させることにより得られる共重合体を含む請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のエポキシ樹脂組成物。



(但し、式中 R は水素原子、アミノ基、エポキシ基、ヒドロキシ基もしくはカルボキシ基を含む 1 価炭化水素基又はアルコキシ基を示し、R' は置換もしくは非置換の 1 価炭化水素基を示し、a、b は $0.001 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq b \leq 2$ 、 $1 \leq a+b \leq 3$ を満足する正数である。また、1 分子中のケイ素原子の数は $2 \sim 1000$ であり、1 分子中のケイ素原子に直結した官能基 R の数は 1 以上である。)

10

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のエポキシ樹脂 (A) と硬化剤 (B) のみを反応させて直鎖状の重合体として、硬化剤 (C) による架橋構造の形成開始以前に反応を一旦停止させることにより得られる半硬化物 (B ステージ化物) をフィルム上で B ステージ化し、フィルム化したものを 1 層とした、2 層以上の積層フィルム。

【請求項 8】

少なくとも 1 層が請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のエポキシ樹脂組成物の半硬化物から形成された厚みが $20 \sim 150 \mu m$ である、2 層以上の層からなる積層フィルム。

【請求項 9】

半導体封止用である請求項 7 又は 8 記載の積層フィルム。

20

【請求項 10】

請求項 7 又は 8 記載の積層フィルムの硬化物により半導体素子の表面又は半導体素子と基盤の隙間が封止された半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、B ステージ化の反応条件を最適化し、ばらつきの少ない半硬化物を得ることを容易にしたエポキシ樹脂組成物並びにこの半硬化物を用いた半導体封止に有効な積層フィルム、及びこのフィルムにより封止された半導体装置に関する。

30

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、電子機器は著しい速度で小型化、軽量化の傾向にある。この流れの中で、電子機器の頭脳である半導体装置も小型化、軽量化の傾向にあり、究極的にはその実装面積をチップ寸法にまで縮小する CSP (Chip Size Package) 実装が提唱されている。

【0003】

エポキシ樹脂はその優れた接着性、耐熱性、耐湿性のために、半導体パッケージ組み立て用の材料として広く用いられている。近年では上記の様なパッケージ方式の多様化に伴い、従来の様な封止用の材料としてのみならずコーティング材やダイボンド材、或いはアンダーフィル材等として使用されている。これら材料は溶剤で希釈されたもの或いはペースト状のものが殆どである。

40

【0004】

このうち溶剤で希釈されたものは、作業者の健康管理や安全上の問題から、使用時に揮散する溶剤の除去に相当の配慮をしなければならず、コストアップ要因となっている。

【0005】

また、コーティング材の使用法としては、半導体素子の表面をエポキシ樹脂組成物の薄膜のみで覆い、封止する方法、或いはペースト状のエポキシ樹脂組成物でスクリーン印刷する方法などが提案されている。これらの材料には従来から知られている酸無水物硬化型エポキシ樹脂組成物やアミン硬化型エポキシ樹脂組成物などのペースト状のもの、或いはこ

50

これらのペースト状のエポキシ樹脂組成物をフィルム上でBステージ化し、フィルム化したものなどが使用されている。

【0006】

一方、ダイボンド材或いはアンダーフィル材も従来はペースト状のものが殆どであったが、最近ではペースト状のダイボンド材をフィルム化したものが広く使用されるようになってきた。使用方法としてはフィルムをリードフレーム、或いは基盤上に圧着し、その上に半導体素子を接着させ硬化させるものである。これらの材料としては、従来からよく知られている酸無水物硬化型エポキシ樹脂組成物やアミン硬化型エポキシ樹脂組成物が殆どである。

【0007】

これらのBステージ化フィルムは、ペースト状の材料よりも取り扱いが容易であり、半導体装置の組み立て工程の簡略化に貢献する方式として大変有望なものであるが、酸無水物硬化型エポキシ樹脂組成物やアミン硬化型エポキシ樹脂組成物は、未硬化物の保存性、硬化物の耐湿特性や高温特性が不十分なため、直接半導体素子表面に薄膜で被覆する材料としては不十分なものである。また、これらの酸無水物硬化型エポキシ樹脂組成物やアミン硬化型エポキシ樹脂組成物をBステージ化させる反応においては、エポキシ樹脂の直鎖成長反応と架橋形成反応が同一の反応であるため、Bステージ化の反応条件を最適化し、ばらつきの少ない半硬化物を得ることが難しい。

【0008】

本発明は以上の問題点を解決するべくなされたものであり、

(1) エポキシ樹脂の直鎖成長反応と架橋形成反応に異なる2種類の硬化剤を対応させることにより、Bステージ化の反応条件を最適化し、ばらつきの少ない半硬化物を得ることを容易にしたエポキシ樹脂組成物、

(2) (1)のエポキシ樹脂組成物の半硬化物を用いた柔軟で取り扱いが容易な薄膜フィルムを少なくとも1層とした、2層以上の積層フィルム、

(3) (2)のフィルム状エポキシ樹脂組成物で半導体素子の表面、或いは半導体素子と基盤との隙間等を被覆、封止した半導体装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、エポキシ樹脂の直鎖成長反応と架橋形成反応（即ち、三次元構造を形成する反応）に異なる2種類の硬化剤を対応させること、この場合、特にエポキシ樹脂として2官能のエポキシ樹脂を使用すると共に、上記直鎖成長反応に対して用いる硬化剤として2官能のフェノール樹脂を使用することにより、エポキシ樹脂組成物のBステージ化の反応条件を最適化し、ばらつきの少ない半硬化物を得ることが容易であると共に、更に上記架橋形成反応に対する硬化剤としてイミダゾール化合物を用い、また(A)成分と(B)成分との鎖長延長による上記Bステージ化反応の硬化促進剤として有機リン化合物を配合することにより、従来の酸無水物硬化型エポキシ樹脂組成物やアミン硬化型エポキシ樹脂組成物と比較すると、半硬化物の保存性や、硬化物の耐湿性等に優れると共に、このエポキシ樹脂組成物の半硬化物（Bステージ化物）を用いることにより、柔軟で取り扱いが容易なフィルムが得られ、このフィルムにより半導体素子の表面、或いは半導体素子と基盤との隙間等を被覆、封止することにより、信頼性に優れる半導体装置が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0010】

即ち、本発明は、下記(C)成分による三次元架橋構造の形成開始以前に下記(A)、(B)成分のみを予め反応させて直鎖状の重合体とすることにより得られるエポキシ樹脂組成物の半硬化物（Bステージ化物）として、

2官能のエポキシ樹脂(A)と2官能のフェノール樹脂(B)とを2官能のエポキシ樹脂と2官能のフェノール樹脂との配合比が当量比a(=エポキシ基/フェノール性ヒドロキシル基)が $1/1 < a \leq 10/1$ となる量で、有機リン化合物からなる硬化促進剤を用い

10

20

30

40

50

て反応させて得られる直鎖状重合体、及び

上記直鎖状重合体を三次元的に架橋させるイミダゾール化合物からなる硬化剤（C）を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物を提供する。

【0011】

また、本発明は、少なくとも1層が、上記エポキシ樹脂組成物の半硬化物からなる20～150μm厚みのフィルムである、2層以上の積層フィルム、及びこの積層フィルムにより半導体素子の表面又は半導体素子と基盤の隙間が封止された半導体装置を提供する。

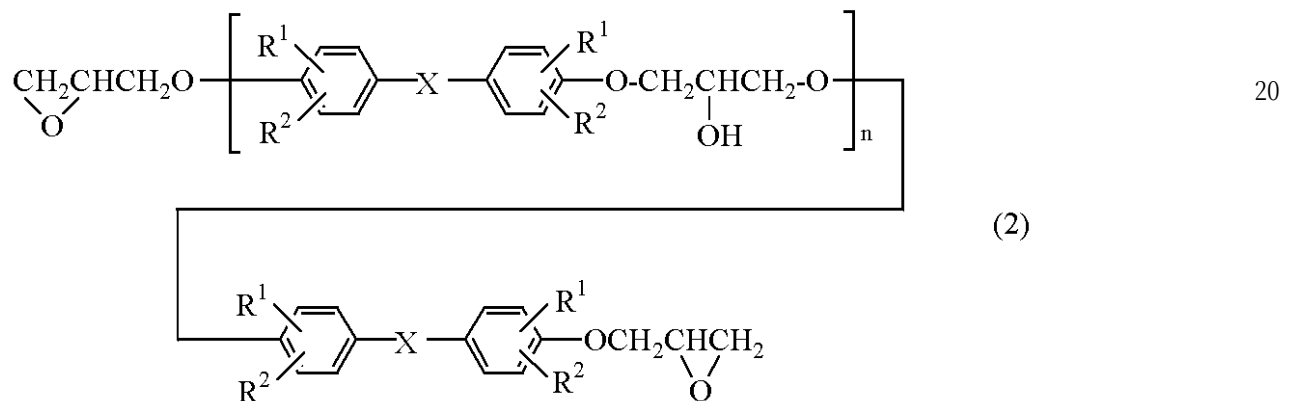
【0012】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のエポキシ樹脂組成物において使用可能なエポキシ樹脂は、その構造や分子量等が特に限定されるものではないが、後述のようにBステージ化反応を容易にし、柔軟な半硬化物を得るとする観点からは、2官能のエポキシ樹脂（即ち、一分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂）を用いることが望ましい。この2官能のエポキシ樹脂の具体例としては、下記一般式（2）で示されるビスフェノール型エポキシ樹脂、或いは下記一般式（3）で示されるビフェニル型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0013】

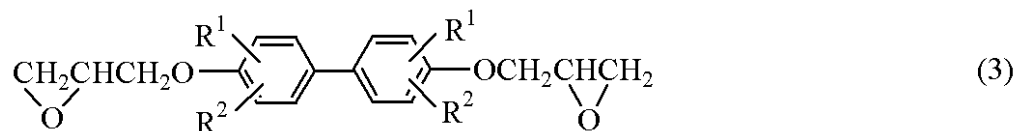
【化1】



（式中、 R^1 は水素原子又は臭素原子、 R^2 は水素原子又は炭素数1～10の1価炭化水素基、特にメチル基、エチル基等のアルキル基、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ を示す。）

【0014】

【化2】



（式中、 R^1 は水素原子又は臭素原子、 R^2 は水素原子又は炭素数1～10の一価炭化水素基、特にメチル基、エチル基等のアルキル基を示す。）

【0015】

これらのエポキシ樹脂は1種類でも、或いは2種類以上を混合して用いてもよい。またこれらのエポキシ樹脂の他にもフェノ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、フェノールとクレゾールの共縮合ノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、或いはトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルプロパン型エポキシ樹脂等のトリスヒドロキシフェニルアルカン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、シクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂等公知のエポキシ樹脂を併用しても差し支えなく、この場合これらのエポキシ樹脂の配合量はエポキシ樹脂組成物の半硬化物のフィルムの柔軟性や取り扱いに支障を来さない程度である。

【0016】

これらのエポキシ樹脂中の全塩素含有量は1500ppm以下であることが望ましく、より好ましくは1000ppmであることが望ましい。また120℃/50時間での50%エポキシ樹脂濃度における抽出水塩素が5ppm以下であることが望ましい。全塩素含有量が1500ppm以上、或いは抽出水塩素が5ppm以下では半導体装置の耐湿性が低下するおそれがある。

【0017】

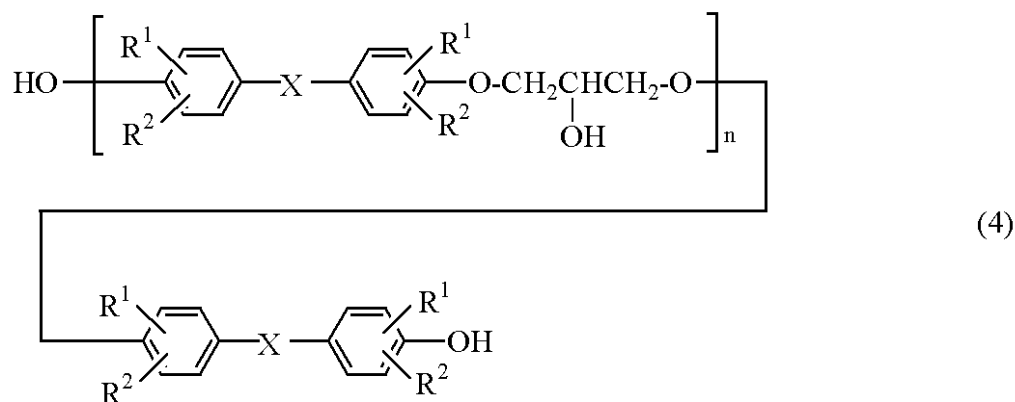
本発明のエポキシ樹脂組成物では2種類の硬化剤が用いられる。即ち、(B)エポキシ樹脂を直鎖状に重合させる硬化剤(以下、硬化剤(B)とする)と、(C)エポキシ樹脂と硬化剤(B)からなる直鎖状の重合体を三次元的に架橋させる硬化剤(以下、硬化剤(C)とする)の2種類である。

【0018】

本発明で用いられる硬化剤(B)は、その構造や分子量等が特に限定されるものではないが、後述のようにBステージ化反応を容易にし、柔軟な半硬化物を得る、或いは半硬化物の保存性や、硬化物の耐湿性に優れるという観点からは、2官能のフェノール樹脂(即ち、一分子中に2個のフェノール性水酸基を有するフェノール樹脂)を用いることが望ましい。この2官能のフェノール樹脂の具体例としては、下記一般式(4)で示されるビスフェノール樹脂、或いは下記一般式(5)で示されるビスフェニル型フェノール樹脂などが挙げられる。

【0019】

【化3】



(式中、 R^1 , R^2 , Xは上記と同じ。)

【0020】

これらのフェノール樹脂は1種類でも、或いは2種類以上を混合して用いてもよい。またこれらのフェノール樹脂の他にもフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールとクレゾールの共縮合ノボラック樹脂等のノボラック樹脂、或いはトリスヒドロキシフェニルメタン型フェノール樹脂、トリスヒドロキシフェニルプロパン型フェノール樹脂等のトリスヒドロキシフェニルアルカン型フェノール樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂、シクロペンタジエン型フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂等公知のフェノール樹脂を併用しても差し支えなく、この場合これらのフェノール樹脂の配合量はエポキシ樹脂組成物の半硬化物のフィルムの柔軟性や取り扱いに支障を来さない程度である。

【0021】

また、エポキシ樹脂と硬化剤(B)の配合比は、特に、2官能のエポキシ樹脂と2官能の

10

20

30

40

50

フェノール樹脂の組み合わせである場合、当量比（以下 a = エポキシ基／フェノール性ヒドロキシル基とする）で $1/1 < a \leq 10/1$ であることが望ましく、より好ましくは $2/1 < a \leq 5/1$ であることが望ましい。 a が $1/1$ 以下である場合は、B ステージ化の反応条件の如何によってはエポキシ基の多くが直鎖状の重合体の成長に消費され、硬化剤（C）との反応により十分な架橋密度が得られず、硬化物の耐熱性が低下するおそれがあり、 $10/1$ より大きい場合は、B ステージ化反応が十分に進行せず、半硬化物の取り扱いに支障を来すおそれがある。

【0022】

本発明で用いられる硬化剤（C）は、その構造や分子量等が特に限定されるものではないが、後述のようにB ステージ化反応を容易にし、柔軟な半硬化物を得る、或いは半硬化物の保存性や硬化物の耐湿性に優れるという観点からは、イミダゾール化合物を用いることが望ましい。このイミダゾール化合物の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、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、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられ、これらの中から1種類、或いは2種類以上を任意に選択して用いることができる。

10

【0023】

また、このイミダゾール化合物の配合量は、 $b = [\text{イミダゾール化合物の配合量（重量）}] / [(\text{エポキシ樹脂の配合量（重量）}) \times (a - 1) / a]$ とすると、 $0.001 \leq b \leq 0.2$ であることが望ましく、より好ましくは $0.01 \leq b \leq 0.1$ であることが望ましい。 b が 0.001 未満である場合は、十分な架橋密度が得られず、硬化物の耐熱性が低下するおそれがあり、 0.2 より大きい場合は、半硬化物の保存性や硬化物の耐湿性に支障を来すおそれがある。

20

【0024】

本発明のエポキシ樹脂組成物においては2官能のエポキシ樹脂と硬化剤（B）の2官能のフェノール樹脂との硬化促進剤として、有機リン化合物を用いることができる。この有機リン化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ（p-トルイル）ホスフィン、トリ（p-メトキシフェニル）ホスフィン、トリ（p-エトキシフェニル）ホスフィン、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等のトリオルガノホスフィン類や四級ホスホニウム塩などが挙げられ、これらの中から1種類、或いは2種類以上を任意に選択して用いることができる。

30

【0025】

また、この有機リン化合物の配合量は、 $c = [\text{有機リン化合物の配合量（重量）}] / [(\text{エポキシ樹脂の配合量（重量）}) \times (1/a) + (\text{フェノール樹脂の配合量（重量）})]$ とすると、 $0.0001 \leq c \leq 0.1$ であることが望ましく、より好ましくは $0.001 \leq c \leq 0.05$ であることが望ましい。 c が 0.0001 未満である場合は、B ステージ化反応が十分に進行せず、半硬化物の取り扱いに支障を来すおそれがあり、 0.1 より大きい場合は、硬化物の耐湿性に支障を来すおそれがある。

【0026】

40

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と硬化剤（B）のみを反応させて直鎖状の重合体として、硬化剤（C）による架橋構造の形成開始以前に反応を一旦停止させることにより得られる半硬化物（B ステージ化物）として用いることが望ましい。このエポキシ樹脂の直鎖成長反応と架橋形成反応は通常熱誘起反応である。従って、B ステージ化の反応条件を最適化し、ばらつきの少ない半硬化物を得ることを容易にするためには、（直鎖成長反応の終了温度）<（架橋形成反応の開始温度）、かつB ステージ化温度において（直鎖成長反応の終了時間）<（架橋形成反応の開始時間）となる必要がある。この条件を満たすためには、上述のようにエポキシ樹脂は2官能のエポキシ樹脂、硬化剤（B）は2官能のフェノール樹脂、硬化剤（C）はイミダゾール化合物であり、これらと2官能のエポキシ樹脂と2官能のフェノール樹脂の硬化促進剤である有機リン化合物を用いることが

50

望ましい。

【0027】

また、Bステージ化の反応条件は、（直鎖成長反応の終了温度）＜（Bステージ化温度）＜（架橋形成反応の開始温度）、かつBステージ化温度において（直鎖成長反応の終了時間）＜（Bステージ化時間）＜（架橋形成反応の開始時間）である。この条件を満たす場合、Bステージ化反応によって直鎖構造のみが成長し架橋構造が形成されないため、これによって得られる半硬化物のフィルムは柔軟で取り扱いが容易であり、かつ保存性に優れる。

【0028】

本発明のエポキシ樹脂組成物においては、用途に応じて無機質充填剤を用いることができる。この無機質充填剤の具体例としては結晶性シリカ、非結晶性シリカ等の天然シリカ、溶融シリカ、合成高純度シリカ、合成球状シリカ、タルク、マイカ、窒化ケイ素、ボロンナイトライド、アルミナなど、或いはAg粉のような電導性粒子などから1種類又は2種類以上を用いることができる。無機質充填剤の形状としては、球状、破碎状、無定形など特に限定されないが、球状のものが好ましい。無機質充填剤の配合量は、樹脂分の総量、即ちエポキシ樹脂と、硬化剤（B）のフェノール樹脂、或いは後述する芳香族重合体とオルガノポリシロキサンの共重合体を配合する場合はこれらの合計量の100重量部に対し、望ましくは100～1000重量部、より好ましくは150～400重量部である。また、無機質充填剤の粒径は積層フィルムの厚みにより制限され、望ましくは最大粒径はフィルムの厚み未満、平均粒径は1／2未満である。

10

20

【0029】

通常は、最大粒径が150μm未満、好ましくは75μm未満であり、平均粒径が0.1～70μm、好ましくは1～30μm程度のものが使用される。なお、この平均粒子径は、例えばレーザー光回折法による重量平均値（又はメジアン径）等として求めることができる。

【0030】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、特に低応力性を向上させるために芳香族重合体と特定のオルガノポリシロキサンとを反応させることにより得られる共重合体を必要に応じて配合することが望ましい。

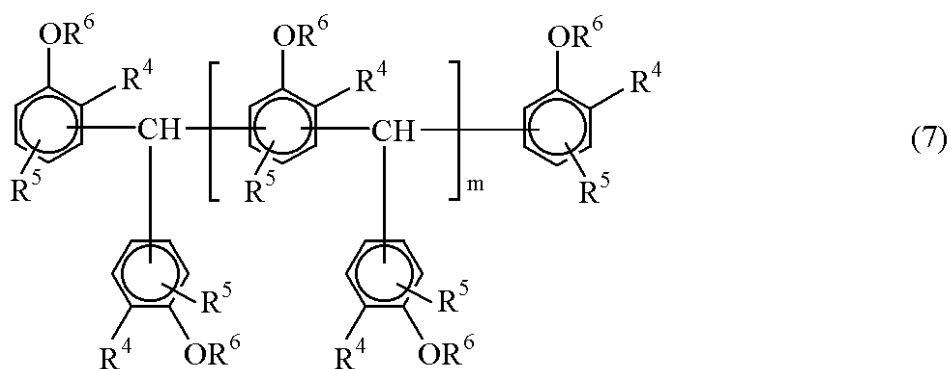
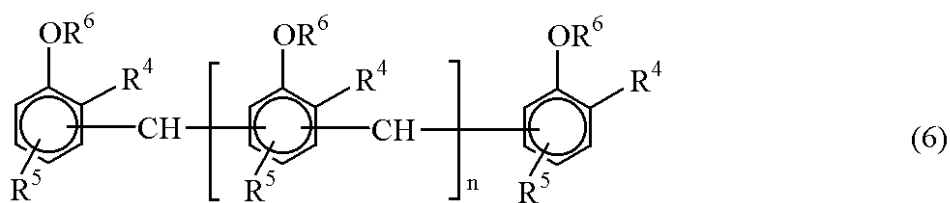
【0031】

ここで芳香族重合体としては、種々の化合物を使用し得、例えば下記式（6）、（7）の構造のエポキシ樹脂やフェノール樹脂などが挙げられる。

30

【0032】

【化4】



10

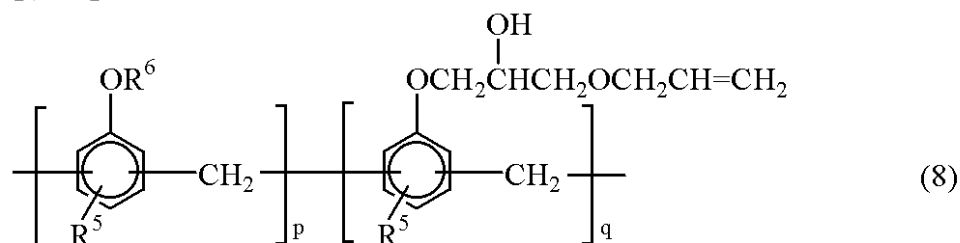
【0033】

また、芳香族重合体として、下記式(8)～(10)の構造のアルケニル基含有化合物（エポキシ樹脂又はフェノール樹脂）を用いることもできる。

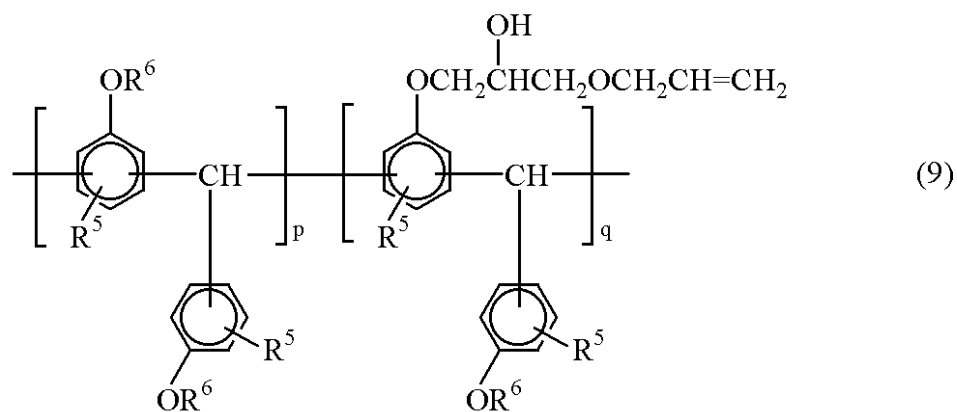
20

【0034】

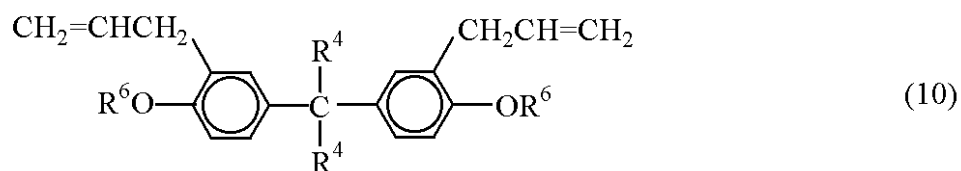
【化5】



30



40



【0035】

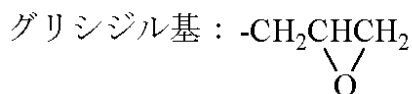
なお、上記式において、 R^4 は水素原子又はメチル基、 R^5 は水素原子又は臭素原子、 R^6

50

は水素原子又は下記式で示されるグリシジル基であり、 n は0又は自然数、好ましくは0～50の整数、特に好ましくは1～20の整数であり、 m は0又は自然数、好ましくは0～50の整数、特に好ましくは0又は1である。 p 、 q は自然数、好ましくは $p+q$ が2～50、より好ましくは2～20の整数である。

【0036】

【化6】



【0037】

一方、オルガノポリシロキサンは下記組成式(1)で示されるものである。

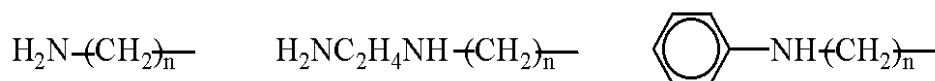


(但し、式中 R は水素原子、アミノ基、エポキシ基、ヒドロキシ基もしくはカルボキシ基を含有する1価炭化水素基又はアルコキシ基を示し、 R' は置換もしくは非置換の1価炭化水素を示し、 a 、 b は0、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq b \leq 2$ 、 $1 \leq a+b \leq 3$ を満足する正数である。ここで R は、前記した芳香族重合体中のエポキシ基、フェノール性水酸基又はアルケニル基と反応して、共重合体を形成し得る官能性基であり、また、1分子中のケイ素原子の数は2～1000であり、1分子中のケイ素原子に直結した官能基 R の数は1以上、通常1～5、好ましくは1～3、特に2個であることが好ましい。)

この場合、 R のアミノ基含有1価炭化水素基としては、下記のものが挙げられる。

【0038】

【化7】

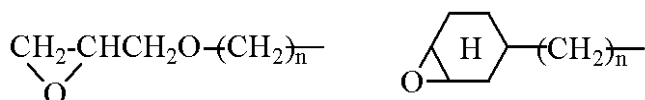


(n ；1～3の整数)

エポキシ基含有1価炭化水素基としては、下記のものが挙げられる。

【0039】

【化8】

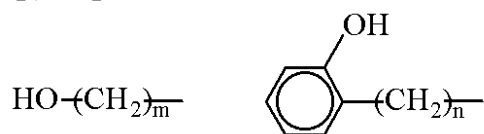


(n ；1～3の整数)

ヒドロキシ基含有1価炭化水素基としては、下記のものが挙げられる。

【0040】

【化9】



(m ；0～3の整数、 n ；1～3の整数)

【0041】

カルボキシ基含有1価炭化水素基としては、 $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{COOH}$ ($x=0\sim10$ の整数)が挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基等の炭素数1～4のものが挙げられる。

【0042】

また、 R' の置換又は非置換の1価炭化水素基としては、炭素数1～10のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t ert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブ

10

20

30

40

50

テニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基などや、これらの炭化水素基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子などで置換したハロゲン置換1価炭化水素基を挙げることができる。これらの中でも、脂肪族不飽和結合を有さない基、例えばアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン置換アルキル基が好ましく、特にメチル基、フェニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基が好ましい。

【0043】

更に、a、bは上述した値であるが、好ましくは $0.01 \leq a \leq 0.1$ 、 $1.8 \leq b \leq 2$ 、 $1.85 \leq a + b \leq 2.1$ 、ケイ素原子数は好ましくは10～400、より好ましくは20～210である。

10

【0044】

このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば下記構造式(11)、(12)の化合物を挙げることができる。

【0045】

【化10】



20



【0046】

上記式(11)、(12)において、R'は式(1)と同じ非置換又は置換1価炭化水素基、好ましくはメチル基又はフェニル基を示し、Xは、アミノ基、エポキシ基、ヒドロキシ基もしくはカルボキシ基含有1価炭化水素基を示し、pは0～1000、好ましくは8～400の整数、qは0～20、好ましくは0～5の整数を示す。

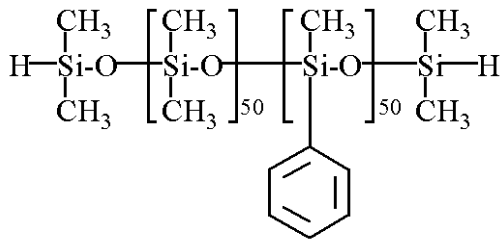
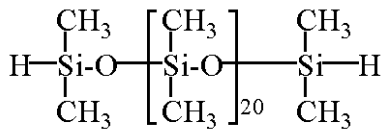
30

【0047】

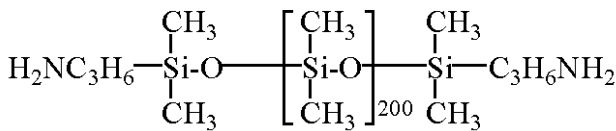
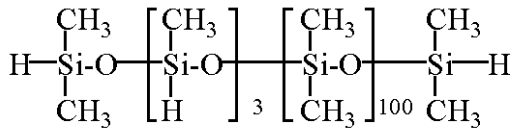
具体的には下記のジオルガノポリシロキサンを挙げることができる。

【0048】

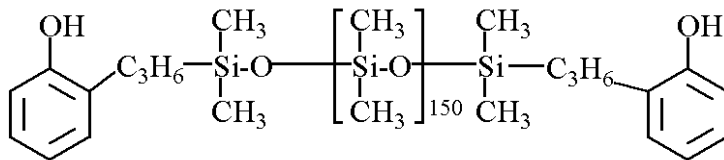
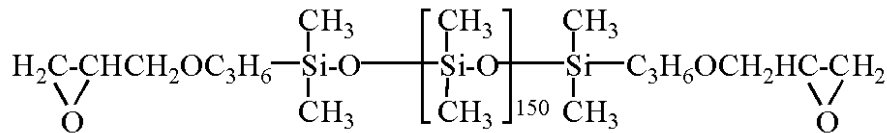
【化11】



10



20



【0049】

30

上記のオルガノポリシロキサンは、特に限定されるものではないが、100～70000が望ましい。これはオルガノポリシロキサンの分子量が100～70000である場合、得られた共重合体をエポキシ樹脂組成物に配合すると、マトリクス中に共重合体が相溶せず、かつ微細な海島構造を形成するためである。分子量が100未満であると、マトリクス中に共重合体が相溶し、海島構造が消滅し、分子量が70000より大きければ、海島構造が大きくなってしまい、いずれの場合も硬化物の低応力性が低下するおそれがある。

【0050】

上記芳香族重合体とオルガノポリシロキサンとを反応させて共重合体を得る方法としては公知の方法が採用される。

40

【0051】

また、この共重合体の配合量は、エポキシ樹脂及び硬化剤（B）との合計100重量部に対して0～100重量部程度が好ましく、より好ましくは1～50重量部程度である。特にフェノール硬化型エポキシ樹脂組成物の場合は、前記したエポキシ樹脂、フェノール樹脂及び該共重合体の全体において、エポキシ基の総量に対してフェノール性ヒドロキシル基の総量が0.5以上、2.0以下であることが望ましく、より好ましくは0.8以上、1.2以下であることが望ましい。エポキシ基の総量に対してフェノール性ヒドロキシル基の総量が上記範囲外の場合、樹脂組成物が十分に硬化せず、耐熱性が低下するといった問題が発生する場合がある。

【0052】

50

本発明のエポキシ樹脂組成物には、その用途に応じてカーボンブラック等の顔料、染料、難燃化剤、カップリング剤、熱可塑性樹脂、その他の添加剤を配合することが可能である。

【0053】

本発明のエポキシ樹脂組成物の製造に際して、各成分の配合順序は特に制限されない。また混合方法についても特に制限されず、例えば予め配合した各成分を2軸ロール、3軸ロール、ニーダー、各種のミキサー等により混合し、また必要に応じて溶剤を用いて、Bステージ化の過程においてこれを除去してもよい。

【0054】

本発明のエポキシ樹脂組成物とその半硬化物は半導体封止用として有効に用いられるが、この際フィルム状に加工して使用することが好ましく、特に2層以上の積層フィルムの少なくとも1層として用いることが好ましい。この場合、本発明のエポキシ樹脂組成物からなるフィルムの厚さは20～150 μm であることが好ましい。なお、他の層の材質や厚み等は積層フィルムの用途に応じて選択される。

【0055】

具体的には、本発明のエポキシ樹脂組成物で形成される層の保護を目的とした、シリコンシート、テフロンシート、或いは離型用のシリコン又はテフロン等を表面に塗布したPET（ポリエチレンテレフタレート）シート等を片面又は両面に貼り付けた積層フィルム、基材や半導体素子との室温での仮接着を目的とした粘着剤の層をエポキシ樹脂組成物の層と上記保護層の間の片方又は両方に挟み込んだ積層フィルム等である。

【0056】

本発明の積層フィルムの製造方法は特に制限されず、圧延ロールを用いて引き伸ばす、或いは保護フィルム上にコーティングする等の方法でフィルム状に加工し、その後熱風ヒーター、或いは赤外線ヒーター等により所定の温度、時間（例えば、50～100℃で1分～30分程度の条件下）で加熱し、Bステージ化する等の方法により製造する。ここで溶剤を用いる場合は、溶剤の沸点未満の温度より段階的に昇温させ、Bステージ化反応と溶剤の除去とを同時に進行させることが望ましい。更に積層フィルムの用途に応じて、板状に切断、或いはテープ状に切断、巻き取る。これは用途に応じて更に切断され、上述した保護層を除去した後、用いられる。

【0057】

本発明の積層フィルムが使用される半導体装置は特に限定されるものではないが、CSPのような小型、薄型の半導体装置に好適であり、とりわけチップ～基盤間の狭ギャップの接着剤用途に有効であり、従来の酸無水物硬化型、或いはアミン硬化型の材料よりも信頼性に優れた接着が得られる。また、本発明の積層フィルムの使用方法も特に限定されるものではないが、フィルムを適当なサイズに切断し、基盤上に仮圧着し、フィルム上にチップを搭載した後、全体を例えば150～200℃、1～30 kgf/cm^2 、1～20秒程度の条件で熱圧着する等の方法により前記Bステージ化されたフィルム状の半硬化物を架橋させて硬化物とすることにより半導体装置を得ることができる。ここでチップの搭載前にフィルムにプレヒートを施しても差し支えない。

【0058】

【発明の効果】

本発明のエポキシ樹脂組成物においては、エポキシ樹脂の直鎖成長反応と架橋形成反応に異なる2種類の硬化剤を対応させることにより、Bステージ化の反応条件を最適化し、ばらつきの少ない半硬化物（特にフィルム状の半硬化物）を得ることが容易になる。また、このエポキシ樹脂組成物の半硬化物を用いた、柔軟で取り扱いが容易な薄膜フィルムを少なくとも1層とした、2層以上の積層フィルムが得られ、更にこのフィルム状エポキシ樹脂組成物で半導体素子の表面、或いは半導体素子と基盤との隙間等を被覆、封止することにより、耐熱性、耐湿性、低応力性の良好な半導体装置が得られる。

【0059】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0060】

[実施例1～5、比較例1～4]

樹脂組成物の製造方法

表1及び下記構造式(13)～(17)に示す2官能のエポキシ樹脂A～E及び3官能のエポキシ樹脂F、表2及び下記構造式(18)～(22)に示す2官能のフェノール樹脂A～E及び3官能のフェノール樹脂F、イミダゾール化合物(2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール, 2PHZ)、有機リン化合物(トリフェニルホスフィン, TPP)、酸無水物硬化剤(4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸, 4-MTHPA, 当量83)、アミン硬化剤(4,4'-ジアミノジフェニルメタン, DDM, 当量50)、無機質充填剤(最大粒径24 μ m未満、平均粒径4 μ mの球状シリカ)、シランカップリング剤(γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン, KBM403)、及び下記構造式(23)で示される共重合体(芳香族重合体とオルガノポリシロキサンの共重合体、エポキシ当量291、ポリシロキサン含有量31.2重量%)を表3に示すように配合し、アセトン中に均一分散させる。

10

【0061】

積層フィルムの製造方法

離型用シリコーンで表面処理したPETフィルムに混合溶液を塗布し、50℃で5分、更に80℃で5分乾燥してアセトン除去すると同時にBステージ化反応を行い、厚さ0.1mmのフィルムとする。

20

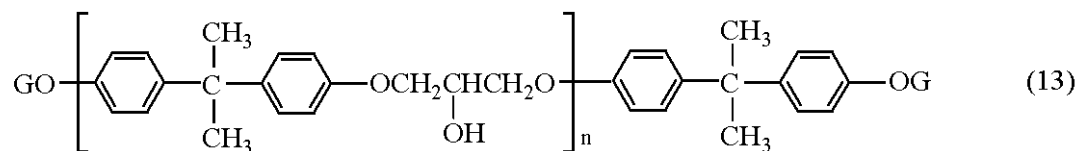
成形物の製造方法

所定の金型中に混合溶液を流し込み、50℃で5分、更に80℃で5分乾燥してアセトン除去し、150℃/1時間でポストキュアを行う。

【0062】

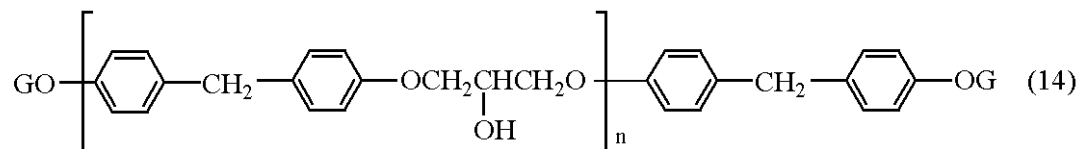
【化12】

エポキシ樹脂 A



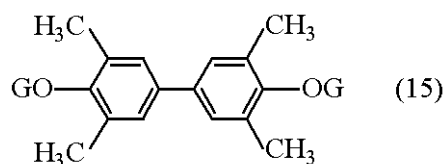
[n = 0 . 0 6 3 (平均値) 、なお、G はグリシジル基を示す (以下、同じ) 。]

エポキシ樹脂 B

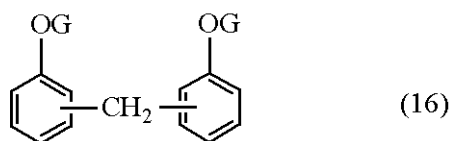


[n = 0 . 0 5 2 (平均値)]

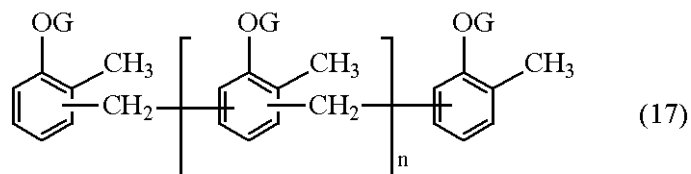
エポキシ樹脂 C



エポキシ樹脂 D



エポキシ樹脂 E, F



[E : n = 0 、 F : n = 1 . 0 (平均値)]

【 0 0 6 3 】

【 化 1 3 】

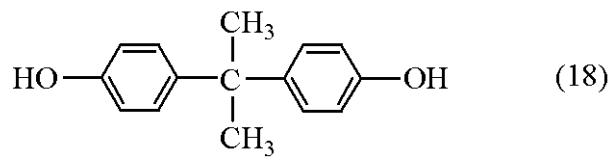
10

20

30

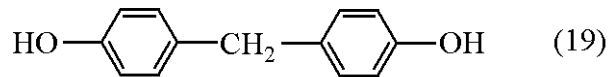
40

フェノール樹脂A



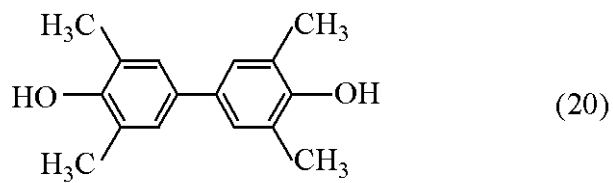
フェノール樹脂B

10

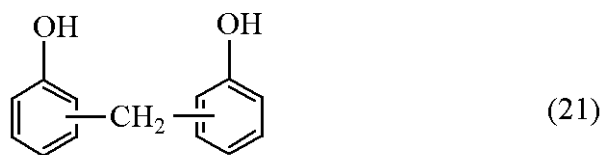


フェノール樹脂C

20

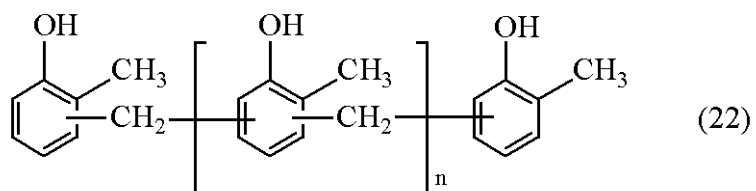


フェノール樹脂D



30

フェノール樹脂E, F



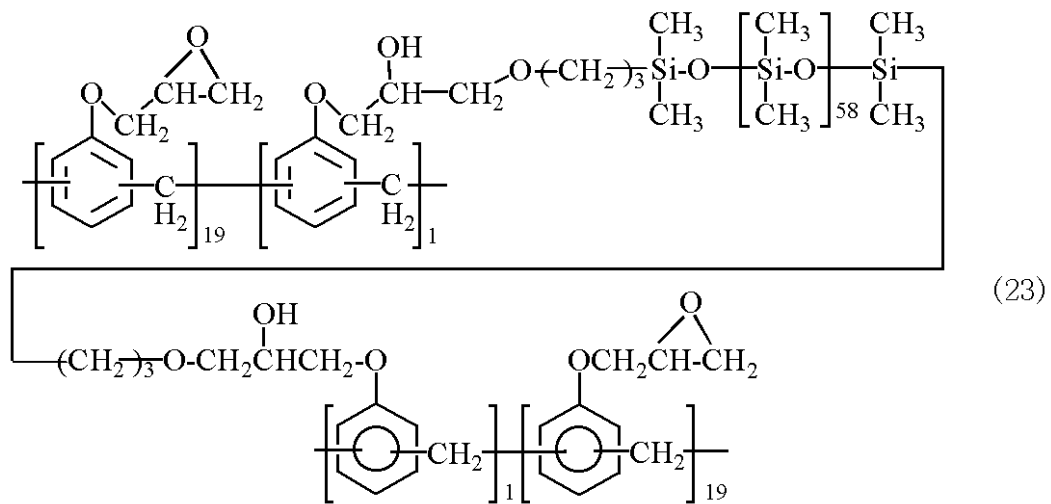
40

[E : n = 0、F : n = 1. 0 (平均値)]

【 0 0 6 4 】

【 化 1 4 】

共重合体



10

【 0 0 6 5 】

【表 1】

エポキシ樹脂の構造と当量

	構造	エポキシ当量	3 官能以上
A	ビスフェノールA型	1 7 9	無
B	ビスフェノールF型	1 6 3	無
C	ビフェニル型	1 7 7	無
D	フェノールノボラック型	1 5 6	無
E	クレゾールノボラック型	1 7 0	無
F	クレゾールノボラック型	1 7 2	有

20

30

【 0 0 6 6 】

【表 2】

フェノール樹脂の構造と当量

	構造	フェノール当量	3官能以上
A	ビスフェノールA型	114	無
B	ビスフェノールF型	100	無
C	ビスフェニル型	121	無
D	フェノールノボラック型	100	無
E	クレゾールノボラック型	114	無
F	クレゾールノボラック型	116	有

10

【0067】

これらのエポキシ樹脂組成物について、以下の（a）～（h）の諸試験を行った。結果を表3に示す。

（a）フィルムのハンドリング性

20

短冊状の半硬化物のフィルム（10mm×50mm×0.1mm）を、短冊の短辺（10mm）が重なり合うよう2つ折りにし、破損するフィルム数／全フィルム数を測定する。この試験については、フィルムの製造直後（0時間）と、30℃／168時間放置後（168時間）について、10回の製造ロット毎に5回の試験を行い、平均値と標準偏差を求めた。標準偏差からは半硬化物のばらつき、製造直後と放置後の相違からは保存性に関する知見が得られる。

（b）硬化物のガラス転移温度（T_g）

5mm×5mm×1.5mmの試験片を成形し、TMAで毎分5℃で昇温した時の値を測定した。

（c）耐湿性

30

図1の半導体装置を121℃／100％／2atmRH雰囲気中に200時間、1000時間放置し、断線により異常値を示すパッケージ数／総パッケージ数を測定する。

（d）吸水率

50mmφ×3mmの試験片を成形し、121℃／100％／2atmRH雰囲気中に24時間放置し、重量変化を測定した。

【0068】

ここで、図1において、1はBT基盤、2はAu端子、3はCu配線、4はエポキシ樹脂組成物フィルム、5は半田バンプ、6はSiチップであり、BT基盤上に、エポキシ樹脂組成物のフィルム（10mm×10mm×0.1mm）をのせ、80℃、0.1kgf/cm²、5秒の条件で仮圧着し、これを120℃、10秒の条件でプレヒートした後、Al配線と半田バンプを施したSiチップ（10mm×10mm×0.3mm）をのせ、180℃、10kgf/cm²、10秒の条件で加熱成形し、これを150℃、1時間の条件でポストキュアすることにより、半導体装置を作成した。

40

【0069】

【表3】

成分(重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
エポキシ樹脂 A	56.7	0	0	0	0	62.7	66.7	0	0
エポキシ樹脂 B	0	57.2	0	0	0	0	0	0	0
エポキシ樹脂 C	0	0	57.4	0	0	0	0	0	0
エポキシ樹脂 D	0	0	0	57.8	0	0	0	0	0
エポキシ樹脂 E	0	0	0	0	57.2	0	0	0	57.2
エポキシ樹脂 F	0	0	0	0	0	0	0	58.9	0
フェノール樹脂 A	17.7	0	0	0	0	0	0	0	0
フェノール樹脂 B	0	16.9	0	0	0	0	0	0	0
フェノール樹脂 C	0	0	17.0	0	0	0	0	0	0
フェノール樹脂 D	0	0	0	16.6	0	0	0	0	0
フェノール樹脂 E	0	0	0	0	17.2	0	0	15.5	0
フェノール樹脂 F	0	0	0	0	0	0	0	0	17.2
2PHZ	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
TPP	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0	0	0	0
4-MTHPA	0	0	0	0	0	12.1	0	12.1	0
DDM	0	0	0	0	0	0	7.7	0	7.7
共重合体	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6
球状シリカ	300	300	300	300	300	300	300	300	300
KBM403	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(a) フィルムのハットリング性									
0 時間 平均値	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0.6/5	0.8/5	5/5	5/5
0 時間 標準偏差	0	0	0	0	0	0.14	0.16	0	0
168 時間 平均値	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	3.1/5	4.0/5	5/5	5/5
168 時間 標準偏差	0	0	0	0	0	0.20	0.21	0	0
(b) 硬化物の Tg(°C)	138	136	142	132	135	148	124	—	—
(c) 耐湿性 200 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	9/20	12/20	—	—
(c) 耐湿性 1000 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	20/20	20/20	—	—
(d) 吸水率(重量%)	0.65	0.66	0.63	0.66	0.64	0.91	1.10	—	—

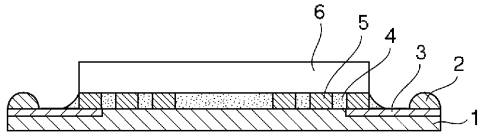
【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例、比較例で用いた半導体装置の説明図である。

【符号の説明】

- 1 B T 基盤
- 2 A u 端子
- 3 C u 配線
- 4 エポキシ樹脂組成物フィルム
- 5 半田バンプ
- 6 S i チップ

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H01L 23/31 (2006.01)

(72)発明者 塩原 利夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 吉宗 亜弓

(56)参考文献 特開平03-038331 (JP, A)
特開平10-316897 (JP, A)
特開平05-059150 (JP, A)
特開平03-208221 (JP, A)
特開昭60-053524 (JP, A)
特開昭62-223277 (JP, A)
特開2000-095844 (JP, A)
特表平10-507787 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00- 59/72

C08L 63/00- 63/10

C08K 3/00- 13/08