



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I559471 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 21 日

(21) 申請案號：100107160

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 03 日

(51) Int. Cl. : **H01L23/29 (2006.01)**

(30) 優先權：2010/10/21 日本 2010-236592

(71) 申請人：日立化成股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：榎本哲也 ENOMOTO, TETSUYA (JP)；宮澤笑 MIYAZAWA, EMI (JP)；本田一尊 HONDA, KAZUTAKA (JP)；永井朗 NAGAI, AKIRA (JP)；大久保惠介 OOKUBO, KEISUKE (JP)

(74) 代理人：蔡坤財；李世章

(56) 參考文獻：

CN 1656862A

JP 2001-175829A

審查人員：黃泰淵

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：4 共 47 頁

(54) 名稱

半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物及半導體裝置

THERMOSETTING RESIN COMPOSITION FOR SEALING PACKING OF SEMICONDUCTOR, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57) 摘要

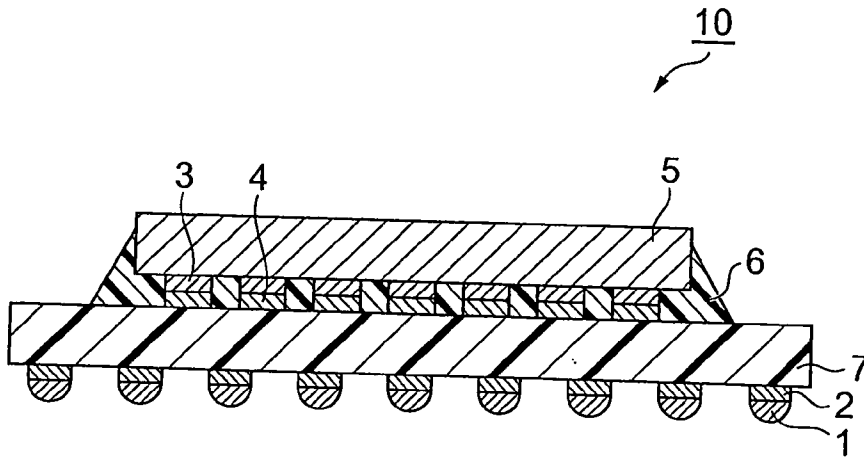
本發明之半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物，其係以熱硬化性樹脂、硬化劑、助焊劑、至少 2 種類以上之無機填料為必須成分，該至少 2 種類以上之無機填料的平均粒徑相異，前述無機填料包含平均粒徑為 100nm 以下之無機填料及平均粒徑大於 100nm 之無機填料。

指定代表圖：

圖1

符號簡單說明：

- 1 . . . 焊料球
- 2 . . . 電極墊
- 3 . . . 凸塊
- 4 . . . 配線
- 5 . . . 半導體晶片
- 6 . . . 密封樹脂
- 7 . . . 電路基板
- 10 . . . 半導體裝置



104年6月5日修(慶)正本

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100107160

※申請日：100 年 03 月 03 日

※IPC 分類：H01L 29/29 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物及半導體裝置

Thermosetting resin composition for sealing packing of semiconductor, and
semiconductor device

二、中文發明摘要：

本發明之半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物，其係以熱硬化性樹脂、硬化劑、助焊劑、至少2種類以上之無機填料為必須成分，該至少2種類以上之無機填料的平均粒徑相異，前述無機填料包含平均粒徑為100nm以下之無機填料及平均粒徑大於100nm之無機填料。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：焊料球

2：電極墊

3：凸塊

4：配線

5：半導體晶片

6：密封樹脂

7：電路基板

10：半導體裝置

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物及使用其所製造之半導體裝置。

【先前技術】

近年，伴隨電子機器的小型化、高功能化的進展，對於半導體裝置尋求小型化、薄型化及電性之提昇（對應於高頻傳輸等）。為此，開始從習知利用打線接合來將半導體晶片安裝於基板的方式轉變成覆晶連接方式，其係於半導體晶片上形成稱為凸塊 (bump) 之導電性的突起電極而與基板電極直接連接。

作為形成於半導體晶片之凸塊，雖然可使用以焊料或金所構成之凸塊，但為了對應近年之微細連接化，正逐漸成為使用在銅凸塊或銅柱的前端形成有焊料層或錫層之構造的凸塊。

又，為了高可靠度化而尋求藉由金屬接合所成之連接，不僅在使用藉由使用了焊料凸塊之焊料接合、和在銅柱的前端形成有焊料層或錫層之構造的凸塊而成的金屬接合之情況下，在使用銅凸塊或金凸塊之情況下，也採用了於基板電極側形成焊料層或錫層而金屬接合之連接方法。

再者，由於在覆晶連接方式中，會有源自半導體晶片與基板之熱膨脹係數差之熱應力集中於連接部而破壞連接部之虞，故為了分散此熱應力以提高連接可靠度，必須以

樹脂密封填充半導體晶片與基板之間的空隙。一般而言，藉由樹脂所成之密封填充，係採用在使用焊料等連接半導體晶片與基板之後，利用毛細管現象將液狀密封樹脂注入於空隙之方式。

在連接晶片與基板時，爲了還原除去焊料表面之氧化膜以使金屬接合變得容易，會使用由松香和有機酸等所構成之助焊劑。此處，由於若殘存助焊劑之殘渣，則例如會成爲在注入液狀樹脂時稱爲空穴（void）之氣泡發生的原因等等，酸成分會造成配線腐蝕，連接可靠度會降低，故洗淨殘渣的步驟係爲必須。但，因爲伴隨連接節距（pitch）之窄節距化，半導體晶片與基板之間的空隙會變窄，故會有助焊劑殘渣之洗淨變困難之情況。再者，會有於半導體晶片與基板之間的狹窄空隙注入液狀樹脂需要長時間而生產性降低之問題。

爲了解決如此之液狀密封樹脂的問題，提出有稱爲先供給方式之連接方法，其係使用具備會還原除去焊料表面的氧化膜之性質（助焊劑活性）的密封樹脂，在將密封樹脂供給至基板後，連接半導體晶片與基板的同時，以樹脂密封填充半導體晶片與基板之間的空隙，而成爲可省略助焊劑殘渣的洗淨，且對應於此連接方法之密封填充用樹脂的開發正在進行中（例如，參照專利文獻1~3）。

再者，爲了簡化連接製程，而關注所謂的晶圓製程，其係藉由於半導體晶圓的凸塊形成面形成密封填充用樹脂層後再個片化（singulate）成半導體晶片，以一次製作複數

的形成有樹脂層之晶片，而連接半導體晶片與基板，對應於此製程之密封填充用樹脂的開發也正在盛行中（例如，參照專利文獻4~6）。

〔專利文獻〕

〔專利文獻1〕日本特開2003-138100號說明書

〔專利文獻2〕日本特開2005-320368號說明書

〔專利文獻3〕日本特開2009-24099號說明書

〔專利文獻4〕日本特表2007-504684號說明書

〔專利文獻5〕日本特開2008-294382號說明書

〔專利文獻6〕日本特開2009-135308號說明書

【發明內容】

然而，伴隨近年之無鉛化的動向，逐漸成為並非使用至今之共晶焊料，而是使用Sn-Ag-Cu等無鉛焊料，半導體裝置之安裝溫度從240℃高溫化至260℃。因此，對於密封填充用樹脂，在高溫下之高可靠度化的要求亦高漲，尤其尋求在高溫下進一步黏接力的提昇。

因此，本發明之目的在於提供一種半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物，其係在高溫下之連接可靠度優異，亦即，即使在高溫下亦可以充分的黏接力並以良好的連接狀態來密封填充半導體。

本發明提供一種半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物，其係以熱硬化性樹脂、硬化劑、助焊劑、至少2種類以上之無機填料作為必須成分，該至少2種類以上之無機

填料的平均粒徑相異，無機填料包含平均粒徑為100nm以下之無機填料及平均粒徑大於100nm之無機填料。又，此處所謂平均粒徑係可藉由利用雷射光繞射法之粒度分布測定裝置而求得作為中值粒徑（median diameter）者。

若依據此半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物，則即使在高溫下亦可以充分的黏接力並以良好的連接狀態來密封填充半導體。

上述半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物，由可提昇處理性這點，宜形成為薄膜狀。

上述半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物，由可更高度發揮本發明之效果這點，在250℃之黏度宜為100Pa·s以下。

上述半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物，對555nm之光的穿透率宜為10%以上。雖然為了使半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物對應於上述晶圓製程，在切割或對位時必須通過密封填充用樹脂來辨識半導體晶圓表面的圖案形狀和校準標記，但藉由將對於555nm之光的穿透率設為上述範圍，其可容易地進行。

本發明並提供一種半導體裝置，其係使用上述半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物所製造。

此半導體裝置由於使用上述半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物，故連接可靠度優異。

若依據本發明，則可提供一種半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物及使用其之半導體裝置，該等即使在高溫

下亦可以充分的黏接力並以良好的連接狀態來密封填充半導體。

【實施方式】

本發明之半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物（以下，亦僅稱為「熱硬化性樹脂組成物」）係以熱硬化性樹脂、硬化劑、助焊劑、至少2種類以上之無機填料作為必須成分，該至少2種類以上之無機填料的平均粒徑相異。

作為熱硬化性樹脂，可舉出酚樹脂、氰酸酯樹脂、苯並環丁烯樹脂、丙烯酸酯樹脂、甲基丙烯酸酯樹脂、環氧樹脂等，從耐熱性和作業性之觀點，尤宜使用環氧樹脂。

作為環氧樹脂，只要為2官能基以上，則無特別限定，可使用例如雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、氫醌型環氧樹脂、含有二苯基硫醚骨架之環氧樹脂、酚芳烷型多官能環氧樹脂、含有萘骨架之多官能環氧樹脂、含有二環戊二烯骨架之多官能環氧樹脂、含有三苯基甲烷骨架的多官能環氧樹脂、胺基酚型環氧樹脂、二胺基二苯基甲烷型環氧樹脂、其他各種多官能環氧樹脂。此等之中，從低黏度化、低吸水率、高耐熱性之觀點，宜使用雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、含有萘骨架之多官能環氧樹脂、含有二環戊二烯骨架之多官能環氧樹脂、含有三苯基甲烷骨架的多官能環氧樹脂。又，作為該些環氧樹脂的性狀，可為在25℃為液狀

或固態。又，該些環氧樹脂可單獨或混合2種以上而使用。

作為熱硬化性樹脂之硬化劑，可舉例如咪唑類、酸酐類、胺類、酚類、醯肼(hydrazide)類、聚硫醇類、路易士酸-胺錯合物、有機過氧化物、光致產酸劑。此等亦可用作為環氧樹脂之硬化劑，此等之中，從低黏度化、保存安定性、硬化物的耐熱性等觀點，宜使用咪唑類、酸酐類、胺類、酚類。

作為咪唑類，可舉例如2MZ、C11Z、2PZ、2E4MZ、2P4MZ、1B2MZ、1B2PZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、2PZ-CN、C11Z-CN、2PZ-CNS、C11Z-CNS、2MZ-A、C11Z-A、2E4MZ-A、2P4MHZ、2PHZ、2MA-OK、2PZ-OK（四國化成工業股份公司製，製品名）、和使該些咪唑類與環氧樹脂加成之化合物。又，將該些硬化劑以聚胺基甲酸酯系、聚酯系之高分子物質等被覆來微膠囊化者，可使用時間會延長，故佳。此等可單獨或混合2種以上而使用。

作為咪唑類之調配量，宜相對於環氧樹脂調配0.1~10重量%，較佳是0.5~10重量%，更佳是1~10重量%。若少於0.1重量%，則會有未充分硬化之虞，若超過10重量%，則例如保存安定性會降低等等，而有凝膠化時間太快之虞。

作為酸酐，可使用如馬來酸酐、琥珀酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐、酞酸酐、四氫酞酸酐、甲基四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、甲基六氫酞酸酐、末端亞甲基四氫酞酸、甲基末端亞甲基四氫酞酸、甲基納迪克酸酐（methyl Hymic

anhydride)、均苯四甲酸二酐、二苯甲酮四羧酸二酐、聚壬二酸酐、烷基苯乙烯-馬來酸酐共聚物、3,4-二甲基-6-(2-甲基-1-丙烯基)-4-環己烯基-1,2-二羧酸酐、1-異丙基-4-甲基-雙環〔2.2.2〕辛-5-烯-2,3-二羧酸酐、乙二醇雙偏苯三甲酸酯、丙三醇參偏苯三甲酸酐。此等之中，尤其，從耐熱性和耐濕性之觀點，宜使用甲基四氫酞酸酐、甲基六氫酞酸酐、末端亞甲基四氫酞酸、甲基末端亞甲基四氫酞酸、3,4-二甲基-6-(2-甲基-1-丙烯基)-4-環己烯基-1,2-二羧酸酐、1-異丙基-4-甲基-雙環〔2.2.2〕辛-5-烯-2,3-二羧酸酐、乙二醇雙偏苯三甲酸酯、丙三醇參偏苯三甲酸酐。此等可單獨或混合2種以上而使用。

作為酸酐之調配量，宜調配成環氧基的數目與從酸酐基所產生的羧酸之數目的比（環氧基的數目/羧酸之數目）為0.5~1.5，較佳是0.7~1.2。小於0.5時，會殘存過剩的羧酸基，相較於在上述範圍之情況，會有絕緣可靠度降低之虞，大於1.5時，會有硬化未充分進行之虞。

作為胺類，只要為於分子內至少具有1個以上之1級或2級胺基之化合物則無特別限定，但從保存安定性及硬化物之耐熱性的觀點，宜為芳香族胺類。作為芳香族胺類，可使用例如二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砒、二胺基二苯基硫醚、間二甲苯二胺、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基硫醚、2,2-雙-

[4- (4-胺基苯氧基) 苯基] -六氟丙烷、2,2-雙 - (4-胺基苯基) -六氟丙烷、2,4-二胺基甲苯、1,4-二胺基苯、1,3-二胺基苯、二乙基甲苯二胺、二甲基甲苯二胺、苯胺類、烷基化苯胺類、N-烷基化苯胺類。此等可單獨或混合2種以上而使用。

作為胺類之調配量，宜調配成環氧基的數目與活性氫的數目之比（環氧基的數目/活性氫的數目）為0.5~1.5，較佳是0.7~1.2。小於0.5時，會殘留過剩的胺類，而會有耐濕可靠度降低之虞，大於1.5時，會有硬化未充分進行之虞。

作為酚類，可使用雙酚樹脂、苯酚酚醛清漆樹脂、萘酚酚醛清漆樹脂、烯丙基化苯酚酚醛清漆樹脂、聯苯酚樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、酚芳烷基樹脂、甲酚萘酚甲醛縮聚物、三苯基甲烷型多官能酚樹脂、二甲苯基改性苯酚酚醛清漆樹脂、二甲苯基改性萘酚酚醛清漆樹脂、各種多官能酚樹脂等。此等可以1種單獨或作為2種以上之混合體而使用。

作為酚類之調配量，宜調配成環氧基的數目與酚性羥基的數目之比（環氧基的數目/酚性羥基的數目）為0.5~1.5，較佳是0.7~1.2。小於0.5時，會殘留過剩的酚類，而會有耐濕可靠度降低之虞，大於1.5時，會有硬化未充分進行之虞。

使用酸酐類、胺類、酚類作為硬化劑時，可併用硬化促進劑。作為硬化促進劑，於前述咪唑類之外，亦可使用

3級胺類、1,8-吡嗪雙環(5.4.0)十一碳烯-7和1,5-吡嗪雙環(4.3.0)壬烯-5等環狀胺類及此等之四苯基硼酸鹽、三丁基磷等三烷基磷類、三苯基磷等三芳基磷類、四苯基磷四苯基硼酸鹽和四(正丁基)磷四苯基硼酸鹽等4級磷鹽等。調配量係考量膠化時間和保存安定性而適當設定。

作為助焊劑，宜使用由醇類、酚類、羧酸類之中選出的至少一種類的化合物。

作為醇類，只要為於分子內具有至少2個以上之醇性羥基之化合物則無特別限定，可使用例如1,3-二噁烷-5,5-二甲醇(1,3-dioxane-5,5-dimethanol)、1,5-戊二醇、2,5-呋喃二甲醇、二乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、六乙二醇、1,2,3-己烷三醇、1,2,4-丁烷三醇、1,2,6-己烷三醇、3-甲基戊烷-1,3,5-三醇、甘油、三(羥甲基)乙烷、三(羥甲基)丙烷、赤藻糖醇(erythritol)、季戊四醇、核糖醇、山梨糖醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、1,3-丁二醇、2-乙基-1,3-己二醇、N-丁基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-雙(2-羥乙基)異丙醇胺、雙(2-羥基甲基)亞胺基參(羥甲基)甲烷、N,N,N',N'-肆(2-羥乙基)乙二胺、1,1',1'',1'''-乙二胺肆(2-丙醇)。其中，具有3級氮原子之化合物，例如N-丁基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-雙(2-羥乙基)異丙醇胺、雙(2-羥基甲基)亞胺基參(羥甲基)甲烷、N,N,N',N'-肆(2-羥乙基)乙二胺、1,1',1'',1'''-乙二胺肆(2-丙醇)，因相較於其他之化

合物會顯示良好的助焊劑活性，故佳。顯示良好的助焊劑活性之詳細理由雖然不明確，但推測是起因於醇性羥基所致之氧化膜還原能、與來自於3級氮原子上的未配對電子的電子供給性所致之還原能一起作用。該些化合物可以單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

作為酚類，只要為具有至少2個以上之酚性羥基的化合物則無特別限制，可舉例如兒茶酚、間苯二酚、氫醌、聯苯酚、二羥基萘、羥基氫醌、苯三酚（pyrogallol）、亞甲基聯苯酚（雙酚F）、亞異丙基聯苯酚（雙酚A）、亞乙基聯苯酚（雙酚AD）、1,1,1-參（4-羥基苯基）乙烷、三羥基二苯甲酮、三羥基乙醯苯、聚對乙烯基酚。再者，作為具有至少2個以上之酚性羥基之化合物，亦可使用縮聚物，其係由從分子內具有至少1個以上之酚性羥基之化合物選出的至少1種類以上的化合物，與從分子內具有2個鹵甲基、烷氧基甲基或羥基甲基之芳香族化合物、二乙烯基苯及醛類選出之至少一種類以上的化合物所成之縮聚物。作為分子內具有至少1個以上之酚性羥基之化合物，可舉例如苯酚、烷基酚、萘酚、甲酚、兒茶酚、間苯二酚、氫醌、聯苯酚、二羥基萘、羥基氫醌、苯三酚、亞甲基聯苯酚（雙酚F）、亞異丙基聯苯酚（雙酚A）、亞乙基聯苯酚（雙酚AD）、1,1,1-參（4-羥基苯基）乙烷、三羥基二苯甲酮、三羥基乙醯苯、聚對乙烯基酚。又，作為於分子內具有2個鹵甲基、烷氧基甲基或羥基甲基之芳香族化合物，可舉例如1,2-雙（氯甲基）苯、1,3-雙（氯甲基）苯

、1,4-雙（氯甲基）苯、1,2-雙（甲氧基甲基）苯、1,3-雙（甲氧基甲基）苯、1,4-雙（甲氧基甲基）苯、1,2-雙（羥基甲基）苯、1,3-雙（羥基甲基）苯、1,4-雙（羥基甲基）苯、雙（氯甲基）聯苯、雙（甲氧基甲基）聯苯。作為醛類，可舉例如甲醛（其水溶液為福馬林）、多聚甲醛（paraformaldehyde）、三噁烷（trioxane）、六亞甲基四胺。作為縮聚物，可舉例如苯酚與甲醛之縮聚物亦即苯酚酚醛清漆樹脂、甲酚與甲醛之縮聚物亦即甲酚酚醛清漆樹脂、萘酚與甲醛之縮聚物亦即萘酚酚醛清漆樹脂、苯酚與1,4-雙（甲氧基甲基）苯之縮聚物亦即酚芳烷基樹脂、雙酚A與甲醛之縮聚物、苯酚與二乙炔基苯之縮聚物、甲酚與萘酚與甲醛之縮聚物，亦可為將該些縮聚物經橡膠改性者或於分子骨架內導入有胺基三嗪（amino triazine）骨架或二環戊二烯骨架者。再者，作為藉由將該些具有酚性羥基的化合物進行烯丙基化而成液狀者，可舉烯丙基化苯酚酚醛清漆樹脂、二烯丙基雙酚A、二烯丙基雙酚F、二烯丙基聯苯酚等。該些化合物可以單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

作為羧酸類，可為脂肪族羧酸、芳香族羧酸之任一者。作為脂肪族羧酸，可舉例如丙二酸、甲基丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、烯丙基丙二酸、2,2'-硫二醋酸、3,3'-硫二丙酸、2,2'-（亞乙基二硫）二醋酸、3,3'-二硫二丙酸、2-乙基-2-羥基酪酸、二硫二甘醇酸、二甘醇酸、乙炔二羧酸、馬來酸、蘋果酸、2-異丙基蘋果酸、酒石酸

、衣康酸、1,3-丙酮二羧酸、丙三酸、己二烯二酸、 β -氫己二烯二酸、琥珀酸、甲基琥珀酸、二甲基琥珀酸、戊二酸、 α -酮戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、2,2-雙(羥甲基)丙酸、檸檬酸、己二酸、3-第三丁基己二酸、庚二酸、苯基草酸、苯基醋酸、硝基苯基醋酸、苯氧基醋酸、硝基苯氧基醋酸、苯基硫醋酸、羥基苯基醋酸、二羥基苯基醋酸、杏仁酸、羥基杏仁酸、二羥基杏仁酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸、辛二酸、4,4'-二硫二酪酸、桂皮酸、硝基桂皮酸、羥基桂皮酸、二羥基桂皮酸、香豆素酸、苯基丙酮酸、羥基苯基丙酮酸、咖啡酸、升酞酸(homophthalic acid)、甲苯乙酸、苯氧基丙酸、羥基苯基丙酸、苯甲基氧醋酸、苯基乳酸、托品酸(tropic acid)、3-(苯基磺醯基)丙酸、3,3-四亞甲基戊二酸、5-氧壬二酸、壬二酸、苯基琥珀酸、1,2-伸苯基二醋酸、1,3-伸苯基二醋酸、1,4-伸苯基二醋酸、苯甲基丙二酸、癸二酸、十二烷二酸、十一烷二酸、二苯基醋酸、苯甲酸、二環己基醋酸、十四烷二酸、2,2-二苯基丙酸、3,3-二苯基丙酸、4,4-雙(4-羥基苯基)吉草酸、海松脂酸(pimaric acid)、長葉松酸(palustric acid)、異海松脂酸、松脂酸、去氫松脂酸、新松脂酸、貝殼松烯二酸(agathic acid)。作為芳香族羧酸，可舉例如安息香酸、2-羥基安息香酸、3-羥基安息香酸、4-羥基安息香酸、2,3-二羥基安息香酸、2,4-二羥基安息香酸、2,5-二羥基安息香酸、2,6-二羥基安息香酸、3,4-二羥基安

息香酸、2,3,4-三羥基安息香酸、2,4,6-三羥基安息香酸、3,4,5-三羥基安息香酸、1,2,3-苯三羧酸、1,2,4-苯三羧酸、1,3,5-苯三羧酸、2-〔雙(4-羥基苯基)甲基〕安息香酸、1-萘甲酸、2-萘甲酸、1-羥基-2-萘甲酸、2-羥基-1-萘甲酸、3-羥基-2-萘甲酸、6-羥基-2-萘甲酸、1,4-二羥基-2-萘甲酸、3,5-二羥基-2-萘甲酸、3,7-二羥基-2-萘甲酸、2,3-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2-苯氧基安息香酸、聯苯基-4-羧酸、聯苯基-2-羧酸、2-苯甲醯基安息香酸。此等之中，從保存安定性和取得容易性之觀點，宜使用琥珀酸、蘋果酸、衣康酸、2,2-雙(羥甲基)丙酸、己二酸、3,3'-硫二丙酸、3,3'-二硫二丙酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸、辛二酸、癸二酸、苯基琥珀酸、十二烷二酸、二苯基醋酸、苯甲酸、4,4-雙(4-羥基苯基)吉草酸、松脂酸、2,5-二羥基安息香酸、3,4,5-三羥基安息香酸、1,2,4-苯三羧酸、1,3,5-苯三羧酸、2-〔雙(4-羥基苯基)甲基〕安息香酸。該些化合物可以單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

再者，作為助焊劑，在室溫可為液狀，亦可為固態，但從保存安定性之觀點宜使用在室溫為固態的化合物。

熱硬化性樹脂組成物中之助焊劑的含量相對於熱硬化性樹脂100質量份，可為例如1~10質量份。

無機填料係含有平均粒徑為100nm以下(較佳係75nm以下)的無機填料、及平均粒徑大於100nm(較佳係大於150nm)之無機填料。此處所謂之平均粒徑係指以粒度分

布計測定之中值粒徑。

作為無機填料之材質，可舉例如玻璃、二氧化矽（Silica）、氧化鋁（Alumina）、矽與鋁之複合氧化物（mullite，模來石）、二氧化鈦（Titania）、矽與鈦之複合氧化物、氧化鎂、二氧化鋯（Zirconia）、氧化鈾（Ceria）、碳黑、雲母、硫酸鋇、氮化硼。其中，從雜質之觀點，尤適宜為二氧化矽、氧化鋁、模來石、矽與鈦之複合氧化物、氮化硼。又，雖然作為形狀係有破碎狀、真球狀、磷片狀、針狀等，但從分散性之觀點，宜為真球狀者。

無機填料係可為未被表面處理者，亦可為以矽烷偶合劑等預先表面處理者，但，為提昇分散性，至少平均粒徑為100nm以下之無機填料宜使用經表面處理者。作為藉表面處理而導入於無機填料表面之官能基，可舉例如烷基、乙烯基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、胺基、脲基、苯基、縮水甘油基、苯胺基、三聚異氰酸基、苯乙烯基，其中，從分散性之觀點，宜為烷基、丙烯酸基、苯基、縮水甘油基。又，作為被使用於表面處理之矽烷偶合劑，可舉例如乙烯基三甲氧基矽烷、3-氫硫基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-（2-胺基乙基）胺基丙基三甲氧基矽烷、3-（2-胺基乙基）丙基甲基二甲氧基矽烷、3-苯胺基丙基三甲氧基矽烷、3-苯胺基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三甲氧基矽烷、

甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、甲基三苯氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、正己基三甲氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、正癸基三甲氧基矽烷、1,6-雙(三甲氧基矽烷基)己烷、苯基三甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、1,3,5-N-參(三甲氧基矽烷基丙基)三聚異氰酸酯。

作為無機填料之調配量，宜為熱硬化性樹脂組成物全體的30~80wt%，較佳是40~70wt%，更佳是40~65wt%。若調配量未達30wt%，則會有熱膨脹係數變大、可靠度降低之虞，若超過80wt%，則例如熱硬化性樹脂組成物之黏度會變得太高而會使連接可靠度降低等等，在薄膜狀熱硬化性樹脂組成物之情況下，會有變脆而處理性降低之情況。

平均粒徑為100nm以下之無機填料的調配量，宜為無機填料全體之10~90wt%，較佳是20~90wt%，更佳是30~90wt%。若未達10wt%，則會有黏接力之提昇效果降低之情況，若超過90wt%，則例如熱硬化性樹脂組成物之黏度會變得太高而會使連接可靠度降低等等，在薄膜狀熱硬化性樹脂組成物之情況下，會有變脆而處理性降低之情況。

又，如後述般，為了使切割線和連接時用以進行對位的基準標記成為可通過熱硬化性樹脂組成物層而辨識，平

均粒徑為100nm以下之無機填料的調配量，宜為無機填料全體的45wt%以上，較佳是50wt%以上。

又，作為平均粒徑為100nm以下之無機填料的平均粒徑之下限值雖無特別限定，但考量分散性和處理性，宜為10nm以上。又，平均粒徑大於100nm之無機填料的平均粒徑之上限值宜為10 μ m，較佳是5 μ m。若平均粒徑超過10 μ m，則會有成為大於半導體晶片與基板之間隔之情況，而在連接半導體晶片時，會有於半導體晶片產生損傷之虞。

平均粒徑為100nm以下之無機填料的粒徑分布例如可設為30~200nm，平均粒徑大於100nm之無機填料的粒徑分布例如可設為100~2000nm。

雖然藉由調配平均粒徑為100nm以下之無機填料來提昇黏接力之機構尚不明確，但被認為係有關於藉由平均粒徑為100nm以下之小的填料填充於其以外之無機填料間の間隙，硬化物中之填料填充密度會提高和熱硬化性樹脂與無機填料接觸的面積會增大，藉此，硬化物之塊體強度會提昇。

再者，於熱硬化性樹脂組成物中亦可調配矽烷偶合劑、鈦偶合劑、抗氧化劑、流平劑、離子捕捉劑等添加劑。此等係可單獨使用亦可組合2種以上而使用。調配量係只要調整成各添加劑之效果會顯現即可。

熱硬化性樹脂組成物在室溫可為糊狀，亦可為薄膜狀，但從處理性之觀點，宜為薄膜狀。

熱硬化性樹脂組成物係亦可含有用以形成為薄膜狀之熱塑性樹脂。作為熱塑性樹脂，可舉出苯氧基樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚碳二醯亞胺樹脂、酚樹脂、氰酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、聚乙烯樹脂、聚醚砜樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚乙烯醇縮乙醛樹脂、聚乙烯醇縮丁醛樹脂、胺基甲酸酯樹脂、聚（胺基甲酸酯-醯亞胺）樹脂、丙烯酸橡膠等，其中宜為耐熱性及薄膜形成性優異之苯氧基樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚乙烯醇縮丁醛樹脂、聚（胺基甲酸酯-醯亞胺）樹脂、丙烯酸橡膠等，較佳是苯氧基樹脂、聚醯亞胺樹脂。作為其重量平均分子量，宜大於5000，較佳是10000以上，更佳是20000以上。重量平均分子量為5000以下之情況下，會有薄膜形成能降低之情況。又，重量平均分子量係使用GPC（Gel Permeation Chromatography），以聚苯乙烯換算所測定之值。又，這些熱塑性樹脂係可單獨或作為2種以上之混合體或共聚物而使用。

熱硬化性樹脂組成物中之熱塑性樹脂的含量相對於熱硬化性樹脂100質量份，可設為例如0~300質量份。

熱硬化性樹脂組成物之在250℃的黏度宜為100Pa·s以下。若黏度高於100Pa·s，則會有連接可靠度降低之虞。又，在250℃之黏度的下限值雖無特別限制，但宜為0.1Pa·s以上，較佳是0.5Pa·s以上。若黏度小於0.1Pa·s，則連接半導體晶片與基板時，熱硬化性樹脂組成物會攀附於半導體晶片的側面，而會有附著於連接裝置之虞。

調配無機填料時可使用粉體者，亦可使用分散於溶劑中之漿液，亦可使用分散於熱硬化性樹脂和硬化劑而母料（master batch）化者，亦可使用分散於熱硬化性樹脂溶解在溶劑所成之清漆中者。尤其，使用平均粒徑為100nm以下之無機填料時，從處理性之觀點，宜使用分散於溶劑中之漿液、分散於熱硬化性樹脂和硬化劑而母料化者、或分散於熱硬化性樹脂溶解在溶劑所成之清漆中者。

在室溫為糊狀之熱硬化性樹脂組成物係可藉由點膠（dispensing）或印刷而供給至半導體晶片和基板，在室溫為薄膜狀之熱硬化性樹脂組成物係可藉由將裁切成特定尺寸者貼黏於半導體晶片或基板而供給至半導體晶片和基板。

再者，藉由於半導體晶圓之凸塊形成面形成熱硬化性樹脂組成物層後個片化成半導體晶片，可將該熱硬化性樹脂組成物供給至半導體晶片的凸塊形成面。由於藉由此方法會成為可一次製作供給有該熱硬化性樹脂組成物之複數的半導體晶片，故期待生產性之提昇。

作為於半導體晶圓之凸塊形成面形成熱硬化性樹脂組成物層之方法，雖然可使用藉旋塗或印刷而塗佈糊狀者的方法、積層薄膜狀者的方法，但從處理性和作業性之觀點，宜為積層薄膜狀者的方法。要將薄膜狀之熱硬化性樹脂組成物積層於半導體晶圓的凸塊形成面，可使用熱輥積層機或真空積層機。

於半導體晶圓之凸塊形成面形成熱硬化性樹脂組成物

層時，爲了使切割線和連接時用以進行對位的基準標記可通過熱硬化性樹脂組成物層而辨識，熱硬化性樹脂組成物必須爲光穿透性，宜對於555nm之可見光會顯示10%以上之穿透率。

要將凸塊形成面上形成有熱硬化性樹脂組成物層之半導體晶圓個片化成半導體晶片，可藉由刀片切割、雷射切割、隱形切割等來進行。又，可將半導體晶圓之與凸塊形成面爲相反側之面貼合於切割膠帶，來將凸塊形成面上形成有熱硬化性樹脂組成物層之半導體晶圓固定於切割裝置，亦可以熱硬化性樹脂組成物層相接於切割膠帶之方式來貼合，而將凸塊形成面上形成有熱硬化性樹脂組成物層之半導體晶圓固定於切割裝置。

又，作爲半導體晶圓，可使用藉背面研磨加工而預先薄化加工成特定之厚度者，亦可在背面研磨加工之前的半導體晶圓之凸塊形成面上形成熱硬化性樹脂組成物層，將背面研磨膠帶以與熱硬化性樹脂組成物層相接之方式來貼合而從與凸塊形成面相反側之面背面研磨，藉此使半導體晶圓薄化加工成特定之厚度。再者，亦可沿著背面研磨加工之前的半導體晶圓之切割線，藉切割裝置而半切割（half-cutting）加工以形成溝之後，於凸塊形成面形成熱硬化性樹脂組成物層，將背面研磨膠帶以與熱硬化性樹脂組成物層相接之方式貼合而從與凸塊形成面相反側之面藉背面研磨以使前述溝露出，而將半導體晶圓薄化並同時個片化成半導體晶片。

又，熱硬化性樹脂組成物之供給量係配合半導體晶片的尺寸和半導體晶片與基板之間的空隙體積來適宜設定。尤其熱硬化性樹脂組成物為薄膜狀時，其厚度一般宜為連接前之凸塊高度的0.5~2.0倍，較佳是0.6~1.8倍，更佳是0.7~1.7倍。若薄於0.5倍，則例如會產生樹脂未填充所造成之空穴等等，而會有將薄膜狀之熱硬化性樹脂組成物黏於形成有凸塊之半導體晶圓時未將凸塊充分埋入，凸塊周邊部殘存氣泡而在連接時成為空穴，使連接可靠度降低之虞。厚度超過2.0倍時，會有連接時從晶片連接區域所排出之熱硬化性樹脂組成物傳遞於半導體晶片側面而附著於連接裝置之虞。

為連接半導體晶片與基板，將半導體晶片與基板對位後，藉由一邊加熱至焊料或錫的熔點以上之溫度一邊加壓，焊料或錫的表面氧化膜會被助焊劑劑除去，同時焊料或錫會迅速熔融，而凸塊與基板電極會被金屬接合。

作為加熱、加壓時間，宜為0.1~20s，較佳是0.1~15s，更佳是0.1~10s。較0.1s短時，會有未充分進行自凸塊與電極間之樹脂排除和焊料或錫的表面氧化膜之除去而連接可靠度降低之虞。連接時間超過20s時會有生產性降低之虞。

作為將半導體晶片押壓於基板時的荷重，係將要進行自凸塊與基板電極間之樹脂排除所需的荷重，依據半導體晶片之面積和凸塊數而適當設定，但為免於使半導體晶片產生龜裂等的損傷，宜對於半導體晶片之面積成為2MPa以

下之壓力，較佳是 1.5MPa 以下之壓力，更佳是 1MPa 以下之壓力。又，每 1 凸塊宜為 0.5N 以下，較佳是 0.2N 以下，更佳是 0.1N 以下。

又，亦可具備如下之步驟而連接，即：第一步驟，利用於熱硬化性樹脂組成物所含有之助焊劑的活性溫度以上之溫度且較焊料或錫之熔點還低的溫度來將半導體晶片押壓於基板；第二步驟，一邊加壓一邊加熱成焊料或錫的熔點以上，將半導體晶片與基板藉焊料或錫所成之金屬接合而連接。

第一步驟之目的在於進行自凸塊與基板電極之間的樹脂排除，同時將焊料或錫表面的氧化膜藉助焊劑而還原除去，第一步驟之加熱溫度係設定成助焊劑會顯示助焊劑活性之溫度以上且較焊料或錫之熔點還低的溫度。藉由如此地設定溫度，係成為由於加熱而低黏度化之樹脂會從凸塊與基板電極間排除，同時會在已除去焊料或錫表面的氧化膜之狀態下配置於熱硬化性樹脂組成物中，而可防止再氧化。但，因未達到焊料或錫之熔點以上之溫度，故尚不至於形成金屬接合所成之連接部。又，由於使用室溫為固態之助焊劑時，要顯示助焊劑之活性，必須在其熔點或軟化點以上之溫度成為液狀或低黏度狀態後均一地潤濕焊料或錫之表面，故在第一步驟之加熱溫度的下限係成為固態之助焊劑的熔點或軟化點。再者，固態之助焊劑的熔點或軟化點為焊料或錫之熔點以上會除去焊料或錫表面的氧化膜且同時焊料或錫會熔融，而有可能發生捕捉，亦即熔融之

焊料或錫內部攝入熱硬化性樹脂組成物或填料，故固態之助焊劑的熔點或軟化點宜低於焊料或錫的熔點之溫度。又，藉由進行第一步驟，環氧樹脂與硬化劑之反應會開始一部分，低分子量成分會高分子量化，而可期待在第二步驟之高溫連接條件下低分子量成分揮發而產生的空穴抑制效果。

作為在第一步驟中將半導體晶片押壓於基板時的荷重，係將要進行自凸塊與基板電極間之樹脂排除所需的荷重，依據半導體晶片之面積和凸塊數而適當設定，但為免半導體晶片產生龜裂等的損傷，宜對於半導體晶片之面積成為2MPa以下之壓力，較佳是1.5MPa以下之壓力，更佳是1MPa以下之壓力。又，每1凸塊宜為0.5N以下，較佳是0.2N以下，更佳是0.1N以下。

第一步驟之加熱時間一般宜為0.1~20s，較佳是0.5~15s，更佳是1.0~15s。若加熱時間較0.1s短，則例如焊料或錫表面的氧化膜不會被均一地除去等等，而有自凸塊與基板電極間之樹脂排除變成不充分之虞，若加熱時間超過20s，則會有生產性降低之虞。又，由於若設定加熱時間為第一步驟之加熱溫度的熱硬化性樹脂組成物之膠化時間以上，則在第二步驟中，熔融之焊料或錫之流動會受已膠化的熱硬化性樹脂組成物阻礙，而有無法顯現充分潤濕性之虞，故加熱時間宜依所使用之熱硬化性樹脂組成物的膠化時間而適當設定。

在第二步驟中目的在於使焊料或錫熔融而使凸塊與基

板電極金屬接合，加熱溫度係設定於焊料或錫之熔點以上的溫度。因為在第一步驟中焊料或錫表面之氧化膜的除去與凸塊與基板電極間的樹脂排除已結束，故焊料或錫會迅速熔融而於基板電極和凸塊表面顯現良好的潤濕性，而可抑制捕捉。

第二步驟之加熱時間宜為0.1~20s，較佳是0.5~15s，更佳是1.0~15s。若加熱時間較0.1s短，則會有焊料或錫未充分潤濕基板電極和凸塊表面而連接可靠度降低之虞，若超過20s，則會有生產性降低之虞。又，由於期待藉由設定加熱時間至第二步驟之加熱溫度的熱硬化性樹脂組成物之膠化時間以上，已膠化之熱硬化性樹脂組成物會補強金屬接合所成之連接部，而在連接結束後之冷卻過程中，會抑制起因於半導體晶片與基板之熱膨脹係數差的熱應力集中於金屬接合所成之連接部而產生的龜裂等連接不良之效果，故加熱溫度宜依所使用之熱硬化性樹脂組成物之膠化時間而適當設定。

在第二步驟中亦可不押壓半導體晶片與基板而進行，但為免半導體晶片因密封樹脂之熱膨脹而隆起而使連接可靠度降低，宜押壓半導體晶片與基板。作為在第二步驟中將半導體晶片押壓於基板時的荷重，係與第一步驟同樣地，為免於使半導體晶片產生損傷，宜對於半導體晶片之面積成為2MPa以下之壓力，較佳是1.5MPa以下之壓力，更佳是1MPa以下之壓力。又，每1凸塊宜為0.5N以下，較佳是0.2N以下，更佳是0.1N以下。

雖然可將第一步驟及第二步驟以單一的連接裝置連續進行，但由於必須將連接裝置昇溫及冷卻，故會有作業時間變長、生產性降低之情況。另一方面，藉由將第一步驟與第二步驟分開而分別以不同連接裝置進行，成為可將連接裝置之設定溫度保持一定地來進行作業，可實現高的生產性。又，因為並非是以具備昇溫和冷卻機構（脈衝加熱機構）之連接裝置，而是以具備可加熱至一定溫度之機構（固定加熱機構）之連接裝置來進行，故成為設備可簡化。

再者，可在進行第一步驟時進行半導體晶片與基板之對位，亦可於進行第一步驟之前將半導體晶片與基板對位後，在較助焊劑劑之活性溫度更低之溫度且熱硬化性樹脂組成物會顯示黏著性的溫度，進行將半導體晶片暫時固定於基板之步驟。藉由設置如此之暫時固定步驟，會成為可對於複數之半導體晶片與基板一次進行第一步驟及第二步驟，而可實現高的生產性。

為除去熱硬化性樹脂組成物中所含有的水分和其他之殘存揮發成分而抑制連接時之空穴，將熱硬化性樹脂組成物供給至基板和半導體晶片之後，可進行加熱處理。作為加熱溫度宜為 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、作為加熱時間宜進行10秒~30分鐘。若加熱溫度低於 80°C ，則除去水分或殘存揮發成分會需要長時間，而有生產性降低之虞，若高於 120°C ，則熱硬化性樹脂組成物會進行硬化反應而增黏，而有連接可靠度降低之虞。若加熱時間較10秒短，則除去水分之效果會

不充分，而有連接時產生空穴之虞，若較30分鐘長，則生產性會降低。又，藉由以水分和殘存揮發成分成爲1%以下之方式來設定加熱處理條件，可有效地抑制連接時之空穴。

再者，將熱硬化性樹脂組成物供給至基板和半導體晶片而進行上述加熱處理後，爲免再度吸收空氣中之水分，宜將供給有熱硬化性樹脂組成物之基板和半導體晶片保持於較室溫高的溫度，且宜保持於50~60℃。

再者，爲提高連接可靠度，可在連接半導體晶片與基板之後，以加熱烘箱等加熱處理，進一步進行熱硬化性樹脂組成物之硬化。

作爲連接半導體晶片與基板之裝置，可使用一般之覆晶接合機。又，爲進行半導體晶片與基板之對位及將半導體晶片暫時固定於基板之步驟，使用覆晶接合機，且可利用具備加壓、加熱機構之熱壓接裝置進行第一步驟與第二步驟。

作爲半導體晶片並無特別限定，可使用矽、鍺等元素半導體、砷化鎵、磷化銦等化合物半導體等各種半導體。

作爲形成於半導體晶片之凸塊，可使用於焊料凸塊、銅凸塊、銅柱前端形成有焊料或錫層之構造的凸塊、金凸塊。作爲焊料係可使用Sn-37Pb（熔點183℃），但考量對環境之影響，宜使用Sn-3.5Ag（熔點221℃）、Sn-2.5Ag-0.5Cu-1Bi（熔點214℃）、Sn-0.7Cu（熔點227℃）、Sn-3Ag-0.5Cu（熔點217℃）、Sn-92Zn（熔點198℃）等之無

鉛焊料。又，由對於微細連接化之對應，宜為銅凸塊或銅柱前端形成有焊料或錫層之構造的凸塊。

作為基板，可為一般之電路基板，亦可為半導體晶片。為電路基板時，可使用：將於玻璃環氧、聚醯亞胺、聚酯、陶瓷等絕緣基板表面所形成之銅等金屬層中不需要的部分蝕刻除去而形成有配線圖案者、於絕緣基板表面藉由鍍銅等而形成有配線圖案者、於絕緣基板表面印刷導電性物質而形成有配線圖案者等。

於配線圖案的表面宜形成由金屬、焊料層、錫層、防銹皮膜層之中選出的1種類之表面處理層。金屬及錫層係可以藉由無電解或電解電鍍而形成。焊料層可以藉由電鍍而形成，亦可藉印刷塗佈糊後再加熱熔融之方法、或將微細的焊料粒子配置於配線圖案上再加熱熔融之方法而形成。防銹皮膜層亦稱為保焊劑（preflux），藉由將基板浸漬於專用之藥液中，可除去以銅等所形成之配線圖案表面的氧化膜，並同時於表面形成由有機成分所構成之防銹皮膜，由可確保對焊料或錫之良好的潤濕性與對應於微細連接化而言係合適。又，形成於半導體晶片之凸塊為金凸塊時，為形成金屬接合部，會成為必須形成焊料層或錫層。

其次，說明有關使用本發明之熱硬化性樹脂組成物所製造的半導體裝置。

圖1係顯示本發明之半導體裝置的一實施形態之概略截面圖。圖1所示之半導體裝置10係具備電路基板7、半導體晶片5、與配置於電路基板7與半導體晶片5之間之密封

樹脂 6。密封樹脂 6 係由本發明之熱硬化性樹脂組成物的硬化物所構成，密封電路基板 7 與半導體晶片 5 之間的空隙。電路基板 7 係具備中介層（interposer）等基板、與設於此基板之一側的面上之配線 4。電路基板 7 之配線（電極）4 與半導體晶片 5 係藉設於半導體晶片 5 上之複數凸塊 3 而電性連接。又，電路基板 7 係具有與設有配線 4 之面相反側的面上之電極墊 2、與設於電極墊 2 上之焊料球 1，而成爲可與其他電路構件連接。

作爲使用本發明之熱硬化性樹脂組成物所製造的半導體裝置，可舉出於被稱爲中介層之基板上搭載半導體晶片之構造的 CSP（Chip size package，晶片尺寸封裝）和 BGA（ball grid array，球狀柵格陣列）、於半導體晶片上搭載另一半導體晶片之構造的 CoC（Chip on Chip，疊晶）、藉貫通電極而 3 維積層複數的半導體晶片之構造的三維封裝體（3D package）等。

實施例

以下，藉由實施例及比較例而說明本發明，但本發明之範圍係不受此等限定。

（實施例 1~5 及比較例 1~3）

基於表 1 所示之組成製作清漆，該清漆係於無機填料分散於甲基乙基酮中所成之漿液（填料濃度 51 重量%）中，將各材料溶解混合成固態成分濃度爲 50~70 重量%來製作

。以珠磨機將此清漆分散處理後，藉由於分離膜（separate film，為PET膜）上使用刀式塗佈機進行塗佈，在70℃的烘箱乾燥10分鐘，以製作厚度25~30 μ m之薄膜狀熱硬化性樹脂組成物。

【表1】

原材料	實施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
苯氧樹脂	35	35	35	35	35	35	35	35	35
環氧樹脂	40	40	40	40	40	40	40	40	40
酸酐	25	25	25	25	25	25	25	25	25
助焊劑	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硬化促進劑	1	1	1	1	1	1	1	1	1
無機填料1	80	60	50	40	30	—	100	—	50
無機填料2	—	—	—	—	—	30	—	—	—
無機填料3	—	—	—	—	—	—	—	—	50
無機填料4	20	40	50	60	70	70	—	100	—
偶合劑	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—

（原材料）

苯氧樹脂： ϵ -己內酯改性苯氧樹脂PKCP80（Inchem Corporation製，製品名）

環氧樹脂：三酚甲烷型多官能環氧樹脂EP 1032H60（Japan Epoxy Resin股份公司製，製品名）

酸酐：3,4-二甲基-6-(2-甲基-1-丙烯基)-4-環己烯-1,2-二羧酸酐與1-異丙基-4-甲基雙環-[2.2.2]辛-5-烯-2,3-二羧酸酐的混合物YH 307（Japan Epoxy Resin股份公司製，製品名）

助焊劑：己二酸（Sigma Aldrich製，製品名，熔點152℃）

硬化促進劑：四（正丁基）磷四苯基硼酸鹽 PX-4PB（日本化學工業股份公司製，製品名）

無機填料 1：球狀二氧化矽 SE 2050 SEE（Admatechs 股份公司製，製品名，平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 且於表面具有縮水甘油基的二氧化矽）

無機填料 2：球狀二氧化矽 SE 2050（Admatechs 股份公司製，製品名，平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 且表面未處理的二氧化矽）

無機填料 3：球狀二氧化矽 SE 1050 SEE（Admatechs 股份公司製，製品名，平均粒徑 $0.2\mu\text{m}$ 且於表面具有縮水甘油基的二氧化矽）

無機填料 4：球狀奈米二氧化矽 ADMANANO（Admatechs 股份公司製，製品名，平均粒徑 50nm 且於表面具有苯基的二氧化矽）

偶合劑：3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 SH 6040（Dow Corning Toray Silicone 股份公司製，製品名）

（黏度測定）

黏度係基於平行板塑性計（parallel-plate plastometer）法，依據式（1）及式（2）而以如下之順序測定。

準備如下所述者：於 15mm 見方（厚度 0.7mm ）之玻璃板上貼黏沖壓成直徑 6mm 的圓形之薄膜狀熱硬化性樹脂組成物，剝離分離膜之後，配置成附有氧化膜之矽晶片（尺寸 12mm 見方，厚度 0.55mm ）的氧化膜面相接於薄膜狀熱

硬化性樹脂組成物。將其配置於覆晶接合機 FCB 3 (Panasonic Factory Solutions製, 製品名), 以熱壓頭溫度 290℃、載台溫度 50℃、荷重 14N、加壓時間 5s (到達 250℃) 之條件熱壓接。假設樹脂體積為一定, 則式 (2) 之關係成立, 故以顯微鏡測定加壓後之半徑並依據式 (1) 算出 250℃ 之黏度。

【數1】

$$\eta = \frac{8\pi FtZ^4Z_0^4}{3V^2(Z_0^4 - Z^4)} \quad \dots\text{式 (1)}$$

η : 黏度 (Pa · s)

F : 荷重 (N)

t : 加壓時間 (s)

Z : 加壓後之樹脂厚度 (m)

Z₀ : 加壓前之樹脂厚度 (m)

V : 樹脂之體積 (m³)

$$Z/Z_0 = (r_0/r)^2 \quad \dots\text{式 (2)}$$

Z₀ : 加壓前之樹脂厚度

Z : 加壓後之樹脂厚度

r₀ : 加壓前之樹脂的半徑 (由於沖壓成直徑 6mm, 故為 3mm)

r : 加壓後之樹脂的半徑

(膠化時間測定方法)

於 250℃ 之熱板上配置已剝離分離膜之薄膜狀熱硬化性樹脂組成物，將直至成爲以抹刀無法攪拌的時間設爲膠化時間。

(平均線膨脹係數測定)

準備將薄膜狀熱硬化性樹脂組成物在 175℃ 加熱處理 2 小時而得到的硬化物裁切成寬度 3mm、長度 40mm 之尺寸者，使用 Seiko Instruments 公司製 TMA/SS6000 (製品名)，以夾頭 (chuck) 間距 20mm、測定溫度範圍 0~300℃、昇溫速度 5℃/分、相對於薄膜截面積成爲 0.5MPa 之拉伸荷重之條件進行測定，而測定玻璃轉移溫度以下之平均線膨脹係數。

(黏接力測定方法)

將沖壓成 5mm 見方之薄膜狀熱硬化性樹脂組成物貼黏於 5mm 見方之附氧化膜的矽晶片 (厚度 550 μ m) 的氧化膜形成面，剝離分離膜後，配置成 12mm 見方之矽晶片 (#2000 精加工，厚 550 μ m) 相接於薄膜狀熱硬化性樹脂組成物，以壓力 0.5MPa、溫度 190℃、時間 10 秒壓接後，再以壓力 0.5MPa、溫度 180℃、時間 10 秒壓接。再者，在 175℃ 之烘箱中加熱處理 2 小時後，放置於 85℃ / 相對濕度 60% 之恆溫恆濕槽 24 小時。再將其放置於 260℃ 之熱板上 20 秒後，以 Dagey 公司製 Bond tester series 4000 (製品名) 以剪切速度 50 μ m/秒測定剪切強度。算出將所得到之剪切強度除

以黏接面積 25mm^2 之值而作為黏接力。

(光穿透率測定方法)

準備形成於分離膜上之厚度 $30\mu\text{m}$ 的薄膜狀熱硬化性樹脂組成物與分離膜個體，分別裁切成 $30\text{mm}\times 30\text{mm}$ 之尺寸後，於 Hitachi High Technologies 股份公司製之分光光度計 U-3310 的樣品放置部設置形成於分離膜上之薄膜狀熱硬化性樹脂組成物，於參考樣品放置部設置分離膜個體，在 $400\sim 800\text{nm}$ 的波長區域中，以掃描速度 $300\text{nm}/\text{分}$ 來測定光穿透率，而讀取 555nm 之光穿透率。

(半導體晶片與基板之連接方法1)

作為形成有於銅柱前端具有無鉛焊料層 (Sn-3.5Ag：熔點 221°C) 之構造的凸塊之半導體晶片，準備 Hitachi ultra LSI Systems 製之 JTEG PHASE 11_80 (尺寸 $7.3\text{mm}\times 7.3\text{mm}$ ，凸塊節距 $80\mu\text{m}$ ，凸塊數 328，厚度 0.15mm ，商品名)，作為基板，準備於表面具有藉保焊劑處理而形成有防銹皮膜之銅配線圖案之玻璃環氧基板。其後，將薄膜狀熱硬化性樹脂組成物裁切成 $8\text{mm}\times 8\text{mm}$ ，以 $80^\circ\text{C}/0.5\text{MPa}/5$ 秒的條件貼黏於基板上搭載半導體晶片的區域後，剝離分離膜。在覆晶接合機 FCB3 (Panasonic Factory Solutions 製，製品名) 的設定成 40°C 之載台上，吸附固定貼黏有薄膜狀熱硬化性樹脂組成物的基板，與半導體晶片對位後，作為暫時固定步驟，以荷重 25N 、熱壓頭溫度 100°C 進行壓

接 5 秒鐘（到達 90℃），而將半導體晶片暫時固定於基板上。然後，作為第一步驟，將覆晶接合機的熱壓頭溫度設定於 220℃，以荷重 25~40N 進行壓接 10 秒鐘（到達 190℃）。再者，作為第二步驟，將覆晶接合機的熱壓頭溫度設定於 290℃，以荷重 25~40N 進行壓接 10 秒鐘（到達 250℃）。

又，顯示將實施例 5 之薄膜狀熱硬化性樹脂組成物黏於半導體晶片後以覆晶接合機的辨識照相機觀察形成於半導體晶片表面之校準標記的結果之照片係顯示於圖 2 中。又，圖中符號 A 係顯示校準標記。

（半導體晶片與基板之連接方法 2）

作為形成有於銅柱前端具有無鉛焊料層（Sn-3.5Ag：熔點 221℃）之構造的凸塊之半導體晶片，準備 Hitachi ultra LSI Systems 製之 JTEG PHASE 11_80（尺寸 7.3mm×7.3mm，凸塊節距 80μm，凸塊數 328，厚度 0.15mm，商品名），作為基板，準備於表面具有藉保焊劑處理而形成有防銹皮膜之銅配線圖案之玻璃環氧基板。將薄膜狀熱硬化性樹脂組成物以相接於凸塊形成面之方式而以加熱至 80℃ 之熱輥積層機貼合後，以貼合於切割膠帶之方式來配置與半導體晶圓之凸塊形成面相反的面，而於晶圓環（wafer ring）固定半導體晶圓。剝離薄膜狀熱硬化性樹脂組成物之分離膜後，使用刀片切割裝置來個片化成 7.3mm×7.3mm 之半導體晶片，而製作於凸塊形成面貼合有薄膜狀熱硬化性樹脂組成物之半導體晶片。在覆晶接合機 FCB3（

Panasonic Factory Solutions製，製品名）的設定成40℃之載台上配置前述玻璃環氧基板，與貼合有薄膜狀熱硬化性樹脂組成物之半導體晶片對位後，作為暫時固定步驟，以荷重25N、熱壓頭溫度100℃進行壓接1秒鐘（到達90℃），而將半導體晶片暫時固定於基板上。然後，作為第一步驟，將覆晶接合機的熱壓頭溫度設定於220℃，以荷重25~40N進行壓接10秒鐘（到達190℃）。再者，作為第二步驟，將覆晶接合機的熱壓頭溫度設定於290℃，以荷重25~40N進行壓接10秒鐘（到達250℃）。

（導通檢查）

對於連接半導體晶片與基板之半導體裝置，將可確認出328凸塊的菊鍊（daisy chain）連接者作為合格（○），將無法確認出菊鍊連接者作為不合格（×）來進行評估。

（空穴評估）

以超音波探傷裝置（日立建機製之Fine SAT）觀察連接了半導體晶片與基板之半導體裝置，將相對於晶片面積，空穴占有的面積成為1%以下者作為合格（○），大於1%者作為不合格（×）來進行評估。

（連接狀態評估）

藉由截面研磨連接了半導體晶片與基板之半導體裝置

的連接部而使之露出，而以光學顯微鏡觀察。將於連接部未看到捕捉且焊料充分潤濕配線者作為合格（○），其以外者作為不合格（×）來進行評估。

又，觀察使用實施例5之薄膜狀熱硬化性樹脂組成物所製作的半導體裝置之連接狀態的截面圖顯示於圖3中，觀察使用比較例2之薄膜狀熱硬化性樹脂組成物所製作的半導體裝置之連接狀態的截面圖顯示於圖4中。又，圖中符號B係表示半導體晶片，符號C係表示銅柱，符號D係表示基板，符號E係表示熱硬化性樹脂，符號F係表示無鉛焊料，符號G係表示基板電極。

對實施例1~6及比較例1~3評估的結果顯示於表2中。

【表2】

評價項目	實施例						比較例							
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	1	2	1	2	
在250°C之黏度 (Pa·s)	4	12	23	35	49	57	3	130	15					
在250°C 之膠化時間(s)	6	5	7	7	8	8	5	5	6					
黏接力 (MPa)	4.2	4.2	3.8	5.7	8.5	>10	0.9	8.8	1.3					
平均線膨脹係數 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	46	48	45	45	45	45	39	44	40					
光穿透率(%)	3	6	13	18	25	25	2	65	4					
連接方法	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
空穴狀況	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
導通檢查	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
連接狀態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*)有關比較例1及比較例3，使用連接方法2時無法製作樣品。

實施例1~6，其含有平均粒徑相異之2種類的二氧化矽填料，其中一者為平均粒徑0.5 μm 的二氧化矽填料，另一

者為平均粒徑 50nm 的二氧化矽填料，相較於只含有平均粒徑 0.5 μ m 的二氧化矽填料的比較例 1 和含有平均粒徑為 0.5 μ m 與 0.2 μ m 的二氧化矽填料的比較例 3，更提高了在高溫的黏接力。又，實施例 1~6 的平均線膨脹係數與實施例 1~3 相比並無太大變化，而顯示了低的平均線膨脹係數。又，實施例 3~6 顯示了 10% 以上之光穿透率，而可製作利用晶圓製程之樣品，相較於此，比較例 1 及 3 的光穿透率低，無法辨認切割圖案和校準標記，而無法製作樣品。又，只含有平均粒徑 50nm 的二氧化矽填料之比較例 2，雖然顯示了高的光穿透性，黏接力亦提昇，但在 250 $^{\circ}$ C 的黏度高而會產生連接不良。

如以上說明，若依據實施例之熱硬化性樹脂組成物，可實現在高溫之高黏接力化，且可對應於晶圓製程。

【圖式簡單說明】

圖 1 係顯示使用本發明之熱硬化性樹脂組成物所製造的半導體裝置之一例的截面圖。

圖 2 係顯示將實施例 5 之熱硬化性樹脂組成物貼黏於半導體晶片後，利用覆晶接合機的辨識相機來觀察形成於半導體晶片表面之校準標記的結果之照片。

圖 3 係觀察使用實施例 5 之熱硬化性樹脂組成物所製作的半導體裝置之連接狀態的截面圖。

圖 4 係觀察使用比較例 2 之熱硬化性樹脂組成物所製作的半導體裝置之連接狀態的截面圖。

【 主要元件符號說明 】

1：焊料球

2：電極墊

3：凸塊

4：配線

5：半導體晶片

6：密封樹脂

7：電路基板

10：半導體裝置

七、申請專利範圍：

1. 一種半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物，其係以熱硬化性樹脂、硬化劑、助焊劑、至少 2 種類以上之無機填料作為必須成分，該至少 2 種類以上之無機填料的平均粒徑相異，前述無機填料包含平均粒徑為 100 nm 以下之無機填料，及平均粒徑大於 150 nm 且 500 nm 以下之無機填料。

2. 如請求項 1 之半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物，其係形成為薄膜狀。

3. 如請求項 1 或 2 之半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物，其在 250°C 之黏度為 100 Pa·s 以下。

4. 如請求項 1 或 2 之半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物，其對 555 nm 之光的穿透率為 10% 以上。

5. 一種半導體裝置，其係具備電路基板、半導體晶片、與配置於電路基板與半導體晶片之間之密封樹脂，前述密封樹脂包含如請求項 1~4 中任一項之半導體密封填充用熱硬化性樹脂組成物的硬化物。