



(10) 申请公布号 CN 119998396 A

(43) 申请公布日 2025.05.13

(21) 申请号 202380054212.5

(22) 申请日 2023.06.15

(30) 优先权数据

2022-162717 2022.10.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/022303 2023.06.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/075343 JA 2024.04.11

(71) 申请人 纳美仕有限公司

地址 日本新潟县

(72) 发明人 梶原雅

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理
有限责任公司 11290

专利代理师 张绮梦 杨国强

(51) Int.Cl.

G08L 63/00 (2006.01)

G08G 59/22 (2006.01)

G08K 5/34 (2006.01)

G08K 9/06 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

环氧树脂组合物、半导体装置、以及半导体
装置的制造方法

(57) 摘要

本发明提供能够通过喷射点胶机进行涂布且注入性良好的环氧树脂组合物、半导体装置、以及半导体装置的制造方法。环氧树脂组合物含有聚四亚甲基二醇型环氧树脂、含氮原子的杂环化合物、以及填料,填料通过3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷中的至少任一种进行表面处理,相对于环氧树脂组合物的总量,填料的含量为55质量%以上且小于77质量%。

1. 一种环氧树脂组合物,所述环氧树脂组合物含有聚四亚甲基二醇型环氧树脂、含氮原子的杂环化合物、以及填料,其中,

所述填料通过3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷中的至少任一种进行表面处理,

相对于环氧树脂组合物的总量,所述填料的含量为55质量%以上且小于77质量%。

2. 如权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,所述填料的平均粒径为 $2.0\mu\text{m}$ 以下。

3. 如权利要求1或2所述的环氧树脂组合物,其中,所述填料的顶切直径为 $15\mu\text{m}$ 以下。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的环氧树脂组合物,其中,相对于环氧树脂组合物的总量,总氮量为1,300ppm以下。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的环氧树脂组合物,其中,所述环氧树脂组合物作为底部填充材料注入至 $250\mu\text{m}$ 以下的间隙。

6. 一种半导体装置,其中,

所述半导体装置是通过权利要求1~5中任一项所述的环氧树脂组合物进行密封的半导体装置。

7. 一种半导体装置的制造方法,其中,所述制造方法具有:

将权利要求1~5中任一项所述的环氧树脂组合物填充至支撑体与配置于所述支撑体上的半导体元件之间的间隙的工序、以及

使所述环氧树脂组合物固化的工序。

环氧树脂组合物、半导体装置、以及半导体装置的制造方法

技术领域

[0001] 本公开的一个方式涉及环氧树脂组合物、半导体装置、以及半导体装置的制造方法。

背景技术

[0002] 对于具有半导体装置的电子设备,要求小型化、轻量化以及高性能化。为了满足这样的要求,半导体装置中安装方法的主流从引线键合转向倒装芯片安装。

倒装芯片安装通常以如下方式进行。首先,使半导体元件的电极(凸点)面与基板的电极(焊盘)面相对(对峙),将它们电连接。接着,从外部对电极彼此的连接部分进行保护以及补强。另外,为了缓和半导体元件和基板的线膨胀系数的不同所导致的应力,通常通过具有该效果的被称为底部填充材料(アンダーフィル材)(也称为密封材料)的液状热固性粘接剂将半导体元件与基板之间密封。

[0003] 作为底部填充材料的供给方法,通常为毛细管流法。毛细管流法中,使凸点和焊盘连接后,沿半导体元件的外周涂布底部填充材料,利用毛细管现象将底部填充材料注入至两者的间隙。注入底部填充材料后,通过加热固化该底部填充材料从而补强两者的连接部分。

[0004] 底部填充材料通常是含有环氧树脂和填料的组合物。作为底部填充材料的一个示例,提出了含有氨基苯酚型环氧树脂、胺系固化剂、二氧化硅填料、以及硅烷偶联剂的组合物(例如,参照专利文献1)。另外,提出了含有环氧树脂、固化剂、填料、以及改性聚硅氧烷的底部填充材料(例如,参照专利文献2)。

这样通过改变环氧树脂的种类、固化剂的种类等提出了各种底部填充材料。

现有技术文献

专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2016-113525号公报

专利文献2:日本特开2001-55488号公报

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0006] 近年来,随着半导体装置的高输出化,半导体装置内的布线等更加高密度化。因此,将底部填充材料适用于微小区域的情况增多。作为将底部填充材料涂布于微小区域的方法,经常使用喷射点胶机。通过喷射点胶机进行的涂布从在离开基板的位置的喷嘴喷射底部填充材料的液滴。因此,要求底部填充材料的粘度低到一定程度。

[0007] 另外,倒装芯片安装中,底部填充材料的注入所需要的时间成为瓶颈。因此,为了提高生产效率,优选提高底部填充材料的注入速度。作为提高注入速度、即提高注入性的手法,有增大填料粒径、使底部填充材料的粘度降低的方法。但是,如果填料粒径变大,则存在填料的粗大粒子的堵塞导致注入速度变得不均匀、产生未填充的部位的情况。

[0008] 本公开的一个目的在于提供能够通过喷射点胶机进行涂布且注入性良好的环氧树脂组合物、半导体装置、以及半导体装置的制造方法。

解决技术问题的技术手段

[0009] 本发明人对以下内容进行了研究:关于填料的粒径小且大量含有填料的树脂组合物,使用怎样的树脂注入性才为良好。

结果发现,通过使用作为环氧树脂应力缓和效果高的聚四亚甲基二醇型环氧树脂、填料、以及合适的固化剂成分,能够实现注入性良好的底部填充材料。

[0010] 具体地,为了实现上述目的,本公开的一个实施方式的环氧树脂组合物含有聚四亚甲基二醇型环氧树脂、含氮原子的杂环化合物、以及填料,其中,所述填料通过3-甲基丙烯酸酰氧基丙基三甲氧基硅烷和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷中的至少任一种进行表面处理,相对于环氧树脂组合物的总量,所述填料的含量为55质量%以上且小于77质量%。

有益效果

[0011] 根据本公开的一个实施方式,可以提供能够通过喷射点胶机进行涂布且注入性良好的环氧树脂组合物、半导体装置、以及半导体装置的制造方法。

具体实施方式

[0012] (环氧树脂组合物)

实施方式的环氧树脂组合物含有聚四亚甲基二醇型环氧树脂、含氮原子的杂环化合物、以及填料。实施方式的环氧树脂组合物优选进一步含有聚四亚甲基二醇型环氧树脂以外的环氧树脂,根据需要含有其他成分。

[0013] <聚四亚甲基二醇型环氧树脂>

聚四亚甲基二醇型环氧树脂能够使环氧树脂组合物的粘度降低,因此为了使注入性提高而含有。

另外,关于聚四亚甲基二醇型环氧树脂,分子内不具有刚直的环,仅由柔软的结构即直链结构构成。因此,聚四亚甲基二醇型环氧树脂是具有高应力缓和效果的树脂,具有柔软性、能够赋予固化物可挠性,能够降低固化物的弹性模量。

另外,聚四亚甲基二醇型环氧树脂是应力缓和效果高的树脂,因此能够抑制安装后温度循环导致环氧树脂组合物的固化物或半导体元件中裂纹的产生等不良。即,聚四亚甲基二醇型环氧树脂能够使可靠性(安装后的可靠性)提高。

[0014] 关于聚四亚甲基二醇型环氧树脂的分子量,从粘度和可挠性赋予的平衡的观点出发,优选重均分子量为500~3,000,更优选为1,500~2,500。本说明书中,重均分子量是指通过凝胶渗透色谱法(GPC)所得的、使用基于标准聚苯乙烯的校准曲线的值。如果重均分子量小于500,则可挠性赋予的效果小,因此可靠性可能变差。另一方面,如果重均分子量为3,000以上,则环氧树脂组合物成为高粘度,操作性可能变差。

[0015] 聚四亚甲基二醇型环氧树脂的1个分子中所含的环氧基的数量没有特别限制,可以根据目的适当选择,从可靠性的观点出发优选为2个以上(多官能环氧树脂)。环氧基的数量的上限没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为5个以下。

[0016] 从注入性、储存稳定性、以及可靠性的观点出发,聚四亚甲基二醇型环氧树脂所含的氯量优选为1,000ppm以下。

[0017] 聚四亚甲基二醇型环氧树脂优选与后述聚四亚甲基二醇型环氧树脂以外的环氧树脂并用。

[0018] 相对于环氧树脂,聚四亚甲基二醇型环氧树脂的含量优选为10质量%~30质量%。如果聚四亚甲基二醇型环氧树脂的配比量小于10质量%,则应力缓和、以及降低粘度的效果可能变得不充分。另一方面,在聚四亚甲基二醇型环氧树脂的含量大于30质量%的情况下,固化物变脆,因此安装后的可靠性可能降低。

[0019] <其他环氧树脂>

其他环氧树脂是上述聚四亚甲基二醇型环氧树脂以外的环氧树脂。其他环氧树脂只要是通常用作半导体密封用的各种环氧树脂则可以不受特别限制地使用。

其他环氧树脂的1个分子中所含的环氧基的数量没有特别限制,可以根据目的适当选择,从可靠性的观点出发优选为2个以上(多官能环氧树脂)。环氧基的数量的上限没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为5个以下。

其他环氧树脂的环氧当量优选为50g/eq.~10000g/eq.,进一步优选为50g/eq.~1000g/eq.,更进一步优选为100g/eq.~500g/eq.。

这里,如JIS K 7236:2001所定义的,环氧当量是含有1当量环氧基的树脂的质量。另外,“eq.”是对“equivalent(当量)”进行的缩写。

[0020] 作为聚四亚甲基二醇型环氧树脂以外的环氧树脂,例如可以举出缩水甘油胺型环氧树脂、脂肪族环氧树脂、脂环式环氧树脂、双酚型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、茆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、氨基苯酚型环氧树脂、以及萘型环氧树脂等。

作为缩水甘油胺型环氧树脂,例如可以举出二缩水甘油基苯胺、二缩水甘油基甲胺、以及四缩水甘油基-间苯二甲胺、四缩水甘油基双(氨基甲基)环己烷等。

作为脂环式环氧树脂,例如可以举出乙烯基(3,4-环己烯)二氧化物和2-(3,4-环氧环己基)-5,1-螺-(3,4-环氧环己基)-间二噁烷等。

作为双酚型环氧树脂,例如可以举出双酚A型环氧树脂和双酚F型环氧树脂等。作为双酚A型环氧树脂,例如可以举出对缩水甘油基氧基苯基二甲基三双酚A缩水甘油醚等。

作为联苯型环氧树脂,例如可以举出联苯芳烷基环氧树脂、以及3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二缩水甘油基氧基联苯等。

作为氨基苯酚型环氧树脂,例如可以举出三缩水甘油基-对氨基苯酚等。

作为单官能环氧树脂,例如可以举出对叔丁基苯基缩水甘油醚等。

作为多官能环氧树脂,例如可以举出1,4-苯基二甲醇二缩水甘油醚等二环氧树脂;三羟甲基丙烷三缩水甘油醚和甘油三缩水甘油醚等三环氧树脂等。

聚四亚甲基二醇型环氧树脂以外的环氧树脂在上述之外还可以是:1,3-二缩水甘油基-5-甲基-5-乙基乙内酰脲等乙内酰脲型环氧树脂;1,3-双(3-环氧丙氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷等具有硅酮骨架的环氧树脂;具有来自植物的骨架的环氧树脂。

这些之中,从耐裂纹性的观点出发,优选氨基苯酚型环氧树脂、双酚型环氧树脂、以及脂肪族环氧树脂。另外,更优选并用使用脂肪族环氧树脂、以及芳香族环氧树脂。

它们可以单独使用1种,也可以2种以上并用。

[0021] 环氧树脂(聚四亚甲基二醇型环氧树脂和其他环氧树脂的合计量)的含量没有特

别限制,可以根据目的适当选择,相对于环氧树脂组合物的总量,优选为45质量%~23质量%。如果环氧树脂的含量的值包含于该范围,则注入性变得良好。

[0022] <含氮原子的杂环化合物>

含氮原子的杂环化合物是为了使环氧树脂组合物固化而含有的。在环氧树脂组合物固化时,含氮原子的杂环化合物与环氧树脂等进行均聚。与此相对的,胺系固化剂与环氧树脂等进行加成聚合。上述的不同的反应使得含氮原子的杂环化合物与胺系固化剂相比以低的交联密度和线膨胀系数的值进行固化。

因此,通过将含氮原子的杂环化合物用作固化剂能够使环氧树脂组合物的固化物的线膨胀系数降低(特别是能够使在玻璃化转变点以上的温度的环氧树脂组合物的固化物的线膨胀系数降低)。由此,在高温时,环氧树脂组合物的固化物的线膨胀系数与芯片的线膨胀系数的差变小,产生的应力进一步变小。因此,能够提高可靠性。

[0023] 含氮原子的杂环化合物只要能够使环氧树脂组合物中的树脂固化则没有特别限制,可以根据目的适当选择。作为该杂环化合物,例如可以举出咪唑衍生物、以及微胶囊化的含氮原子的杂环化合物等。

作为咪唑衍生物,例如可以举出2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-咪唑、2-苯基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、苯并咪唑、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]_s-三嗪、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、以及2,3-二氢-1H-吡咯并[1,2-a]苯并咪唑。它们可以单独使用1种,也可以2种以上并用。

作为咪唑衍生物,可以使用市售品,也可以使用适当合成的物质。作为市售品,例如可以举出2P4MZ(2-苯基-4-甲基咪唑)、2MZA(2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]_s-三嗪、以及2-苯基-4-甲基咪唑)(均为四国化成工业株式会社(四国化成工业株式会社)制造)等。

[0024] 含氮的杂环化合物可以是微胶囊化的物质。作为微胶囊化的含氮的杂环化合物,可以使用市售品,也可以使用适当合成的物质。作为市售品,例如可以举出ノバキュアHX3941HP、ノバキュアHXA3042HP、ノバキュアHXA3922HP、ノバキュアHXA3792、ノバキュアHX3748、ノバキュアHX3721、ノバキュアHX3722、ノバキュアHX3088、ノバキュアHX3741、ノバキュアHX3742、ノバキュアHX3613(均为旭化成株式会社制造)、アミキュアPN-23J、アミキュアPN-40J(均为味之素精密技术株式会社(味の素ファインテック株式会社)制造)、以及フジキュアFXR-1121(富士化成工业株式会社(富士化成工业株式会社)制造)。它们可以单独使用1种,也可以2种以上并用。

[0025] 这些之中,从反应性和储存稳定性的观点出发,含氮的杂环化合物优选为2-苯基-4-甲基咪唑。

[0026] 含氮的杂环化合物的含量没有特别限制,可以根据目的适当选择。相对于后述的除填料外的环氧树脂组合物,含氮的杂环化合物的含量优选为2.0质量%~8.0质量%,更优选为2.5质量%~6.0质量%。如果含氮的杂环化合物的含量为2.0质量%以上,则能够加快环氧树脂组合物的固化时间,因此电子部件装置的生产率提高。如果含氮的杂环化合物的含量为8.0质量%以下,则环氧树脂组合物的储存稳定性提高。

关于微胶囊化的含氮的杂环化合物的含量,相对于除填料外的环氧树脂组合物,有效成分(含氮的杂环化合物)的含量优选为3质量%~25质量%,更优选为5质量%~20质量%。

[0027] <填料>

填料是为了降低环氧树脂组合物的固化物的线膨胀系数、以及为了抑制由环氧树脂组合物的固化反应导致的体积收缩而含有的。

[0028] 填料只要是通常的环氧树脂组合物所含有的物质则没有特别限制,可以根据目的适当选择。作为填料,例如,可以举出无机粒子。作为无机粒子,例如可以举出二氧化硅和氧化铝(アルミナ)等。

另外,填料可以是进一步具有着色性等其他功能的物质。作为这样的填料,例如可以举出白色颜料等无机颜料。作为无机颜料,例如可以举出氧化镁(マグネシア)、二氧化钛(チタニア)、二氧化锆(ジルコニア)、氮化硼、氮化铝、氧化钛(酸化チタン)、氧化镁(酸化マグネシウム)、氧化锌、氧化铝(酸化アルミニウム)、金刚石、钛酸钾、硫酸镁、海泡石、硬硅钙石(ゾノライト)、硼酸铝、碳酸钙、氧化钛(酸化チタン)、硫酸钡、氧化锌、氢氧化镁、钛酸钡、以及氧化锆(酸化ジルコニア)等。

它们可以单独使用1种,也可以2种以上并用。这些之中,从能够提高填充量的观点出发优选二氧化硅填料。

[0029] 填料通过3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷中的至少任一种进行表面处理。通过这些实施表面处理,从而能够抑制填料的凝聚、使分散性提高。另外,与填料中的树脂成分的润湿性有所提高,因此填料与树脂界面的结合变强,能够使填料与树脂成分的接合性提高。由此,能够抑制环氧树脂组合物的粘度上升以及注入速度的降低,并且能够使环氧树脂组合物的固化物的韧性提高。

[0030] 填料的形状没有特别限制,可以根据目的适当选择。作为填料的形状,例如可以举出球状、不定形状、以及鳞片状等。其中,对于能够在保持环氧树脂组合物的流动性的同时提高填充量这一点,优选为球状。

[0031] 填料的体积平均粒径(以下称为平均粒径)优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 1.5\mu\text{m}$ 。如果填料的平均粒径大于 $2.0\mu\text{m}$,则可能产生注入不良以及点胶时的喷嘴堵塞、点胶性变差。另外,如果填料的平均粒径小于 $0.1\mu\text{m}$,则环氧树脂组合物的粘度可能变得过高。

[0032] 填料的平均粒径意为使用激光衍射法粒度分布测定装置(LS13320,贝克曼库尔特(ベックマン・コールター)公司制造)测定的体积平均粒径D50(从粒度分布的小直径侧开始累计为50%的粒径)值。

平均粒径的测定按照如下方式进行。将5mg的填料分散于50mg分散剂,使用超声波分散机分散10分钟,由此准备测定用样品。在流速为50mL/秒、测定时间为90秒、溶剂为纯水、以及溶剂折射率为1.333的条件下,实施对该测定用样品的平均粒径的测定。

[0033] 作为填料,优选使用经过顶切(トップカット)的填料。顶切是以除去粗粒为目的进行的粉体的分级。另外,顶切直径(トップカット径)表示通过筛法对填料进行的分级中所用的筛的孔径。即,顶切直径是指下述这样的筛的孔径的值:大于该筛的孔径的粒子的比例为通过激光衍射法测定的体积粒度分布测定值的2体积%以下的、筛的孔径的值。通过筛法进行的

分级可以是湿式的,也可以是干式的。

在填料中存在粗粒的情况下,环氧树脂组合物的点胶时存在下述情况:粗粒堵塞在喷嘴、产生排出中断,以及排出量变得不稳定。另外,在将环氧树脂组合物注入至半导体元件和基板之间的间隙时也存在下述情况:粗粒堵塞、注入速度出现不均匀(ムラ),产生未填充的部位,以及注入在中途停止。如果存在未填充环氧树脂组合物的部位,则半导体装置整体的温度变化(温度的上下)导致固化性树脂组合物可能产生裂纹,可靠性可能降低。

[0034] 填料的顶切直径优选为 $15\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。如果填料的顶切直径的值包含于该范围,则能够抑制粗粒导致的注入不良,因此能够提高环氧树脂组合物的注入速度。另外,环氧树脂组合物变得能够适用于喷嘴径小的点胶机。因此,能够将环氧树脂组合物涂布在狭窄的部位。

[0035] 相对于环氧树脂组合物总量,填料的含量为55质量%以上且小于77质量%,优选为60质量%以上且76质量%以下,更优选为70质量%以上且76质量%以下,进一步优选为73质量%以上且76质量%以下。如果填料的含量的值包含于该范围,则环氧树脂组合物的粘度成为适合的粘度,因此操作性提高。

[0036] <其他成分>

作为其他成分,只要是通常的用于密封材料的成分则没有特别限制,可以根据目的适当选择。作为其他成分,例如可以举出液状酸酐、液状酚和芳香族胺等具有氮原子的杂环化合物以外的固化剂;染料、颜料和炭黑等着色剂;硅油;表面活性剂;抗氧化剂;三氧化铋、四氧化铋和五氧化铋等氧化铋,以及溴化环氧树脂等现有公知的阻燃剂;离子捕获剂;流平剂;消泡剂;反应性稀释剂等。只要不损害本公开的技术效果,它们可以单独使用1种,也可以2种以上并用。另外,含有其他固化剂能够调整环氧组合物的玻璃化转变点和固化速度,能够实现粘接强度的提高,因此优选。

[0037] 其他成分的含量没有特别限制,可以根据目的适当选择。

[0038] <环氧树脂组合物的物性>

<<粘度>>

从注入性的观点出发,环氧树脂组合物在 25°C 的粘度优选为以下的值。

在 25°C 的条件下使用布氏粘度计(ブルックフィールド粘度計)将刚制备后的环氧树脂组合物以50rpm旋转1分钟时的环氧树脂组合物的粘度优选为 $5\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 45\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

在 25°C 的条件下,使用布氏粘度计将刚制备后的环氧树脂组合物以5rpm旋转1分钟时的环氧树脂组合物的粘度优选为 $2\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 45\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

环氧树脂组合物的触变指数(TI值:(5rpm下的粘度)/(50rpm下的粘度))优选为0.3~1.2。

如果粘度的值包含于上述范围,则点胶性和注入性变得良好。另外,该粘度的值与以往的环氧树脂组合物的粘度的值是同等的。

[0039] <<氯量>>

环氧树脂组合物中的氯量(总氯量)优选为1,300ppm以下,更优选为1,000ppm以下。如果总氯量大于1,300ppm,则可能在注入性和可靠性变差的同时储存稳定性也变差。

[0040] <环氧树脂组合物的用途>

实施方式的环氧树脂组合物能够实现注入性和可靠性的兼顾,因此能够合适地用

作底部填充材料。该环氧树脂组合物特别能够合适地用于具有细间距的半导体装置的安装。

例如,由于注入性良好,即使是基板与半导体元件之间的距离为250 μm 以下的微细的间隙,也能够注入环氧树脂组合物作为底部填充材料进行密封。即,环氧树脂组合物能够作为底部填充材料被注入至250 μm 以下的间隙。

[0041] (环氧树脂组合物的制造方法)

实施方式的环氧树脂组合物的制造方法可以根据目的适当选择。作为该制造方法,例如可以举出将上述成分混合搅拌的方法。

[0042] 另外,在上述环氧树脂为固态的情况下,优选通过加热等使环氧树脂液化和流动化后实施混合搅拌。

[0043] 另外,可以同时混合各成分,也可以先混合一部分成分后再混合剩余的成分。对于环氧树脂,在难以使填料均匀地分散的情况下,可以先将环氧树脂与填料混合,然后再混合剩余的成分。

[0044] 用于混合搅拌的装置没有特别限制,可以根据目的适当选择。作为该装置,例如可以举出辊磨机等。

[0045] (半导体装置)

实施方式的半导体装置具备支撑体、上述环氧树脂组合物的固化物、以及半导体元件。

作为半导体装置,可以举出通过上述环氧树脂组合物进行密封的半导体装置,例如,通过上述环氧树脂组合物对半导体元件和支撑体进行密封的半导体装置。

[0046] <支撑体>

支撑体只要能够固定半导体元件则没有特别限制,可以根据目的适当选择。作为支撑体,例如可以举出基板等。

[0047] <<基板>>

基板没有特别限制,可以根据目的适当选择。作为基板,例如可以举出引线框架、已布线的带载体(テープキャリア)、布线板、玻璃、以及硅晶片等。

基板的大小、形状和材质只要是通常使用的基板的大小、形状和材质则没有特别限制,可以根据目的适当选择。

[0048] <半导体元件>

半导体元件没有特别限制,可以根据目的适当选择。作为半导体元件,例如可以举出半导体芯片、晶体管、二极管和晶闸管等有源元件;电容器、电阻器、电阻阵列、线圈和开关等无源元件等。

半导体元件的大小、形状和材质只要是通常使用的半导体元件的大小、形状和材质则没有特别限制,可以根据目的适当选择。

[0049] 环氧树脂组合物的固化物设置在支撑体与半导体元件之间。

环氧树脂组合物的固化物的厚度没有特别限制,可以根据目的适当选择。作为该厚度的范围,例如可以举出10 μm 以上且800 μm 以下。

环氧树脂组合物的固化物的形状没有特别限制,可以根据目的适当选择。

[0050] (半导体装置的制造方法)

实施方式的半导体装置的制造方法具有填充环氧树脂组合物的工序、以及使环氧树脂组合物固化的工序,根据需要进一步具有其他工序。

[0051] <填充环氧树脂组合物的工序>

填充环氧树脂组合物的工序是将环氧树脂组合物填充至支撑体与配置于支撑体上的半导体元件之间的间隙的工序。

此时,可以进行将半导体元件整体统一密封的模具底部填充(モールドアンダーフィル)。

作为支撑体,可以使用上述支撑体。

填充环氧树脂组合物的方法没有特别限制,可以根据目的适当选择。作为该方法,例如可以举出点胶方式(ディスペンス方式)、注模方式、以及印刷方式等。

另外,在以点胶方式填充环氧树脂组合物的情况下,可以使用通常的用于底部填充材料的注入的喷射点胶机。

填充环氧树脂组合物的量没有特别限制,可以根据目的适当选择。作为该量,例如可以举出将半导体元件与支撑体之间的间隙完全填充、半导体元件的侧面进一步被环氧树脂组合物覆盖的量(形成圆角的量)。

[0052] <使环氧树脂组合物固化的工序>

使环氧树脂组合物固化的工序是使支撑体上与半导体元件之间的环氧树脂组合物固化的工序。

使环氧树脂组合物固化的方法没有特别限制,可以根据目的适当选择。作为该方法,例如可以举出加热环氧树脂组合物的方法。

加热温度没有特别限制,可以根据目的适当选择,从可靠性的观点出发,优选为120°C~200°C,更优选为130°C~180°C,进一步优选为140°C~170°C。

加热时间没有特别限制,可以根据目的适当选择,从操作性的观点出发,优选为15分钟~3小时,更优选为30分钟~2小时。

实施例

[0053] (实施例1~实施例8、对比例1~对比例4)

以表1~表3记载的配比使用三辊磨磨机实施混合,进一步实施均匀化,由此得到环氧树脂组合物。

[0054] [表1]

组成			实施例			
			1	2	3	4
环氧树脂	聚四亚甲基二醇型环氧树脂	聚四亚甲基二醇型环氧树脂1	3.7	3.7	3.7	-
		聚四亚甲基二醇型环氧树脂2	-	-	-	3.7
	聚四亚甲基二醇型环氧树脂以外的环氧树脂	环氧树脂1	3.2	3.2	3.2	3.2
		环氧树脂2	13.2	13.2	13.2	13.2
		环氧树脂3	4.3	4.3	4.3	4.3
含氮原子的杂环化合物		2-苯基-4-甲基咪唑	1.0	1.0	1.0	1.0
填料	填料1 (平均粒径: 2.0 μ m, 顶切直径: 5 μ m)		74.0	-	-	74.0
	填料2 (平均粒径: 1.5 μ m, 顶切直径: 5 μ m)		-	74.0	-	-
	填料3 (平均粒径: 1.5 μ m, 顶切直径: 5 μ m)		-	-	74.0	-
	填料4 (平均粒径: 1.5 μ m, 顶切直径: 24 μ m)		-	-	-	-
	填料5 (平均粒径: 1.5 μ m, 顶切直径: 5 μ m)		-	-	-	-
	填料6 (平均粒径: 2.0 μ m, 顶切直径: 5 μ m)		-	-	-	-
	填料7 (平均粒径: 1.5 μ m, 顶切直径: 5 μ m)		-	-	-	-
	填料8 (平均粒径: 4.0 μ m, 顶切直径: 10 μ m)		-	-	-	-
其他成分	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷		0.3	0.3	0.3	0.3
	3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷		-	-	-	-
	炭黑		0.3	0.3	0.3	0.3
	改性硅酮		-	-	-	-
合计(质量%)			100.0	100.0	100.0	100.0
填料量(质量%)			74.0	74.0	74.0	74.0
氯量(ppm)			728	728	728	1375
评价结果	粘度(50rpm)(Pa·s)		11	24	22	11.6
	粘度(5rpm)(Pa·s)		7	12	10	7
	TI		0.6	0.5	0.5	0.6
	注入性(min)		8	10	7	11
	点胶性		A	A	A	A

[0055] [表2]

组成			实施例			
			5	6	7	8
环氧树脂	聚四亚甲基二醇型环氧树脂	聚四亚甲基二醇型环氧树脂1	6.5	3.4	3.7	3.7
		聚四亚甲基二醇型环氧树脂2	-	-	-	-
	聚四亚甲基二醇型环氧树脂以外的环氧树脂	环氧树脂1	5.6	2.9	3.2	3.2
		环氧树脂2	23.1	12.2	13.2	13.2
		环氧树脂3	7.5	4.0	4.3	4.3
含氮原子的杂环化合物	2-苯基-4-甲基咪唑	1.7	0.9	1.0	1.0	
填料	填料1 (平均粒径: 2.0 μm , 顶切直径: 5 μm)	55.0	76.0	74.0	-	
	填料2 (平均粒径: 1.5 μm , 顶切直径: 5 μm)	-	-	-	-	
	填料3 (平均粒径: 1.5 μm , 顶切直径: 5 μm)	-	-	-	-	
	填料4 (平均粒径: 1.5 μm , 顶切直径: 24 μm)	-	-	-	-	
	填料5 (平均粒径: 1.5 μm , 顶切直径: 5 μm)	-	-	-	-	
	填料6 (平均粒径: 2.0 μm , 顶切直径: 5 μm)	-	-	-	-	
	填料7 (平均粒径: 1.5 μm , 顶切直径: 5 μm)	-	-	-	-	
	填料8 (平均粒径: 4.0 μm , 顶切直径: 10 μm)	-	-	-	74.0	
其他成分	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	0.3	0.3	-	0.3	
	3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷	-	-	0.3	-	
	炭黑	0.3	0.3	0.3	0.3	
	改性硅酮	-	-	-	-	
合计(质量%)			100.0	100.0	100.0	100.0
填料量(质量%)			55.0	76.0	74.0	74.0
氯量(ppm)			1274	672	728	728
评价结果	粘度(50rpm)(Pa·s)		6	16.6	11	11
	粘度(5rpm)(Pa·s)		4	8	7	7
	TI		0.7	0.5	0.6	0.6
	注入性(min)		5	10	8	12
	点胶性		A	B	A	B

[0056] [表3]

组成			对比例			
			1	2	3	4
环氧树脂	聚四亚甲基二醇型环氧树脂	聚四亚甲基二醇型环氧树脂1	3.1	3.7	3.7	3.7
		聚四亚甲基二醇型环氧树脂2	-	-	-	-
	聚四亚甲基二醇型环氧树脂以外的环氧树脂	环氧树脂1	2.6	3.2	3.2	3.2
		环氧树脂2	11.2	13.2	13.2	13.2
		环氧树脂3	3.7	4.3	4.3	4.3
含氮原子的杂环化合物		2-苯基-4-甲基咪唑	0.8	1.0	1.0	1.0
填料	填料1 (平均粒径: 2.0 μm , 顶切直径: 5 μm)		78.0	-	-	-
	填料2 (平均粒径: 1.5 μm , 顶切直径: 5 μm)		-	-	-	-
	填料3 (平均粒径: 1.5 μm , 顶切直径: 5 μm)		-	-	-	-
	填料4 (平均粒径: 1.5 μm , 顶切直径: 24 μm)		-	-	-	-
	填料5 (平均粒径: 1.5 μm , 顶切直径: 5 μm)		-	74.0	-	-
	填料6 (平均粒径: 2.0 μm , 顶切直径: 5 μm)		-	-	74.0	-
	填料7 (平均粒径: 1.5 μm , 顶切直径: 5 μm)		-	-	-	74.0
	填料8 (平均粒径: 4.0 μm , 顶切直径: 10 μm)		-	-	-	-
其他成分	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷		0.3	0.3	0.3	0.3
	3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷		-	-	-	-
	炭黑		0.3	0.3	0.3	0.3
	改性硅酮		-	-	-	-
合计 (质量%)			100.0	100.0	100.0	100.0
填料量 (质量%)			78.0	74.0	74.0	74.0
氯量 (ppm)			617	728	728	728
评价结果	粘度(50rpm)(Pa·s)		32.6	23.4	25.4	50.4
	粘度(5rpm)(Pa·s)		12	12	16	64
	TI		0.4	0.5	0.6	1.3
	注入性(min)		15	25	20	>60
	点胶性		C	A	B	C

[0057] 实施例和对比例中使用的聚四亚甲基二醇型环氧树脂如下。

- 聚四亚甲基二醇型环氧树脂1 (YX-7400N, 三菱化学株式会社(三菱ケミカル株式会社)制造, 氯量: 500ppm)
- 聚四亚甲基二醇型环氧树脂2 (エポゴーサーPT, 四日市合成株式会社制造, 氯量: 18,000ppm)

[0058] 实施例和对比例中使用的环氧树脂 (聚四亚甲基二醇型环氧树脂以外的环氧树脂) 如下。

- 环氧树脂1 (RE410S, 日本化药株式会社(日本化薬株式会社)制造, 双酚A型环氧树脂, 氯量: 900ppm)
- 环氧树脂2 (jER 630, 三菱化学株式会社制造, 芳香族胺型三官能环氧树脂, 氯量: 5,000ppm)
- 环氧树脂3 (EP-3980S, 株式会社ADEKA制造, 芳香族胺型二官能环氧树脂, 氯量: 700ppm)

[0059] 实施例和对比例中使用的含氮原子的杂环化合物如下。

- 2-苯基-4-甲基-1H-咪唑 (キュアゾール2P4MZ, 四国化成工业株式会社制造)

[0060] 实施例和对比例中使用的填料如下。

- 填料1 (SE605H-SMG, 株式会社亚都玛科技(株式会社アドマテックス)制造, 3-甲

基丙烯酸酰氧基丙基三甲氧基硅烷表面处理的二氧化硅,平均粒径:2.0 μm ,顶切直径:5 μm)

- 填料2 (SE5050-SME,株式会社亚都玛科技制造,3-甲基丙烯酸酰氧基丙基三甲氧基硅烷表面处理的二氧化硅,平均粒径:1.5 μm ,顶切直径:5 μm)

- 填料3 (20SX-E7,株式会社亚都玛科技制造,N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷表面处理的二氧化硅,平均粒径:1.5 μm ,顶切直径:5 μm)

- 填料4 (SE5200-SME,株式会社亚都玛科技制造,3-甲基丙烯酸酰氧基丙基三甲氧基硅烷表面处理的二氧化硅,平均粒径:1.5 μm ,顶切直径:24 μm)

- 填料5 (SE5050,株式会社亚都玛科技制造,未表面处理的二氧化硅,平均粒径:1.5 μm ,顶切直径:5 μm)

- 填料6 (20SE-E10,株式会社亚都玛科技制造,3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷表面处理的二氧化硅,平均粒径2.0 μm ,顶切直径5 μm)

- 填料7 (通过三-(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰尿酸酯对填料5进行表面处理的二氧化硅,平均粒径:1.5 μm ,顶切直径:5 μm)

- 填料8 (40SM-E2,株式会社亚都玛科技制造,3-甲基丙烯酸酰氧基丙基三甲氧基硅烷表面处理的二氧化硅,平均粒径4.0 μm ,顶切直径:10 μm)

[0061] 实施例和对比例中使用的其他成分如下。

- 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (KBM403,信越化学工业株式会社(信越化学工業株式会社)制造)

- 3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷 (KBE9007N,信越化学工业株式会社制造)

- 炭黑(ブラック4,欧励隆工程炭股份有限公司(オリオンエンジニアドカーボンズ株式会社)制造)

- 改性硅酮(SF8421,道康宁东丽(東レ・ダウコーニング)公司制造)

[0062] 如下对实施例和对比例的环氧树脂组合物测定粘度。进一步地,进行了注入速度和点胶性的评价。评价结果一并记载于表1~表3。

[0063] <粘度>

关于各环氧树脂组合物刚制备后的粘度(初始粘度,单位:Pa·s),使用布氏粘度计测定在25°C以50rpm以及5rpm将环氧树脂组合物旋转1分钟时的环氧树脂组合物的粘度。从所得的50rpm和5rpm的粘度的数值求出触变指数(TI:(5rpm下的粘度)/(50rpm下的粘度))。

[0064] <注入性>

将2个间隙带(不锈钢(SUS)制,厚度:15 μm)以1cm间隔配置于载玻片上。从其上方覆盖另一个载玻片,通过夹子固定2个载玻片。由此制作了试验片,所述试验片是具有宽度1cm、高度15 μm 的间隙的、含有2个载玻片的试验片。将该试验片置于设定为90°C的热板上,将各环氧树脂组合物涂布于载玻片内的间隙的一端。进一步地,关于各环氧树脂组合物,测定注入距离达到20mm的时间(min)。实施2次该步骤,以测量值的平均值为注入性的评价结果。

[0065] <点胶性>

使用喷射点胶机(DJ-9000,诺信高科技有限公司(ノードソン・アドバンスト・テクノロジー株式会社)对各环氧树脂组合物进行1000点(ドット)的点胶。然后,通过目视确认

稳定性(空隙、飞散、位置偏移的有无)、以及1000点的点胶后的喷嘴有无积液,基于以下评价标准进行评价。

-评价标准-

A:没有空隙、飞散、位置偏移、以及积液

B:没有空隙、飞散、位置偏移,但有积液

C:有空隙、飞散、位置偏移中的任一种。

[0066] 如表1~表2所示,明确的是,实施例的环氧树脂组合物的注入性的评价为良好。与此相对的,填料的含量为78质量%的对比例1的环氧树脂组合物的注入性的评价结果为15分钟,注入性差。进一步地,对比例1的环氧树脂组合物的点胶性差。另外,使用未表面处理的填料的对比例2的环氧树脂组合物的注入性的评价结果为25分钟,注入性差。另外,表面处理剂为3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷或三-(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯的对比例3和对比例4的注入性的评价结果分别为20分钟和大于60分钟,注入性差。

根据以上内容明确的是,下述环氧树脂组合物是能够通过点胶机进行涂布且注入性良好的环氧树脂组合物:一种环氧树脂组合物,所述环氧树脂组合物含有聚四亚甲基二醇型环氧树脂、含氮原子的杂环化合物、以及填料,其中,填料通过3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷中的至少任一种进行表面处理,相对于环氧树脂组合物的总量,填料的含量为55质量%以上且小于77质量%。

[0067] 对本公开的实施方式和实施例进行了说明。这些是作为示例提出的,并不旨在以这些来限定本公开的技术范围。实施方式能够通过其他方式来实施,在不脱离本公开的要旨的范围内,可以对实施方式进行各种省略、替换和变更。实施方式及其变形包含于本公开的技术范围和要旨,同样地,也包含于权利要求书所记载的技术思想及其等同的范围。