



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202426567 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：112129360 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 04 日

(51)Int. Cl. : C08L63/00 (2006.01) C08G59/40 (2006.01)
C08G59/68 (2006.01) H01L23/29 (2006.01)

(30)優先權：2022/12/23 日本 2022-207377

(71)申請人：日商納美仕股份有限公司 (日本) NAMICS CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：酒井洋介 SAKAI, YOSUKE (JP)；鈴木真 SUZUKI, MAKOTO (JP)；上村剛
KAMIMURA, TSUYOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱
環氧樹脂組成物、硬化物及半導體裝置

(57)摘要

提供形成能夠防止基板的翹曲、以及從晶片的剝離的硬化物之環氧樹脂組成物、以及使用其之硬化物及半導體裝置。一種環氧樹脂組成物，含有環氧樹脂、填料、以及選擇自硬化劑及硬化觸媒之至少任一者，環氧樹脂含有柔軟性環氧樹脂，柔軟性環氧樹脂的含量相對於環氧樹脂為 8.0 質量%~25.0 質量%。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

環氧樹脂組成物、硬化物及半導體裝置

【中文】

提供形成能夠防止基板的翹曲、以及從晶片的剝離的硬化物之環氧樹脂組成物、以及使用其之硬化物及半導體裝置。一種環氧樹脂組成物，含有環氧樹脂、填料、以及選擇自硬化劑及硬化觸媒之至少任一者，環氧樹脂含有柔軟性環氧樹脂，柔軟性環氧樹脂的含量相對於環氧樹脂為8.0質量%~25.0質量%。

【指定代表圖】 無
【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

環氧樹脂組成物、硬化物及半導體裝置

【技術領域】

【0001】本發明是有關於環氧樹脂組成物、硬化物及半導體裝置。

【先前技術】

【0002】近年來，電子機器等的半導體裝置大型化或薄型化，將構成半導體裝置的半導體元件(也稱為晶片)以高密度安裝的重要性也增加。因此，半導體元件的封裝方法逐漸改良。以往，半導體元件是經由進行個片化之後再進行封裝的方法而進行。此方法，由於封裝比晶片更大，此封裝方法不適合大型的半導體裝置。因此，逐漸地成為使用電路形成完成後的晶片不切分的晶圓級的封裝技術(晶圓級晶片尺寸封裝技術)。

【0003】晶圓級的安裝，以提升半導體元件的耐濕性、耐熱性、對外部應力的可靠度為目的，通常具有在半導體元件與基板之間，填入被稱為密封材的樹脂組成物的硬化物進行密封的步驟。密封的方法之一為在半導體元件的下方的空洞(cavity)填入密封材，邊施加壓力使密封材硬化的壓縮模方式(例如，參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻1：日本特開2021-161206號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】晶圓級的安裝中，將半導體元件與基板固定的步驟，及將半導體元件與基板之間藉由樹脂組成物而密封的步驟之外，具有半導體元件與焊料球形成電性連接層的步驟(所謂再配線層形成步驟)。一般而言，藉由再配線層形成步驟與藉由樹脂組成物密封的步驟的順序，區分為被稱為先晶片(Chip First)法(在基板上搭載半導體元件以樹脂密封之後，於其上形成配線層)，及後晶片(Chip Last)法(於以Si等製造的晶圓狀的支持體形成再配線層之後，搭載半導體元件進行密封，最後去除支持體)。特別是先晶片法中，由於在樹脂組成物上形成再配線層，要求於再配線層形成步驟時，樹脂組成物的硬化物不產生從半導體元件等的剝離等不良。

【0006】進而，晶圓級的安裝中，安裝的基板為了IC晶片封裝的個片化進行切割。由於切割步驟中，要求基板的翹曲小，因此要求能夠防止基板的翹曲的樹脂組成物。

【0007】目的在於提供形成能夠防止基板的翹曲，以及從晶片的剝離之硬化物的環氧樹脂組成物，以及使用其之硬化物及半導體裝置。

[用以解決課題之手段]

【0008】以往的樹脂組成物為了防止基板的翹曲，能夠使用併用環氧樹脂與柔軟性環氧樹脂之環氧樹脂組成物。然而，含有較多的柔軟性環氧樹脂之環氧樹脂組成物，浸漬於再配線層形成步驟中所使用的顯影液之溶劑中，則有發生與半導體元件剝離之事項。

【0009】發明者們針對此現象進行研究的結果，著眼於由含有較多的柔軟性環氧樹脂之環氧樹脂組成物所形成的硬化物，在硬化物內、內含被稱為微空隙的細小的空隙泡。並且發現，此微空隙容易將溶劑吸入硬化物內，使硬化物的對於溶劑的耐受性(耐溶劑性)惡化，以及，硬化物的耐溶劑性惡化是產生與半導體元件的剝離的原因。因此，發明者們反覆地研究關於柔軟性環氧樹脂的比率，而完成本發明。本發明中，微空隙是指以SEM影像(加速電壓：1kV、倍率：5000倍)觀察剖面時最大寬度為0.5 μ m以下的空隙(void)。

【0010】為了達成前述目的，本發明的一實施態樣為一種環氧樹脂組成物，含有環氧樹脂、填料以及選擇自硬化劑及硬化觸媒之至少任一者，環氧樹脂含有柔軟性環氧樹脂，柔軟性環氧樹脂的含量相對於環氧樹脂為8.0質量%~25.0質量%。

[發明的效果]

【0011】根據本發明，能夠提供形成能夠防止基板的翹曲、以及從晶片的剝離的硬化物之環氧樹脂組成物，以及使用其之硬化物及半導體裝置。

【實施方式】

(環氧樹脂組成物)

【0012】根據實施態樣之環氧樹脂組成物，含有環氧樹脂、填料、以及選擇自硬化劑及硬化觸媒之至少任一者，進一步含有依照需要的其他成分。

【0013】

<環氧樹脂>

環氧樹脂含有柔軟性環氧樹脂與其他的環氧樹脂。

【0014】

<<柔軟性環氧樹脂>>

柔軟性環氧樹脂是為了防止裝載有環氧樹脂組成物的硬化物的基板的翹曲而含有。實施態樣中，柔軟性環氧樹脂是指滿足下述的3個條件的環氧樹脂。

- 1.數量平均分子量為800~2,500
- 2.環氧當量為400g/eq.~1,200g/eq.
- 3.分子內不具有縮合多環烴

【0015】柔軟性環氧樹脂的數量平均分子量為800~2,500、較佳為800~2,000。再者，數量平均分子量未滿800的情況時，有基板的翹曲變大之事項，超過2,500的情況時，有微空隙的比率增高、耐溶劑性惡化，發生從晶

片的剝離之事項。數量平均分子量的測定方法能夠使用一般的數量平均分子量的測定方法。例如，以溶出溶劑使用四氫呋喃的凝膠滲透層析法(GPC)換算為標準聚苯乙烯而測定。

【0016】柔軟性環氧樹脂的環氧當量為400g/eq.~1,200g/eq.、較佳為400g/eq.~1,000g/eq.。再者，環氧當量未滿400g/eq.，則有發生基板的翹曲增大之不良的事項，超過1,200g/eq.，則有發生硬化物內的微空隙比率增高，於再配線形成步驟內從半導體元件剝離之不良之事項。在此，環氧當量如同JISK7236：2001所定義地，是含有1當量的環氧基的樹脂的質量。又，「eq.」是將「equivalent (當量)」省略記載。

【0017】柔軟性環氧樹脂的具體例能夠列舉例如，脂肪族環氧樹脂。脂肪族環氧樹脂能夠列舉例如，聚伸烷基二醇(polyalkylene glycol)型環氧樹脂。聚伸烷基二醇型環氧樹脂能夠列舉例如，聚四亞甲基二醇(Polytetramethylene glycol)型環氧樹脂、聚乙二醇型環氧樹脂、聚丙二醇型環氧樹脂等。

【0018】柔軟性環氧樹脂可適當地合成，亦可使用市售品。市售品能夠列舉例如，YX7400N(聚四亞甲基二醇型環氧樹脂、環氧當量440g/eq.、平均分子量880、三菱化學股份公司製)、Epogosey-PT高分子型(聚四亞甲基二醇型環氧樹脂、環氧當量1,072g/eq.、平均分子量2,140、四日市合成股份公司製)、Epogosey-PT一般等級(聚四亞甲基二

醇型環氧樹脂、環氧當量435g/eq.、平均分子量700~800、四日市合成股份公司)、SR-8EGS(聚四亞甲基二醇型環氧樹脂、環氧當量262g/eq.、平均分子量510~550、阪本藥品工業股份公司)、PG-207GS(聚四亞甲基二醇型環氧樹脂、環氧當量300~330g/eq.、平均分子量600~660、NIPPON STEEL Chemical & Material股份公司)等。

【0019】柔軟性環氧樹脂的含量相對於環氧樹脂全體為8.0質量%~25.0質量%、較佳為8.0質量%~16.5質量%、更佳為9.0質量%~16.5質量%。柔軟性環氧樹脂的含量的值包含於此範圍內，則能夠防止晶圓翹曲，且抑制微空隙的發生，提升耐溶劑性，防止從晶片的剝離。

【0020】

<<其他的環氧樹脂>>

其他的環氧樹脂為前述的柔軟性環氧樹脂以外的環氧樹脂。其他的環氧樹脂只要是一般地使用作為半導體密封用的各種環氧樹脂，則無特殊限制，可依照目的適當使用，較佳為在常溫(25℃)為液體的環氧樹脂。其他的環氧樹脂的環氧當量可為50g/eq.~10,000g/eq.、較佳為50g/eq.~1,000g/eq.、進而較佳為100g/eq.~500g/eq.。

【0021】其他的環氧樹脂能夠列舉例如，環氧丙基胺型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、胺基酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂等。環氧丙基胺型環氧樹脂能夠列舉例如，二環氧丙基苯胺、二環氧丙基甲苯胺、四環氧丙基-m-二甲苯二胺四環氧丙基雙(胺

基甲基)環己烷等。脂環式環氧樹脂能夠列舉例如，二氧化乙烯基(3,4-環己烯)、2-(3,4-環氧基環己基)-5,1-螺-(3,4-環氧基環己基)-*m*-二噁烷等。雙酚型環氧樹脂能夠列舉例如，雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂等。雙酚A型環氧樹脂能夠列舉例如，*p*-環氧丙基氧基苯基二甲基三雙酚A二環氧丙基醚等。聯苯型環氧樹脂能夠列舉例如，聯苯芳烷基型環氧樹脂、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二環氧丙基氧基聯苯等。胺基酚型環氧樹脂能夠列舉例如，三環氧丙基-*p*-胺基酚等。萘型環氧樹脂能夠列舉例如，1,6-雙(2,3-環氧基丙氧基)萘等。

【0022】其他的環氧樹脂的1分子中所含有的環氧基的數量可為1個(單官能環氧樹脂)，亦可為2個以上(多官能環氧樹脂)，從可靠度(熱循環性)的觀點而言，較佳為2以上(多官能環氧樹脂)。環氧基的數量的上限無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，較佳為5以下。單官能環氧樹脂能夠列舉例如，*p*-*tert*-丁基苯基環氧丙基醚等。多官能環氧樹脂能夠列舉例如，1,4-苯基二甲醇二環氧丙基醚等二環氧樹脂；三羥甲基丙烷三環氧丙基醚、甘油三縮水甘油基醚等三環氧樹脂等。上述之外，亦可為1,3-二環氧丙基-5-甲基-5-乙基乙內醯脲等乙內醯脲(hydantoin)型環氧樹脂；1,3-雙(3-環氧丙氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷等具有矽骨架的環氧樹脂；具有源自植物的骨架的環氧樹脂。

【0023】其他的環氧樹脂可單獨使用1種，亦可併用2

種以上。此等之中，從可靠度的觀點而言，較佳為胺基酚型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂、環氧丙基胺型環氧樹脂。又，作為其他的環氧樹脂，若胺基酚型環氧樹脂比其他的環氧樹脂更多地含有，則由於環氧樹脂組成物的玻璃轉移點上升，因此為佳。

【0024】其他的環氧樹脂可使用適當地合成之物，亦可使用市售品。市售品能夠列舉例如，RE410S(雙酚F型液狀環氧樹脂、環氧當量178g/eq、平均分子量360、日本化藥股份公司製)、EP-3950L(環氧丙基胺型液狀環氧樹脂、環氧當量95g/eq、平均分子量270、ADEKA股份公司製)等。

【0025】環氧樹脂組成物中環氧樹脂(柔軟性環氧樹脂及其他的環氧樹脂)的含量相對於環氧樹脂組成物全體，較佳為10.0質量%~27.0質量%、進而較佳15.0質量%~21.0質量%。使用雙酚型環氧樹脂作為其他的環氧樹脂的情況時，雙酚型環氧樹脂的含量相對於環氧樹脂總量較佳為20質量%~30質量%。再者，使用環氧丙基胺型環氧樹脂作為其他的環氧樹脂的情況時，環氧丙基胺型環氧樹脂的含量相對於環氧樹脂總量較佳為50質量%~70質量%。

【0026】

<硬化劑、硬化觸媒>

關於實施態樣的環氧樹脂組成物含有硬化劑及硬化觸媒之至少任一者。硬化劑是為了將前述的環氧樹脂硬化而含有，硬化觸媒是為了促進前述的環氧樹脂的硬化而含

有。硬化劑及硬化觸媒可使用任一者，亦可併用，從加快硬化速度的觀點而言，較佳為併用。

【0027】

<<硬化劑>>

硬化劑只要能將環氧樹脂硬化則無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，胺系硬化劑、酚系硬化劑、酸酐系硬化劑等。胺系硬化劑能夠列舉例如，芳香族胺等。芳香族胺能夠列舉例如，亞甲二苯胺、*m*-苯二胺、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜等。酚系硬化劑能夠列舉例如，酚系酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、萘酚修飾酚樹脂、二環戊二烯修飾酚樹脂、*p*-二甲苯修飾酚樹脂等。酸酐系硬化劑能夠列舉例如，甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、烷基化四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基降莰烯二酸酐、十二烯基琥珀酸酐、甲基納迪克酸酐(Methylnadic anhydride)等。此等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0028】硬化劑可使用適當地合成之物，亦可使用市售品。市售品能夠列舉例如，MEH-8005(酚系硬化劑、明和化成股份公司製)、HN-2200(酸酐系硬化劑、Showa Denko Materials股份公司製)等。

【0029】硬化劑的含量無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇。與環氧樹脂在化學計量法上的當量比(硬化劑當量/環氧基當量)較佳為0.01~0.50、進而較佳為0.05~0.40、更佳為0.08~0.30。硬化劑的含量(比率)相對於扣除

填料的環氧樹脂組成物，較佳為1質量%~30質量%、更佳為4質量%~15質量%。硬化劑的含量若為此數值範圍內，具有能夠防止基板的翹曲，且表現充分地接著強度的優點。

【0030】

<<硬化觸媒>>

硬化觸媒只要是一般樹脂組成物所使用的硬化觸媒則無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉三級胺化合物(排除含氮原子雜環化合物)、磷系硬化促進劑、含氮原子雜環化合物。此等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。此等之中，從可靠度(熱循環性)的觀點而言，較佳為含氮原子雜環化合物。含氮原子雜環化合物是指氮原子成為雜環的構成原子之化合物。

【0031】含氮原子雜環化合物能夠列舉例如，2-甲基咪唑、2-十一基咪唑、2-十七基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]乙基-s-三嗪、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、2,3-二氫-1H-吡咯并[1,2-a]苯并咪唑等咪唑類；二氮雜雙環十一烯(DBU)、DBU-酚鹽、DBU-辛酸鹽、DBU-p-甲苯磺酸鹽、DBU-甲酸鹽、DBU-鄰苯二甲酸鹽、DBU-酚系酚醛清漆樹脂鹽、DBU系四苯基硼酸鹽、二氮雜雙環壬烯(DBN)、DBN-酚系酚醛清漆樹脂鹽、二氮雜雙環辛烷、吡唑、噁唑(oxazole)、噻唑、咪唑啉、吡嗪(pyrazine)、嗎啉、噻吡

(thiazine)、吡啶、異吡啶、苯并咪唑、嘌呤、喹啉、異喹啉、喹啉(quinoxaline)、吡啶(cinnoline)、喋啶(pteridine)等。此等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。此等之中，從反應性的觀點而言，較佳為(2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑。

【0032】硬化觸媒可使用合成之物，亦可使用市售品。作為市售品能夠列舉例如，2MZA(2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、四國化成工業股份公司製)、2E4MZ(2-乙基-4-甲基咪唑、四國化成工業股份公司2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑製)、2P4MHZ(2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、四國化成工業股份公司製)等。

【0033】硬化觸媒的含量無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，從反應性的觀點而言，相對於環氧樹脂組成物全體、較佳為0.1質量%~10質量%、更佳為0.5質量%~5質量%。

【0034】

<填料>

填料是為了調整環氧樹脂組成物的硬化物特性(主要為線膨脹係數、彈性模數、吸水率)而含有。填料的種類無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，熔融矽石、晶矽石等矽石；碳酸鈣、黏土、鋁、氧化鋁、氮化矽、碳化矽、氮化硼、矽酸鈣、鈦酸鉀、氮化鋁、氧化鈹、氧化鋯、鋯石、橄欖石、塊滑石、尖晶石、莫來

石、氧化鈦、氫氧化鋁、氫氧化鎂、硼酸鋅、鋁酸鋅等。此等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。此等之中，從能夠提高充填量的觀點而言，較佳為矽石填料。

【0035】填料亦可為施加表面處理之物。表面處理劑無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，矽烷偶合劑等。

【0036】矽烷偶合劑無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，環氧基系、甲基丙烯酸基(methacryl)系、胺基系、乙烯基系、環氧丙氧基系、巰基系等。

【0037】填料的體積平均粒徑無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，例如較佳為 $0.1\mu\text{m}\sim 9.0\mu\text{m}$ 、更佳為 $0.2\mu\text{m}\sim 8.0\mu\text{m}$ 。本實施形態中，體積平均粒徑是指使用雷射繞射法所測定的體積平均粒徑D50(從體積基準的粒度分布的小徑側累積成為50%的粒徑)。

【0038】填料的形狀無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，球狀、不定形、鱗片狀等。

【0039】填料的含量相對於環氧樹脂組成物全體、可為50質量%~95質量%、較佳為60質量%~90質量%、更佳為65質量%~85質量%。

【0040】測定環氧樹脂組成物所含有的填料的含量，能夠依照下述方法而測定。首先，將環氧樹脂組成物於坩堝計量。將經計量的硬化物以 20°C /分鐘的速度升溫至 850°C ，於此溫度保持30分鐘。冷卻後，計量殘留於坩堝內的

殘份(燒餘量)。從獲得的填料的量計算填料的含量。

【0041】

<其他的成分>

作為其他的成分，只要是通常的環氧樹脂組成物所使用之物，則無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，染料、顏料、碳黑等著色劑；矽油；界面活性劑；抗氧化劑；三氧化二銻、四氧化二銻、五氧化二銻等氧化銻；溴化環氧樹脂等以往周知的阻燃劑；離子捕捉劑；調平劑；抗氧化劑；消泡劑；反應性稀釋劑；彈性體等。此等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0042】 作為其他的成分的含量，只要不阻礙本發明的效果則無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇。

【0043】

<環氧樹脂組成物的物性>

<<微空隙>>

本實施形態中，微空隙是指以掃描式電子顯微鏡(SEM)(加速電壓：1kV、倍率：5,000倍)的條件觀察硬化物的剖面時的最大寬度為0.5 μ m以下的空隙(void)。由於微空隙具有吸入溶劑的性質，微空隙多的硬化物是吸收溶劑多的硬化物，耐溶劑性差的硬化物。因此，微空隙的發生的程度是耐溶劑性的指標。將成為此種微空隙發生多的硬化物之環氧樹脂組成物作為密封材使用時，硬化物接觸溶劑，則溶劑被攝取入硬化物內，硬化物所密封著的半導體元件(晶片)與硬化物之間的接著性降低，成為剝離的原

因。

【 0044 】 微空隙的比率(微空隙比率)如下述進行測定。將環氧樹脂組成物在 150℃ /1小時的條件下進行加熱，製作硬化物。將獲得的硬化物實施藉由聚焦離子束(FIB： COBRA(Orsay Physics製))以 50nm等間隔邊進行切片加工每次以 SEM觀察 (AURIGA(CarlZeiss製)、加速電壓： 1kV、倍率： 5,000倍)。SEM影像中，電子密度相異成分顯示為相異濃淡的圖像。亦即，填料、樹脂成分及空隙在影像上顯現為相異濃淡。將取得的連續SEM影像藉由3D影像處理軟體 (Dragonfly(Ver.2022.1、Object Research System製))疊合進行3D結構的建構。之後，從獲得的3D結構的對比的差設定填料、樹脂成分、空隙後，使用將影像分割辨識各區域濃淡的機械學習區隔功能，分別辨識、分離：填料、樹脂成分、微空隙，計算各自的成分的體積率。使用獲得的體積率經由下述的式計算微空隙比率。微空隙的比率(微空隙比率)較佳為 38%以下、更佳為 30%以下。

【 0045 】

[數 1]

$$\text{微空隙比率}(\%) = \frac{\text{微空隙體積率}}{\text{樹脂成分體積率} + \text{微空隙體積率}} \times 100$$

【 0046 】

<<耐溶劑性>>

再配線層形成步驟中使用溶劑。因此，硬化物曝露於溶劑的可能性高。所以，期望硬化物是具有不溶於溶劑的

性質之耐溶劑性。本實施形態中，耐溶劑性的評價是以將硬化物浸漬於溶劑時的質量的變化程度而進行。具體而言，將環氧樹脂組成物的硬化物浸漬於溶劑預定的時間，計算溶劑的浸漬前後的質量變化率而進行評價。質量變化率較佳為0.50%以下、更佳為0.30%以下。

【0047】耐溶劑性的評價所使用的溶劑及浸漬時間例如，於經加熱為60℃的丙二醇單甲醚乙酸酯30分鐘、於常溫的乳酸乙酯20分鐘、於常溫的氫氧化四甲基銨2.38%溶液30分鐘、於經加熱為60℃的丙二醇單甲醚乙酸酯：丙二醇單甲醚=3：7溶液30分鐘等。

【0048】

<<用途>>

根據實施態樣的環氧樹脂組成物，由於成為能夠防止基板的翹曲、以及從晶片的剝離的硬化物，能夠適合使用作為液狀壓縮模(compression mold)材。特別是，由於含有柔軟性環氧樹脂，由於能夠注入細微的溝的性質之注入性良好，能夠適合使用於需要安裝更細微的溝(fine pitch)之半導體裝置的安裝。例如，即使是基板與半導體元件(晶片)之間的距離為15 μ m以下之細微的間隙、凸塊間距(凸塊中心間的距離)為150 μ m以下之細微的場所，也能夠注入環氧樹脂組成物，密封半導體元件。並且，根據實施態樣的環氧樹脂組成物，即使是密封此等細微場所的情況時，也能夠防止基板的翹曲及從晶片的剝離。其結果，能夠防止硬化物與晶片之間的剝離的原因之硬化物內的龜裂，能夠

防止硬化物與晶片之間的裂痕(crack)的發生。

【0049】

<環氧樹脂組成物的製造方法>

根據實施態樣的環氧樹脂組成物的製造方法無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，混合攪拌上述的成分之方法。

【0050】 又，上述環氧樹脂為固體的情況時，較佳為藉由加熱等進行液狀化及流動化之後混合。

【0051】 又，各成分可同時地混合，亦可先混合一部分的成分、之後再混合剩餘的成分。例如，難以將填料對於環氧樹脂均勻地分散的情況時，亦可先混合環氧樹脂與填料，之後再混合剩餘的成分。

【0052】 混合攪拌所使用的裝置無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，滾筒研磨機、球磨機、珠磨機、搗潰機、亨舍爾混合機、行星式混合機等。

【0053】

(硬化物)

根據實施態樣的硬化物為將前述的環氧樹脂組成物硬化而獲得之物。硬化物的大小及形狀無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇。

【0054】 硬化物的製造方法無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，加熱方法、轉注成形、壓縮成形方法等。前述的環氧樹脂組成物為熱硬化性，在溫度100℃~200℃的條件下，較佳為以0.1小時~3小時硬化、

較佳為以0.25小時~2小時硬化。

【0055】

(半導體裝置)

根據本實施形態的半導體裝置，具有支持體、半導體元件及上述環氧樹脂組成物的硬化物。環氧樹脂組成物的硬化物，能夠列舉例如，將半導體元件與支持體之間的間隙以環氧樹脂組成物填充、密封者。

【0056】

<支持體>

支持體，只要能夠固定半導體元件則無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，基板等。

【0057】

<<基板>>

基板無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，引線框架、已完成配線的帶形載體(tape carriers)、配線板、玻璃、矽晶圓等。關於基板的大小、形狀、材質，只要是通常使用作為基板之物，則無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇。

【0058】

<半導體元件>

半導體元件無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，半導體晶片、電晶體、二極體、閘流體等主動元件；電容器、電阻器、電阻器陣列、線圈、開關等被動元件等。半導體元件的大小、形狀、材質只要是通常

被使用作為半導體元件者，則無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇。

【0059】環氧樹脂組成物的硬化物填充於支持體與半導體元件之間的間隙。環氧樹脂組成物的硬化物的厚度無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如， $10\mu\text{m}$ 以上且 $800\mu\text{m}$ 以下。環氧樹脂組成物的形狀無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇。環氧樹脂組成物的硬化物以配置於支持體與半導體元件之間的間隙，而將半導體元件密封。

【0060】根據本實施形態的半導體裝置的製造方法無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，例如，能夠經由填充環氧樹脂組成物的步驟、將環氧樹脂組成物硬化的步驟而製造。

【0061】填充環氧樹脂組成物的步驟是在支持體與半導體元件之間的空隙填充環氧樹脂組成物的步驟。作為填充環氧樹脂組成物的方法無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，分配方式、鑄造(casting)方式、印刷方式等。填充環氧樹脂組成物的量無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，硬化物的厚度成為 $10\mu\text{m}$ 以上且 $800\mu\text{m}$ 以下之量。

【0062】硬化環氧樹脂組成物的步驟是使支持體上與半導體元件之間的環氧樹脂組成物硬化的步驟。使環氧樹脂組成物硬化的方法無特殊限制，能夠因應目的適當地選擇，能夠列舉例如，將支持體、環氧樹脂組成物、及半導

體元件轉注成形、壓縮成形方法。

[實施例]

【0063】

(實施例1~14、比較例1~3)

於表1~4所記載的配比，使用三滾筒研磨機(triple roll mill)進行混合，使各成分均一地分散獲得環氧樹脂組成物。

【0064】

【表1】

			實施例				
			1	2	3	4	5
環氧樹脂組成物	柔軟性環氧樹脂	柔軟性環氧樹脂 1	3.30	3.30	4.35	2.55	3.3
		柔軟性環氧樹脂 2	-	-	-	-	-
	其他的環氧樹脂	環氧樹脂 1	12.09	12.09	16.33	9.02	12.09
		環氧樹脂 2	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69
		環氧樹脂 3	3.40	3.40	4.48	2.64	3.40
	硬化劑 硬化觸媒	硬化劑 1	1.05	1.05	1.40	0.81	-
		硬化劑 2	-	-	-	-	1.05
		硬化觸媒	0.85	0.85	1.12	0.66	0.85
	填料	填料 1	-	64.49	-	-	-
		填料 2	64.49	-	57.51	69.51	64.49
		填料 3	12.49	12.49	12.49	12.49	12.49
其他的成分	Black 4	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	
	K B M - 4 0 3	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	
總計 (質量%)			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
柔軟性環氧樹脂的比率 (質量%)			16.11	16.11	16.20	16.04	16.11
環氧樹脂的比率 (質量%)			20.48	20.48	26.85	15.90	20.48
評價結果	微空隙	微空隙體積率 (%)	5.5	5.4	7.3	4.5	5.4
		樹脂成分體積率 (%)	16.0	16.1	21.5	12.5	16.1
		微空隙比率 (%)	25.6	25.1	25.3	26.5	25.1
		判定	A	A	A	A	A
	耐溶劑性	質量增加率 (%)	0.08	0.09	0.13	0.07	0.10
		判定	A	A	A	A	A
	翹曲	翹曲 (μm)	5700	5500	9500	4200	6700
		判定	A	A	A	A	A
	彈性模數(30℃) G P a		13.9	13.5	12.2	15.8	14.4

【 0065】

【表 2】

			實施例				
			6	7	8	9	10
環氧樹脂組成物	柔軟性環氧樹脂	柔軟性環氧樹脂 1	2.95	-	4.33	4.88	2.00
		柔軟性環氧樹脂 2	-	3.30	-	-	-
	其他的環氧樹脂	環氧樹脂 1	10.34	12.09	11.07	10.51	13.39
		環氧樹脂 2	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69
		環氧樹脂 3	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40
	硬化劑 硬化觸媒	硬化劑 1	3.16	1.05	1.05	1.05	1.05
		硬化劑 2	-	-	-	-	-
		硬化觸媒	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
	填料	填料 1	-	-	-	-	-
		填料 2	64.49	64.49	64.49	64.49	64.49
		填料 3	12.49	12.49	12.49	12.49	12.49
	其他的成分	Black 4	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
		K B M - 4 0 3	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
總計 (質量%)			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
柔軟性環氧樹脂的比率 (質量%)			16.05	16.11	21.12	23.83	9.77
環氧樹脂的比率 (質量%)			18.38	20.48	20.49	20.48	20.48
評價結果	微空隙	微空隙體積率 (%)	5.0	5.4	6.5	8.0	1.8
		樹脂成分體積率 (%)	16.5	16.1	15.1	13.6	19.9
		微空隙比率 (%)	23.3	25.1	30.1	37.0	8.3
		判定	A	A	B	B	A
	耐溶劑性	質量增加率 (%)	0.07	0.15	0.36	0.43	0.04
		判定	A	A	B	B	A
	翹曲	翹曲 (μm)	7800	4000	4100	2100	9700
		判定	A	A	A	A	A
	彈性模數(30℃) G P a		14.7	13.0	13.3	12.0	16.1

【 0066】

【表 3】

			實施例			
			11	12	13	14
環氧樹脂組成物	柔軟性環氧樹脂	柔軟性環氧樹脂 1	2.65	5.08	3.59	3.48
		柔軟性環氧樹脂 2	-	-	-	-
	其他的環氧樹脂	環氧樹脂 1	12.75	10.31	11.8	12.68
		環氧樹脂 2	1.69	1.69	1.69	1.69
		環氧樹脂 3	3.40	3.40	3.40	3.68
	硬化劑 硬化觸媒	硬化劑 1	1.05	1.05	1.05	-
		硬化劑 2	-	-	-	-
		硬化觸媒	0.85	0.85	0.85	0.85
	填料	填料 1	-	-	-	-
		填料 2	64.49	64.49	64.49	64.49
		填料 3	12.49	12.49	12.49	12.49
	其他的成分	Black 4	0.21	0.21	0.21	0.21
		K B M - 4 0 3	0.42	0.42	0.42	0.42
	總計 (質量%)		100.00	100.00	100.00	100.00
	柔軟性環氧樹脂的比率 (質量%)		12.92	24.80	17.53	16.16
	環氧樹脂的比率 (質量%)		20.48	20.48	20.48	21.53
評價結果	微空隙	微空隙體積率 (%)	3.1	8.2	6.6	7.5
		樹脂成分體積率 (%)	18.5	13.5	15.2	14.3
		微空隙比率 (%)	14.4	37.8	30.3	34.4
		判定	A	B	B	B
	耐溶劑性	質量增加率 (%)	0.06	0.50	0.40	0.37
		判定	A	B	B	B
	翹曲	翹曲 (μm)	8300	2000	5000	4500
		判定	A	A	A	A
	彈性模數(30°C)	G P a	15.2	11.4	13.8	13.4

【 0067】

【表 4】

			比較例		
			1	2	3
環氧樹脂組成物	柔軟性 環氧樹脂	柔軟性環氧樹脂 1	5.41	1.44	-
		柔軟性環氧樹脂 2	-	-	-
	其他的 環氧樹脂	環氧樹脂 1	9.98	13.95	15.39
		環氧樹脂 2	1.69	1.69	1.69
		環氧樹脂 3	3.40	3.40	3.40
	硬化劑 硬化觸媒	硬化劑 1	1.05	1.05	1.05
		硬化劑 2	-	-	-
		硬化觸媒	0.85	0.85	0.85
	填料	填料 1	-	-	-
		填料 2	64.49	64.49	64.49
		填料 3	12.49	12.49	12.49
	其他的成分	Black 4	0.21	0.21	0.21
		K B M - 4 0 3	0.42	0.42	0.42
總計 (質量%)			100.00	100.00	100.00
柔軟性環氧樹脂的比率 (質量%)			26.42	7.03	0.00
環氧樹脂的比率 (質量%)			20.48	20.48	20.48
評價結果	微空隙	微空隙體積率 (%)	9.0	0.6	0.0
		樹脂成分體積率 (%)	12.7	21.2	21.7
		微空隙比率 (%)	41.5	2.8	0.0
		判定	C	B	B
	耐溶劑性	質量增加率 (%)	0.63	0.03	0.00
		判定	C	B	B
	翹曲	翹曲 (μm)	1800	11000	-
		判定	A	B	B
	彈性模數(30℃)	G P a	10.8	16.9	18.0

【0068】 實施例及比較例中所使用的柔軟性環氧樹脂如下所述。

- 柔軟性環氧樹脂 1(聚四亞甲基二醇的二環氧丙基醚、環氧當量 440g/eq.、平均分子量 880、商品名：YX7400N、三菱化學股份公司製)
- 柔軟性環氧樹脂 2(聚四亞甲基二醇的二環氧丙基

醚、環氧當量 1,072g/eq.、平均分子量 2,140、商品名：Epogosey-PT 高分子型、四日市合成股份公司製)

【0069】實施例及比較例中所使用的環氧樹脂(柔軟性環氧樹脂以外的環氧樹脂)如下所述。

•環氧樹脂 1(環氧丙基胺型液狀環氧樹脂、環氧當量 95g/eq.、平均分子量 270、商品名：EP-3950L、ADEKA 股份公司製)

•環氧樹脂 2(雙酚 F 型液狀環氧樹脂、環氧當量 178g/eq.、平均分子量 360、商品名：RE410S、日本化藥股份公司製)

•環氧樹脂 3(雙酚 F 型液狀環氧樹脂、環氧當量 160 g/eq.、平均分子量 360、商品名：YDF870GS、NIPPON STEEL Chemical & Material 股份公司製)

【0070】實施例及比較例中所使用的硬化劑如下所述。

•硬化劑 1(酚系硬化劑、羥基當量 139~143g/eq.、商品名：MEH-8005、明和化成股份公司製)

•硬化劑 2(酸酐系硬化劑、商品名：HN-2200、Showa Denko Materials 股份公司製)

【0071】實施例及比較例中所使用的硬化觸媒如下所述。

•硬化觸媒(2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、商品名：2MZA、四國化成工業股份公司製)

【0072】實施例及比較例中所使用的填料如下所述。

- 填料 1(平均粒徑 $0.3\mu\text{m}$ 、商品名：SE1050SMO、Admatechs 股份公司製)

- 填料 2(平均粒徑 $0.6\mu\text{m}$ 、商品名：SE2200SME、Admatechs 股份公司製)

- 填料 3(平均粒徑 $0.05\mu\text{m}$ 、商品名：YA050C-SM1、Admatechs 股份公司製)

【0073】實施例及比較例中所使用的其他的成分如下所述。

- Black 4(碳黑、Orion Engineered Carbons 股份公司製)

- KBM-403(3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、信越化學工業股份公司製)

【0074】關於獲得的環氧樹脂組成物，測定微空隙、耐溶劑性、翹曲、及彈性模數，及進行評價。評價結果合併記載於表 1~4。

【0075】

<微空隙>

將獲得的各自的環氧樹脂組成物以 150°C /1 小時的條件下進行加熱，製作硬化物。獲得的硬化物實施藉由聚焦離子束(FIB)，邊以 50nm 等間隔切片加工每次以 SEM 觀察(加速電壓：1kV、倍率：5,000 倍)。SEM 影像中，電子密度相異的成分顯示為相異濃淡的圖像。亦即，填料、樹脂成分及空隙在影像上顯現為相異濃淡。將取得的連續 SEM 影像藉由 3D 影像處理軟體疊合進行 3D 結構的建構。之後，從獲得的 3D 結構的對比的差設定填料、樹脂成分、空

隙後，使用將影像分割辨識各區域濃淡的機械學習區隔功能，分別辨識、分離：填料、樹脂成分、微空隙，計算各自的成分的體積率(%)。使用獲得的體積率經由下述的式計算微空隙比率，基於下述評價基準進行評價。又，填料的體積率不參與微空隙比率的計算。微空隙的測定中所使用的裝置、3D影像處理軟體如下。

FIB：COBRA(Orsay Physics製)

SEM：AURIGA(Carl Zeiss製)

3D影像處理軟體：Dragonfly(Ver.2022.1、Object Research System製)

【 0076】

[數 2]

$$\text{微空隙比率}(\%) = \frac{\text{微空隙體積率}}{\text{樹脂成分體積率} + \text{微空隙體積率}} \times 100$$

【 0077】

-評價基準-

A：0.0%~30.0%

B：30.1%~38.0%

C：38.1%以上

【 0078】

<耐溶劑性>

關於各環氧樹脂組成物，以150℃ /1小時使其硬化，製作寬70mm、長150mm、厚度500μm的尺寸的試驗片。測定此試驗片的初期質量後，浸漬於加熱為60℃的丙二醇單甲醚乙酸酯內30分鐘。浸漬後除去附著於表面的丙二醇單

甲醚乙酸酯後，測定質量，從下述的式計算質量增加量(相當於質量變化率)，基於下述評價基準進行評價。

【0079】

[數3]

$$\text{質量增加量 (\%)} = \frac{\text{浸漬後的重量} - \text{初期重量}}{\text{初期重量}} \times 100$$

【0080】

-評價基準-

A：0.00%~0.30%

B：0.31%~0.50%

C：0.51%以上

【0081】

<翹曲>

使用造模機(WCM-300、APIC YAMADA股份公司製)，於直徑300mm、厚度775μm的矽晶圓搭載各環氧樹脂組成物，在120℃/400秒的條件，成型為直徑292mm、厚度500μm後，以150℃/1小時硬化。獲得的矽晶圓成型品的翹曲以陰影疊紋式(shadow moire)翹曲測定裝置(TherMoiré AXP2.0 Cerma Precison股份公司製)測定，基於下述評價基準，評價翹曲。

【0082】

-評價基準-

A：翹曲為10,000μm以下

B：翹曲為10,000μm以上或晶圓裂損

【0083】

<彈性模數>

關於各環氧樹脂組成物，以 150℃ /1小時使其硬化，製作寬 10.0mm、長 50.0mm、厚 2.0mm 的尺寸的試驗片。關於獲得的試驗片，使用黏彈性分析裝置(黏彈性測定裝置 DMA7100、日立 High-Tech Science 股份公司製)，經由 DCB 法測定 30℃ 的儲存彈性模數。測定條件，如同下述。

頻率：1Hz

應變幅：10μm

升溫速度：3℃ /min

【0084】實施例 1~14、比較例 1~3 的微空隙的判定結果與耐溶劑性的判定結果一致。由此可知，若微空隙比率高，則耐溶劑性惡化，明瞭環氧樹脂組成物的硬化物的耐溶劑性惡化(從晶片剝離)的原因之一為在硬化物內發生發生微空隙。

【0085】實施例 1~14 的環氧樹脂組成物，微空隙及耐溶劑性的判定全部為「B」以上，翹曲的判定也全部為「A」。相較於此，柔軟性環氧樹脂的比率為相對於環氧樹脂為 26.4 質量%之比較例 1，微空隙及耐溶劑性的評價結果為「C」，明瞭若柔軟性環氧樹脂的比率為相對於環氧樹脂超過 25 質量%，則耐溶劑性惡化。再者，柔軟性環氧樹脂的比率為相對於環氧樹脂為 7.0 質量%之比較例 2，翹曲的評價結果為「B」，明瞭若柔軟性環氧樹脂的比率相對於環氧樹脂為未滿 8.0 質量%，則翹曲惡化。進而，不含有環氧樹脂之比較例 3，翹曲的評價時，產生晶圓裂損，

基板的翹曲是比較例2更加惡化的結果。由此等結果可知，柔軟性環氧樹脂的含量為相對於環氧樹脂為8.0質量%~25.0質量%，能夠抑制微空隙，耐溶劑性良好，並且也能防止基板的翹曲。

【0086】柔軟性環氧樹脂的含量為對於環氧樹脂為8.0質量%~16.5質量%之實施例1~7、10~11，微空隙及耐溶劑性的判定為「A」，相較於此，柔軟性環氧樹脂的含量為相對於環氧樹脂為16.5質量%以上之實施例8~9、12~13，微空隙及耐溶劑性的判定為「B」。由此等結果可知，柔軟性環氧樹脂的含量設為相對於環氧樹脂為8.0質量%~16.5質量%，微空隙的抑制及耐溶劑性能夠更加地良好。

【0087】雖然說明了本發明的實施形態及實施例，此為僅僅作為舉例而揭示，必非意圖限定發明的範圍。實施形態能夠以其他的各種各樣的形態而實施，在不脫離發明要旨的範圍內，能夠進行各種的省略、替換、變更。實施形態及其變形與發明的範圍、要旨所包含地相同地，均包含於專利申請範圍所記載的發明及其均等範圍。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種環氧樹脂組成物，其特徵在於，含有環氧樹脂、填料、以及選擇自硬化劑及硬化觸媒之至少任一者，

前述環氧樹脂含有柔軟性環氧樹脂，

前述柔軟性環氧樹脂的含量相對於前述環氧樹脂為8.0質量%~25.0質量%。

【請求項2】如請求項1所述之環氧樹脂組成物，其中，前述柔軟性環氧樹脂的含量相對於前述環氧樹脂為8.0質量%~16.5質量%。

【請求項3】如請求項1或2所述之環氧樹脂組成物，其中，前述柔軟性環氧樹脂為脂肪族環氧樹脂。

【請求項4】如請求項1或2所述之環氧樹脂組成物，其中，前述環氧樹脂含有選擇自雙酚型環氧樹脂及環氧丙基胺型環氧樹脂之至少一種。

【請求項5】如請求項1或2所述之環氧樹脂組成物，其中，前述硬化劑選擇自酚系硬化劑、胺系硬化劑及酸酐系硬化劑之至少一種。

【請求項6】如請求項1或2所述之環氧樹脂組成物，其中，前述硬化劑的含量相對於扣除前述填料之前述環氧樹脂組成物為4質量%~15質量%。

【請求項7】如請求項1或2所述之環氧樹脂組成物，其使用作為液狀壓縮模材。

【請求項8】如請求項1或2所述之環氧樹脂組成物，

其使用於凸塊間距為 $150\mu\text{m}$ 以下的半導體晶片的密封。

【請求項9】一種硬化物，由請求項1或2所述之環氧樹脂組成物而獲得。

【請求項10】一種半導體裝置，具有如請求項9所述之硬化物。