201718687

(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 201718687 A

(43)公開日： 中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105126454 (22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 08 月 18 日

(51)Int. Cl.： *C08G59/02 (2006.01)* *C08G59/16 (2006.01)*
C08G59/18 (2006.01) *C08L63/00 (2006.01)*
C09D163/00 (2006.01) *H01L21/48 (2006.01)*
H01L21/56 (2006.01)

(30)優先權：2015/08/19 美國 62/206,939

(71)申請人：漢高智慧財產控股公司 (德國) HENKEL IP & HOLDING GMBH (DE)
德國

(72)發明人：江 紅 JIANG, HONG (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：5 共 29 頁

(54)名稱

助熔底部填充劑組合物

FLUXING UNDERFILL COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明係關於可用於助熔底部填充劑應用之熱固性樹脂組合物，特定言之呈預施加膜形式。

This invention relates to thermosetting resin compositions useful for fluxing underfill applications, particularly in the form of a preapplied film.

指定代表圖：

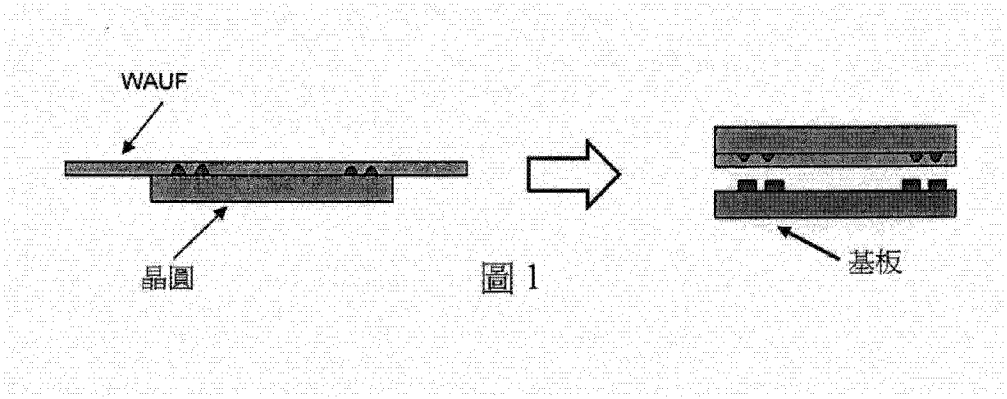


圖 1

201718687
201718687

發明摘要

C08K 5/09 (2006.01)
C08G 59/16 (2006.01)
C08G 59/18 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
H01L 21/48 (2006.01)
H01L 21/56 (2006.01)

※ 申請案號：105126454

※ 申請日：105.8.18　　※IPC 分類：

【發明名稱】

助熔底部填充劑組合物

FLUXING UNDERFILL COMPOSITIONS

【中文】

本發明係關於可用於助熔底部填充劑應用之熱固性樹脂組合物，特定言之呈預施加膜形式。

【英文】

This invention relates to thermosetting resin compositions useful for fluxing underfill applications, particularly in the form of a preapplied film.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】

助熔底部填充劑組合物

FLUXING UNDERFILL COMPOSITIONS

【技術領域】

本發明係關於可用於助熔底部填充劑應用之熱固性樹脂組合物，特定言之呈預施加膜形式。

【先前技術】

矽穿孔(Through silicon via) (「TSV」)互連技術因其能夠在電路板上使用大概如傳統半導體封裝件相同的基板面(real estate)，以較低耗電量增加計算能力而越來越受到歡迎。藉助TSV，通過晶粒本身而非圍繞晶粒周邊藉由線接合技術(如在晶粒附著應用中所見)或者通過焊料互連(如毛細管流動底部填充劑應用所見)在分層半導體晶粒間形成互連。

在堆疊晶粒應用中，晶粒間之間隙相當窄，使得難以施加毛細管流動底部填充劑。雖然非流動底部填充劑組合物係覆晶組裝件之一選擇，但此種方法存在公認之技術問題，阻礙其商業採用。參見H. Lu等人「No-flow Underfill Flip Chip Assembly – An Experimental And Modeling Analysis」, **Microelec.Reliab.**, 42, 1205-12 (2001)。

美國專利案第7,213,739號(Wilson)描述並主張一種用於固化含環氧樹脂的底部填充劑及在電子組件至電子裝置基板之焊料組裝期間用於使焊料助熔的助熔固化劑，該助熔固化劑包含作為咪唑組分與每個分子具有至少10個碳原子之羧酸組分之反應產物的鹽，其中該羧酸組分為異硬脂酸、5-正己基-2-(羧基-正庚基)環己-3-烯羧酸或其組合。

據‘739專利案報導，底部填充劑係用於施加在電子組件與電子裝置基板之間的溶液，以有助於電子組件至電子裝置基板之焊料組裝及提供耐機械衝擊性及耐熱循環性。

雖然‘739專利案描述一種基於助熔固化劑之底部填充劑，該助熔固化劑由作為咪唑組分與每個分子具有至少10個碳原子之羧酸組分之反應產物的鹽組成，但是已發現，該方法不滿足當前商業半導體封裝操作之要求。

因此，希望提供適合高級應用之電子封裝材料，諸如可用於堆疊晶粒應用之熱固性樹脂組合物，尤其係彼等使用TSV互連技術者。

【發明內容】

本發明滿足該需求。

代替如‘791專利案般使用由作為咪唑組分與每個分子具有至少10個碳原子之羧酸組分之反應產物的鹽組成的助熔固化劑，本發明使用固體酚酸作為潛伏助熔劑，其熔點在135℃至245℃之範圍內。

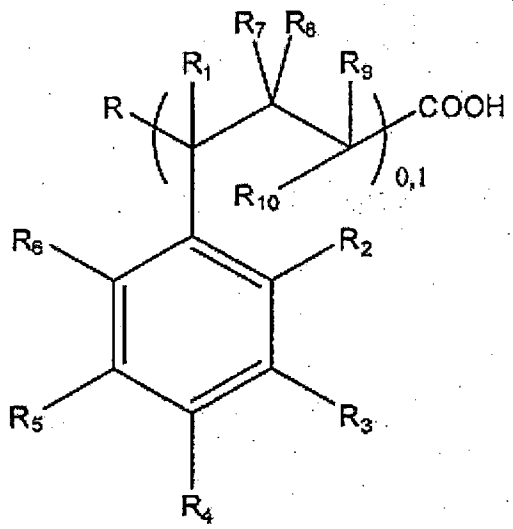
更具體言之，本發明提供熱固性樹脂組合物，其組分包括環氧樹脂組分、硬化劑、無機填充劑及固體酚酸，其熔點在130℃至245℃之範圍內。

可使用許多實例作為固體酚酸。

例如，固體有機酸可具有在140℃至230℃範圍內，諸如在165℃至175℃範圍內之熔點。

固體有機酸可具有至少一個羧基，且在一些情形下具有至少一個羧基及至少一個酚羥基。

固體有機酸可係由以下結構所包含：



其中R為氫或C_{1-4}烷基；R_1為氫、芳基或酚；R_2為氫、羥基、C_{1-4}烷基或O-Ra，其中Ra為C(=O)-Rb，其中Rb為C_{1-4}烷基；R_3、R_4及R_5各自獨立地選自氫、C_{1-4}烷基或O-Rb，其中Rb為C_{1-4}烷基；R_6為氫、羥基或O-Rb，其中Rb為C_{1-4}烷基；且R_7至R_9各自獨立地選自氫或C_{1-4}烷基。

在此結構內，固體有機酸之具體實例包括2,3-二羥基苯甲酸(204℃至206℃之熔點)、丁香酸(205℃至209℃之熔點)、3,4,5-三甲氧基苯甲酸(168℃至171℃之熔點)、苔色酸(175℃之熔點)、雙酚酸(167℃至170℃之熔點)及乙醯水楊酸(140℃之熔點)中之一者或多者。

在另一態樣中，本發明提供一種製造半導體裝置的方法。該方法之步驟包括：

提供矽晶圓；

將如所定義之底部填充劑組合物提供至該矽晶圓之表面以形成其層；

將焊料球放置在該底部填充劑層上之預定位置；

提供在其表面上具有電接觸墊之基板；

將該矽晶圓與該基板配合，使得該等焊料球與該等電接觸墊對齊，以形成預組裝件；及

將該預組裝件曝露至足以提供助熔之高溫條件，隨後使該底部填充劑組合物固化以形成組裝件；及

將該組裝件單粒化以形成複數個半導體裝置。

在一個實施例中，基板為載體基板。

在另一個實施例中，基板為電路板。

在還有另一個態樣中，亦提供一種半導體裝置，且其包括：

至少一個半導體晶片，其上附著有焊料球；

至少一個載體基板或電路板，其在其表面上具有電接觸墊，該等電接觸墊通過焊料球與至少一個半導體晶片電互連；及

在該半導體晶片與該載體基板或電路板之間之底部填充劑組合物。

在此等實施例中，如上所述之底部填充劑組合物包含環氧樹脂組分、硬化劑、無機填充劑及固體酚酸，其熔點在130℃至245℃之範圍內。

尤其地，固體有機酸充當助熔劑，當曝露至在其熔點範圍內之溫度條件下時，及當曝露至電互連及焊料時，其移除焊料表面處形成之氧化，以形成品質電互連。

在此等實施例中，電互連可藉由TSV互連技術製成，其中連接係直接穿過晶圓及/或基板而非圍繞半導體裝置之外周(諸如藉助線接合)而製成。

【圖式簡單說明】

圖1描述作為層佈置在已將焊料球置於預定位置之晶圓上之底部填充劑組合物之示意圖。將附著焊料球之晶圓倒置，並以配合方式與具有焊墊之基板對齊。

圖2描繪溫度及力隨時間變化之示意圖，以說明施加底部填充劑之晶圓在將其施加至半導體晶粒並經歷漸增溫度及力後之性能性質發

展。

圖3描繪一種在覆晶組裝件中使用呈膜形式之本發明組合物之方法。

圖4描繪將焊料球置於預先施加之底部填充劑膜上並經歷高溫條件以測量接觸角值之示意圖。

圖5描繪熱壓縮成型條件之示意圖，其中隨溫度漸增圖解說明之壓力對時間。當使用Toray FC3000F熱壓縮接合機時，代表性曲線為：拾取溫度(60℃)；階段溫度(140℃)；待機溫度(60℃)；基本溫度(140℃)；步驟1：頭壓力(40 N)；(降)增壓(0.2 s)；頭保持時期(1.8 s)；頭溫度(140℃)；及時間(2 s)；步驟2：頭壓力(40 N)；(降)增壓(0.2 s)；頭保持時期(3.8 s)；頭溫度(260℃)；及時間(4 s)。當達到頭壓力時，將壓縮力置於晶圓上；4秒後出現之上部曲線係為機器上之頭設定之溫度，而4秒後出現之上部曲線緊接下之曲線係在該頭處測得之溫度。

在一些圖中，使用術語WAUF(施加底部填充劑膜之晶圓)及PAUF(預先施加之底部填充劑膜)。其在本文中意指相同事物，且應視為可互換。

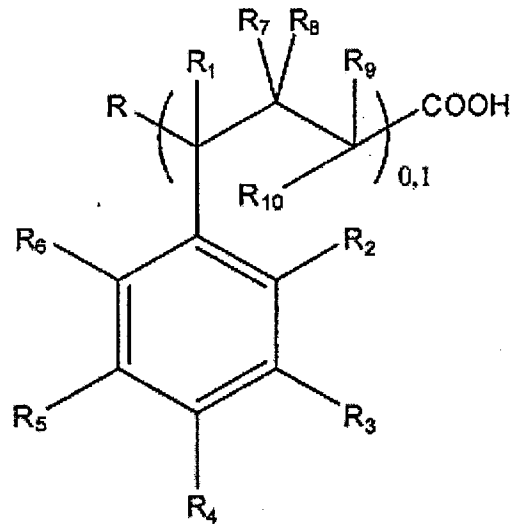
【實施方式】

如上所述之本發明熱固性樹脂組合物除其他組分外包含環氧樹脂組分、硬化劑、無機填充劑及固體酚酸，其熔點在130℃至245℃之範圍內。

更具體言之，固體有機酸具有在140℃至230℃範圍內，諸如在165℃至175℃範圍內之熔點。

固體有機酸可具有至少一個羧基，且具有至少一個羧基及至少一個酚羥基。

固體有機酸可係由以下結構所包含：



其中R為氫或C_{1-4}烷基；R_1為氫、芳基或酚；R_2為氫、羥基、C_{1-4}烷基或O-Ra，其中Ra為C(=O)-Rb，其中Rb為C_{1-4}烷基；R_3、R_4及R_5各自獨立地選自氫、C_{1-4}烷基或O-Rb，其中Rb為C_{1-4}烷基；R_6為氫、羥基或O-Rb，其中Rb為C_{1-4}烷基；且R_7-R_9各自獨立地選自氫或C_{1-4}烷基。

在此結構內，固體有機酸之具體實例包括2,3-二羥基苯甲酸(204℃至206℃之熔點)、丁香酸(205℃至209℃之熔點)、3,4,5-三甲氧基苯甲酸(168℃至171℃之熔點)、苔色酸(175℃之熔點)、雙酚酸(167℃至170℃之熔點)及乙醯水楊酸(140℃之熔點)中之一者或多者。

固體有機酸可以約0.5至約15重量%，諸如約2至約10重量%之量用於本發明組合物中。

固體有機酸賦予本發明組合物潛伏性。過去，某些添加劑對環氧基組合物之可靠性質已以此種方式操作。參見例如美國專利案第6,872,762號(Burns)(賦予屈服點之改良)。

有利地，本發明組合物應直至固體有機酸充當焊料球之助熔劑之後才固化，本發明組合物在施加後與該助熔劑接觸，本發明組合物將塌陷，且在焊料回流操作期間形成焊料互連。換言之，本發明組合物之固化經控制，使得焊料球首先塌陷。

以此方式，本發明組合物可以預先施加至晶圓、半導體晶片或封裝、或電路板，並用於半導體裝置組裝件中。如此預先施加，本發明組合物被視為潛伏的，直至引入某一環境。因此，本發明組合物允許施加至積體電路裝置或基板上諸如呈膜形式，然後進行焊料回流，而非或在回流操作後藉助毛細管作用。此外，潛伏性質允許本發明組合物延長儲存期而不會在焊料回流之前展示性能之任何劣化。

例如，當維持在約20℃與約30℃間之習知儲存溫度下時，本發明組合物之黏度在緊接其形成後之24小時時期內增加少於約20%。正因如此，本發明組合物被視為具有至少約24小時之適用期。本發明組合物之潛伏性質及黏度允許本發明組合物在焊料回流操作期間達到最大溫度之前及之後流動，其最小化空隙出現，且最大化底部填充劑、裝置與基板間之接合。通常，本發明組合物在介於約50℃與最大回流溫度(例如，約170℃)間之溫度下具有在約1厘泊至約20,000厘泊範圍內之黏度。

膠凝點測量可用於測定潛伏程度。一般而言，在開始固化時，黏性模量(損耗模量)大於彈性模量(儲存模量)。隨著固化繼續進行，彈性模量及黏性模量均增加，但增加速率不同。最終，彈性模量等於且隨後超過黏性模量。膠凝點係固化期間在彈性模量等於黏性模量時之點。在達到膠凝點之前，環氧樹脂組分通常表現得像液體；在達到膠凝點後，環氧樹脂組分通常表現得像固體。因為膠凝點取決於環氧樹脂組分與助熔固化劑間之反應之動力學，所以其係溫度依賴性的。亦即，具體溫度及達到該具體溫度時之速率將影響膠凝點。因此，通常，隨著加熱本發明組合物之速率增加，則出現膠凝點之溫度亦提高。

因此，本發明組合物之組分經選擇，使得膠凝點與焊料之液相溫度基本上同時達到或在其之後達到。以此方式，焊料球可塌陷，固

體有機酸之助熔活性被釋放，且在半導體裝置與載體基板或電路板之間建立電互連。

一旦曝露至高溫環境，諸如在焊料回流操作期間，固體有機酸開始熔化，並執行自焊料及金屬墊表面之助熔活性(亦即，移除氧化物及其他雜質，並預防或至少最小化進一步形成氧化物之能力)，然後催化、引發、參與及/或導致環氧樹脂組分固化。

下文給出環氧樹脂組分之實例。例如，環氧樹脂組分可包含兩種或更多種不同的基於雙酚之環氧化物之組合。此等基於雙酚之環氧化物可選自雙酚A、雙酚F或雙酚S環氧化物、或其組合。另外，可使用相同類型樹脂(諸如A、F或S)中之兩種或多種不同的雙酚環氧化物。

理想用於本文之雙酚環氧化物之市售實例包括雙酚-F型環氧化物[諸如獲自日本Nippon Kayaku的RE-404-S及獲自Dai Nippon Ink & Chemicals, Inc. 的 EPICLON 830(RE1801)、830S(RE1815)、830A(RE1826)及830W及獲自Resolution的RSL 1738及YL-983U]及雙酚-A型環氧化物(諸如獲自Resolution的YL-979及980)。

可購自Dai Nippon且為上述之雙酚環氧化物係經改進作為液體未稀釋表氯醇-雙酚F環氧化物，其比基於雙酚A環氧化物的習知環氧化物具有低得多的黏度且具有與液體雙酚A環氧化物類似的物理性質。雙酚F環氧化物具有比雙酚A環氧化物更低的黏度，兩種類型的環氧化物的所有其他性質相同，雙酚F環氧化物提供一種更低黏度且由此可快速流動的底部填充密封劑材料。此等四種雙酚F環氧化物之EEW係介於165與180之間。於25℃下的黏度係介於3,000與4,500 cp之間(除RE1801以外，其黏度上限係4,000 cp)。據稱，可水解氯含量：RE1815及830W為200 ppm，且RE1826為100 ppm。

可購自Resolution且為上述之雙酚環氧化物係經改進作為含低氯

之液體環氧化物。該等雙酚A環氧化物具有介於180與195之間的EEW(g/當量)及於25℃下介於100與250 cp之間的黏度。據稱，YL-979之總氯含量係介於500與700 ppm之間，而YL-980則介於100與300 ppm之間。該等雙酚F環氧化物具有介於165與180之間的EEW(g/當量)及於25℃下介於30與60之間的黏度。據稱，RSL-1738之總氯含量係介於500與700 ppm之間，而YL-983U則介於150與350 ppm之間。

除該等雙酚環氧化物之外，本發明環氧化物組分還包括其他環氧化合物。例如，使用環脂族環氧化物，諸如3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己基碳酸酯。亦可使用會調整黏度及/或降低Tg的單官能、雙官能或三官能反應性稀釋劑，諸如丁基縮水甘油醚、甲苯基縮水甘油醚、聚乙二醇縮水甘油醚或聚丙二醇縮水甘油醚。

適用於本文之環氧化物亦包括酚系化合物之聚縮水甘油衍生物，諸如彼等可購自Resolution商標名為EPON的酚系化合物(諸如EPON 828、EPON 1001、EPON 1009及EPON 1031)；購自Dow Chemical Co.的DER 331、DER 332、DER 334及DER 542；及購自Nippon Kayaku的BREN-S。其他適宜環氧化物包括自多元醇及類似物製得的聚環氧化物及苯酚-甲醛酚醛樹脂的聚縮水甘油基衍生物，後者為諸如購自Dow Chemical的DEN 431、DEN 438及DEN 439。甲酚類似物亦可以商標名ARALDITE(諸如ARALDITE ECN 1235、ARALDITE ECN 1273及ARALDITE ECN 1299)購自Ciba Specialty Chemicals Corporation。SU-8係可購自Resolution的雙酚A型環氧酚醛樹脂。本發明亦可使用胺、胺基醇及多元羧酸之聚縮水甘油基加成物，該等市售樹脂包括購自F.I.C. Corporation的GLYAMINE 135、GLYAMINE 125及GLYAMINE 115；購自Ciba Specialty Chemicals的ARALDITE MY-720、ARALDITE 0500及ARALDITE 0510及購自Sherwin-Williams Co.的PGA-X及PGA-C。

適用於本文之單官能環氧共反應物稀釋劑包括彼等黏度低於該環氧化物組分黏度(通常低於約250 cp)的物質。

該單官能環氧共反應物稀釋劑應具有其中烷基具有約6至約28個碳原子的環氧基，其實例包括C_{6-28}烷基縮水甘油醚、C_{6-28}脂肪酸縮水甘油酯及C_{6-28}烷基酚縮水甘油醚。

在包括該單官能環氧共反應物稀釋劑的情況下，該共反應物稀釋劑的使用量以該組合物的總重量計應為多達約5重量%至約15重量%，諸如約8重量%至約12重量%。

該環氧化物組分於該組合物中之存在量應為約10重量%至約95重量%，令人滿意地約20重量%至約80重量%的範圍(諸如約60重量%)。

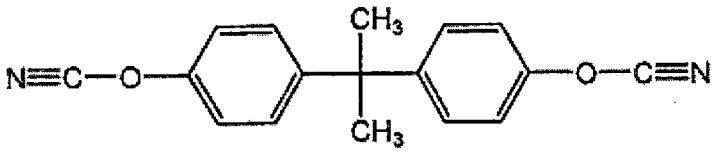
可使用氰酸酯或芳族胺作為硬化劑。氰酸酯之實例包括每個分子上具有至少一個氰酸酯基之芳基化合物，且通常可以式$Ar(OCN)_m$表示，其中m係2至5之整數，且Ar係芳族自由基。芳族自由基Ar應包含至少6個碳原子且可衍生自(例如)芳族烴，諸如苯、聯苯、萘、蒽、芘或類似物。該芳族自由基Ar亦可衍生自多核芳族烴，其中至少兩個芳族環經由橋接基彼此鍵接。亦包括衍生自酚醛樹脂型酚系樹脂(即此等酚系樹脂之氰酸酯)的芳族自由基。芳族自由基Ar亦可包含其他環附接非反應性取代基。

此等氰酸酯之實例包括(例如)1,3-二氰醯苯；1,4-二氰醯苯；1,3,5-三氰醯苯；1,3-、1,4-、1,6-、1,8-、2,6-或2,7-二氰醯萘；1,3,6-三氰醯萘；4,4'-二氰醯基-聯苯；雙(4-氰醯苯基)甲烷及3,3',5,5'-四甲基-雙(4-氰醯苯基)甲烷；2,2-雙(3,5-二氯-4-氰醯苯基)丙烷；2,2-雙(3,5-二溴-4-二氰醯苯基)丙烷；雙(4-氰醯苯基)醚；雙(4-氰醯苯基)二硫醚；2,2-雙(4-氰醯苯基)丙烷；亞磷酸參(4-氰醯苯酯)；磷酸叁(4-氰醯苯酯)；雙(3-氯-4-氰醯苯基)甲烷；氰化酚醛樹脂；1,3-雙[4-氰醯苯基-1-(甲基亞乙基)]苯及氰化雙酚-封端之聚碳酸酯或其他熱塑性寡聚

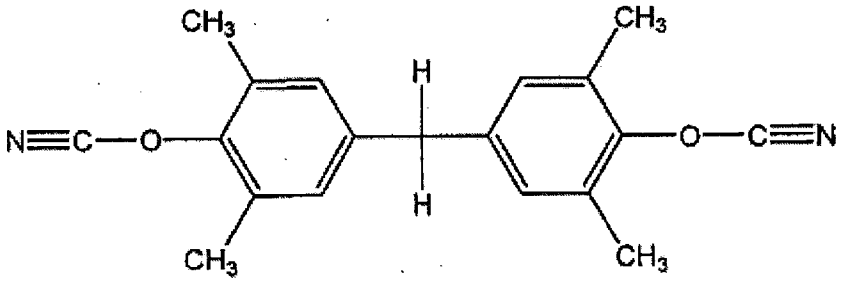
物。

其他氰酸酯包括揭示於美國專利案第4,477,629號及第4,528,366號中之氰酸酯，其各揭示內容以引用之方式明確併入本文中；揭示於英國專利案第1,305,702號中之氰酸酯及揭示於國際專利公開案WO 85/02184中之氰酸酯，其各揭示內容以引用之方式明確併入本文中。當然，本文亦理想地使用本發明組合物之咪唑組分內之此等氰酸酯之組合。

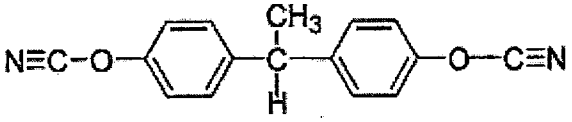
用於本文之特別理想的氰酸酯係以商標AROCY 366 (1,3-雙[4-氰醯基苯基-1-(甲基亞乙基)]苯)購自 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York。四種其他理想的「AROCY」氰酸酯之結構係



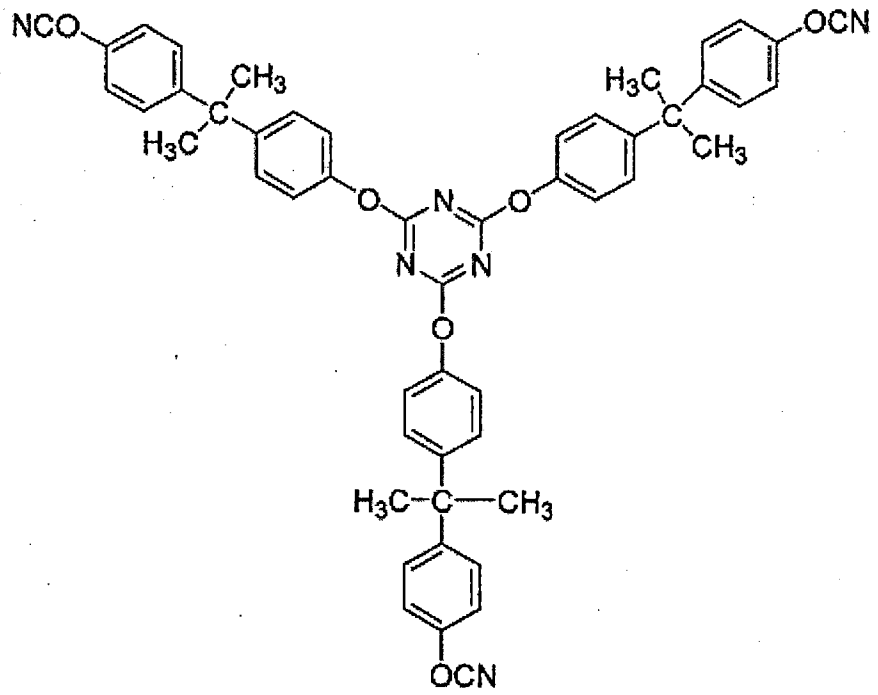
「AROCY」 B-10；



「AROCY」 M-30；



「AROCY」 L-10；及



「AROCY」 B-30。

芳族胺之實例包括3-胺基苯基碸、4-胺基苯基碸及及4,4-亞甲基雙(鄰乙基苯胺)，其中後者在市面上已知為Acetocure MBOEA。

硬化劑應以佔組合物10至50重量%之量存在。

許多材料可潛在地用作無機填充劑。例如，無機填充劑可有用的，特別是在待成對及密封的半導體晶片與基板之間的熱膨脹係數(「CTE」)更為匹配的情況下。無機填充劑會影響CTE且因此可用於降低已固化材料的熱膨脹，從而減少翹曲。該無機填充劑組分通常可包括增強性矽石(例如熔融球形矽石)，且可未經處理或經處理以改變其表面之化學性質。然而，該無機填充劑組分應包括平均粒度分佈在0.1至50微米範圍的顆粒。該等顆粒之市售實例係由日本Tatsumori或Denka出售。另外，可添加奈米級矽石粉，例如彼等由德國Nanoresins以商標NANOPOX出售者。NANOPOX填充劑係以至多約50重量%的濃度分散於環氧樹脂中的單分散性矽石填充劑分散液，其購自德國Nanoresins。據信NANOPOX填充劑一般具有約5 nm至約80 nm的粒度。

Nanoresins亦製造以NANOPOX E為商標名稱的材料。例如，Nanoresins稱，NANOPOX E品牌產品可以完全浸漬電子組件(該等電子組件以其他方式難以密封)並提供大範圍之機械及熱性質(諸如減低之收縮性及熱膨脹、斷裂韌性及模量)。在下表1中，Nanoresin提供關於四種所述NANOPOX E產品之資訊：

表1

類型	SiO_2-含量 [重量%]	基礎樹脂	EEW [g/equiv.]	動態黏度，25℃ [mPa·s]	描述
NANOPOX E 430	40	DGEBA/ DGEBF	290	45,000	無結晶
NANOPOX E 470	40	DGEBA	295	60,000	基本類型
NANOPOX E 500	40	DGEBF	275	20,000	低黏度
NANOPOX E 600	40	EEC[1]	220	4,000	環脂族調配物

1 3,4-乙氧基環己基甲基-3,4-乙氧基環己基碳酸酯

Nanoresins稱，藉由使用NANOPOX E品牌產品可顯著改良環氧調配物的重要性質。例如：

- 相比習知增強型填充劑，更低的調配物黏度；
- 無沉降；
- 增加斷裂韌性、耐衝擊性及模量；
- 經改良的耐刮擦及耐磨損性；
- 收縮性及熱膨脹減低；
- 改良諸多所需性質(諸如熱安定性、耐化學性、玻璃轉變溫度、耐氣候性及介電性)或對其等至少無負面影響。

將NANOPOX E用於其中性質之此等改良係所需或有必要之應用中，而不會因為黏度過度增加折損可加工性(自發煙矽石得知)。應用實例為封裝材料及塗料。需要重點強調的是，NANOPOX E由於粒度小且不存在聚結物而具有優異浸漬性質。此亦能夠完全浸漬難以以其他方式密封之電子組件。

根據製造商，NANOPOX E品牌產品係含於環氧樹脂基質中之膠狀矽石溶膠。根據製造商，該分散相係由具有小於50 nm的直徑及極窄粒度分佈的表面改質型球狀SiO_2奈米顆粒組成。此等尺寸僅幾奈米之球粒係無聚結物地分佈於該樹脂基質中。根據製造商，此會產生極低黏度的具有至多40重量% SiO_2含量的分散液。如製造商所稱，該等奈米顆粒係自矽酸鈉水溶液化學合成而來。與其中粉末填充劑係經溶解器或使用高剪切能量的其他設備分散的方法不同的是，此方法中不會破壞該黏合劑。

用作填充劑組分之其他理想材料包括彼等由氧化鋁、氮化矽、氮化鋁、經矽石塗佈之氮化鋁、氮化硼及其組合組成或包含其等者。

當使用填充劑組分時，其使用量應為佔該組合物之約10至約80重量%，諸如約12至約60重量%，理想地約15至約35重量%範圍內。

本發明底部填充劑組合物可以可分散或可流動形式或以膜形式使用。當以膜形式使用時，可將組合物稀釋於溶劑中，然後澆注至後續使用之載體基板上或直接澆注至電路板或半導體晶粒上。當然，將閃蒸或蒸發溶劑，以留下B-階段膜。或者，可將本發明組合物層壓至支撐膠帶，此後組合物將係B-階段。B-階段係指將組合物加熱至足以閃蒸或蒸發溶劑，但低於導致該組合物之各別組分反應之溫度之程度。在此情形下，該組合物將藉由移除溶劑變乾(亦即不黏)。在其他情形下，B-階段係藉由使組合物部分固化或設置組合物以便其達到不黏狀態而實現。

為了製備呈膜形式之本發明組合物，需要考慮膜厚度。當膜厚度過大時，可能難以縮小電子裝置之尺寸，因為裝置可能具有超過膠層之過量底部填充劑膜。當膜厚度過小時，形成充分接合強度可能存在挑戰，且無法實現打算由底部填充劑吸收之應力衝擊，因為組合物未充分填充半導體晶粒與電路板之間之空間。因此，膜厚度應在約5

μm與約100 μm之間。

底部填充劑在施加至基板上後之厚度應視為與焊料球之直徑有關。例如，在一些實施例中，理想的是膜厚度在置於焊料球上時在焊料球高度之約50%與約95%之間，而在其他實施例中，理想的是膜厚度在焊料球高度之約70%與約170%之間。

如所述，底部填充劑組合物可以呈膜形式，且在如此形成膜時，將底部填充劑組合物溶解或分散於溶劑中，此後施加於支撐基板上；然後藉由移除溶劑使底部填充劑組合物處於B-階段。

支撐基板可為矽晶圓。支撐結構亦可為由塑膠膜製成之釋放襯墊，諸如聚對苯二甲酸乙二酯膜、聚四氟乙烯膜、聚乙烯膜、聚丙烯膜及聚甲基戊烯膜。支撐結構亦可為載體基板。

用於稀釋本發明組合物以供施加至支撐基板上之溶劑應具有足夠低以允許輕易移除且足夠高以便僅在需要時閃蒸或蒸發之沸點。具有相對低沸點之具體溶劑包括甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、甲基乙基酮、丙酮、甲基異丁基酮、甲苯及二甲苯。當使用具有相對高沸點之溶劑時，可提高組合物塗佈效率，其實例包括二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啶酮及環己酮。此等溶劑可單獨或組合使用。

可使用習知方法諸如刮刀塗佈法、輥塗方法、噴塗法、凹版塗佈法、棒塗法、簾塗法、模板塗佈法等將底部填充劑組合物施加至基板。

B-階段條件可根據用於製備組合物之具體組分及欲產生之膜之厚度、溶劑等進行調整。例如，曝露組合物以去除溶劑之溫度應在70℃與150℃之間，諸如90℃至130℃，且持續0.5分鐘至100分鐘之時間段。B-階段可藉由將組合物保持在靜態乾燥烘箱中一定時間，或藉由將其置於直列式烘箱、輸送帶式爐等中來進行。

以膜形式，本發明組合物可用作助熔底部填充劑組合物，其可已經形成於或可預先施加至半導體晶片、載體基板或電路板中之一者或多者上，能夠填充窄公差之底部填充空間，且能夠實現控制圓角高度來允許較精確的晶粒堆疊。

針對焊料球所選之特定合金應與用於形成基板之導線之金屬相容(亦即，在藉由助熔劑從金屬移除氧化物時，焊料在回流期間潤濕導線，以形成電互連)。焊料球合金之選擇可取決於環境及/或工人安全問題(例如，導致使用無鉛焊料)或加工溫度條件(例如，確保半導體封裝或電路板在回流期間無劣化)。

焊料球應在底部填充劑不會劣化之溫度下熔化，及因此塌陷。例如，通常理想的是焊料在小於約300℃，諸如於約180℃與約260℃之間，理想地於約220℃與約260℃之間之溫度下熔化。針對焊料球選擇之合金應在高於熔化溫度之約10℃與約40℃之間之溫度下穩定(例如，其不蒸發)，因為典型回流操作導致焊料達到此等溫度。例如，當回流具有相對高熔化溫度如在約210℃與約240℃之間之焊料時，回流溫度通常在約220℃與約280℃之間。類似地，當回流具有相對低熔化溫度如在約160℃與約190℃之間之焊料時，回流溫度較低，通常在約170℃與約230℃之間。

本發明組合物可與任何含鉛焊料(例如，Sn63Pb37及Sn62Pb36Ag2)或實質上不含鉛之焊料一起使用。此等無Pb焊料傾向於具有比含鉛焊料更高之液相溫度且/或需要更長回流持續時間。無Pb焊料之實例包括Au80Sn20、Sn96.2Ag2.5Cu0.8Sb0.5、Sn65Ag25Sb10、Sn96.5Ag3.5、Sn95.5Ag3.8Cu0.7、Sn96.5Ag3Cu0.5、Sn95.5Ag4Cu0.5、Sn93.6Ag4.7Cu1.7、Sn42Bi58、Sn90Bi9.5Cu0.5、Sn99.3Cu0.7、Sn99Cu1、Sn97Cu3、Sn87.1In10.5Ag2Sb0.4、Sn77.2In20Ag2.8、Sn63.6In8.8Zn27.6、

Sn97Sb3及Sn95Sb5。

底部填充劑可覆蓋基板及/或晶圓上之接觸墊及/或焊料球之至少一部分，以賦予一定程度之針對金屬之氧化作用、污染及機械損傷之保護。基板及晶圓可以放在一起，且接觸墊及焊料球利用拾取-放置機器對齊。參見例如圖2。如此，通常將底部填充劑組合物實質上均勻地移置並壓在晶圓所重疊之基板表面部分。然後基板及晶圓(在置於基板上之後)通常通過具有個別加熱控制的多區域烘箱運行，其允許適合具體焊料之加熱曲線。在回流期間，固體有機酸熔化並提供針對金屬表面之助熔活性，從而減少存在於焊料球中或上或者接觸金屬墊表面上之氧化物。然後焊料可在基板與晶圓之間形成電互連。底部填充劑流動，且隨著溫度增加至焊料液相及以上，底部填充劑固化。在回流循環結束時冷卻至室溫時，焊料固化，從而形成機械及電互連，且經固化之底部填充劑為結構提供穩定性。

或者，可使用覆晶接合機來施加熱及壓力而非回流烘箱之熱。使用覆晶接合機允許將覆晶組裝至其上已經安裝組件之電路板。

實例

下表1中列出樣品編號1及2。樣品編號1係出於比較目的而提供；樣品編號2係在本發明之範圍內。

表1

組分		樣品編號/Amt (重量%)	
類型	身份	1	2
環氧化物	TACTIX 742[#]	14.6	13.6
	EPICLON 830-S[$]	8.6	8.1
	EPICLON N665-EXP[%]	29.2	27.3
硬化劑	CUREZOL 2P4MHZ-PW[@]	2.6	2.4
固體有機酸	雙酚酸	--	4.0
無機填充劑	YA050C-MJE[!]	40	40
	M52N	2.5	2.3

增韌劑	Micro BGA 24-440B	2.5	2.3

i. # 固體三縮水甘油環氧樹脂，EEW 150至170，軟化點= 90至100℃

ii. $ 雙酚F環氧樹脂，EEW 165至180，低黏度液體

iii. % 固體甲酚型環氧酚醛樹脂，EEW 200至215，軟化點=64至72℃

iv. ! 經甲基丙烯醯基矽烷表面處理之奈米矽石

v. @ 咪唑

該等組合物係各藉由使用機械混合機將該等環氧組分混合在一起，直至觀察到溶解成均質溶液來製備。隨後，添加增韌劑及無機填充劑並於室溫下繼續攪拌約30至60分鐘的時間，直至獲得具有實質上均勻稠度的黏性糊狀物。最後添加固體有機酸。然後將由此形成之組合物轉移至容器中，直至準備使用。

然後藉由用甲基乙基酮作為溶劑以約1比1之比率稀釋組合物將此等組合物轉化為呈膜形式之B-階段底部填充劑組合物。然後將經稀釋組合物以薄(約5至100 um，諸如約15至50 um)膜施配至釋放襯墊上，然後將該薄膜曝露至約80℃至110℃之高溫條件達約1至約5分鐘之時間段，以去除溶劑。

在實踐中，藉由曝露至如圖5中所描繪之熱壓縮成型條件使用呈膜形式之B-階段底部填充劑組合物。

為提高如此形成之B階段助熔底部填充劑組合物之性能，使用基板上之焊料球可濕性作為評估助熔有效性的量度。此處，參考圖4，將預先施加之底部填充劑膜層壓至塗佈Pd之Ni基板上。一種膜係根據本發明，且出於比較目的選擇一種沒用固體有機酸製成之膜作為對照。將單個500 um直徑共熔體SAC (Sn96.5Ag3.0Cu0.5)焊料球置於膜

頂部。將該球壓成膜，以確保與Ni基板接觸。然後將如此形成之組裝件置於熱板上，將其溫度設定為260℃。在該溫度下10秒之時間段後，檢查球在基板表面上之潤濕行為，其藉由接觸角測量量化。對照展示150℃之接觸角，而本發明之預先施加之底部填充劑膜展示45℃之接觸角。接觸角測量顯示，使用本發明底部填充劑組合物達成在基板上之更佳焊料可濕性，因為較大接觸角(諸如大於約90℃)顯示組合物具有不良可濕性，其導致不良接頭形成及互連品質。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種熱固性樹脂組合物，其包含：

環氧化物組分；

硬化劑；

填充劑組分；及

固體有機酸，其具有在130℃至245℃範圍內之熔點。

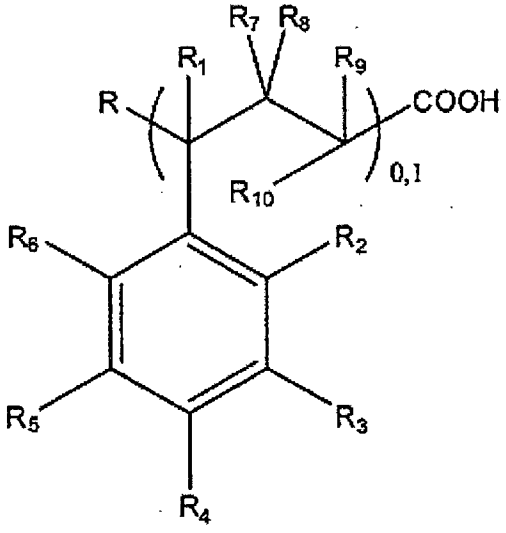
2. 如請求項1之組合物，其中該固體有機酸具有在140℃至230℃範圍內之熔點。

3. 如請求項1之組合物，其中該固體有機酸具有在165℃至175℃範圍內之熔點。

4. 如請求項1之組合物，其中該固體有機酸具有至少一個羧基。

5. 如請求項1之組合物，其中該固體有機酸具有至少一個羧基及至少一個酚羥基。

6. 如請求項1之組合物，其中該固體有機酸係由以下結構所包含：



其中R為氫或C_{1-4}烷基；R_1為氫、芳基或酚；R_2為氫、羥基、C_{1-4}烷基或O-Ra，其中Ra為C(=O)-Rb，其中Rb為C_{1-4}烷基；R_3、R_4及R_5各自獨立地選自氫、C_{1-4}烷基或O-Rb，其中Rb為C_{1-4}烷基；R_6為氫、羥基或O-Rb，其中Rb為C_{1-4}烷基；且R_7-R_9各自獨

立地選自氫或C_{1-4}烷基。

7. 如請求項1之組合物，其中該固體有機酸係由2,3-二羥基苯甲酸、丁香酸、3,4,5-三甲氧基苯甲酸、苔色酸、雙酚酸及乙醯水楊酸中之一者或多者所包含。

8. 如請求項1之組合物，其中該組合物在高於約130℃之溫度下固化。

9. 如請求項1之組合物，其中該組合物在高於約260℃之溫度下固化。

10. 如請求項1之組合物，其呈膜形式。

11. 如請求項10之組合物，其呈佈置於釋放襯墊上之膜形式。

12. 如請求項10之組合物，其呈佈置於半導體晶片、載體基板或電路板中之一者或多者上之膜形式。

13. 如請求項1之組合物，其在熱壓縮接合條件下固化。

14. 一種組裝件，其包括：

熱固性樹脂組合物，其包含：

環氧化物組分；

硬化劑；

填充劑組分；及

固體有機酸，其具有在130℃至245℃範圍內之熔點，呈佈置於介於以下二者之間之膜形式：

矽晶圓，其具有主動側，該主動側具有由此突出之焊料凸塊及

半導體晶粒，其附接有焊料球並與該矽晶圓上之該焊料凸塊對齊。

15. 如請求項14之組裝件，其中該固體有機酸充當該等焊料球之助熔劑。

16. 如請求項14之組裝件，其中該固體有機酸充當用於固化該環氧化物組分之觸媒。

17. 如請求項14之組裝件，其中該等焊料球係由Sn-Pb焊料合金、無Pb焊料合金及其組合構造而成。

18. 如請求項14之組裝件，其中該組合物在回流溫度下與該等焊料球接觸，該組合物潤濕該等焊料球，以形成小於90℃之接觸角。

19. 如請求項14之組裝件，其中該等焊料球係由選自由Sn63:Pb37、Pb95:Sn5、Sn:Ag3.5:Cu0.5及Sn:Ag3.3:Cu0.7組成之群之成員構造而成。

20. 一種製備半導體裝置之方法，其步驟包括：

提供矽晶圓；

將如請求項1之底部填充劑組合物提供至該矽晶圓之表面上，以形成其層；

將焊料球放置在該底部填充劑層上之預定位置；

提供在其表面上具有電接觸墊之基板；

將該矽晶圓與該基板配合，使得該等焊料球與該等電接觸墊對齊，以形成預組裝件；

將該預組裝件曝露至足以提供助熔之高溫條件，隨後使該底部填充劑組合物固化以形成組裝件；及

將該組裝件單粒化以形成複數個半導體裝置。

21. 一種半導體裝置，其包括：

至少一個半導體晶片，其上附著有焊料球；

至少一個載體基板或電路板，其在其表面上具有電接觸墊，該等電接觸墊通過該等焊料球與該至少一個半導體晶片電互連；及

介於該半導體晶片與該載體基板或電路板之間之底部填充劑組合物。