



(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 202222976 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：110138136

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C08L63/00 (2006.01)

C08G59/18 (2006.01)

C08G59/62 (2006.01)

(30)優先權：2020/10/21

日本

2020-176908

(71)申請人：日商松下知識產權經營股份有限公司 (日本) PANASONIC INTELLECTUAL
PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：小西孝憲 KONISHI, TAKANORI (JP)；石垣匡規 ISHIGAKI, MASAKI (JP)；土井
玄太 DOI, GENTA (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

液狀樹脂組成物及其硬化物

(57)摘要

本發明提供一種維持低翹曲性且耐熱性、耐藥性及耐熱絕緣塗層之濡溼性優異的液狀樹脂組成物。本發明之液狀樹脂組成物含有環氧樹脂、硬化劑及陶瓷充填材。前述環氧樹脂包含第 1 環氧樹脂與第 2 環氧樹脂。前述第 1 環氧樹脂具有聚伸烷基二醇骨架。前述第 2 環氧樹脂具有芳香環，且於 1 分子中具有 3 個以上環氧基。前述硬化劑包含於 1 分子中具有 2 個以上酚性羥基之化合物。前述環氧樹脂中之前述第 1 環氧樹脂的比率為 10 質量%以上且 25 質量%以下。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

液狀樹脂組成物及其硬化物

【英文發明名稱】

LIQUID RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT OF THE SAME

【中文】

本發明提供一種維持低翹曲性且耐熱性、耐藥性及耐熱絕緣塗層之濡溼性優異的液狀樹脂組成物。本發明之液狀樹脂組成物含有環氧樹脂、硬化劑及陶瓷充填材。前述環氧樹脂包含第 1 環氧樹脂與第 2 環氧樹脂。前述第 1 環氧樹脂具有聚仲烷基二醇骨架。前述第 2 環氧樹脂具有芳香環，且於 1 分子中具有 3 個以上環氧基。前述硬化劑包含於 1 分子中具有 2 個以上酚性羥基之化合物。前述環氧樹脂中之前述第 1 環氧樹脂的比率為 10 質量%以上且 25 質量%以下。

【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】

液狀樹脂組成物及其硬化物

【英文發明名稱】

LIQUID RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT OF THE SAME

【技術領域】

【0001】 本揭示涉及一種液狀樹脂組成物及液狀樹脂組成物之硬化物，詳細來說是涉及一種含有環氧樹脂、硬化劑及陶瓷充填材之液狀樹脂組成物及該液狀樹脂組成物之硬化物。

【先前技術】

【0002】 AiP(Antenna in Package，天線封裝)等半導體封裝中之密封所用的密封材有被要求在基板的加壓成形中之塑模後的翹曲要小。作為使低翹曲性發揮之手法，一般是使用作為低應力化劑之聚矽氧、丙烯酸橡膠等。作為這種組成物，已知有一種含有有機聚矽氧烷與環氧樹脂之環氧・聚矽氧混合樹脂組成物(參照專利文獻1(日本公開專利公報第2018-145377號))。

【0003】 這種密封材除了低翹曲性，還有被要求耐熱性、對鹼或極性溶劑的耐藥性、以及對硬化磨削後之表面的感光性聚醯亞胺等耐熱絕緣塗層之濡溼性等各種特性要優異。但是，前述習知之樹脂組成物無法滿足該等特性。

【發明內容】

【0004】 本揭示之課題在於提供一種維持低翹曲性且耐熱性、耐藥性及耐熱絕緣塗層之濡溼性優異的液狀樹脂組成物及該液狀樹脂組成物之硬化物。

【0005】 本揭示一態樣之液狀樹脂組成物含有環氧樹脂、硬化劑及陶瓷充填材。前述環氧樹脂包含第1環氧樹脂與第2環氧樹脂。前述第1環氧樹脂具有聚伸烷基二醇骨架。前述第2環氧樹脂具有芳香環，且於1分子中具有3個以上

環氧基。前述硬化劑包含於1分子中具有2個以上酚性羥基之化合物。前述環氧樹脂中之前述第1環氧樹脂的比率為10質量%以上且25質量%以下。

【0006】 本揭示一態樣之硬化物係前述液狀樹脂組成物之硬化物。

【實施方式】

【0007】 用以實施發明之形態

<液狀樹脂組成物>

本實施形態之液狀樹脂組成物(以下亦稱組成物(X))含有環氧樹脂、硬化劑及陶瓷充填材。環氧樹脂包含第1環氧樹脂與第2環氧樹脂。第1環氧樹脂具有聚伸烷基二醇骨架。第2環氧樹脂具有芳香環，且於1分子中具有3個以上環氧基。硬化劑包含於1分子中具有2個以上酚性羥基之化合物。環氧樹脂中之第1環氧樹脂的比率為10質量%以上且25質量%以下。

【0008】 本案發明人等發現，在液狀樹脂組成物中，藉由使用第1環氧樹脂及第2環氧樹脂之2種特定環氧樹脂與前述特定硬化劑，並將環氧樹脂中之第1環氧樹脂的比率設為前述特定範圍，低翹曲性、耐熱性、耐藥性及耐熱絕緣塗層之濡溼性即可全都滿足。如此一來，根據本揭示，可提供一種維持低翹曲性且耐熱性、耐藥性及耐熱絕緣塗層之濡溼性優異的液狀樹脂組成物。

【0009】 本實施形態之液狀樹脂組成物具備前述構成即可發揮前述效果之理由雖然未必明確，但例如可推測如下。亦即，認為藉由使用具有聚伸烷基二醇骨架之第1環氧樹脂，並將其比率設為10質量%以上，可有助於降低翹曲，並且藉由將其比率設為25質量%以下，可抑制濡溼性的惡化。又，認為藉由使用具有芳香環，且於1分子中具有3個以上環氧基之第2環氧樹脂，可因為芳香環的存在及環氧樹脂之交聯結構的形成而提升耐熱性，又，藉由使用於1分子中具有2個以上酚性羥基之硬化劑，可提升耐藥性。藉由該等，本實施形態之液狀組成物可做成令低翹曲性、耐熱性、耐藥性及耐熱絕緣塗層之濡溼性全都優

【0019】 E^1 及 E^2 所示包含環氧基之1價基可舉例如取代或非取代之環氧基、取代或非取代之環氧丙基等。取代基可舉例如甲基等烷基等。

【0020】 n 宜為2以上且500以下，5以上且300以下較佳，10以上且200以下更佳。

【0021】 第1環氧樹脂可舉例如聚乙二醇二環氧丙基醚、聚丙二醇二環氧丙基醚、聚三亞甲二醇二環氧丙基醚、聚四亞甲二醇二環氧丙基醚、聚六亞甲二醇二環氧丙基醚等。

【0022】 第1環氧樹脂之市售物可舉例如阪本藥品工業社製之SR-4PG、SR-TPG、日鐵Chemical & Material社製之PG-207、PG-207GS、三菱Chemical社製之YX7400、四日市合成社製之EPOGOSEY PT等。

【0023】 環氧樹脂整體中之第1環氧樹脂的比率為10質量%以上且25質量%以下這點很重要。藉由將第1環氧樹脂的比率設為該範圍，可兼顧低翹曲性與耐熱絕緣塗層之濡溼性雙方。第1環氧樹脂的比率若小於10質量%，翹曲便會增大。該比率若大於25質量%，濡溼性便會惡化。

【0024】 第1環氧樹脂的比率宜為13質量%以上，15質量%以上較佳。第1環氧樹脂的比率宜為22質量%以下，20質量%以下較佳。

【0025】 第1環氧樹脂對組成物(X)的比率宜為1質量%以上且10質量%以下，2質量%以上且6質量%以下較佳，3質量%以上且5質量%以下更佳。

【0026】 (第2環氧樹脂)

第2環氧樹脂是具有芳香環，且於1分子中具有3個以上環氧基之環氧樹脂。第2環氧樹脂在25°C下宜為液狀。第2環氧樹脂之環氧基數宜為3以上且10以下，3以上且6以下較佳，3或4更佳。第2環氧樹脂可使用1種或2種以上。

【0027】 作為芳香環，可舉例如苯環、萘環、蒽環、菲環、芘環、稠四苯環、稠五苯環、茛環、茈環、茈環等。

且70質量%以下，20質量%以上且60質量%以下更佳。

【0035】 第2環氧樹脂對組成物(X)的比率宜為2質量%以上且30質量%以下，3質量%以上且20質量%以下較佳，5質量%以上且10質量%以下更佳。

【0036】 (第3環氧樹脂)

第1環氧樹脂及第2環氧樹脂以外之第3環氧樹脂在25°C下宜為液狀。第3環氧樹脂可舉例如雙酚F型環氧樹脂、雙酚A型環氧樹脂、加氫雙酚型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、含萘環環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、雙環戊二烯型環氧樹脂、苯酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂、脂肪族系環氧樹脂、含環氧丙基之聚矽氧樹脂、環氧丙基胺型環氧樹脂等，且具有2個環氧基者等。從進一步提升耐熱性的觀點來看，第3環氧樹脂宜包含雙酚F型環氧樹脂(具有2個環氧基者)。

【0037】 環氧樹脂整體中之第3環氧樹脂的比率宜為10質量%以上且80質量%以下。此時，可進一步提升組成物(X)的耐熱性。該比率較宜為15質量%以上且70質量%以下，20質量%以上且60質量%以下更佳。

【0038】 第3環氧樹脂對組成物(X)的比率宜為1質量%以上且20質量%以下，2質量%以上且15質量%以下較佳，3質量%以上且10質量%以下更佳。

【0039】 [硬化劑]

硬化劑包含於1分子中具有2個以上酚性羥基之化合物(以下亦稱硬化劑A)。硬化劑A在25°C下宜為液狀。硬化劑亦可包含硬化劑A以外之其他硬化劑。硬化劑可使用1種或2種以上。

【0040】 硬化劑A可舉例如苯酚酚醛樹脂、甲酚酚醛樹脂、萘酚酚醛樹脂等酚醛型樹脂；具有伸苯基骨架或聯伸苯基骨架之苯酚芳烷基樹脂、具有伸苯基骨架或聯伸苯基骨架之萘酚芳烷基樹脂等芳烷基型樹脂；三酚甲烷型樹脂等多官能型酚樹脂；雙環戊二烯型苯酚酚醛樹脂、雙環戊二烯型萘酚酚醛樹脂等

雙環戊二烯型酚樹脂；萘改質酚樹脂；雙酚A、雙酚F等雙酚型樹脂；三嗪改質酚醛樹脂等。

【0041】 硬化劑整體中之硬化劑A的比率宜為50質量%以上。此時，可進一步提升組成物(X)的耐藥性。該比率較宜為80質量%以上，95質量%以上更佳。硬化劑A的比率亦可為100質量%。

【0042】 相對於環氧樹脂100質量份，硬化劑A的比率宜為30質量份以上且100質量份以下。此時，可進一步提升組成物(X)的耐藥性。該比率較宜為40質量份以上且80質量份以下，50質量份以上且70質量份以下更佳。

【0043】 硬化劑A對組成物(X)的比率宜為2質量%以上且30質量%以下，4質量%以上且20質量%以下較佳，8質量%以上且15質量%以下更佳。

【0044】 其他硬化劑可舉例如酸酐系硬化劑、芳香族胺系硬化劑、咪唑系硬化劑、醯肼系硬化劑、聚硫醇系硬化劑、路易斯酸-胺錯合物系硬化劑等。

【0045】 相對於環氧樹脂1當量，硬化劑的當量例如為0.6以上且1.4以下。

【0046】 相對於環氧樹脂100質量份，硬化劑的比率宜為30質量份以上且100質量份以下，40質量份以上且80質量份以下較佳，50質量份以上且70質量份以下更佳。

【0047】 硬化劑對組成物(X)的比率宜為2質量%以上且30質量%以下，4質量%以上且20質量%以下較佳，8質量%以上且15質量%以下更佳。

【0048】 [硬化促進劑]

組成物(X)可含有硬化促進劑。

【0049】 硬化促進劑可舉例如2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑類；1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-十一烯-7、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬烯-5、5,6-二丁基胺基-1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7等環脒類；2-(二甲基胺基甲基)酚、三仲乙二胺、苄基二甲基胺、三乙醇胺、二甲基胺基乙醇、

參(二甲基胺基甲基)酚等三級胺類；三丁基膦、甲基二苯基膦、三苯基膦、參(4-甲基苯基)膦、二苯基膦、三苯基膦與對苯醌之加成反應物、苯基膦等有機膦類；四苯硼酸四苯鎂、乙基三苯硼酸四苯鎂、四丁硼酸四丁鎂等四取代硼酸四取代鎂；具有硼酸鹽以外之對陰離子的四級鎂鹽；四苯硼酸2-乙基-4-甲基咪唑、四苯硼酸N-甲基嗎福林等四苯基硼鹽等。

【0050】 相對於環氧樹脂100質量份，硬化促進劑的比率宜為0.1質量份以上且10質量份以下，1質量份以上且5質量份以下較佳。

【0051】 硬化促進劑對組成物(X)的比率例如為0.05質量%以上且1質量%以下。

【0052】 [陶瓷充填材]

陶瓷充填材可舉例如二氧化矽、氧化鋁、氮化鋁、氮化矽等。二氧化矽可舉例如結晶二氧化矽、非結晶二氧化矽、非晶二氧化矽、熔融二氧化矽、破碎狀二氧化矽等。陶瓷充填材可將該等之2種以上混合來使用。

【0053】 陶瓷充填材的粒子形狀可舉例如球狀、鏈狀、繭狀、異形狀、不定形狀等。

【0054】 陶瓷充填材的平均粒徑宜為0.5 μm 以上且10 μm 以下，0.5 μm 以上且5 μm 以下較佳。陶瓷充填材可使用1種充填材，亦可使用平均粒徑彼此不同之2種以上充填材。陶瓷充填材宜包含平均粒徑不同之2種充填材。

【0055】 陶瓷充填材的平均粒徑是從藉由雷射繞射散射法所進行之測定結果求得之粒度分布求出的中值粒徑(D50)。

【0056】 陶瓷充填材包含2種充填材時，陶瓷充填材宜包含平均粒徑為1 μm 以上且50 μm 以下的充填材(以下亦稱充填材1)及平均粒徑為0.1 μm 以上且小於1 μm 的充填材(以下亦稱充填材2)。此時，可進一步提高陶瓷充填材的含量。

【0057】 充填材1的平均粒徑宜為0.5 μm 以上且10 μm 以下，0.5 μm 以上且

5 μ m以下較佳。

【0058】 陶瓷充填材整體中之充填材1的比率宜為50質量%以上且99質量%以下，60質量%以上且90質量%以下較佳，70質量%以上且85質量%以下更佳。

【0059】 充填材2的平均粒徑宜為0.2 μ m以上且0.9 μ m以下，0.5 μ m以上且0.7 μ m以下較佳。

【0060】 陶瓷充填材整體中之充填材2的比率宜為1質量%以上且50質量%以下，10質量%以上且40質量%以下較佳，15質量%以上且30質量%以下更佳。

【0061】 充填材2對充填材1的質量比(充填材2/充填材1)宜為0.1以上且1以下，且宜為0.2以上0.5以下。

【0062】 組成物(X)中之陶瓷充填材的比率宜為50質量%以上，60質量%以上較佳，70質量%以上更佳。該比率宜為90質量%以下，80質量%以下較佳，75質量%以下更佳。

【0063】 陶瓷充填材宜業經例如耦合劑等進行表面處理。陶瓷充填材可藉由經表面處理而提升與環氧樹脂之親和性。耦合劑可舉例如矽烷耦合劑、鈦酸酯耦合劑、鋁耦合劑、鋁/鋯耦合劑等。矽烷耦合劑可舉例如 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等環氧丙氧基矽烷；N- β (胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺丙基三甲氧基矽烷等胺基矽烷；烷基矽烷；脲基矽烷；乙烯基矽烷等。相對於陶瓷充填材及耦合劑的合計量，耦合劑的比率例如為0.01質量%以上且1質量%以下。

【0064】 [添加劑]

組成物(X)亦可在不損及本實施形態效果之範圍內含有前述成分以外之添加劑。添加劑可舉例如阻燃劑、阻燃助劑、離子捕捉劑(ion trap agent)、著色劑、

低應力化劑、賦黏劑、聚矽氧可撓劑等。

【0065】 阻燃劑可舉例如氫氧化鎂、氫氧化鋁、紅磷等。

【0066】 著色劑可舉例如碳黑、赤鐵氧化物、氧化鈦、酞青素、茈黑等。

【0067】 低應力化劑可舉例如聚矽氧彈性體、聚矽氧樹脂、聚矽氧油、丁二烯系橡膠等。丁二烯系橡膠可舉例如丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物等。

【0068】 組成物(X)由於低翹曲性、耐熱性、耐藥性及耐熱絕緣塗層之濡溼性優異，因此可適合用於例如AiP等半導體封裝中之密封用。

【0069】 <硬化物>

本實施形態之硬化物是組成物(X)之硬化物。本實施形態之硬化物可藉由將組成物(X)在例如氧化鋁陶瓷等陶瓷基板上利用真空壓製成形機等進行加熱成形而製得。加熱成形的溫度例如為100℃以上且180℃以下，宜為120℃以上且150℃以下。加熱成形的時間例如為10秒以上且1小時以下，宜為1分鐘以上且20分鐘以下。

【0070】 [實施例]

以下，藉由實施例進一步詳細說明本揭示，但本揭示不受該等實施例任何限定。

【0071】 <液狀樹脂組成物的調製>

將表1所示原料摻混，以混合機均勻地混合分散而獲得液狀樹脂組成物。另外，原料的詳細內容如下述。

-環氧樹脂

- 第1環氧樹脂：日鐵Chemical & Material社製之「PG207」。聚丙二醇二環氧丙基醚。

- 第2環氧樹脂：HUNTSMAN社製之「Araldite MY720」。N,N,N',N'-四環

氧丙基-4,4'-亞甲基雙苯胺。

- 第3環氧樹脂：雙酚F型環氧樹脂。三菱Chemical社製之「806」。

-硬化劑

- 苯酚系硬化劑：明和化成社製之「MEH8000H」。
- 酸酐系硬化劑：新日本理化社製之「RIKACID MH-700」。
- 芳香族胺系硬化劑：日本化藥社製之「KAYAHARD A-A」。4,4'-二胺-3,3'-

二乙基二苯基甲烷。

-硬化促進劑

- 咪唑系硬化促進劑：四國化成社製之「2E4MZ」

陶瓷充填材

• 充填材1：Denka社製之「FB-3SDX」。熔融二氧化矽。球狀。平均粒徑3.3 μ m。

- 充填材2：Admatechs社製之「SO25H」。球狀二氧化矽。平均粒徑0.6 μ m。

-耦合劑：

• 矽烷耦合劑：Momentive社製之「A187」。環氧矽烷(γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷)。

-著色劑

- 碳黑：三菱Chemical社製之「MA-100」。

【0072】 <特性評估>

[低翹曲性]

使用尺寸70mm×60mm、厚度0.2mm的氧化鋁陶瓷，以塑模厚度0.5m，利用真空壓製成形機在135°C、5分鐘的條件下進行成形，並測定成形後的翹曲量。

A：翹曲量小於0.5mm。

B：翹曲量為0.5mm以上且小於1mm。

C：翹曲量為1mm以上。

【0073】 [耐熱性]

藉由動態黏彈性測定裝置(DMA)測定玻璃轉移溫度(Tg)。

A：Tg為150°C以上。

B：Tg為125°C以上且低於150°C。

C：Tg低於125°C。

【0074】 [耐熱絕緣塗層之濡溼性]

藉由富士FILM Electronic Materials社製之「Polyimide LTC9320」的旋塗膜對液狀樹脂組成物之硬化物的磨削表面的形成性進行評估。磨削是使用DISCO社製之研磨機，磨削輪是使用SD3000，以磨削目標深度5 μ m進行表面磨削。塗膜是使用MIKASA社製之旋塗機，以工作台旋轉數2000rpm、塗佈目標厚度3 μ m進行塗佈。從試驗片外周起算5mm內側排除在評估對象外。

A：未確認到1.0mm²以上的塗膜缺損及波浪紋。

B：未確認到1.0mm²以上的塗膜缺損，但確認到波浪紋。

C：確認到1.0mm²以上的塗膜缺損。

【0075】 [耐藥性]

測定液狀樹脂組成物之硬化物(尺寸50mm×50mm、厚0.3mm)在藥品液中之40°C、12小時處理後的質量變化。使用10質量%KOH水溶液及N-甲基吡咯啉酮(NMP)來作為藥品。

A：在兩藥品中，質量變化小於±0.5質量%。

B：在兩藥品中，質量變化小於±1質量%(惟，在兩藥品中，質量變化小於±0.5質量%的情況除外)。

C：在任一藥品中，質量變化為±1質量%以上。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種液狀樹脂組成物，含有環氧樹脂、硬化劑及陶瓷充填材，

前述環氧樹脂包含第1環氧樹脂與第2環氧樹脂，

前述第1環氧樹脂具有聚伸烷基二醇骨架，

前述第2環氧樹脂具有芳香環，且於1分子中具有3個以上環氧基，

前述硬化劑包含於1分子中具有2個以上酚性羥基之化合物，

前述環氧樹脂中之前述第1環氧樹脂的比率為10質量%以上且25質量%以下。

【請求項2】 如請求項1之液狀樹脂組成物，其更含有硬化促進劑。

【請求項3】 如請求項1或2之液狀樹脂組成物，其中前述環氧樹脂包含與前述第1環氧樹脂及前述第2環氧樹脂不同之第3環氧樹脂。

【請求項4】 如請求項1或2之液狀樹脂組成物，其中前述液狀樹脂組成物中之前述陶瓷充填材的比率為70質量%以上且90質量%以下。

【請求項5】 如請求項1或2之液狀樹脂組成物，其中前述陶瓷充填材的平均粒徑為0.5 μm 以上且10 μm 以下。

【請求項6】 如請求項1或2之液狀樹脂組成物，其中前述陶瓷充填材包含平均粒徑不同之2種充填材。

【請求項7】 一種硬化物，係如請求項1至6中任一項之液狀樹脂組成物之硬化物。