

公告本

附件 1: 第 85103016 號專利申請案

中文說明書修正本

民國 88 年 12 月呈

436509

申請日期	85 年 3 月 13 日
案 號	85103016
類 別	C08L 63/00, C08K 5/49

(以上各欄由本局填註)

A4

88.12.24 修正
年 月 日
補充

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	半導體包封用環氧樹脂組合物及以其包封之半導體裝置
	英 文	Semiconductor encapsulating epoxy resin compositions and semiconductor devices encapsulated therewith
二、發明 人	姓 名	(1) 淺野英一 Asano, Eiichi (2) 青木貴之 Aoki, Takayuki (3) 塩原利夫 Shiobara, Toshio
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一番地 一〇 信越化學工業株式会社シリコン電子 c/o, Silicone-Electronics Materials Laboratory, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 1-10, Oaza Hitomi, (2) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一番地 一〇 信越化學工業株式会社シリコン電子 c/o, Silicone-Electronics Materials Laboratory, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 1-10, Oaza Hitomi, (3) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一番地 一〇 信越化學工業株式会社シリコン電子 c/o, Silicone-Electronics Materials Laboratory, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 1-10, Oaza Hitomi,
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 信越化學工業股份有限公司 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. (2) 汽巴化學專業股份有限公司 Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
	國 籍	(1) 日本 (2) 瑞士
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代區大手町二丁目六番一號 6-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo Japan (2) 瑞士倍斯市克利貝克街一四一號 Klybeckstr. 141, CH-4057 Bael, Switzerland
	代 表 人 姓 名	(1) 瀧野武雄 Takeo, Takino (2) 艾·羅其 Roueche, A. 漢斯彼得·威特廉 Wittlin, Hans-Peter

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

436509

申請日期	85 年 3 月 13 日
案 號	85103016
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 彼得·弗理 Flury, Peter (5) 沃夫根·史卡夫 Scharf, Wolfgang (6) 岡田正 Okada, Tadashi
	國 籍	(4) 瑞士 (5) 德國 (6) 日本 (4) 瑞士喜莫瑞穆登路四一五號 Muldenweg 415, 4204 Himmelries Switzerland (5) 德國格林薩－維能，羅特勒圓環一一C Rottler Ring 11 c 79639 Grenzach-Wyhlen Germany (6) 瑞士歐布威爾史塔勒麥路四五號 Stallennmattstrasse 45, 4104 Oberwil Switzerland
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

436509

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本 1995 年 4 月 10 日 7-109059 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

89.12.26 修正
年 月 日 補充

五、發明說明(1)

發明之背景

發明之領域

本發明係關於一種半導體包封用環氧樹脂組合物且更具體而言，係有關一種半導體包封用環氧樹脂組合物，其不含三氧化二銻與溴化化合物或包含少量三氧化二銻且可硬化成具有改良抗高溫度暴露性，阻燃性與耐再流動龜裂性。本發明亦關於一種以該呈硬化形式之組合物包封之半導體裝置。

背景技藝

近來之趨勢傾向高密度包裝半導體裝置，半導體裝置包裝之主流係表面裝載包裝。此類表面裝載包裝會有可靠性的問題。於製造時，以傳統包封物質包封之包裝被暴露在約215至260℃之高溫下，晶片一包封物質介面會分離且包封物質部份會龜裂。因而無法確保包裝後之可靠性。

在此類情況之下，使用特徵為低吸水性及耐再流動龜裂性之雙苯基類型環氧樹脂作為包封物質廣泛地被應用於表面裝載包裝。雖然雙苯基類型環氧樹脂在高溫度下由於低吸水性與低模數而比傳統之包封物質具有優越之耐再流動龜裂性，但比傳統包封物質在可靠性測試以檢視抗高溫暴露性或類似性質方面為差而留下嚴重之問題。

積體電路置於高溫時會發生故障，原因在於鋁電極與金線間之接點處會形成間金屬(intermetallic)化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(2)

而增加電阻值，最後損害到接線。已知此間金屬化合物之形成係包含於樹脂組合物中作為阻燃劑之 Br^- 或 Sb^{3+} 存在下所促成。最常使用之阻燃劑係溴化環氧樹脂與三氧化二銻之組合。所以，減少摻合的阻燃劑用量對改良抗高溫暴露性將會有效。

不幸地，減少阻燃劑摻含量以改良抗高溫暴露性在某種程度上卻犧牲了阻燃性，亦即無法符合UL-94，V-0等級之阻燃性標準。

作為阻燃劑之三氧化二銻(Sb_2O_3)與溴化化合物係毒性材料。由其對人體與環境影響之立場看，吾人期望樹脂組合物不包含三氧化二銻與溴化化合物或包含最少量之三氧化二銻。

發明之概要

本發明之目的係提供一種半導體包封用環氧樹脂組合物，其能去除或減少三氧化二銻與溴化化合物的使用量且可硬化成具有改良抗高溫暴露性，阻燃性與耐再流動龜裂性之產物。本發明之另一目的係提供一種以此類半導體包封用環氧樹脂組合物之硬化產物包封之半導體裝置。

本發明人等已發現，使用以下定義之化學式(1)化合物為阻燃劑之半導體包封用環氧樹脂組合物其硬化之產物即使無三氧化二銻與溴化化合物，亦改良了阻燃性。此硬化之產物在耐再流動龜裂性與抗高溫暴露性等方面亦有改進。因而以該硬化產物包封之半導體裝置其高溫可靠性

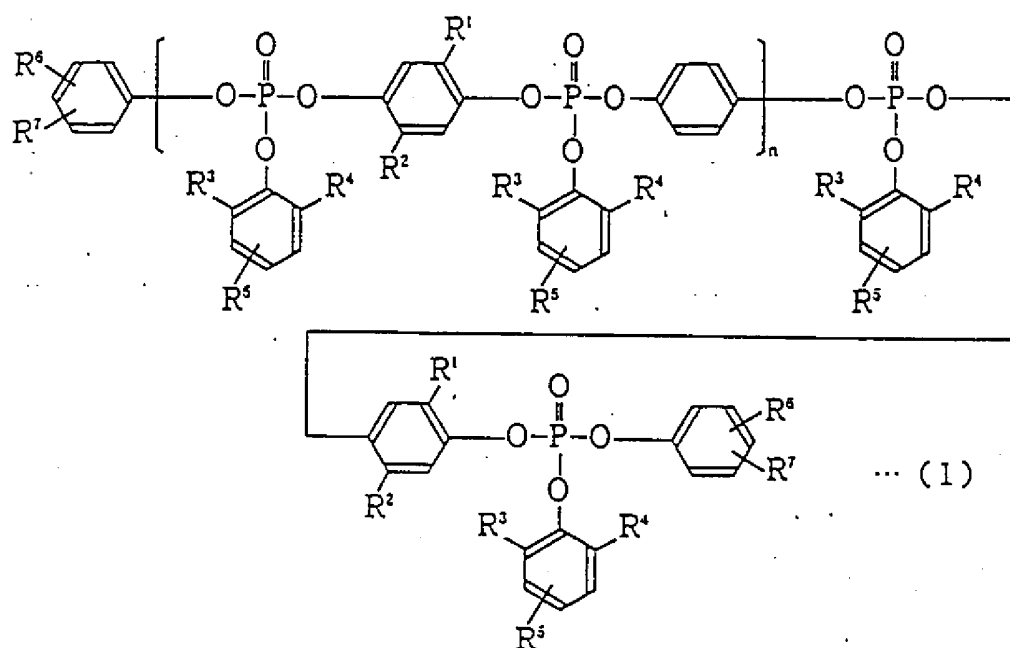
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

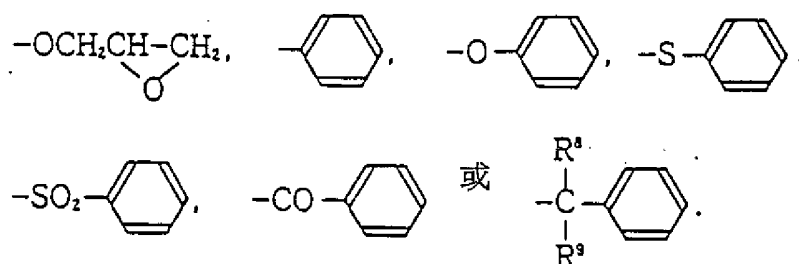
五、發明說明(3)

得以改善。本發明乃是基於此項發現而得。

化學式(1)：



其中， R^1 與 R^2 各係具有 1 至 4 個碳原子之烷基， R^3 與 R^4 各係氫原子或具有 1 至 4 個碳原子之烷基， R^5 係氫原子，羥基或去水甘油基 (glycidoxy)， R^6 與 R^7 各係氫原子，羥基或以下所示之基



R^8 與 R^9 各係氫原子或甲基， n 係 0 至 10 之整數。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

簡言之，本發明提供一種半導體包封用環氧樹脂組合物包含

(A) 20至80份以重量計環氧樹脂，

(B) 20至80份以重量計硬化劑，

(C) 0.1至50份以重量計化學式(1)之化合物，與

(D) 200至1200份以重量計無機填料。

以此組合物之硬化產物包封之半導體裝置亦在本文中予以考慮。

本發明之環氧樹脂組合物使用如化學式(1)所定義特定結構之磷化合物，以取代傳統作為阻燃劑之溴化環氧樹脂與三氧化二銻。因為組合物不含任何於高溫暴露下可能促進間金屬化合物形成之 Br^- 與 Sb^{3+} 來源，以此組合物之硬化產物所包封之半導體裝置相較於不含阻燃劑之環氧樹脂組合物而言呈現出高溫可靠性。本發明之組合物亦具有優越之阻燃性與耐再流動龜裂性。此外，因為略掉有害於人體與污染環境之三氧化二銻與溴化化合物，本發明提供之環氧樹脂組合物在工業上係非常有用。

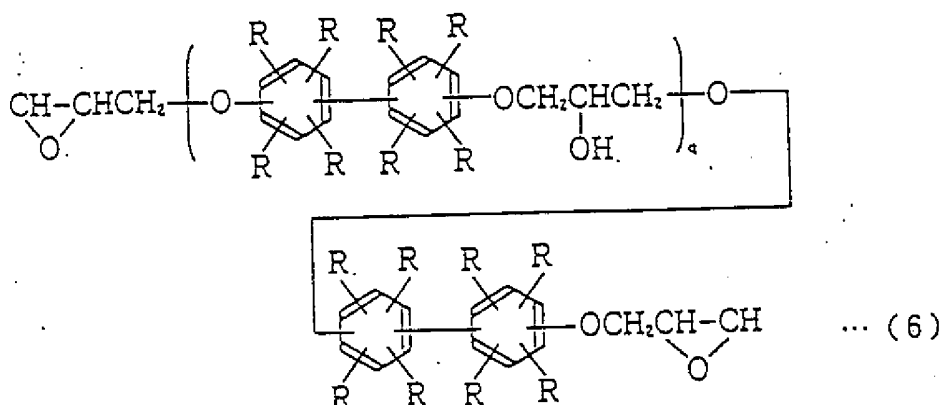
發明之詳細敘述

根據本發明之半導體包封用環氧樹脂組合物之第一基本組成份或組成份(A)係一種環氧樹脂。其種類包括雙苯基型環氧樹脂，線型酚醛樹脂型環氧樹脂，多官能基環

五、發明說明(5)

氧樹脂，脂環族環氧樹脂，雜環環氧樹脂，雙酚 A 環氧樹脂，含苯環環氧樹脂，與鹵化環氧樹脂。其中較佳者係雙苯基型環氧樹脂，原因在於為彼等最有效地滿足耐再流動龜裂性之需求。若需要，另一環氧樹脂或其它樹脂可與雙苯基型環氧樹脂合併使用。

雙苯基型環氧樹脂典型由以下之一般化學式(6)表示之。



其中，R 係氫原子或具有 1 至 5 個碳原子之烷基，且 q 係 0 至 5 之整數。

任何硬化劑(B)若其為具有至少兩個能夠與環氧樹脂反應之官能基即可用於環氧樹脂。硬化劑在分子結構與分子量方面並無特別限制。硬化劑之範例為酚樹脂(包含雙酚 A 型和 F 型酚樹脂)，酚線型酚醛樹脂，三酚烷型酚樹脂與其聚合物，雙苯基型酚樹脂，二環戊二烯-酚線型酚醛樹脂，酚芳烷基型酚樹脂，含苯環酚樹脂，脂環酚樹脂，與雜環酚樹脂。胺類與酸酐類亦可使用為硬化劑。彼等可單獨或混合使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

若(A) + (B)之總計係100份以重量計，則環氧樹脂(A)與硬化劑(B)被使用之比率為20至80份以重量計環氧樹脂(A)及80至20份以重量計硬化劑(B)。特別是以酚樹脂為硬化劑時，其摻合量以環氧樹脂中之環氧基對酚樹脂中之酚羥基之莫耳比率計，較佳為1/2至2/1，更佳為1/2至3/2，最佳為4/5至3/2。

於實行本發明時，宜使用硬化觸媒以促進環氧樹脂與硬化劑間之硬化反應。任何硬化觸媒若能促進硬化反應即可使用。硬化觸媒之範例包含磷化合物諸如三苯膦(PHOSPHINE)，三丁基膦，三(對-甲基苯基)膦，三(對-甲氧基苯基)膦，三(對-乙氧基苯基)膦，三苯基膦三苯基硼酸鹽，與四苯基膦四苯基硼酸鹽；三級胺類諸如三乙胺，苯甲基二甲基胺， α -甲基苯甲基二甲基胺，與1,8-二氮雜雙環(5.4.0)-十一烯-7[1,8-diazabicyclo(5.4.0)undecene-7]；與咪唑類諸如2-甲基咪唑，2-苯咪唑，與2-苯基-4-甲基咪唑。

硬化觸媒之摻合量以每100份重量計環氧樹脂與硬化劑之組合而言宜為0.01至20份以重量計，特別是0.1至10份以重量計。

本發明組合物之特徵係以化學式(1)之化合物為阻燃劑。

化學式(1)：

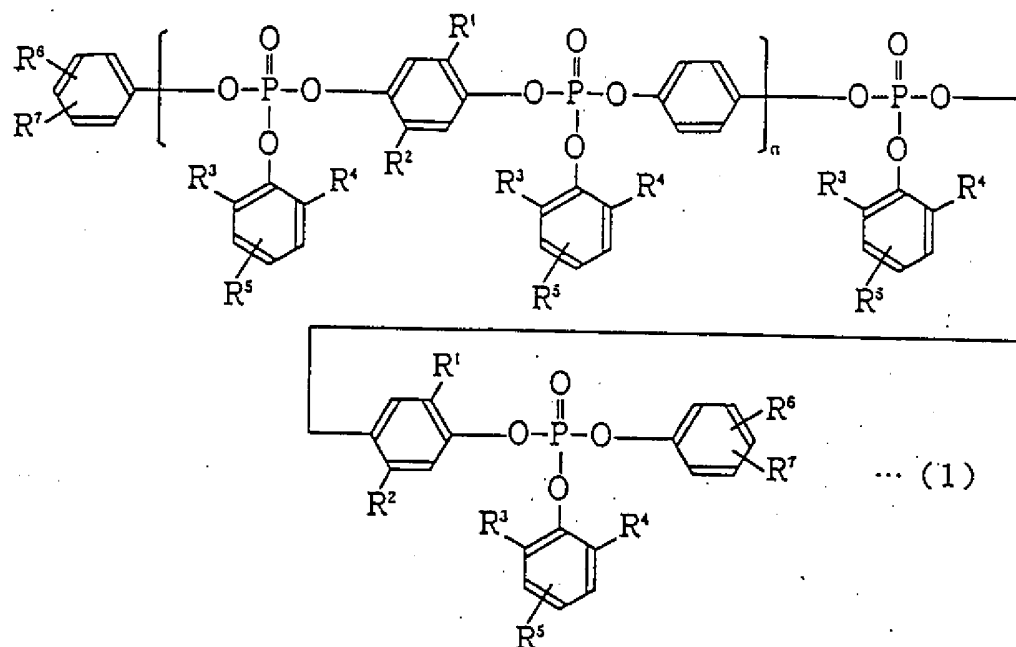
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

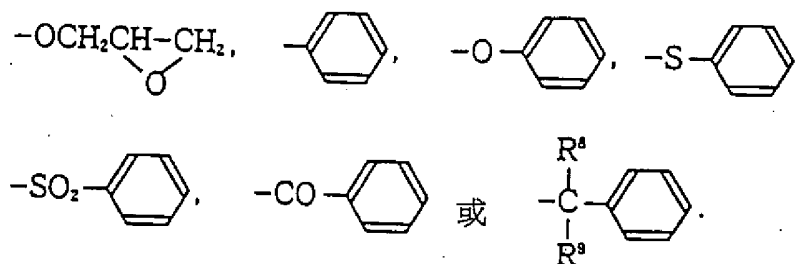
訂

線

五、發明說明(7)



其中， R^1 與 R^2 各係具有 1 至 4 個碳原子之烷基。 R^3 與 R^4 各係氫原子或具有 1 至 4 個碳原子之烷基。 R^5 係氫原子，經基或去水甘油基 (glycidoxy) ($-OCH_2CH-C(H)-CH_2-$)。 R^6 與 R^7 各係氫原子，經基或以下所示之基



R^8 與 R^9 各係氫原子或甲基。 n 係 0 至 10 之整數。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

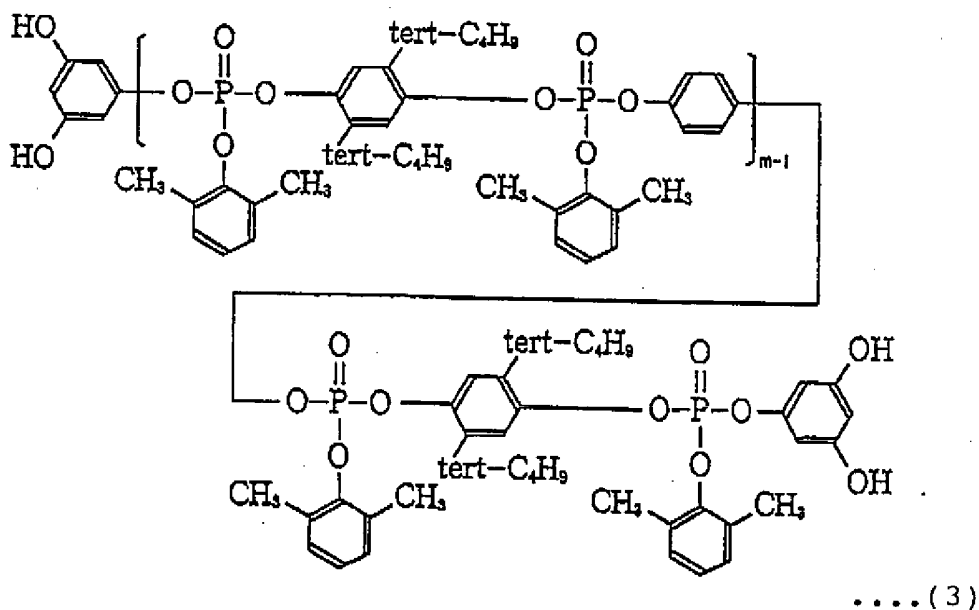
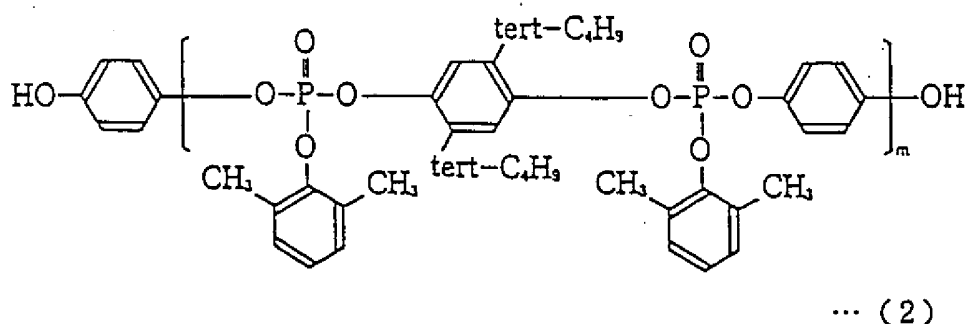
訂

線

五、發明說明 (8)

具有 1 至 4 個碳原子之烷基包含甲基，乙基，正 - 丙基，異 - 丙基，正 - 丁基，二級 - 丁基，與三級 - 丁基，雖然 R^1 至 R^7 係如以上之定義， R^1 和 R^2 較佳係相同烷基，最佳係三級 - 丁基。 R^3 和 R^4 較佳係甲基， R^5 較佳係氫原子。 R^6 與 R^7 中至少一個較佳係羥基或縮水甘油醚基，因為此等化合物可與環氧樹脂成份反應以形成樹脂骨幹之部份。

化學式 (1) 之化合物中較佳者係以下化學式 (2) 及 (3) 之化合物。



其中， m 係 1 至 11 之整數。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

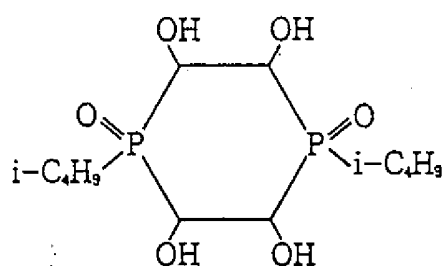
線

五、發明說明(9)

需注意化學式(1)之化合物在120℃及RH100%下萃取後氯離子與鹼金屬離子合計最好應少於50ppm,更佳少於10ppm。氯離子與鹼金屬離子合計超過50ppm時將對組合物之抗高溫暴露性與抗溼氣性有不利之影響。

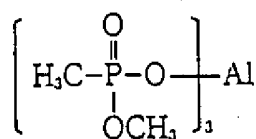
化學式(1)之阻燃劑被加入組合物中之量以每100份重量計環氧樹脂與硬化劑(典型為酚樹脂)合計量計為0.1至50份以重量計。阻燃劑少於0.1份則阻燃性會不足,反之阻燃劑超過50份將增加組合物於模製時之黏度,對模製有不利之影響。

於實行本發明時宜將以下化學式(4)或(5)之含磷化合物作為阻燃劑助劑伴隨化學式(1)化合物摻合。併用化學式(1)之化合物與化學式(4)或(5)之化合物比單獨使用化學式(1)之化合物更易於符合阻燃性標準(UL-94, V-0等級)。



... (4)

(CYAGARD RF 1204, Citex-Ind.)



... (5)

(REOFLAM 410, FMC-Ind)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

化學式(4)或(5)之阻燃劑助劑之添加量以每100份重量計環氧樹脂與硬化劑(典型為酚樹脂)合計量計較佳為0.1至50份以重量計。此助劑少於0.1份則無法達到其目的,反之助劑超過50份將增加組合物之黏度而阻礙模製。化學式(4)或(5)化合物及化學式(1)化合物之混合比率較佳係自0.2:1至2:1。

本發明之環氧樹脂組合物另外包含(D)無機填料,其係選自傳統環氧樹脂組合物中普遍使用之無機填料。填料例子包含氧化矽填料,諸如熔融氧化矽與結晶性氧化矽,礬土,矽氮化物,鋁氮化物,硼氮化物,氧化鈦,與玻璃纖維。無機填料的平均微粒尺寸或形狀並無特殊限制,儘管就模製性及流動性而言以平均微粒尺寸約5至40微米為較佳。無機填料之添加量以每100份重量計環氧樹脂與硬化劑(典型為酚樹脂)合計量計為200至1,200份以重量計。填料含量少於200份之組合物具有較大之膨脹係數因而會有更多應力被施加於半導體裝置而減損其性質。至於抗高溫暴露性,在高溫暴露下形成之間金屬化合物承受更多應力,造成諸特性之損失。填料含量高於1,200份之組合物具有較高黏度而對模製具不利之影響。本文建議使用表面經矽烷偶合劑處理過之無機填料以使增強介於樹脂與填料表面間之鍵結強度。

若需要,本發明之環氧樹脂組合物可另外包含各種添加物。添加物之例子為應力釋放劑,如熱塑性樹脂、熱塑性彈性體、有機合成橡膠與矽酮;蠟,如棕櫚蠟;脂肪酸

五、發明說明(11)

與金屬鹽類，如硬脂酸；顏料，如碳黑、鈷藍、與紅色鐵氧化物；矽烷耦合劑，如去水甘油丙基三甲氧基矽烷；表面處理劑，如烷基鈦酸酯；抗氧化劑；與鹵素誘捕(TRAPPING)劑。

本發明之環氧樹脂組合物可藉例如均勻攪動和摻合預定量之上述基本組成份及選擇性使用之組成份，且用預熱至70至95℃之捏塑機、熱滾輪研磨機或擠製機捏塑混合物，冷卻並粉碎成碎片而被製得。

如此獲得之環氧樹脂組合物可用於包封各種半導體裝置。此組合物可藉任何傳統技術，諸如轉移模製，射出模製，與澆鑄而被模製於半導體裝置之上。低壓移轉模製對本發明之環氧樹脂組合物具有效益。環氧樹脂組合物較佳係在150至180℃溫度下模製30至180秒且在150至180℃溫度下後硬烤2至16小時。

此處已描述可免除使用三氧化二銻或減少三氧化二銻與溴化化合物用量，且可硬化成具有改良抗高溫暴露性，阻燃性與耐再流動龜裂性產物之環氧樹脂組合物。以此類半導體包封用環氧樹脂組合物之硬化產物包封之半導體裝置在高溫下依然具有可靠性。

實施例

以下利用實施例以說明本發明，然其僅供說明之用而非用以限制本發明。所有份數均以重量計。

五、發明說明(12)

實施例 1 - 6 與比較實施例 1 - 3

將表 1 所示成份在熱雙滾輪研磨機中均勻地熔融混合，接著冷卻與粉碎而製得環氧樹脂組合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

表 1

組成份	實施例						比較實施例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
線型酚醛樹脂型環氧樹脂*1	63	63	63	63	—	—	56	—	—
雙苯基型環氧樹脂*2	—	—	—	—	63	63	—	56	63
硬化劑*3	37	37	37	37	37	37	35.4	35.4	37
化學式(2)化合物	20	—	8	8	8	8	—	—	—
化學式(3)化合物	—	20	—	—	—	—	—	—	—
化學式(4)化合物	—	—	4	—	4	—	—	—	—
化學式(5)化合物	—	—	—	4	—	4	—	—	—
溴化環氧樹脂*4	—	—	—	—	—	—	8.6	8.6	—
三氧化二銻	—	—	—	—	—	—	10	10	—
熔融氧化矽	550	550	550	550	550	550	550	550	550
碳黑	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
矽烷偶合劑*5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
棕櫚蠟	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
三苯基磷	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

*1 由 Nihon Kayaku K. K., EOCN-4400 所製造，環氧當量190

*2 由 Yuka Shell Epoxy K. K., YX-4000HK, 環氧當量190

*3 Meiwa Kasei K. K., DL-92 酚-酚醛樹脂, 酚當量110

*4 由 Nihon Kayaku K. K., BREN-105, 環氧當量280, 溴含量35%

*5 由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 所製造, KBM-403

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

此等組合物由以下之測試予以檢測。結果列於表2。

(1) 螺旋流動性

利用如 E M M I 標準規定之模具在以下條件下量測螺旋流動性：175℃，70 千克／平方公分與120秒之模製時間。

(2) 膠化時間

組合物之膠化時間在175℃熱板上量測。

(3) 模製硬度

根據 J I S K - 6 9 1 1 在175℃與70 千克／平方公分下模製10 x 4 x 100 毫米之細長棒經120秒。細長棒以 B a r c o l 硬度測試計趁熱測量其硬度。

(4) 再流動龜裂性

在175℃與70 千克／平方公分下經120秒模製14 x 20 x 2.1 毫米之平坦包裝，並在180℃下後硬烤4小時。將它放置於85℃及RH85%之恆溫／恆溼容器中75小時以吸收水份然後浸泡在240℃之焊劑浴中30秒。觀察包裝表面之龜裂狀況。

(5) 阻燃性

根據 U L - 9 4 標準，模製出1 / 16 吋厚之平板並

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(15)

檢測其阻燃性。

(6) 抗高溫暴露性

把具有鋁導線於矽晶片上及部份鍍金之42-合金鉛框之模擬元件與直徑30微米之金導線接合。在175℃與70千克/平方公分下透過模製120秒而將該組合以環氧樹脂組合物包封，而獲得14端子之DIP。令該包裝在180℃下進行後硬化4小時並使其在200℃下乾燥預定之時間(0.96與1.68小時)。在硬化之樹脂於發煙硝酸中溶解掉理之後，對晶片側接合部份測量剪力強度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(16)

表 2

特性	實施例						比較實施例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
螺旋流動性(公分)	78	75	90	85	110	103	80	99	125
膠化時間(秒)	20	20	20	20	23	23	20	22	23
模製硬度	80	79	80	81	76	77	80	78	79
再流動龜裂性	2/6	2/6	2/6	2/6	0/6	0/6	6/6	3/6	3/6
UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	燃燒
剪力強度(克)									
200°C×0小時	80	80	80	80	80	80	80	80	80
200°C×96小時	77	77	77	78	73	71	45	35	75
200°C×168小時	76	76	75	75	68	63	35	31	63

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (17)

自表 2 之結果可知，在本發明範圍內之含有含磷阻燃劑之環氧樹脂組合物產生具有改良抗高溫暴露性，阻燃性，與耐再流動龜裂性之硬化產物。

參考實例 1：化學式 (2) 化合物之合成

於配備有冷凝管及廢氣移除單元之反應器中，將 3.78 千克 (17 莫耳) 2,5-二-三級-丁基氫醌，3 千克乙酸乙酯，與 0.170 千克吡啶 (pyridine) 在乾燥氮氣下藉攪拌被徹底地混合。在反應器被加熱至內部溫度 60 °C 之後，把 4.67 千克 (34 莫耳) 三氯化磷在 60 °C 下於 30 分鐘內加入混合物中。所獲得混合物在內溫約 74 °C 下回流約 1 小時。然後將 4.15 千克 (34 莫耳) 2,6-二甲基酚與 3 千克乙酸乙酯所形成之溶液在內溫 75 至 77 °C 下於一小時內加入混合物中。所獲得褐色之溶液在回流下被攪拌 1 - 1 / 2 小時，然後冷卻至約 25 °C。3.74 千克 (34 莫耳) 氫醌在 9 千克乙酸乙酯與 2.7 千克丙酮中所形成之溶液 (25 °C) 於約兩分鐘內被逐滴加入反應溶液中，添加 4.66 千克 (46 莫耳) 三乙胺，並將獲得之混合物再攪拌 30 分鐘。把 3.86 千克 30 % H_2O_2 於約一小時內加入混合物中。混合物再攪拌 2 小時同時維持反應器於溫度 30 至 35 °C。所獲得混合物用 1 N HCl 洗滌兩次並用 0.1 N HCl 洗滌一次。分離有機相，以硫酸鈉乾燥，在真空下脫除溶劑。最後，固體殘留物在高真空下再乾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明(18)

燥 30 分鐘，產出 8.33 千克（理論值 71%）最終產物。以 GPC 分析，其具有 $M_n = 700$ 與 $M_w = 2947$ 。元素分析之結果如下表。氮含量少於 0.3%。

	C	H	P
量測值，%	64.35	6.28	8.22
計算值，%	65.28	6.00	8.02

參考實例 2：化學式(3)化合物之合成

於配備有冷凝管及廢氣移除單元之反應器中，將 22.22 克（0.1 莫耳）2,5-二-三級-丁基氫醌，17.5 克乙酸乙酯，與 1.05 克吡啶在乾燥氬氣下藉攪拌徹底地混合。混合物中加入 27.5 克（0.2 莫耳）三氯化磷。把所獲得混合物緩慢加熱並維持於回流狀態約 1 小時。然後將置於 17.5 克乙酸乙酯之 24.4 克（0.2 莫耳）2,6-二甲基酚之溶液於約 10 分鐘內加入混合物中。所獲得褐色之溶液在回流下攪拌 1-1/2 小時，然後冷卻至約 25℃。把冰浴下含有 25.22 克（0.2 莫耳）1,3,5-三羥基苯、52 克乙酸乙酯與 15.5 克丙酮之溶液於約 15 分鐘內逐滴加入反應溶液中，再將 27.35 克（0.27 莫耳）三乙胺在冰冷卻下於 30 分鐘內加入其中，且所獲得之混合物再攪拌 30 分鐘。令 2.67 克 30% H_2O_2 緩慢

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂線

五、發明說明 (19)

加入混合物中。將混合物再攪拌 2 小時，然後如參考實施例 1 分離並乾燥最終化合物。

所獲得之棕色樹脂狀材料具有軟化點 156.6 至 171.2 °C。元素分析之結果如下表。羥基含量為 5.65 毫當量／克。

	C	H	P
量測值，%	61.20	6.53	8.13
計算值，%	62.53	6.00	7.68

雖然某些較佳態樣已被描述，但可按上述揭示內容做出各種修飾與改變。所以本發明可在所附申請專利範圍之範疇內，以文中具體敘述以外的方式實施。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

89.12.26 修正
A5 年 月 日 補正
B5

89 年 12 月修正

四、中文發明摘要(發明之名稱：

半導體包封用環氧樹脂組合物及以
其包封之半導體裝置

一種環氧樹脂組合物，其包含 (A) 20-80 份以重量計環氧樹脂，(B) 20-80 份以重量計硬化劑，(C) 0.1-50 份以重量計含磷之阻燃劑及 (D) 200-1,200 份以重量計無機填料，此組成物硬化成具有改良抗高溫暴露性，阻燃性，與耐再流動龜裂性之產物。該組合物免除摻合三氧化二銻與溴化化合物且可用於包封半導體裝置以賦予高溫可靠性。

英文發明摘要(發明之名稱：Semiconductor encapsulating epoxy resin) compositions semiconductor devices encapsulated therewith.

An epoxy resin composition comprising (A) 20-80 parts by weight of an epoxy resin, (B) 20-80 parts by weight of a curing agent, (C) 0.1-50 parts by weight of a phosphorus-containing flame retardant, and (D) 200-1,200 parts by weight of an inorganic filler cures into products having improved high-temperature exposure resistance, flame retardancy, and reflow cracking resistance. The composition eliminates blending of antimony trioxide and brominated compounds and is useful in encapsulating semiconductor devices for imparting high-temperature reliability.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

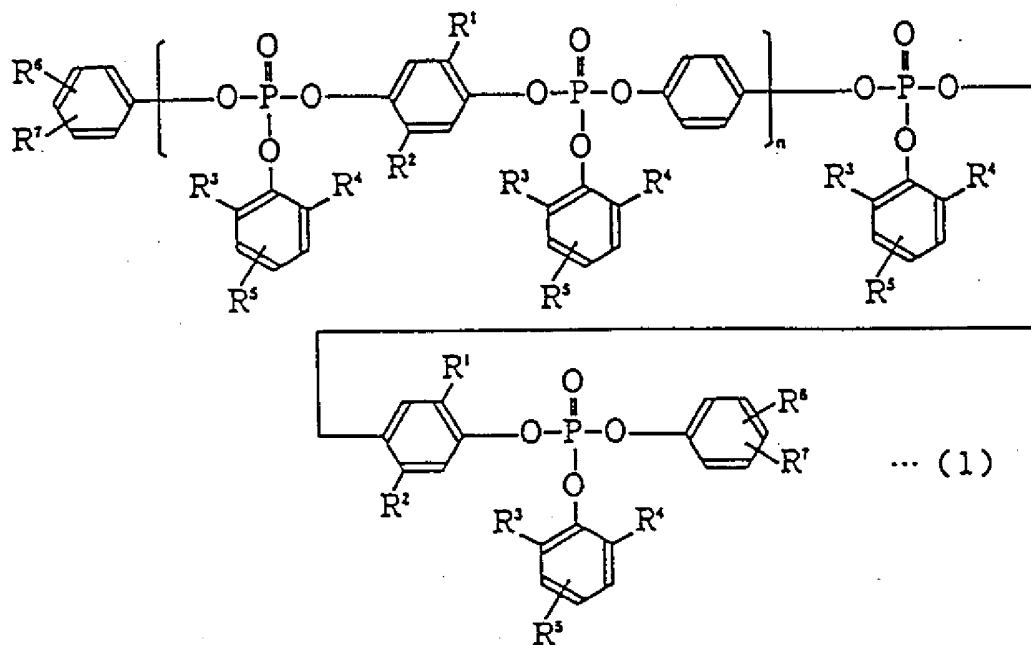
訂

線

公告本

六、申請專利範圍

1. 一種半導體包封用環氧樹脂組合物，其包含，
- (A) 20 至 80 份以重量計環氧樹脂，
- (B) 20 至 80 份以重量計硬化劑，
- (C) 0.1 至 50 份以重量計化學式 (1) 之化合物，與
- (D) 200 至 1200 份以重量計無機填料，
- 一般化學式 (1) 係：



其中 R^1 與 R^2 各係具有 1 至 4 個碳原子之烷基，

R^3 與 R^4 各係氫原子或具有 1 至 4 個碳原子之烷基，

R^5 係氫原子，羟基或去水甘油基 (glycidoxy) ($-OCH_2CH(O)CH_2-$)，

R^6 與 R^7 係各別選自氫原子，羟基或以下所示之基

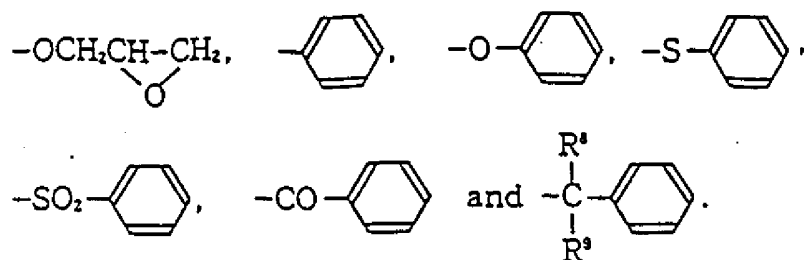
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

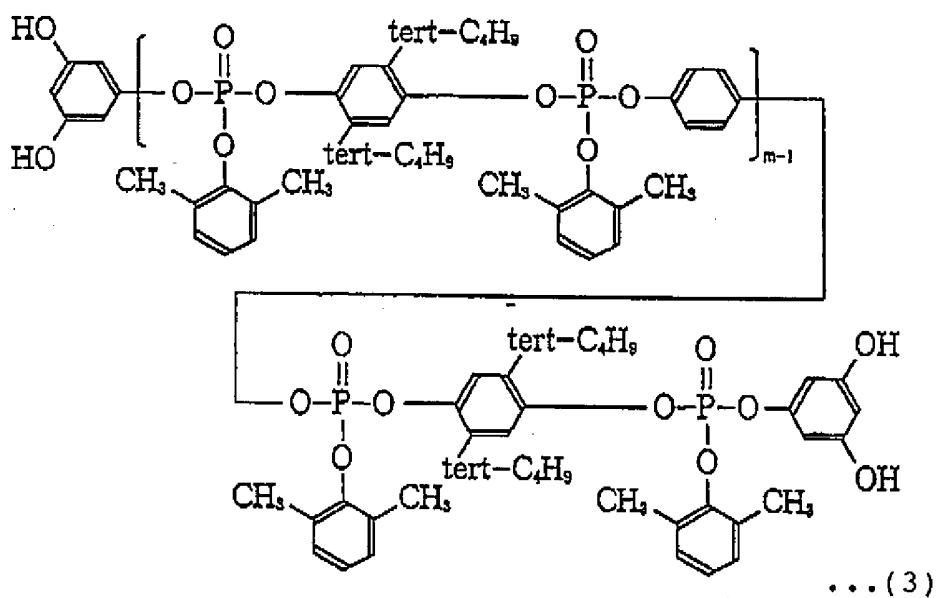
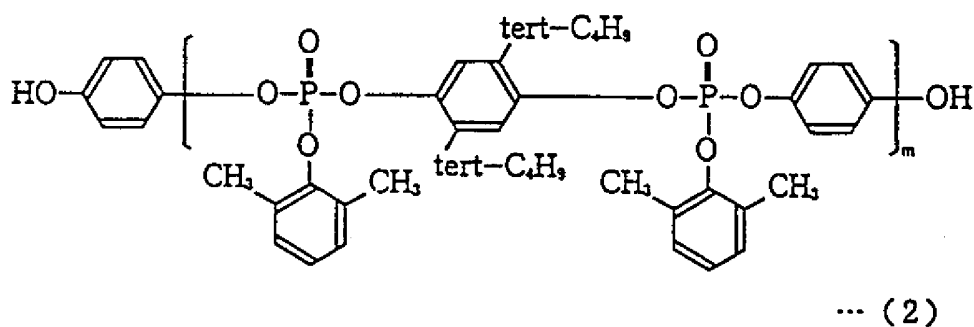
六、申請專利範圍



R^8 與 R^9 各係氫原子或甲基，且

n 係 0 至 10 之整數。

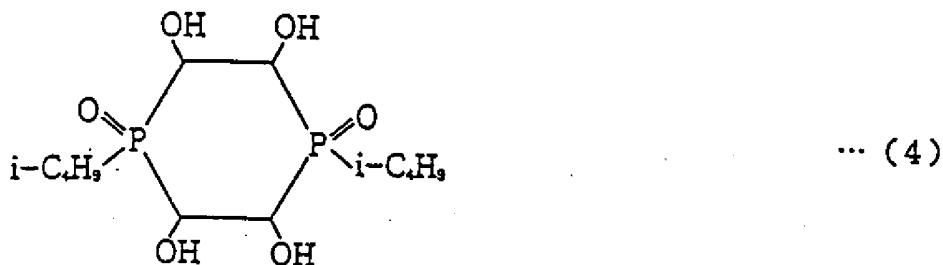
2. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中化學式 (1) 之化合物，係以下化學式 (2) 或 (3) 之化合物：



六、申請專利範圍

其中 m 係 1 至 11 之整數。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之組合物，另外包含 (E) 阻燃劑助劑，係呈以下化學式 (4) 或 (5) 之含磷化合物：



4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之組合物，其中環氧樹脂 (A) 係雙苯基型環氧樹脂。

5. 如申請專利範圍第 3 項之組合物，其中環氧樹脂 (A) 係雙苯基型環氧樹脂。

6. 一種半導體裝置，係經申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之半導體包封用環氧樹脂組合物之硬化產物加以包封。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告本

附件 1: 第 85103016 號專利申請案

中文說明書修正本

民國 88 年 12 月呈

436509

申請日期	85 年 3 月 13 日
案 號	85103016
類 別	C08L 63/00, C08K 5/49

(以上各欄由本局填註)

A4

88.12.24 修正
年 月 日
補充

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	半導體包封用環氧樹脂組合物及以其包封之半導體裝置
	英 文	Semiconductor encapsulating epoxy resin compositions and semiconductor devices encapsulated therewith
二、發明 創作人	姓 名	(1) 淺野英一 Asano, Eiichi (2) 青木貴之 Aoki, Takayuki (3) 塩原利夫 Shiobara, Toshio
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一番地 一〇 信越化學工業株式会社シリコン電子 c/o, Silicone-Electronics Materials Laboratory, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 1-10, Oaza Hitomi, (2) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一番地 一〇 信越化學工業株式会社シリコン電子 c/o, Silicone-Electronics Materials Laboratory, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 1-10, Oaza Hitomi, (3) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一番地 一〇 信越化學工業株式会社シリコン電子 c/o, Silicone-Electronics Materials Laboratory, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 1-10, Oaza Hitomi,
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 信越化學工業股份有限公司 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. (2) 汽巴化學專業股份有限公司 Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
	國 籍	(1) 日本 (2) 瑞士
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代區大手町二丁目六番一號 6-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo Japan (2) 瑞士倍斯市克利貝克街一四一號 Klybeckstr. 141, CH-4057 Bael, Switzerland
	代 表 人 姓 名	(1) 瀧野武雄 Takeo, Takino (2) 艾·羅其 Roueche, A. 漢斯彼得·威特廉 Wittlin, Hans-Peter

裝

訂

線

89.12.26 修正
年 月 日 補充

五、發明說明(1)

發明之背景

發明之領域

本發明係關於一種半導體包封用環氧樹脂組合物且更具體而言，係有關一種半導體包封用環氧樹脂組合物，其不含三氧化二銻與溴化化合物或包含少量三氧化二銻且可硬化成具有改良抗高溫度暴露性，阻燃性與耐再流動龜裂性。本發明亦關於一種以該呈硬化形式之組合物包封之半導體裝置。

背景技藝

近來之趨勢傾向高密度包裝半導體裝置，半導體裝置包裝之主流係表面裝載包裝。此類表面裝載包裝會有可靠性的問題。於製造時，以傳統包封物質包封之包裝被暴露在約215至260℃之高溫下，晶片－包封物質介面會分離且包封物質部份會龜裂。因而無法確保包裝後之可靠性。

在此類情況之下，使用特徵為低吸水性及耐再流動龜裂性之雙苯基類型環氧樹脂作為包封物質廣泛地被應用於表面裝載包裝。雖然雙苯基類型環氧樹脂在高溫度下由於低吸水性與低模數而比傳統之包封物質具有優越之耐再流動龜裂性，但比傳統包封物質在可靠性測試以檢視抗高溫暴露性或類似性質方面為差而留下嚴重之問題。

積體電路置於高溫時會發生故障，原因在於鋁電極與金線間之接點處會形成間金屬(intermetallic)化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(2)

而增加電阻值，最後損害到接線。已知此間金屬化合物之形成係包含於樹脂組合物中作為阻燃劑之 Br^- 或 Sb^{3+} 存在下所促成。最常使用之阻燃劑係溴化環氧樹脂與三氧化二銻之組合。所以，減少摻合的阻燃劑用量對改良抗高溫暴露性將會有效。

不幸地，減少阻燃劑摻含量以改良抗高溫暴露性在某種程度上卻犧牲了阻燃性，亦即無法符合UL-94，V-0等級之阻燃性標準。

作為阻燃劑之三氧化二銻(Sb_2O_3)與溴化化合物係毒性材料。由其對人體與環境影響之立場看，吾人期望樹脂組合物不包含三氧化二銻與溴化化合物或包含最少量之三氧化二銻。

發明之概要

本發明之目的係提供一種半導體包封用環氧樹脂組合物，其能去除或減少三氧化二銻與溴化化合物的使用量且可硬化成具有改良抗高溫暴露性，阻燃性與耐再流動龜裂性之產物。本發明之另一目的係提供一種以此類半導體包封用環氧樹脂組合物之硬化產物包封之半導體裝置。

本發明人等已發現，使用以下定義之化學式(1)化合物為阻燃劑之半導體包封用環氧樹脂組合物其硬化之產物即使無三氧化二銻與溴化化合物，亦改良了阻燃性。此硬化之產物在耐再流動龜裂性與抗高溫暴露性等方面亦有改進。因而以該硬化產物包封之半導體裝置其高溫可靠性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(4)

簡言之，本發明提供一種半導體包封用環氧樹脂組合物包含

(A) 20至80份以重量計環氧樹脂，

(B) 20至80份以重量計硬化劑，

(C) 0.1至50份以重量計化學式(1)之化合物，與

(D) 200至1200份以重量計無機填料。

以此組合物之硬化產物包封之半導體裝置亦在本文中予以考慮。

本發明之環氧樹脂組合物使用如化學式(1)所定義特定結構之磷化合物，以取代傳統作為阻燃劑之溴化環氧樹脂與三氧化二銻。因為組合物不含任何於高溫暴露下可能促進間金屬化合物形成之 Br^- 與 Sb^{3+} 來源，以此組合物之硬化產物所包封之半導體裝置相較於不含阻燃劑之環氧樹脂組合物而言呈現出高溫可靠性。本發明之組合物亦具有優越之阻燃性與耐再流動龜裂性。此外，因為略掉有害於人體與污染環境之三氧化二銻與溴化化合物，本發明提供之環氧樹脂組合物在工業上係非常有用。

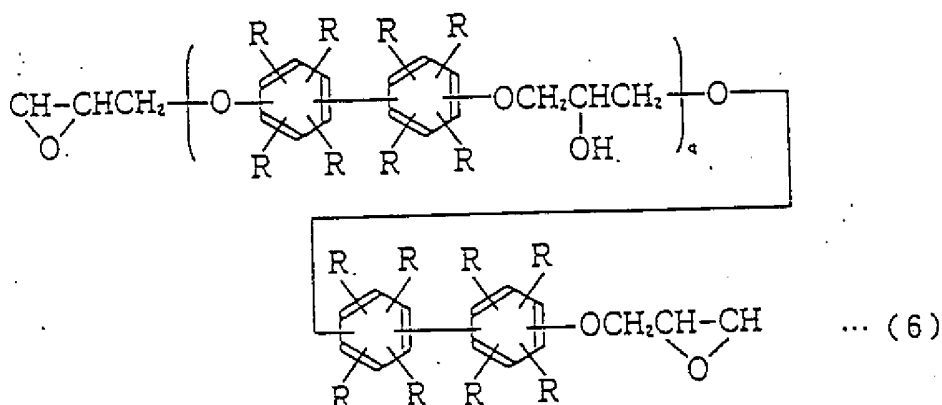
發明之詳細敘述

根據本發明之半導體包封用環氧樹脂組合物之第一基本組成份或組成份(A)係一種環氧樹脂。其種類包括雙苯基型環氧樹脂，線型酚醛樹脂型環氧樹脂，多官能基環

五、發明說明(5)

氧樹脂，脂環族環氧樹脂，雜環環氧樹脂，雙酚 A 環氧樹脂，含苯環環氧樹脂，與鹵化環氧樹脂。其中較佳者係雙苯基型環氧樹脂，原因在於為彼等最有效地滿足耐再流動龜裂性之需求。若需要，另一環氧樹脂或其它樹脂可與雙苯基型環氧樹脂合併使用。

雙苯基型環氧樹脂典型由以下之一般化學式(6)表示之。



其中，R 係氫原子或具有 1 至 5 個碳原子之烷基，且 q 係 0 至 5 之整數。

任何硬化劑(B)若其為具有至少兩個能夠與環氧樹脂反應之官能基即可用於環氧樹脂。硬化劑在分子結構與分子量方面並無特別限制。硬化劑之範例為酚樹脂(包含雙酚 A 型和 F 型酚樹脂)，酚線型酚醛樹脂，三酚烷型酚樹脂與其聚合物，雙苯基型酚樹脂，二環戊二烯-酚線型酚醛樹脂，酚芳烷基型酚樹脂，含苯環酚樹脂，脂環酚樹脂，與雜環酚樹脂。胺類與酸酐類亦可使用為硬化劑。彼等可單獨或混合使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

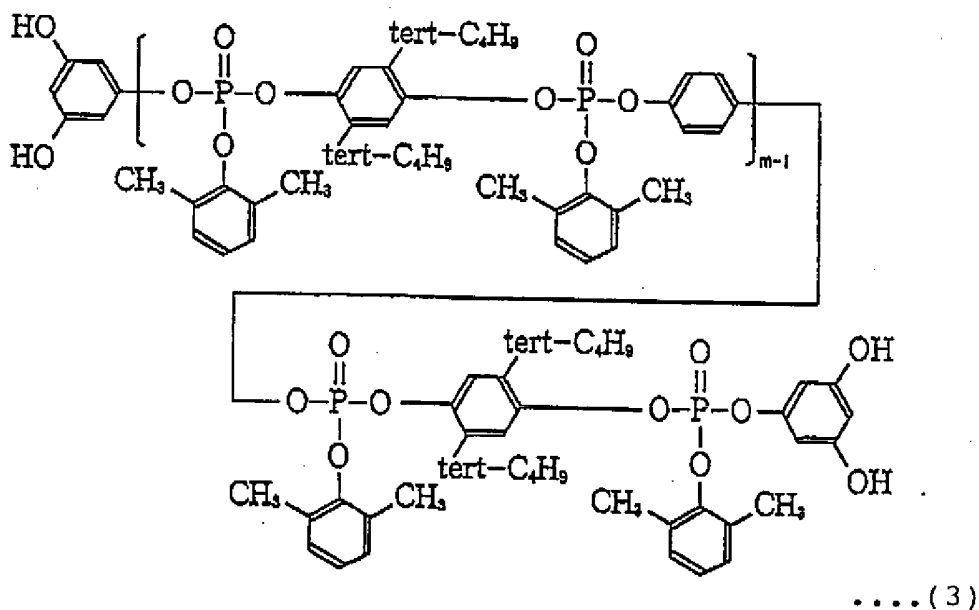
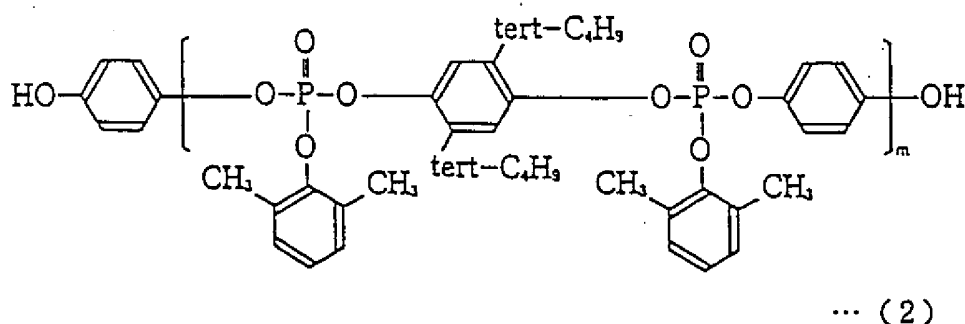
訂

線

五、發明說明 (8)

具有 1 至 4 個碳原子之烷基包含甲基，乙基，正 - 丙基，異 - 丙基，正 - 丁基，二級 - 丁基，與三級 - 丁基，雖然 R^1 至 R^7 係如以上之定義， R^1 和 R^2 較佳係相同烷基，最佳係三級 - 丁基。 R^3 和 R^4 較佳係甲基， R^5 較佳係氫原子。 R^6 與 R^7 中至少一個較佳係羥基或縮水甘油醚基，因為此等化合物可與環氧樹脂成份反應以形成樹脂骨幹之部份。

化學式 (1) 之化合物中較佳者係以下化學式 (2) 及 (3) 之化合物。



其中， m 係 1 至 11 之整數。

五、發明說明(11)

與金屬鹽類，如硬脂酸；顏料，如碳黑、鈷藍、與紅色鐵氧化物；矽烷耦合劑，如去水甘油丙基三甲氧基矽烷；表面處理劑，如烷基鈦酸酯；抗氧化劑；與鹵素誘捕(TRAPPING)劑。

本發明之環氧樹脂組合物可藉例如均勻攪動和摻合預定量之上述基本組成份及選擇性使用之組成份，且用預熱至70至95℃之捏塑機、熱滾輪研磨機或擠製機捏塑混合物，冷卻並粉碎成碎片而被製得。

如此獲得之環氧樹脂組合物可用於包封各種半導體裝置。此組合物可藉任何傳統技術，諸如轉移模製，射出模製，與澆鑄而被模製於半導體裝置之上。低壓移轉模製對本發明之環氧樹脂組合物具有效益。環氧樹脂組合物較佳係在150至180℃溫度下模製30至180秒且在150至180℃溫度下後硬烤2至16小時。

此處已描述可免除使用三氧化二銻或減少三氧化二銻與溴化化合物用量，且可硬化成具有改良抗高溫暴露性，阻燃性與耐再流動龜裂性產物之環氧樹脂組合物。以此類半導體包封用環氧樹脂組合物之硬化產物包封之半導體裝置在高溫下依然具有可靠性。

實施例

以下利用實施例以說明本發明，然其僅供說明之用而非用以限制本發明。所有份數均以重量計。

五、發明說明(14)

此等組合物由以下之測試予以檢測。結果列於表2。

(1) 螺旋流動性

利用如 E M M I 標準規定之模具在以下條件下量測螺旋流動性：175℃，70 千克／平方公分與120秒之模製時間。

(2) 膠化時間

組合物之膠化時間在175℃熱板上量測。

(3) 模製硬度

根據 J I S K - 6 9 1 1 在175℃與70 千克／平方公分下模製10 x 4 x 100 毫米之細長棒經120秒。細長棒以 B a r c o l 硬度測試計趁熱測量其硬度。

(4) 再流動龜裂性

在175℃與70 千克／平方公分下經120秒模製14 x 20 x 2.1 毫米之平坦包裝，並在180℃下後硬烤4小時。將它放置於85℃及RH85%之恆溫／恆溼容器中75小時以吸收水份然後浸泡在240℃之焊劑浴中30秒。觀察包裝表面之龜裂狀況。

(5) 阻燃性

根據 U L - 9 4 標準，模製出1 / 16 吋厚之平板並

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(16)

表 2

特性	實施例						比較實施例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
螺旋流動性(公分)	78	75	90	85	110	103	80	99	125
膠化時間(秒)	20	20	20	20	23	23	20	22	23
模製硬度	80	79	80	81	76	77	80	78	79
再流動龜裂性	2/6	2/6	2/6	2/6	0/6	0/6	6/6	3/6	3/6
UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	燃燒
剪力強度(克)									
200°C×0小時	80	80	80	80	80	80	80	80	80
200°C×96小時	77	77	77	78	73	71	45	35	75
200°C×168小時	76	76	75	75	68	63	35	31	63

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (17)

自表 2 之結果可知，在本發明範圍內之含有含磷阻燃劑之環氧樹脂組合物產生具有改良抗高溫暴露性，阻燃性，與耐再流動龜裂性之硬化產物。

參考實例 1：化學式 (2) 化合物之合成

於配備有冷凝管及廢氣移除單元之反應器中，將 3.78 千克 (17 莫耳) 2,5-二-三級-丁基氫醌，3 千克乙酸乙酯，與 0.170 千克吡啶 (pyridine) 在乾燥氮氣下藉攪拌被徹底地混合。在反應器被加熱至內部溫度 60 °C 之後，把 4.67 千克 (34 莫耳) 三氯化磷在 60 °C 下於 30 分鐘內加入混合物中。所獲得混合物在內溫約 74 °C 下回流約 1 小時。然後將 4.15 千克 (34 莫耳) 2,6-二甲基酚與 3 千克乙酸乙酯所形成之溶液在內溫 75 至 77 °C 下於一小時內加入混合物中。所獲得褐色之溶液在回流下被攪拌 1 - 1 / 2 小時，然後冷卻至約 25 °C。3.74 千克 (34 莫耳) 氫醌在 9 千克乙酸乙酯與 2.7 千克丙酮中所形成之溶液 (25 °C) 於約兩分鐘內被逐滴加入反應溶液中，添加 4.66 千克 (46 莫耳) 三乙胺，並將獲得之混合物再攪拌 30 分鐘。把 3.86 千克 30 % H_2O_2 於約一小時內加入混合物中。混合物再攪拌 2 小時同時維持反應器於溫度 30 至 35 °C。所獲得混合物用 1 N HCl 洗滌兩次並用 0.1 N HCl 洗滌一次。分離有機相，以硫酸鈉乾燥，在真空下脫除溶劑。最後，固體殘留物在高真空下再乾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

89.12.26 修正
A5 年 月 日 補正
B5

89 年 12 月修正

四、中文發明摘要(發明之名稱：

半導體包封用環氧樹脂組合物及以
其包封之半導體裝置

一種環氧樹脂組合物，其包含 (A) 20-80 份以重量計環氧樹脂，(B) 20-80 份以重量計硬化劑，(C) 0.1-50 份以重量計含磷之阻燃劑及 (D) 200-1,200 份以重量計無機填料，此組成物硬化成具有改良抗高溫暴露性，阻燃性，與耐再流動龜裂性之產物。該組合物免除摻合三氧化二銻與溴化化合物且可用於包封半導體裝置以賦予高溫可靠性。

英文發明摘要(發明之名稱：Semiconductor encapsulating epoxy resin) compositions semiconductor devices encapsulated therewith.

An epoxy resin composition comprising (A) 20-80 parts by weight of an epoxy resin, (B) 20-80 parts by weight of a curing agent, (C) 0.1-50 parts by weight of a phosphorus-containing flame retardant, and (D) 200-1,200 parts by weight of an inorganic filler cures into products having improved high-temperature exposure resistance, flame retardancy, and reflow cracking resistance. The composition eliminates blending of antimony trioxide and brominated compounds and is useful in encapsulating semiconductor devices for imparting high-temperature reliability.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

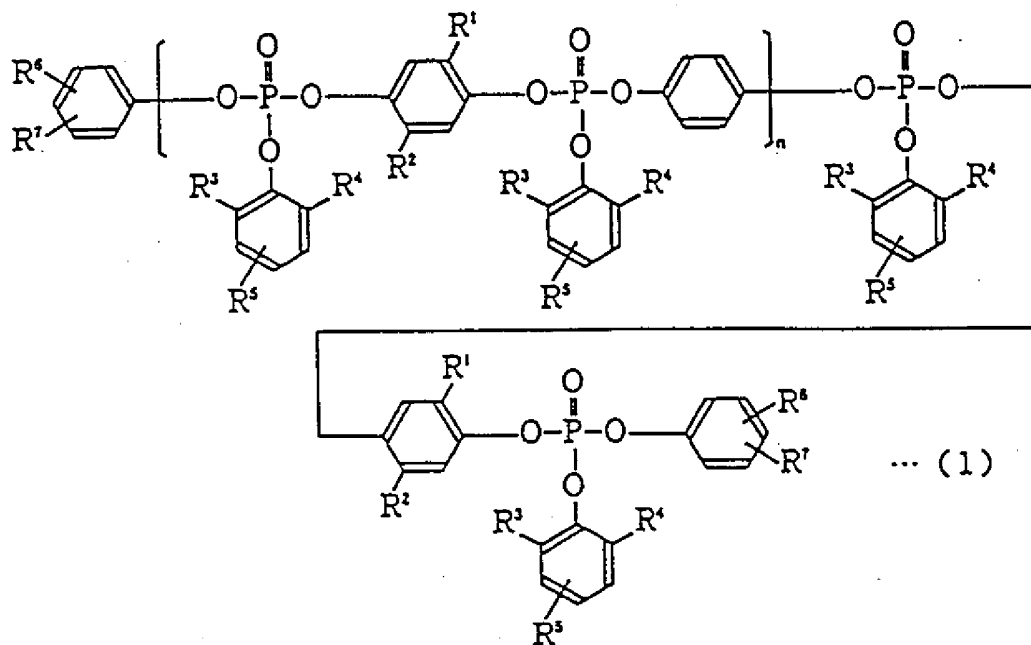
訂

線

公告本

六、申請專利範圍

1. 一種半導體包封用環氧樹脂組合物，其包含，
- (A) 20 至 80 份以重量計環氧樹脂，
- (B) 20 至 80 份以重量計硬化劑，
- (C) 0.1 至 50 份以重量計化學式 (1) 之化合物，與
- (D) 200 至 1200 份以重量計無機填料，
- 一般化學式 (1) 係：



其中 R^1 與 R^2 各係具有 1 至 4 個碳原子之烷基，

R^3 與 R^4 各係氫原子或具有 1 至 4 個碳原子之烷基，

R^5 係氫原子，羟基或去水甘油基 (glycidoxy) ($-OCH_2CH-CH_2-$)，

R^6 與 R^7 係各別選自氫原子，羟基或以下所示之基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線