



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104629262 B

(45)授权公告日 2017.07.18

(21)申请号 201510024373.7

(22)申请日 2010.03.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104629262 A

(43)申请公布日 2015.05.20

(30)优先权数据

2009-085509 2009.03.31 JP

2009-254889 2009.11.06 JP

(62)分案原申请数据

201010156323.1 2010.03.30

(73)专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 高桥寿登 太田浩司

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 葛凡

(51)Int.Cl.

C08L 63/00(2006.01)

C08L 63/02(2006.01)

C08K 13/02(2006.01)

C08K 5/5435(2006.01)

C08K 5/13(2006.01)

C08K 5/134(2006.01)

C08K 5/17(2006.01)

C08K 5/3445(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

C08G 59/42(2006.01)

H01L 23/29(2006.01)

(56)对比文件

WO 2008/108326 A1,2008.09.12,

CN 101307183 A,2008.11.19,

CN 101313006 A,2008.11.26,

审查员 王欢

权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

电子部件用液体状树脂组合物及电子部件装置

(57)摘要

本发明提供一种耐迁移性良好、其它成形性、可靠性也优异的电子部件用液体状树脂组合物及由其密封成的电子部件装置。本发明具有以下特征：该电子部件用树脂组合物为含有(A)环氧树脂、(B)常温液体的环状酸酐、(C)偶联剂和(D)抗氧化剂的电子部件用液体状树脂组合物。

1. 一种电子部件装置,其为在支撑构件上装载有元件、并通过底部填充材料的固化物密封所述元件的电子部件装置,所述底部填充材料是含有环氧树脂、常温液体的环状酸酐、偶联剂和二环己胺或其衍生物的电子部件用液状树脂组合物,所述衍生物为二环己胺亚硝酸铵、N,N-二(3-甲基-环己胺)、或N,N-二(4-溴-环己基)胺。

2. 根据权利要求1所述的电子部件装置,所述电子部件用液状树脂组合物还含有无机填充剂,且无机填充剂的配合量为10质量%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的电子部件装置,所述电子部件用液状树脂组合物还含有橡胶粒子。

4. 根据权利要求1或2所述的电子部件装置,所述电子部件用液状树脂组合物还含有硅酮改性环氧树脂。

5. 根据权利要求1或2所述的电子部件装置,所述电子部件用液状树脂组合物还含有离子捕获剂。

6. 根据权利要求1或2所述的电子部件装置,所述电子部件用液状树脂组合物还含有潜在性固化促进剂。

7. 根据权利要求1或2所述的电子部件装置,所述电子部件用液状树脂组合物还含有含量为1%以下的有机溶剂。

8. 根据权利要求1或2所述的电子部件装置,所述电子部件用液状树脂组合物使用EMD型旋转粘度计测定的25℃下的粘度为1.2Pa·s以下。

9. 电子部件用液状树脂组合物作为底部填充材料的应用,所述电子部件用液状树脂组合物含有环氧树脂、常温液体的环状酸酐、偶联剂和二环己胺或其衍生物,所述衍生物为二环己胺亚硝酸铵、N,N-二(3-甲基-环己胺)、或N,N-二(4-溴-环己基)胺。

10. 根据权利要求9所述的应用,所述电子部件用液状树脂组合物还含有无机填充剂,且无机填充剂的配合量为10质量%以下。

11. 根据权利要求9或10所述的应用,所述电子部件用液状树脂组合物还含有橡胶粒子。

12. 根据权利要求9或10所述的应用,所述电子部件用液状树脂组合物还含有硅酮改性环氧树脂。

13. 根据权利要求9或10所述的应用,所述电子部件用液状树脂组合物还含有离子捕获剂。

14. 根据权利要求9或10所述的应用,所述电子部件用液状树脂组合物还含有潜在性固化促进剂。

15. 根据权利要求9或10所述的应用,所述电子部件用液状树脂组合物还含有含量为1%以下的有机溶剂。

16. 根据权利要求9或10所述的应用,其中,所述电子部件用液状树脂组合物使用EMD型旋转粘度计测定的25℃下的粘度为1.2Pa·s以下。

17. 一种底部填充材料,其含有环氧树脂、常温液体的环状酸酐、偶联剂和二环己胺或其衍生物,所述衍生物为二环己胺亚硝酸铵、N,N-二(3-甲基-环己胺)、或N,N-二(4-溴-环己基)胺。

18. 根据权利要求17所述的底部填充材料,其还含有无机填充剂,且无机填充剂的配合

量为10质量%以下。

19. 根据权利要求17或18所述的底部填充材料,其还含有橡胶粒子。

20. 根据权利要求17或18所述的底部填充材料,其还含有硅酮改性环氧树脂。

21. 根据权利要求17或18所述的底部填充材料,其还含有离子捕获剂。

22. 根据权利要求17或18所述的底部填充材料,其还含有潜在性固化促进剂。

23. 根据权利要求17或18所述的底部填充材料,其还含有含量为1%以下的有机溶剂。

24. 根据权利要求17或18所述的底部填充材料,使用EMD型旋转粘度计测定的25℃下的粘度为1.2Pa·s以下。

25. 根据权利要求17或18所述的底部填充材料,其用于在以膜为基材的线路板上直接凸起连接有电子部件的电子部件装置。

26. 一种电子部件装置,其使用权利要求17~25中的任一项所述的底部填充材料密封。

电子部件用液体状树脂组合物及电子部件装置

[0001] 本申请是申请人提交的申请号为201310012783.0、发明名称为“电子部件用液体状树脂组合物及电子部件装置”的申请的分案申请。母案申请日为2010年3月30日。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种适于电子部件的密封用的电子部件用液体状树脂组合物及由其密封的电子部件装置。

背景技术

[0003] 目前,在以晶体管、IC等电子部件装置为对象的元件密封的领域中,从生产率、成本等方面考虑,树脂密封成为主流,广泛使用环氧树脂组合物。作为该理由,是因为环氧树脂在操作性、成形性、电特性、耐湿性、耐热性、机械特性、与嵌入品的胶粘性等各特性上取得平衡。在COB(Chip on Board)、COG(Chip on Glass)、TCP(Tape Carrier Package)等裸片安装的半导体装置中,广泛使用电子部件用液体状树脂组合物作为密封材料。近年来,作为液晶等显示器驱动用IC的安装方法,将半导体元件用于与线路板直接进行凸起连接的安装方式(倒装片方式),用于该安装的电子部件用液体状树脂组合物作为底部填充材料众所周知。

[0004] 该底部填充材料在利用上述倒装片方式的半导体安装方法中,以用于凸起(bump)间的绝缘保持及机械强度保持的密封为目的,被填充于在线路板和半导体装置之间产生的空间。因此,在底部填充材料中,以下等条件成为必需的项目:(1)在常温下为低粘度的液体;(2)为了避免填充后的树脂的热固化过程中的气泡(空隙)产生,树脂组合物为无溶剂;(3)为了避免粘度的增加、浸透性的降低,尽可能地避免含有填料等固体成分;(4)含有固体成分的情况下,保持电子部件用液体状树脂组合物中的固体成分的均匀分散性,进行了不损害粘度、流动性、浸透性等粒度分布、填充量的管理的适当的配合等。

[0005] 在上述线路板及半导体装置中,配线间的间隔变窄,在最尖端的倒装片半导体装置中,也出现了配线间距为30 μ m以下的半导体装置。而且,通过在进行了窄间距化的配线间施加高的电压,针对电子部件用液体状树脂组合物,作为损害绝缘可靠性的不良现象之一的迁移现象成为大的问题。尤其是在高温高湿下促进树脂及配线金属的劣化,因此,存在如下倾向:容易产生迁移,半导体装置的不良产生的担心进一步升高。

[0006] 为了避免所述的不良,针对以前用于电子部件的树脂组合物,实行了以迁移抑制为目的的对策。例如,作为金属离子补充剂,配合有无机离子交换体的树脂组合物(例如参照专利文献1~4。)、配合有苯并三嗪、苯并三唑或它们的三聚异氰酸加成物的树脂组合物(例如参照专利文献5~10。)、配合有在固化促进剂中含有硼酸盐的树脂组合物(例如参照专利文献11。)、配合有抗氧化剂的树脂组合物(例如,参照专利文献12~13。)等,作为供密封材料、胶粘剂、预浸处理等用途的树脂组合物是公知的。

[0007] 在上述公知例中,在专利文献12~13中例示的配合有抗氧化剂的树脂组合物中,在以预浸处理为代表的印刷基板用树脂组合物中,在防止树脂的劣化的效果的基础上,耐

迁移性特别优异是公知的。在印刷基板用树脂组合物中,在配合时使用甲基乙基酮(MEK)或甲苯等溶剂,因此,一般可以在常温下将固体成分(粉末状)的各种抗氧化剂与环氧树脂、固化剂、固化促进剂同时混合、溶解,可以根据用途或特性选择任意的抗氧化剂。

- [0008] [专利文献1]
- [0009] 日本特开平6-158492号公报
- [0010] [专利文献2]
- [0011] 日本特开平9-314758号公报
- [0012] [专利文献3]
- [0013] 日本特开2000-183470号公报
- [0014] [专利文献4]
- [0015] 日本特开2007-63549号公报
- [0016] [专利文献5]
- [0017] 日本特开2001-6769号公报
- [0018] [专利文献6]
- [0019] 日本特开2001-203462号公报
- [0020] [专利文献7]
- [0021] 专利第3881286号
- [0022] [专利文献8]
- [0023] 日本特开2005-72275号公报
- [0024] [专利文献9]
- [0025] 日本特开2005-333085号公报
- [0026] [专利文献10]
- [0027] 专利第3633422号
- [0028] [专利文献11]
- [0029] 日本特开2008-7577号公报
- [0030] [专利文献12]
- [0031] 日本特开平3-39320号公报
- [0032] [专利文献13]
- [0033] 日本特开平10-279779号公报

[0034] 与此相对,在用作底部填充材料的电子部件用液体状树脂组合物中,如上所述,为了在填充后的树脂的热固化过程中避免气泡(空隙)的产生而不使用溶剂。因此,在无溶剂的电子部件用液体状树脂组合物中均匀地溶解现有公知的抗氧化剂,且作为低粘度性、高流动性、高浸透性或速固化性、低吸水性、高胶粘性等底部填充材料,不损害必需的各种特性,难以得到耐迁移性优异的电子部件用液体状树脂组合物。

[0035] 目前,通过降低电子部件用液体状树脂组合物中的杂质来谋求耐迁移性的提高。但是,在例如作为细线化、窄间距化显著的代表性的半导体装置的COF(Chip On Film)中,进一步要求耐迁移性的提高,仅电子部件用液体状树脂组合物的高纯度化难以适应。

发明内容

[0036] 本发明是鉴于所述的情况而创立的,提供一种耐迁移性良好、其它成形性、可靠性也优异的电子部件用液体状树脂组合物及由此密封成的电子部件装置。

[0037] 本发明人等为了解决上述课题,重复进行潜心研究,结果发现,通过应用半导体元件等电子部件和线路板的胶粘性良好、吸水率小、抑制了氧化劣化的低粘度下的流动性优异的高纯度的电子部件用液体状树脂组合物,可以实现上述目的,直至完成了本发明。

[0038] 本发明涉及以下(1)~(15)。

[0039] (1)一种电子部件用液体状树脂组合物,其含有:(A)环氧树脂、(B)常温液体的环状酸酐、(C)偶联剂、(D)抗氧化剂。

[0040] (2)如上述(1)所述的电子部件用液体状树脂组合物,其特征在于,(D)抗氧化剂含有在酚核的邻位上具有至少1个烷基的酚化合物。

[0041] (3)如上述(1)所述的电子部件用液体状树脂组合物,其特征在于,(D)抗氧化剂含有在酚核的邻位上具有1个甲基的酚化合物。

[0042] (4)如上述(2)或(3)所述的电子部件用液体状树脂组合物,其特征在于,(D)抗氧化剂对于双酚F型环氧树脂的饱和溶解量为5重量%以上。

[0043] (5)如上述(1)所述的电子部件用液体状树脂组合物,其特征在于,(D)抗氧化剂含有二环己胺或其衍生物。

[0044] (6)如上述(1)~(5)中任一项所述的电子部件用液体状树脂组合物,其中,还含有无机填充剂,且无机填充剂的配合量为10质量%以下。

[0045] (7)如上述(1)~(6)中任一项所述的电子部件用液体状树脂组合物,其中,还含有橡胶粒子。

[0046] (8)如上述(1)~(7)中任一项所述的电子部件用液体状树脂组合物,其中,还含有硅酮改性环氧树脂。

[0047] (9)如上述(1)~(8)中任一项所述的电子部件用液体状树脂组合物,其中,还含有离子捕集剂。

[0048] (10)如上述(1)~(9)中任一项所述的电子部件用液体状树脂组合物,其中,还含有促进(A)和(B)的反应的潜在性固化促进剂。

[0049] (11)如上述(1)~(10)中任一项所述的电子部件用液体状树脂组合物,其特征在于,进一步,有机溶剂含量为1%以下。

[0050] (12)如上述(1)~(11)中任一项所述的电子部件用液体状树脂组合物,其特征在于,(B)常温液体的环状酸酐的酸酐当量为200以上。

[0051] (13)如上述(1)~(12)中任一项所述的电子部件用液体状树脂组合物,其特征在于,使用EMD型旋转粘度计测定的25℃下的粘度为1.2Pa·s以下。

[0052] (14)如上述(1)~(13)中任一项所述的电子部件用液体状树脂组合物,其用于在以膜为基材的线路板上直接凸起连接有电子部件的电子部件装置。

[0053] (15)一种电子部件装置,其使用上述(1)~(14)中任一项所述的电子部件用液体状树脂组合物进行密封。

[0054] 本发明的电子部件用液体状树脂组合物为耐迁移性良好、半导体元件等电子部件和线路板的胶粘性良好、吸水率小、抑制了氧化劣化的低粘度下的流动性优异的高纯度的电子部件用液体状树脂组合物,因此,其工业价值大。特别是作为通过凸起连接将半导体元

件与在刚性线路板及挠性线路板或玻璃上形成的配线进行倒装片连接成的半导体装置、具体为倒装片BGA或COF等半导体装置用的底部填充材料是特别有用的。

附图说明

[0055] 图1的(a)是表示耐迁移性评价中的试验前的阳极附近及配线宽度的图,图1的(b)是表示迁移产生后的阳极附近及配线宽度的图。

具体实施方式

[0056] 本发明中使用的(A)环氧树脂,只要是可以固化的1分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂,就没有特别限制,可以使用一般用于电子部件用液体状树脂组合物的环氧树脂,如果组合物为液体状,则可以使用固体状、液体状的任一种,也可以并用两者。可列举例如:通过双酚A、双酚F、双酚AD、双酚S、萘二醇、氢化双酚A等和环氧氯丙烷的反应而得到的缩水甘油醚型环氧树脂、将使以邻(ortho)甲酚醛型环氧树脂为主的酚类和醛类缩合或共缩合而得到的对酚醛清漆树脂进行了环氧化的酚醛清漆型环氧树脂、通过邻苯二甲酸、二聚酸等多元酸和环氧氯丙烷的反应而得到的缩水甘油酯型环氧树脂、通过二氨基二苯基甲烷、三聚异氰酸等聚胺和环氧氯丙烷的反应而得到的缩水甘油胺型环氧树脂、将烯烃键用过醋酸等过酸氧化而得到的线状脂肪族环氧树脂、脂环族环氧树脂等,可以单独使用这些环氧树脂,也可以组合使用2种以上。

[0057] 其中,从低粘度化的观点考虑,优选液体状环氧树脂,从与环状酸酐的反应性的观点考虑,更优选双酚型液体状环氧树脂。

[0058] 另外,这些环氧树脂为充分地精制成的环氧树脂,优选离子性杂质少的环氧树脂。例如,更优选游离Na离子及游离Cl离子为500ppm以下。

[0059] 作为在本发明中使用的(B)常温液体的环状酸酐,没有特别限制,可列举例如:邻苯二甲酸酐、马来酸酐、甲基纳迪克酸酐、纳迪克酸酐、琥珀酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、氯菌酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、3-甲基六氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐马来酸加成物、甲基六氢邻苯二甲酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、氢化甲基纳迪克酸酐、由马来酸酐和二烯烃化合物通过狄尔斯阿尔德反应得到、具有多个烷基的三烷基四氢邻苯二甲酸酐、十二碳烯琥珀酸酐等各种环状酸酐。

[0060] 所谓“环状酸酐”,如邻苯二甲酸酐所代表的那样,表示“-CO-O-CO-”的两个碳原子C分别与其它两个碳原子进行化学键合而成为环状的酸酐。另外,“酸酐当量”用(酸酐的分子量)/(酸酐分子内的酸酐基的数)表示。

[0061] 作为酸酐当量为200以上的化合物,例如,酸酐当量为234的日本环氧树脂株式会社制商品名jERキユアYH306等作为市售品可以得到。

[0062] 酸酐的酸酐当量小于200时,固化物中的酯键变多,因此,在高温高湿下容易受水解的影响,容易产生耐湿性、特别是耐迁移性的降低。另外,酸酐的酸酐当量小于200时,因酯基的影响而吸水率也升高,其也成为耐迁移性降低的原因。即,酸酐当量大的环状酸酐与酸酐当量小的环状酸酐相比,酯基浓度变小,因此,其固化物的吸水率低,所以,可以减少在水中溶出的Cl等离子性杂质质量。

[0063] 酸酐当量优选为200~400,更优选为200~300。

[0064] (B) 成分的环状酸酐的结构没有特别限制,从耐迁移性的观点考虑,优选分子中不含有氯、溴等卤原子、酯键。

[0065] 在本发明中,可以适当使用(B)成分以外的固化剂,作为环氧树脂的固化剂,可以采用一般使用的固化剂。可列举例如:二亚乙基三胺、三亚乙基三胺、四亚乙基五胺、间二甲苯二胺、三甲基六亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺、二乙基氨基丙胺、异佛尔酮二胺、1,3-二氨基甲基环己酮、双(4-氨基环己基)甲烷、降冰片烯二胺、1,2-二氨基环己烷、二甲氨基环己基甲烷(Laromin)、二氨基二苯基甲烷、间苯二胺、二氨基二苯基砷、聚氧丙烯二胺、聚氧丙烯三胺、聚环己基聚胺混合物、N-氨基乙基哌嗪等胺化合物、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、2,4-二氨基-6-(2-甲基咪唑-(1))-乙基-s-三嗪、2-苯基咪唑啉、2,3-二氢-1H-吡咯并(1,2-a)苯并咪唑等咪唑化合物、叔胺、DBU、双氰胺、有机酸二酰肼、N,N-二甲基脒衍生物等。其中,从低粘度化的观点考虑,优选胺化合物。

[0066] 为了发挥其性能,相对含有(B)成分的固化剂总量,(B)成分的常温液体的环状酸酐的配合量优选为30质量%以上,更优选40质量%以上,进一步优选60质量%以上。

[0067] (A) 环氧树脂和含有(B)成分的常温液体的环状酸酐的总固化剂的当量比没有特别限制,为了抑制未减少各自的未反应成分,优选相对环氧树脂,将固化剂设定为0.6~1.6当量的范围,更优选0.7~1.4当量的范围,进一步优选0.8~1.2当量的范围。脱离0.6~1.6当量的范围时,有可能固化反应不充分,可靠性降低。在此,当量为反应当量,例如,酸酐的酸酐当量作为相对环氧基1个、酸酐基1个反应的当量计算,酚醛树脂的当量作为相对环氧基1个、酚性羟基1个反应的当量计算,芳香族胺的当量作为相对环氧基1个、氨基的活性氢1个反应的当量计算。

[0068] 作为在本发明中使用的(C)偶联剂,没有特别限制,可以使用现有公知的偶联剂,可列举例如:具有伯和/或仲和/或叔氨基的硅烷化合物、环氧硅烷、巯基硅烷、烷基硅烷、脲基硅烷、乙烯基硅烷等各种硅烷类化合物、钛类化合物、铝螯合物类、铝/锆类化合物等。

[0069] 例示这些化合物时,可列举:乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、β-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-苯胺基丙基三甲氧基硅烷、γ-苯胺基丙基三乙氧基硅烷、γ-(N,N-二甲基)氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-(N,N-二乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-(N,N-二丁基)氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-(N-甲基)苯胺基丙基三甲氧基硅烷、γ-(N-乙基)苯胺基丙基三甲氧基硅烷、γ-(N,N-二甲基)氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-(N,N-二乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-(N,N-二丁基)氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-(N-甲基)苯胺基丙基三乙氧基硅烷、γ-(N-乙基)苯胺基丙基三乙氧基硅烷、γ-(N,N-二甲基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-(N,N-二乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-(N,N-二丁基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-(N-甲基)苯胺基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-(N-乙基)苯胺基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-三(甲氧基甲硅烷基丙基)乙二胺、N-(二甲氧基甲基甲硅烷基异丙基)乙二胺、甲基三甲氧基硅烷、二甲

基二甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、六甲基二硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷等硅烷类偶联剂；异丙基三异硬脂酰基钛酸酯、异丙基三(焦磷酸二辛酯)钛酸酯、异丙基三(N-氨基乙基-氨基乙基)钛酸酯、四辛基双(亚磷酸双十三烷基酯)钛酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)双(双十三烷基)亚磷酸酯钛酸酯、双(焦磷酸二辛酯)氧乙酸酯钛酸酯、双(焦磷酸二辛酯)乙撑钛酸酯、异丙基三辛酰基钛酸酯、异丙基二甲基丙烯酰基异硬脂酰基钛酸酯、异丙基三十二烷基苯磺酰基钛酸酯、异丙基异硬脂酰基二丙烯酰基钛酸酯、异丙基三(磷酸二辛酯)钛酸酯、异丙基三枯基苯基钛酸酯、四异丙基双(亚磷酸二辛酯)钛酸酯等钛酸酯类偶联剂等。可以单独使用这些化合物的1种,也可以组合使用2种以上。

[0070] (C) 偶联剂的总配合量相对液体状树脂组合物,优选为0.037~5.0质量%,更优选为0.05~4.75质量%,进一步优选为0.1~2.5质量%。如果小于0.037质量%,则基板和液体状树脂组合物的固化物的密合性有可能降低,当其超过5.0质量%时,玻璃化转变温度或弯曲强度等物性有可能降低。

[0071] 作为在本发明中使用的(D)抗氧化剂,可以使用现有公知的抗氧化剂。例如,作为为酚化合物类抗氧化剂且在酚核的邻位上具有至少1个烷基的化合物,可列举:2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、正十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、3,9-双[2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、4,4'-亚丁基双-(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、四[亚甲基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、2,2-硫代二亚乙基双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]、异辛基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)苯、4,6-双(十二烷基硫代甲基)-邻甲酚、双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基膦酸乙基)钙、2,4-1双[(辛基硫代)甲基]-邻甲酚、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四-叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷环庚烷、2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羟基-3,5-二-叔戊基苯基)乙基]-4,6-二-叔戊基苯基丙烯酸酯、2,2'-亚甲基双-(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,6-二-叔丁基-4-乙基苯酚、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]、三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)异氰脲酸酯、二乙基[(3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基)甲基]磷酸酯、2,5,7,8-四甲基-2(4',8',12'-三甲基十三烷基)色满-6-醇、2,4-双-(正辛基硫代)-6-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪等。作为二环己胺,新日本理化株式会社制商品名D-CHA-T等作为市售品可以得到,作为其衍生物,可列举:二环己胺亚硝酸铵、N,N-二(3-甲基-环己胺)、N,N-二(2-甲氧基-环己基)胺、N,N-二(4-溴-环己基)胺等。作为有机硫化合物类抗氧化剂,可列举:二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、双十四烷基-3,3'-硫代二丙酸酯、二硬脂酰基-3,3'-硫代二丙酸酯、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)、双十三烷基-3,3'-硫代二丙酸酯、2-巯基苯并咪唑、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、2,2-硫代-二亚乙基双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、4,6-双(十二烷基硫代甲基)-邻甲酚、2,4-1双[(正辛基硫代)甲基]-邻甲酚、2,4-双-(正辛基硫代)-6-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪等,作为胺化合

物类抗氧化剂,可列举:N,N'-二烯丙基-对亚苯基二胺、N,N'-二-仲丁基-对亚苯基二胺、辛基化二苯基胺、2,4-双-(正辛基硫代)-6-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪等,作为磷化合物类抗氧化剂,可列举:三壬基苯基亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸乙基)钙、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷环庚烷-6-基]氧基]-N,N-双[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷环庚烷-6-基]氧基]乙基]乙胺、6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四-叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷环庚烷、二乙基[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]磷酸酯等。可以单独使用这些化合物的1种,也可以组合使用2种以上。需要说明的是,在上述酚化合物类抗氧化剂中,在酚羟基的基础上,在至少一个以上同一分子中含有磷原子、硫原子、胺的任一种的化合物作为重复列举。

[0072] 在上述抗氧化剂中,从耐迁移性提高的观点考虑,特别更优选在酚核的邻位上具有至少1个烷基的酚化合物类抗氧化剂和二环己胺。可以认为,在酚核的邻位上具有至少1个烷基的酚化合物类抗氧化剂中,由于邻位的烷基为电子供给基团,因此,在酚羟基的氧原子的不成对电子部位上电子浓度升高,抗氧化剂在阳极金属表面配位,另外,在二环己胺中,通过胺的氮原子的不成对电子部位在阳极金属表面配位,在金属表面配位的抗氧化剂抑制金属的氧化劣化,耐迁移性提高。

[0073] 另外,上述在酚核的邻位上具有至少1个烷基的酚化合物类抗氧化剂,一般已知有固体、粉末的性状的化合物,作为电子部件用液体状树脂组合物,为了避免粘度、浸透性、流动性的降低,相对成为电子部件用液体状树脂组合物的一成分的(A)环氧树脂,进一步优选电子部件用液体状树脂组合物的固化物溶解于具有充分的耐迁移性的程度。具体而言,一般的环氧树脂、例如在本发明中作为液体状环氧树脂使用的众所周知的相对于双酚F型环氧树脂的饱和溶解量优选为5质量%以上,更优选的范围为10质量%以上。作为该理由,是因为通过具有上述优选的范围的饱和溶解量的酚化合物类抗氧化剂溶解于环氧树脂,酚化合物类抗氧化剂可以均匀地分散于电子部件用液体状树脂组合物中,耐迁移性升高。在此,由于液体状树脂组合物的涂敷通常在室温下进行,因此,考虑该液体状组合物的稳定性,上述饱和溶解量为室温下的值。上述在酚核的邻位上具有至少1个烷基的酚化合物类抗氧化剂中,作为具有这种溶解性的酚化合物类抗氧化剂的实例,可列举:4,4'-亚丁基双-(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、四[亚甲基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、3,9-双[2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]等。

[0074] 此外,在上述溶解于环氧树脂的酚化合物类抗氧化剂中,更优选在酚核的邻位上具有至少1个甲基的酚化合物类抗氧化剂。其认为是因为,甲基的立体障碍少,且为电子供给基团,抗氧化剂的酚羟基的不成对电子在阳极金属表面更容易配位。作为这种酚化合物类抗氧化剂,可列举:3,9-双[2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]等。

[0075] 另外,在二环己胺中,常温时的性状为液体,与固体、粉末的抗氧化剂相比,具有不损害电子部件用液体状树脂组合物的粘度、浸透性、流动性并均匀地分散的优点。

[0076] 相对(A)环氧树脂,上述酚化合物类抗氧化剂的配合量优选0.1~10质量%,更优选为0.5~5.0质量%。如果其小于0.1质量%,则迁移性的抑制效果降低,当其超过10质量%时,电子部件用液体状树脂组合物的流动性有可能降低。需要说明的是,上述酚化合物类抗氧化剂的相对于(A)环氧树脂的饱和溶解量D为5质量% $<D<10$ 质量%时的配合量,优选0.1~D质量%,更优选为0.5~5.0质量%。

[0077] 相对(A)环氧树脂,上述二环己胺的配合量优选0.1~30质量%,更优选为0.5~10质量%。如果其小于0.1质量%,则迁移性的抑制效果降低,当其超过30质量%时,电子部件用液体状树脂组合物的保存稳定性及固化物的玻璃化转变温度有可能降低。

[0078] 应用本发明的电子部件用液体状树脂组合物的线路板及半导体装置的配线间或凸起间间隙为20 μ m以下时,为了使间隙间的填充性或流动性良好,不溶于电子部件用液体状树脂组合物的固体的化合物的配合量优选10质量%以下,更优选5质量%以下。另一方面,应用本发明的电子部件用液体状树脂组合物的线路板及半导体装置的配线间或凸起间间隙超过20 μ m时、需要进一步提高耐迁移性时,为了弥补与线路板及半导体装置的热膨胀系数差,可以在不损害间隙间的填充性或流动性的范围内配合无机填充剂。作为无机填充剂,为一般用于电子部件用液体状树脂组合物的无机填充剂,没有特别限制,可列举例如:熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、合成二氧化硅等二氧化硅、碳酸钙、滑石、粘土、氧化铝等氧化铝、氮化硅、碳化硅、氮化硼、硅酸钙、钛酸钾、氮化铝、贝里利耐火材料、氧化锆、锆石、镁橄榄石、块滑石、尖晶石、模来石、氧化钛等粉体、或将它们进行球形化了的珠、玻璃纤维等。而且,也可以将通过醇盐化合物的水解、缩合反应得到的纳米二氧化硅等无机纳米粒子用作填充剂。这些无机填充剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0079] 从流动性等成形性的观点考虑,无机填充剂的形状优选接近于球形。无机填充剂的平均粒径优选5nm~10 μ m的范围。当其超过10 μ m时,有可能容易引起填料沉淀或对电子部件用液体状树脂组合物的微细间隙的浸透性、流动性降低,容易招致空隙未填充。另外,这些填充剂可以根据需要使用将表面进行了偶联处理的填充剂。无机填充剂的配合量优选电子部件用液体状树脂组合物的10质量%以下,进一步优选5质量%以下。当其超过10质量%时,电子部件用液体状树脂组合物的固化物和使用有膜基板的挠性线路板的线膨胀系数差变大,在两者的界面容易产生剥离。另外,无机填充剂多时,电子部件用液体状树脂组合物的粘度升高,表面张力升高,因此,流动性有可能降低。

[0080] 在本发明的电子部件用液体状树脂组合物中,优选根据需要使用促进含有(A)成分的环氧树脂和(B)成分的固化剂的反应的固化促进剂。作为固化促进剂,为了均衡固化性和有效寿命,优选潜在性固化促进剂。所谓潜在性固化促进剂,为在某种特定的温度等条件下显现固化促进功能的固化促进剂,例如,通常的固化促进剂可列举由微胶囊等保护或成为与各种化合物加成的盐的结构的固化促进剂。此时,当其超过特定的温度时,由微胶囊或加成物开放固化促进剂。

[0081] 作为潜在性固化促进剂的实例,可列举以具有常温固体的氨基的化合物为芯、包覆常温固体的环氧化合物的壳而成的芯-壳粒子,作为市售品,可以使用アミキュア(味之素株式会社制、注册商标)或使进行了微胶囊化的胺分散于双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂的ノバキュア(旭化成化学株式会社制、注册商标)等。

[0082] 此外,可以使用不溶于电子部件用液体状树脂组合物类的固体粒子在加热成形时

解离而显现固化促进作用的胺化合物或磷化合物的盐类、及在这些中加成了具有 π 键的化合物而成的具有分子内极化的化合物用作潜在性固化促进剂。

[0083] 如果例示这些化合物,则可列举:1,8-二氮杂-双环(5,4,0)十一碳烯-7,1,5-二氮杂-双环(4,3,0)壬烯、5,6-二丁基氨基-1,8-二氮杂-双环(5,4,0)十一碳烯-7等环脒化合物和具有 π 键的化合物加成而成的具有分子内极化的化合物、三乙二胺、苄基二甲胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、三(二甲基氨基甲基)苯酚等叔胺化合物的衍生物;2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑等咪唑化合物的衍生物;在三丁基磷、甲基二苯基磷、三苯基磷、二苯基磷、苯基磷等有机磷化合物中加成马来酸酐、1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌等醌化合物、二偶氮苯基甲烷、酚醛树脂等具有 π 键的化合物而成的具有分子内极化的磷化合物及它们的衍生物;三苯基磷三苯基硼、四苯基磷四苯基硼酸盐、2-乙基-4-甲基咪唑四苯基硼酸盐、N-甲基吗啉四苯基硼酸盐等苯基硼酸盐及它们的衍生物等,可以单独使用这些化合物的1种,也可以组合使用2种以上。

[0084] 其中,从保存稳定性、速固化性的观点考虑,优选使进行了微胶囊化的胺分散于双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂而成的物质。

[0085] 固化促进剂的配合量只要是实现固化促进效果的量,就没有特别限制,按也含有非潜在性的固化促进剂的总量计,相对(A)环氧树脂,优选0.1~40质量%,更优选为0.5~30质量%。当其小于0.1质量%时,有可能短时间内的固化性差,当其超过40质量%时,有可能固化速度过快而难以控制,或有效寿命、储藏寿命等保存稳定性差。

[0086] 为了谋求环氧树脂固化物的坚韧性或低弹性率化,优选在本发明的电子部件用液体状树脂组合物中配合公知的各种橡胶粒子。该橡胶粒子对不使环氧树脂和非相溶性的物质降低固化物的玻璃化转变温度(耐热性)而降低弹性模量是有效的。具体列举例如:丁二烯·丙烯腈、苯乙烯类共聚物或在该聚合物的末端或侧链上具有环氧基、氨基、羧基、羟基等的改性共聚物、在末端或侧链上具有环氧基、氨基、羧基、羟基等的改性硅酮类弹性体等。从操作性或与树脂成分的分散性的观点考虑,橡胶粒子优选使用微粉末状且预先在环氧树脂或固化剂中微细分散成的橡胶粒子。从可以在树脂组合物中一样地混合的观点考虑,优选在常温下为液体状的橡胶改性环氧树脂(将液体状环氧树脂和橡胶粒子加热熔融成的物质)。通过含有橡胶粒子,电子部件用液体状树脂组合物的固化物和基板等的密合性提高,谋求耐高温高湿性等可靠性提高。

[0087] 另外,在本发明的电子部件用液体状树脂组合物中,从使耐迁移性、耐湿性及高温放置特性提高的观点考虑,优选在不损害应用于线路板及半导体装置时的填充性或流动性的范围内根据需要含有离子捕集剂。作为离子捕集剂,没有特别限制,可以使用现有公知的离子捕集剂,特别优选下述组成式(I)表示的水滑石或(II)表示的铋的含水氧化物。

[0088] (化1)

[0089] $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$ (I)

[0090] (式(I)中, $0 < x \leq 0.5$ 、 m 为正整数。)

[0091] (化2)

[0092] $BiO_x(OH)_y(NO_3)_z$ (II)

[0093] (式(II)中, $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq z \leq 0.4$)

[0094] 作为这些离子捕集剂的添加量,只要是捕捉卤素离子等阴离子的充分的量,就没有特别限制,从耐迁移性的观点考虑,相对电子部件用液体状树脂组合物,优选0.1~3.0质量%,进一步优选为0.3~1.5质量%。离子捕集剂的平均粒径优选0.1~3.0 μm ,最大粒径优选10 μm 以下。需要说明的是,上述式(I)的化合物作为市售品、作为协合化学工业株式会社制商品名DHT-4A可以得到。另外,上述式(II)的化合物作为市售品、作为东亚合成株式会社制商品名IXE500可以得到。另外,也可以根据需要添加其它的离子捕集剂。可列举例如选自镁、铝、钛、锆、铈等中的元素的含水氧化物等,可以单独使用这些元素,也可以组合使用2种以上。

[0095] 另外,在本发明的电子部件用液体状树脂组合物中,优选根据需要添加与上述(A)环氧树脂成分不同的硅酮改性环氧树脂。通过添加硅酮改性环氧树脂,对电子部件用液体状树脂组合物的流平性、凸缘形成性(フ イレ ッ ト 形成性)、空隙减少有效果。硅酮改性环氧树脂可以作为具有与环氧基反应的官能团的有机硅氧烷和环氧树脂的反应得到,优选在常温下为液体。硅酮改性环氧树脂可以局部存在于液体的表面,降低液体的表面张力。由此,润湿性高、容易流动,因此,对窄间隙的浸透性提高或卷入空隙的减少有效果。

[0096] 在此,如果例示具有与环氧基反应的官能团的有机硅氧烷,则可列举:1分子中具有1个以上氨基、羧基、羟基、酚性羟基、巯基等的二甲基硅氧烷、二苯基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷等。作为有机硅氧烷的重均分子量,优选500~5000的范围。作为该理由,是因为:如果小于500,则与树脂类的相溶性过于良好,不能充分发挥作为添加剂的效果,当其超过5000时,与树脂类为非相溶,因此,硅酮改性环氧树脂在成形时产生分离、渗出,损害胶粘性或外观。

[0097] 作为用于得到硅酮改性环氧树脂的环氧树脂,只要是与电子部件用液体状树脂组合物的树脂类相溶的环氧树脂,就没有特别限制,可以使用一般用于电子部件用液体状树脂组合物的环氧树脂,可列举例如:双酚A、双酚F、双酚AD、双酚S、萘二醇、氢化双酚A等和环氧氯丙烷的反应而得到的缩水甘油醚型环氧树脂、将使以邻甲酚醛型环氧树脂为主的酚类和醛类缩合或共缩合而得到的酚醛清漆树脂进行了环氧化的酚醛清漆型环氧树脂、通过邻苯二甲酸、二聚酸等多元酸和环氧氯丙烷的反应而得到的缩水甘油酯型环氧树脂、通过二氨基二苯基甲烷、三聚异氰酸等聚胺和环氧氯丙烷的反应而得到的缩水甘油胺型环氧树脂、将烯键用过醋酸等过酸氧化而得到的线状脂肪族环氧树脂、脂环族环氧树脂等,这些环氧树脂可以单独使用这些环氧树,也可以组合使用2种以上。

[0098] 在本发明的电子部件用液体状树脂组合物中,作为其它添加剂,可以在不损害应用于线路板及半导体装置时的填充性或流动性的范围内根据需要配合染料、炭黑、氧化钛、四氧化三铅等着色剂、阻燃剂、稀释剂、其它流平剂、其它应力松弛剂、消泡剂、胶粘促进剂等。

[0099] 作为阻燃剂,可以使用溴化环氧树脂或三氧化铋,优选使用非卤素、非铋的阻燃剂。可列举例如:用红磷、酚醛树脂等热固化性树脂等包覆的红磷、磷酸酯、氧化三苯基磷等磷化合物、三聚氰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺改性酚醛树脂、具有三嗪环的化合物、三聚氰酸衍生物、三聚异氰酸衍生物等含氮化合物、环磷腈(シクロホスファゼン)等磷及氮的化合物、双环戊二烯铁等金属络合物化合物、氧化锌、锡酸锌、硼酸锌、钼酸锌等锌化合物、

氧化铁、氧化钼等金属氧化物、氢氧化铝、氢氧化镁等金属氢氧化物、下述组成式(III)所示的复合金属氢氧化物等。

[0100] (化3)

[0101] $p(M^1_aO_b) \cdot q(M^2_cO_d) \cdot r(M^3_eO_f) \cdot mH_2O$ (III)

[0102] (在组成式(III)中, M^1 、 M^2 、 M^3 表示相互不同的金属元素, a 、 b 、 c 、 d 、 p 、 q 及 m 表示正的数, r 表示0或正的数。)

[0103] 上述组成式(III)中的 M^1 、 M^2 、 M^3 只要是相互不同的金属元素,就没有特别限制,从阻燃性的观点考虑,优选 M^1 选自第3周期的金属元素、IIA族的碱土金属元素、属于IVB族、IIB族、VIII族、IB族、IIIA族及IVA族的金属元素, M^2 选自IIIB~IIB族的过渡金属元素,更优选 M^1 选自镁、钙、铝、锡、钛、铁、钴、镍、铜及锌, M^2 选自铁、钴、镍、铜及锌。从流动性的观点考虑,优选 M^1 为镁、 M^2 为锌或镍、 $r=0$ 的元素。 p 、 q 及 r 的摩尔比没有特别限制,优选 $r=0$ 、 p/q 为1/99~1/1。需要说明的是,基于以典型元素为A亚族、以过渡元素为B亚族的长周期型的周期律表进行金属元素的分类。上述的阻燃剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0104] 作为稀释剂,可以混合用于调整粘度的具有环氧基的反应性稀释剂。作为具有环氧基的反应性稀释剂,可列举例如:正丁基缩水甘油醚、异油酸缩水甘油醚、苯乙烯氧化物、乙基己基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、丁基苯基缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚。可以单独使用这些化合物的1种,也可以组合使用2种以上。

[0105] 本发明的电子部件用液体状树脂组合物只要可以均匀地分散混合上述各种成分,即使使用任何方法也可以制备,作为一般的方法,可以通过称量规定的配合量的成分、使用研磨搅拌机(らいかい機)、混合辊、行星式混合机等进行混合、混炼、根据需要进行脱泡来得到。

[0106] 作为利用由本发明得到的电子部件用液体状树脂组合物将元件进行密封而得到的电子部件装置,可列举在引线架、已经配线的带载体、刚性及挠性线路板、玻璃、硅片等支撑构件上装载半导体芯片、晶体管、二极管、闸流晶体管等能动元件、电容器、电阻体、电阻阵列、线圈、开关等从动元件等元件,用本发明的电子部件用液体状树脂组合物密封需要的部分而得到的电子部件装置等。特别优选用于在以膜为基材的线路板上直接凸起连接有电子部件的电子部件装置的密封。例如,利用凸起连接将半导体元件与在刚性及挠性线路板或玻璃上形成的配线进行倒装片焊接成的半导体装置成为对象。作为具体的实例,可列举倒装片BGA或COF(Chip On Film)等半导体装置,由本发明得到的电子部件用液体状树脂组合物作为耐迁移性优异的COF用的底部填充材料特别适合。另外,在印刷电路板中也可以有效地使用本发明的电子部件用液体状树脂组合物。

[0107] 作为使用本发明的电子部件用液体状树脂组合物密封元件的方法,可列举分配方式、注型方式、印刷方式等。

[0108] [实施例]

[0109] 下面,利用实施例对本发明进行说明,但本发明的范围并不限定于这些实施例。

[0110] (实施例1~5及比较例)

[0111] (A) 作为环氧树脂

[0112] 环氧当量160的双酚F型液体状环氧树脂(东都化成株式会社制商品名YDF-

8170C)、

[0113] 环氧当量140的萘型环氧树脂(大日本油墨工业株式会社制商品名HP-4032)、

[0114] 作为橡胶粒子成分

[0115] 使丙烯腈·丁二烯·甲基丙烯酸·二乙烯基苯共聚物(JSR株式会社制商品名XER-91P)在双酚F型液体状环氧树脂(YDF-8170C)中以质量比1/4预先进行加热混溶、微分散成的橡胶改性环氧树脂、

[0116] 作为流平剂

[0117] 将羟基当量750的苯酚改性硅酮(東レ・ダウコーニングシリコン制商品名BY16-799)和双酚F型液体状环氧树脂(YDF-8170C)以质量比1/1进行加热混溶而得到的硅酮改性环氧树脂、

[0118] (B)作为环状酸酐

[0119] 常温液体且酸酐当量234的环状酸酐(日本环氧树脂株式会社制商品名JERキュアYH306)、

[0120] (C)作为偶联剂

[0121] γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制商品名KBM-403)、

[0122] (D)作为抗氧化剂

[0123] 4,4'-亚丁基双-(6-叔丁基-3-甲基苯酚)(株式会社エーピーアイコーポレーション制商品名ヨシノツクスBB;抗氧化剂1)、

[0124] 四[亚甲基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷(株式会社エーピーアイコーポレーション制商品名ヨシノツクスTT;抗氧化剂2)、

[0125] 3,9-双[2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷(株式会社ADEKA制商品名A0-80;抗氧化剂3)、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯](株式会社エーピーアイコーポレーション制商品名ヨシノツクス917;抗氧化剂4)、

[0126] 二环己胺(新日本理化株式会社制商品名D-CHA-T;抗氧化剂5)、

[0127] 作为固化促进剂

[0128] 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成工业株式会社制商品名2E4MZ),准备比表面积 $1\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $4\mu\text{m}$ 的球形合成二氧化硅作为填充剂。

[0129] 将这些物质分别以下述表1所示的质量份配合,用研磨搅拌机进行混炼分散后,进行真空脱泡,制作实施例1~5及比较例的电子部件用液体状树脂组合物。

[0130] [表1]

配合成分	实施例					比较例
	1	2	3	4	5	
双酚F型环氧树脂	50	50	50	50	50	50
苯型环氧树脂	20	20	20	20	20	20
橡胶改性环氧树脂	30	30	30	30	30	30
硅酮改性环氧树脂	1	1	1	1	1	1
环状酸酐	130	130	130	130	130	130
偶联剂	1	1	1	1	1	1
抗氧化剂 1	1					
抗氧化剂 2		1				
抗氧化剂 3			1			
抗氧化剂 4				1		
抗氧化剂 5					1	
固化促进剂	1	1	1	1	1	1

[0132] (单位:质量份)

[0133] 利用以下的各试验评价制成的实施例1~5及比较例的电子部件用液体状树脂组合物。将评价结果示于下述表2。

[0134] (1) 粘度

[0135] 使用EMD型旋转粘度计(株式会社トキメツク制),对保持在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的电子部件用液体状树脂组合物,就实施例1~5、比较例而言,以100rpm旋转1分钟时的刻度乘以换算系数0.0125,将其设定为粘度。

[0136] (2) 凝胶化时间

[0137] 在 150°C 的热板上滴加0.1g电子部件用液体状树脂组合物,用刮刀以不过于宽广的方式进行搅拌混合。滴加后,电子部件用液体状树脂组合物的粘度升高,将在上面举刮刀时至没有拉丝而被切断的时间设定为凝胶化时间。

[0138] (3) 吸水率

[0139] 使电子部件用液体状树脂组合物在 150°C 、2h的条件下固化,制作 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的试验片。测定本试验片的初期重量 W_1 后,放入 $85^\circ\text{C}/85\%$ 的高温高湿槽,测定100h后的重量 W_2 ,利用下式求出吸水率。

[0140] (吸水率) = $\{(W_2 - W_1) / W_1\} \times 100 (\%)$

[0141] (4) 胶粘性

[0142] 在聚酰亚胺膜(東レ・デュポン株式会社商品名カプトン)上使电子部件用液体状树脂组合物在 150°C 、2h的条件下固化,切成宽度10mm的长条形,将其使用拉伸试验机(岛津制作所制),将使聚酰亚胺膜以 90° 向上剥离的剥离强度设定为胶粘性。

[0143] (5) 侵入性

[0144] 用2张玻璃夹持厚度 $20\mu\text{m}$ 的SUS制隔板,制作宽度5mm的流路。将其水平置于 70°C 的电热板上后,滴加电子部件用液体状树脂组合物,测定在间隙间侵入至20mm的时间。将小于3分钟设定为良好,将3分钟以上设定为不良。

[0145] (6) 耐迁移性评价

[0146] 在聚酰亚胺膜上利用镀锡成的铜配线形成有配线宽度 $15\mu\text{m}$ 、配线间 $15\mu\text{m}$ 的对置梳形电极的挠性线路板的对置电极部以撒布方式涂敷电子部件用液体状树脂组合物,将在 150°C 、2h下固化成的材料做成试验片。将该试验片在 $120^\circ\text{C}/85\%$ 的高温高湿下施加直流

60V的电压,连续地测定电阻值,在电阻值成为 $10^6 \Omega$ 以下的时刻判定为产生泄漏。测定进行至500h,电阻值没有成为 $10^6 \Omega$ 以下的电子部件用液体状树脂组合物设定为>500h。

[0147] (7) 外观评价

[0148] 用实体显微镜的透射光观察耐迁移性评价结束的试验片,在聚酰亚胺膜上观察镀锡后的铜配线的腐蚀程度。当迁移产生时,看到配线金属从阳极配线侧腐蚀、在树脂中溶出现象。因此,用透射光观察时,如图1所示,根据迁移的进行程度,阳极配线的宽度与试验前相比,可以看到变粗。将腐蚀最高的配线宽度与试验前的配线宽度相比为1.0~1.1倍的情况设定为◎,将其为1.1~1.2倍的情况设定为○,将其为1.2~1.3倍的情况设定为△,将其1.3倍以上情况设定为×。

[0149] [表2]

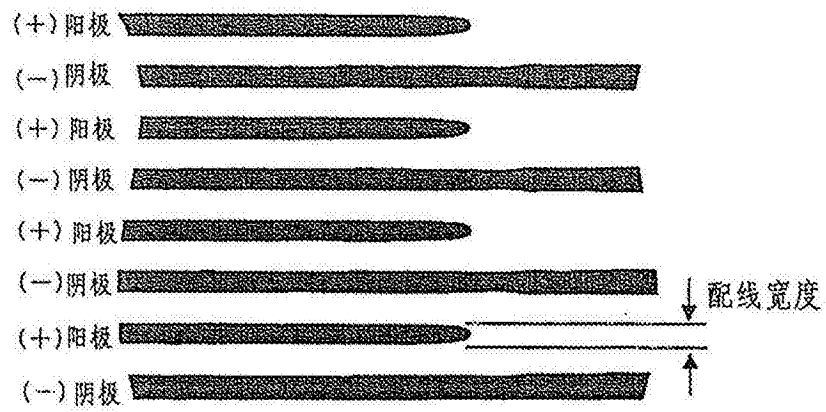
[0150]

评价项目		实施例					比较例
		1	2	3	4	5	
粘度	Pa·S	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
凝胶化时间	min	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
吸水率	%	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
胶粘力	N/m	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
侵入性		良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐迁移性	h	330-360	340-380	>500	480-490	460-470	270-280
外观		△	△	◎	◎	○	×

[0151] 实施例1~5均为配合有抗氧化剂的电子部件用液体状树脂组合物,与没有配合抗氧化剂的比较例相比时,不损害粘度、凝胶化时间、吸水率、胶粘力、侵入性等作为电子部件用液体状树脂组合物必需的各种特性,可以提高耐迁移性。其中,使用有在邻位上具有一个甲基的抗氧化剂的实施例3、4,其绝缘可靠性、耐腐蚀性最优异,而且,接着使用有二环己胺的实施例5,其绝缘可靠性、耐腐蚀性优异,显示高的耐迁移性。这认为是因为,通过配合抗氧化剂,防止高温高湿环境下的树脂固化物的氧化劣化,抑制杂质离子的生成或绝缘性的降低,同时,作用于金属表面而抑制金属的腐蚀。工业上应用的可能性

[0152] 本发明的电子部件用液体状树脂组合物为耐迁移性良好、其它的成形性、可靠性也优异的电子部件用液体状树脂组合物,其工业的价值大。特别是作为利用凸起连接将半导体元件与在刚性及挠性线路板或玻璃上形成的配线进行倒装片焊接成的半导体装置、具体为倒装片BGA或COF等半导体装置用的底部填充材料是特别有用的。

(a)



(b)

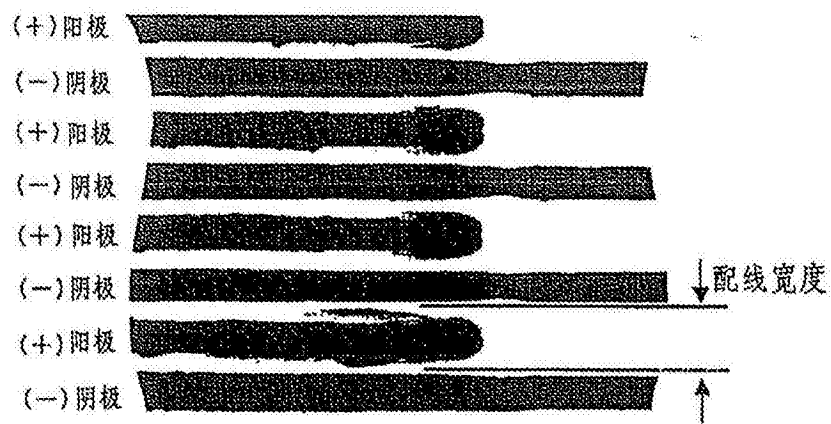


图1