



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I503340 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：099140304

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 23 日

(51)Int. Cl. : C08G59/24 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/23 美國

61/263,459

(71)申請人：陶氏全球科技責任有限公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國(72)發明人：威爾森 馬克 B WILSON, MARK B. (US)；波堤薩克 史戴分尼 L POTISEK,
STEPHANIE L. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200700453A

CN 101238563A

審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 37 頁

(54)名稱

底層充填組成物及使用該組成物製造電氣組合件之方法

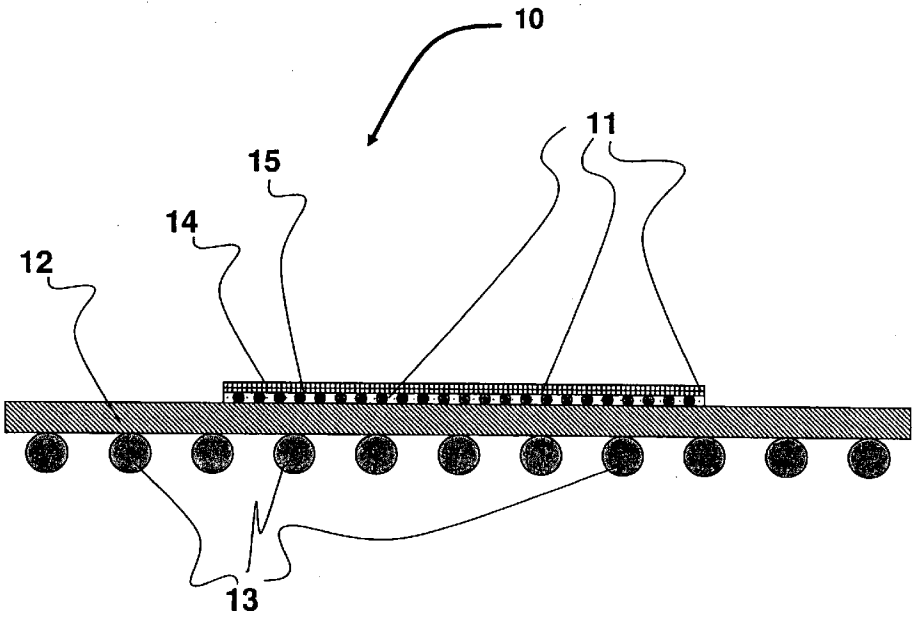
UNDERFILL COMPOSITION AND METHOD OF MAKING ELECTRICAL ASSEMBLY USING THE
SAME

(57)摘要

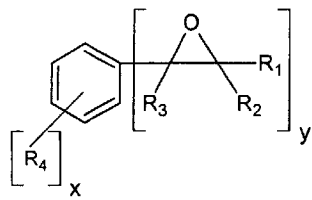
本發明揭示一種低黏度且含低至無氯化物之環氧樹脂製劑，其包含二乙烯基苯二氧化物作為製劑中的一組份；其中該製劑係有用於毛細管式底層充填組成物之製造。

Disclosed is a low viscosity, low to no chloride containing epoxy resin formulation including a divinylbenzene dioxide as a component in the formulation; wherein the formulation is useful for the manufacture of capillary underfill compositions.

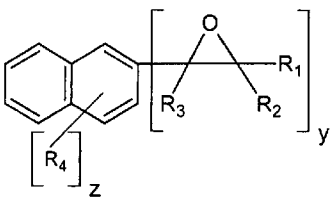
- 10 . . . 電子組合作件
- 11 . . . 已固化底層
充填組成物
- 12 . . . 基板
- 13 . . . 焊球
- 14 . . . 電子元件
- 15 . . . 軟焊接合



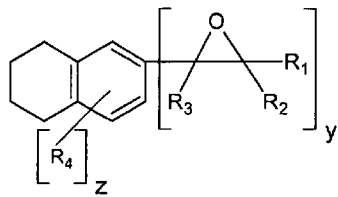
第 1 圖



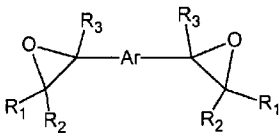
結構 I



結構 II



結構 III



結構 IV

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99/40304 C08G59/24 (2006.01)
※ 申請日：99.11.23 ※IPC 分類：H01L23/59 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

底層充填組成物及使用該組成物製造電氣組合件之方法

UNDERFILL COMPOSITION AND METHOD OF MAKING
ELECTRICAL ASSEMBLY USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種低黏度且含低至無氯化物之環氧樹脂製劑，其包含二乙烯基苯二氧化物作為製劑中的一組份；其中該製劑係有用於毛細管式底層充填組成物之製造。

三、英文發明摘要：

Disclosed is a low viscosity, low to no chloride containing epoxy resin formulation including a divinylbenzene dioxide as a component in the formulation; wherein the formulation is useful for the manufacture of capillary underfill compositions.

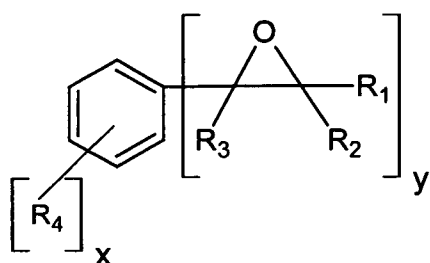
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

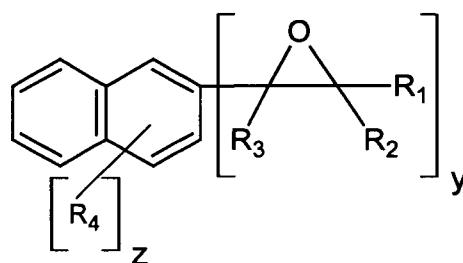
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|----|------------|
| 10 | 電子組件 |
| 11 | 已固化底層充填組成物 |
| 12 | 基板 |
| 13 | 焊球 |
| 14 | 電子元件 |
| 15 | 軟焊接合 |

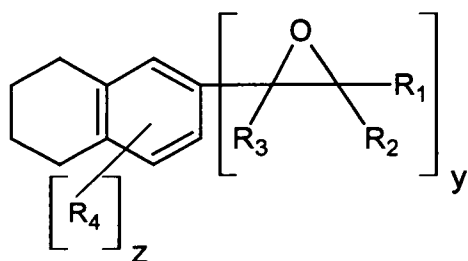
五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



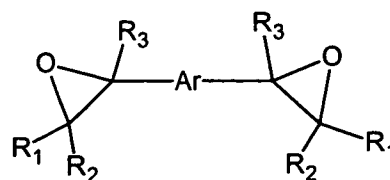
結構 I



結構 II



結構 III



結構 IV

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有用於半導體電子封裝材料之製造的環氧樹脂製劑，以及更具體地，係關於毛細管式底層充填封裝劑(capillary underfill encapsulant)。

【先前技術】

於電子工業中，環氧樹脂一般用來製造半導體封裝材料。現今用於半導體封裝材料之環氧樹脂製劑包含，例如，雙酚 F 的高純度二縮水甘油醚、或是雙酚 A 的二縮水甘油醚，以及高性能或多功能樹脂，諸如萘二酚的二縮水甘油醚、或是對胺酚(para-aminophenol)的三環氧化物(triepoxide)。該等已知環氧樹脂受下述問題所苦：平衡可接受之可加工性及下游可靠度所需之關鍵特質。這些特質包括黏度、總氯化物含量、填充劑負載(loadings)(關於熱膨脹係數(CTE)與模數修飾)、黏附性、焊劑相容性(flux compatibility)、韌性、可分注性(dispense-ability)、流動(flow)、以及封裝等級可靠度性能，包括預處理(preconditioning)、溫度循環或衝擊、高度加速應力測試(highly accelerated stress testing, HAST)。

傳統底層充填製劑調配方法係併入高純度雙酚 F 或雙酚 A 環氧樹脂，以及高性能或多功能環氧樹脂。該高性能樹脂之納入傾向於增加所得摻合物的黏度，而負面地影響製劑的可加工性、限制可併入製劑中之顆粒填充劑的量及尺寸兩者。朝向更小型、堆疊式且高節距(high pitch)構

形之電子封裝設計趨勢增加了對於要求更佳熱機械與加工性能之電子封裝材料的需求。例如，用於電子封裝之新的底層充填材料必須具有較低 CTE 以抵抗熱疲勞，而新的熱介面材料(TIMs)則必須更導熱以冷卻產熱源，同時於填充劑負載增加時維持低黏度。

許多種電子封裝材料為經高度填充之材料。此經填充之材料的性質大部分取決於所用填充劑的種類以及填充劑負載的程度(或於該材料中之填充劑的量)。一般而言，增加填充劑負載程度(loading level)通常會降低 CTE，同時使模數與導熱性增加。不幸地，材料的黏度也會隨著填充劑負載的增加而增加。在將這些經填充之材料應用於電子封裝時，為了適當的加工以及晶片(die)的完整無空隙底層充填，封裝劑需要具有低黏度(例如，於分注溫度之黏度低於 0.7 Pa-s)。因此，需要使用相對較高的施用溫度，以確保傳統經高度填充之底層充填製劑的適當流動。

典型毛細管式底層充填製劑係併入雙酚 A 或是雙酚 F 的二縮水甘油醚，以及改質劑，以改善已固化系統的熱機械性質，諸如玻璃轉移溫度(T_g)。例如，美國專利案第 7,482,201 號教示使用 Epon® 862 與 Epon® 828(Hexion Specialty Chemicals)，以及 Araldite® MY-0510 (Huntsman Advanced Materials)之經奈米-填充之底層充填封裝劑。該 Epon® 862 為雙酚 F 系環氧樹脂。該 Epon® 828 為雙酚 A 系環氧樹脂，而 Araldite® MY-0510 為 4-(環氧乙烷-2-基甲氧基)-N,N-雙(環氧乙烷-2-基甲基)苯胺。美

國專利案第 7, 279, 223 號揭露一些脂族、環脂族、及芳族之環氧樹脂。具有低含量氯化物或不具氯化物之傳統環脂族樹脂的使用受限於適當固化化學品(主要為酸酐或路易斯酸(Lewis acid)硬化劑)。美國專利案第 7, 351, 784 號教示使用環脂族胺與碳烯之毛細管式不流動底層充填製劑。所載之具體脂族胺結構為 4-(2-胺基丙烷-2-基)-1-甲基環己胺以及 4, 4'-亞甲基雙(2-甲基環己胺)。

前述環氧樹脂係使用表氯醇製造，其中，表氯醇係與酚系羥基反應，或者於芳族胺之例中，表氯醇係與胺基反應，而得到該環氧樹脂。於耦合製程中，可能發生不完全的環閉合，進而導致受阻氯化物(bound chloride)或可水解氯化物。

於可靠度測試期間，尤其是於高溼度與高溫度測試期間(諸如暴露於壓力鍋(PCT) 121°C /15 psi 蒸氣)，樹脂之可水解氯化物含量可能對裝置或元件之性能產生負面影響。在暴露於高溼度測試期間，可自己固化聚合物中萃取出該可水解氯化物，且形成高度酸性物質，進而造成裝置內的腐蝕。因此，有用於底層充填應用且不使用表氯醇或其他鹵化反應物來製造環氧樹脂之鹼樹脂為高度所欲者。

存在著對毛細管式底層充填用之電子封裝材料的請求，該電子封裝材料為經高度填充之材料，且與傳統底層充填材料相比，具有低黏度及改善的熱機械性質(CTE、Tg、模數，及於某些例中，導熱性)。較佳地，此材料應具有改善之可加工性以及下游封裝可靠度。再者，此材料應具有

少於 100 ppm，且較佳少於 5 ppm 之總氯化物含量。

最終，於電子工業中所需者為發展具下述性質之製劑材料：低 CTE（例如，少於 30 ppm/°C）、高導熱性（例如，大於 0.7 W/mK）、中等模數（例如，自 3 GPa 至 15 GPa）、以及於底層充填封裝劑之例中之適當流動（於 20 μ m 之裂隙(gap)中，以 15 至 100 秒橫越 15 mm）、為了特定應用而於固化後調整 Tg 之能力（例如，自 25 至 300 °C），所有該等製劑材料都同時於 25°C 之溫度維持少於 10 Pa-s 之可接受的流變學性能以及於 30°C 至 100°C 之溫度範圍維持少於 1.0 Pa-s 之可接受的流變學性能。

因此，本發明之一個目的為發展具有低黏度（即使是在含有相對高量填充劑時）之環氧樹脂底層充填組成物，且該組成物可使用廣泛範圍之環氧樹脂固化劑予以固化。較佳地，該底層充填組成物具有非常低至無的總氯化物含量。

【發明內容】

本發明之一具體實施例係有關用於電子封裝材料（諸如半導體封裝材料）之製造的環氧樹脂製劑，更具體為毛細管式底層充填封裝劑，其包含二乙烯基芳烴二氧化物作為製劑組分，該二乙烯基芳烴二氧化物為諸如 1,4-二（環氧乙烷-2-基）苯/1,3-二（環氧乙烷-2-基）苯（統稱二乙烯基苯二氧化物或 DVBD0）。DVBD0 之利用係使得兼具改良的可加工性以及下游的可靠度性能之材料性質的獨特組合變得可能，這是以現今技術狀態之單體以及環氧樹脂製劑對策所無法達成的。

本發明提供一種製造電氣組合併件(electrical assembly)之方法，該方法包含提供電子元件及基板，其中，該電子元件與該基板中之一者具有複數個鐸點凸塊(solder bump)，而另一者具有複數個電氣接合墊(electrical bonding pad)；電氣連接該電子元件與該基板；將底層充填組成物形成於該電子元件與該基板之間；以及固化該底層充填組成物，其中，該底層充填組成物包含二乙烯基芳烴二環氧化物。二乙烯基芳烴二氧化物(諸如二乙烯基苯二氧化物)樹脂之使用係使得高填充劑負載、高Tg值、以及由樹脂提供之非常低至無的總氯化物污染變得可能。此外，與傳統低黏度環脂族環氧樹脂不同，該二乙烯基芳烴二氧化物樹脂使得使用一些不同硬化劑變得可能。於該電子元件與該基板間之已固化底層充填(cured underfill)的存在係強化軟焊接合(solder joint)並幫助降低熱循環期間軟焊接合的故障。

亦提供一種電子組合併件，其包含電氣連接至基板的電子元件，以及介於該電子元件與該基板之間的底層充填組成物，其中，該底層充填組成物包含二乙烯基芳烴二環氧化物之反應產物。

於另一具體實施例中，本發明提供一種底層充填組成物，其包含二乙烯基芳烴二環氧化物；固化劑；以及填充劑，其中，以該組成物之總體積為基礎計，當該填充劑以1至70 vol% (體積%)的量存在時，該組成物於25°C具有0.005至100 Pa-s之黏度。

本發明的另一具體實施例係有關用於製備上述環氧樹脂製劑之製程。

【實施方式】

除非內文清楚另行指明者外，於說明書通篇中所使用之下述縮寫應具有下述意義：psi=磅/平方吋； $^{\circ}\text{C}$ =攝氏溫度；g/mol=公克/莫耳；ppm=百萬分之一；rpm=每分鐘轉數；Pa-s=帕-秒；MPa=百萬帕；GPa=十億帕；W/mK=瓦/米凱氏溫度(Watt per meter Kelvin)；CTE=熱膨脹係數；wt%=重量百分比；vol%=體積百分比；g=公克；mg=毫克；以及 μm =微米。除非另行指明，否則所有量皆為重量百分比且所有的比率皆為莫耳比。所有的數值範圍皆包含上下限值，且可以任何順序組合，除非此等數值範圍顯然受到加總至多 100%之限制。如本文中所使用者，範圍包括端值。專有名詞“二氧化物”與“二環氧化物”係可互換使用。

可根據本發明之方法製備電氣組套件，該方法包含下列步驟：提供電子元件及基板，其中，該電子元件與該基板中之一者具有複數個銲點凸塊，而另一者具有複數個電氣接合墊；電氣連接該電子元件與該基板；將底層充填組成物形成於該電子元件與該基板之間；以及固化該底層充填組成物，其中，該底層充填組成物包含二乙烯基芳烴二環氧化物。

本發明之方法可用於將各式電子元件附接至各式基板。適當之電子元件包括但不限於晶片、電容器、電阻器

等。專有名詞“晶片”係指藉由各式製程轉換成所欲之積體電路裝置的工作件。晶片通常係由晶圓單分(singulate)而得，晶圓可由半導體材料、非半導體材料、或其組合製成。適當之基板包括但不限於印刷電路板以及軟性電路。由本發明所製備之電氣組零件亦包含黏合至基板之封裝件。“封裝件”係指置於薄電路板上並被封裝之積體電路。該封裝件典型含有位於該電路板之底部之焊球，以允許連接至基板。

該電子元件與該基板中之一者具有複數個鐸點凸塊，而另一者具有複數個電氣接合墊。如本文所使用者，專有名詞“鐸點凸塊”包括鐸點凸塊、焊球、接腳以及導柱(pillar)，諸如銅導柱。鐸點凸塊包括球柵陣列以及針柵陣列。鐸點凸塊可由任何適當之可焊(solderable)材料所構成，例如但不限於，錫、錫-鉛、錫-鈹、錫-銀、錫-銀-銅、錫-銮以及銅。特別有用之鐸點凸塊為由錫、錫-鉛、錫-銀以及錫-銀-銅所構成者。該錫-合金鐸點凸塊典型為共熔混合物(eutectic mixture)。例如，適當的錫-銀鐸點凸塊具有 96.5%錫及 3.5%銀之組成。鐸點凸塊可藉由任何傳統手段諸如膏(paste)或藉由電鍍而沉積。由合金所構成之鐸點凸塊可直接以合金沉積，諸如藉由電鍍 Sn-Ag 鐸點凸塊，或藉由依序沉積第一金屬(諸如錫)，並接著於第一金屬上沉積第二金屬(諸如銀)，然後再藉由回焊金屬來形成合金。適當之電氣接合墊可為任何適當之墊，且可與基板或電子元件之表面齊平、或可為電子元件之基板的表

面。適當之接合墊可為銅、銀、金或任何其他適當金屬。

於使用時，鐸點凸塊與接合墊係使用焊劑(flux)以確保良好可焊性。可使用任何適當之焊劑且焊劑之使用屬於本領域具有通常知識者之能力範圍內之事。將該電子元件與該基板定位成使得鐸點凸塊與接合墊對準。接著，將該組合件加熱以回焊焊料並電氣連接(也就是說，焊接)該電子元件與該基板。特定焊料之回焊溫度係取決於鐸點凸塊之組成，且為本領域具有通常知識者所熟知。

於電子元件焊接至基板之後，使底層充填組成物流動於該電子元件與該基板之間。底層充填組成物亦流動於軟焊接合周圍。可藉由一些方法來施加底層充填組成物，施加方法係取決於最終之應用。例如，典型施加方法包括用於底層充填應用之注射器分注(dispensing)或是筒式(cartridge)分注。適當之分注機器為由 Asymtek, A Nordson Company, 或 Speedline Technologies 所製造者。分注閥的設計可包含正排量、時間-壓力、噴射分注(jet dispense)、或是具有精準體積控制的另一種閥設計。雖然，一般來說，並非本發明之底層充填組成物所必須者，然可使用真空來幫助拽拉於該電子元件與該基板之間以及於軟焊接合周圍的底層充填組成物。

一旦底層充填組成物填滿該電子元件與該基板之間的空間，接著固化底層充填組成物。該組成物的固化可藉由在足以固化該組成物之預定溫度進行預定時間而完成。特別的固化條件可取決於底層充填組成物中所使用之硬化

劑。例如，固化溫度通常可自 10°C 至 200°C；較佳為自 100°C 至 190°C；且更佳為自 125°C 至 175°C。適當之固化時間可為自 1 分鐘至 4 小時，較佳為自 5 分鐘至 2 小時，且更佳為自 10 分鐘至 1.5 小時。少於 1 分鐘的時間可能太短而無法確保於傳統加工條件下有足夠的反應；而高於 4 小時的時間可能太長而不實際或不經濟。

較佳地，本發明之底層充填組成物係藉由在 75 至 100°C 之第一溫度加熱底層充填組成物 2 至 90 分鐘，以及接著在 125 至 200°C 之第二溫度加熱底層充填組成物 2 至 180 分鐘而固化。較佳地，第一溫度為自 80 至 95°C，且更佳地為自 80 至 90°C。較佳地，係使底層充填組成物於該第一溫度歷經 5 至 90 分鐘的時間，且更佳地，歷經自 15 至 60 分鐘。較佳地，第二溫度係於 135 至 200°C 之範圍，且更佳地為自 150 至 180°C。較佳地，係使底層充填組成物於該第二溫度歷經 10 至 150 分鐘的時間，更佳地，歷經自 20 至 150 分鐘，且又更佳地，歷經自 30 至 120 分鐘。

參考第 1 圖，其顯示電子組合件之橫截面，該電子組合件為諸如覆晶封裝件，大體而言以數字 10 指示，係包含基板 12，其中，基板 12 具有位於基板 12 下表面上之視需要的焊球 13。此外，電子組合件 10 包含電子元件 14，諸如晶片，該電子元件 14 係藉由軟焊接合 15(由電子元件 14 上之鐳點凸塊與基板 12 上之接合墊所形成)電氣連接至基板 12，具有置於電子元件 14 與基板 12 之間的已固化底層充填組成物 11，其中，已固化底層充填組成物 11 包

含二乙烯基芳烴二環氧化物之反應產物。

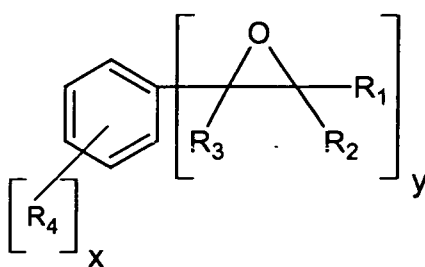
於本發明最廣的範圍中，本發明包括用於底層充填封裝劑之可固化環氧樹脂組成物或製劑，包含(a)二乙烯基芳烴二氧化物；(b)硬化劑；以及(c)視需要之催化劑。本發明之環氧化物組成物或製劑係包括下列具體實施例：(1)可聚合之可固化組成物，其包含二乙烯基芳烴二氧化物；(2)部分固化之組成物，其包含二乙烯基芳烴二氧化物；以及(3)得自上述(1)與(2)之已固化組成物，其包含二乙烯基芳烴二氧化物。本發明亦關於包含二乙烯基芳烴二氧化物之組成物的固化(亦即，聚合)。此外，預期有某種程度(少於約 50%)的雜質存在於二乙烯基芳烴二氧化物中，且該某種程度的雜質可存在而對最終性能產生極少影響。

本發明之底層充填組成物於室溫係有利地為低-黏度之均質液體，諸如例如，於 25°C 之黏度少於 5.0 Pa·s。可將固體顆粒材料，諸如填充劑，併入底層充填組成物中，以對未固化或已固化聚合物之物理性質提供各式修改。不論具有或是不具有該添加之固體材料，該組成物係在無需施加高壓、真空輔助或加熱至高溫之情況下填滿小裂隙(例如，少於 20 μm)，雖然也可採用該等措施(如果想要的話)。可利用該底層充填組成物來保護脆弱的電子元件，其中，該組成物具有少於 5 ppm，且較佳地少於 3 ppm 之低總氯化物含量。“總”氯化物含量同時包含受阻氯化物及可水解氯化物之含量。

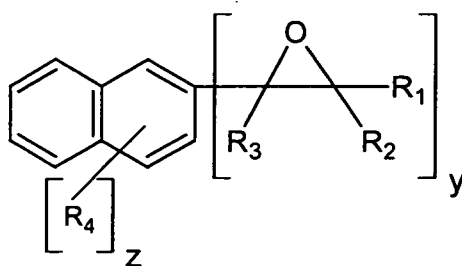
於本發明之底層充填組成物的製備中，該二乙烯基芳

烴二氧化物(組分(a))可包括,例如,在任何環位置上帶有兩個乙烯基之任何經取代或未經取代的芳烴核。該二乙烯基芳烴二氧化物之芳烴部分可包括苯、經取代之苯、環化苯(ring-annulated benzene)、經取代之環化苯、同質鍵結苯(homologously bonded benzene)、經取代之同質鍵結苯、或其混合物。該二乙烯基芳烴二氧化物之二乙烯基芳烴部分可為鄰位、間位或對位異構物或其任何混合物。額外的取代基可由耐-H₂O₂基團(H₂O₂-resistant group)所組成,包括飽和烷基、芳基、鹵素、硝基、異氰酸酯基(isocyanate)、或 RO-(其中 R 可為飽和烷基或芳基)。環化苯可包括例如萘、四氫萘等。同質鍵結之(經取代之)苯可包括例如聯苯、二苯基醚等。

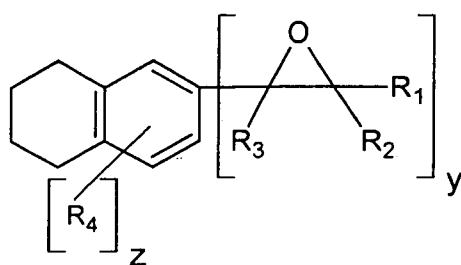
用於製備本發明之組成物的二乙烯基芳烴二氧化物一般可藉由下述化學結構 I 至 IV 例示:



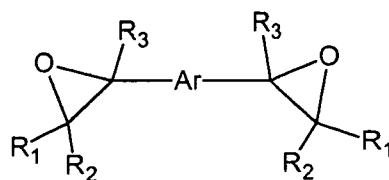
結構 I



結構 II



結構 III



結構 IV

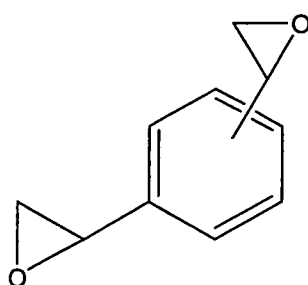
於本發明之二乙烯基芳烴二氧化物共-單體的上述結構 I、II、III 及 IV 中，各 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 可獨立為氫、烷基、環烷基、芳基或芳烷基；或是耐- H_2O_2 基團，包括例如鹵素、硝基、異氰酸酯基或 RO 基團（其中 R 可為烷基、芳基或芳烷基）； x 為 0 至 4 之整數； y 為大於或等於 2 之整數； $x+y$ 為小於或等於 6 之整數； z 為 0 至 6 之整數；以及 $z+y$ 為小於或等於 8 之整數；以及 Ar 為芳烴片段 (fragment)，包括例如 1,3-伸苯基。此外， R_4 可為反應性基團，包括環氧基(epoxide)、異氰酸酯基或任何反應性基團，以及 Z 為取決於取代模式(substitution pattern)之自 0 至 6 之整數。

於一具體實施例中，用於本發明之二乙烯基芳烴二氧化物可藉由，例如，國際專利申請案第 WO 2010/077483 號所揭示之製程製造，該案係藉由引用形式併入本文。有

用於本發明之二乙烯基芳烴二氧化物組成物也揭示於，例如，美國專利案第 2,924,580 號中，該案係藉由引用形式併入本文。

於另一具體實施例中，有用於本發明之二乙烯基芳烴二氧化物可包括，例如二乙烯基苯二氧化物、二乙烯基萘二氧化物、二乙烯基聯苯二氧化物、或二乙烯基二苯基醚二氧化物、及其混合物。

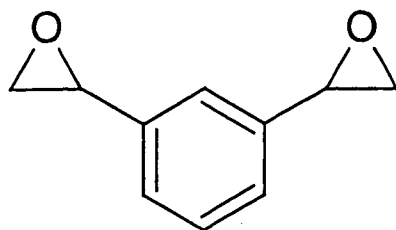
於本發明的一較佳具體實施例中，有用於底層充填組成物之二乙烯基芳烴二氧化物包括二乙烯基苯二氧化物 (DVBD0)。最佳地，該二乙烯基芳烴二氧化物組分為藉由下述結構 V 之化學式所例示之二乙烯基苯二氧化物：



結構 V。

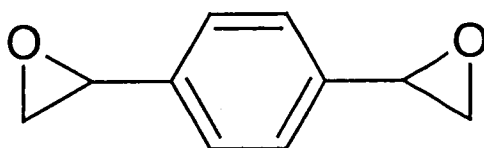
上述 DVBD0 化合物的化學式為 $C_{10}H_{10}O_2$ ；DVBD0 之分子量為 162.2；且 DVBD0 之元素分析為：C，74.06；H，6.21；及 O，19.73，具有 81 g/mol 之環氧當量(epoxide equivalent weight)。

下述結構 VI 例示出有用於本發明之 DVBD0 的較佳化學結構之一具體實施例：



結構 VI

下述結構 VII 例示出有用於本發明之 DVBDO 的較佳化學結構之另一具體實施例：



結構 VII

當 DVBDO 係藉由本領域已知之製程製備時，可能得到三種可能異構物(鄰位、間位及對位)之一種。因此，本發明包含由上述結構的單獨任一者或其混合物所例示之 DVBDO。上述結構 VI 與 VII 分別顯示 DVBDO 之間位(1,3-DVBDO)與對位異構物。鄰位異構物很稀少；且通常來說，大部分製造之 DVBDO 一般具有自 9:1 至 1:9 範圍之間位(結構 VI)與對位(結構 VII)異構物之比。本發明較佳包括自 6:1 至 1:6 範圍之結構 VI 對結構 VII 之比的一具體實施例，且於其他具體實施例中，結構 VI 對結構 VII 之比可為自 4:1 至 1:4 或自 2:1 至 1:2。

於本發明的又一具體實施例中，該二乙烯基芳烴二氧化物可含有大量(諸如例如少於 20 wt%)經取代之芳烴。經取代之芳烴的量與結構取決於用於將二乙烯基芳烴前驅物

製備成二乙烯基芳烴二氧化物之製程。例如，藉由二乙基苯(DEB)的脫氫作用所製備之二乙烯基苯可能含有大量乙基乙烯基苯(EVB)及 DEB。在與過氧化氫反應後，EVB 產生乙基乙烯基苯一氧化物，而 DEB 保持不變。這些化合物的存在可使二乙烯基芳烴二氧化物之環氧當量值增加至大於純化合物之環氧當量值，卻可以環氧樹脂部分之 0 至 99% 的程度利用之。

於一具體實施例中，有用於本發明之二乙烯基芳烴二氧化物包括例如二乙烯基苯二氧化物(DVBDO)，一種低黏度液體環氧樹脂。本發明之方法所使用之二乙烯基芳烴二氧化物的黏度，於 25 °C 通常為自 0.001 Pa-s 至 0.1 Pa-s，較佳為自 0.01 Pa-s 至 0.05 Pa-s，且更佳為自 0.01 Pa-s 至 0.025 Pa-s。

於本發明中用來作為製劑之環氧樹脂部分的二乙烯基芳烴氧化物之濃度可取決於其他製劑成分的分率(fraction)，然而，一般來說，該環氧樹脂部分係在自 0.5 wt%至 100 wt%、較佳為自 1 wt%至 99 wt%、更佳為自 2 wt%至 98 wt%、且甚至更佳為自 5 wt%至 95 wt%之範圍內。例如，製劑中 DVBDO 之濃度將取決於其他製劑成分，然而，一般來說，以總組成物的重量為基礎計，DVBDO 的濃度為自 1 wt%至 99 wt%、較佳為自 5 wt%至 90 wt%、且最佳為自 7 wt%至 60 wt%。於本發明之系統的一具體實施例中，DVBDO 為該環氧樹脂組分，且以總組成物的重量為基礎計，DVBDO 係以自 20 wt%至 80 wt%的濃度使用。

就本發明最廣義角度來說，本發明之底層充填組成物中係使用硬化劑(固化劑或交聯劑)或固化劑摻合物(硬化劑之混合物)。一般來說，可使用任何本領域中已知之適用於固化(聚合)環氧樹脂之硬化劑。硬化劑的選擇可取決於應用的要求。有用於本發明之底層充填組成物的硬化劑可包括，但不限於，二氰二胺樹脂、經取代之脲樹脂、酚系樹脂、胺基樹脂、苯并噁吡樹脂、酸酐樹脂、醯胺基胺(amido amine)樹脂、聚醯胺樹脂、聚胺樹脂、芳族胺樹脂、聚酯樹脂、聚異氰酸酯樹脂、聚硫醇樹脂、尿素甲醛樹脂及三聚氰胺甲醛樹脂，以及其混合物。於一具體實施例中，本發明之底層充填組成物係實質上不含酸酐，且較佳地，係不含酸酐。

但硬化劑的濃度將取決於化學計量考量(莫耳比)。環氧樹脂對硬化劑的典型莫耳比為 0.25 至 4，更佳為 0.5 至 2，且最佳為 0.9 至 1.1。

就本發明最廣義角度來說，於本發明之底層充填組成物中可視需需要地使用催化劑。一般來說，可使用任何本領域中已知之適用於促進環氧樹脂與硬化劑間之反應的均質或非均質催化劑。催化劑可包含，但不限於，咪唑、三級胺、鎘錯合物、路易斯酸或路易斯鹼、過渡金屬催化劑、及其混合物。於一具體實施例中，底層充填組成物係實質不含路易斯酸催化劑，且較佳係不含路易斯酸催化劑。

有用於本發明之催化劑可包括例如：路易斯酸，諸如三氟化硼錯合物；路易斯鹼，諸如類三級胺之二氮雜雙環

十一烯及 2-苯基咪唑；四級鹽，諸如四丁基鎘溴化物及四乙基銨溴化物；以及有機銻鹵化物，諸如三苯基四碘化銻及三苯基二溴化銻；及其混合物。

當存在催化劑時，以底層充填組成物之總重為基礎計，催化劑之濃度一般來說為自 0.05 wt% 至 10 wt%，較佳為自 0.1 wt% 至 5 wt%，且最佳為自 0.15 wt% 至 1 wt%。可調整催化劑之量以允許最終應用之適當加工。

可將填充劑添加至本發明之底層充填組成物以改善已固化系統之熱機械性質而提供更佳之元件可靠度性能。填充劑之存在會增加已固化底層充填之模數並降低黏著劑(已固化底層充填)之 CTE，以較佳地匹配該電子元件與該基板之 CTE。例如，製劑可包含一種或多種視需要之功能性或非功能性填充劑諸如，例如，熔融矽石、天然矽石、合成矽石、天然氧化鋁、合成氧化鋁、中空填充劑、氫氧化鋁、氫氧化鋁氧化物、氮化硼、碳化矽、雲母、鋁粉、氧化鋅、銀、石墨、氮化鋁、富鋁紅柱石、金、碳、奈米碳管、石墨烯、玻璃纖維/片、碳纖維、或其他有機或無機顆粒填充劑，該填充劑係以其最終狀態或於原位(in-situ)形成而添加至製劑中。矽石，不論是熔融、天然或是合成者，為較佳填充劑。可視需要地處理填充劑之表面以改善填充劑與聚合物之交互作用。於另一具體實施例中，將矽石填充劑添加至底層充填組成物所用之 DVBD0 摻合物中可增加最終之已固化底層充填材料的斷裂韌性。

一般來說，填充劑材料之可接受粒徑可於自奈米至傳

統微米尺寸之範圍。例如，填充劑之粒徑可於自 $0.0005\ \mu\text{m}$ 至 $500\ \mu\text{m}$ ，較佳為自 $0.100\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ ，且更佳為自 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $30\ \mu\text{m}$ 之範圍。

可接受之填充劑形貌包括，但不限於，薄層 (platelet)、纖維狀、球狀、針狀、不定形、或其之任一組合。可組合具有不同尺寸與不同形狀之填充劑以於熱膨脹係數、模數、導電性及/或導熱性上具有加乘效果。

於本發明中所使用之填充劑，可於併入底層充填組成物之前、或於原位、於混煉製劑期間視需要經表面處理。表面處理之實例包括脂肪酸、矽烷耦合劑、鈦酸鹽、鋇酸鹽或矽氮烷化合物。

有用於本發明之填充劑負載為可變化的。一般來說，以組成物之固體重量為基礎計，填充劑之濃度係自 0 wt% 至 99 wt%，較佳為自 0.1 wt% 至 95 wt%，更佳為自 10 wt% 至 90 wt%，且最佳為自 50 wt% 至 80 wt%。取決於所欲之性質，體積負載 (volumetric loading) 的範圍可為自 0 至 90 vol%，更佳為自 0.1 至 90 vol%，另更佳為高達 85 vol%，又更佳為自 0.1 至 85 vol%，再更佳為自 1 至 85 vol%，且最佳為自 1 至 70 vol%。

已知，傳統環氧化物系底層充填組成物所需之高填充劑負載係存在許多技術挑戰，諸如大量增加底層充填組成物之黏度、降低於該電子元件與該基板間之組成物的可流動性、以及需要較高的施用溫度。持續縮小鐸點凸塊與接合墊之節距尺寸係使此難題更惡化。已發現，即使是在具

有相對高的填充劑負載下，本發明之底層充填組成物仍具有低黏度及優異的可流動性。更具體地，本發明提供一種組成物，其包含二乙烯基芳烴二環氧化物；固化劑；以及填充劑，其中，以該組成物之總體積為基礎計，當該填充劑以 1 至 70 vol% 的量存在時，該組成物於 25°C 具有自 0.005 至 100 Pa-s 之黏度。當該填充劑以 1 至 70 vol% 的量存在時，較佳地，該組成物於 25°C 具有自 0.01 至 25 Pa-s 之黏度，且更佳地，該組成物於 25°C 具有自 0.01 至 10 Pa-s 之黏度。於一特佳具體實施例中，當該填充劑以 50 至 70 vol% 的量存在時，該組成物於 25°C 具有自 0.005 至 1 Pa-s 之黏度。較佳地，於該組成物中，二乙烯基芳烴二環氧化物為二乙烯基苯二氧化物。本發明之底層充填組成物的進一步優點在於其可於室溫或接近室溫（顯著低於傳統底層充填組成物之施用溫度）施加。

本發明之底層充填組成物可有利地使用廣泛種類的硬化劑，且，本發明之組成物允許比傳統底層充填組成物對於填充劑具有更多種選擇，諸如奈米填充劑，因此本發明組成物的製劑選項變廣。本發明之底層充填組成物也具有低（例如，少於 5 ppm）至無的總鹵化物。此外，由於本發明之底層充填組成物亦允許高填充劑負載，因此該底層充填組成物可達成下列者：於施用期間相同流動速率下，具較低的 CTE（例如少於 30 ppm/低於 T_g 之 °C）或較佳導熱性（例如，大於 1.0 W/mK）；或是於相同 CTE 或導熱性下，具有較佳流動速率。

可有用於本發明之底層充填組成物的其他視需要之組分為本領域具有通常知識者所知通常用於樹脂製劑中之組分。例如，該視需要之組分可包括可添加至組成物中以增強施用性質(例如，表面張力改質劑或流動助劑)、可靠度性質(例如，黏附性促進劑)、反應速率、反應選擇性、及/或催化劑壽命之化合物。

有各種各樣的添加劑可添加至本發明之組成物中，包括例如，其他樹脂，諸如不同於二乙烯基芳烴二氧化物(組分(a))之環氧樹脂、稀釋劑、安定劑、填充劑、塑化劑、催化劑、去活化劑(deactivator)、韌化劑等；及其混合物。

有用於本發明之製劑的其他添加劑包括例如，含鹵素或不含鹵素之耐燃劑；用以改善可滅焰性(flame extinguishing ability)之性能的增效劑(synergist)，例如氫氧化鎂、硼酸鋅或茂金屬(metallocene)；為了可加工性之溶劑，例如丙酮、甲基乙基酮、Dowanol PMA；黏附性促進劑，諸如經改質之有機矽烷(環氧化、甲基丙烯化(methacryl)、胺化(amino))、乙醯丙酮化合物(acytlacetate)、或含硫分子；濕潤及分散助劑，諸如經改質之有機矽烷，Byk 900 系列及 Byk W-9010、經改質之氟碳化物；釋氣添加劑，諸如 Byk-A 530、Byk-A 525、Byk-A 555、Byk-A 560；表面改質劑，諸如滑且光澤(slip and gloss)添加劑(其中之一些可由 Byk-Chemie 購得)；反應性或非反應性熱塑性樹脂諸如聚苯砜、聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚醚醯亞胺、聚酞醯亞胺

(polyphthalimide)、聚苯并咪唑(polybenzimidazole)、丙烯酸系(acrylic)、苯氧基聚合物(phenoxy)、胺甲酸乙酯；脫膜劑，諸如蠟；用以改善聚合物性質之其他功能性添加劑或預反應產物，諸如異氰酸酯、異氰尿酸酯、氰酸酯、含烯丙基之分子及其他乙烯系不飽和化合物、以及丙烯酸酯；及其混合物。

一般來說，本發明所用之視需要之添加劑的濃度範圍可為自 0 wt%至 99 wt%，較佳為自 0.001 wt%至 95 wt%，更佳為自 0.01 wt%至 60 wt%，且最佳為自 0.05 wt%至 50 wt%。

關於意欲使用作為根據本發明之底層充填組成物的製劑之一般性例示，該底層充填製劑可含有下述成分及其各自含量：

DVBDO(The Dow Chemical Company)	20 至 30 wt%
Kyahard AA pt(Nippon Kayaku)	10 至 20 wt%
Denka FB-1SDX Silica(Denka Corporation)	45 至 75 wt%
Byk W-9010(Byk Chemie)	0.5 wt%
Silwet 7608(GE Silicones)	0.5 wt%
Byk A-530(Byk-Chemie)	0.5 wt%
Silane Z-6040(Dow Corning)	0.7 wt%

該用於製備低黏度(例如，於 25°C，少於 3.0 Pa-s)且含低總氯化物(例如，少於 5 ppm)之有用於半導體封裝材料之製造的環氧樹脂製劑之方法包含：將(a)二乙烯基苯二氧化物；(b)硬化劑；(c)視需要之催化劑；以及(d)視需

要之其他成分(若有需要的話)摻合。例如，本發明之可固化環氧樹脂製劑的製備係藉由在真空下或無真空下於 Ross PD 混合器(Charles Ross)中將二乙烯基苯二氧化物、固化劑、催化劑以及視需要之任何其他所欲添加劑摻合而達成。上述視需要之各種製劑添加劑之任一者，例如 填充劑，亦可於混合期間或混合之前添加至組成物中以形成該組成物。

環氧樹脂製劑的所有組分，典型地係於能夠製備用於所欲應用之具有低黏度的有效環氧樹脂組成物之溫度下進行混合與分散。一般來說，混合所有組分期間的溫度可為自 20°C 至 80°C，且較佳為自 25°C 至 35°C。較低之混合溫度有助於最小化樹脂與硬化劑組分的反應，而最大化製劑的使用期限。

該已摻合之化合物典型係儲存於低於環境溫度之溫度以最大化貨架壽命。可接受的溫度範圍為例如自 -100°C 至 25°C，更佳地，自 -70°C 至 10°C，以及甚至更佳於自 -50°C 至 0°C。作為一例示用具體實施例，該溫度為 -40°C。

該二乙烯基苯二氧化物(DVBDO)(本發明之環氧樹脂)可作為主要樹脂使用，以於最終製劑中形成環氧化物基質；或者該二乙烯基苯二氧化物樹脂可作為最終製劑中之其中一種組分使用。例如，該環氧樹脂可作為添加劑稀釋劑使用。該二乙烯基苯二氧化物的使用對可固化組成物及最終已固化產物提供較之傳統縮水甘油醚、縮水甘油酯或縮水甘油胺環氧樹脂來得改善之性質。具體來說，DVBDO

之使用允許相對高填充劑負載，並同時維持於 25°C 之相對低黏度。

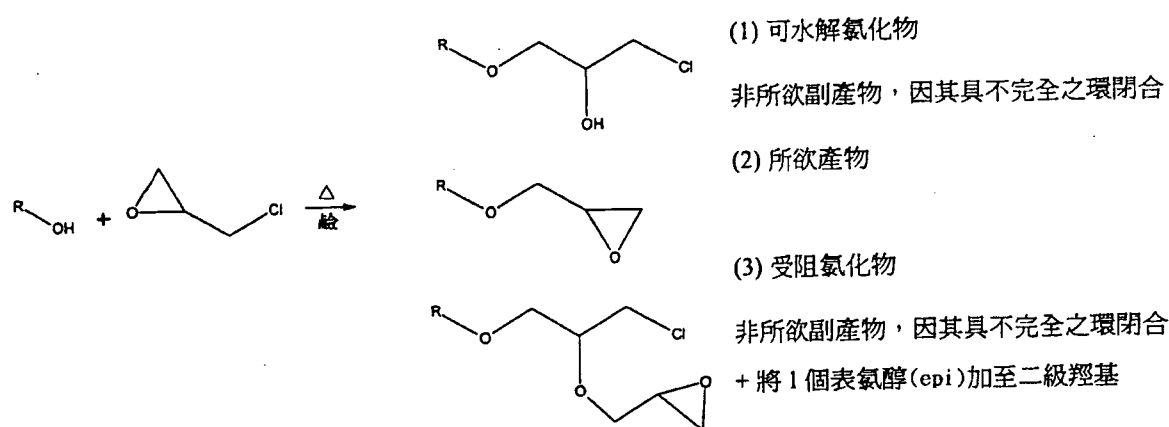
此外，二乙烯基苯二氧化物之使用提供了所欲之低至無的總鹵素含量，以維持於高溼度測試及於裝置壽命期間內現場使用時，電子組合件性能的可靠度。一般來說，鹵素含量，諸如氯含量，為少於 500 ppm；較佳為少於 100 ppm，且更佳為少於 5 ppm。

本發明之已固化底層充填組成物(亦即，由可固化組成物製得之已交聯產物)顯示數種較之已固化傳統環氧化物系底層充填來得改善的性質。例如，本發明之已固化底層充填可具有自 -55°C 至 300°C 之玻璃轉移溫度(Tg)。一般來說，樹脂的 Tg 係高於 -60°C，較佳高於 0°C，更佳高於 10°C，更佳高於 25°C，且最佳高於 50°C。低於 -55°C 時，本申請案所述技術較之於先前技術中所描述之傳統技術來說，不提供任何進一步顯著的好處；而高於 200°C，一般來說，本發明申請案所述技術將得到非常脆的網狀物而未將韌性技術納入，其並不適用於本發明申請案之範圍內的應用且也可能造成裝置於低溫(例如，少於 0°C)之顯著彎曲。較佳地，本發明之已固化底層充填組成物藉由 ASTM D 3418 測得，具有之玻璃轉移溫度為自 25 至 300°C，更佳為自 50 至 250°C，且最佳為自 50 至 225°C。

由於在乙烯基的環氧化期間排除了表氯醇，所以於樹脂中存在極少量至無的可水解或總氯化物。因此，藉由於 Parr 彈萃取(Parr bomb extraction)(約 60 網目顆粒，120

℃，24 小時)後之離子層析法，本發明之底層充填組成物具有之可水解氯化物含量為自 0.00001 至 5000 ppm，較佳為自 0.00001 至 100 ppm，且最佳為少於 5 ppm。

下述結構顯示於傳統縮水甘油醚樹脂之反應中所形成的各式產物與副產物，其導致較高程度之總及可水解氯化物含量：



本發明之已固化底層充填組成物具有以 ASTM D 5045(室溫)測得之高於 $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，較佳高於 $1.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，且更佳高於 $2.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (百萬帕/米)之斷裂韌性。

藉由 ASTM D 790，低於 T_g 時，本發明之已固化底層充填組成物具有高於 1 GPa，較佳高於 2 GPa，且更佳介於 3.5 MPa 與 15 GPa 之間的抗彎模數(flexural modulus)。

藉由 ASTM D 5335，低於 T_g 時，本發明之已固化底層充填具有 $65 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ，且較佳低於 $50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 之 CTE。

藉由根據 ASTM E 1131 之熱重分析，本發明之底層充填組成物在固化期間具有少於 10% 的重量損失。

於一具體實施例中，利用二乙烯基芳烴之二環氧化物衍生物的本發明之環氧樹脂製劑，可作為半導體封裝材料之毛細管式底層充填封裝劑使用。環氧樹脂製劑之使用使得由樹脂所提供之相對高填充劑負載(例如，>30 vol%，諸如自 30 至 85 vol%)、固化後之高 Tg 值(例如，> 90 °C)、以及非常低至無總氯化物濃度(例如，<5 ppm)變得可能。此外，不同於傳統低黏度環脂族環氧樹脂，此樹脂使得可使用一些不同的硬化劑。製造不使用鹵化中間產物(例如，表氯醇)之分子的合成路徑係產生相對低的氯化物污染。

實施例

下述實施例與比較例進一步詳細例示說明本發明，但不應被理解為用以限制本發明之範疇。

實施例 1 至 3 及比較例 A 與 B

進行一套實驗以探索填充劑負載與樹脂對感興趣之關鍵性質的影響。根據下述步驟製備比較例 A 與 B 以及實施例 1 至 3：

將各組成物之成分置於加蓋之 75 mL 聚丙烯塑膠罐中，並使用 FlackTek 分發之 SpeedMixer® DAC 150 以 3200 rpm 摻合 120 秒。填充劑負載程度為 35 %、50 %、及 65 % (以固體重計)。該實驗設計也包含將樹脂種類作為變數，使用 D.E.R.™ 354 (雙酚 F 系環氧樹脂，具有 174 g/mol 之平均環氧當量(EEW)，可自 The Dow Chemical Company 購得)；以及二乙烯基苯二氧化物 (DVBD0)。也包含中心點，其組合有 1:1 重量比的這兩種樹脂，並同時維持與芳

族胺硬化劑(二乙基甲苯二胺(DETDA))為 1:1 之化學計量平衡。

用於這些實施例的其他原料係描述如下：Ethacure 100 為購自 Albemarle Corporation 之 DETDA；Byk-A 530 為 Byk-Chemie, GmbH, Germany 所生產之聚矽氧烷消泡助劑；Byk W996 為 Byk-Chemie, GmbH, Germany 所生產之濕潤助劑，其為具酸性基團之共聚物(酸值為 71 mg KOH/g)；矽烷 Z-6040 為 Dow-Corning 所生產之環氧化物功能性矽烷耦合劑；Modaflow 為 Ctyec Surface Specialties 所生產之表面張力改質劑/流動助劑；以及 Denka FB-1SDX 為 Denka Co JP, Japan 所生產之熔融合成球狀矽石粉末，具有約 1.5 微米之平均粒徑。Coat O Sil 2810 為得自 Momentive 之環氧基封端之聚二甲基矽氧烷。Jeffamine® D230 為得自 Hunstman Corporation 之聚醚胺。Amicure PACM 為得自 Air Products®之環脂族胺。MP15EF 與 MP8FS 為購自 Tatsumori 之矽石填充劑。Regal 400 R 為得自 Cabot Corporation 等級的碳黑。Silwet L-7608 為得自 Momentive Performance Materials 的有機矽表面張力改質劑。

表 I-製劑

	比較例 A	比較例 B	實施例 1	實施例 2	實施例 3
D. E. R. 354	0.5074	0.2677	0.1735	0.0000	0.0000
DVBDO	0.0000	0.0000	0.1735	0.4115	0.2171
DETDA(Ethacure 100)	0.1276	0.0673	0.1379	0.2235	0.1179
Byk-A 530	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
Byk W996	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
Silane Z-6040	0.0070	0.0070	0.0070	0.0070	0.0070
Modaflow	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030
Denka FB-1SDX	0.3500	0.6500	0.5000	0.3500	0.6500
總重	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
環氧基莫耳數/100 g	0.2900	0.1530	0.3134	0.5080	0.2680
硬化劑莫耳數/100 g	0.2900	0.1530	0.3134	0.5080	0.2680
比例	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
D. E. R. 354	10.15	5.35	3.47	0.00	0.00
DVBDO	0.00	0.00	3.47	8.23	4.34
DETDA(Ethacure 100)	2.55	1.35	2.76	4.47	2.36
Byk A530	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Byk W996	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Silane Z-6040	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
Modaflow	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Denka FB-1SDX	7.00	13.00	10.00	7.00	13.00
總重	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00

於 Speedmixer 中摻合且於約 3000 Pa 真空烘箱中除氣 15 分鐘後，將 8 g 的各樣本置於單獨的鋁稱重盤中。將該等盤置於 150°C 烘箱中 60 分鐘，接著再置於 175°C 烘箱中 90 分鐘。冷卻後，將樣本(餅(slug))自鋁盤移出並使用 Buehler Isomet 1000 鋸予以切割。自各餅切下約 3 mm×3 mm 的小樣本，並藉由使用配有 3 mm 探針之 TA Instruments

Q400 熱機械分析儀的熱機械分析法(TMA)進行分析。該分析法之程序係由一個元件構成；自室溫(約 25°C)以 10°C/分鐘線性變化至 275°C，並且以 0.05 N 的力進行 50 mL/分鐘氮沖洗。接著使用整體分析數據分析軟體(Universal Analysis data analysis software, 購自 TA Instruments)來測定所分析樣本之玻璃轉移溫度(T_g)(起始)，以及在低於 T_g 時的 CTE(α 1 CTE)。

使用配有 35 mm 上方板及 50 mm 下方板之 TA Instruments ARES 分析儀(TA Instruments)測量摻合樣本相對於溫度之黏度。該測試程序係由以 5°C/分鐘線性變化速率自 25°C 升至 250°C 之動態溫度所構成。

下表 II 包含自模型底層充填製劑所收集之數據的總論。值得注意的是高 T_g 與低黏度之組合。藉由 TMA，DVBD0 系樣本的 T_g 比由 D.E.R.TM 354 所製得之樣本的 T_g 高出約 70°C。此外，於 65%填充劑負載時，DVBD0 樣本的最小黏度為由 D.E.R.TM 354 所製得之樣本的最小黏度的 20%。亦值得注意的是在沒有使用任何催化劑下 D.E.R. 354 系統的相對低 T_g。

表 II-性質

	比較例 A	比較例 B	實施例 1	實施例 2	實施例 3
填充劑負載，% (熔融矽石，D50=1 μ m)	35	65	50	35	65
樹脂封裝 (D. E. R. 354=雙酚-F 環氧化物)	D. E. R. 354	D. E. R. 354	50:50 (D. E. R. 354: DVBDO)	DVBDO	DVBDO
最小黏度，Pa-s (ARES, 5°C/分鐘線性變化)	0.0461	0.4139	0.0316	0.0129	0.0863
最小黏度，°C (ARES, 5°C/分鐘線性變化)	128	119	128	105	108
Tg, °C (TMA, 10°C/分鐘線性變化)	113	112	151	186	189
α 1 CTE, ppm/°C (TMA, 10°C/分鐘線性變化)	64	38	52	50	32

實施例 4 至 10

使用如實施例 1 至 3 所述之相同程序來進行實施例 4 至 10；且包含下述原料：DVBDO，為一種二氧化物，購自 The Dow Chemical Company；Ancamide® 506，為一種聚醯胺硬化劑，購自 Air Products；Jeffamine® D230，為一種聚醚胺，購自 Huntsman Corporation；Silazane Z-6079 (六甲基二矽氮烷)，購自 Dow Corning；MP-15EF-矽石填充劑，購自 Tatsumori Ltd, Japan；以及 Silane Z-6040，為一種環氧矽烷，購自 Dow Corning。

描述於表 III 中之實施例 4 至 10 之製劑係根據下述程序使用 SpeedMixer® DAC150(FlackTek, Landrum, SC) 摻合：

添加 DVBDO 與 MP 15EF 至 75 mL 加蓋之聚丙烯罐中。於 3500 rpm 混合 50 秒。添加 Silane Z-6079 並於 3500 rpm

混合 120 秒。添加硬化劑與 Silane 6040 並於 3500 rpm 混合 60 秒。接著置於 25°C 烘箱中(於約 3000 Pa)15 分鐘以將樣本除氣。

表 III-製劑

	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
DVBDO	0.2596	0.2574	0.1683	0.2021	0.1501	0.1427	0.2183
Ancamide 506	0.0000	0.0000	0.0000	0.0505	0.0817	0.1058	0.1618
Jeffamine D230	0.1070	0.1354	0.0885	0.0505	0.0000	0.0000	0.0000
Amicure PACM	0.0713	0.0451	0.0295	0.0590	0.0545	0.0378	0.0578
Silane Z-6079	0.0061	0.0061	0.0077	0.0069	0.0077	0.0077	0.0061
MP 15 EF 矽石	0.5500	0.5500	0.7000	0.6250	0.7000	0.7000	0.5500
Silane Z-6040	0.0060	0.0060	0.0060	0.0060	0.0060	0.0060	0.0060
總量	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
環氧基莫耳數 /100 g	0.3205	0.3178	0.2078	0.2495	0.1853	0.1762	0.2695
硬化劑莫耳數 /100 g	0.3142	0.3116	0.2037	0.2446	0.1816	0.1727	0.2642
比例	1.0200	1.0200	1.0200	1.0200	1.0200	1.0200	1.0200
DVBDO	3.89	3.86	2.52	3.03	2.25	2.14	3.27
Ancamide 506	0.00	0.00	0.00	0.76	1.23	1.59	2.43
Jeffamine D230	1.61	2.03	1.33	0.76	0.00	0.00	0.00
Amicure PACM	1.07	0.68	0.44	0.88	0.82	0.57	0.87
Silane Z-6079	0.09	0.09	0.12	0.10	0.12	0.12	0.09
MP 15 EF	8.25	8.25	10.50	9.38	10.50	10.50	8.25
Silane Z-6040	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
總量	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00

於最終混合步驟後，使用 TA Instruments AR2000 流變計分析該等製劑樣本。該流變計配有 60 mm，1 度錐。該測試程序係由在 25°C 於 10 秒⁻¹預剪切(pre-shear)30 秒；以及接著維持於 10 秒⁻¹預剪切 120 秒的雙步驟所構成，且每 2 秒紀錄下數據點。所示黏度值為至少 10 個數據

點的平均值。

將約 9 g 的各樣本倒入到鋁稱重碟並於 85°C 固化 45 分鐘，接著再於 175°C 固化 45 分鐘。自烘箱中移出已固化樣本並使其回溫至室溫，接著再置入塑膠儲存袋中。

使用 TA Instruments 2920 Dual Cell DSC 來測定固化後樣本的 T_g 。該程序係由單一線性變化(自 25 °C 至 300 °C 之 10°C /分鐘線性變化速度以及 50 mL/分鐘氮沖洗)所構成。使用 TA Instruments 整體分析軟體之外切法 (extrapolated tangents method) 來測定 T_g 。從各已固化樣本切下一小(約 15 mg)並根據先前之方法進行分析。

此外，使用 TA Instruments Q400 熱機械分析儀來測量各樣本的 CTE。記述低於 $T_g(\alpha 1)$ 及高於 $T_g(\alpha 2)$ 的值。該程序係由單一溫度線性變化(自 25°C 至 300°C 之 10°C /分鐘線性變化速度以及 50 mL/分鐘氮沖洗)所構成。結果揭示於表 IV。

表 IV-性質

	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
黏度, Pa-s (10 秒 ⁻¹ , 25°C)	0.081	0.071	0.252	0.140	0.455	0.515	0.180
固化後 Tg, °C (DSC, 10°C/分鐘 線性變化)	143	125	126	146	152	134	139
低於 Tg 之 CTE, ppm/°C (TMA, 5°C/分鐘 線性變化)	42	37	26	39	38	51	74
高於 Tg 之 CTE, ppm/°C (TMA, 5°C/分鐘 線性變化)	102	98	63	93	78	81	112

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示本發明之電子組合併(諸如覆晶封裝件)的橫截面圖。

【主要元件符號說明】

- 10 電子組合併
- 11 已固化底層充填組成物
- 12 基板
- 13 焊球
- 14 電子元件
- 15 軟焊接合

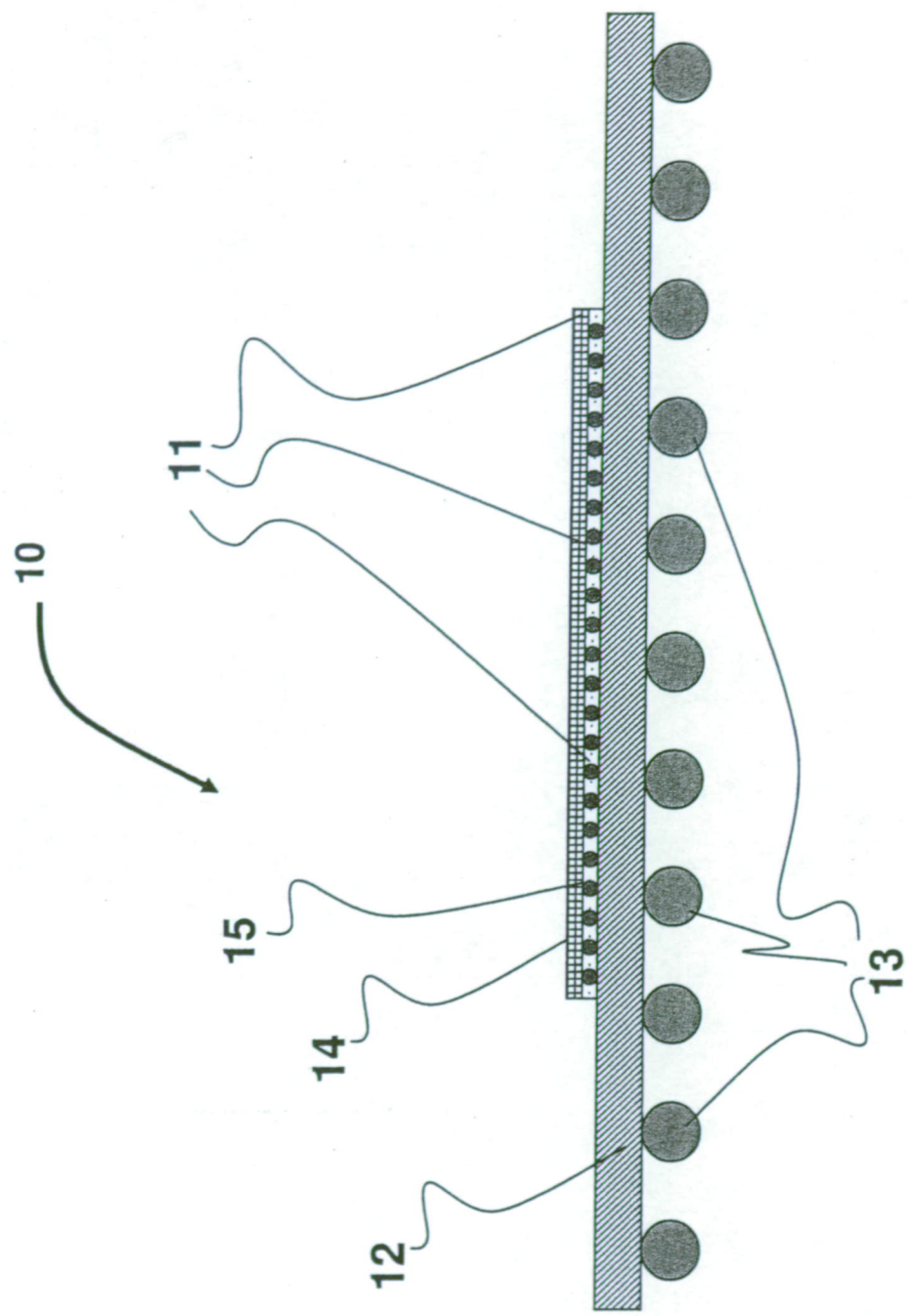
七、申請專利範圍：

1. 一種製造電氣組合件之方法，其包含：提供電子元件及基板，其中，該電子元件與該基板中之一者具有複數個鐳點凸塊，而另一者具有複數個電氣接合墊；電氣連接該電子元件與該基板；使液體底層充填組成物於該電子元件與該基板之間流動；以及固化該底層充填組成物；其中，該底層充填組成物包含二乙烯基芳烴二氧化物、固化劑以及 10 wt%至 90 wt%之填充劑，其中，該二乙烯基芳烴二氧化物與該固化劑是以二乙烯基芳烴二氧化物對固化劑為 0.25 至 4 之莫耳比存在，以及其中該液體底層充填組成物於 25°C 具有少於 5.0 Pa-s 之黏度。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該二乙烯基芳烴二氧化物為二乙烯基苯二氧化物。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該填充劑是以含量至高 85 vol%之含量存在。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中，該填充劑以 50 至 70 wt%之含量存在，且其中該液體底層充填組成物於 25°C 具有 0.05 至 1 Pa-s 之黏度。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該固化步驟包含：在 75 至 100°C 之第一溫度加熱該液體底層充填組成物 2 至 90 分鐘，以及接著在 125 至 200°C 之第二溫度加熱該液體底層充填組成物 2 至 180 分鐘。
6. 一種組成物，其包含二乙烯基芳烴二氧化物；固化劑；

以及以該組成物之總體積為基礎計之 1 至 70 體積% (vol%) 之填充劑，其中，該二乙烯基芳烴二氧化物對該固化劑之莫耳比為 0.25 至 4，以及其中該組成物於 25°C 具有 0.005 至 100 Pa-s 之黏度。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之組成物，其中，該二乙烯基芳烴二氧化物為二乙烯基苯二氧化物。

八、圖式：



第 1 圖