



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99107640.0

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1156532C

[22] 申请日 1999.4.28 [21] 申请号 99107640.0

[30] 优先权

[32] 1998.4.28 [33] JP [31] 119569/1998

[32] 1998.4.28 [33] JP [31] 119572/1998

[32] 1998.4.28 [33] JP [31] 119573/1998

[32] 1998.4.28 [33] JP [31] 119574/1998

[32] 1998.4.28 [33] JP [31] 119575/1998

[32] 1998.4.28 [33] JP [31] 119576/1998

[71] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 浦上达宣 升忠仁 杉本贤一

高木卯三治 诧摩启辅

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

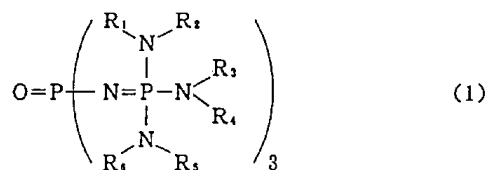
代理人 刘元金 王其灏

权利要求书 4 页 说明书 41 页 附图 1 页

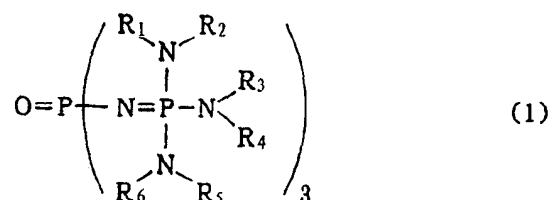
[54] 发明名称 环氧树脂组合物及其用途

[57] 摘要

含(A)至少双官能的环氧化合物和/或至少双官能的环氧树脂、(B)固化剂和(C)促进剂的环氧树脂组合物,该促进剂主要含以通式(1)表示的氧化膦:其中R₁-R₆可相同或不同的是氢、直链、支链或环状的具有1-10个碳原子的烷基、或具有6-10个碳原子的芳基或芳烷基。



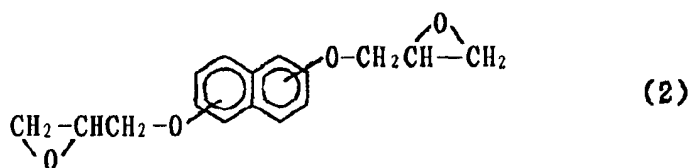
1. 一种环氧树脂组合物, 含 (A) 至少双官能的环氧化合物和 / 或至少是双官能的环氧树脂、(B) 固化剂, 及 (C) 促进剂, 该促进剂主要含以通式 (1) 表示的氧化磷:



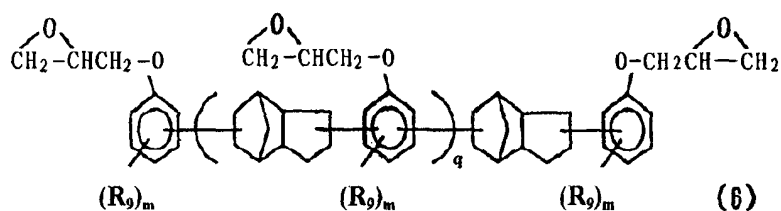
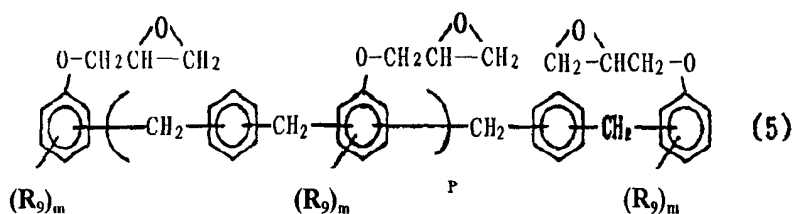
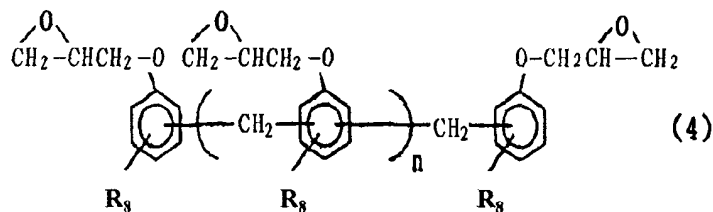
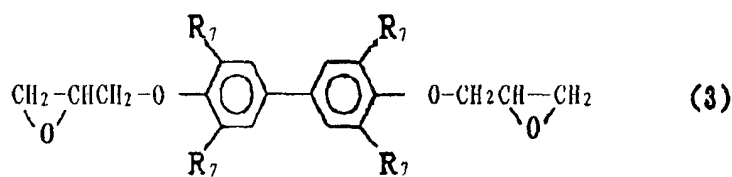
该式中的 R_1-R_6 相同或不同, 它们是氢、直链、支链或环状的具有 1—10 个碳原子的烷基、或有 6—10 个碳原子的芳基或芳烷基, 其中, (A) / (B) 的混合比例为 0.5-1.5 当量, 促进剂与全部环氧树脂组合物的比例是 0.001-25 重量%。

2、权利要求 1 所要求的环氧树脂组合物, 其中的 (B) 固化剂是一种至少双官能的酚化合物和 / 或至少双官能的酚树脂。

3、权利要求 2 所要求的环氧树脂组合物, 其中的至少双官能的环氧化合物和 / 或至少双官能的环氧树脂系选自以通式 (2) 表示的由二羟基萘衍生的环氧树脂、以通式 (3) 表示的由双酚衍生的环氧树脂、以通式 (4) 表示的由酚醛清漆型树脂衍生的环氧树脂、以通式 (5) 表示的由酚芳烷基树脂衍生的环氧树脂, 及以通式 (6) 表示的由酚—二聚环戊二烯树脂衍生的环氧树脂:

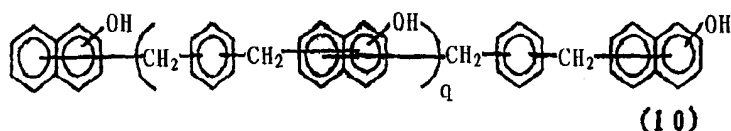
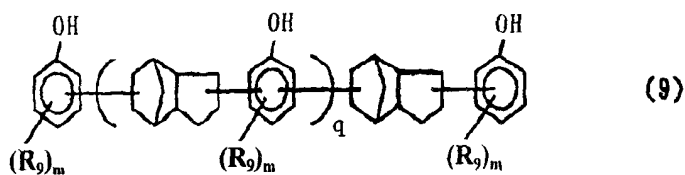
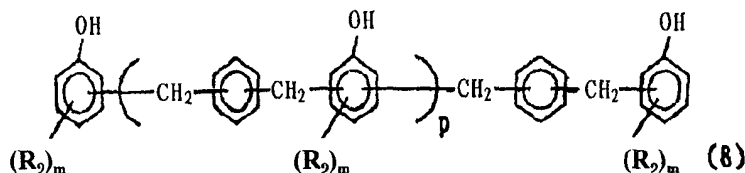
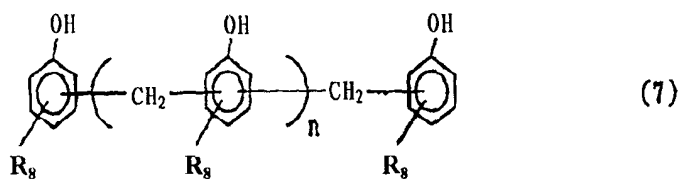


其中该环于 1,5-、1,6-、1,7-、2,6-或 2,7-位被 2,3-环氧丙基基团取代



其中 R_7 相同或不同, 是氢或甲基; R_8 是氢、甲基或乙基; R_9 是卤、羟基、直链、支链或环状的, 具有 1—10 个碳原子的烷基、具有 1—10 个碳原子的烷氧基或苯基; m 是 0—3 的整数; n 是 0—100 的整数, 条件是 n 的平均值为 0—15; p 是 0—100 的整数, 条件是 p 的平均值为 0—50; q 是 0—50 的整数, 条件是 q 的平均值为 0—15。

4、权利要求 2 所要求的环氧树脂组合物, 其中至少双官能的酚化合物和 / 或至少双官能的酚树脂选自以通式 (7) 表示的酚醛清漆型树脂、以通式 (8) 表示的酚芳烷基树脂、以通式 (9) 表示的酚—二聚环戊二烯树脂或以通式 (10) 表示的萘酚芳烷基树脂;



其中 R_8 是氢、甲基或乙基； R_9 是卤、羟基、直链、支链或环状的，具有 1—10 个碳原子的烷基、具有 1—10 个碳原子的烷氧基或苯基； m 是 0—3 的整数； n 代表重复单元数，它是 0—100 的整数，其平均值为 0—15； p 代表重复单元数，它是 0—100 的整数，其平均值为 0—50； q 是 0—50 的整数，条件是 q 的平均值为 0—15。

5. 权利要求 4 所要求保护的环氧树脂组合物，其中 n 、 p 或 q 值为 0，且该式表示一种双酚化合物或双萘酚化合物。

6. 权利要求 1 所要求的环氧树脂组合物，其中 $t'c(90)$ 为 1—5 分，而 $t'c(90)/t'c(10)$ 为 1.5-7.5，其中的 $t'c(10)$ 和 $t'c(90)$ 分别为通过于 175℃ 用固化崩裂试验机测量该环氧树脂组合物的固化行为所测的达到最大扭矩的 1

0 %和9 0 %时的时间。

7、权利要求 2 - 4 中任何一项所要求的环氧树脂组合物，它含有 (D) 一种有机和 / 或无机的填充剂，其含量范围是：每 1 0 0 份重量的 (A) + (B) 为 1 0 0 - 1 9 0 0 份重量。

8、通过使权利要求 7 要求的环氧树脂组合物加热固化而制得的环氧树脂固化产物。

9、通过用权利要求 7 所要求的环氧树脂组合物密封半导体集成电路而制成的半导体器件。

环氧树脂组合物及其用途

技术领域

本发明涉及一种环氧树脂组合物，尤其是涉及具有适于密封半导体集成电路性能的环氧树脂组合物，并且还涉及其固化的产物以及其中用此环氧树脂密封半

5 导体集成电路的半导体器件。

背景技术

集成电路（IC）或大规模集成电路（LSI）尤其要用密封件保护，以消除因外界气氛中的污物或粉尘、热、水份或光而引起的故障。近年来这种密封件

10 已由金属或陶瓷改变为树脂，而目前的密封主要是用环氧树脂完成的。尤其是考虑到成本和物理性能间的均衡，常采用含有酚树脂作固化剂的环氧树脂组合物；尤其是用含酚树脂作固化剂的线形酚醛清漆型的环氧树脂组合物。

此树脂组合物具有为密封件特别需要的耐热性，但它缺乏抗湿气的能力。为解决此问题，JP-B 47-15111 公开了一种酚芳烷基树脂，其中酚醛清漆树脂中的亚

15 甲基桥被亚二甲苯基桥取代，以减少羟基的密度，从而改进抗湿气的能力以及柔韧性。JP-B 62-28165 和 JP-A 59-105018 建议使用它分别作环氧树脂和 IC 密封件。

该环氧树脂组合物具有优越的耐热、抗湿气能力及柔韧性，但它有如下缺点：

20 （1）它吸收外界空气中的水份，因此当暴露于焊合条件下的高温时由于水份的强烈气化作用会开裂；

（2）在固化过程中，由于副反应会局部出现环氧单体的均聚作用，这在所得的酚树脂中产生过多的羟基基团，从而使抗湿气能力和电学特性恶化，以及使机械性能恶化，这是因为存在环氧均聚作用及除了所需的环氧—酚树脂网之外还

25 存在过多的酚树脂部分；而且

（3）掺有游离离子，尤其是卤离子会引起半导体中的金属部件的腐蚀或漏电。

（3）中所述的离子夹杂可通过精制该环氧树脂而得以控制；（1）和（2）可通过分别改进此树脂及将副反应减至最小而得以控制，从而得到合乎要求的环

30 氧树脂组合物的物理性能。

一般来说，环氧树脂与酚树脂的反应是一种用催化剂进行的加成反应，该催化剂包括磷类，如三烷基磷和三芳基磷；硼酸，如硼酸四烷基和硼酸四芳基；咪唑；叔胺及二氮杂双环化合物。尤其是咪唑和磷类经常被用于密封半导体。然而，已知的是，咪唑化合物有很高的反应活性，但趋于引起上述的环氧一均聚作用，结果导致问题（2）。

另一方面，磷不会引起这种问题，但要化很长的时间来完成固化，而且可能在室温下，甚至在冰箱中使该化合物逐渐固化，这使之难以被用作固化催化剂。

目前已推出萘酚树脂型的固化剂，它显示出高的耐热性和低的吸湿性。但，JP-A 7-206984 已指出：由于用萘酚作固化剂，三苯磷易被氧化成氧化三苯磷，从而使之失去催化活性。

密封件需有低的吸湿性、高的耐热性和良好的机械性能，以及一般改进的电学性能及抗裂能力。近年来电气或半导体器件的大量集成化对这样的密封件有日益增长的需求：在更为严酷的条件下，它能保持其电学性能而不开裂。

为解决此问题，已开发出多种环氧树脂和酚树脂，而改进促进剂方面的研究尚显不足。

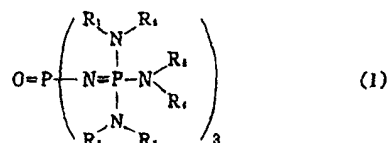
发明内容

本发明的目的在于提供一种用于密封半导体的环氧树脂组合物的促进剂，它应具有良好的抗裂能力，不引起副反应并显示出良好的固化性能以及在实施时极便于施用，本发明的目的还在于提供通过用该促进剂而获得的固化产品和半导体器件。

我们一直力图解决上述问题，而最终发现：可用某种促进剂来解决这些问题。

具体地说，本发明提供了：

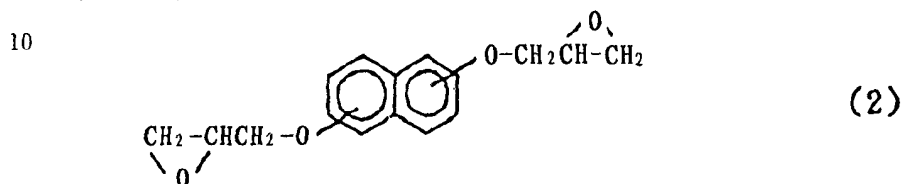
（a）一种环氧树脂组合物，它含有（A）一种至少是双官能的环氧化合物和 / 或一种至少双官能的环氧树脂、（B）一种固化剂、及（C）一种促进剂，该促进剂主要含由通式（1）表示的氧化磷：



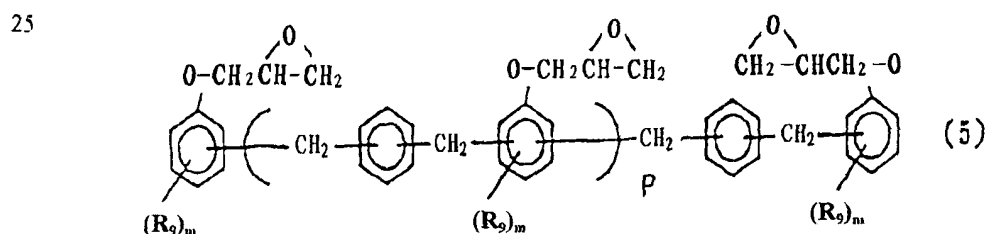
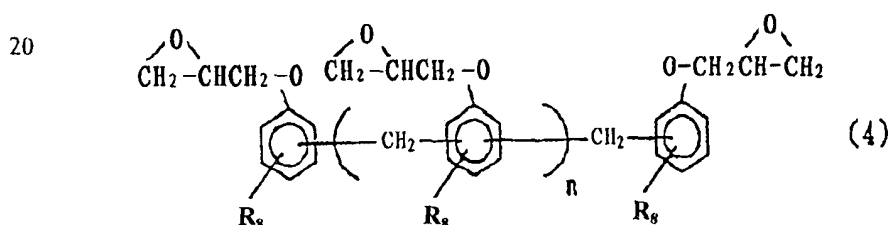
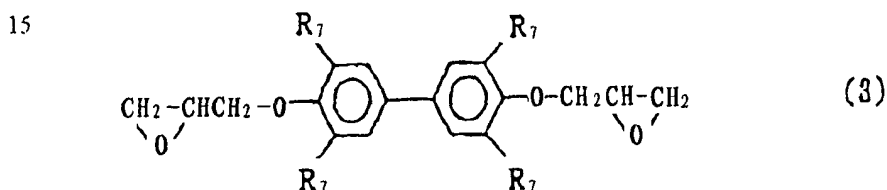
其中 R_1-R_6 可相同或不同, 它们是氢、直链, 支链或环状的, 具有 1—10 个碳原子的烷基或具有 6—10 个碳原子的芳基或芳烷基;

(b) 于 (a) 中所述的环氧树脂组合物, 其中 (B) 该固化剂是一种至少双官能的酚化合物和 / 或酚树脂;

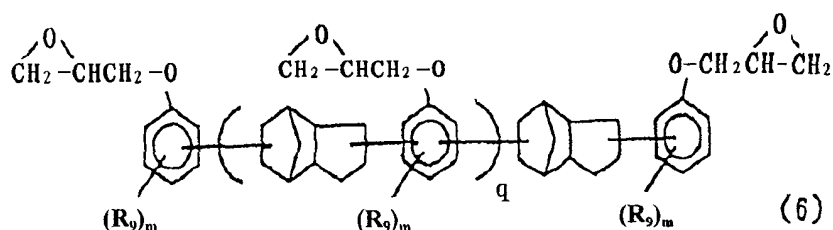
5 (c) 于 (b) 中所述的环氧树脂组合物, 其中的至少双官能的环氧化合物和 / 或环氧树脂选自: 以通式 (2) 表示的由二羟基萘衍生的环氧树脂, 以通式 (3) 表示的由双酚衍生的环氧树脂, 以通式 (4) 表示的由酚醛清漆型树脂衍生的环氧树脂, 以通式 (5) 表示的由酚芳烷基树脂衍生的环氧树脂, 和以通式 (6) 表示的由酚一二聚环戊二烯树脂衍生的环氧树脂;



其中该环于 1,5-、1,6-、1,7-、2,6-或 2,7-位被 2,3-环氧丙基基团取代;



30



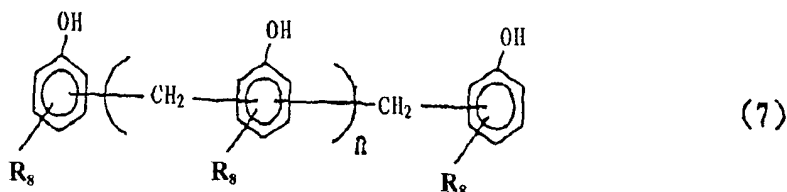
5

其中 R_7 可相同或不同的是氢或甲基; R_8 是氢、甲基或乙基; R_9 是卤、羟基、具有 1—10 个碳原子的, 直链、支链或环状的烷基、具有 1—10 碳原子的烷氧基或苯基; m 是 0—3 的整数; 而 n 是 0—100 的整数, 条件是 n 的平均值为 0—15; p 是 0—100 的整数, 条件是 p 的平均值为 0—50; q 是 0—50 的整数, 条件是 q 的平均值为 0—15;

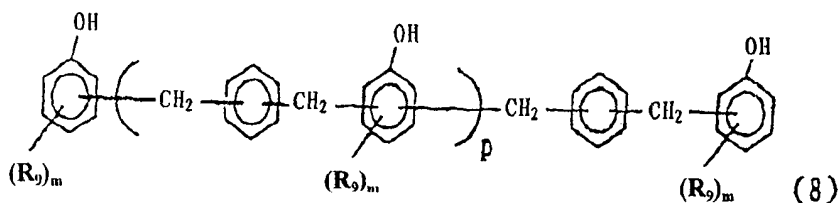
10

(d)于(b)或(c)中所述的环氧树脂组合物, 其中该至少双官能的酚化合物和 / 或酚树脂选自: 以通式 (7) 表示的酚醛清漆型树脂、以通式 (8) 表示的酚芳烷基树脂、以通式 (9) 表示的酚—二聚环戊二烯树脂或以通式 (10) 代表的萘酚芳烷基树脂;

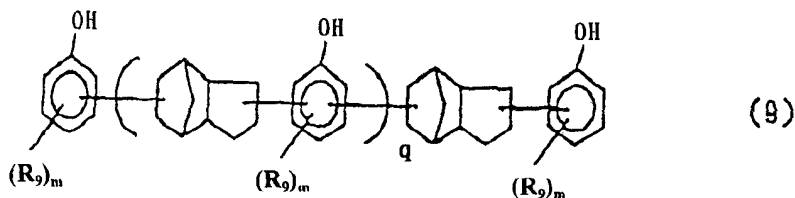
15



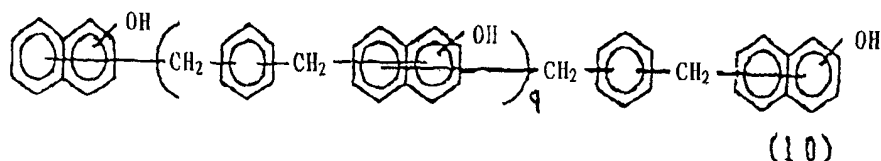
20



25



30



5

其中 R_8 是氢、甲基或乙基； R_9 是卤、羟基、直链、支链或环状的具有1—10个碳原子的烷基，具有1—10个碳原子的烷氧基或苯基； m 是0—3的整数； n 是重复单元数，它是0—100的整数，其平均值为0—15； p 是重复单元数，它是0—100的整数，其平均值为0—50； q 是0—50的整数，条件是 q 的平均值为0—15；若重复单元数的平均值为0时，该式代表一种双酚化合物或双萘酚化合物。

(e)于(b)-(d)中任何一项中所述的环氧树脂组合物，它含有(c)一种有机和/或无机的填充剂，其范围是：每100份(重量)(A)+(B)为100—1900份(重量)。

15 (f)通过加热使(e)中所述的环氧树脂组合物固化而制得的环氧树脂固化产物。

(g)通过用(e)中所述的环氧树脂组合物密封半导体集成电路而制得的半导体器件。

(h)一种环氧树脂组合物，它含(A)一种至少双官能的环氧化合物和/或环氧树脂、(B)一种固化剂及(C)一种促进剂，该组合物于175℃的固化期间用固化崩裂试验机(curelasterometer)测得的达到最大扭矩的90%的时间 $[t'c(90)]$ 为1—5分钟，而其中的 $t'c(90)$ 与达到最大扭矩的10%的时间 $[t'c(10)]$ 之比为1.5-7.5。

25 (i)于(h)中所述的环氧树脂组合物，它含有(c)一种有机和/或无机的填充剂，其范围是：每100份(重量)的(A)+(B)为100—1900份(重量)。

(j)通过加热使于(h)或(i)中所述的环氧树脂组合物固化而制得的环氧树脂固化产物。

(k)通过用(i)中所述环氧树脂组合物密封半导体集成电路而制得的半导体器件。

30 本发明的环氧树脂组合物可用于其中一直使用常规环氧树脂组合物的应用

领域，而且可用作半导体的密封件，从而使得密封的装置在抗裂能力方面优于用常规的环氧树脂—酚树脂固化产物所制得的密封的装置。

附图说明

图1展示了用固化崩裂试验机测得的环氧树脂的固化行为。

5

具体实施方式

本发明一般来说提供了一种环氧树脂组合物，它含（A）一种至少双官能的环氧化合物和 / 或至少双官能的环氧树脂、（B）一种固化剂，及（C）一种促进剂，它主要含以通式（1）表示的氧化膦。

10 为解决上述（1）和（2）中的问题，本发明的环氧树脂组合物主要含以通式（1）表示的氧化膦该组合物还提供比含常规的咪唑或膦促进剂的组合物更优越的机械性能，尤其是柔韧性和耐热性，及优越的抗裂能力和电学性能。此外，用该组合物使用在完全固化上的时间大为减少，这是一个应用上突出的优点。

可在该树脂组合物中加有机的和 / 或无机的填充剂，从而使之具有较好的作为半导体集成电路的密封件的性能，这是由本发明人首次观察到的。

15 在以通式（1）表示的氧化膦中， R_1-R_6 可相同或不同，它们是氢，具有1—10个碳原子的直链、支链或环状的烷基，或具有6—10个碳原子的芳基或芳烷基。

具体地说， R_1-R_6 选自氢；烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、1—戊基、2—戊基、3—戊基、2—甲基—1—丁基、异戊基、叔戊基、3—甲基—2—丁基、新戊基、正己基，4—甲基—2—戊基、环戊基、环己基、1—庚基、3—庚基、1—辛基、2—辛基、2—乙基—1—己基、壬基和癸基；芳基和芳烷基，如苯基、甲苯甲酰、苄基、1—苯乙基和2—苯乙基；优选的是烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和环己基；更优选的是甲基和乙基。

25 以通式（1）表示的氧化膦，如 G. N. Koian 等人于 *Journal of General Chemistry of The USSR*, 55, 1453, (1985) 中所述那样，通过使磷的氯氧化物与3摩尔量的亚氨基—三（未取代的或单一或二取代的氨基）正膦反应而制得。

30 以通式（1）表示的氧化膦是吸湿的，因此可具有结晶水或含少量的水。但它不会退化，比如不会因吸收水份而水解，或负面地影响本发明的目标。就本发明而言，使该化合物干燥是特别适宜的。

在本发明的环氧树脂组合物中，（A）一种至少双官能的环氧化合物和 / 或环氧树脂可包括在一个分子中有2个或多个环氧基团的任何化合物。具体地，它

可具有通过链烯的氧化、羟基基团的缩水甘油基醚化、伯胺或仲胺的缩水甘油基胺化或羧酸的缩水甘油基酯化而形成的环氧基团。

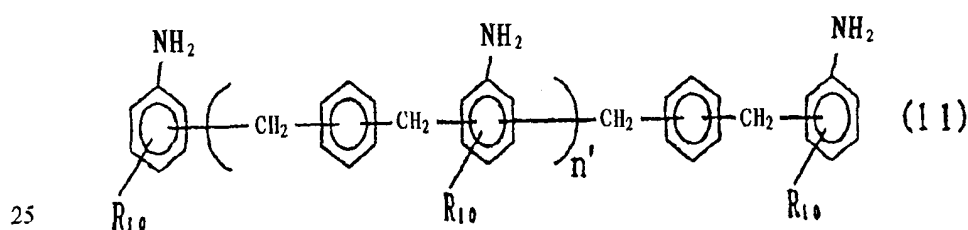
可经受这种环氧化作用的化合物包括苯二酚，如邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚。

- 5 双酚，如，2,6-二羟基萘，2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚A)，2-(3-羟苯基)-2-(4'-羟苯基)丙烷、双(4-羟苯基)甲烷(双酚F)、双(4-羟苯基)砜(双酚S)、双(4-羟苯基)硫醚、双(4-羟苯基)甲基环己烷，双(4-羟苯基)甲苯，4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基-2,2', 6,6'-一四甲基联苯、4,4'-二羟基二苯基醚、6,6'-二羟基-3,3',3',3'-四甲基-1,1'-螺双二氢
10 化茛及1,3,3-三甲基-1-(4-羟苯基)-1-二氢化茛-6-醇。

低聚的酚，如四苯基醇乙烷(tetraphenylene)和萘酚-甲酚酚醛树脂缩合物；

- 酚树脂，如以通式(7)表示的线形酚醛清漆、从该酚醛清漆中去除双酚后的残余部分(至少是三酚；被称为“VR”)、以式(8)表示的酚芳烷基、以
15 通式(10)表示的萘酚芳烷基及以通式(9)表示的酚-二聚环戊二烯共聚物树脂(DPR树脂)；

- 脂族胺和芳族胺，如乙二胺、丙二胺、六亚甲基二胺、苯胺、4,4'-二氨基
基甲烷(MDA)、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基砜、2,2'-双(4,4'-二氨基
基)丙烷，m-亚二甲苯基二胺，p-亚二甲苯基二胺，1,2-二氨基环己烷和以通式(1
20 1)表示的苯胺芳烷基树脂(商品名：Anilix, Mitsui Chemical Inc.)；



其中R₁₀是氢或直链、支链的，或环状的具有1-9个碳原子的烷基；n'表示重复单元数，它为0-50，其平均值为0-15，条件是当作为重复单元数n'的平均值为0时，该式表示一种双苯胺化合物；

- 30 氨基苯酚，如 m-氨基苯酚、p-氨基苯酚，2-(4-氨基苯基)-2-(4'-羟苯基)

丙烷和4-(氨基-4-羟基)苯基)甲烷;

羧酸,如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、二聚酸和1,3-二羧基环己烷;及

羟基羧酸,如水杨酸和4-羟基苯甲酸。

- 5 这类具有活性氢的化合物可用公知的方法缩水甘油基化。在存有卤化氢受体时使一种化合物与表氯醇反应是常见的。优选,通过用一种金属催化剂,尤其是铊化合物如 $TlNO_3$ 和 $Tl(OCOFCF_3)_3$ 使羧酸甲酯与缩水甘油反应可制成缩水甘油基酯是公知的。

- 10 本发明所主要针对的较佳的半导体集成电路密封件可包含由酚化合物和/或酚树脂产生的缩水甘油基醚;具体地,是以通式(2)表示的由二羟基萘所衍生的环氧树脂,以通式(3)表示的由双酚衍生的环氧树脂,以通式(4)表示的由线形酚醛清漆树脂衍生的环氧树脂、以通式(5)表示的由酚芳烷基树脂衍生的环氧树脂,以通式(6)表示的由酚一二聚环戊二烯树脂衍生的环氧树脂。

- 15 在本发明的环氧树脂组合物中,(B)一种固化剂具有2个或多个与环氧基团反应的活性的氢。这种固化剂可包括上述的用于环氧树脂的化合物,最好是酚类和酚树脂;更好是以通式(7)表示的线形酚醛清漆树脂,以通式(8)表示的酚芳烷基树脂、以通式(9)表示的酚一二聚环戊二烯树脂和以通式(10)表示的萘酚芳烷基树脂。

这些酚树脂可按如下方法制备:

- 20 酚醛清漆树脂可按普通方法,具体地说是通过使酚化合物与甲醛(通常是甲醛水)在存有一种酸催化剂时反应而制得。

可用的酚类包括苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻乙基苯酚、间乙基苯酚和对乙基苯酚。

- 25 酚芳烷基树脂可通过使酚的化合物与芳烷基卤化物、芳烷基醇或其衍生物反应制得。可用的酚类包括苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻乙基苯酚、间乙基苯酚、对乙基苯酚、对正丙基苯酚、对异丙基苯酚、对正丁基苯酚、对仲丁基苯酚、对叔丁基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚、对环己基苯酚、2,4-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、4,6-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、2,4,6-三甲基苯酚,邻甲氧基苯酚(2-甲氧基苯酚)、3-甲氧基苯酚、4-甲氧基苯酚、邻苯基苯酚、间苯基苯酚、对苯基苯酚、邻氯苯酚、间氯苯酚、对氯苯酚、邻氟苯酚、间氟苯酚、对氟苯酚、
- 30

邻碘苯酚、间碘苯酚、对碘苯酚、邻溴苯酚、间溴苯酚、对溴苯酚、间苯二酚（间二羟基苯）、对苯二酚（对二羟基苯）和邻苯二酚（邻二羟基苯）。

这些酚可单独地或2种或几种组合地使用。

可以经受与酚化合物的反应的芳烷基化合物包括 α, α' -二卤二甲苯，如，
5 α, α' -二氯一对二甲苯、 α, α' -二氯一间二甲苯、 α, α' -二氯一邻二甲苯、
 α, α' -二溴一对二甲苯、 α, α' -二溴一间二甲苯及 α, α' -二溴一邻二甲苯；

亚二甲苯基乙二醇(xylyleneglycol)，如， α, α' -二羟基一对二甲苯、 α, α' -二羟基一间二甲苯和 α, α' -二羟基一邻二甲苯；以及

α, α' -二烷氧基二甲苯类，如， α, α' -二甲氧基一对二甲苯、 α, α' -二甲氧基一间二甲苯、 α, α' -二甲氧基一邻二甲苯、 α, α' -二乙氧基一对二甲苯、 α, α' -二乙氧基一间二甲苯、 α, α' -二乙氧基一邻二甲苯、 α, α' -二丙氧基一对二甲苯、 α, α' -二丙氧基一间二甲苯、 α, α' -二丙氧基一邻二甲苯、 α, α' -二异丙氧基一对二甲苯、 α, α' -二异丙氧基一间二甲苯、 α, α' -二异丙氧基一邻二甲苯、 α, α' -二叔丁氧基一对二甲苯、 α, α' -二叔丁氧基一间二甲苯、 α, α' -二叔丁氧基一邻二甲苯、 α, α' -二正丁氧基一对二甲苯、 α, α' -二正丁氧基一间二甲苯及 α, α' -2-正丁氧基邻二甲苯。
15

合乎要求的酚芳烷基树脂可通过使上述任何的酚与该芳烷基卤化物、芳烷基醇及其衍生物中的一种或几种反应制得。

酚一二聚环戊二烯树脂可通过使酚化合物与二聚环戊二烯反应制得。可用的
20 酚类与上述的酚芳烷基树脂中所用的相同。

萘酚芳烷基树脂可通过使 α -或 β -萘酚与任何的该烷基卤化物、芳烷基醇及其衍生物反应制得。

含有环氧树脂和固化剂的树脂组合物（其主链中具有胺和/或羧酸部分）一般为吸湿性的，因此专门在要求特殊的物理性能（包括耐热性）时使用。

25 在本发明的环氧树脂组合物中，(A)环氧树脂/(B)固化剂的混合比例可以这样调节：活性氢与环氧基团的比为0.5-1.5（当量），更好是0.7-1.3（当量）。可将它们的当量比优选调到能使所得固化产物有最佳物理性能。

在本发明的环氧树脂组合物中，环氧树脂或固化剂可单独地或二种或多种联合地使用。

30 在本发明的环氧树脂组合物中，所含的作为主要的促进剂组份的氧化磷化合

物与全部环氧树脂组合物（该树脂组份的总量，即环氧树脂固化剂）的比例较好是0.001-25%（重量）（0.001-25g/100g），更好是0.01-15%（重量），最好是0.1-5%（重量）。这与较好的 1.5×10^{-6} - 4.5×10^{-2} 摩尔 / 100g、更好的 1.5×10^{-5} - 2.5×10^{-2} 摩尔 / 100g、最好的 1.5×10^{-4} - 1.0×10^{-2} 摩尔/100g 的摩尔当量相一致。

5 在本发明的环氧树脂中，该氧化磷衍生物可与公知的促进剂一起使用，该促进剂包括咪唑类，如2-甲基咪唑、磷类，如三苯基磷、叔胺，如三乙基胺和二氮杂双环化合物，如1,8-二氮杂双环(5、4、0)十一-7-烯(1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene)，只要其对本发明无负面影响，其量可为氧化磷的0.5-500%（重量）（5倍重量）。

10 若需要，可在本发明的环氧树脂组合物中加有机和 / 或无机的填充剂或其它添加剂。尤其是，将该组合物用作半导体电路的密封件时，可希望它含有有机和 / 或无机的填充剂，以改善其机械性能及使总成本下降，而且还可含着色剂如碳黑，以防其因光的作用而失效。此外，它最好含脱模剂、偶合剂及阻燃剂。

有机和 / 或无机填充剂的量可为：每100份（重量）的（A）+（B）为
15 100—1900份（重量），较好是至少250份（重量），更好是至少550份（重量）的填充剂。

可用的有机和 / 或无机填充剂包括粉末，如二氧化硅、三氧化二铝、氮化硅、碳化硅、滑石、硅酸钙、碳酸钙、云母、粘土和钛白；和纤维，如玻璃纤维、碳纤维和芳族聚酰胺纤维。在此之中，适于作密封件的填充剂是结晶二氧化硅和 /
20 或熔融二氧化硅，考虑到在模制该树脂组合物时它们的流动性，它们最好为球状或球状的与非晶态的混合物。

此外，考虑到机械强度和耐热性，加各种添加剂是可取的。比如，采用偶合剂来提高树脂与无机填充剂的粘附是可取的；这些偶合剂可以是硅烷、钛酸盐、铝酸盐或锆铝酸盐偶合剂，最好是硅烷偶合剂；尤其是具有能与环氧基团反应的
25 官能团的硅烷偶合剂。

可用的具体的偶合剂包括乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、N—（2-氨基甲基）—3-氨基丙基—甲基—二甲氧基硅烷、N—（2-氨基乙基）—3-氨基丙基—三甲氧基硅烷、3-氨基丙基—三乙氧基硅烷、3-苯胺基丙基—三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基—三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基—甲基—二甲氧基硅烷、2—（3，4-环氧环己基）乙基—三甲氧基硅烷，
30 丙基—甲基—二甲氧基硅烷、2—（3，4-环氧环己基）乙基—三甲氧基硅烷，

3-异丁烯酰氧基丙基(methacryloxypropyl)-三甲氧基硅烷及3-巯丙基-三甲氧基硅烷。

这些物质可单独或二种或多种联合地使用。最好借助于吸附或反应将此偶合剂预固定在无机填充剂的表面上。

- 5 本发明还提供一种环氧树脂组合物，它含(A)一种至少双官能的环氧化合物或环氧树脂，(B)一种固化剂及(C)一种促进剂，其中 $t'c(90)$ 为1—5分钟、而 $t'c(90)/t'c(10)$ 为1.5-7.5，其中的 $t'c(10)$ 和 $t'c(90)$ 分别为于175℃时，用固化崩裂试验机测量该环氧树脂组合物的固化行为时确定达到最大扭矩的10%和90%时的时间。可取的是， $t'c(90)$ 为1—3分， $t'c(90)/t'c(10)$ 为1.5-6.5。图1展示了用
- 10 固化崩裂试验机测得的上述环氧树脂组合物的固化行为。简言之，从开始的某段时间后，扭矩开始逐渐加大，这时间被标为 t_{sx} 。从开始至10%和90%的最大扭矩出现的时间被分别标为 $t'c(10)$ 和 $t'c(90)$ 。

- 本发明的环氧树脂组合物的特征在于其 $t'c(90)$ 和 $t'c(90)/t'c(10)$ 值比现有技术的组合物的该值小。减小 $t'c(90)$ 可使完全固化时间短于用常规催化剂所制产品的
- 15 固化时间，这有助于提高生产率。减小 $t'c(90)/t'c(10)$ 值和较长的起始固化时间使加工性能得以改善；比如，可将本发明的组合物应用于密封件，从而改善加工性能，如延长的捏合时间和缩短的固化时间。

呈现出这种固化行为的环氧树脂可通过以通式(1)表示的氧化膦作(C)促进剂而制得。

- 20 从以下事实可知：当用四甲基双苯基型的环氧树脂(商品名：YX-4000H，环氧基当量：184g/当量；YuKa Shell Epoxy)和酚芳烷基树脂(商品名：XLC-4L，羟基当量：169g/当量；Mitsui Chemical Inc)分别作环氧树脂和固化剂时(其当量比为1:1)，本发明的含氧化膦的环氧树脂组合物(后述的实施例23)与含三苯基磷的环氧树脂组合物(后述的对比例39)相比提供了2.13倍的，用固化崩裂
- 25 试验机测得的，10%的最大扭矩时间，同时提供0.378倍的90%的最大扭矩时间。具有这种理想固化行为的促进剂从未见报导。

本发明的环氧树脂固化产物是一种通过使本发明的环氧树脂组合物热固化而得的产物。

- 30 本发明的环氧树脂固化产物具有比采用常规促进剂而得的产物更高的耐热性。

本发明的半导体器件是通过用本发明的环氧树脂组合物密封半导体集成电路而制得的器件。这种半导体器件可通过低压转移模制法（low-pressure transfer molding）常规地制得，但其它的方法也可采用；比如注塑、压塑和铸塑。此外，也可采用使用溶剂的特殊工艺。

- 5 本发明的半导体器件的特征在于，裂纹的出现少于用常规促进剂的制得的器件。

实施例

通过参照而不是限制于以下实施例详述本发明。

实施例 1

- 10 将分别作为环氧树脂和固化剂的 1 克当量的双酚-A 型二环氧甘油醚（商品名：Epicoat 828, Yuka Shell Epoxy, 环氧基当量：184g/当量）和线形酚醛清漆树脂（商品名：BRG#558, Showa Kobunshi, 羟基当量：104g / 当量）熔化，再于 80°C 下捏合，从而得到一均匀的树脂混合物。

- 向该树脂组合物加 0.005 摩尔的，以通式（1）表示的氧化磷，其中 R_1-R_6 15 均为甲基（下文称之为“PZO”），然后于 50°C 将此混合物捏合 1 分钟。

向 200g 的该树脂组份以下述比例混入填充剂和其它添加剂，再加热和用辊捏合此混合物，从而得到一种密封件的模制料：

无机填充剂：720g

- [50 份（重量）球状熔凝二氧化硅（Halimic S-CO, Micron）和 50 份（重量）非晶 20 态熔凝二氧化硅（Fusedrex RD-8, Tatsumori）]

硅烷偶合剂：62g

（SZ-6083, Toray Dow Corning Silicone）

巴西棕榈蜡：45g

碳黑：3g

- 25 氧化锑：10g

- 将部分这样制得的该模制材料在 150°C → 185°C / 5 分，185°C / 5 分及 150kg/cm² 的条件下固化，再于 N₂ 气氛中，在 185°C / 8 时的条件下经受后固化，从而被适当固化。测量该固化产物的各种物理性能。其结果示于表 1。将同样的模制材料用于通过低压转移模制法制备测试用的半导体器件，然后用金属熔 30 化浴使其经受裂纹开裂试验，其结果也示于表 1 中。

于 150℃测定辊捏合前树脂组合物的胶凝时间。于 175℃用固化崩裂试验机测定该树脂组合物的固化行为。直至扭矩开始、10%固化和90%固化的时间被测定，并分别按 t_{sx} , $t'_{\alpha}(10)$ 和 $t'_{\alpha}(90)$ 示于表 1 中。

各种物理性能按以下方式测定：

5 -Tg(玻璃转变温度)：用 TMA 插针法 (Shimadzu; TMA-DRWDT-30) 测定；

—挠曲强度、弹性系数：按 JIS K-6911 测定；

—沸水吸收率：通过测量在 100℃沸水中加热 2 小时后增加的重量确定；

V.P.S. 试验：在置于 85℃和 85%的热恒湿器中 168 小时后立即将试验半导体器件浸于 240℃的 Frolinate 液 (Sumitomo 3M; FC-70) 中。数出封装树脂有裂
10 纹的半导体。其结果以分数给出，其中分子是有裂纹的半导体器件数，而分母是
被测器件数；

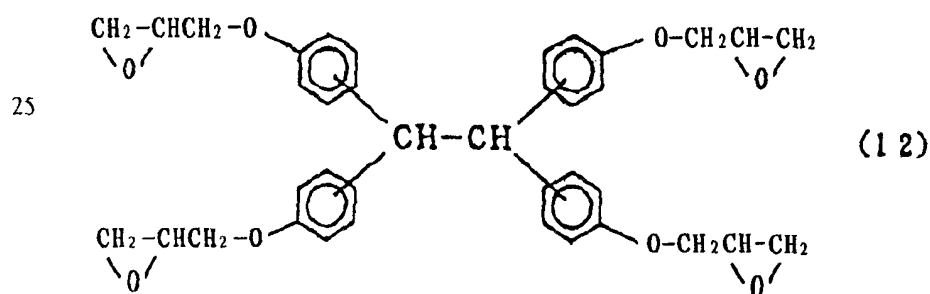
—固化行为：用固化崩裂试验机 (CURELASTOMETER) V 型机 (Nichigo Shoji)；模具：P-200 (对于树脂)，温度：175℃；频率：100 周/分，幅角：±1°；试样量：4.5g 测定。

15 —胶凝时间：用固化崩裂试验机在辊捏合之前于 150℃时对树脂组合物进行测定。

实施例 2

按实施例 1 中所述制得密封件的模制料，但用以式 (12) 表示的四苯酚乙烷型环氧树脂 (商品名：E1031S, Yuka Shell Epoxy, 环氧基当量：189g/当量) 作环
20 氧树脂。

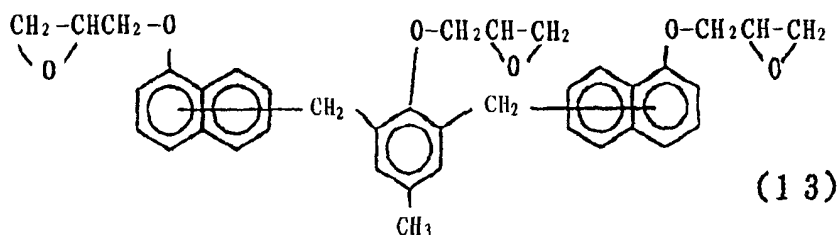
按实施例 1 中所述处理该材料，以测定固化产物的物理性能及对试验半导体器件进行裂纹试验。其结果示于表 1。



30 实施例 3

按实施例1中所述,制备密封件的模制料,但用以式(13)表示的萘酚—甲酚可溶酚醛树脂缩合物型环氧树脂(商品名:EOCN7000,Nihon Kayaku,环氧基当量:204g/当量)作环氧树脂。

按实施例1中所述处理此材料,以确定固化产物的物理性能,及对被测的半
5 导体器件进行裂纹试验,结果示于表1中。

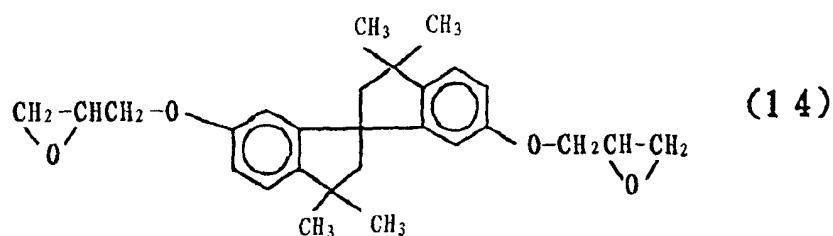


10

实施例4

按实施例1中所述,制得密封件的模制料,但用以式(14)表示的螺双二
15 氢化茚二酚型环氧树脂(商品名:SPIDG,Mitsui Chemical Inc.,环氧基当量:233g/当量)作环氧树脂。

按实施例1中所述处理此材料,以确定固化产物的物理性能及对被测的半
导体器件进行裂纹试验,其结果示于表1中。



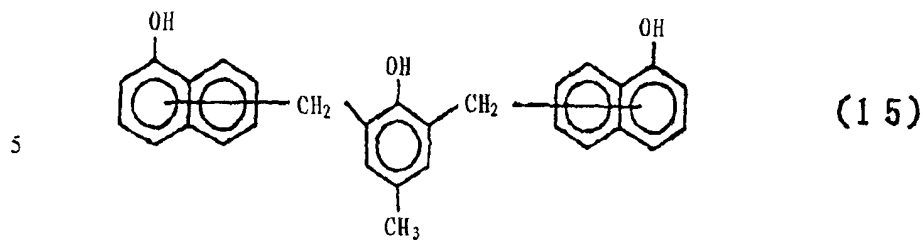
20

实施例5

按实施例1中所述制备密封件的模制料,但用萘酚—P—甲酚可溶酚醛树脂
25 缩合物(以式(15)表示,商品名:NHN,Nihon Kayaku,羟基当量:140g/当量)作为固化剂。

按实施例1中所述处理此材料,以便确定固化产物的物理性能及对被测的半
导体器件进行裂纹试验,其结果示于表1。

30



在室温下的大气中放置 10 天后该树脂组合物在辊捏合前的胶凝时间未变。

对比例 1 — 5

- 10 我们试图如实施例 1 — 4 中所述制备模制料, 但用三苯基膦(下文称之为“T P P”)作固化剂, 但此组合物的固化性能相当差。因此, 按实施例 1 — 4 中所述制备密封件的模制料, 但将催化剂量增至 0.015 摩尔。

按实施例 1 中所述处理该材料, 以确固化产物的物理性能, 及对被测的半导体器件进行裂纹试验。以相同方式确定各组合物的胶凝时间, 结果列于表 1 中。

- 15 此外在对比例 5 中, 按实施例 5 中所述, 测定放置 10 天后的胶凝时间。结果胶凝时间大于 15 分, 这明确表明固化催化剂的活性变差。

表 1

实施例	1	2	3	4	5
比例 (重量份)					
—主要成分					
Epicoat 828	184	-	—	-	184
E1031S	-	189	—	-	-
EOCN 7000	-	-	204	-	-
SPIDG	-	-	-	233	-
—固化剂					
BRG#558	104	←	←	←	-
NHN	-	—	—	—	140
—促进剂					
PZO (mol)	0.005	←	←	←	←
TPP (mol)	-	—	—	—	-
物理性能					
—玻璃转变温度 (°C)	145	138	147	144	140
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	12.2	12.4	12.4	12.6	13.0
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1650	1640	1620	1610	1640
—沸水吸收率 (%)	0.13	0.14	0.13	0.12	0.13
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	0	0	0	0	0
—胶化时间 (分、秒)	5'23"	5'28"	5'42"	5'41"	5'19"
固化行为					
—扭矩开始 tsx (分、秒)	1'44"	1'41"	1'29"	1'45"	1'48"
—10%固化 t'c(10)(分、秒)	1'58"	1'49"	1'41"	1'51"	1'59"
—90%固化 t'c(90)(分、秒)	4'29"	4'21"	4'09"	4'45"	4'45"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

表1 (续)

对比例	1	2	3	4	5
比例(重量份)					
—主要成分					
Epicoat 828	184	-	—	-	184
E1031S	-	189	—	-	-
EOCN 7000	-	-	204	-	-
SPIDG	-	-	-	233	-
—固化剂					
BRG#558	104	←	←	←	-
NHN	-	—	—	—	140
—促进剂					
PZO (mol)	-	-	-	-	-
TPP (mol)	0.015	←	←	←	←
物理性能					
—玻璃转变温度(°C)	138	130	139	135	130
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	12.3	12.4	12.1	12.5	12.8
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1550	1540	1520	1510	1540
—沸水吸收率(%)	0.13	0.13	0.13	0.12	0.12
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	1	1	2	1	2
—胶凝时间(分、秒)	4'33"	4'19"	4'39"	4'50"	4'29"
固化行为					
—扭矩开始 tsx (分、秒)	0'29"	0'28"	0'29"	0'26"	0'38"
—10%固化 t' _α (10)(分、秒)	0'41"	0'39"	0'41"	0'51"	0'59"
—90%固化 t' _α (90)(分、秒)	6'29"	6'21"	6'09"	6'45"	9'45"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

实施例 6

按实施例 1 中所述制备密封件的模制料,但用 α -甲酚酚醛清漆型环氧树脂(商品名: EOCN102S, Nihon Kayaku, 环氧基当量: 193g/当量)作环氧树脂,用线形酚醛清漆树脂(商品名: BRG#558, Showa Kobunshi, 羟基当量: 104g/当量)作固化剂; P Z O 的量为 0.0035 摩尔。

按实施例 1 中所述处理此材料,以测定固化产物的物理性能及对被测的半导体器件进行裂纹试验,结果示于表 2 中。

实施例 7

按实施例 6 中所述制备密封件的模制料,但用酚芳烷基树脂(商品名: Milex XLC-4L, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量: 169g/当量)作固化剂。

按实施例 6 中所述,处理此材料,以测定固化产物的物理性能及对被测的半导体器件进行裂纹试验,结果示于表 2 中。

实施例 8

按实施例 6 中所述制备密封件的模制料,但用酚一二聚环戊二烯树脂(商品名: DPR#5000, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量: 180g / 当量)作固化剂。

按实施例 6 中所述处理此材料,以测定固化产物的物理性能,及对被测试的半导体器件进行裂纹试验,结果示于表 2 中。

实施例 9

按实施例 6 中所述制备密封件的模制料,但用萘酚芳烷基树脂(商品名: α NX-3.2, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量: 218 / 当量)作固化剂。

按实施例 6 中所述处理此材料,以测定固化产物的物理性能,及对被测的半导体器件作裂纹试验,结果列于表 2 中。

该树脂组合物在辊捏合前 150℃下的胶凝时间为 3'28",将该树脂于室温下于大气中放 10 天后,该值未变。

25 对比例 6-13

我们试图按实施例 6-9 中所述,但用十一烷基咪唑(商品名: C11Z, Shikoku Fine Chemical)(对比例 6-9),或用三苯基膦(TPP)(对比例 10-13)作固化剂来制备模制料,但该组合物有很差的固化性能。因此,通过增加催化剂的量至 0.008 摩尔来制备密封件的模制料。

30 按实施例 6 中所述处理此材料,以测定固化产物的物理性能及对被测的半导

体器件作裂纹试验。以相同的方法测定每个组合物的胶凝时间。结果示于表 2 中。

此外，在用萘酚芳烷基树脂和三苯基膦分别作固化剂和催化剂的对比比例 1 3 中，放置 1 0 天后的胶凝时间按实施例 9 中所述测定，结果得到的胶凝时间大于 1 5 分，这明确地表明：固化催化剂活性变差。

表 2

实施例	6	7	8	9
比例(重量份)				
—主成份				
EOCN 102S	193	←	←	←
—固化剂				
BRG#558	104	—	-	-
Milex XLC-4L	-	169	-	-
DPR# 5000	-	-	180	-
A NX-3.2	-	-	-	218
—促进剂				
PZO (mol)	0.0035	←	←	←
C11Z(mol)	-	—	—	-
TPP (mol)	-	—	—	-
物理性能				
—玻璃转变温度(°C)	177	146	144	156
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	14.2	13.8	13.3	13.5
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1560	1660	1550	1585
—沸水吸收率(%)	0.17	0.14	0.10	0.12
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	0	0	0	0
—胶凝时间(分、秒)	3'12"	3'22"	3'38"	3'28"
固化行为				
—扭矩开始 tsx (分、秒)	0'09"	0'12"	0'20"	0'15"
—10%固化 t'c(10)(分、秒)	0'18"	0'20"	0'31"	0'24"
—90%固化 t'c(90)(分、秒)	2'05"	2'09"	2'54"	2'34"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

表 2 (续)

对比例	6	7	8	9
比例 (重量份)				
—主成份				
EOCN 102S	193	←	←	←
—固化剂				
BRG#558	104	—	-	-
Milex XLC-4L	-	169	-	-
DPR# 5000	-	-	180	-
α NX-3.2	-	-	-	218
—促进剂				
PZO (mol)		-	-	-
C11Z(mol)	0.008	←	←	←
TPP (mol)	-	—	—	-
物理性能				
—玻璃转变温度 (°C)	175	145	144	153
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	14.1	13.5	13.5	13.5
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1480	1570	1510	1510
—沸水吸收率 (%)	0.21	0.16	0.15	0.15
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	2	1	2	1
—胶凝时间(分、秒)	4'25"	5'05"	5'22"	5'32"
固化行为				
—扭矩开始 tsx (分、秒)	0'23"	0'24"	0'27"	0'25"
—10%固化 t'α(10)(分、秒)	0'30"	0'31"	0'40"	0'34"
—90%固化 t'α(90)(分、秒)	5'13"	5'18"	6'18"	6'02"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

表2 (续)

对比例	10	11	12	13
比例 (重量份)				
—主成份				
EOCN 102S	193	←	←	←
—固化剂				
BRG#558	104	—	-	-
Milex XLC-4L	-	169	-	-
DPR# 5000	-	-	180	-
α NX-3.2	-	-	-	218
—促进剂				
PZO (mol)		-	-	-
C11Z(mol)	-	-		
TPP (mol)	0.008	←	←	←
物理性能				
—玻璃转变温度 (°C)	175	144	145	155
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	13.9	13.5	13.5	13.5
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1500	1560	1500	1515
—沸水吸收率 (%)	0.22	0.17	0.15	0.15
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	2	2	2	1
—胶凝时间(分、秒)	5'08"	6'21"	6'55"	5'40"
固化行为				
—扭矩开始 tsx (分、秒)	0'18"	0'19"	0'35"	0'23"
—10%固化 t'α(10)(分、秒)	0'23"	0'25"	0'43"	0'31"
—90%固化 t'α(90)(分、秒)	5'48"	6'01"	9'22"	6'41"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

实施例 10

按实施例 1 中所述,制备密封件的模制料,但用酚芳烷基树脂型环氧树脂(一种按常规工艺使酚芳烷基树脂(商品名: Milex XLC-4L, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量: 169g/当量)环氧化的产物,环氧当量: 238g/当量)作环氧树脂;用线形酚
5 醛清漆树脂(商品名: BRG#558, Showa Kobunshi, 羟基当量: 104g / 当量)作固化剂;而 PZO 的量为 0.0035 摩尔。

按实施例 1 中所述处理此材料,以测定固化产物的物理性能及对被试验的半导体器件作裂纹试验,结果示于表 3 中。

实施例 1 1

10 按实施例 1 0 中所述制备密封件的模制材料,但用酚芳烷基树脂(商品名: Milex XLC-4L, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量: 169g/当量)作固化剂。

按实施例 1 0 中所述处理此材料,此测定固化产物的物理性能,及对被测试半导体器件作裂纹试验,结果示于表 3 中。

实施例 1 2

15 按实施例 1 0 中所述制备密封件的模制材料,但用酚一二聚环戊二烯树脂(商品名: DPR#5000, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量: 180g / 当量)作固化剂。

按实施例 1 0 中所述处理此材料,以测定固化产物的物理性能,及对被试的半导体器件作裂纹试验,结果示于表 3 中。

实施例 1 3

20 按实施例 1 0 中所述制备密封件的模制料,但用萘酚芳烷基树脂(商品名: α NX-3.2, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量: 218g / 当量)作固化剂。

按实施例 1 0 中所述处理此材料,以测定固化产物的物理性能,及对被试的半导体器件作裂纹试验,结果示于表 3 中。

该树脂组合物于辊捏合前 1 5 0 °C 下的胶凝时间为 3'48",该值在将此组合物于室温下于大气中放 1 0 天后未变。
25

对比例 1 4 — 2 1

我们试图按实施例 1 0 — 1 3 中所述,但用十一烷基咪唑(C11Z)(对比例 1 4 — 1 7)或三苯基膦(TPP)(对比例 1 8 — 2 1)作固化剂来制备模制料,但该组合物的固化性能很差。因此,通过将催化剂用量增至 0.008 摩尔以制
30 备密封件的模制料。

按实施例 10 处理此材料，以测定固化产物的物理性能，及对被试的半导体器件作裂纹试验。以同样方法测定各组合物胶凝时间，结果列于表 3。

此外，在分别以萘酚芳烷基树脂和三苯基磷作固化剂和催化剂的对比例 2 1 中，按实施例 13 所述测定放置 10 天后的胶凝时间，该时间为 15 分以上，这
5 明确表明固化催化剂活性变差。

表 3

实施例	10	11	12	13
比例 (重量份)				
—主成份				
Milex XLC-4L 的环氧化产物	238	←	←	←
—固化剂				
BRG#558				
Milex XLC-4L	104	—	-	-
DPR# 5000	-	169	-	-
α NX-3.2	-	-	180	-
	-	-	-	218
—促进剂				
PZO (mol)	0.0035	←	←	←
C11Z(mol)	-	—	—	-
TPP (mol)	-	-	-	-
物理性能				
—玻璃转变温度 (°C)	157	130	124	137
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	13.2	12.8	12.2	12.6
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1510	1600	1500	1520
—沸水吸收率 (%)	0.15	0.14	0.12	0.13
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	0	0	0	0
—胶凝时间(分、秒)	3'12"	3'22"	3'38"	3'48"
固化行为				
—扭矩开始 tsx (分、秒)	0'10"	0'11"	0'22"	0'17"
—10%固化 t'α(10)(分、秒)	0'20"	0'21"	0'29"	0'25"
—90%固化 t'α(90)(分、秒)	2'12"	2'14"	2'58"	2'45"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

表3 (续)

对比例	14	15	16	17
比例(重量份)				
—主成份				
Milex XLC-4L 的环氧化产物	238	←	←	←
—固化剂				
BRG#558				
Milex XLC-4L	104	—	-	-
DPR# 5000	-	169	-	-
α NX-3.2	-	-	180	-
	-	-	-	218
—促进剂				
PZO (mol)		-	-	-
C11Z(mol)	0.008	←	←	←
TPP (mol)	-	—	—	-
物理性能				
—玻璃转变温度(℃)	154	127	121	131
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	12.9	12.3	12.1	12.5
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1450	1490	1360	1370
—沸水吸收率(%)	0.20	0.16	0.14	0.15
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	2	1	1	1
—胶凝时间(分、秒)	5'09"	5'22"	5'59"	7'45"
固化行为				
—扭矩开始 tsx (分、秒)	0'24"	0'25"	0'28"	0'25"
—10%固化 t'c(10)(分、秒)	0'33"	0'36"	0'45"	0'40"
—90%固化 t'c(90)(分、秒)	5'22"	5'18"	6'32"	6'21"

固化条件: 150℃→185℃/5分, 185℃/5分(150kg/cm²), 185℃/8小时

表 3 (续)

对比例	18	19	20	21
比例 (重量份)				
—主成份				
Milex XLC-4L 的环氧化产物	238	←	←	←
—固化剂				
BRG#558				
Milex XLC-4L	104	—	-	-
DPR# 5000	-	169	-	-
α NX-3.2	-	-	180	-
	-	-	-	218
—促进剂				
PZO (mol)		-	-	-
C11Z(mol)	-			
TPP (mol)	0.008	←	←	←
物理性能				
—玻璃转变温度 (°C)	155	129	123	134
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	12.8	12.6	12.1	12.5
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1380	1460	1350	1360
—沸水吸收率 (%)	0.20	0.18	0.14	0.15
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	2	2	1	2
—胶凝时间(分、秒)	5'59"	6'12"	6'55"	8'21"
固化行为				
—扭矩开始 tsx (分、秒)	0'20"	0'21"	0'33"	0'25"
—10%固化 t'c(10)(分、秒)	0'29"	0'30"	0'51"	0'35"
—90%固化 t'c(90)(分、秒)	6'09"	6'21"	9'53"	7'12"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

实施例 14

按实施例 1 中所述制备密封件的模制料，但用酚一二聚环戊二烯树脂型环氧树脂（商品名：Epicron HP-7200, Dainihon Ink Chem., 环氧当量：262g/当量）作环氧树脂；用线形酚醛清漆树脂（商品名：B R G # 5 5 8, Showa Kobunshi, 羟基当量：104g / 当量）作固化剂；P Z O 的量为 0.0035 摩尔。

按实施例 1 中所述处理此材料，以测定固化产物的物理性能，及对被测试的半导体器件作裂纹试验，结果示于表 4。

实施例 1 5

按实施例 1 4 所述制备密封件的模制料，但用酚芳烷基树脂（商品名：Milex XLC-4L, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量：169g/当量）作固化剂。

按实施例 1 4 所述处理此材料，以测定固化产物的物理性能，及对被测试的半导体器件作裂纹试验。结果列于表 4 中。

实施例 1 6

按实施例 1 4 中所述制备密封件的模制料，但用酚一二聚环戊二烯树脂（商品名：DPR#5000, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量：180g/当量）作固化剂。

按实施例 1 4 所述处理此材料，以测定固化产物的物理性能，及对被测试的半导体器件作裂纹试验，结果示于表 4。

实施例 1 7

按实施例 1 4 所述制备密封件的模制料，但用萘酚芳烷基树脂（商品名 α NX-3.2, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量：218g/当量）作固化剂。

按实施例 1 4 所述处理此材料，以测定固化产物的物理性能，及对被测试的半导体器件作裂纹试验，结果示于表 4 中。

各树脂组合物于辊捏合前 150℃ 下的胶凝时间为 3'37", 该值在此组合物于室温下于大气中放 1 0 天后未变。

25 对比例 2 2 — 2 9

我们试图按实施例 1 4 — 1 7 中所述，但用十一烷基咪唑（C11Z）（对比例 2 2 — 2 5）或三苯基磷（T P P）（对比例 2 6 — 2 9）作固化剂来制备模制料，但该组合物的固化性能很差。因此，通过将催化剂的量增至 0.008 摩尔来制造密封件的模制料。

30 按相应的实施例中所述方式处理此材料，以测定固化产物的物理性能，并对

被测的半导体器件作裂纹试验。以同样方法测定各组合物的胶凝时间，结果列于表4。

此外，在用萘酚芳烷基树脂和三苯基膦分别作固化剂和催化剂的对比例29中，按实施例17所述测定放置10天后的胶凝时间，结果胶凝时间大于15分钟，这明确表明固化催化剂活性变差。

表 4

实施例	14	15	16	17
比例 (重量份)				
—主成份				
Epicron HP-7200	262	262	262	262
—固化剂				
BRG#558	104	—	-	-
Milex XLC-4L	-	169	-	-
DPR# 5000	-	-	180	-
α NX-3.2	-	-	-	218
—促进剂				
PZO (mol)	0.0035	←	←	←
C11Z(mol)	-	—	—	-
TPP (mol)	-	—	—	-
物理性能				
—玻璃转变温度 (°C)	156	128	125	136
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	13.3	13.2	13.1	13.3
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1490	1580	1490	1500
—沸水吸收率 (%)	0.16	0.13	0.10	0.11
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	0	0	0	0
—胶凝时间(分、秒)	3'32"	3'24"	3'33"	3'37"
固化行为				
—扭矩开始 tsx (分、秒)	0'08"	0'11"	0'21"	0'17"
—10%固化 t'α(10)(分、秒)	0'20"	0'21"	0'32"	0'23"
—90%固化 t'α(90)(分、秒)	2'14"	2'10"	2'49"	2'40"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

表 4(续)

对比例	22	23	24	25
比例(重量份)				
—主成份				
Epicron HP-7200	262	262	262	262
—固化剂				
BRG#558	104	—	-	-
Milex XLC-4L	-	169	-	-
DPR# 5000	-	-	180	-
α NX-3.2	-	-	-	218
—促进剂				
PZO (mol)	-	-	-	-
C11Z(mol)	0.008	←	←	←
TPP (mol)	-	—	—	-
物理性能				
—玻璃转变温度(°C)	151	125	122	133
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	12.9	12.8	12.8	12.9
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1410	1470	1440	1450
—沸水吸收率(%)	0.20	0.15	0.15	0.16
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	2	2	1	2
—胶凝时间(分、秒)	4'52"	5'19"	5'28"	5'42"
固化性能				
—扭矩开始 tsx(分、秒)	0'22"	0'25"	0'25"	0'23"
—10%固化 t'c(10)(分、秒)	0'33"	0'34"	0'43"	0'41"
—90%固化 t'c(90)(分、秒)	5'25"	5'31"	6'31"	6'28"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

表 4(续)

对比例	26	27	28	29
比例 (重量份)				
—主成份				
Epicron HP-7200	262	262	262	262
—固化剂				
BRG#558	104	—	-	-
Milex XLC-4L	-	169	-	-
DPR# 5000	-	-	180	-
α NX-3.2	-	-	-	218
—促进剂				
PZO (mol)		-	-	-
C11Z(mol)	-	-	-	-
TPP (mol)	0.008	←	←	←
物理性能				
—玻璃转变温度 (°C)	152	126	124	135
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	12.8	12.8	12.9	12.9
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1440	1550	1445	1450
—沸水吸收率 (%)	0.21	0.17	0.16	0.15
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	2	2	1	1
-胶凝时间(分、秒)	5'13"	6'31"	6'59"	5'55"
固化行为				
—扭矩开始 tsx (分、秒)	0'17"	0'21"	0'31"	0'29"
—10%固化 t'c(10)(分、秒)	0'29"	0'31"	0'46"	0'38"
—90%固化 t'c(90)(分、秒)	5'55"	6'22"	9'45"	7'04"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

实施例 1 8

按实施例 1 所述制备密封件的模制料, 但用 1,6-二羟基萘的环氧化产物(商品名: Epicron HP-4032, Dainihon Ink Chem., 环氧当量: 150g/当量)作环氧化合物; 用线形酚醛清漆树脂(商品名: BRG#558, Showa Kobunshi, 羟基当量: 104g/当量)作固化剂。

按实施例 1 中所述处理此材料, 以测定固化产物的物理性能, 及对被检测的半导体器件作裂纹试验, 结果示于表 5 中。

实施例 1 9

按实施例 1 8 中所述制备密封件的模制料, 但用酚芳烷基树脂(商品名: Milex XLC-4L, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量: 169g / 当量)作固化剂。

按实施例 1 8 中所述处理此材料, 以测定固化产物的物理性能, 及对被检测的半导体器件作裂纹试验, 结果示于表 5 中。

实施例 2 0

按实施例 1 8 中所述制备密封件的模制料, 但用酚一二聚环戊二烯树脂(商品名: DPR#5000, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量: 180g/当量)作固化剂。

按实施例 1 8 中所述处理此材料, 以测定固化产物的物理性能, 及对被检测的半导体器件作裂纹试验, 结果示于表 5 。

实施例 2 1

按实施例 18 中所述制备密封件的模制料, 但用萘酚芳烷基树脂(商品名: α NX=3.2, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量: 218g/当量)作固化剂。

按实施例 18 中所述处理此材料, 以测定固化产物的物理性能, 及对被检测的半导体器件作裂纹试验, 结果示于表 5。

树脂组合物在辊捏合前 150 °C 下的胶凝时间为 3'18", 将其于室温下在大气中放 10 天后该值未变。

25 对比例 3 0 — 3 7

我们试图按实施例 1 8 — 2 1 中所述, 但用十一烷基咪唑 (C11Z) (对比例 3 0 — 3 3) 或三苯基膦 (TPP) (对比例 3 4 — 3 7) 作固化剂来制备模制材料, 但该组合物的固化性能很差。因此, 通过将催化剂的量增至 0.008 摩尔来制备密封件的模制料。

按相应的实施例中所述方式处理此材料, 以测定固化产物的物理性能, 及对被

检测的半导体器件作裂纹试验。以相同方式测定各组合物的胶凝时间。结果示于表5。

此外，在分别以萘酚芳烷基树脂和三苯基磷作固化剂和催化剂的对比例37中，按实施例21所述测定了放置10天后的胶凝时间，它大于15分，这明确表明固化催化剂活性变差。

5 表5

实施例	18	19	20	21
比例(重量份)				
一主成份				
Epicron HP-4032	150	150	150	150
一固化剂				
BRG#558	104	—	-	-
Milex XLC-4L	-	169	-	-
DPR# 5000	-	-	180	-
α NX-3.2	-	-	-	218
一促进剂				
PZO (mol)	0.0035	←	←	←
ClIZ(mol)	-	—	—	-
TPP (mol)	-	—	—	-
物理性能				
一玻璃转变温度(°C)	148	136	131	145
一挠曲强度(Kgf/mm ²)	13.8	13.2	13.0	13.1
一弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1550	1610	1540	1580
一沸水吸收率(%)	0.15	0.14	0.10	0.11
一VPS 试验(裂纹发生率/10)	0	0	0	0
一胶凝时间(分、秒)	3'16"	3'31"	3'35"	3'18"
固化行为				
一扭矩开始 tsx (分、秒)	0'08"	0'10"	0'18"	0'13"
一10%固化 t'c(10)(分、秒)	0'18"	0'21"	0'29"	0'22"
一90%固化 t'c(90)(分、秒)	2'11"	2'10"	2'51"	2'32"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

表 5(续)

对比例	30	31	32	33
比例 (重量份)				
—主成份				
Epicron HP-4032	150	150	150	150
—固化剂				
BRG#558	104	—	-	-
Milex XLC-4L	-	169	-	-
DPR# 5000	-	-	180	-
α NX-3.2	-	-	-	218
—促进剂				
PZO (mol)	-	-	-	-
C11Z(mol)	0.008	←	←	←
TPP (mol)	-	—	—	-
物理性能				
—玻璃转变温度 (°C)	146	135	130	143
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	13.7	13.0	13.2	13.1
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1540	1600	1510	1570
—沸水吸收率 (%)	0.20	0.15	0.14	0.15
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	2	1	1	1
—胶凝时间(分、秒)	4'55"	5'09"	5'32"	5'35"
固化性能				
—扭矩开始 tsx (分、秒)	0'25"	0'29"	0'29"	0'28"
—10%固化 t'c(10)(分、秒)	0'35"	0'39"	0'41"	0'39"
—90%固化 t'c(90)(分、秒)	5'54"	5'58"	6'29"	6'21"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

表 5(续)

对比例	34	35	36	37
比例 (重量份)				
—主成份				
Epicron HP-4032	150	150	150	150
—固化剂				
BRG#558	104	—	-	-
Milex XLC-4L	-	169	-	-
DPR# 5000	-	-	180	-
α NX-3.2	-	-	-	218
—促进剂				
PZO (mol)	-	-	-	-
C11Z(mol)	-	-	-	-
TPP (mol)	0.008	←	←	←
物理性能				
—玻璃转变温度 (°C)	147	134	131	143
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	12.7	11.9	12.1	12.0
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1515	1565	1490	1560
—沸水吸收率 (%)	0.22	0.16	0.15	0.16
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	2	1	1	1
—胶凝时间(分、秒)	5'45"	6'29"	6'59"	6'09"
固化行为				
—扭矩开始 tsx (分、秒)	0'29"	0'26"	0'38"	0'30"
—10%固化 t'c(10)(分、秒)	0'41"	0'51"	0'59"	0'52"
—90%固化 t'c(90)(分、秒)	6'09"	6'45"	9'45"	7'11"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

实施例 2 2

按实施例 1 中所述, 制备密封件的模制料, 但用四甲基联苯型的环氧树脂(商品名: YX4000, 环氧基当量: 184g/当量)作环氧树脂; 用线形酚醛清漆树脂(商品名: BRG#558, Showa Kobunshi, 羟基当量: 104g/当量)作固化剂。

- 5 按实施例 1 中所述处理此材料, 以测定固化产物的物理性能, 及对被检测的半导体器件作裂纹试验, 结果示于表 6。

实施例 2 3

按实施例 2 2 中所述, 制备密封件的模制料, 但用酚芳烷基树脂(商品名: Milex XLC-4L, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量: 168g/当量)作固化剂。

- 10 按实施例 2 2 中所述, 处理此材料, 以测定固化产物的物理性能及对被测的半导体器件作裂纹试验, 结果列于表 6 中。

实施例 2 4

按实施例 2 2 中所述, 制备密封件的模制料, 但用酚一二聚环戊二烯树脂(商品名: DPR#5000 Mitsui Chemical Inc., 羟基当量: 178g/当量)作固化剂。

- 15 按实施例 2 2 中所述, 处理此材料, 以测定固化产物的物理性能, 及对被检测的半导体器件作裂纹试验, 结果示于表 6 中。

实施例 2 5

按实施例 2 2 中所述制备密封件的模制料, 但用萘酚芳烷基树脂(α NX-3.2, Mitsui Chemical Inc., 羟基当量: 213g / 当量)作固化剂。

- 20 按实施例 2 2 中所述处理此材料, 以测定固化产物的物理性质, 及对被检测的半导体器件作裂纹试验, 结果列于表 6 中。

将该树脂放在室温下的大气中 10 日, 其胶凝时间未变。

对比例 3 8—4 5

- 按实施例 2 2—2 5 中所述制备密封件的模制料, 但用三苯基磷(TPP)
25 (对比例 3 8—4 1) 或 2-甲基咪唑(Shikoku Fine Chemical; 2 MZ) (对比例 4 2—4 5) 作固化剂。

按相应实施例中所述处理此材料, 以测定固化产物的物理性能及对被测的半导体器件作裂纹试验, 结果列于表 6 中。

- 按实施例 2 5 中所述测定对比例 41 中的组合物的胶凝时间。它大于 15 分,
30 这表明固化催化剂活性变差。

表6

实施例	22	23	24	25
比例(重量份)				
—主成份				
YX4000H	184	←	←	←
—固化剂				
BRG#558	104	—	-	-
Milex XLC-4L	-	168	-	-
DPR# 5000	-	-	178	-
α NX-3.2	-	-	-	213
—促进剂				
PZO (mol)	0.004	←	←	←
TPP (mol)	-	—	—	-
2MZ(mol)	-	—	—	-
物理性能				
—玻璃转变温度(°C)	144	125	123	138
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	12.2	12.4	12.4	12.6
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1650	1640	1620	1610
—沸水吸收率(%)	0.08	0.09	0.10	0.12
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	0	0	0	0
—胶凝时间(分、秒)	5'23"	5'18"	5'35"	5'11"
固化行为				
—扭矩开始 tsx (分、秒)	1'07"	1'10"	1'15"	1'12"
—10%固化 t'c(10)(分、秒)	1'25"	1'23"	1'49"	1'32"
—90%固化 t'c(90)(分、秒)	2'41"	2'38"	3'11"	2'52"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

表 6(续)

对比例	38	39	40	41
比例(重量份)				
—主成份				
YX4000H	184	←	←	←
—固化剂				
BRG#558	104	—	-	-
Milex XLC-4L	-	168	-	-
DPR# 5000	-	-	178	-
α NX-3.2	-	-	-	213
—促进剂				
PZO (mol)	-	-	-	-
TPP (mol)	0.015	←	←	←
2MZ(mol)	-	—	—	-
物理性能				
—玻璃转变温度(°C)	122	102	106	115
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	12.8	12.8	12.2	12.4
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1560	1540	1550	1540
—沸水吸收率(%)	0.08	0.09	0.10	0.10
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	2	1	1	1
—胶凝时间(分、秒)	4'28"	4'39"	4'23"	4'28"
固化性能				
—扭矩开始 tsx (分、秒)	0'25"	0'29"	0'29"	0'28"
—10%固化 t'α(10)(分、秒)	0'35"	0'39"	0'41"	0'39"
—90%固化 t'α(90)(分、秒)	6'54"	6'58"	9'29"	7'21"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

表 6 (续)

对比例	42	43	44	45
比例 (重量份)				
—主成份				
YX4000H	184	←	←	←
—固化剂				
BRG#558	104	—	-	-
Milex XLC-4L	-	167	-	-
DPR# 5000	-	-	178	-
α NX-3.2	-	-	-	213
—促进剂				
PZO (mol)	-	-	-	-
TPP (mol)	-	-	-	-
2MZ(mol)	0.015	←	←	←
物理性能				
—玻璃转变温度 (°C)	123	104	107	116
—挠曲强度(Kgf/mm ²)	12.4	12.6	12.3	12.4
—弯曲弹性常数(Kgf/mm ²)	1520	1510	1550	1530
—沸水吸收率 (%)	0.13	0.12	0.10	0.09
—VPS 试验(裂纹发生率/10)	2	1	1	1
—胶凝时间(分、秒)	4'42"	4'41"	4'37"	4'45"
固化行为				
—扭矩开始 tsx (分、秒)	0'29"	0'26"	0'38"	0'30"
—10%固化 t'c(10)(分、秒)	0'41"	0'51"	0'59"	0'52"
—90%固化 t'c(90)(分、秒)	6'09"	6'45"	9'45"	7'11"

固化条件: 150°C → 185°C / 5分, 185°C / 5分 (150kg/cm²), 185°C / 8小时

如参照实施例所详述的那样，含有量很少，主要作促进剂的氧化膦的本发明的环氧树脂组合物的固化性能与含常规催化剂、三苯基膦的组合物的该性能相当。其固化行为的特征为：缩短了完全固化所用的时间，这在工业加工性方面是极有益的。此外，还发现：由于具有良好的物理性能，如耐热性和柔韧性，所以

5 本发明的组合物有优良的抗裂性，同时还有可与常规组合物相比拟的吸湿性。

此外，当用萘酚型固化剂时，三苯基膦由于氧化而逐渐失去其催化活性，而本发明中所用的氧化膦未经氧化，因而会显示出良好的贮存稳定性，这对工业应用而言是很有利的。

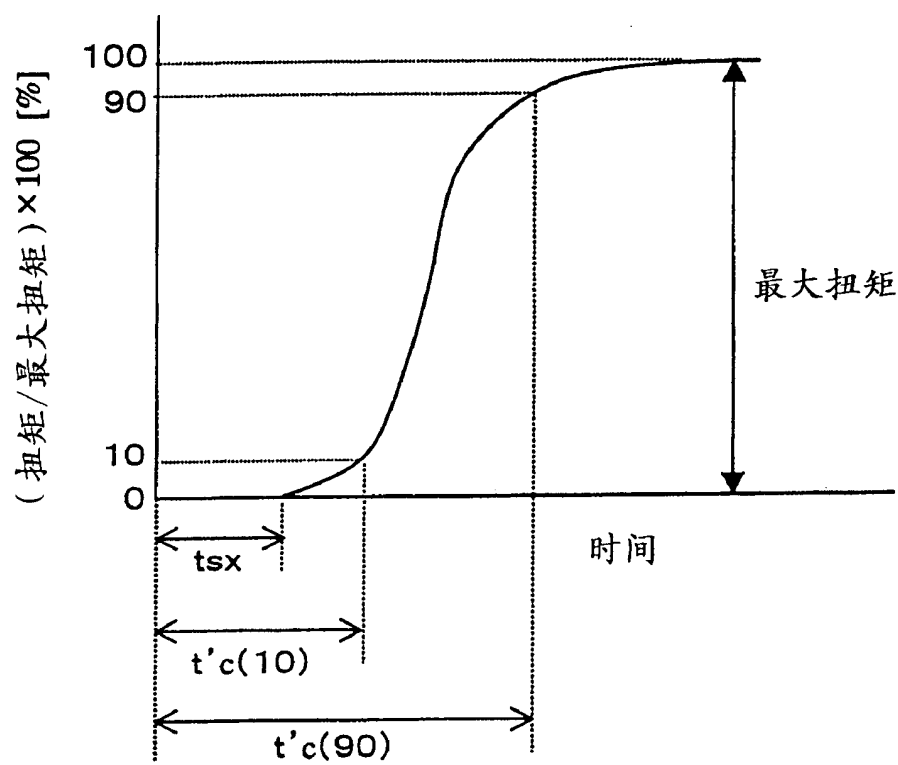


图 1