

公 告 本

申請日期	87 年 9 月 25 日
案 號	87115996
類 別	10863960.201033

A4
C4

452534

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	環氧樹脂組成物及利用其作為包封物的半導體裝置
	英 文	Epoxy resin composition and semiconductor devices using it as encapsulant
二、發明 創作人	姓 名	(1) 藤井昌信 (2) 陶晴昭 (3) 山田慎也
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國茨城縣下館市小川一三九一-五三八
	住、居所	(2) 日本國茨城縣筑波市花畑三-二〇-六 皇家公園E二〇一 (3) 日本國栃木縣下都賀郡國分寺町小金井二九六 八-一
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 日立化成工業股份有限公司 日立化成工業株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都新宿區西新宿二丁目一番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 內崎功

裝

訂

線

452584

(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 1997 年 10 月 3 日 9-271157 ☒有主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明之背景

本發明係關於一種包封物其由環氧樹脂組成物構成，使用時具有良好的鑄模性及高度可靠性，以及應用這種包封物之半導體裝置。

有一個不斷的趨勢趨向降低半導體元件之大小及厚度的同時，我們也會注意到元件傾向增加針腳數目同時增強這些元件之功能。這已委由縮短外部導線之間隔其連結半導體元件至基材，使得基材封裝難於執行。為了解這問題，有人提議利用外形名為“BGA”（球狀格柵排列封包）取代傳統的“SOP”（小形封包）或“QFP”（四邊形扁平封包），而在某些地區具此外形之若干元件已經量產。

當這些焊球成形於一部分或佈滿整個元件背面時，BGA可提供焊球寬廣空間以用於接合，因此這種外形適於多針腳封包。然而，因為BGA係設計將封包材料用在BT（雙順丁烯二抱亞胺三氮雜苯）基底或玻璃補強環氧基底之一側，製成的包裝必需具有雙金屬結構，因此造成翹曲其係歸因於基底及包封物之收縮係數不同。

為了解克服這個問題，有人提出不同之建議，例如合併多官能環氧化合物與特定的硬化劑及／或硬化促劑（JP-A-8-176277），或混合包封物其具有玻璃轉移溫度差異20℃以上（JP-A-8-213518）；但是這些建議當中無一令人滿意。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

製

訂

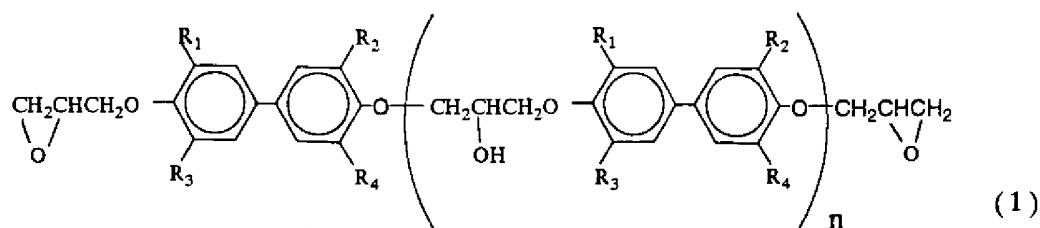
五、發明說明(2)

發明之總結

本發明想要提供一種用於半導體包封之環氧樹脂組成物，該組成物具有良好的鑄模性、高度使用可靠性還有高的抗翹曲性其用於BGA封裝，而在半導體裝置中這種樹脂組成物係用作包封物。

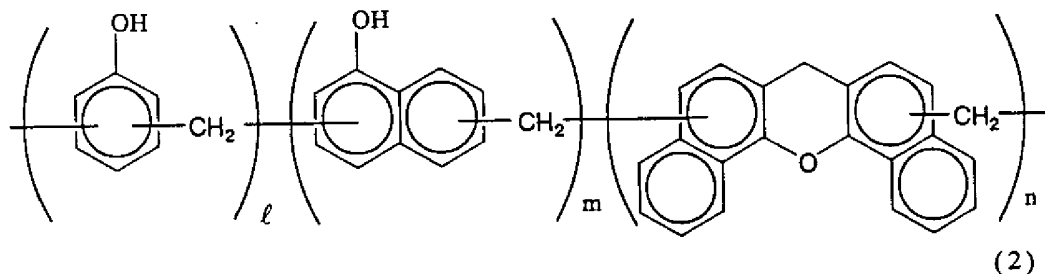
本發明提供一種用於半導體包封用環氧樹脂組成物，其構成包括：

(A) 雙苯型環氧樹脂其以化學式(1)表示：



其中 n 為 0 至 6 之整數；而 R₁ 至 R₄ 係相同或不同而且各別表示一個氫原子或一個烷基其具有 10 或更少的碳原子；

(B) 硬化劑其以化學式(2)表示：



其中 l 及 m 各為整數 0 或更大；而 n 係整數 1 或更大；而且以 $0.03 \leq n / (l + m + n) \leq 0.05$ 為宜，

(C) 硬化促進劑其係三苯磷及 p-苯醌，

(D) 無機填充物以組成物總重量為主，含量 85% 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

五、發明說明(3)

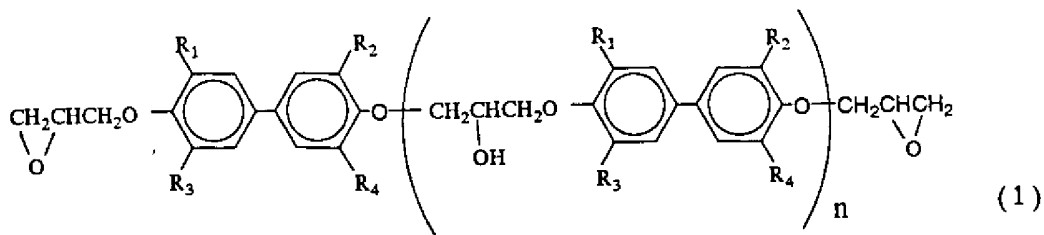
95%。

本發明也提供一種樹脂包封的半導體裝置其由基底、裝配於基底上的半導體元件以及樹脂層其單單包封該基底之裝配半導體元件側邊，該樹脂層係由該樹脂組成物構成。

發明之詳細敘述

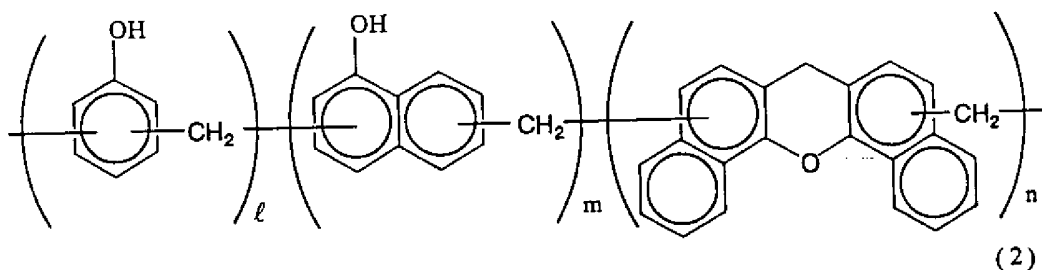
根據本發明該用於半導體包封之環氧樹脂組成物之構成包括：

(A) 環氧樹脂其以化學式(1)表示：



其中 n 為 0 至 6 之整數；而 R₁ 至 R₄ 係相同或不同而且各別表示一個氫原子或一個烷基其具有 10 或更少的碳原子；

(B) 硬化劑其以化學式(2)表示：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

聚

訂

五、發明說明(4)

其中 l 及 m 各為整數 0 或更大；而 n 係整數 1 或更大；而且以 $0.03 \leq n / (l + m + n) \leq 0.05$ 為宜，

(C) 硬化促進劑其係三苯磷及對-苯醌，以及

(D) 無機填充物以組成物總重量為主，含量 85% 至 95%，其中該硬化劑 (B) 含量宜為 1.0 至 1.4 當量對 1 當量的環氧樹脂 (A)。

也就是說，通常，當該包裝翹曲超過 150 微米時基底封裝會發生問題，因此致力於抑制這種翹曲至低於 100 微米為宜。然而，利用傳統的技術在 BGA 外形較大時難於保持翹曲低於 100 微米。

本發明之環氧樹脂組成物之利用使克服上述問題變得可能。

在本發明中，化學式 (1) 之環氧樹脂及化學式 (2) 之硬化劑為必要組成，而其他必需的環氧樹脂及/或硬化劑則可配合著使用。

其他可用於本發明之環氧樹脂並沒有限制只要其在分子中具有 2 個或更多的反應基團，而其在組成物中的比例（當量百分比）宜為 10 至 40%。當其比例低於 10% 時，其使用之效果並不顯著，而當其比例超過 50% 時，無法得到適當之組成物的流動性。更佳地，其他環氧樹脂之使用比例（當量百分比）為 15 至 30%。

其他可用於本發明之硬化劑也沒有限制只要其分子內具有 2 個或更多的羥基，而其在組成物中的比例（當量百分比）宜為 10 至 50%。當其比例低於 10% 時，其使

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(5)

用之效果無法被察覺，而當其比例超過50%時，化學式(2)之硬化劑的優異性質無法彰顯。更佳地，其他硬化劑之使用比例(當量百分比)為20至40%。為得該組成物之最佳流動性，該硬化劑對該環氧樹脂之當量比例宜為0.6~1.4，0.95~1.30更佳。

用作組成物(B)的硬化劑之添加量宜為1至100份的重量，5至95份重量更佳，對每100份重量的環氧樹脂而言。

為了合成化學式(2)之組成物，可能利用，例如，以下的分子間閉環反應方法其由萘酚之自身氧化構成。

酚之初發反應其包含20至90mol%之萘酚及醛係利用酸觸媒以普通酚醛樹脂的方法實現之。如果福馬林係用作醛時，反應係縮合於溫度100℃左右之迴流下。反應持續大約1至8小時，然後反應系統係加熱至120至180℃同時在強酸及/或超強酸存在之下從系統中排出水份。該運作係實現於氧化氣氛下(例如，在空氣中)。保持於該條件2至24小時可完成化學式(2)成分之合成。之後，未反應單係移去以獲得想要的硬化劑。

該用於合成之萘酚包括1-萘酚，其使用係必要的，2-萘酚、1,5-萘二醇、1,6-萘二醇、1,7-萘二醇、2,6-萘二醇及此類之物。這些萘酚可合併使用。

不同於上述合成可用萘酚之酚類包括酚及通常用於酚樹脂合成之酚化合物，例如鄰-甲酚、對-甲酚、間-甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

酚、丁酚、二甲酚、壬酚、丙烯酚及此類之物。這些酚可單獨或以其中兩種或多種之混合物使用。

用於上述合成之醛類包括那些通常用於酚樹脂之合成者，例如甲醛、乙醛、苯甲醛、水楊醛及此類之物，其可以單獨或以其中兩種或多種之混合物使用。

這樣的酚及醛反應之醛對酚莫耳比在酸觸媒存在下宜為 0.3 - 1.0 至 1。當酸用作觸媒時，弱酸例如草酸、氫氯酸或此類之物係用於該初發反應中。

該用於分子間閉環反應之觸媒包括強酸例如氫氯酸、硫酸、對苯磺酸及三氟甲烷磺酸及甲烷磺酸。這些觸媒可單獨或以其中兩種或多種之混合物使用。用於反應之觸媒量宜為 0.0001 至 0.1 莫耳，0.001 至 0.05 莫耳更佳，對莫耳的酚而言。

當該硬化促劑用作成分 (C) 時，三苯膦及苯醌之加成產物之添加量宜為 0.1 至 10 份重量、0.5 至 7 份重量更佳，對每 100 份重量之成分 (A) 環氧樹脂而言。

本發明之成分 (C) 係三苯膦及對-苯醌之加成物而且在環氧樹脂與具有一個或多個酚之羥基的反應中用作硬化促進劑的功能。這種加成物之製造沒有特別的限制。例如，其可以在適用之有機溶劑中溶解三苯膦及對-苯醌製造之，利用攪拌完成反應，宜從室溫至 80℃ 間之一溫度保持 1 至 12 小時。至於溶劑，可使用一種對起始材料溶解良好但難以溶解製成加成物之溶劑，例如，一種酮例如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

五、發明說明(7)

甲異丁酮、甲乙酮、丙酮或此類之物。

在本發明中用作成分(D)之無機填充物之摻混量以組成物總量為主係85至95%重量。至於填充物顆粒的形狀，以多於50%之顆粒為球形為宜。用於本發明之填充物型式沒有限制：可使用的，例如，熔鑄矽石、結晶矽石、礬土及此類之物，無論單獨或合併使用。使用以球形熔鑄矽石特佳。為得到該組成物之良好流動性，也可使用填充物其中粒徑大於50微米者佔全部填充物組成之5至40%，顆粒12至50微米者佔全部填充物組成之30至70%，顆粒1至6微米者佔全部填充物組成之10至40%，而顆粒小於1微米者佔全部填充物組成之1至20%。

當使用之填充物之量少於重量85%時，該組成物之翹曲趨勢便會提昇，而當填充物含量超過重量95%時，該組成物則趨向缺乏流動性。

用於本發明之偶合劑沒有限制，但宜用環氧矽烷、苯胺矽烷或此類之物。

用於本發明之離形劑沒有限制；例如，高脂肪酸例如棕櫚蠟及聚乙烯蠟可單獨使用或，較佳地，合併使用。

可用於本發明之其他添加物包括染料（碳黑，等等），改質劑（矽酮、矽酮橡膠，等等），以及離子捕捉劑（hydrotalcite、銻-鉍，等等）。

用於製造鑄模材料之典型方法係利用上面所示之起始材料其包括數步驟藉由混合器或其他方法足夠地混合上述

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

本

訂

五、發明說明(8)

比例之該起始材料，以加熱滾輪、押出機或此類方法捏合混合物，然後冷卻磨碎之。

利用根據本發明得到之環氧樹脂組成物包封電子零件例如半導體元件，低壓轉鑄成形方法最為適合，但其他方法例如射出成形、壓鑄成形、鑄模等等，也都可以使用。

藉由利用上述方法製成之該環氧樹脂組成物具有優良的流動性、鑄模性及抗翹曲性而且可輕易用於包封電路例如 IC 及 LSI。其特別適合應用於 BGA 結構之封裝。

至於用於將半導體元件固定於基底上用的黏著劑，可以使用所有類型的黏著劑，例如糊狀黏著劑及薄膜狀黏著劑，其可以將半導體元件固定於基底上。然而，應注意的是，黏著劑薄層厚度在 3 至 30 μm 等級，其以普通顆粒方式使用，無法製成需要之減輕翹曲效果。可減輕 BGA 結構封裝翹曲之黏著劑薄層厚度至少 50 μm 以上，宜為 100 至 400 μm 。相似減輕翹曲效果之獲得可藉由單純地只增加半導體元件的厚度，但在該例中抗熱衝擊性將會降低。

本發明係進一步表示以下列實施例，然而該實施例只是為了說明而不能解釋在任何方面限制本發明之範圍。

合成實施例 1

將 405 g 之 1-萘酚、298 g 之苯酚及 228 g 之福馬林置入之 2-公升燒瓶中配合其裝備攪拌器、冷凝器及溫度計，而且以油浴加熱至 100 $^{\circ}\text{C}$ 。混合物迴流 1

五、發明說明(9)

小時，使其無觸媒地產生初發反應伴隨放熱反應，然後將 2 ml 之 2 N 氫氯酸加入其中，而混合物係在系統中之水的迴流溫度下反應 4 小時。此後，反應混合物係加熱至 165 °C 而且反應係再持續 12 小時，緊接著在減壓情況下濃縮並移去未反應的酚。最終得到的樹脂具有算數平均分子量 410，聚分散度 1.58、軟化點 90 °C 而羥基當量 174，而且包含 6 % 未反應萘酚。

該算數平均分子量 (M_n) 及分散度 (M_w / M_n) 分別以日立 HPLC L6000 及 Shimadzu 數據分析器 C-R4A 測定之。Toso G2000HXL 及 G3000HXL 係用作分析用 GPC 管柱。測試濃度係 0.2 %。測定在流速 1.0 ml / min 時執行，使用四氫呋喃當作移動相。校正曲線係以聚乙烯標準樣品繪成，而算數平均分子量因而算得。

實施例 1 - 5 及比較實施例 1 - 4

在實施例 1 - 3 及比較實施例 1 - 4 中，列於表 1 及 2 中的起始材料係預先摻混（乾混），然後以雙軸滾輪（滾輪表面溫度：大約 80 °C）捏合 10 分鐘，然後冷卻並磨碎之。（表中所列化學式（2）化合物就是合成實施例 1 中所得者。）

利用由此獲得的包封物，半導體元件得以在鑄模溫度 180 °C、鑄模壓力 70 kgf / cm² 及硬化時間 90 秒之條件下鑄模並施以各測試（以表 4 中所列項目），藉著使用轉注成形機行之。螺線流動度係以 EMMII - 66

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

家

訂

五、發明說明(10)

測量之。熱硬度係以 Shore 硬度計測量之。而且，使用每一種包封物，半導體元件如上所述以轉注成形機在相同條件下鑄模，在後硬化（175℃，5小時）之後，測定該元件之抗潮溼性及耐熱焊性。

用於抗潮溼性測試之半導體裝置係 SOP 型 28 支針腳單元。在 85℃ 及 85 RH % 條件下經過 72 小時溼氣吸收以及 215℃、90 秒（VPS）的預處理之後，半導體裝置係留於 PCT 中（121℃、2 大氣壓）並且檢查晶片上導線之斷裂或不連接。

一塊 35 mm² 之 BGA 封裝（BT 基底：0.6 mm 厚；晶片大小：12.6 mm²）係用於測定耐熱焊性及翹曲性。一種薄膜型黏著劑係用於固定該元件，其對封裝之翹曲的影響可以藉著變化薄膜厚度（表 3）確定之。耐熱焊性係以下列方法測定之。

經過 125℃ 下烘焙 24 小時後，該樹脂包封半導體裝置係置於 30℃ 及 70 RH % 條件下吸收溼氣 168 小時，然後施以 240℃ 下 10 秒之熱處理，經此之後檢查該半導體裝置是否有龜裂。

以上測試結果係整理列於表 4 中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

製

訂

五、發明說明(11)

表 1

(單位:重量份數)

項 目	實施例 1	實施例 2	實施例 3
化學式(1)環氧樹脂 (YX-4000H,由 Yuka Shell 有限公司製造)	85	70	85
OCN 型環氧樹脂 (ESCN-195,由 Sumitomo 化學有限公司製造)	-	15	-
溴化環氧樹脂 (ESB-400,由 Sumitomo 化學有限公司製造)	15	15	15
化學式(2)之硬化劑	93	92	80
苯酚酚醛樹脂 (H-1,由 Meiwa 化學有限公司製造)	-	-	8
硬化促進劑*2	3.0	3.0	3.0
γ -環氧丙烷丙基三甲氧基矽烷	7.5	7.5	7.5
棕櫚蠟	1.0	1.0	1.0
聚乙烯蠟	0.5	0.5	0.5
三氧化銻	6.0	6.0	6.0
碳黑	3.5	3.5	3.5
球形熔鑄矽石 (平均粒徑:30 μm)*1	2000	2000	2000
填充物含量(重量%)	90.3	90.4	90.2

*1:S-COL(由 Tatsumori 有限公司製造)其包含將近 20%具有 50 微米或更大規格的顆粒。

*2:三苯磷及對-苯醌之加成物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(12)

表 2

(單位:重量份數)

項 目	比較 實施例 1	比較 實施例 2	比較 實施例 3	比較 實施例 4
化學式(1)環氧樹脂 (YX-4000H,由 Yuka Shell 有限公司製造)	85	85	85	-
OCN 型環氧樹脂 (ESCN-195,由 Sumitomo 化學有限公司製造)	-	-	-	85
溴化環氧樹脂 (ESB-400,由 Sumitomo 化學有限公司製造)	15	15	15	15
化學式(2)之硬化劑	93	93	-	90
苯酚酚醛樹脂 (H-1,由 Meiwa 化學有限公司製造)	-	-	56	-
硬化促進劑*2	3.0	-	3.0	3.0
三苯磷	-	2.0	-	-
γ-環氧丙烷丙基三甲氧基矽烷	7.5	7.5	7.5	7.5
棕櫚蠟	1.0	1.0	1.0	1.0
聚乙烯蠟	0.5	0.5	0.5	0.5
三氧化銻	3.5	3.5	3.5	3.5
碳黑	6.0	6.0	6.0	6.0
球形熔鑄矽石 (平均粒徑:30 μm)*1	1200	2000	1650	1950
填充物含量(重量%)	84.8	90.4	90.3	90.2

*1:S-COL(由 Tatsumori 有限公司製造)其包含將近 20%具有 50 微米或更大規格的顆粒。

*2:三苯磷及對-苯醌之加成物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明(13)

表 3

項 目	實施例 1-3	實施例 4*	實施例 5*
薄膜型黏著劑厚度	75	150	250

*實施例 4 及 5 之包封物與用於實施例 1 中的一樣。

表 4-1

項 目	單 位	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
螺線流動度	英吋	30	35	30	30	30
熱硬度	-	80	85	85	80	80
鑄模性	-	OK	OK	OK	OK	OK
溼度 *1	小時	1020	1150	1330	1060	1220
耐熱焊性 *2	小時	OK	OK	OK	OK	OK
翹曲 *3	μm	75	80	78	51	19

表 4-2

項 目	單 位	比較實施例 1	比較實施例 2	比較實施例 3	比較實施例 4
螺線流動度	英吋	45	20	35	15
熱硬度	-	85	75	85	85
鑄模性	-	OK	NG	OK	NG
溼度 *1	小時	950	740	820	820
耐熱焊性 *2	小時	NG	OK	NG	NG
翹曲 *3	μm	170	95	142	102

*1 線的缺陷達 50%為止所需的時間。

*2 保留在 30 °C 及 60 RH%條件下 168 小時並加以紅外線迴流(IRP),並檢查剝離及龜裂以測定耐熱焊性。

*3 基底鑄模後置於平板上,測量基底最低點及最高點之差距。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(14)

一種鑄模材料，或一種用於包封半導體元件之環氧樹脂組成物，具有優異的鑄模性及可靠度以及使容易翹曲現象減至最低，其可藉由摻混指定的環氧樹脂、苯酚硬化劑、硬化促進劑及指定量的無機填充物而獲得。

利用這種鑄模材料當作半導體元件之包封物，可獲得一種具有高可靠度及優異的封裝加工性的半導體裝置。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

求

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 環氧樹脂組成物及利用其作為包封物的半導體裝置

一種環氧樹脂組成物之構成包括 (A) 雙苯環氧樹脂，(B) 苯基樹脂硬化劑其具有奈的結構，(C) 硬化加速劑其由三苯基磷及苯醌之加成產物構成，以及 (D) 無機填充物其以組成物總量為基礎，內含 85 至 95 % 之重量，使用時具有良好的鑄模性及高度可靠性，而由於以本樹脂組成物包封之半導體裝置翹曲降至最低，因此具有不同的優良性質。

英文發明摘要(發明之名稱：EPOXY RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICES USING IT AS ENCAPSULANT
ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

An epoxy resin composition comprising (A) a bisphenyl epoxy resin, (B) a phenyl resin curing agent having a naphthalene structure, (C) a curing accelerator comprising an addition product of a triphenylphosphine and benzoquinone, and (D) an inorganic filler contained in an amount of 85 to 95% by weight based on the total amount of the composition, has good moldability and high reliability in use, and the semiconductor device encapsulated by this resin composition is minimized in warpage and therefore excels in various properties.

六、申請專利範圍

附件一：

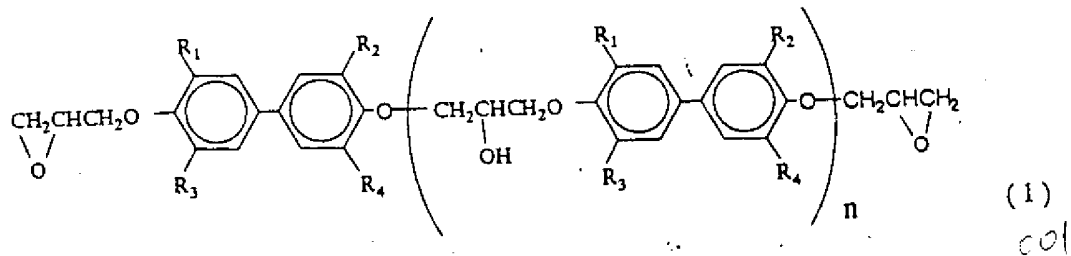
第 87115996 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 4 月修正

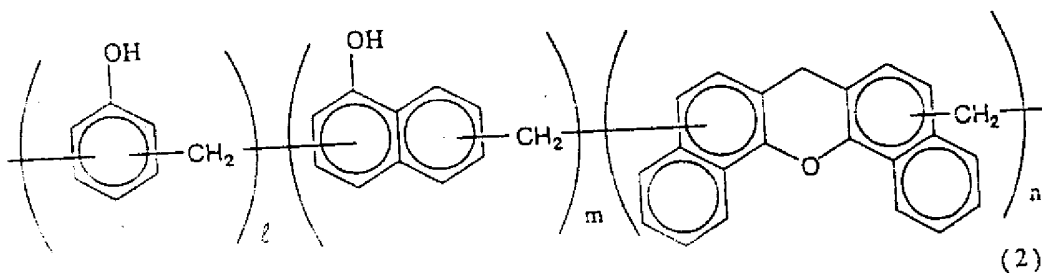
1. 一種用於包封半導體裝置的環氧樹脂組成物，其構成包括：

(A) 一種雙苯環環氧樹脂其由化學式 (1) 表示：



其中 n 為 0 至 6 之整數；而 R₁ 至 R₄ 係相同或不同，而且各別表示一個氫原子或一個烷基其具有 10 或更少個碳原子；

(B) 一種硬化劑其由化學式 (2) 表示：



其中 l 及 m 各為整數 0 或者更大；而 n 係整數 1 或者更大；

(C) 一種硬化促進劑

其係三苯膦及對-苯醌之加成物；

(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

(D) 一種無機填充物，以組成物總量為主，重量含量 85% 至 95%。

2. 如申請專利範圍第 1 項中之環氧樹脂組成物，其中該無機填充物含有重量含量 50% 或更多之球形熔鑄矽石。

3. 如申請專利範圍第 1 項中之環氧樹脂組成物，其中該成分 (A) 之構成包括 90 至 60 當量百分比的化學式 (1) 環氧樹脂及 10 至 40 當量百分比之一種或多種環氧樹脂其在一分子中具有 2 或更多反應基團。

4. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組成物，其係用於製造樹脂包封半導體裝置，該半導體裝置包含基底及配裝在其之上的半導體元件，其中只包封半導體元件配裝的基底。

5. 一種半導體裝置，其包含基底、用黏著劑薄層固定於該基底之上的半導體元件，該半導體元件配裝的基底係以申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組成物包封之。

6. 如申請專利範圍第 5 項中之半導體裝置，其中該黏著劑薄層具有 50 至 400 μm 之厚度。

(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

附件一：

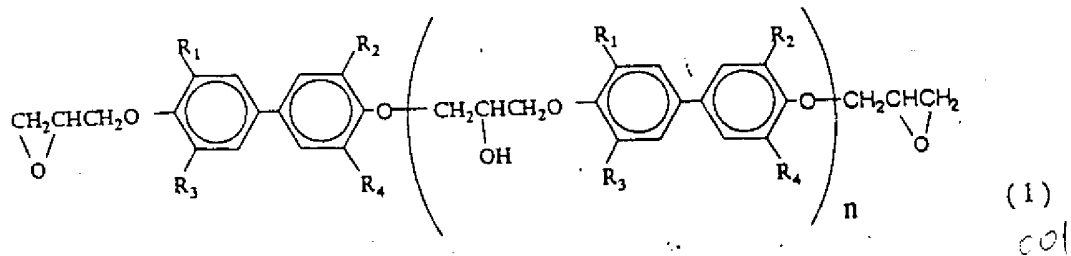
第 87115996 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 4 月修正

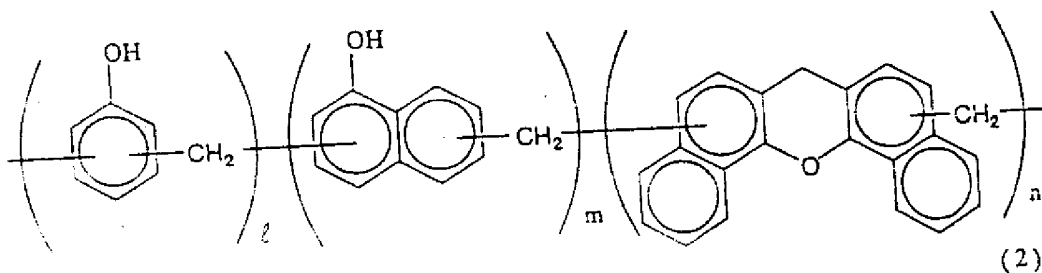
1. 一種用於包封半導體裝置的環氧樹脂組成物，其構成包括：

(A) 一種雙苯環環氧樹脂其由化學式 (1) 表示：



其中 n 為 0 至 6 之整數；而 R₁ 至 R₄ 係相同或不同，而且各別表示一個氫原子或一個烷基其具有 10 或更少個碳原子；

(B) 一種硬化劑其由化學式 (2) 表示：



其中 l 及 m 各為整數 0 或者更大；而 n 係整數 1 或者更大；

(C) 一種硬化促進劑

其係三苯膦及對-苯醌之加成物；