



(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 I626254 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：104113683

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08G59/42 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08K5/5435 (2006.01)

C08K5/13 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/31 日本

2009-085509

2009/11/06 日本

2009-254889

(71)申請人：日商日立化成工業股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.

(JP)

日本東京都千代田區丸之內一丁目 9 番 2 號

(72)發明人：高橋壽登 TAKAHASHI, HISATO (JP)；太田浩司 OOTA, KOUJI (JP)

(74)代理人：葉璟宗

(56)參考文獻：

TW 200726812A

JP 10-279779A

JP 2003-82064A1

JP 2007-182493A

審查人員：黃振東

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 36 頁

(54)名稱

電子零件用液狀樹脂組成物及電子零件裝置

LIQUID RESIN COMPOSITION FOR ELECTRONIC COMPONENT AND ELECTRONIC COMPONENT DEVICE

(57)摘要

提供耐遷移性良好，其它成形性、可靠性亦優異的電子零件用液狀樹脂組成物及經由其所密封的電子零件裝置。本發明之特徵為該電子零件用樹脂組成物係含有(A)環氧樹脂、(B)常溫液體的環狀酸酐、(C)偶合劑、(D)抗氧化劑的電子零件用液狀樹脂組成物。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

電子零件用液狀樹脂組成物及電子零件裝置

LIQUID RESIN COMPOSITION FOR ELECTRONIC COMPONENT
AND ELECTRONIC COMPONENT DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明關於適合於電子零件的密封用之電子零件用液狀樹脂組成物及由其所密封的電子零件裝置。

【先前技術】

【0002】 向來，於以電晶體、IC 等的電子零件裝置為對象的元件密封之領域中，從生產性、成本等的方面來看，樹脂密封係成為主流，廣泛使用環氧樹脂組成物。其理由為環氧樹脂可以在操作性、成形性、電特性、耐濕性、耐熱性、機械特性、與插入品的黏著性等諸特性中取得平衡。板上晶片(COB, Chip on Board)、玻璃上晶片(COG, Chip on Glass)、捲帶式封裝(TCP, Tape Carrier Package)等的裸晶組裝之半導體裝置中，廣泛使用電子零件用液狀樹脂組成物當作密封材。近年來，作為液晶等的顯示器驅動用 IC 之組裝方法，使用於將半導體元件直接以凸塊連接於配線基板的組裝形態(覆晶連接方式)，已知此組裝中所用的電子零件用液狀樹脂組成物係當作底部填充材。

【0003】 此底部填充材係在上述覆晶連接方式的導體組裝方法中，以凸塊間的絕緣保持及機械強度保持用之密封為目的，填充於配線基板與半導體裝置之間所產生的空間內。因此，於底部填充材中，(1)在常溫為低黏度的液體，(2)為了避免填充後的樹脂在熱硬化過程中發生氣泡(空洞)，樹脂組成物係無溶劑，(3)為了避免黏度的增加、滲透性的降低，儘可能避免含有填料等的固體成分，(4)含有固體成分時，保持電子零件用液狀樹脂組成物中的固體成分之均一分散性，做不損害黏度、流動性、滲透性等的粒度分布、填充量之管理的適切配合等之條件係為必要項目。

【0004】 於上述配線基板及半導體裝置中，配線間的間隔變窄，於最尖端的覆晶半導體裝置中，配線間距亦可能為 $30\mu\text{m}$ 以下。因此，經由在窄間距化的配線間施加高的電壓，對於電子零件用液狀樹脂組成物而言，作為損害絕緣可靠性的不良現象之一，有遷移現象大的問題。特別地，由於在高溫高濕下促進樹脂及配線金屬的劣化，遷移變容易發生，半導體裝置的不良發生之虞有更升高的傾向。

【0005】 為了避免該不良，事先對於電子零件所使用的樹脂組成物，進行以遷移抑制為目的之對策。例如，作為金屬離子補捉劑，眾所周知配合有無機離子交換體的樹脂組成物(例如參照專利文獻 1~4)、配合有苯并三吡啶、苯并三唑或此等的異氰尿酸加成物之樹脂組成物(例如參照專利文獻 5~10)、於硬化促進劑中配合有含硼酸鹽的化合物之樹脂組成物(例如參照專利文獻 11)、配合有抗

氧化劑的樹脂組成物(例如參照專利文獻 12~13)等，係作為供應給密封材、黏著劑、預浸物等的用途之樹脂組成物。

【0006】 於前述眾周知例之中，專利文獻 12~13 例示的配合有抗氧化劑之樹脂組成物，已知在以預浸物為代表的印刷基板用樹脂組成物中，除了防止樹脂劣化的效果，還有耐遷移性特別優異。於印刷基板用樹脂組成物中配合時，由於使用甲基乙基酮(MEK)或甲苯等的溶劑，一般常溫為固體(粉末狀)的各種抗氧化劑可與環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑一起混合、溶解，按照用途或特性，可選擇任意的抗氧化劑。

[專利文獻 1] 特開平 6-158492 號公報

[專利文獻 2] 特開平 9-314758 號公報

[專利文獻 3] 特開 2000-183470 號公報

[專利文獻 4] 特開 2007-63549 號公報

[專利文獻 5] 特開 2001-6769 號公報

[專利文獻 6] 特開 2001-203462 號公報

[專利文獻 7] 日本發明專利第 3881286 號

[專利文獻 8] 特開 2005-72275 號公報

[專利文獻 9] 特開 2005-333085 號公報

[專利文獻 10] 特許第 3633422 號

[專利文獻 11] 特開 2008-7577 號公報

[專利文獻 12] 特開平 3-39320 號公報

[專利文獻 13] 特開平 10-279779 號公報

【發明內容】

【0007】 發明所欲解決的問題

【0008】 對於此，作為底部填充材使用的電子零件用液狀樹脂組成物，如前述地，在填充後的樹脂之熱硬化過程中，為了避免氣泡(空洞)的發生，不使用溶劑。因此，於無溶劑的電子零件用液狀樹脂組成物中，將習知的抗氧化劑均勻地溶解，且不損害低黏度性、高流動性、高滲透性或速硬化性、低吸水性、高黏著性等之作為底部填充材的必要諸特性而得到耐遷移性優異的電子零件用液狀樹脂組成物係困難。

【0009】 目前，藉由減低電子零件用液狀樹脂組成物中的雜質而謀求耐遷移性的提高。然而，例如在細線化、窄間距化顯著的代表性半導體裝置之 COF(Chip On Film)中，更要求耐遷移性的提高，僅電子零件用液狀樹脂組成物的高純度化係難以對應。

【0010】 本發明係鑒於如此的狀況而完成者，提供耐遷移性良好，其它成形性、可靠性亦優異的電子零件用液狀樹脂組成物及經由其所密封的電子零件裝置。

【0011】 解決問題的手段

【0012】 本發明者們為了解決上述問題，重複專心致力的檢討，結果發現藉由採用半導體元件等的電子零件與配線基板的黏著性良好，吸水率小，抑制氧化降解、低黏度且流動性優異的高純度電子零件用液狀樹脂組成物，可達成上述目的，終於完成本發明。

【0013】 本發明關於以下(1)～(15)。

【0014】 (1)一種電子零件用液狀樹脂組成物，其含有(A)環氧樹脂、(B)常溫液體的環狀酸酐、(C)偶合劑、(D)抗氧化劑。

【0015】 (2)如前述(1)記載的電子零件用液狀樹脂組成物，其中(D)抗氧化劑含有在酚核的鄰位至少具有 1 個烷基的酚化合物。

【0016】 (3)如前述(1)記載的電子零件用液狀樹脂組成物，其中(D)抗氧化劑含有在酚核的鄰位具有 1 個甲基的酚化合物。

【0017】 (4)如前述(2)或(3)記載的電子零件用液狀樹脂組成物，其中(D)抗氧化劑在雙酚 F 型環氧樹脂中的飽和溶解量為 5 重量%以上。

【0018】 (5)如前述(1)記載的電子零件用液狀樹脂組成物，其中(D)抗氧化劑含有二環己基胺或其衍生物。

【0019】 (6)如前述(1)～(5)中任一項記載的電子零件用液狀樹脂組成物，其中更含有無機填充劑，而且無機填充劑的配合量為 10 質量%以下。

【0020】 (7)如前述(1)～(6)中任一項記載的電子零件用液狀樹脂組成物，其中更含有橡膠粒子。

【0021】 (8)如前述(1)～(7)中任一項記載的電子零件用液狀樹脂組成物，其中更含有聚矽氧改性環氧樹脂。

【0022】 (9)如前述(1)～(8)中任一項記載的電子零件用液狀樹脂組成物，其中更含有離子捕捉劑。

【0023】 (10)如(1)～(9)中任一項記載的電子零件用液狀樹脂組成物，其中更含有促進(A)與(B)之反應的潛在性硬化促進劑。

【0024】 (11)如前述(1)～(10)中任一項記載的電子零件用液狀樹脂組成物，其中更且有機溶劑含有率為 1%以下。

【0025】 (12)如前述(1)～(11)中任一項記載的電子零件用液狀樹脂組成物，其中(B)常溫液體的環狀酸酐之酸酐當量為 200 以上。

【0026】 (13)如前述(1)～(12)中任一項記載的電子零件用液狀樹脂組成物，其使用 EMD 型旋轉黏度計在 25℃ 的黏度為 1.2Pa·s 以下。

【0027】 (14)如前述(1)～(13)中任一項記載的電子零件用液狀樹脂組成物，其係使用於在以薄膜當作基材的配線基板上直接凸塊連接有電子零件之電子零件裝置。

【0028】 (15)一種電子零件裝置，其使用前述(1)～(14)中任一項記載的電子零件用液狀樹脂組成物來密封。

【0029】 發明的效果

【0030】 本發明的電子零件用液狀樹脂組成物，由於係耐遷移性良好，半導體元件等的電子零件與配線基板之黏著性良好，吸水率小，抑制氧化降解、低黏度且流動性優異的高純度電子零件用液狀樹脂組成物，故其工業價值大。尤其，特別適用作為藉由凸塊連接半導體元件於剛性配線板及撓性配線板或玻璃上所形成的配線之覆晶接合的半導體裝置，具體地覆晶球柵陣列(BGA)或 COF 等之半導體裝置用的底部填充材。

【圖式簡單說明】

【0031】

圖 1 之(a)係顯示耐遷移性評價中試驗前的陽極附近及配線寬度之圖。

圖 1 之(b)係顯示發生遷移後的陽極附近及配線寬度之圖。

【實施方式】

【0032】 實施發明的形態

【0033】 本發明中所用的(A)環氧樹脂，只要是硬化可能的在 1 分子中具有 2 個以上的環氧基之環氧樹脂，則沒有特別的限制，可舉出使用電子零件用液狀樹脂組成物中所一般使用的環氧樹脂，組成物若為液狀，可使用固體、液狀的任一者，亦可併用兩者。例如可舉出由雙酚 A、雙酚 F、雙酚 AD、雙酚 S、萘二酚、氫化雙酚 A 等與環氧氯丙烷之反應所得的縮水甘油醚型環氧樹脂，以鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂為首的使酚類與醛類縮合或共縮合而得之酚醛清漆樹脂經環氧化的酚醛清漆型環氧樹脂，由苯二甲酸、二聚酸等的多元酸與環氧氯丙烷之反應所得的縮水甘油酯型環氧樹脂，由二胺基二苯基甲烷、異氰尿酸等的多胺與環氧氯丙烷之反應所得的縮水甘油基胺型環氧樹脂，以過乙酸等的過酸將烯烴鍵氧化而得之線狀脂肪族環氧樹脂、脂環族環氧樹脂等，可單獨使用此等，亦可組合 2 種以上使用。

【0034】 其中，從低黏度化的觀點來看，較佳為液狀環氧樹脂，從與環狀酸酐的反應性之觀點來看，更佳為雙酚型液狀環氧樹脂。

【0035】 又，此等環氧樹脂係經充分精製者，較佳為離子性雜質

少者。例如，游離 Na 離子及游離 Cl 離子更佳為 500ppm 以下。

【0036】 本發明中所用的(B)常溫液體的環狀酸酐係沒有特別的限
制，例如可舉出苯二甲酸酐、馬來酸酐、甲基海明克酸酐(methyl
himic anhydride)、海明克酸酐(himic anhydride)、琥珀酸酐、四氫
苯二甲酸酐、六氫苯二甲酸酐、氯菌酸酐、甲基四氫苯二甲酸酐、
3-甲基六氫苯二甲酸酐、4-甲基六氫苯二甲酸酐、三烷基四氫苯二
甲酸酐馬來酸加成物、甲基六氫苯二甲酸、二苯甲酮四羧酸酐、
偏苯三酸酐、苯均四酸酐、甲基四氫苯二甲酸酐、氫化甲基納狄
克酸酐、由馬來酸酐與二烯化合物經由狄-阿(Diels-Alder)反應所
得之具有複數的烷基之三烷基四氫苯二甲酸酐、十二烯基琥珀酸
酐等之各種環狀酸酐。

【0037】 所謂的「環狀酸酐」，就是如苯二甲酸酐所代表地，
「-CO-O-CO-」的二個碳原子 C 各自與其它二個碳原子進行化學
鍵結而形成環狀者。又，「酸酐當量」係以(酸酐的分子量)/(酸酐
分子內的酸酐基之數)表示。

【0038】 作為酸酐當量為 200 以上的化合物，例如酸酐當量為 234
的日本環氧樹脂股份公司製商品名 jERcure YH306 等係以市售品
可取得。

【0039】 於酸酐的酸酐當量未達 200 時，由於硬化物中的酯鍵變
多，故在高溫高濕下容易受到水解的影響，容易發生耐濕性尤其
耐遷移性的降低。又，於酸酐的酸酐當量未達 200 時，由於酯基
的影響而吸水率亦變高，此亦成為耐遷移性降低的原因。即，與

酸酐當量小的環狀酸酐相比，由於酸酐當量大的環狀酸酐係酯基濃度變小，其硬化物為吸水率低，故可減低在水中所溶出的 Cl 等之離子性雜質量。

【0040】 酸酐當量較佳為 200～400，更佳為 200～300。

【0041】 (B)成分的環狀酸酐之構造係沒有特別的限制，從耐遷移性之觀點來看，較佳為在分子中不含有氯、溴等的鹵素原子、酯鍵。

【0042】 於本發明中，可適宜地使用(B)成分以外的硬化劑，作為環氧樹脂的硬化劑，可使用一般使用者。例如可舉出二伸乙三胺、三伸乙三胺、四伸乙五胺、間二甲苯二胺、三甲基六亞甲基二胺、2-甲基五亞甲基二胺、二乙基胺基丙基胺、異佛爾酮二胺、1,3-雙胺甲基環己烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、原冰片烯二胺、1,2-二胺基環己烷、拉若明(Laromin)、二胺基二苯基甲烷、間苯二胺、二胺基二苯基砒、聚環氧丙烷二胺、聚環氧丙烷三胺、聚環己基聚胺混合物、N-胺基乙基哌啶等的胺化合物、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-(2-氰乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、2,4-二胺基-6-(2-甲基咪唑基-(1))乙基-s-三嗪、2-苯基咪唑啉、2,3-二氫-1H-吡咯并(1, 2-a)苯并咪唑等的咪唑化合物、3 級胺、DBU、氰胍、有機酸二醯肼、N,N-二甲基脲衍生物等。其中從低黏度化的觀點來看，較佳為胺化合物。

【0043】 (B)成分之常溫液體的液狀酸酐之配合量，為了發揮其性能，相對於含有(B)成分的硬化劑全量而言，較佳為 30 質量%以

上，更佳為 40 質量%以上，尤佳為 60 質量%以上。

【0044】 (A)環氧樹脂與含有(B)成分之常溫液體的環狀酸酐之全部硬化劑的當量比係沒有特別的限制，為了壓低各自的未反應部分，較佳為相對於環氧樹脂而言，將硬化劑設定在 0.6～1.6 當量的範圍，更佳為 0.7～1.4 當量，尤佳為 0.8～1.2 當量。若偏離 0.6～1.6 當量的範圍時，則硬化反應變不充分，可靠性有降低的傾向。此處，當量係反應當量，例如酸酐的酸酐當量係相對於 1 個環氧基而言，將 1 個酸酐基當作反應者計算，酚樹脂的當量係相對於 1 個環氧基而言，將 1 個酚性羥基當作反應者計算，芳香族胺的當量係相對於 1 個環氧基而言，將 1 個胺基的活性氫當作反應者計算。

【0045】 本發明中所用的(C)偶合劑係沒有特別限制，可使用習知者，例如可舉出具有 1 級及/或 2 級及/或 3 級胺基的矽烷化合物、環氧矽烷、巰基矽烷、烷基矽烷、脲基矽烷、乙烯基矽烷等的各種矽烷系化合物、鈦系化合物、鋁螯合物類、鋁/鋯系化合物等。

【0046】 若例示此等，可舉出乙烯基三氯矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -苯胺基丙基三

甲氧基矽烷、 γ -苯胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -(N,N-二甲基)胺基
 丙基三甲氧基矽烷、 γ -(N,N-二乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、
 γ -(N,N-二丁基)胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -(N-甲基)苯胺基丙基
 三甲氧基矽烷、 γ -(N-乙基)苯胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -(N,N-
 二甲基)胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -(N,N-二乙基)胺基丙基三乙氧
 基矽烷、 γ -(N,N-二丁基)胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -(N-甲基)苯
 胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -(N-乙基)苯胺基丙基三乙氧基矽烷、
 γ -(N,N-二甲基)胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -(N,N-二乙基)胺
 基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -(N,N-二丁基)胺基丙基甲基二甲氧
 基矽烷、 γ -(N-甲基)苯胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -(N-乙基)
 苯胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(三甲氧基矽烷基丙基)乙二胺、
 N-(二甲氧基甲基矽烷基異丙基)乙二胺、甲基三甲氧基矽烷、二甲
 基二甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、
 六甲基二矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基甲基二甲氧基
 矽烷等的矽烷系耦合劑、異丙基三異硬脂醯基鈦酸酯、異丙基三
 (二辛基氫磷酸酯)鈦酸酯、異丙基三(N-胺乙基-胺乙基)鈦酸酯、四
 辛基雙(二(十三基)亞磷酸酯)鈦酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-
 丁基)雙(二(十三基))亞磷酸酯鈦酸酯、雙(二辛基氫磷酸酯)氧基醋
 酸酯鈦酸酯、雙(二辛基氫磷酸酯)乙烯鈦酸酯、異丙基三辛醯基鈦
 酸酯、異丙基二甲基丙醯基異硬脂醯基鈦酸酯、異丙基十三基苯
 磺醯基鈦酸酯、異丙基異硬脂醯基二丙烯醯基鈦酸酯、異丙基三
 (二辛基磷酸酯)鈦酸酯、異丙基三枯基苯基鈦酸酯、四異丙基雙(二

辛基亞磷酸酯)鈦酸酯等的鈦酸酯系偶合劑等。可以單獨使用此等的 1 種，也可組合 2 種類以上使用。

【0047】 相對於液狀樹脂組成物而言，(C)偶合劑的全部配合量較佳為 0.037～5.0 質量%，更佳為 0.05～4.75 質量%，尤佳為 0.1～2.5 質量%。若未達 0.037 質量%，則基板與液狀樹脂組成物的硬化物之密接性有降低的傾向，而若超過 5.0 質量%，則玻璃轉移溫度或彎曲強度等的物性有降低的傾向。

【0048】 作為本發明中所用的(D)抗氧化劑，可使用習知者。例如作為酚化合物系抗氧化劑之在酚核的鄰位至少具有個 1 個烷基的化合物，可舉出 2,6-二-*t*-丁基-4-甲基苯酚、*n*-十八基-3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、2,2'-亞甲基雙-(4-甲基-6-*t*-丁基苯酚)、3,9-雙[2-[3-(3-*t*-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷、4,4'-亞丁基雙-(6-*t*-丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代雙(6-*t*-丁基-3-甲基苯酚)、四[亞甲基-3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷、2,2-硫代-二仲乙基雙[3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、*N,N'*-六亞甲基雙[3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羥基苯基)丙醯胺]、異辛基-3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-*t*-丁基-4-羥基苄基)苯、4,6-雙(十二基硫甲基)-*o*-甲酚、雙(3,5-二-*t*-丁基-4-羥基苄基)磺酸乙基鈣、2,4-1 雙[(辛硫基)甲基]-*o*-甲酚、1,6-己二醇-雙[3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、6-[3-(3-*t*-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四-*t*-丁基二苯并[d, f][1, 3, 2]二氧雜磷烷、2-*t*-丁基

-6-(3-*t*-丁基-2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羥基-3,5-二-*t*-戊基苯基)乙基]-4,6-二-*t*-戊基苯基丙烯酸酯、2,2'-亞甲基雙-(4-乙基-6-*t*-丁基苯酚)、2,6-二-*t*-丁基-4-乙基苯酚、1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-*t*-丁基苯基)丁烷、三乙二醇-雙[3-(3-*t*-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸酯]、三(3,5-二-*t*-丁基-4-羥基苄基)異氰尿酸酯、二乙基[[3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基苯基]甲基]磷酸酯、2,5,7,8-四甲基-2(4',8',12'-三甲基十三基)色滿-6-醇、2,4-雙-(*n*-辛硫基)-6-(4-羥基-3,5-二-*t*-丁基苯胺基)-1,3,5-三吡啶等。作為二環己基胺，新日本理化股份公司製商品名 D-CHA-T 等係以市售品可取得，作為其衍生物，可舉出亞硝酸二環己基胺銨、N,N-二(3-甲基-環己基胺)、N,N-二(2-甲氧基-環己基)胺、N,N-二(4-溴-環己基)胺等。作為有機硫化合物系抗氧化劑，可舉出二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基-3,3'-硫代二丙酸酯、二硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯、季戊四醇基四(3-月桂基硫代丙酸酯)、二(十三基)-3,3'-硫代二丙酸酯、2-巯基苯并咪唑、4,4'-硫代雙(6-*t*-丁基-3-甲基苯酚)、2,2-硫代-二仲乙基雙[3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、4,6-雙(十二基硫甲基)-*o*-甲酚、2,4-1 雙[(辛硫基)甲基]-*o*-甲酚、2,4-雙-(*n*-辛硫基)-6-(4-羥基-3,5-二-*t*-丁基苯胺基)-1,3,5-三吡啶等，作為胺化合物系抗氧化劑，可舉出 N,N'-二烯丙基-*p*-苯二胺、N,N'-二-*sec*-丁基-*p*-苯二胺、辛基化二苯基胺、2,4-雙-(*n*-辛硫基)-6-(4-羥基-3,5-二-*t*-丁基苯胺基)-1,3,5-三吡啶等，作為磷化合物系抗氧化劑，可舉出三壬基苯基亞磷酸酯、三苯基亞磷酸酯、雙

(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基磺酸乙基)鈣、三(2,4-二-t-丁基苯基)亞磷酸酯、2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基醚)二苯并[d, f][1, 3, 2]二氧雜磷烷-6-基]氧基]-N,N-雙[2-{[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d, f][1, 3, 2]二氧雜磷烷-6-基]氧基}-乙基]乙胺、6-[3-(3-t-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四-t-丁基二苯并[d, f][1, 3, 2]二氧雜磷烷、二乙基[[3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基苯基]甲基]磷酸酯等。可單獨使用此等的 1 種，也可組合 2 種類以上使用。再者，於前述酚化合物系抗氧化劑之中，除了酚性羥基，在同一分子中亦含有至少一個以上的磷原子、硫原子、胺的任一個以上的化合物係重複列舉。

【0049】 於前述抗氧化劑之中，從耐遷移性提高的觀點來看，尤其更佳為在酚核的鄰位至少具有 1 個烷基的酚化合物系抗氧化劑與二環己基胺。茲認為於在酚核的鄰位至少具有 1 個烷基的酚化合物系抗氧化劑中，由於鄰位的烷基係供電子基，故在酚性羥基的氧原子之不成對電子部位中，電子濃度升高，抗氧化劑配位於陽極金屬表面，而且於二環己基胺中，由於胺的氮原子之不成對電子部位配位於陽極金屬表面，金屬表面上所配位的抗氧化劑抑制金屬的氧化降解，而耐遷移性升高。

【0050】 再者，前述在酚核的鄰位至少具有 1 個烷基的酚化合物系抗氧化劑，一般已知係固體、粉末的性狀之化合物，但是作為電子零件用液狀樹脂組成物，為了避免黏度、滲透性、流動性的降低，在電子零件用液狀樹脂組成物的一成分之(A)環氧樹脂中，

電子零件用液狀樹脂組成物的硬化物更佳為溶解到具有充分耐遷移性的程度。具體地，在一般的環氧樹脂中，例如本發明中作為液狀環氧樹脂使用的周知之雙酚 F 型環氧樹脂中，飽和溶解量較佳為 5 質量%以上，更佳的範圍為 10 質量%以上。其理由為藉由將具有前述較佳範圍的飽和溶解量之酚化合物系抗氧化劑溶解在環氧樹脂中，酚化合物系抗氧化劑可均勻地分散在電子零件用液狀樹脂組成物中，而提高耐遷移性。此處，前述飽和溶解量，由於液狀樹脂組成物的塗佈通常在室溫進行，考慮該液狀組成物的安定性，係在室溫的值。於前述在酚核的鄰位至少具有 1 個烷基的酚化合物系抗氧化劑中，作為具有如此溶解性的酚化合物系抗氧化劑之例，可舉出 4,4'-亞丁基雙-(6-t-丁基-3-甲基苯酚)、四[亞甲基-3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷、3,9-雙[2-[3-(3-t-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷、三乙二醇雙[3-(3-t-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸酯]等。

【0051】再者，於溶解在前述環氧樹脂中的酚化合物系抗氧化劑之中，更佳為在酚核的鄰位具有 1 個甲基的酚化合物系抗氧化劑。茲認為此係因為：甲基係立體障礙少且是供電子基，抗氧化劑的酚性羥基之不成對電子更容易配位在陽極金屬表面。作為如此的酚化合物系抗氧化劑，可舉出 3,9-雙[2-[3-(3-t-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷、三乙二醇雙[3-(3-t-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸酯]等。

【0052】 又，二環己基胺係常溫的性狀為液體，與固體、粉末的抗氧化劑比較下，具有不損害電子零件用液狀樹脂組成物的黏度、滲透性、流動性，可均勻地分散之優點。

【0053】 前述酚化合物系抗氧化劑的配合量係相對於(A)環氧樹脂而言，較佳為 0.1~10 質量%，更佳為 0.5~5.0 質量%。未達 0.1 質量%時，遷移的抑制效果降低，而若超過 10 質量%，則電子零件用液狀樹脂組成物的流動性有降低的傾向。再者，前述酚化合物系抗氧化劑在(A)環氧樹脂中的飽和溶解量 D 係 $5 \text{ 質量}\% < D < 10 \text{ 質量}\%$ 時之配合量，較佳為 0.1~ D 質量%，更佳為 0.5~5.0 質量%。

【0054】 前述二環己基胺的配合量係相對於(A)環氧樹脂而言，較佳為 0.1~30 質量%，更佳為 0.5~10 質量%。未達 0.1 質量%時，遷移的抑制效果降低，而若超過 30 質量%，則電子零件用液狀樹脂組成物的保存安定性及硬化物的玻璃轉移溫度有降低的傾向。

【0055】 採用本發明的電子零件用液狀樹脂組成物的配線板及半導體裝置之配線間或凸塊間的間隙為 $20\mu\text{m}$ 以下時，為了使間隙間的填充性或流動性成為良好，電子零件用液狀樹脂組成物中不溶的固體化合物之配合量較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。另一方面，採用本發明的電子零件用液狀樹脂組成物的配線板及半導體裝置之配線間或凸塊間間隙超過 $20\mu\text{m}$ 時，更且需要耐遷移性的提高時，以彌補配線板與半導體裝置的熱膨脹係數差為目的，在不損害間隙間的填充性或流動性之範圍內，可配合無機

填充劑。作為無機填充劑，可為電子零件用液狀樹脂組成物中所一般使用者，並沒有特別的限制，例如可舉出熔融矽石、結晶矽石、合成矽石等的矽石、碳酸鈣、滑石、黏土、氧化鋁等的礬土、氮化矽、碳化矽、氮化硼、矽酸鈣、鈦酸鉀、氮化鋁、氧化鋁、氧化鋅、氧化鎢、鎢石、鎂橄欖石、塊滑石、尖晶石、模來石、二氧化鈦等的粉體、或此等經球形化的珠、玻璃纖維等。再者，亦可使用烷氧化物化合物之經由水解・縮合反應所得的奈米矽石等之無機奈米粒子當作填充劑。此等無機填充劑可單獨使用，也可組合 2 種以上使用。

【0056】 無機填充劑的形狀，從流動性等的成形性之觀點來看，較佳為接近球形。無機填充劑的平均粒徑較佳為 5nm 至 10 μ m 的範圍。若超過 10 μ m，則有容易發生填料沈降的傾向，或電子零件用液狀樹脂組成物對微細間隙的滲透性・流動性降低，有容易造成空洞・未填充的傾向。又，此等填充劑亦可按照需要使用表面經偶合處理者。無機填充劑的配合量較佳為電子零件用液狀樹脂組成物的 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。超過 10 質量%時，電子零件用液狀樹脂組成物的硬化物與使用薄膜基板的撓性配線板之線膨脹係數差變大，在兩者的界面容易發生剝離。又，無機填充劑量若多，則電子零件用液狀樹脂組成物之黏度變高，由於表面張力升高，流動性有降低的傾向。

【0057】 於本發明的電子零件用液狀樹脂組成物中，較佳為按照需要使用促進(A)成分的環氧樹脂與含(B)成分的硬化劑之反應的

硬化促進劑。作為硬化促進劑，為了使硬化性與適用期(pot life)並存，較佳為潛在性硬化促進劑。所謂的潛在性硬化促進劑，就是在某一特定的溫度等條件下展現硬化促進機能者，例如通常的硬化促進劑可舉出經微膠囊等保護或各種化合物與附加的鹽之構造者。於此情況下，若超過特定的溫度，則由微膠囊或加成物釋放出硬化促進劑。

【0058】 作為潛在性硬化促進劑之例，可舉出以常溫固體的具有胺基之化合物當作核，被覆常溫固體的環氧化合物之殼而成的核-殼粒子，作為市售品，可使用 Amicure(味之素股份公司製，註冊商標)、或使經微膠囊化的胺分散在雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂中的 Novacure(旭化成化學股份公司製，註冊商標)等。

【0059】 再者，為不溶於電子零件用液狀樹脂組成物系中的固體粒子而在加熱成形時進行解離以展現硬化促進作用的胺化合物或磷化合物的鹽類及於彼等附加具有 π 鍵的化合物所成的具有分子內極化之化合物，係可作為潛在性硬化促進劑使用。

【0060】 若例示此等，可舉出 1,8-二氮雜-雙環(5, 4, 0)十一烯-7、1,5-二氮雜-雙環(4, 3, 0)壬烯、5,6-二丁基胺基-1,8-二氮雜-雙環(5, 4, 0)十一烯-7 等的環脒化合物與附加有具 π 鍵的化合物所成的具有分子內極化之化合物、三乙二胺、苄基二甲基胺、三乙醇胺、二甲基胺基乙醇、三(二甲基胺基甲基)苯酚等的三級胺化合物的衍生物、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、2-十七基咪唑等的咪唑化合物之衍生物、三丁基磷、

甲基二苯基磷、三苯基磷、二苯基磷、苯基磷等的有機磷化合物中附加馬來酸酐、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-苯醌等的醌化合物、重氮苯基甲烷、酚樹脂等之具有 π 鍵的化合物所成的具有分子內極化之磷化合物、及此等的衍生物、三苯基磷三苯基硼、四苯基磷四苯基硼酸酯、2-乙基-4-甲基咪唑四苯基硼酸酯、N-甲基嗎啉四苯基硼酸酯等的苯基硼鹽及此等衍生物等，可單獨使用此等的 1 種，也可組合 2 種以上使用。

【0061】 其中，從保存安定性、速硬化性的觀點來看，較佳為使微膠囊化的胺分散在雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂中者。

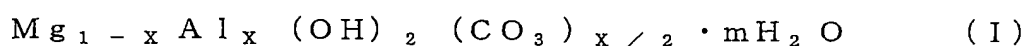
【0062】 硬化促進劑的配合量，只要是達成硬化促進效果之量，則沒有特別的限制，以亦含有非潛在性者的全量計，相對於(A)環氧樹脂而言，較佳為 0.1~40 質量%，更佳為 0.5~30 質量%。未達 0.1 質量%時，則有短時間的硬化性差之傾向，而若超過 40 質量%，則硬化速度過快而控制變困難，或適用期、擱置壽命(shelf life)等的保存安定性有變差的傾向。

【0063】 於本發明的電子零件用液狀樹脂組成物中，為了謀求環氧樹脂硬化物的強韌化或低彈性模數化，較佳為配合眾所周知的各種橡膠粒子。該橡膠粒子雖然與環氧樹脂呈非相溶性，但是不降低硬化物的玻璃轉移溫度(耐熱性)，而有效於降低彈性模數。具體地，例如可舉出丁二烯・丙烯腈・苯乙烯系共聚合物或在該聚

合物的末端或側鏈具有環氧基、胺基、羧基、羥基等之改性共聚合物、在末端或側鏈具有環氧基、胺基、羧基、羥基等之改性聚矽氧系彈性體等。從操作性或樹脂成分的分散性之點來看，橡膠粒子較宜使用微粉末狀且預先細分散在環氧樹脂或硬化劑中者。從可一樣地混合在樹脂組成物中來看，較佳為常溫是液狀的橡膠改性環氧樹脂(將液狀環氧樹脂與橡膠粒子加熱熔融者)。藉由含有橡膠粒子，而提高電子零件用液狀樹脂組成物的硬化物與基板等的密接性，謀求耐高溫高濕性等的可靠性提高。

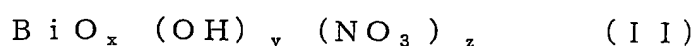
【0064】 又，於本發明的電子零件用液狀樹脂組成物中，採用於配線板及半導體裝置時，在不損害填充性或流動性之範圍內，從提高耐遷移性、耐濕性及高溫放置特性的觀點來看，較佳為視需要更含有離子捕捉劑。離子捕捉劑係沒有特別的限制，可以使用習知者，特佳為下述組成式(I)所示的水滑石或(II)所示的鉍之水合氧化物。

【0065】 (化 1)



(式(I)中， $0 < x \leq 0.5$ ， m 係正數)

【0066】 (化 2)



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

【0067】 此等離子捕捉劑之添加量，只要是可捕捉鹵離子等的陰離子之充足量即可，並沒有特別的限定，從耐遷移性的觀點來看，

相對於電子零件用液狀樹脂組成物而言，較佳為 0.1～3.0 質量%，更佳為 0.3～1.5 質量%。離子捕捉劑的平均粒徑較佳為 0.1～3.0 μm ，最大粒徑較佳為 10 μm 以下。再者，上述式(I)化合物係以市售品的協和化學工業股份公司製商品名 DHT-4A 可取得。又，上述式(II)的化合物係以市售品的東亞合成股份公司製商品名 IXE500 可取得。又，按照需要，亦可添加其它離子捕捉劑。例如，可舉出由鎂、鋁、鈦、鋯、銻等所選出的元素之水合氧化物等，可單獨或組合 2 種以上使用此等。

【0068】 還有，於本發明的電子零件用液狀樹脂組成物中，按照需要，較佳為添加與上述(A)環氧樹脂成分不同的聚矽氧改性環氧樹脂。藉由添加聚矽氧改性環氧樹脂，而在電子零件用液狀樹脂組成物的均平性、內圓角(fillet)形成性、空洞減低上具有效果。聚矽氧改性環氧樹脂係可作為具有與環氧基反應的官能基之聚有機矽烷氧與環氧樹脂之反應物獲得，較佳在常溫為液狀。聚矽氧改性環氧樹脂係可在液體的表面局部存在化，而減低液體的表面張力。藉此，提高潤濕性、容易流動，故在對窄間隙的滲透性提高或捲入的空洞之減低上具有效果。

【0069】 此處，若例示具有與環氧基反應的官能基之聚有機矽烷氧，可舉出 1 分子中具有 1 個以上的胺基、羧基、羥基、酚性羥基、巰基等之二甲基矽氧烷、二苯基矽氧烷、甲基苯基矽氧烷等。聚有機矽烷氧的重量平均分子量較佳為 500～5000 的範圍。此理由為若未達 500，則與樹脂系的相溶性過度良好，不能充分發揮作

為添加劑的效果，而若超過 5000，則與樹脂系變不相溶，故聚矽氧改性環氧樹脂在成形時會發生分離・滲出，而損害黏著性或外觀。

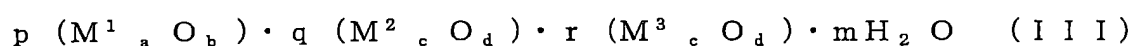
【0070】 作為用於得到聚矽氧改性環氧基樹脂的環氧樹脂，只要是與電子零件用液狀樹脂組成物的樹脂系相溶者，則沒有特別的限制，可使用電子零件用液狀樹脂組成物中所一般使用的環氧樹脂，例如可舉出由雙酚 A、雙酚 F、雙酚 AD、雙酚 S、萘二酚、氫化雙酚 A 等與環氧氯丙烷之反應所得的縮水甘油醚型環氧樹脂，以鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂為首的使酚類與醛類縮合或共縮合而得之酚醛清漆樹脂經環氧化的酚醛清漆型環氧樹脂，由苯二甲酸、二聚酸等的多元酸與環氧氯丙烷之反應所得的縮水甘油醚型環氧樹脂，由二胺基二苯基甲烷、異氰尿酸等的多胺與環氧氯丙烷之反應所得的縮水甘油基胺型環氧樹脂，以過乙酸等的過酸將烯烴鍵氧化而得之線狀脂肪族環氧樹脂、脂環族環氧樹脂等，可單獨使用此等，亦可組合 2 種以上使用，較佳為常溫液狀者。

【0071】 於本發明的電子零件用液狀樹脂組成物中，作為其它添加劑，於不損害對配線板及半導體裝置的適用時之填充性或流動性的範圍內，可以按照需要配合染料、碳黑、氧化鈦、鉛丹等的著色劑、難燃劑、稀釋劑、其它均平劑、其它應力鬆弛劑、消泡劑、黏著促進劑等。

【0072】 作為難燃劑，可以使用溴化環氧樹脂或三氧化銻，較佳

爲使用非鹵素、非銻的難燃劑。例如，可舉出紅磷、經酚樹脂等的熱硬化性樹脂等被覆的紅磷、磷酸酯、氧化三苯磷等的磷化合物、三聚氰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺改性酚樹脂、具有三吡環的化合物、氰尿酸酸衍生物、異氰尿酸衍生物等的含氮化合物、環磷腈等之含磷和氮的化合物、二環戊二烯基鐵等的金屬錯合物化合物、氧化鋅、錫酸鋅、硼酸鋅、鉬酸鋅等的鋅化合物、氧化鐵、氧化鉬等的金屬氧化物、氫氧化鋁、氫氧化鎂等的金屬氫氧化物、下述組成式(III)所示的複合金屬氫氧化物等。

【0073】 (化 3)



(組成式(III)中， M^1 、 M^2 及 M^3 表示互相不同的金屬元素， a 、 b 、 c 、 d 、 p 、 q 及 m 表示正數， r 表示 0 或正數)。

【0074】 上述組成式(III)中的 M^1 、 M^2 及 M^3 只要是互相不同的金屬元素即可，而沒有特別的限制，但從難燃性的觀點來看， M^1 較佳爲選自屬於第 3 週期的金屬元素、IIA 族的鹼土類金屬元素、IVB 族、IIB 族、VIII 族、IB 族、IIIA 族及 IVA 族的金屬元素， M^2 較佳爲選自於 IIIB～IIB 族的過渡金屬元素， M^1 更佳爲選自於鎂、鈣、鋁、錫、鈦、鐵、鈷、鎳、銅及鋅， M^2 更佳爲選自於鐵、鈷、鎳、銅及鋅。從流動性的觀點來看， M^1 爲鎂、 M^2 爲鋅或鎳、 $r=0$ 者係較宜。 p 、 q 及 r 的莫耳比係沒有特別的限制，但較佳爲 $r=0$ 、 $p/q=1/99 \sim 1/1$ 。再者，金屬元素的分類係以典型元素當作 A 亞族、過渡元素當作 B 亞族的長週期型之週期表爲基礎進行。上述難燃

劑係可單獨使用 1 種，也可組合 2 種以上使用。

【0075】 作為稀釋劑，可混合黏度調整用之具有環氧基的反應性稀釋劑。作為具有環氧基的反應性稀釋劑，例如可舉出正丁基縮水甘油醚、叔碳(versatic)酸縮水甘油醚、氧化苯乙烯、乙基己基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚、丁基苯基縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、二乙二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚。可單獨使用此等的 1 種，也可組合 2 種以上使用。

【0076】 本發明的電子零件用液狀樹脂組成物，只要可均勻分散混合各種成分，亦可以使用任何手法來調製。作為一般的手法，可藉由秤量指定配合量的成分，使用攪潰機、混合輥、行星式混合機等進行混合、混煉，視需要進行脫泡而得。

【0077】 作為經由本發明所得之電子零件用液狀樹脂組成物將元件密封而得之電子零件裝置，可舉出於引線框、完成配線的載帶、剛性及撓性配線板、玻璃、矽晶圓等的支持構件上，搭載半導體晶片、電晶體、二極體、閘流體等的主動元件、電容器、電阻器、電阻陣列、線圈、開關等的被動元件等之元件，以本發明的電子零件用液狀樹脂組成物將必要部分密封而得之電子零件裝置等。特別地，較佳為使用於在以薄膜為基材的配線基板上直接以凸塊連接有電子零件的電子零件裝置之密封。例如，對象為在形成於剛性及撓性配線板或玻璃上的配線上，以凸塊連接半導體元件的覆晶接合之半導體裝置。作為具體例，可舉出覆晶 BGA 或

COF(Chip On Film)等的半導體裝置，本發明所得之電子零件用液狀樹脂組成物係特別適合作為耐遷移性優異的 COF 用之底部填充材。又，本發明的電子零件用液狀樹脂組成物亦可有效地使用於印刷電路板。

【0078】 作為使用本發明的電子零件用液狀樹脂組成物將元件密封的方法，可舉出分配(dispense)方式、鑄模方式、印刷方式等。

【0079】 [實施例]

【0080】 接著，藉由實施例來說明本發明，惟本發明的範圍不受此等實施例所限定。

【0081】 (實施例 1～5 及比較例)

【0082】 作為(A)環氧樹脂，準備：

環氧基當量 160 的雙酚 F 型液狀環氧樹脂(東都化成股份公司製商品名 YDF-8170C)、

環氧基當量 140 的蔡型環氧樹脂(大日本油墨工業股份公司製商品名 HP-4032)，

【0083】 作為橡膠粒子成分，準備：

預先以 1/4 的質量比使丙烯酸腈・丁二烯・甲基丙烯酸・二乙烯基苯共聚物(JSR 股份公司製商品名 XER-91P)熱熔融、微分散在雙酚 F 型液狀環氧樹脂(YDF-8170C)中而成的橡膠改性環氧樹脂，

【0084】 作為均平劑，準備：

將經基當量 750 的酚改性聚矽氧(東麗・道康寧聚矽氧製商品名 BY16-799)與雙酚 F 型液狀環氧樹脂(YDF-8170C)以 1/1 的質量

比進行加熱混熔而得之聚矽氧改性環氧樹脂，

【0085】 作為(B)環狀酸酐，準備：

常溫液體且酸酐當量 234 的環狀酸酐(日本環氧樹脂股份公司製商品名 jERcure YH306)，

【0086】 作為(C)偶合劑，準備：

γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份公司製商品名 KBM-403)，

● 【0087】 作為(D)抗氧化劑，準備：

4,4'-亞丁基雙-(6-t-丁基-3-甲基苯酚)(股份公司 API Corporation 製商品名 Yoshinox BB；抗氧化劑 1)、

四[亞甲基-3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷(股份公司 API Corporation 製商品名 Tominox TT；抗氧化劑 2)、

● 3,9-雙[2-[3-(3-t-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷(股份公司 ADEKA 製商品名 AO-80；抗氧化劑 3)、三乙二醇雙[3-(3-t-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸酯](股份公司 API corporation 製商品名 Yoshinox 917；抗氧化劑 4)、

二環己基胺(新日本理化股份公司製商品名 D-CHA-T；抗氧化劑 5)，

【0088】 作為硬化促進劑，準備：

2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成工業股份公司製商品名 2E4MZ)，

【0089】 作為填充劑，準備：

比表面積 $1\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑 $4\mu\text{m}$ 的球狀合成矽石。

【0090】 此等係各自以下述表 1 所示的質量份進行配合，於攪潰機中混煉分散後，進行真空脫泡，製作實施例 1～5 及比較例的電子零件用液狀樹脂組成物。

【0091】 [表 1]

配合成份	實施例					比較例
	1	2	3	4	5	
雙酚 F 型環氧樹脂	50	50	50	50	50	50
萘型環氧樹脂	20	20	20	20	20	20
橡膠改性環氧樹脂	30	30	30	30	30	30
聚矽氧改性環氧樹脂	1	1	1	1	1	1
環狀酸酐	130	130	130	130	130	130
偶合劑	1	1	1	1	1	1
抗氧化劑 1	1					
抗氧化劑 2		1				
抗氧化劑 3			1			
抗氧化劑 4				1		
抗氧化劑 5					1	
硬化促進劑	1	1	1	1	1	1

(單位：質量份)

【0092】 藉由以下的各試驗來評價所製作的實施例 1～5 及比較例之電子零件用液狀樹脂組成物。下述表 2 中顯示評價結果。

【0093】 (1)黏度

使用 EMD 型旋轉黏度計(股份公司 TOKIMEC 製)，對於在 $25\pm1^\circ\text{C}$ 保持的電子零件用液狀樹脂組成物，實施例 1～5、比較例

係以 100rpm 旋轉 1 分鐘時的刻度乘以換算係數 0.0125，將其當作黏度。

【0094】 (2)膠化時間

於 150℃ 的熱板上滴下 0.1 克電子零件用液狀樹脂組成物，以不過度展開的方式，用刮勻攪拌。滴下後，電子零件用液狀樹脂組成物的黏度上升，將向上拿起刮勻時不牽絲而斷裂為止的時間當作膠化時間。

● 【0095】 (3)吸水率

使電子零件用液狀樹脂組成物在 150℃、2 小時的條件下硬化，以製作 50mm×50mm×1mm 的試驗片。測定本試驗片的初期重量 W_1 後，置入 85℃/85% 的高溫高濕槽中，測定 100 小時後的重量 W_2 ，藉由下式求得吸水率。

$$(\text{吸水率}) = \{(W_2 - W_1) / W_1\} \times 100 \quad (\%)$$

● 【0096】 (4)黏著力

於聚醯亞胺薄膜(東麗・杜邦股份公司商品名 Kapton)上，使電子零件用液狀樹脂組成物在 150℃、2 小時的條件下硬化，切斷成寬度 10mm 的長方形狀。對其使用拉伸張試驗器(島津製作所製)，以 90 度向上剝離聚醯亞胺薄膜的剝離強度當作黏著力。

【0097】 (5)侵入性

用 2 片玻璃夾住厚度 20 μ m 的 SUS 製間隔物，以製作寬度 5mm 的流路。將其水平地放置在 70℃ 的加熱板上後，滴下電子零件用液狀樹脂組成物，測定在間隙之間侵入 20mm 為止的時間。未達 3

分鐘爲良，3 分鐘以上爲不良。

【0098】 (6)耐遷移性評價

於聚醯亞胺薄膜上藉由經鍍錫的銅配線形成有配線寬度 $15\mu\text{m}$ 、配線間 $15\mu\text{m}$ 的相對向梳形電極之撓性配線板之相對向電極部上，以分配方式塗佈電子零件用液狀樹脂組成物，將在 150°C 、2 小時硬化者當作試驗片。對此試驗片，在 $120^{\circ}\text{C}/85\%$ 的高溫高濕下施予直流 60V 的電壓，連續地測定電阻值，在電阻值成爲 $10^6\Omega$ 以下的時間，判斷爲發生洩漏。測定係進行到 500 小時爲止，將電阻值未成爲 $10^6\Omega$ 以下的電子零件用液狀樹脂組成物當作 >500 小時。

【0099】 (7)外觀評價

實體顯微鏡的透射光觀察耐遷移性評價結束後的試驗片，觀察聚醯亞胺薄膜上鍍錫的銅配線之腐蝕程度。若發生遷移，則看到自陽極側，配線金屬進行腐蝕，在樹脂中溶出的現象。因此若以透射光來觀察，則如圖 1 所示地，對應於遷移的進行程度，看到陽極配線的寬度比試驗前粗。最腐蝕的配線寬度與試驗前的配線寬度作比較，將 1.0~1.1 倍當作◎，將 1.1~1.2 倍者當作○，將 1.2~1.3 倍者當作△，將 1.3 倍以上者當作×。

【0100】 [表 2]

評價項目		實施例					比較例
		1	2	3	4	5	
黏度	Pa · S	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
膠化時間	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
黏著力	N/m	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
侵入性		良	良	良	良	良	良
耐遷移性	h	330-360	340-380	>500	480-490	460-470	270-280
外觀		△	△	◎	◎	○	×

【0101】 實施例 1～5 皆係配合有抗氧化劑的電子零件用液狀樹脂組成物，若與沒有配合抗氧化劑的比較例作比較，係不損害黏度、膠化時間、吸水率、黏著力、侵入性等之作爲電子零件用液狀樹脂組成物所必要的諸特性，可提高耐遷移性。其中，使用鄰位具有一個甲基的抗氧化劑之實施例 3、4，係絕緣可靠性、耐腐蝕性最優異，其次使用二環己基胺的實施例 5 係絕緣可靠性、耐腐蝕性優異，顯示高的耐遷移性。茲認爲此係因爲藉由抗氧化劑的配合，而防止高溫高濕環境下的樹脂硬化物之氧化降解，抑制雜質離子的生成或絕緣性的降低，同時作用於金屬表面而抑制金屬的腐蝕。

【0102】 產業上的利用可能性

【0103】 本發明的電子零件用液狀樹脂組成物，係耐遷移性良好，其它成形性、可靠性亦優異的電子零件用液狀樹脂組成物，

其工業價值大。特別地，適用作為藉由凸塊連接半導體元件於剛性配線板及撓性配線板或玻璃上所形成的配線之覆晶接合的半導體裝置，具體地覆晶 BGA 或 COF 等之半導體裝置用的底部填充材。

【符號說明】

【0104】 無

公告本

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

104113683 (由9910965分割)

99.3.30

※IPC 分類：C08G 59/42 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 5/5435 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

【發明名稱】

電子零件用液狀樹脂組成物及電子零件裝置

LIQUID RESIN COMPOSITION FOR ELECTRONIC COMPONENT
AND ELECTRONIC COMPONENT DEVICE

【中文】

提供耐遷移性良好，其它成形性、可靠性亦優異的電子零件用液狀樹脂組成物及經由其所密封的電子零件裝置。本發明之特徵為該電子零件用樹脂組成物係含有(A)環氧樹脂、(B)常溫液體的環狀酸酐、(C)偶合劑、(D)抗氧化劑的電子零件用液狀樹脂組成物。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

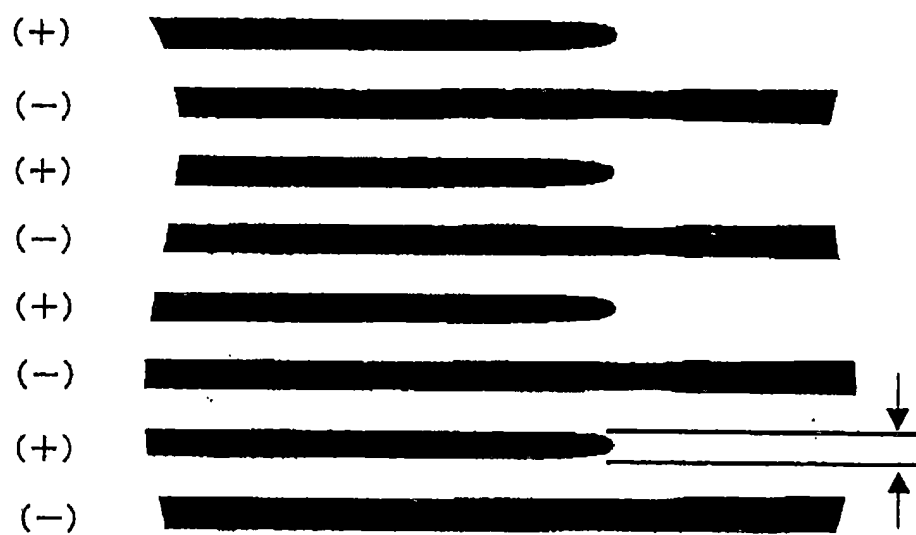
【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

圖式

(a)



(b)



圖 1

公告本

發明摘要

※ 申請案號：104113683 (由9910965分割)

※ 申請日：99.3.30

※ IPC 分類：C08G 59/42 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 5/5435 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

【發明名稱】

電子零件用液狀樹脂組成物及電子零件裝置

LIQUID RESIN COMPOSITION FOR ELECTRONIC COMPONENT
AND ELECTRONIC COMPONENT DEVICE

【中文】

提供耐遷移性良好，其它成形性、可靠性亦優異的電子零件用液狀樹脂組成物及經由其所密封的電子零件裝置。本發明之特徵為該電子零件用樹脂組成物係含有(A)環氧樹脂、(B)常溫液體的環狀酸酐、(C)偶合劑、(D)抗氧化劑的電子零件用液狀樹脂組成物。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1.一種電子零件用液狀樹脂組成物，其含有(A)環氧樹脂、(B)常溫液體的環狀酸酐、(C)偶合劑、(D)抗氧化劑，其中(D)抗氧化劑含有二環己基胺或其衍生物。

2.如申請專利範圍第 1 項中任一項之電子零件用液狀樹脂組成物，其中更含有無機填充劑，而且無機填充劑的配合量為 10 質量%以下。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之電子零件用液狀樹脂組成物，其中更含有橡膠粒子。

4.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之電子零件用液狀樹脂組成物，其中更含有聚矽氧改性環氧樹脂。

5.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之電子零件用液狀樹脂組成物，其中更含有離子捕捉劑。

6.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之電子零件用液狀樹脂組成物，其中更含有促進(A)與(B)之反應的潛在性硬化促進劑。

7.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之電子零件用液狀樹脂組成物，其中更且有機溶劑含有率為 1%以下。

8.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之電子零件用液狀樹脂組成物，其使用 EMD 型旋轉黏度計在 25°C 的黏度為 1.2Pa·s 以下。

9.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之電子零件用液狀樹脂組成物，其係使用於在以薄膜當作基材的配線基板上直接凸塊連接有電子零件之電子零件裝置。

107-1-29

10.一種電子零件裝置，其使用申請專利範圍第 1～9 項中任一
項之電子零件用液狀樹脂組成物而密封。