

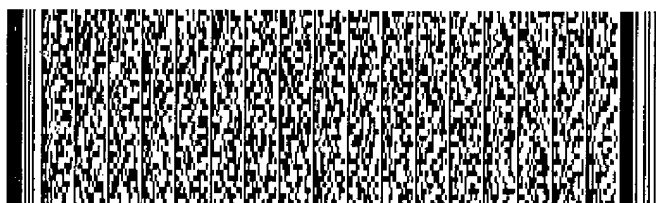
申請日期: 88.5.5	案號: 88108345	90.3.30 修正 年 月 日 補充
類別: C08G59/40, 59/42		

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

457255

一、發明名稱	中文	環氧樹脂組成物，由其製備之環氧樹脂固化產物，以及由其製得之半導體裝置
	英文	Epoxy-resin composition, epoxy-resin cured product prepared therefrom, and semiconductor device manufactured therefrom
二、發明人	姓名 (中文)	1. 浦上達宣 2. 杉本賢一 3. 田島卓雄 4. 鈴木孝太郎
	姓名 (英文)	1. Tatsuhiro URAKAMI 2. Kenichi SUGIMOTO 3. Takuo TAJIMA 4. Koutaro SUZUKI
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 日本國神奈川縣橫濱市戶塚區平戸3-42-7 2. 日本國神奈川縣橫濱市榮區飯島町2882-1-32 3. 日本國神奈川縣橫濱市港南區下永谷6-7-18 4. 日本國神奈川縣橫濱市中區石川町3-128
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 三井化學股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. 三井化學株式會社
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都千代田區霞が關三丁目2番5號
	代表人 姓名 (中文)	1. 佐藤彰夫
	代表人 姓名 (英文)	1.



457255

申請日期：

案號：

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	5. 詫 摩 啟 輔 6. 昇 忠 仁 7. 高 木 卯 三 治
	姓名 (英文)	5. Keisuke TAKUMA 6. Tadahito NOBORI 7. Usaji TAKAKI
	國 籍	5. 日本 6. 日本 7. 日本
	住、居所	5. 日本國神奈川縣橫浜市戸塚區上倉田町1172-3-402 6. 日本國神奈川縣橫浜市戸塚區上柏尾町250-1 7. 日本國神奈川縣藤沢市大鋸1223-19
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
	代表人 姓名 (英文)	



本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	1998/05/21	10-140178	有
日本 JP	1998/06/11	10-163714	有
日本 JP	1998/08/06	10-223366	有
日本 JP	1998/11/06	10-315984	有
日本 JP	1998/12/08	10-349011	有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明背景

1. 發明領域

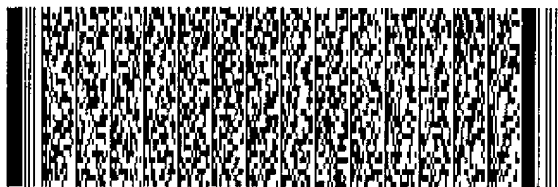
本發明係關於一種半導體裝置，其中之半導體積體電路係以一環氧樹脂封裝；關於一種環氧樹脂組成物，其具有適當的性質以進行封裝，特別是較低的吸溼性，良好的熔流性質，與良好的整體抗裂性；並關於一種其固化產物。特定而言，本發明係關於一種環氧樹脂組成物，其包括一至少雙官能基環氧樹脂，尤其是由二羥基萘、雙酚、酚甲醛樹脂、酚芳烷基樹脂或酚-二環戊二烯樹脂所衍生之環氧樹脂；包含一至少雙官能基酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂作為一固化劑，尤其是由酚甲醛樹脂、酚芳烷基樹脂、酚-二環戊二烯樹脂或萘酚芳烷基樹脂所衍生之含酯樹脂；以及一可使酯基與環氧基快速反應之催化劑，及關於其一固化產物。

2. 習知技藝背景

積體電路(IC)或大型積體電路(LSI)在實用上係以一封裝劑保護，用以避免因外圍環境之髒污或灰塵、熱、溼氣或光所致之故障。

此一封裝劑近來已從金屬或陶磁轉移成樹脂，且目前封裝主要由環氧樹脂所製。

特定而言，在考慮成本與物性的平衡下，經常使用一包含酚樹脂作為固化劑之環氧樹脂組成物。包含如上述環氧樹脂組成物之封裝劑在機械性質上有改良的必要，且有以下的缺點：



五、發明說明 (2)

(1) 它吸收外面空氣中之水氣，如此可能在暴露於軟焊條件之高溫下時，因水氣的急速氣化造成龜裂；

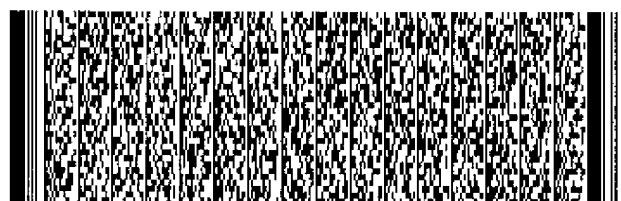
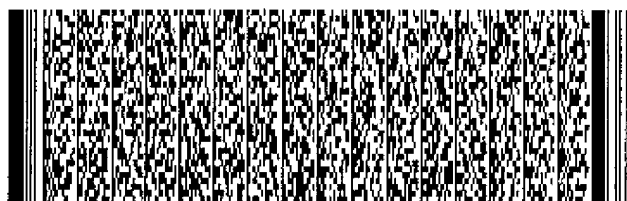
(2) 環氧單體在固化程序期間可能部分發生均聚化之旁反應，造成所得酚樹脂中羥基過量，導致抗溼性與電特性惡化，並因環氧均聚化與過量酚樹脂部分，而非所欲環氧-酚樹脂網架之存在而使機械性質惡化；以及

(3) 自由離子之污染，特別是鹵離子可能造成半導體中金屬部分之腐蝕或漏電。

如(3)中所述之離子雜質可藉由精煉該環氧樹脂加以控制；(1)與(2)可分別藉由改造樹脂及使旁反應儘可能減少而加以控制，以適切達到所欲環氧樹脂組成物之物性。

近來一般所使用之半導體封裝劑包括鄰甲酚酚甲醛型環氧樹脂(商品名：EOCN-102S, Nihon Kayaku等)與酚酚甲醛樹脂(商品名：BRG#558, Showa Kobunshi等)之較便宜組合作為一般級的封裝劑；以及雙酚或四甲基雙酚型環氧樹脂(商品名：YX4000, Yuka Shell Epoxy等)與酚芳烷基樹脂(商品名：Milex XLC-4L, Mitsui Chemical Inc.等)之組合作為高級的封裝劑。

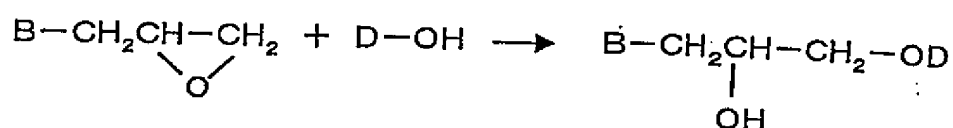
前者組合的特徵在於使用環氧樹脂與具有更高官能基密度且更低成本之固化劑來改良抗熱性，但其有一須改善之缺點，即其更高的官能基密度造成高的吸溼性，而其更高的熔融黏度使其填料填充速率的極限降低。後者組合的特徵在於改良的可加工性，因為其將具有接近 100°C 熔點並具有較低熔融黏度之晶相環氧樹脂與吸溼性較低且可撓之酚



五、發明說明 (3)

芳烷基樹脂加以組合，以及改良的抗裂性，因為其吸溼性較低，但其不僅有必要降低成本，且須解決因使用主要為雙官能基環氧樹脂所造成之交聯密度降低而使抗熱性惡化之問題。

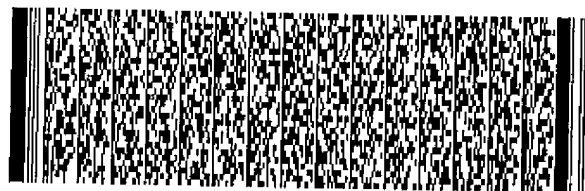
在樹脂吸溼性之問題(1)部分，只要固化為環氧基與羥基之間的反應，則固化反應無可避免地會產生一羥基，如下式所示：



其中B為一環氧殘基，而D為一酚殘基。該羥基可使樹脂的親水性增加。即使樹脂骨架為疏水性，其亦可能使總吸溼係數之降低受限。

為解決此問題，Nishikubo 等人之JP-A 62-53327 提出一環氧樹脂與一酯基之反應。

在其說明書中，已列出四級鎢鹽與冠醚錯合物作為較佳之催化劑。此外，其亦於發表之文獻中(Nishikubo 等人, Yuki Gosei Kagaku, vol. 49, 218-233 (1991), "環氧化合物與酯之加成反應以及其在聚合物合成中之應用 (An addition reaction of an epoxy compound with an ester and its applications in polymer synthesis)") 示出當於單元反應中使用此特定催化劑時之產率。根據該



五、發明說明 (4)

篇文獻，氯化四丁基銨得到91%之最高產率，但產率一般而言很低。當留在作為半導體積體電路之封裝劑之樹脂中時，四級銨鹽或冠醚當然可能造成非所欲的效應，如短路，並可能腐蝕與該封裝劑接觸的金屬部分，導致主要的瑕疵。

在環氧樹脂與酚樹脂之加成反應中，所用之催化劑包括膦，如三烷基膦與三芳基膦；咪唑；以及三級胺；在半導體封裝上特別常使用咪唑與膦。

然而，已知咪唑化合物具高反應性，傾向於造成該環氧窘聚合，導致問題(2)。另一方面，膦不會造成此一問題，但固化太慢。

當於一環氧/酯固化反應中加入一咪唑化合物作為催化劑時，根據Nishikubo等人之文獻，可能發生之所欲酯基與環氧基之加成反應，反應產率約50%，此外可能發生如環氧均聚化之旁反應。因此，該催化劑未得到可接受之固化產物。

根據我們的重覆實驗，發現當使用咪唑或膦化合物作為固化催化劑時，由此發明之醯基所酯化之含酯樹脂基本上不與環氧樹脂反應生成固化產物。

特定而言，該樹脂組成物在固化所經常使用之溫度範圍150至200℃下超過10分鐘並不會變成膠狀，因此不提供固化產物，但實際上該樹脂組成物將被送出(見稍後的比較例)。

JP-A 9-235451已提出一方法，其中10至90%之酚樹脂被

五、發明說明 (5)

酯化，然後用於環氧樹脂之酯固化中，以得到一半導體積體電路用之封裝劑。

該方法係根據一概念，在起始酚樹脂中有一些酚型羥基未反應，因此該反應性酚團首先在初始固化步驟中形成交聯物，然後該產物藉由使其環氧基與酯基反應而進行後固化，以得致一酯樹脂。

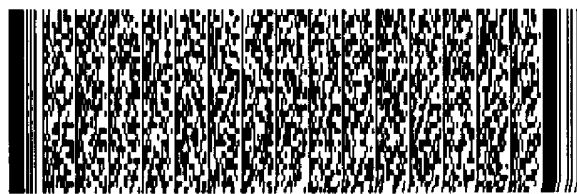
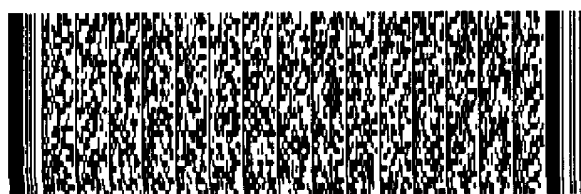
該說明書中已揭露磷、咪唑與二氮雜雙環化合物作為固化催化劑。然而，就作為此處所示之環氧與酯基之一固化催化劑而言，磷並不未表現出適當功效(見稍後的比較例)；而咪唑與二氮雜雙環化合物造成一明顯程度的環氧均聚化，使得很難調整固化劑中環氧基對官能基的莫耳比，且對產物的物性有不良影響，如Nishikubo等人之文獻中所述。此外，該說明書已指出，對與環氧基之反應而言，以一脂肪族醯基酯化之化合物並不理想。

發明概述

本發明之一目的在於提供一種具較低吸溼性、良好抗裂性與良好電特性之半導體封裝用環氧樹脂組成物，包括環氧樹脂，以及作為固化劑之酚樹脂，其羥基以一脂肪族或芳香族醯基酯化，合併一獨特的固化催化劑(加速劑)以有校固化該樹脂；其一固化產物；以及一使用該組成物之半導體裝置。

吾人極欲解決以上問題，最後發現可使用一特定的加速劑來解決問題。

根據本發明之環氧樹脂組成物可用於使用傳統環氧樹脂

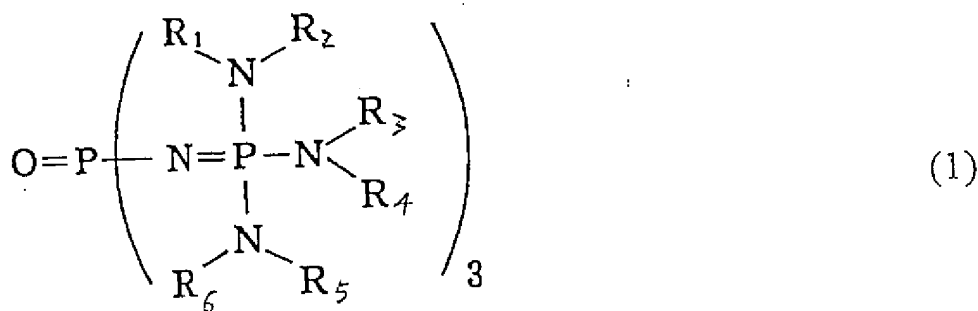


五、發明說明(6)

組成物的那些應用中；特別是半導體用之封裝劑，以得到抗裂性比傳統環氧樹脂-酚樹脂固化產物更好的封裝。

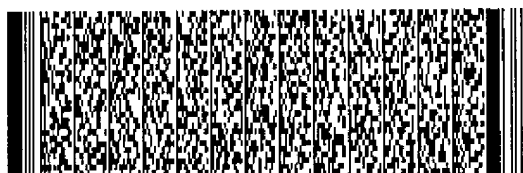
特定而言，本發明提供

(a) 一種環氧樹脂組成物，包括(A)一至少雙官能基環氧化合物及/或一至少雙官能基環氧樹脂，(B)包含一至少雙官能基酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂作為一固化劑，其10至100%之羥基以脂肪族或芳香族鹽基酯化，以及(C)一加速劑，該加速劑基本上包含一以通式(1)代表之磷氧化物：



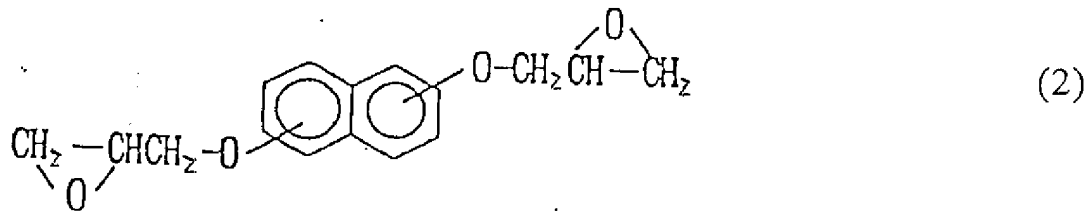
其中可相同或不同之所有 R_1 至 R_6 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、或具有6至10個碳之芳基或芳烷基。

(b) 一種如(a)中所述之環氧樹脂組成物，其中(A)該至少雙官能基環氧化合物及/或至少雙官能基環氧樹脂係選自以通式(2)表示之二羥基苯所衍生之環氧樹脂、以通式(3)表示之雙酚所衍生之環氧樹脂、以通式(4)表示之酚甲醛型樹脂所衍生之環氧樹脂、以通式(5)表示之酚芳烷基樹脂所衍生之環氧樹脂、以及以通式(6)表示之酚-二環戊二

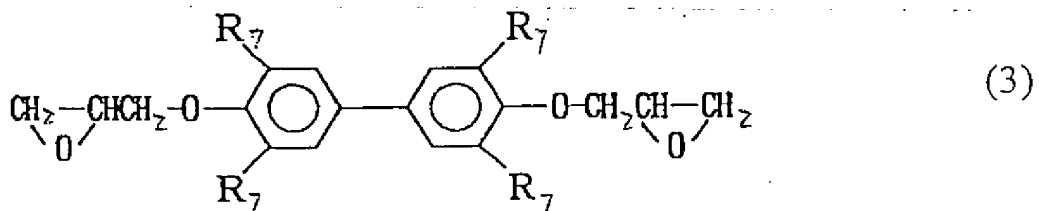


五、發明說明 (7)

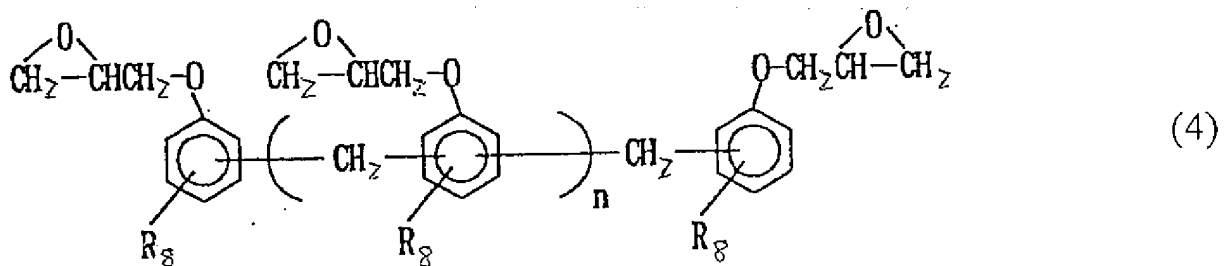
烯樹脂所衍生之環氧樹脂；



其中該環在1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 2, 6-或2, 7-位置上具2, 3-環氧丙基之取代；



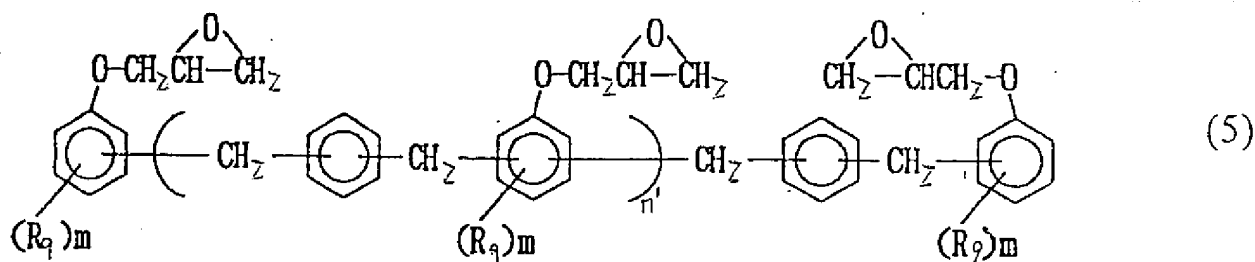
其中可為相同或不同之所有R₇為氫或甲基；



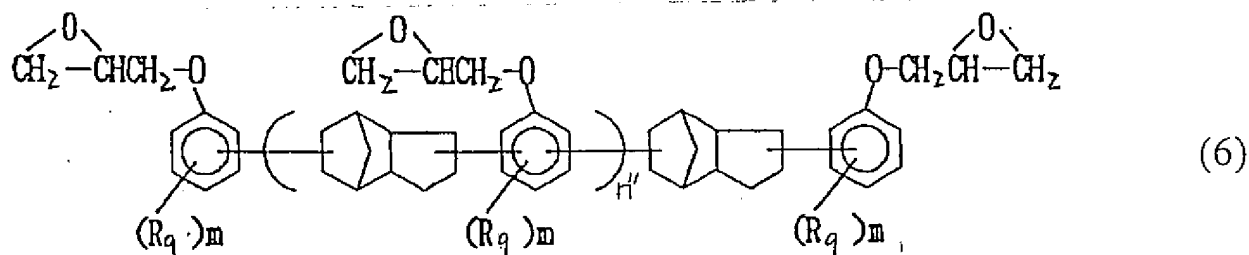
其中R₈為氫、甲基或乙基，而n為0至100之一整數，其平均為0至15；



五、發明說明 (8)



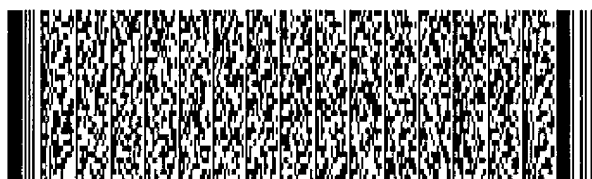
其中 R_q 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、具有1至10個碳之烷氧基、羥基、苯基或鹵素； m 為1至3之一整數；而 n' 為0至100之一整數，其平均為0至50；



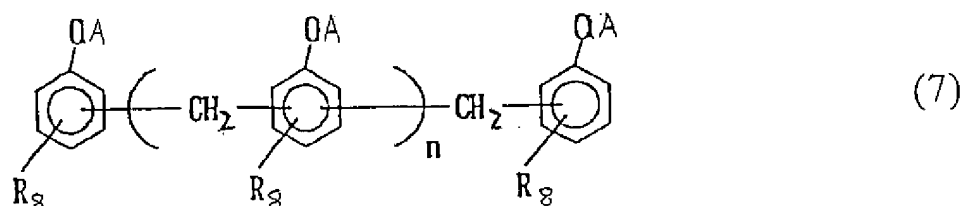
其中 R_q 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、具有1至10個碳之烷氧基、羥基、苯基或鹵素； m 為1至3之一整數；而 n' 為0至50之一整數，其平均為0至15。

(c) 一種如(a)或(b)中所述之環氧樹脂組成物，其中(B)該包含一至少雙官能基酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂，其10至100%之羥基以脂肪族或芳香族醯基酯化者，係選自由以下所衍生之含酯樹脂：

以通式(7)表示之酚甲醛型樹脂；

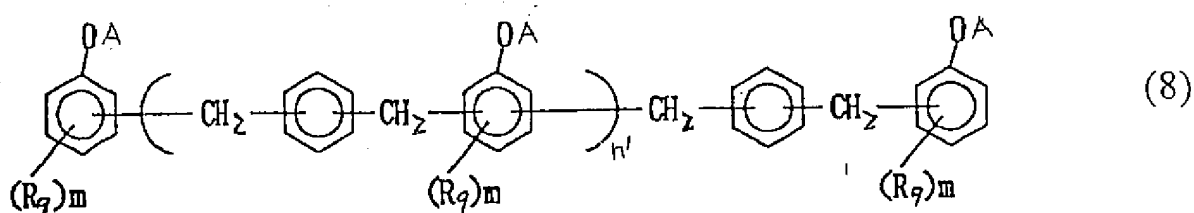


五、發明說明 (9)



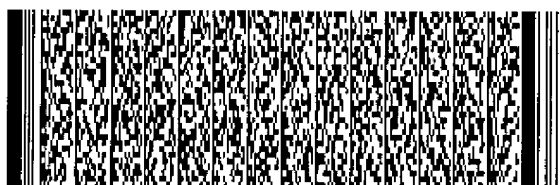
其中 R_8 為氫、甲基或乙基；A為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100；而代表重覆單元數之 n 為0至100之一整數，其平均為0至15，若 n 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚衍生物；

以通式(8)表示之酚芳烷基樹脂；

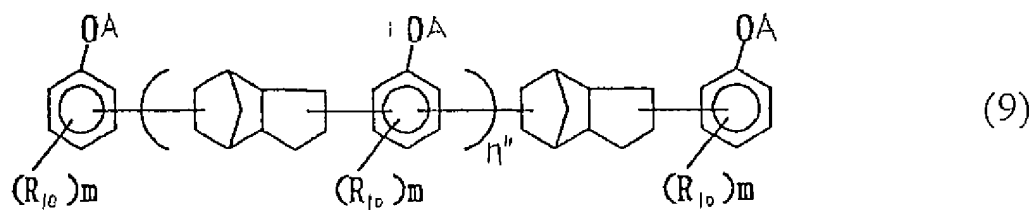


其中 R_9 為氫、具有1至9個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、具有1至10個碳之烷氧基、苯基、羥基或鹵素； m 為1至3之一整數；而代表重覆單元數之 n' 為0至100之一整數，其平均為0至50，若 n' 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚衍生物；而A為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100；

以通式(9)表示之酚-二環戊二烯樹脂；

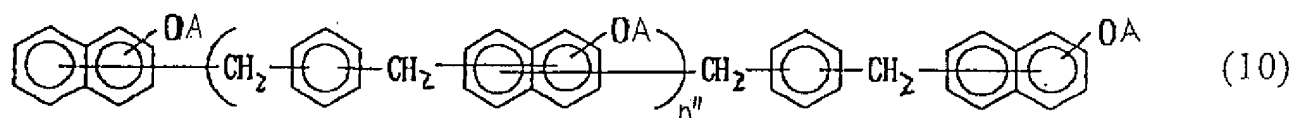


五、發明說明 (10)



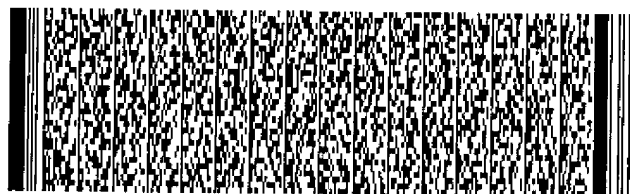
其中 R_{10} 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、苯基、羥基、鹵素或具有1至9個碳之烷氧基； m 為1至3之一整數；代表重覆單元數之 n'' 為0至50之一整數，其平均為0至15，若 n'' 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚衍生物；而 A 為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100；以及

以通式(10)表示之萘酚芳烷基樹脂；



其中代表重覆單元數之 n'' 為0至50之一整數，其平均為0至15，若 n'' 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚衍生物；而 A 為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100。

(d) 一種如(a)至(c)中任一者所述之環氧樹脂組成物，包括(D)一有機及/或無機填料，其範圍為每100份重量之(A)+(B)有100至1900份重量之(D)。



五、發明說明 (11)

(e) 一種固化產物，由(d)中所述之環氧樹脂組成物熱固化而製得。

(f) 一種半導體裝置，利用(d)中所述之環氧樹脂組成物對一半導體積體電路進行封裝而製成。

(g) 一種環氧樹脂組成物，包括(A)一至少雙官能基環氧化合物及/或一至少雙官能基環氧樹脂，(B)包含一至少雙官能基酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂作為一固化劑，其10至100%之羥基以脂肪族或芳香族鹽基酯化，以及(C)一加速劑，其提供一固化產物，其中之10 wt%以下以迴流丙酮萃取2小時。

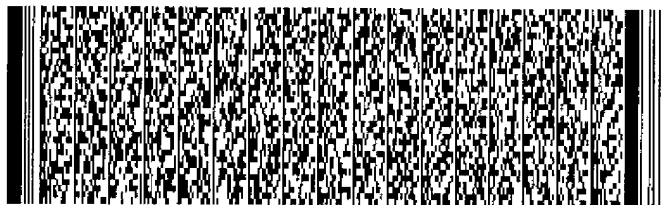
(h) 一種如(g)中所述之環氧樹脂組成物，包括(D)一有機及/或無機填料，其範圍為每100份重量之(A)+(B)有100至1900份重量之(D)。

(i) 一種固化產物，由(h)中所述之環氧樹脂組成物熱固化而製得。

(j) 一種半導體裝置，利用(h)中所述之環氧樹脂組成物對一半導體積體電路進行封裝而製成。

較佳實施例之詳細說明

本發明典型上提供一種環氧樹脂組成物，包括(A)一至少雙官能基環氧化合物及/或一至少雙官能基環氧樹脂，(B)包含一至少雙官能基酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂作為一固化劑，其10至100%之羥基以脂肪族或芳香族鹽基酯化，以及(C)一加速劑，該加速劑基本上包含一以通式(1)代表之磷氧化物。本發明之環氧樹脂組成物



五、發明說明 (12)

包括該磷氧化物以使一環氧基可快速並選擇性地與一酯基反應，因而解決以上(1)與(2)中之問題，並提供一種具優異機械特性之固化產物，尤其是較低的吸溼性、良好的抗裂性與良好的電特性。

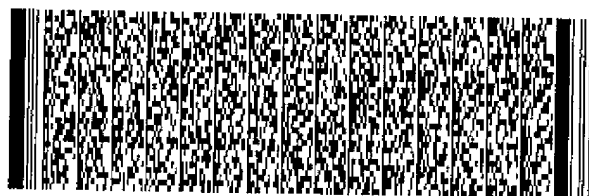
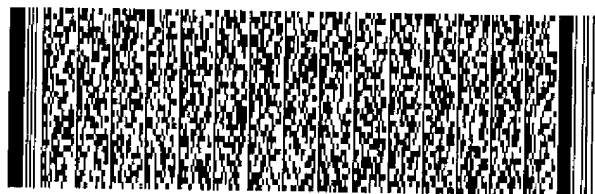
另外，包括該樹脂與一有機及/或無機填料組合之樹脂組成物在作為半導體積體電路之封裝劑上表現出相當優異的功效，此為本案發明人所首見。

此處將說明一基本組分，即作為加速劑之以通式(1)代表之磷氧化物。

在通式(1)中，可相同或不同之所有 R_1 至 R_6 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、或具有6至10個碳之芳基或芳烷基。

特定而言， R_1 至 R_6 可選自氫；脂肪族碳氫化合物，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、1-戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、異戊基、三級戊基、3-甲基-2-丁基、新戊基、正己基、4-甲基-2-戊基、環戊基、環己基、1-庚基、3-庚基、1-辛基、2-辛基、2-乙基-1-己基、壬基、癸基；以及芳基與芳烷基，如苯基、甲苯基、苄基、1-苯基乙基與2-苯基乙基；較佳為具有1至6個碳之脂肪族碳氫化合物，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基與環己基；更佳為甲基與乙基。

通式(1)表示之磷氧化物可藉由使氯氧化磷與三莫耳量之亞胺基-參(未取代或單或二取代胺基)正磷反應而製得，



五、發明說明 (13)

如G. N. Koian 等人, Journal of General Chemistry of the USSR, 55, 1453 (1985)。若有必要, 可進一步以一般的步驟純化, 如管柱層析、蒸餾及再結晶。

在本發明之環氧樹脂組成物中, (A) 一至少雙官能基環氧化合物及/或一至少雙官能基環氧樹脂可包括任何在一個分子中具有兩個或以上環氧基之化合物。特定而言, 可具有由一烯烴氧化、環氧丙基、羥基醚化、一級或二級胺環氧丙基胺化、羧酸環氧丙基醚化所形成之環氧基。

可經此環氧化之化合物包括二羥基苯, 如兒茶酚、間苯二酚、以及氫醌;

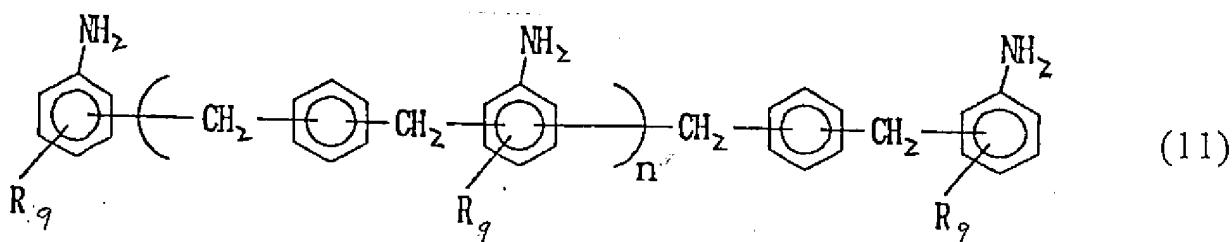
雙酚, 如2, 6-二羥基苯、1, 6-二羥基苯、2, 2-雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚A)、2-(3-羥基苯基)-2-(4'-羥基苯基)丙烷、雙(4-羥基苯基)甲烷(雙酚F)、雙(4-羥基苯基)砒(雙酚S)、雙(4-羥基苯基)硫、雙(4-羥基苯基)甲基環己烷、雙(4-羥基苯基)甲基苯、4, 4'-二羥基聯苯、4, 4'-二羥基-2, 2', 6, 6'-四甲基聯苯、4, 4'-二羥基二苯基醚、6, 6'-二羥基-3, 3, 3', 3'-四甲基-1, 1-螺環二 烷、以及1, 3, 3-三甲基-1-(4-羥基苯基)-1- 烷-6-醇;

寡酚, 如四苯酚乙烷、以及萘酚-甲酚之酚醛樹脂縮合物;

酚樹脂, 如通式(7)表示之酚甲醛樹脂、將該酚甲醛樹脂中之雙酚除去後之殘餘基團(至少三酚; 稱為"VR")、通式(8)表示之酚芳烷基、通式(10)表示之萘酚芳烷基、以及通式(9)表示之酚-二環戊二烯共聚物樹脂(DPR樹脂);

五、發明說明 (14)

脂肪族與芳香族胺，如乙二胺、丙二胺、六亞甲基二胺、苯胺、4,4'-二胺基苯基甲烷(MDA)、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、2,2-雙(4,4'-二胺基苯基)丙烷、間二甲苯二胺、對二甲苯二胺、1,2-二胺基環己烷、以及通式(11)表示之苯胺芳烷基樹脂(商品名: Anilix, Mitsui 化學公司)；



其中 R_9 為氫或具有1至9個碳之直鏈、具支鏈或環烷基；而代表重覆單元數之 n 為0至50之一整數，其平均為0至15，若 n 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙苯胺化合物；

胺基酚，如間胺基酚、對胺基酚、2-(4-胺基苯基)-2-(4'-羥基苯基)丙烷、以及4-胺基苯基-4'-羥基苯基)甲烷；

羧酸，如酞酸、異酞酸、對酞酸、四氫酞酸、六氫酞酸、二聚物酸、以及1,3-二羧基環己烷；及

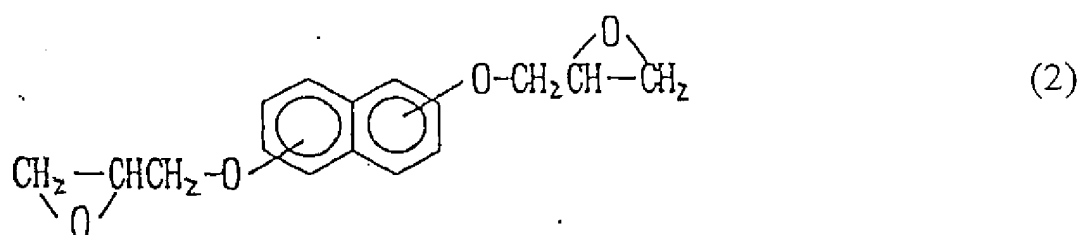
羥基羧酸，如水楊酸與羥基苯甲酸。

此種具有活性氫之化合物可由已知方法環氧丙基化。一般可在一鹵化氫受器存在下使一化合物與一環氧氯丙烷反應。眾所周知者，一環氧丙基酯之製備較佳可利用一金屬催化劑，特別是如 $TiNO_3$ 與 $Ti(OCOCF_3)_3$ 等鈦化合物，使羧酸

五、發明說明 (15)

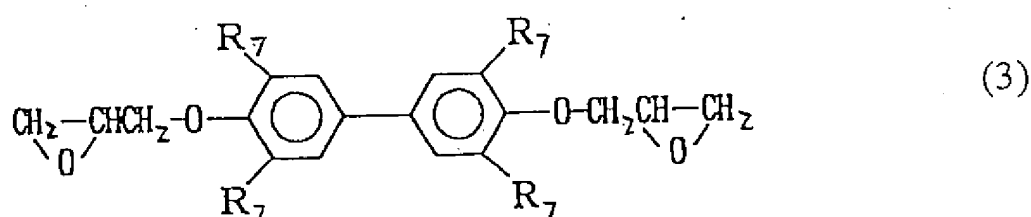
甲酯與環氧丙醇反應而得。

本發明主要相關之較佳半導體積體電路封裝劑包括由酚化合物或酚樹脂所衍生之環氧丙醚；特別是以通式(2)表示之二羥基萘所衍生之環氧化合物；



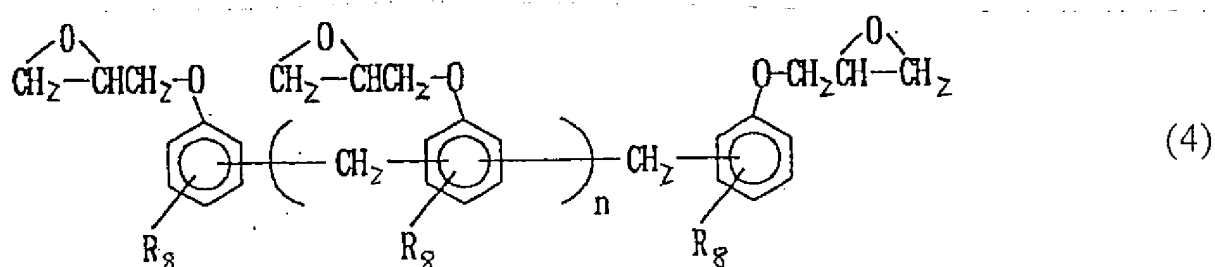
其中該環在1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 2, 6-或2, 7-位置上具2, 3-環氧丙基之取代；

以通式(3)表示之雙酚所衍生之環氧樹脂；



其中可為相同或不同之所有R₇為氫或甲基；

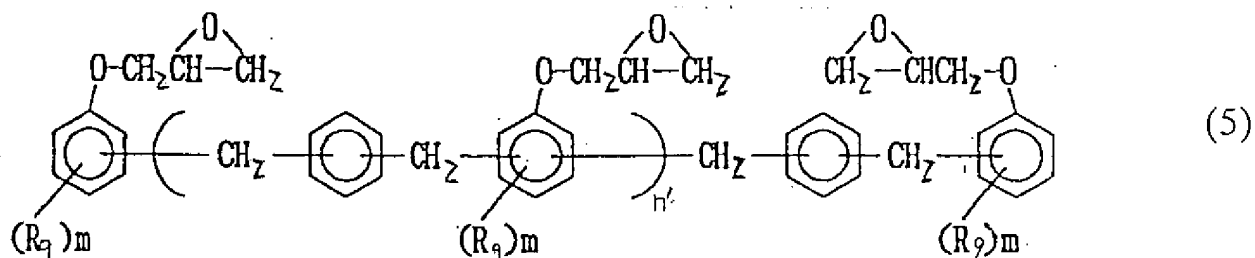
以通式(4)表示之酚甲醛型樹脂所衍生之環氧樹脂；



五、發明說明 (16)

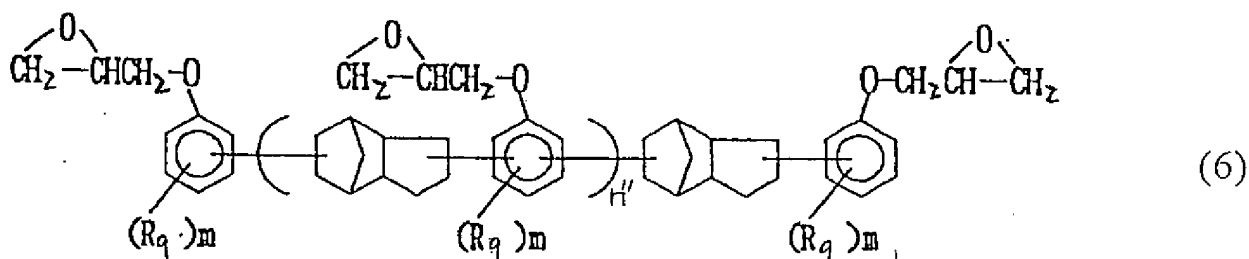
其中 R_8 為氫、甲基或乙基，而 n 為0至100之一整數，其平均為0至15；

以通式(5)表示之酚芳烷基樹脂所衍生之環氧樹脂；



其中 R_9 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、具有1至10個碳之烷氧基、羥基、苯基或鹵素； m 為1至3之一整數；而 n' 為0至100之一整數，其平均為0至50；以及

以通式(6)表示之酚-二環戊二烯樹脂所衍生之環氧樹脂；



其中 R_9 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、具有1至10個碳之烷氧基、羥基、苯基或鹵素； m 為1至3之一整數；而 n' 為0至50之一整數，其平均為0至15。

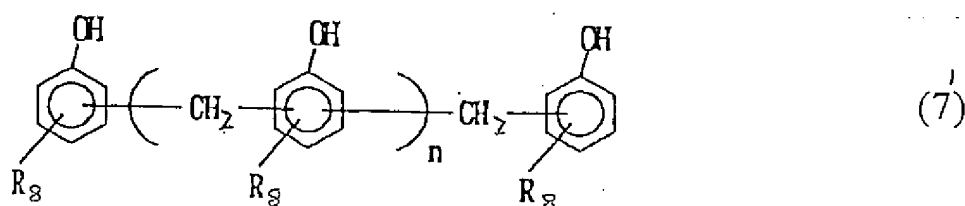
在本發明之環氧樹脂組成物中，(B)包含一至少雙官能基



五、發明說明 (17)

酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂作為一固化劑，其10至100%之羥基以脂肪族或芳香族鹽基酯化。可進行此酯化之化合物可包括在一分子中具有兩個或以上酚型羥基者；因此可使用所有酚或酚樹脂做為一環氧材料。特定的實例包括

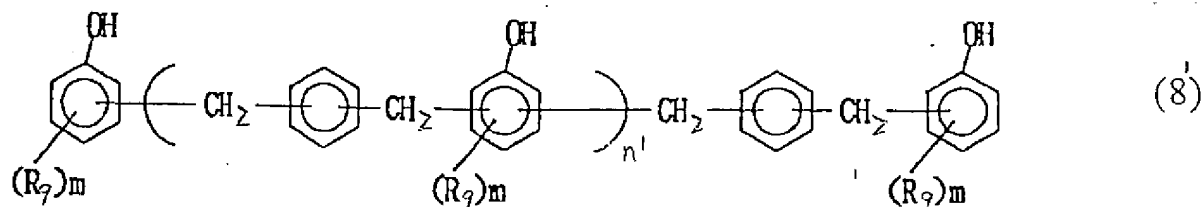
以通式(7')表示之酚甲醛型樹脂；



其中 R_8 為氫、甲基或乙基；代表重覆單元數之 n 為0至100之一整數，其平均為0至15，如酚之酚甲醛樹脂與甲酚之酚甲醛樹脂；若 n 的重覆單元數平均為0時，該式代表一雙酚化合物；

將該酚甲醛樹脂中之雙酚除去後之殘餘基團（至少三酚；稱為“VR”）；

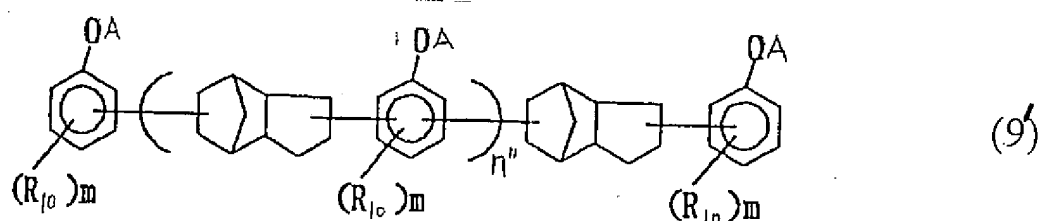
以通式(8')表示之酚芳烷基樹脂；



五、發明說明 (18)

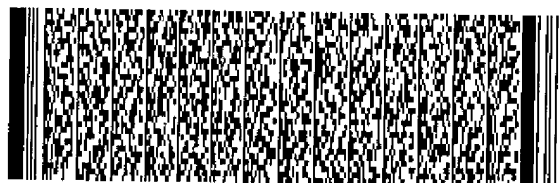
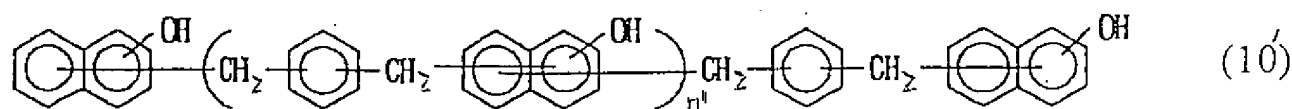
其中 R_9 為氫、具有1至9個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、苯基、羥基、鹵素或具有1至10個碳之烷氧基、； m 為1至3之一整數；而代表重覆單元數之 n' 為0至100之一整數，其平均為0至50，若 n' 的重覆單元數平均為0時，該式代表一雙酚化合物；

以通式(9')表示之酚-二環戊二烯樹脂；



其中 R_{10} 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、苯基、羥基、鹵素或具有1至9個碳之烷氧基； m 為1至3之一整數；代表重覆單元數之 n' 為0至50之一整數，其平均為0至15，若 n' 的重覆單元數平均為0時，該式代表一雙酚化合物；以及

以通式(10')表示之萘酚芳烷基樹脂；



五、發明說明 (19)

其中代表重覆單元數之 n ，為0至50之一整數，其平均為0至15，若 n 的重覆單元數平均為0時，該式代表一雙酚化合物；

這些酚樹脂可以一已知方法酯化，其將於以下以特定方式說明。

可用以酯化上述羥基之酯化劑包括有機羧酸酐、有機羧酸鹵化物、以及有機羧酸，其可視與所欲產生酯類之碳數有關之性質而適當加以選擇。特定之酯化劑可包括乙酸酐、乙醯氯、乙醯溴、乙酸、丙酸酐、丙醯氯、丙醯溴、丙酸、丁酸酐、丁醯氯、丁酸、戊酸酐、戊醯氯、戊醯溴、戊酸、二級戊醯氯、二級戊酸、苯乙醯氯、苯乙酸、2-苯基丙酸、3-苯基丙酸、鄰甲基苯基乙酸、間甲基苯基乙酸、對甲基苯基乙酸、枯酸、2-苯基丁酸、4-苯基丁酸、苯甲酸酐、苯甲醯氯、苯甲醯溴、苯甲酸、鄰甲基苯甲醯氯、間甲基苯甲醯氯、對甲基苯甲醯氯、鄰甲基苯甲酸、間甲基苯甲酸、對甲基苯甲酸、2,3-二甲基苯甲酸、2,4-二甲基苯甲酸、2,5-二甲基苯甲酸、2,6-二甲基苯甲酸、3,4-二甲基苯甲酸、以及3,5-二甲基苯甲酸；較佳者為乙酸酐、乙醯氯、苯甲酸酐、以及苯甲醯氯，其可單獨使用或兩種或以上之適當組合。

該酯化劑之量可為欲處理羥基之至少10 mol%。其上限並不特別加以限制，過量的酯化劑可在反應終了時移除，但在如反應容積效能與成本等實用因素之考量下，其低於10

五、發明說明 (20)

倍莫耳數，較佳5倍莫耳數，更佳在3倍莫耳數以下。

特定反應可能隨酯化劑型式而變；例如，有機羧酸酐可如平常般反應。

簡言之，適當量之欲酯化有機羧酸酐與一羥基化合物反應，有機羧酸副產物與過量有機羧酸酐以適當步驟除去，如大氣蒸餾、真空蒸餾、水洗、以及如碳酸鹽等弱鹼清洗，或其組合，以得到所欲之酯化化合物。

就部分酯化而言，可使用適當量之有機羧酸酐，在本發明中特定而言為欲處理羥基之至少10 mol%，而就完全酯化而言，可使用與欲處理羥基相等或超過之莫耳量，當用作溶劑時，其上限並不特別加以限制，但在考量反應之經濟效能與容量效能下，至多達10倍莫耳數。其量可類似於一稍後所述之使用羧酸之反應中者。

一般而言，酯化反應常在一惰性有機鹼存在下進行，如吡啶、六氫吡啶與三乙基胺。然而，當本發明之環氧樹脂組成物欲用於一電或電子應用中，如作為半導體積體電路之封裝劑時，建議避免此一含氮有機鹼留在系統中。因此，較佳在最後進行一水潤洗程序。然而，因為反應有可能在無任何有機鹼下充分完成，本發明最好在無任何有機鹼下進行反應。

反應溫度為60至200℃，較佳80至180℃，特別是100至160℃。

反應時間隨反應物種類與反應溫度明顯變化，但一般而言為1至25小時。實用上建議根據酯化劑或羥基的消耗情

五、發明說明 (21)

形決定終點，其可以一適當方法為之，如高效液相層析、與氣相層析。

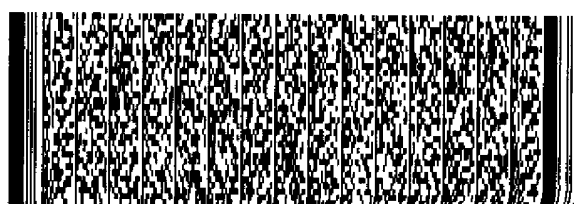
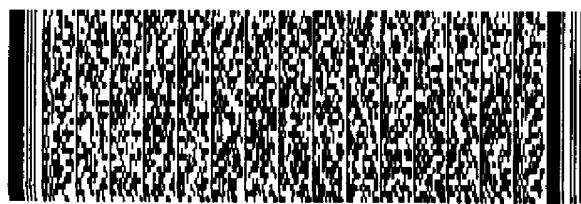
在該反應中，可使用或不使用溶劑。當一含羥基物質可在一反應溫度下適度熔解，且在該反應溫度下，一酯化劑為液態或可溶於該樹脂中而不會對反應有不良影響時，該反應可在單純無添加下進行。

若有必要，任何對該反應呈惰性之溶劑均可使用；例如，芳香族碳氫化合物，如苯、甲苯、二甲苯、氯苯、鄰二氯苯、以及二苯醚；非質子性極性溶劑，如N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯酮、N,N-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲亞砜、以及四亞甲基砜；醚類，如四氫呋喃、環氧己烷、乙二醇二甲基醚、以及二乙二醇二甲基醚；及酮類，如丙酮、甲乙酮、以及甲基異丁基酮，其可單獨使用或適當組合。

該反應可在常壓、增壓(於高壓反應器中)或減壓下進行，並在空氣中或惰性氣體氣氛中，如氮氣、氬氣與氦氣，較佳為氮氣。

此處將說明一種使用有機羧基鹵化物作為酯化劑時之反應，其中亦可使用一般的步驟。

羥基可與適當量之有機羧基鹵化物反應，以達成所欲程度之酯化。在該反應中，鹵化氫副產物可以足夠量之對該反應呈惰性的鹼捕捉在該反應系統中，如吡啶、六氫吡啶與三乙基胺，或可以氣體形式在反應期間立即自系統中排出，以一置於反應系統外之水或鹼捕集劑捕捉。後者將該



五、發明說明 (22)

鹵化氫氣體立即自系統中排出之可行方法，對避免上述含氮或離子化合物之污染而言較佳。

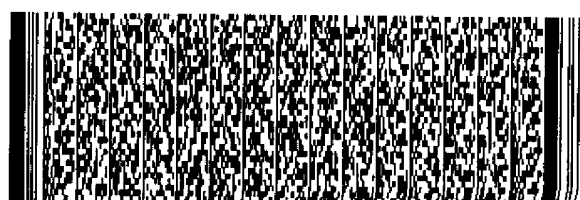
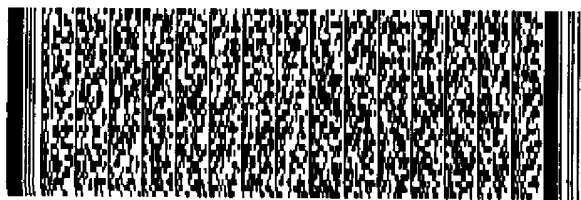
更佳可在一對該反應呈惰性之氣體流下進行反應。

就部分酯化而言，可使用對欲處理羥基而言適當量之有機羧基鹵化物，特定而言至少10 mol%，因為在本發明中使用其中之至少10 mol%被酯化之化合物，而就完全酯化而言，可使用與欲處理羥基相等或稍多之莫耳量。其可大幅超量使用而無需限制，但在考量經濟效能、容量效能與反應後收拾之複雜性下，其可為羥基之10倍莫耳數，較佳5倍莫耳數，更佳在3倍莫耳數。

可使用如上所述之有機羧酸酐中之反應溫度、反應溶劑之使用、以及反應型式。

當使用一有機羧酸作為酯化劑時，其步驟可如上所述之有機羧酸酐般，此外，該反應需要一酸催化劑；例如，無機酸，如氫氟酸、硫酸、磷酸與多磷酸；有機磺酸，如對甲苯磺酸、甲基磺酸、乙基磺酸、二甲基磺酸與二乙基磺酸；超酸，如三氟甲基磺酸；酸性離子交換樹脂，如烷基磺酸樹脂；以及超酸型式之離子交換樹脂，全氟烷基磺酸樹脂。

酸催化劑對反應物重量比之量對超酸而言可為0.00001至5 wt%，較佳0.0001至1 wt%，更佳0.001至0.1 wt%；對離子交換樹脂而言可為1至100 wt%，較佳10至50 wt%；對其它而言可為0.01至10 wt%，較佳0.1至5 wt%。較低之量可能使反應太慢而無法在實用時間內完成，而較高之量可能造成旁反應程度明顯，或導致成本增加，例如與移除該催化



五、發明說明 (23)

劑之更複雜程序有關者。

此處已說明了三種酯化劑。在任何例子中，若有必要得到高度純化之酯化產物，則可在反應終了時進行一水洗步驟，此處可使用一可水洗之溶劑，如甲苯、二甲苯、甲基異丁基酮、甲乙酮、以及乙酸乙酯，且可清洗一有機層，直到清洗廢液中沒有偵測到具酸性組分或離子性雜質之污染物為止。

在本發明中，酯化率可為10至100 mol%，較佳50至100 mol%，更佳80至100 mol%，最佳90至100 mol%。

如此製得之酯化率為10至100 mol%之酯化化合物可用作一環氧樹脂之固化劑，如同傳統酚樹脂所用者。特定而言，可用作一至少雙官能基環氧樹脂之固化劑，以提供一熱固性樹脂產物，其可用於那些使用傳統環氧酚固化產物之應用中。

固化產物之物性證明環氧基有效與酯基反應，以得到本發明之環氧樹脂固化產物。亦可支持該固化產物之溶劑萃取率非常低。

簡言之，例如，當以如丙酮等溶劑萃取本發明之經軋磨固化產物時，其具有低於10 wt%之萃取率，較佳低於5 wt%，更佳低於1 wt%。

本發明固化產物最突出的特色為其具有明顯較環氧-酚固化產物為低之吸溼係數，且因酯基的存在而具有相當優異的可撓性。另外，一固化後之環氧-酚固化產物在其結構中具有羥基，而羥基在本發明中被酯化掉，導致電性的改

五、發明說明 (24)

善。

傳統上已有環氧樹脂與酚樹脂併用作為固化劑，尤其是在封裝劑之應用中。其功效增進與其吸溼係數之降低明顯相關。樹脂中所含之水氣可能在突然暴露於高於 200°C 下時，如IR回流中者，瞬間氣化而產生力，如在火山爆炸中所觀察到者。其可能造成裂縫，而對各種物性有不良影響，並在較差的情形下可能造成封裝劑自晶片上剝落。

從上述特性明顯看出，本發明對解決低吸溼性與抗裂性之問題有助益。

環氧樹脂/固化劑之混合比例可經調整，以使相對於環氧基而言有0.5至1.5當量，較佳0.7至1.3當量之反應性基團（氫或酯）存在，其較佳經調整以提供所得固化產物最適之物性。

環氧樹脂或固化劑可單獨使用或兩種或以上併用。

在本發明之環氧樹脂中，可包含相對於整個環氧樹脂組成物（全部樹脂組分，即環氧樹脂與固化劑）而言0.001至25 wt% (g/100g) 比例之氧化膦化合物作為基本加速劑，較佳0.01至15 wt%，更佳0.1至5 wt%。其對應於 1.5×10^{-6} 至 4.5×10^{-2} mol/100 g之莫耳當量，更佳 1.5×10^{-5} 至 2.5×10^{-2} mol/100 g，最佳 1.5×10^{-4} 至 1.0×10^{-2} mol/100 g。

在本發明之環氧樹脂組成物中，該膦氧化物可與一般已知之加速劑一起使用，包括咪唑，如2-甲基咪唑、膦，如三苯基膦、三級胺，如三乙基胺、以及二氮雜雙環化合物，如1,8-二氮雜雙環(5,4,0)十一烷基-7-烯，其量為相對於該

五、發明說明 (25)

磷氧化物而言0.5至500 wt%，只要不會對本發明的效果造成不良影響即可。

在本發明之環氧樹脂組成物中，(D)一有機及/或無機填料或其它添加劑，若有必要，可加至該環氧樹脂組成物中。

尤其，當該組成物係用作一半導體電路之封裝劑時，較佳包含一有機及/或無機填料，用以改善其機械性質與總成本縮減，以及一染色劑，如碳黑，用以避免其因光故障。此外，較佳可包含一模釋劑、一偶合劑、以及一火燄延遲劑。

在機械強度之抗水氣考量下，該有機及/或無機填料之量可為每100份重量之(A)+(B)中100至1900份重量，較佳至少250份重量，更佳至少550份重量。

可使用之有機及/或無機填料包括粉末，如矽氧、鋁氧、氮化矽、碳化矽、滑石、矽酸鈣、碳酸鈣、雲母、黏土、以及鈦白；及纖維，如玻璃纖維、碳纖維、以及芳香族聚醯胺纖維。其中，封裝劑所用之適合填料為晶相氧化矽及/或熔融氧化矽，在該樹脂組成物模製期間流體性之考量下，其較佳為球形或球形與無定形之混合物。

另外，在機械強度與抗熱性之考量下，較佳於本發明之環氧樹脂組成物中加入各種添加劑。例如，較佳可使用一偶合劑，以改善樹脂對無機填料之黏著性；此一偶合劑可為矽烷、鈦酸鹽、鋁酸鹽或鋇鋁酸鹽偶合劑，較佳為矽烷偶合劑；特別是具有可使環氧基反應之官能基之矽烷偶合劑。

可用之特定偶合劑包括乙烯三甲氧基矽烷、乙烯三乙氧

五、發明說明 (26)

基矽烷、N-(2-胺基甲基)-3-胺基丙基-甲基-二甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基-三甲氧基矽烷、3-胺基丙基-三乙氧基矽烷、3-苯胺基丙基-三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基-三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基-甲基-二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基-三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基-三甲氧基矽烷、以及3-巰基丙基-三甲氧基矽烷，其可單獨使用或兩種或以上併用。

此一偶合劑較佳透過吸附或反應預先固定在該無機填料表面上。

本發明之環氧樹脂組成物可用以封裝一半導體積體電路，以得到一半導體裝置，一般以低壓轉移模製方式為之，但亦可使用其它方法；例如射出成形、壓模與鑄模。另外，亦可使用利用一溶劑之特殊方法。

實例

本發明將參閱實例加以說明，但並不限於此。

固化劑之製備例1

在一配有溫度計、攪拌器、滴液漏斗與迴流冷凝器之玻璃容器中置入507克(3莫耳)酚芳烷基樹脂(商品名:Milex XLC-4L, 羥基當量: 169 g/eq; Mitsui化學公司), 並加熱該容器至125℃之內部溫度。在維持內部溫度的同時, 於2小時內攪拌下逐滴加入336.9克(3.3莫耳)之乙酸酐。該反應於125℃下持續2小時, 然後加熱該混合物至140℃。反應於140-150℃下進行2小時而漸趨成熟後, 使過量乙酸酐與乙酸副產物在至多達150℃/10 mmHg之真空條件下蒸發。



五、發明說明 (27)

將如此製得之樹脂溶於1400克甲苯中，以60至70℃之溫水洗滌，直到清洗廢液變成中性為止，並在至多達150℃/5 mmHg之條件下使甲苯蒸發，以得到609克之羥基完全乙醯化之樹脂。

其熔融黏度(以圓錐型熔融黏度計(ICI)測定；以下應用相同方式)在100℃下為3.4泊，在125℃下為1.0泊，在150℃下為0.5泊，且其羥基當量超過3000 g/eq (無法偵測)。

固化劑之製備例2

在如製備例1中所述之反應容器中置入507克(3莫耳)酚芳烷基樹脂(商品名:Milex XLC-4L, 羥基當量: 169 g/eq; Mitsui化學公司)，並加熱該容器至125℃之內部溫度。在維持內部溫度的同時，於2小時內攪拌下逐滴加入245克(2.4莫耳)之乙酸酐。以如製備例1中所述之方式處理該混合物，得到590克之80 mol%羥基被乙醯化之樹脂。

其熔融黏度在125℃下為1.2泊，在150℃下為0.7泊，且其羥基當量為880 g/eq。

固化劑之製備例3

在如製備例1中所述之反應容器中置入507克(3莫耳)酚芳烷基樹脂(商品名:Milex XLC-4L, 羥基當量: 169 g/eq; Mitsui化學公司)，並加熱該容器至125℃之內部溫度。在維持內部溫度的同時，於2小時內攪拌下逐滴加入153.1克(1.5莫耳)之乙酸酐。以如製備例1中所述之方式處理該混合物，得到561克之50 mol%羥基被乙醯化之樹脂。

其熔融黏度在125℃下為2.0泊，在150℃下為1.1泊，且其

五、發明說明 (28)

羥基當量為359 g/eq。

固化劑之製備例4

在如製備例1中所述之反應容器中置入507克(3莫耳)酚芳烷基樹脂(商品名:Milex XLC-4L, 羥基當量: 169 g/eq; Mitsui化學公司), 並加熱該容器至125℃之內部溫度。在維持內部溫度的同時, 於1小時內攪拌下逐滴加入23.6克之乙醯氯(0.3莫耳)。該反應於125℃下持續2小時, 然後加熱該混合物至140℃。

該反應系統因氯化氫副產物而變紅。該反應混合物於140至150℃下經2小時而漸趨成熟, 加熱至160℃, 並以一水流抽氣泵稍抽真空而變成稍黃且澄清, 如反應前般。氯化氫副產物從迴流冷凝管頂部排出系統之外, 並透過一入流管以一鹼捕集劑捕捉。

移出所得之樹脂, 得到520克之10 mol%之羥基被乙醯化之樹脂。

固化劑之製備例5

在如製備例1中所述之反應容器中置入507克(3莫耳)酚芳烷基樹脂(商品名:Milex XLC-4L, 羥基當量: 169 g/eq; Mitsui化學公司), 並加熱該容器至125℃之內部溫度。在維持內部溫度的同時, 於4小時內攪拌下逐滴加入464.0克之苯甲醯氯(3.3莫耳)。該反應於125℃下持續2小時。然後, 該混合物經加熱至150℃, 並於150至155℃下經2小時而漸趨成熟。氯化氫副產物立即以一氮氣流從迴流冷凝管頂部排出系統之外, 並以一鹼捕集劑捕捉而呈中性。

五、發明說明 (29)

將所得樹脂溶於2500克甲苯中，300克5%之氫氧化鈉水溶液清洗。將有機層分離出，以60至70℃之溫水清洗，直到該有機層變成中性為止，並在至多達150℃/5 mmHg之條件下使甲苯蒸發，以得到810克之羥基完全苯甲醯化之樹脂。

其熔融黏度在125℃下為4.8泊，在150℃下為1.3泊，且其羥基當量超過3000 g/eq (無法偵測)。

固化劑之製備例6

在如製備例1中所述之反應容器中置入507克(3莫耳)酚芳烷基樹脂(商品名:Milex XLC-4L, 羥基當量: 169 g/eq; Mitsui化學公司)與610.8克苯甲酸酐(2.7莫耳)，並在2小時內逐漸加熱該容器至125℃，而在攪拌可行下開始攪拌。然後，該於125℃下使該混合物反應2小時，並加熱至150℃。該反應混合物於150至155℃下經2小時而漸趨成熟，冷卻至110℃。於該反應混合物中加入2500克甲基異丁基酮，以得到一均相溶液。

以2000克10%碳酸鈉水溶液中和苯甲酸副產物。以60至70℃之溫水清洗該有機層，直到清洗廢液變成中性為止。在至多達150℃/5 mmHg之條件下使甲基異丁基酮蒸發，以得到783克之90 mol%之羥基被苯甲醯化之樹脂。

其熔融黏度在125℃下為5.2泊，在150℃下為1.5泊，且其羥基當量為1780 g/eq。

固化劑之製備例7

在如製備例1中所述之反應容器中置入507克(3莫耳)酚芳烷基樹脂(商品名:Milex XLC-4L, 羥基當量: 169 g/eq;

五、發明說明 (30)

Mitsui 化學公司)，並加熱該容器至 125°C 之內部溫度。在維持內部溫度的同時，於4小時內攪拌下逐滴加入348.5克之苯甲醯氯(2.55莫耳)。該反應於 125°C 下持續2小時。然後，加熱該混合物至 150°C ，並於 150 至 155°C 下經2小時而漸趨成熟。氯化氫副產物立即以一氮氣流排出系統之外，並以一鹼捕集劑捕捉以中和之。

將所得樹脂溶於2500克甲苯中，並以 60 至 70°C 之溫水清洗。在至多達 $150^{\circ}\text{C}/5\text{ mmHg}$ 之條件下使甲苯蒸發，以得到779克之85%羥基被苯甲醯化之樹脂。

其熔融黏度在 125°C 下為4.9泊，在 150°C 下為1.4泊，且其羥基當量為1420 g/eq。

固化劑之製備例8

在如製備例1中所述之反應容器中置入507克(3莫耳)酚芳烷基樹脂(商品名:Milex XLC-4L, 羥基當量:169g/eq; Mitsui 化學公司)與339.3克苯甲酸酐(1.5莫耳)，並在2小時內逐漸加熱該容器至 125°C ，而在攪拌可行下開始攪拌。然後，該於 125°C 下使該混合物反應2小時，並加熱至 150°C 。該反應混合物於 150 至 155°C 下經2小時而漸趨成熟，冷卻至 110°C 。於該反應混合物中加入2500克甲基異丁基酮，以得到一均相溶液。

以2000克5%碳酸鈉水溶液中中和苯甲酸副產物。以 60 至 70°C 之溫水清洗該有機層，直到清洗廢液變成中性為止。在至多達 $150^{\circ}\text{C}/5\text{ mmHg}$ 之條件下使甲基異丁基酮蒸發，以得到659克之50mol%之羥基被苯甲醯化之樹脂。

五、發明說明 (31)

其熔融黏度在125℃下為5.7泊，在150℃下為1.6泊，且其羥基當量為390g/eq。

固化劑之製備例9

在如製備例1中所述之反應容器中置入507克(3莫耳)酚芳烷基樹脂(商品名:Milex XLC-4L, 羥基當量:169g/eq; Mitsui化學公司)，並加熱該容器至125℃之內部溫度。在維持內部溫度的同時，於2小時內攪拌下逐滴加入84.3克之苯甲醯氯(0.6莫耳)。該反應於125℃下持續2小時。然後，加熱該混合物至150℃，並於150至155℃下經2小時而漸趨成熟。氯化氫副產物立即以一氮氣流排出系統之外，並以一鹼捕集劑捕捉以中和之。

將所得樹脂溶於2500克甲苯中，並以60至70℃之溫水清洗。在至多達150℃/5 mmHg之條件下使甲苯蒸發，以得到565克之20%羥基被苯甲醯化之樹脂。

其熔融黏度在125℃下為6.0泊，在150℃下為1.8泊，且其羥基當量為232 g/eq。

固化劑之製備例10

在如製備例1中所述之反應容器中置入507克(3莫耳)酚芳烷基樹脂(商品名:Milex XLC-4L, 羥基當量:169 g/eq; Mitsui化學公司)，並加熱該容器至125℃之內部溫度。在維持內部溫度的同時，於4小時內攪拌下逐滴加入371.2克之苯甲醯氯(2.64莫耳)。該反應於125℃下持續2小時。然後，加熱該混合物至150℃，並於150至155℃下經2小時而漸趨成熟。氯化氫副產物立即以一氮氣流排出系統之外，並

五、發明說明 (32)

以一鹼捕集劑捕捉以中和之。

將所得樹脂溶於2500克甲苯中，並以60至70℃之溫水清洗。在至多達150℃/5 mmHg之條件下使甲苯蒸發，以得到779克之88%羥基被苯甲醯化之樹脂。

其熔融黏度在125℃下為4.9泊，在150℃下為1.4泊，且其羥基當量為1450 g/eq。

固化劑之製備例11

如製備例1中所述般製備羥基已被完全乙醯化之樹脂(435克)，但以312克酚之酚甲醛樹脂(商品名：BRG#558，羥基當量：104 g/eq; Showa Kobunshi)(3莫耳)取代該酚芳烷基樹脂。

其熔融黏度在100℃下為3.4泊，在125℃下為1.0泊，在150℃下為0.5泊，且其羥基當量超過3000 g/eq(無法偵測)。

固化劑之製備例12

在如製備例1中所述之反應容器中置入312克酚之酚甲醛樹脂(商品名：BRG#558，羥基當量：104 g/eq; Showa Kobunshi)(3莫耳)以及500克氯苯，並加熱該容器至50℃之內部溫度。維持內部溫度以得到一均相溶液。於2小時內攪拌下逐滴加入乙醯氯(188.4克，2.4莫耳)。該反應於50至55℃下持續10小時。氯化氫副產物立即以一氮氣流排出系統之外，並以一鹼捕集劑中和之。

反應終了時，氯苯在至多達150℃/10 mmHg之條件下完全蒸發。



五、發明說明 (33)

將所得樹脂溶於1400克甲苯中，並以60至70℃之溫水清洗。在至多達150℃/5 mmHg之條件下使甲苯蒸發，以得到410克之80 mol%羥基被乙醯化之樹脂。

其熔融黏度在125℃下為1.2泊，在150℃下為0.7泊，且其羥基當量為554 g/eq。

固化劑之製備例13

如製備例5中所述般製備羥基已被完全苯甲醯化之樹脂(618克)，但以312克酚之酚甲醛樹脂(商品名：BRG#558，羥基當量：104 g/eq; Showa Kobunshi)(3莫耳)取代該酚芳烷基樹脂。

其熔融黏度在125℃下為4.9泊，在150℃下為1.5泊，且其羥基當量超過3000 g/eq(無法偵測)。

固化劑之製備例14

如製備例6中所述般製備90 mol%羥基被苯甲醯化之樹脂(588克)，但以312克酚之酚甲醛樹脂(商品名：BRG#558，羥基當量：104 g/eq; Showa Kobunshi)(3莫耳)取代該酚芳烷基樹脂。

其熔融黏度在125℃下為5.2泊，在150℃下為1.7泊，且其羥基當量為1134 g/eq。

固化劑之製備例15

在如製備例1中所述之反應容器中置入312克酚之酚甲醛樹脂(商品名：BRG#558，羥基當量：104 g/eq; Showa Kobunshi)(3莫耳)，並加熱該容器至125℃之內部溫度。在維持內部溫度的同時，於4小時內攪拌下逐滴加入371.2克

五、發明說明 (34)

之苯甲醯氯(2.64 莫耳)。該反應於125℃下持續2小時。然後，該混合物經加熱至150℃，並於150至155℃下經2小時而漸趨成熟。氯化氫副產物立即以一氮氣流排出系統之外，並以一鹼捕集劑中和之。

將所得樹脂溶於2500克甲苯中，並以60至70℃之溫水清洗。在至多達150℃/5 mmHg之條件下使甲苯蒸發，以得到580克之88 mol%羥基被苯甲醯化之樹脂。

其熔融黏度在125℃下為4.8泊，在150℃下為1.5泊，且其羥基當量為958 g/eq。

固化劑之製備例16

如製備例8中所述般製備50 mol%羥基被苯甲醯化之樹脂(468克)，但以312克酚之酚甲醛樹脂(商品名：BRG#558，羥基當量：104 g/eq; Showa Kobunshi)(3莫耳)取代該酚芳烷基樹脂。

其熔融黏度在125℃下為5.5泊，在150℃下為1.8泊，且其羥基當量為260 g/eq。

固化劑之製備例17

如製備例1中所述般製備羥基已被完全乙醯化之樹脂(679克)，但以555克之酚-二環戊二烯樹脂(商品名：DPR#3000，羥基當量：185 g/eq; Mitsui化學公司)(3莫耳)取代該酚芳烷基樹脂。

其熔融黏度在125℃下為2.0泊，在150℃下為1.1泊，且其羥基當量超過3000 g/eq(無法偵測)。

固化劑之製備例18

五、發明說明 (35)

在如製備例1中所述之反應容器中置入555克之酚-二環戊二烯樹脂(商品名: DPR#3000, 羥基當量: 185 g/eq; Mitsui化學公司)(3莫耳)以及1500克甲苯, 並加熱該容器至50℃之內部溫度。維持內部溫度以得到一均相溶液。於2小時內攪拌下逐滴加入乙醯氯(111.8克, 1.5莫耳)。該反應於50至55℃下持續12小時。氯化氫副產物立即以一氮氣流排出系統之外, 並以一鹼捕集劑中和之。

反應終了時, 以60至70℃之溫水清洗。在至多達150℃/5 mmHg之條件下使甲苯蒸發, 以得到610克之50 mol%羥基被乙醯化之樹脂。

其熔融黏度在125℃下為1.2泊, 在150℃下為0.7泊, 且其羥基當量為391 g/eq。

固化劑之製備例19

如製備例5中所述般製備羥基已被完全苯甲醯化之樹脂(866克), 但以555克之酚-二環戊二烯樹脂(商品名: DPR#3000, 羥基當量: 185 g/eq; Mitsui化學公司)(3莫耳)取代該酚芳烷基樹脂。

其熔融黏度在125℃下為2.6泊, 在150℃下為1.1泊, 且其羥基當量超過3000 g/eq(無法偵測)。

固化劑之製備例20

如製備例6中所述般製備90%羥基被苯甲醯化之樹脂(830克), 但以555克之酚-二環戊二烯樹脂(商品名: DPR#3000, 羥基當量: 185 g/eq; Mitsui化學公司)(3莫耳)取代該酚芳烷基樹脂。

五、發明說明 (36)

其熔融黏度在125℃下為3.4泊，在150℃下為1.6泊，且其羥基當量為1944 g/eq。

固化劑之製備例21

如製備例1中所述般製備88%羥基被苯甲醯化之樹脂(822克)，但以555克之酚-二環戊二烯樹脂(商品名：DPR#3000，羥基當量：185 g/eq；Mitsui化學公司)(3莫耳)取代該酚芳烷基樹脂。

其熔融黏度在125℃下為2.6泊，在150℃下為1.0泊，且其羥基當量為1633 g/eq。

固化劑之製備例22

如製備例20中所述般製備40%羥基被苯甲醯化之樹脂(675克)，但苯甲酸酐之量為271.4克(1.2莫耳)。

其熔融黏度在125℃下為3.4泊，在150℃下為1.7泊，且其羥基當量為349.9 g/eq。

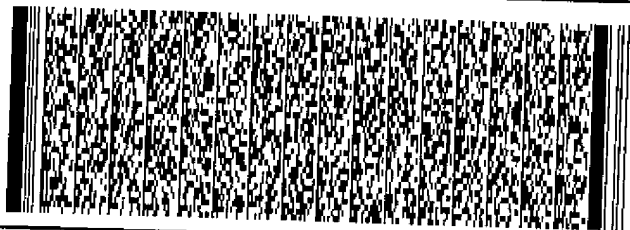
固化劑之製備例23

如製備例1中所述般製備羥基已被完全乙醯化之樹脂(760克)，但以639克(3莫耳)之酚芳烷基樹脂(商品名：a-NX-3.2，羥基當量：213 g/eq；Mitsui化學公司)取代該酚芳烷基樹脂。

其熔融黏度在125℃下為2.0泊，在150℃下為1.1泊，且其羥基當量超過3000 g/eq(無法偵測)。

固化劑之製備例24

如製備例18中所述般製備50 mol %羥基被乙醯化之樹脂(695克)，但以639克(3莫耳)之萘酚芳烷基樹脂(商品名：



五、發明說明 (37)

a-NX-3.2, 羥基當量: 213 g/eq; Mitsui 化學公司) 取代該酚-二環戊二烯樹脂。

其熔融黏度在125℃下為1.2泊, 在150℃下為0.7泊, 且其羥基當量為447 g/eq。

固化劑之製備例25

如製備例5中所述般製備羥基已被完全苯甲醯化之樹脂(946克), 但以639克(3莫耳)之萘酚芳烷基樹脂(商品名: a-NX-3.2, 羥基當量: 213 g/eq; Mitsui 化學公司) 取代該酚芳烷基樹脂。

其熔融黏度在125℃下為4.9泊, 在150℃下為1.8泊, 且其羥基當量超過3000 g/eq(無法偵測)。

固化劑之製備例26

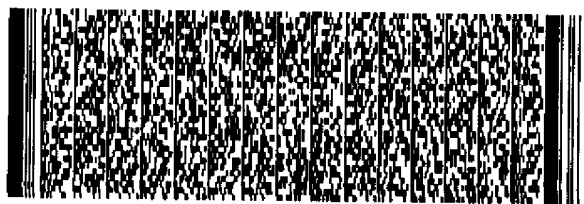
如製備例6中所述般製備90 mol%羥基被苯甲醯化之樹脂(912克), 但以639克(3莫耳)之萘酚芳烷基樹脂(商品名: a-NX-3.2, 羥基當量: 213 g/eq; Mitsui 化學公司) 取代該酚芳烷基樹脂。

其熔融黏度在125℃下為5.2泊, 在150℃下為2.1泊, 且其羥基當量為2224 g/eq。

固化劑之製備例27

如製備例10中所述般製備88 mol%羥基被苯甲醯化之樹脂(910克), 但以639克(3莫耳)之萘酚芳烷基樹脂(商品名: a-NX-3.2, 羥基當量: 213 g/eq; Mitsui 化學公司) 取代該酚芳烷基樹脂。

其熔融黏度在125℃下為5.0泊, 在150℃下為1.9泊, 且其



五、發明說明 (38)

羥基當量為1867 g/eq。

固化劑之製備例28

如製備例8中所述般製備50 mol%羥基被苯甲醯化之樹脂(790克),但以639克(3莫耳)之萘酚芳烷基樹脂(商品名:a-NX-3.2,羥基當量:213 g/eq; Mitsui化學公司)取代該萘酚芳烷基樹脂。

其熔融黏度在125℃下為5.2泊,在150℃下為2.1泊,且其羥基當量為478 g/eq。

實例1

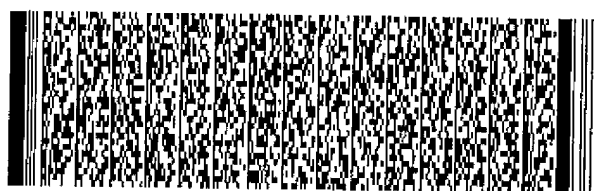
以一克當量之雙酚A型環氧丙醚(商品名:Epicoat 828, Yuka Shell Epoxy,環氧當量:184 g/eq)與取自製備例1之乙醯化萘酚芳烷基樹脂(估計酯當量=211 g/eq.)用作一環氧樹脂與一固化劑,於80℃下將其熔化揉製成一均相樹脂混合物。

於該樹脂組成物中加入0.55莫耳之以通式(1)代表之磷氧化物,其中所有 R_1 至 R_6 均為甲基(以下稱為"PZO"),該混合物於50℃下揉製1分鐘,以得到一樹脂組成物。

在該200克之樹脂組成物中混入以下比例之填料與其它添加劑,該混合物經加熱並以一軋輪揉製,以得到一封裝劑之模製材料。

無機填料:720克

[50份重量球形熔融矽氧(Halimic S-CO, Micron)與50份重量無定形熔融矽氧(Fusedrex RD-8, Tatsumori)之混合物]



五、發明說明 (39)

矽烷偶合劑：62 克

(SZ-6083, Toray Dow Corning Silicone)

棕櫚蠟：45 克

碳黑：3 克

氧化鋈：10 克

於 $150^{\circ}\text{C} \rightarrow 185^{\circ}\text{C}/5 \text{ min}$, $185^{\circ}\text{C}/5 \text{ min}$ 與 150 Kg/cm^2 之條件下使一部分如此製得之模製材料固化, 並使其於 $185^{\circ}\text{C}/8 \text{ hr}$ 條件下於一氮氣氣氛中進行後固化, 以期適度固化。

測定該固化產物之各種物性。使用相同的模製材料以低壓轉模方式製備一測試用半導體裝置。然後利用一軟焊浴進行一破裂肇始測試。

結果示於表1中。

於 150°C 下測定該樹脂組成物在軋輪揉製前之成膠時間(以下相同)。

五、發明說明 (40)

表1

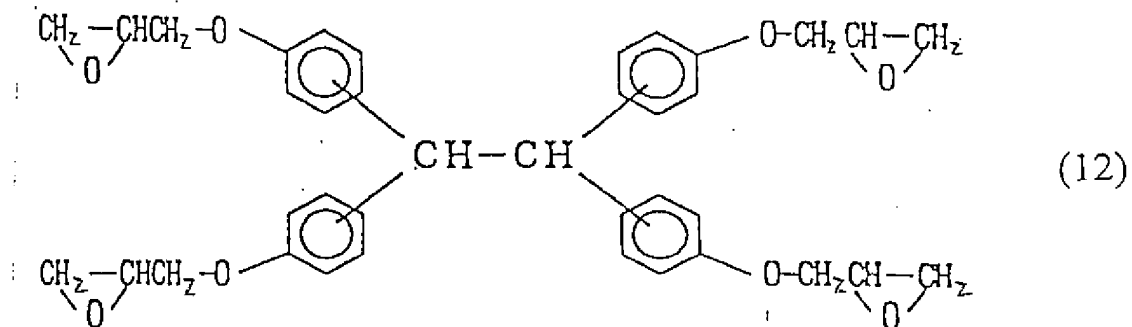
實例	1	2	3	4	5	6	7	8
比例 (wt 份數)								
-主成分								
Epicoat 828	184				184			
E1031S		189				189		
EOCN 7000			204				204	
SPIDG				233				233
-硬化劑								
製備例 1	211	←	←	←				
製備例 5					273	←	←	←
-加速劑								
PZO (mol)	0.0055	←	←	←	←	←	←	←
物理性質								
-玻璃轉化溫度 (°C)	110	111	113	114	114	115	113	117
-可撓強度 (Kgf/mm ²)	12.2	12.4	12.4	12.6	12.2	12.4	12.4	12.6
-彎折彈性係數 (Kgf/mm ²)	1650	1640	1620	1610	1450	1440	1420	1410
-沸水吸收率 (%)	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.09	0.08
-VPS 測試 (破裂/10)	0	0	0	0	0	0	0	0
-成膠時間 (min, sec)	5'23"	5'28"	5'42"	5'42"	5'23"	5'28"	5'42"	5'41"



五、發明說明 (41)

實例2

如實例1中所述般製備一封裝劑之模製材料，但以一式(12)所代表之四苯酚乙烷型環氧樹脂(商品名：E1031S, Yuka Shell Epoxy, 環氧當量：189 g/eq)用作一環氧樹脂。

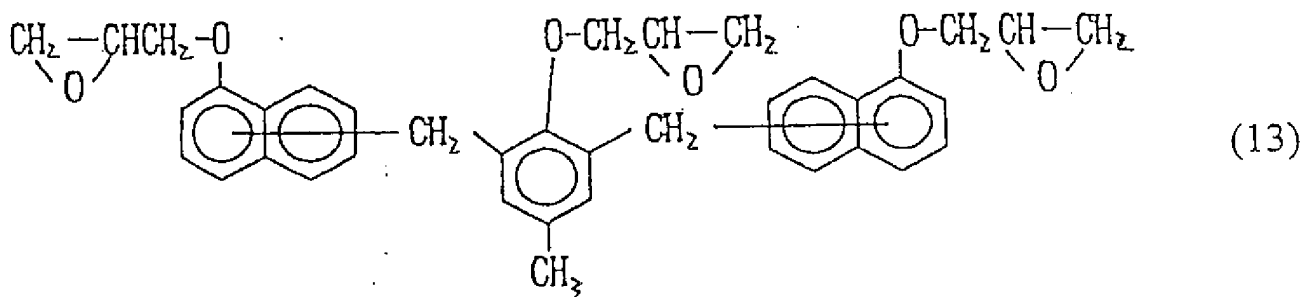


如實例1中所述般處理該材料，用以測定一固化產物之特性，並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。

結果示於表1中。

實例3

如實例1中所述般製備一封裝劑之模製材料，但以一式(13)所代表之苯酚-甲酚之酚醛樹脂縮合物型環氧樹脂(商品名：EOCN7000, Nihon Kayaku, 環氧當量：204 g/eq)用作一環氧樹脂。



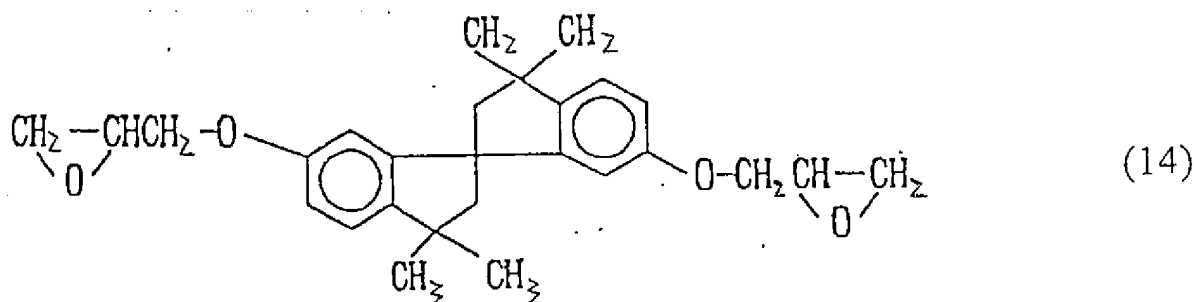
五、發明說明 (42)

如實例1中所述般處理該材料，用以測定一固化產物之物性，並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。

結果示於表1中。

實例4

如實例1中所述般製備一封裝劑之模製材料，但以一式(14)所代表之螺環二 烷二酚型環氧樹脂(商品名：SPIDG, Mitsui化學公司環氧當量：233 g/eq)用作一環氧樹脂。



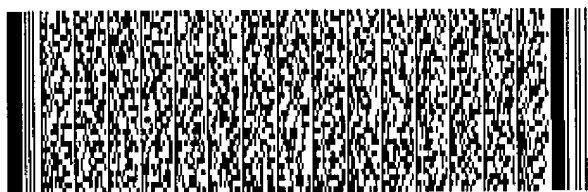
如實例1中所述般處理該材料，用以測定一固化產物之物性，並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。

結果示於表1中。

實例5-8

如實例1至4中所述般製備一封裝劑之模製材料，但固化劑為得自製備例5之苯甲醯化酚芳烷基樹脂，而環氧/官能基(羥基+酯基)之莫耳比為1/1。

如實例1至4中所述般處理該材料，用以測定一固化產物之物性，並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。



五、發明說明 (43)

結果示於表1中。

比較例1至4

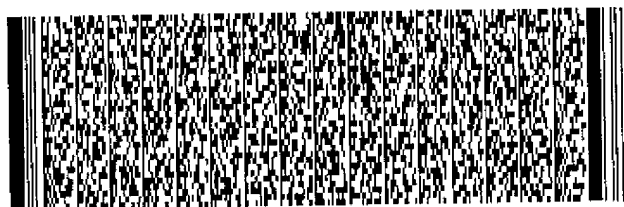
吾人企圖利用一未酯化酚芳烷基樹脂(商品名:Milex XLC-4L, 羥基當量: 169 g/eq; Mitsui 化學公司)作為一固化劑以及三苯基膦(TPP)作為一加速劑, 而如實例1至4中所述般製備模製材料, 但組成物所表現出之固化性質太差, 使得無法測定成膠時間或製備模製物。因此, 增加TPP至0.015莫耳以測定成膠時間。

結果示於表2中。

結果, 成膠時間減至與實例中者相近。如此, 如實例中所述般製備一封裝劑之模製材料。

如實例1至4中所述般處理該材料, 用以測定一固化產物之物性, 並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。

結果示於表2中。



五、發明說明 (44)

表 2

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8
比例 (wt 份數)								
-主成分								
Epicoat 828	184				184			
E1031S		189				189		
EOCN 7000			204				204	
SPIDG				233				233
-硬化劑								
XLC-4L	169	←	←	←	←	←	←	←
-加速劑								
TPP (mol)	0.015	←	←	←				
C11Z (mol)					0.015	←	←	←
物理性質								
-玻璃轉化溫度 (°C)	119	121	122	125	121	122	122	125
-可撓強度 (Kg/mm ²)	12.2	12.4	12.4	12.6	12.8	13.0	12.2	12.4
-彎折彈性係數 (Kg/mm ²)	1450	1440	1420	1410	1460	1460	1450	1440
-沸水吸收率 (%)	0.13	0.15	0.16	0.12	0.13	0.15	0.15	0.13
-VPS 測試 (破裂/10)	1	2	2	1	1	2	2	2
-成膠時間 (min,sec)	4'03"	2'48"	3'52"	4'21"	3'58"	3'39"	3'43"	4'08"



五、發明說明 (45)

比較例5至8

吾人企圖利用一未酯化酚芳烷基樹脂(商品名:Milex XLC-4L, 羥基當量: 169 g/eq; Mitsui 化學公司)作為一固化劑以及2-十一烷基咪唑(C11Z)作為一加速劑, 而如實例1至4中所述般製備模製材料, 但組成物所表現出之固化性質太差, 使得無法測定成膠時間或製備模製物。因此, 增加C11Z至0.015莫耳以測定成膠時間。

結果示於表2中。

結果, 成膠時間減至與實例中者相近。如此, 如實例中所述般製備一封裝劑之模製材料。

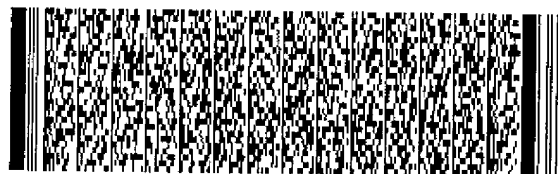
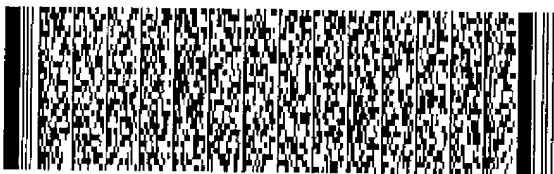
如實例1至4中所述般處理該材料, 用以測定一固化產物之物性, 並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。

結果示於表2中。

比較例9至16

利用0.015莫耳量之三苯基磷作為一加速劑, 如實例1至8中所述般製備模製材料。吾人企圖利用該等材料製備模製物, 然而其在固化前即已飄散, 而未形成模製物。

接著, 吾人企圖測定成膠時間, 但在150℃或200℃下15分鐘內均無法成膠狀。因此, 未繼續測定(表3)。



五、發明說明 (46)

表 3

比較例	9	10	11	12	13	14	15	16
比例 (wt 份數)								
-主成分								
Epicoat 828	184				184			
E1031S		189				189		
EOCN 7000			204				204	
SPIDG				233				233
-硬化劑								
製備例 1	211	←	←	←				
製備例 5					273	←	←	←
-加速劑								
TPP (mol)	0.015	←	←	←	←	←	←	←
物理性質	無硬化產物							
-玻璃轉化溫度 (°C)								
-可撓強度 (Kgf/mm ²)								
-彎折彈性係數 (Kgf/mm ²)								
-沸水吸收率 (%)								
-VPS 測試 (破裂/10)								
-成膠時間 (min,sec)								

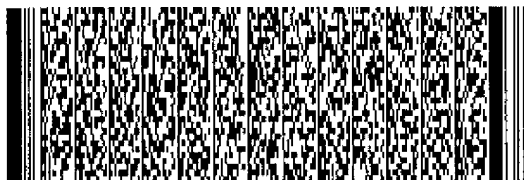


五、發明說明 (47)

比較例17至24

利用0.015莫耳量之2-十一烷基咪唑(C11Z)作為一加速劑，如實例1至8中所述般製備模製材料。吾人企圖利用該等材料製備模製物，然而其在固化前即已飄散，而未形成模製物。

接著，吾人企圖測定其成膠時間，但在150℃或200℃下15分鐘內均無法成膠狀。因此，未繼續測定(表4)。



五、發明說明 (48)

表 4

比較例	17	18	19	20	21	22	23	24
<u>比例 (wt 份數)</u>								
-主成分								
Epicoat 828	184				184			
E1031S		189				189		
EOCN 7000			204				204	
SPIDG				233				233
-硬化劑								
製備例 1	211	←	←	←				
製備例 5					273	←	←	←
-加速劑								
C11Z (mol)	0.015	←	←	←	←	←	←	←
<u>物理性質</u>	無硬化產物							
-玻璃轉化溫度 (°C)								
-可撓強度 (Kgf/mm ²)								
-彎折彈性係數 (Kgf/mm ²)								
-沸水吸收率 (%)								
-VPS 測試 (破裂/10)								
-成膠時間 (min,sec)								



五、發明說明 (49)

實例9至16

如實例1中所述般製備模製材料，但環氧樹脂為2,2',6,6'-四甲基雙酚二環氧丙基醚(商品名: YX-4000H; Yuka Shell Epoxy, 環氧當量: 184 g/eq), 固化劑為表5所列之醯化酚樹脂之一，而環氧/官能基(羥基+酯基)之莫耳比為1/1。

如實例1中所述般處理該材料，用以測定一固化產物之特性，並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。結果示於表5中。



五、發明說明 (50)

表5

實例	9	10	11	12	13	14	15	16
比例 (wt 份數)								
-主成分								
YX4000H	184	←	←	←	←	←	←	←
-硬化劑								
製備例 1	211							
製備例 5		273						
製備例 11			146					
製備例 13				208				
製備例 17					227			
製備例 19						289		
製備例 23							255	
製備例 25								317
-加速劑								
PZO (mol)	0.0055	←	←	←	←	←	←	←
物理性質								
-玻璃轉化溫度 (°C)	108	100	110	108	106	102	113	105
-可撓強度 (Kgf/mm ²)	12.2	12.2	12.8	12.8	12.2	12.1	12.4	12.9
-彎折彈性係數 (Kgf/mm ²)	1650	1650	1660	1660	1650	1620	1620	1690
-沸水吸收率 (%)	0.08	0.08	0.08	0.10	0.10	0.08	0.11	0.07
-VPS 測試 (破裂/10)	0	0	0	0	0	0	0	0
-成膠時間 (min,sec)	5'23"	5'42"	5'28"	5'48"	5'23"	5'57"	5'42"	5'33"



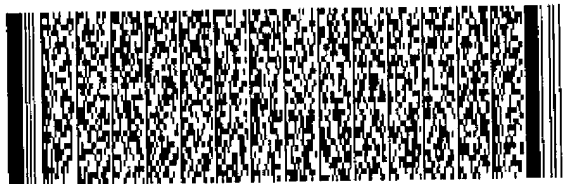
五、發明說明 (51)

實例17至24

如實例1中所述般製備模製材料，但環氧樹脂為鄰甲酚酚
甲醛(商品名：EOCN-102S; Nihon Kayaku, 環氧當量：210
g/eq), 固化劑為表6所列之醯化酚樹脂之一，而環氧/官能
基(羥基+酯基)之莫耳比為1/1。

如實例1中所述般處理該材料，用以測定一固化產物之物
性，並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。

結果示於表6中。



五、發明說明 (52)

表 6

實例	17	18	19	20	21	22	23	24
比例 (wt 份數)								
-主成分								
EOCN102S	210	←	←	←	←	←	←	←
-硬化劑								
製備例 1	211							
製備例 5		273						
製備例 11			146					
製備例 13				208				
製備例 17					227			
製備例 19						289		
製備例 23							255	
製備例 25								317
-加速劑								
PZO (mol)	0.0055	←	←	←	←	←	←	←
物理性質								
-玻璃轉化溫度 (°C)	141	120	156	150	130	119	148	132
-可撓強度 (Kgf/mm ²)	12.4	12.3	12.1	12.7	11.7	12.3	12.1	13.1
-彎折彈性係數 (Kgf/mm ²)	1690	1660	1570	1660	1500	1640	1620	1680
-沸水吸收率 (%)	0.08	0.13	0.09	0.17	0.06	0.11	0.07	0.11
-VPS 測試 (破裂/10)	0	0	0	0	0	0	0	0
-成膠時間 (min,sec)	4'51"	5'48"	4'33"	5'27"	5'04"	5'58"	5'10"	5'33"



五、發明說明 (53)

實例25至32

如實例1中所述般製備模製材料，但環氧樹脂為1,6-二氫
萘二環氧丙基醚(商品名: Epicron HP4032; Dainihon
Ink Chem., 環氧當量: 150 g/eq), 固化劑為表7所列之醯
化酚樹脂之一，而環氧/官能基(羥基+酯基)之莫耳比為
1/1。

如實例1中所述般處理該材料，用以測定一固化產物之物
性，並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。

結果示於表7中。

五、發明說明 (54)

表7

實例	25	26	27	28	29	30	31	32
比例 (wt 份數)								
-主成分								
HP4032	150	←	←	←	←	←	←	←
-硬化劑								
製備例 2	211							
製備例 6		263						
製備例 12			138					
製備例 14				198				
製備例 18					206			
製備例 20						279		
製備例 24							234	
製備例 26								307
-加速劑								
PZO (mol)	0.0055	←	←	←	←	←	←	←
物理性質								
-玻璃轉化溫度 (°C)	125	119	136	134	125	119	140	125
-可撓強度 (Kgf/mm ²)	12.9	12.8	12.8	12.8	12.9	12.9	13.6	13.5
-彎折彈性係數 (Kgf/mm ²)	1620	1615	1545	1555	1550	1550	1610	1580
-沸水吸收率 (%)	0.09	0.08	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.08
-VPS 測試 (破裂/10)	0	0	0	0	0	0	0	0
-成膠時間 (min,sec)	4'38"	4'42"	4'20"	4'25"	4'21"	4'45"	3'29"	4'52"



五、發明說明 (55)

實例33至40

如實例1中所述般製備模製材料，但環氧樹脂為酚芳烷基型環氧樹脂(商品名:E-XLC-LL; Mitsui化學公司;環氧當量: 235 g/eq), 固化劑為表8所列之醯化酚樹脂之一，而環氧/官能基(羥基+酯基)之莫耳比為1/1。

如實例1中所述般處理該材料，用以測定一固化產物之特性，並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。

結果示於表8中。



五、發明說明 (56)

表 8

實例	33	34	35	36	37	38	39	40
比例 (wt 份數)								
-主成分								
E-XLC-LL	235	←	←	←	←	←	←	←
-硬化劑								
製備例 3	190							
製備例 7		257						
製備例 9			190					
製備例 13				208				
製備例 15					196			
製備例 19						289		
製備例 21							277	
製備例 27								305
-加速劑								
PZO (mol)	0.0055	←	←	←	←	←	←	←
物理性質								
-玻璃轉化溫度 (°C)	125	125	129	135	137	113	115	130
-可撓強度 (Kgf/mm ²)	12.6	12.5	12.7	12.2	12.3	12.3	12.4	13.0
-彎折彈性係數 (Kgf/mm ²)	1670	1670	1660	1610	1590	1560	1555	1650
-沸水吸收率 (%)	0.09	0.10	0.11	0.09	0.10	0.09	0.09	0.08
-VPS 測試 (破裂/10)	0	0	0	0	0	0	0	0
-成膠時間 (min,sec)	4'48"	4'13"	3'15"	4'41"	4'15"	4'37"	4'19"	4'25"



五、發明說明 (57)

實例41至48

如實例1中所述般製備模製材料，但環氧樹脂為酚-二環戊二烯型環氧樹脂(商品名: Epicron HP-7200; Dainihon Ink Chem.; 環氧當量: 262 g/eq), 固化劑為表9所列之醯化酚樹脂之一，而環氧/官能基(羥基+酯基)之莫耳比為1/1。

如實例1中所述般處理該材料，用以測定一固化產物之物性，並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。

結果示於表9中。

於150°C下測定一樹脂組成物在軋輪揉製前之成膠時間(以下相同)。

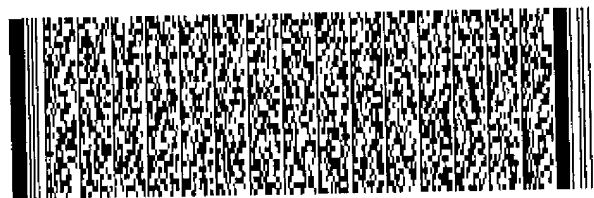
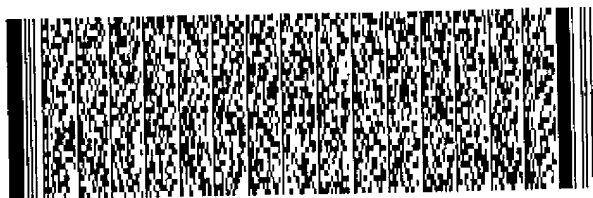
於此測得之物性如下。

-Tg (玻璃轉化溫度): 以TMA針插入技術測定(Shimazu; TMA-DRW DT-30);

-可撓強度, 彈性係數: 根據JIS K-6911測定;

-沸水吸收率: 藉由測量於100°C下沸水中加熱2小時後之重量增加而測定;

V.P.S. 測試: 於置入-85°C與85%下之熱-溼度檢測箱中168小時後, 立即將測試半導體裝置浸入240°C下之佛魯林那特液(Frolinate liquid; Sumitomo 3M; FC-70)中。計算封裝樹脂已破裂之半導體數目。結果以分數表示, 分子為具有裂痕之半導體數目, 而分母為測試裝置數目。



五、發明說明 (58)

表 9.

實例	33	34	35	36	37	38	39	40
比例 (wt 份數)								
-主成分								
HP-7200	262	←	←	←	←	←	←	←
-硬化劑								
製備例 3	173							
製備例 7		221						
製備例 9			261					
製備例 13				156				
製備例 15					277			
製備例 19						227		
製備例 21							305	
製備例 27								265
-加速劑								
PZO (mol)	0.0055	←	←	←	←	←	←	←
物理性質								
-玻璃轉化溫度 (°C)	128	125	120	145	118	120	124	128
-可撓強度 (Kgf/mm ²)	13.2	12.9	12.7	12.8	13.1	13.5	13.1	13.5
-彎折彈性係數 (Kgf/mm ²)	1530	1540	1560	1525	1540	1500	1550	1550
-沸水吸收率 (%)	0.12	0.10	0.09	0.11	0.09	0.09	0.09	0.10
-VPS 測試 (破裂/10)	0	0	0	0	0	0	0	0
-成膠時間 (min,sec)	3'28"	4'06"	4'42"	4'01"	4'47"	3'57"	5'25"	4'05"



五、發明說明 (59)

實例49

於上述實例中所述之條件下使實例17之樹脂組成物(在揉製一無機填料前之環氧樹脂/苯甲醯化酚芳烷基樹脂/PZO)固化,且以一小混磨機(Sample Mill, SK-M10型; Kyoritsu Riko)軋磨。

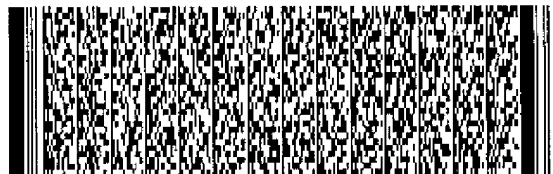
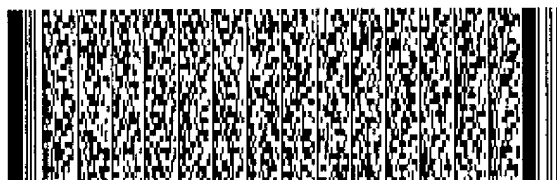
磨好的粉末(30克)利用 Soxhlet 萃取機以300克丙酮萃取2小時。

萃取物乾燥之後,得到0.15%之萃出比。

如參考諸實例而詳細說明者,包括一磷氧化物作為基本之加速劑,以及一含酯化合物作為一固化劑之本發明環氧樹脂組成物可得到一吸溼性與可撓性比起傳統環氧樹脂-酚樹脂獲大幅改善之固化產物,且對抗裂性而言非常有利。因此,可了解者為其在作為半導體積體電路之封裝劑上具有相當良好的抗裂性。

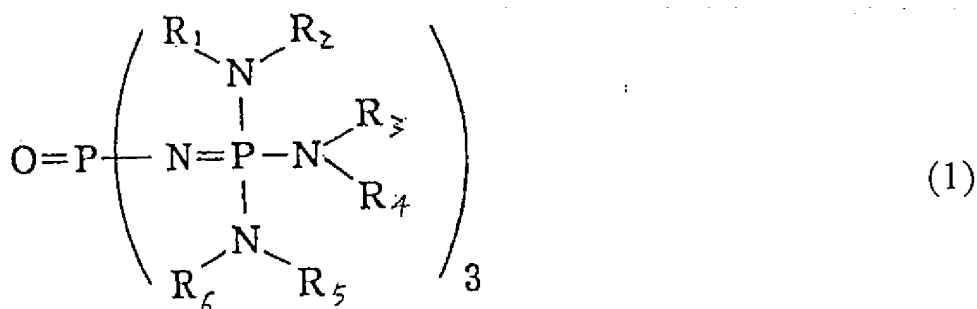
如比較例中所見者,包含傳統固化催化劑之組成物,包括三苯基磷或咪唑化合物,無法得到一固化產物,即一含酯基團未適度固化。

可證實一酯化固化劑與一磷氧化物催化劑為達成本發明中封裝劑之優異物性所必需者。



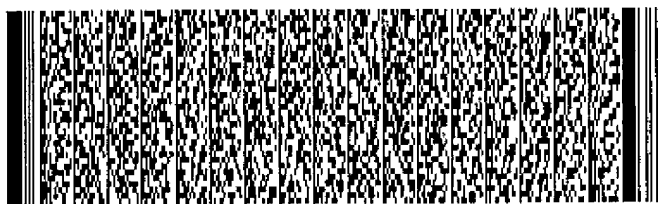
四、中文發明摘要 (發明之名稱：環氧樹脂組成物，由其製備之環氧樹脂固化產物，以及由其製得之半導體裝置)

一種環氧樹脂組成物，包括(A)一至少雙官能基環氧化合物及/或一至少雙官能基環氧樹脂，(B)包含一至少雙官能基酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂作為一固化劑，其10至100%之羥基以脂肪族或芳香族鹽基酯化，以及(C)一加速劑，該加速劑基本上包含一以通式(1)代表之磷氧化物：



英文發明摘要 (發明之名稱：Epoxy-resin composition, epoxy-resin cured product prepared therefrom, and semiconductor device manufactured therefrom)

An epoxy-resin composition comprising (A) an at least bifunctional epoxy compound and /or an at least bifunctional epoxy resin, (B) an at least bifunctional ester-containing compound and/or an at least bifunctional ester-containing resin as a curing agent, 10 to 100% of whose hydroxy groups are esterified with aliphatic or aromatic acyl groups, and (C) an accelerating agent, the accelerating agent essentially containing a phosphine oxide represented by general formula (1)

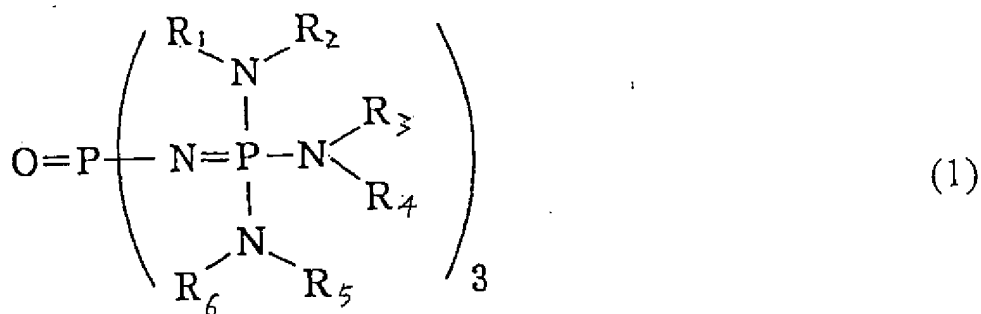


四、中文發明摘要 (發明之名稱：環氧樹脂組成物，由其製備之環氧樹脂固化物，以及由其製得之半導體裝置)

其中可相同或不同之所有 R_1 至 R_6 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、或具有6至10個碳之芳基或芳烷基。

英文發明摘要 (發明之名稱：Epoxy-resin composition, epoxy-resin cured product prepared therefrom, and semiconductor device manufactured therefrom)

:



where R_1 to R_6 all of which may be the same or not are hydrogen, straight, branched or cyclic alkyl having 1 to 10 carbons or aryl or aralkyl



四、中文發明摘要 (發明之名稱：環氧樹脂組成物及其用途)

英文發明摘要 (發明之名稱：An epoxy-resin composition and use thereof)

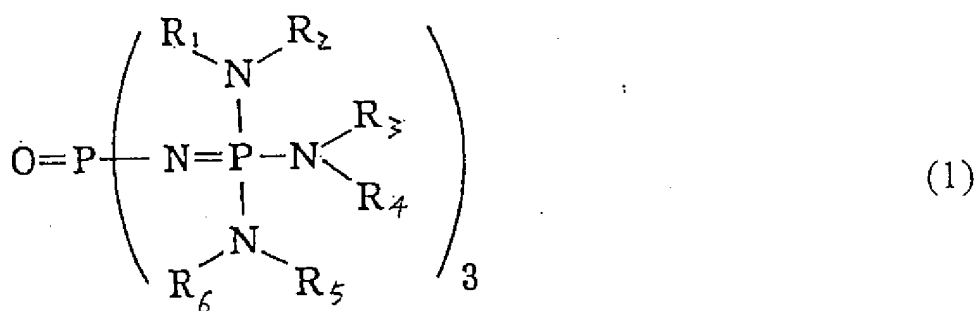
having 6 to 10 carbons.



六 申請專利範圍

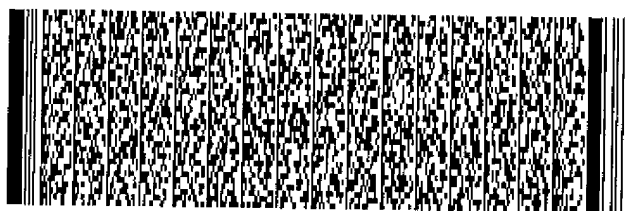
1 一種環氧樹脂組成物，包括(A)一至少雙官能基環氧化

合物及/或一至少雙官能基環氧樹脂，(B)包含一至少雙官能基酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂作為固化劑，其10至100%之羥基以脂肪族或芳香族鹽基酯化，以及(C)一加速劑，該加速劑基本上包含一以通式(1)代表之磷氧化物：

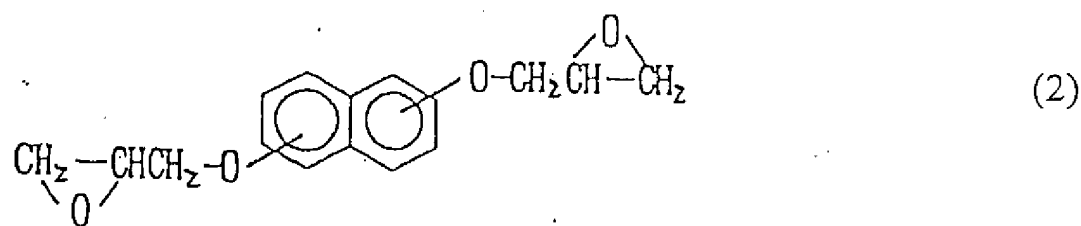


其中可相同或不同之所有 R_1 至 R_6 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、或具有6至10個碳之芳基或芳烷基。

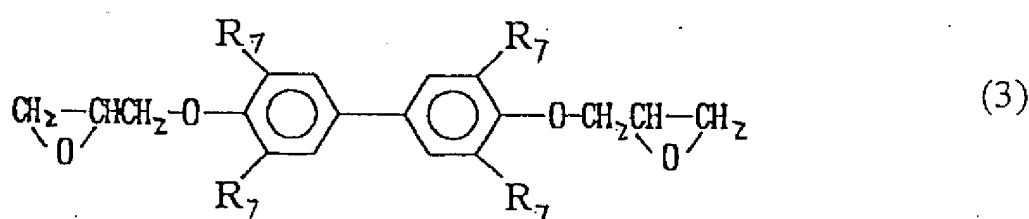
2. 如申請專利範圍第1項之環氧樹脂組成物，其中(A)該至少雙官能基環氧化合物及/或至少雙官能基環氧樹脂係選自以通式(2)表示之二羥基苯所衍生之環氧樹脂、以通式(3)表示之雙酚所衍生之環氧樹脂、以通式(4)表示之酚甲醛型樹脂所衍生之環氧樹脂、以通式(5)表示之酚芳烷基樹脂所衍生之環氧樹脂、以及以通式(6)表示之酚-二環戊二烯樹脂所衍生之環氧樹脂；



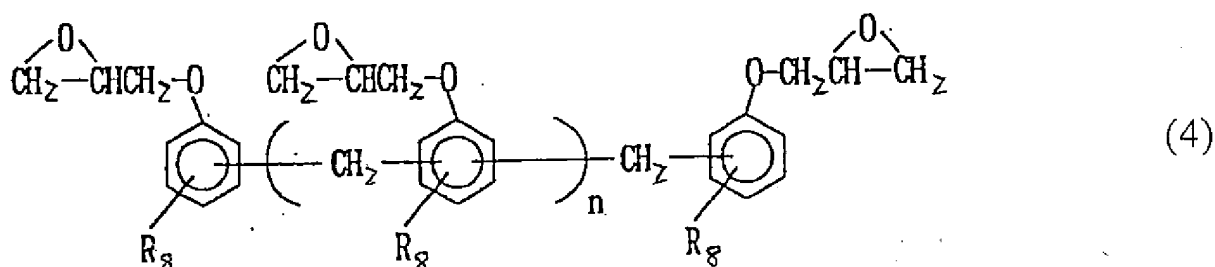
六、申請專利範圍



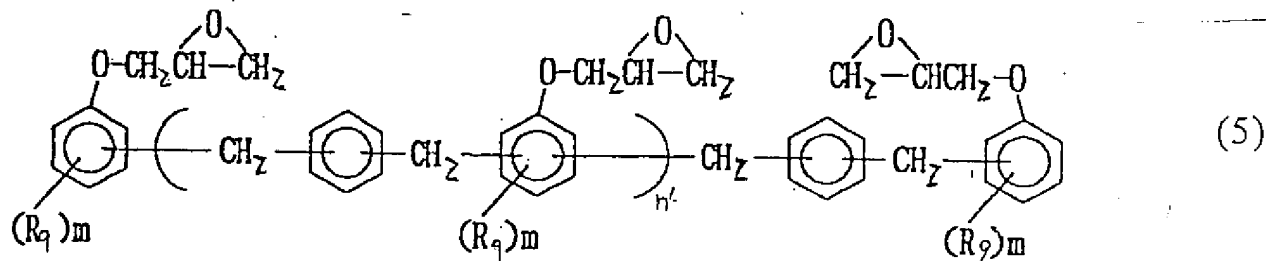
其中該環在1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 2, 6-或2, 7-位置上具2, 3-環氧丙基之取代;



其中可為相同或不同之所有R₇為氫或甲基;

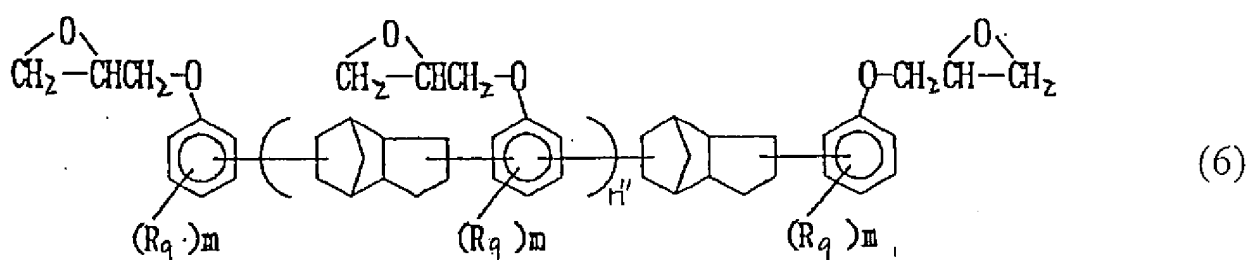


其中R₈為氫、甲基或乙基，而n為0至100之一整數，其平均為0至15;



六、申請專利範圍

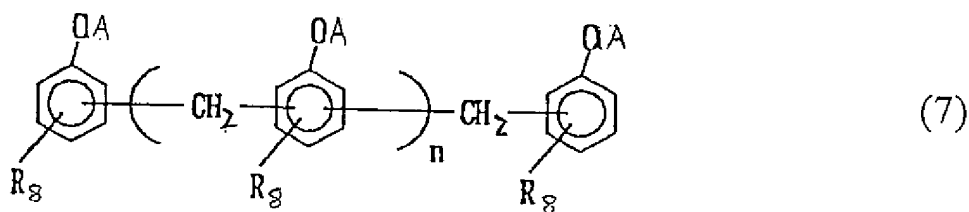
其中 R_9 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、具有1至10個碳之烷氧基、羥基、苯基或鹵素； m 為1至3之整數；而 n' 為0至100之整數，其平均為0至50；



其中 R_9 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、具有1至10個碳之烷氧基、羥基、苯基或鹵素； m 為1至3之整數；而 n' 為0至50之整數，其平均為0至15。

3. 如申請專利範圍第1項之環氧樹脂組成物，其中(B)該包含一至少雙官能基酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂，其10至100%之羥基以脂肪族或芳香族醯基酯化者，係選自由以下所衍生之含酯樹脂：

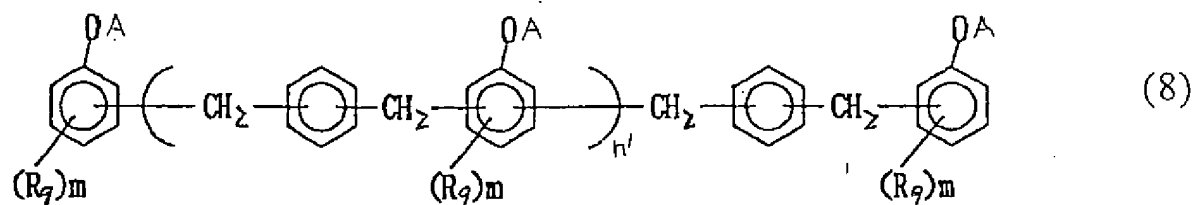
以通式(7)表示之酚甲醛型樹脂；



六、申請專利範圍

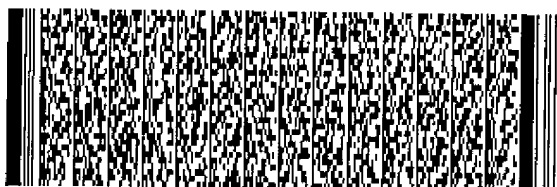
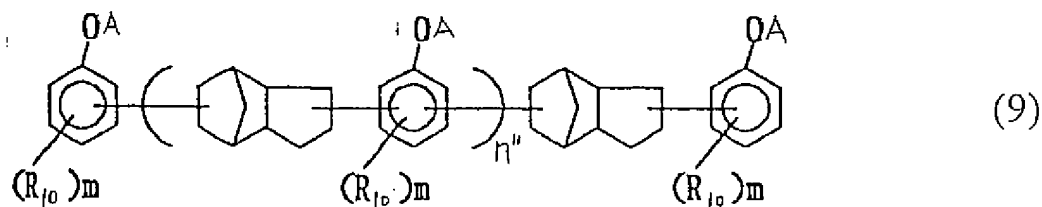
其中 R_8 為氫、甲基或乙基；A為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100；而代表重覆單元數之 n 為0至100之整數，其平均為0至15，若 n 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚衍生物；

以通式(8)表示之酚芳烷基樹脂；



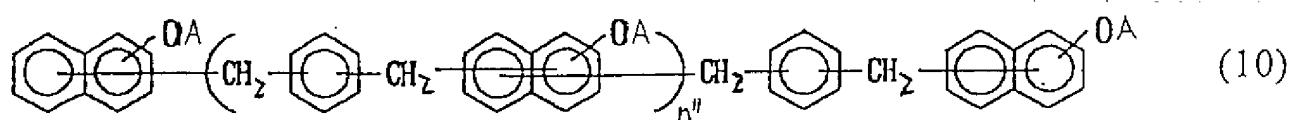
其中 R_9 為氫、具有1至9個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、具有1至10個碳之烷氧基、苯基、羥基或鹵素； m 為1至3之整數；而代表重覆單元數之 n'' 為0至100之整數，其平均為0至50，若 n'' 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚衍生物；而A為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100；

以通式(9)表示之酚-二環戊二烯樹脂；



六、申請專利範圍

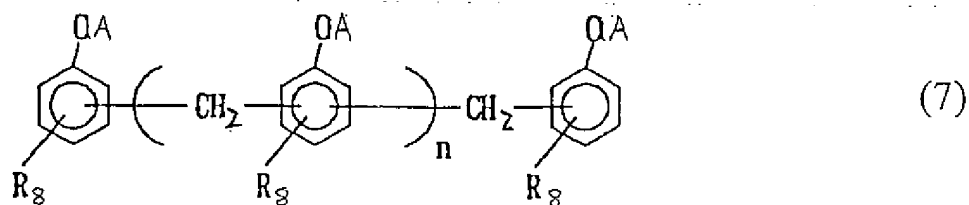
其中 R_{10} 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、苯基、羥基、鹵素或具有1至9個碳之烷氧基； m 為1至3之整數；代表重覆單元數之 n' 為0至50之整數，其平均為0至15，若 n' 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚衍生物；而A為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100；以及以通式(10)表示之苯酚芳烷基樹脂；



其中代表重覆單元數之 n' 為0至50之一整數，其平均為0至15，若 n' 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚衍生物；而A為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100。

4. 如申請專利範圍第2項之環氧樹脂組成物，其中(B)該包含一至少雙官能基酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂，其10至100%之羥基以脂肪族或芳香族鹼基酯化者，係選自由以下所衍生之含酯樹脂：

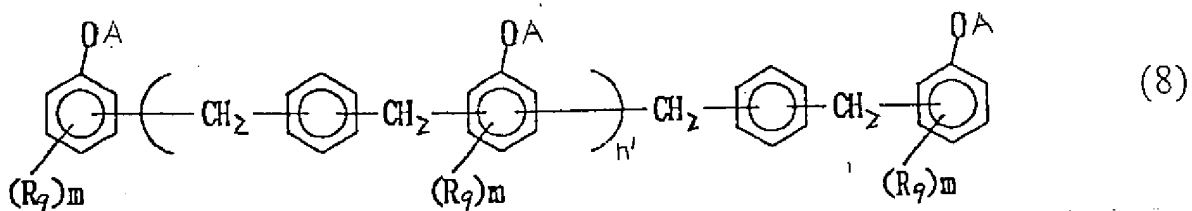
以通式(7)表示之酚甲醛型樹脂；



六、申請專利範圍

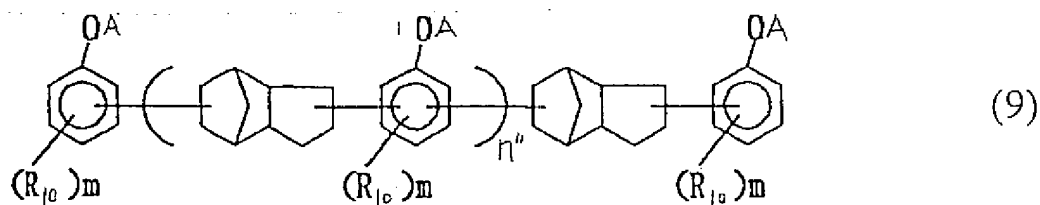
其中 R_8 為氫、甲基或乙基；A為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100；而代表重覆單元數之 n 為0至100之整數，其平均為0至15，若 n 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚化合物；

以通式(8)表示之酚芳烷基樹脂；



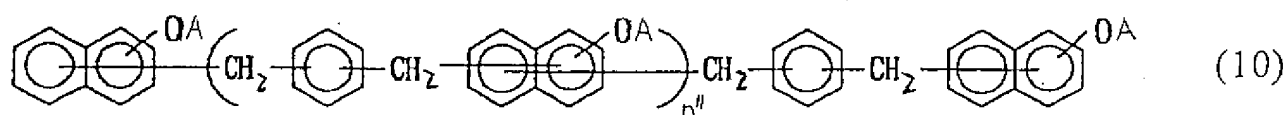
其中 R_9 為氫、具有1至9個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、具有1至10個碳之烷氧基、苯基、羥基或鹵素； m 為1至3之整數；而代表重覆單元數之 n' 為0至100之整數，其平均為0至50，若 n' 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚化合物；而A為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100；

以通式(9)表示之酚-二環戊二烯樹脂；



六、申請專利範圍

其中 R_{10} 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、苯基、羥基、鹵素或具有1至9個碳之烷氧基； m 為1至3之整數；代表重覆單元數之 n'' 為0至50之整數，其平均為0至15，若 n'' 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚化合物；而 A 為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100；以及以通式(10)表示之苯酚芳烷基樹脂；

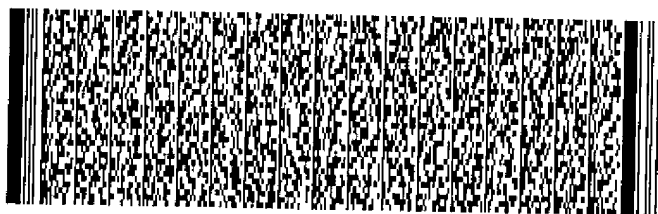


其中代表重覆單元數之 n'' 為0至50之整數，其平均為0至15，若 n'' 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚化合物；而 A 為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100。

5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之環氧樹脂組成物，包含(D)一有機及/或無機填料，其範圍為每100份重量之(A)+(B)有100至1900份重量之(D)。

6. 一種固化產物，由申請專利範圍第5項之環氧樹脂組成物熱固化而製得。

7. 一種半導體裝置，利用如申請專利範圍第5項之環氧樹脂組成物對半導體積體電路進行封裝而製成。



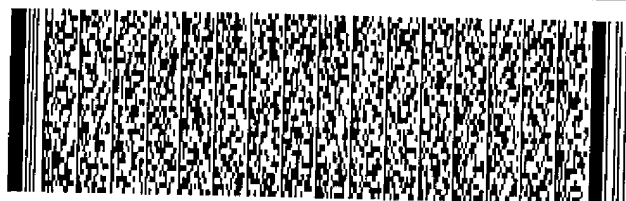
六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第1項之環氧樹脂組成物，包括(A)一至少雙官能基環氧化合物及/或一至少雙官能基環氧樹脂，(B)包含一至少雙官能基酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂作為一固化劑，其10至100%之羥基以醯基酯化，以及(C)一加速劑，其提供一固化產物，其中之10 wt%以下以迴流丙酮萃取2小時。

9. 如申請專利範圍第8項之環氧樹脂組成物，包含(D)一有機及/或無機填料，其範圍為每100份重量之(A)+(B)有100至1900份重量之(D)。

10. 一種固化產物，其係由申請專利範圍第9項之環氧樹脂組成物，在 $150^{\circ}\text{C} \rightarrow 185^{\circ}\text{C}$ 15min, 185°C 15min及 $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 之條件下熱固化而製得。

11. 一種半導體裝置，利用申請專利範圍第9項之環氧樹脂組成物對半導體積體電路進行封裝而製成。



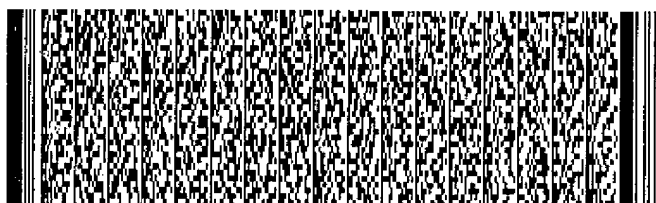
申請日期: 88.5.5	案號: 88108345	90.3.30 修正 年 月 日 補充
類別: C08G59/40, 59/42		

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

457255

一、發明名稱	中文	環氧樹脂組成物，由其製備之環氧樹脂固化產物，以及由其製得之半導體裝置
	英文	Epoxy-resin composition, epoxy-resin cured product prepared therefrom, and semiconductor device manufactured therefrom
二、發明人	姓名 (中文)	1. 浦上達宣 2. 杉本賢一 3. 田島卓雄 4. 鈴木孝太郎
	姓名 (英文)	1. Tatsuhiro URAKAMI 2. Kenichi SUGIMOTO 3. Takuo TAJIMA 4. Koutaro SUZUKI
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 日本國神奈川縣橫濱市戶塚區平戸3-42-7 2. 日本國神奈川縣橫濱市榮區飯島町2882-1-32 3. 日本國神奈川縣橫濱市港南區下永谷6-7-18 4. 日本國神奈川縣橫濱市中區石川町3-128
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 三井化學股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. 三井化學株式會社
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都千代田區霞が關三丁目2番5號
	代表人 姓名 (中文)	1. 佐藤彰夫
	代表人 姓名 (英文)	1.

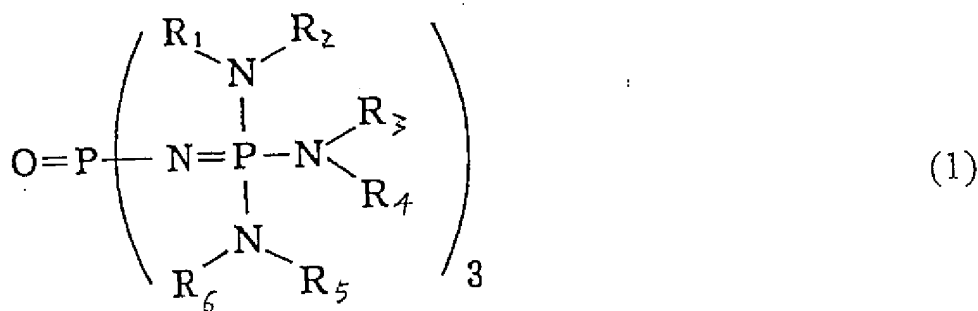


五、發明說明(6)

組成物的那些應用中；特別是半導體用之封裝劑，以得到抗裂性比傳統環氧樹脂-酚樹脂固化產物更好的封裝。

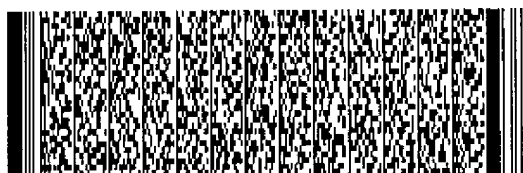
特定而言，本發明提供

(a) 一種環氧樹脂組成物，包括(A)一至少雙官能基環氧化合物及/或一至少雙官能基環氧樹脂，(B)包含一至少雙官能基酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂作為一固化劑，其10至100%之羥基以脂肪族或芳香族鹽基酯化，以及(C)一加速劑，該加速劑基本上包含一以通式(1)代表之磷氧化物：



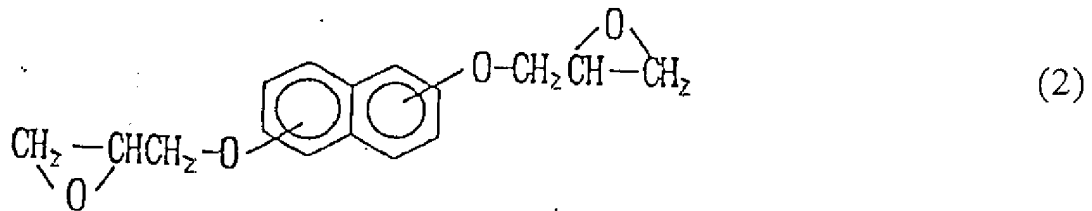
其中可相同或不同之所有 R_1 至 R_6 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、或具有6至10個碳之芳基或芳烷基。

(b) 一種如(a)中所述之環氧樹脂組成物，其中(A)該至少雙官能基環氧化合物及/或至少雙官能基環氧樹脂係選自以通式(2)表示之二羥基苯所衍生之環氧樹脂、以通式(3)表示之雙酚所衍生之環氧樹脂、以通式(4)表示之酚甲醛型樹脂所衍生之環氧樹脂、以通式(5)表示之酚芳烷基樹脂所衍生之環氧樹脂、以及以通式(6)表示之酚-二環戊二

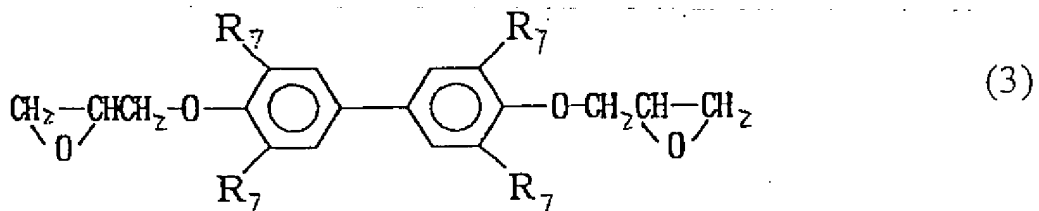


五、發明說明 (7)

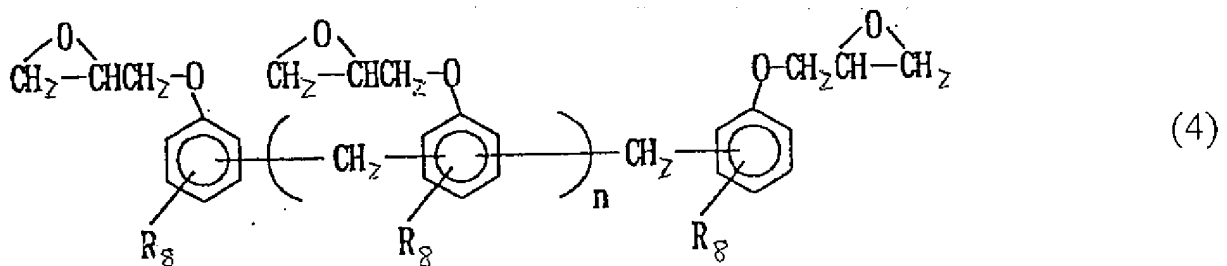
烯樹脂所衍生之環氧樹脂；



其中該環在1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 2, 6-或2, 7-位置上具2, 3-環氧丙基之取代；



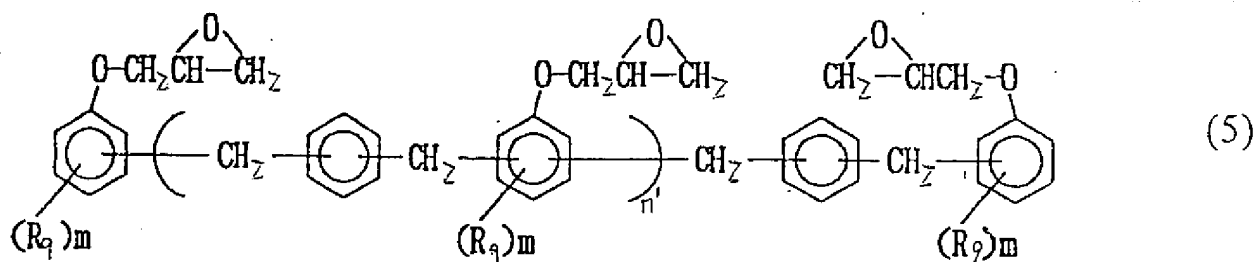
其中可為相同或不同之所有R₇為氫或甲基；



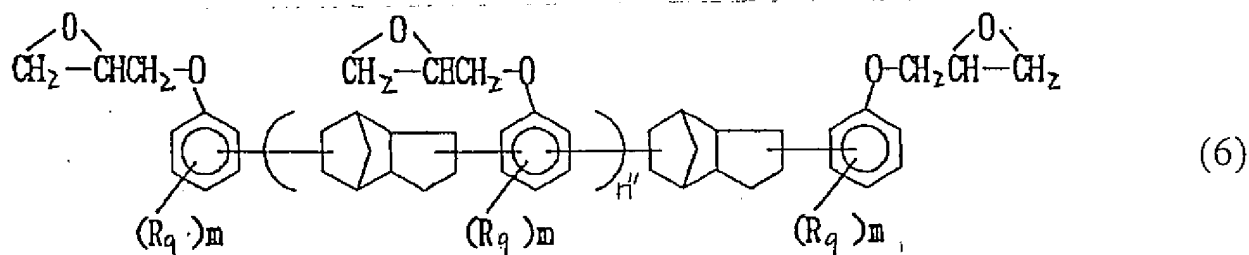
其中R₈為氫、甲基或乙基，而n為0至100之一整數，其平均為0至15；



五、發明說明 (8)



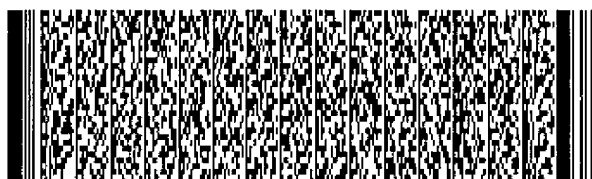
其中 R_q 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、具有1至10個碳之烷氧基、羥基、苯基或鹵素； m 為1至3之一整數；而 n' 為0至100之一整數，其平均為0至50；



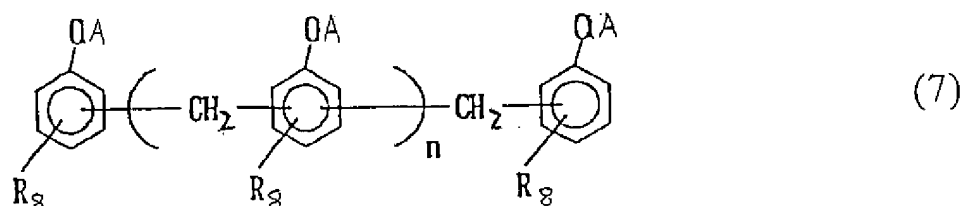
其中 R_q 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、具有1至10個碳之烷氧基、羥基、苯基或鹵素； m 為1至3之一整數；而 n' 為0至50之一整數，其平均為0至15。

(c) 一種如(a)或(b)中所述之環氧樹脂組成物，其中(B)該包含一至少雙官能基酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂，其10至100%之羥基以脂肪族或芳香族醯基酯化者，係選自由以下所衍生之含酯樹脂：

以通式(7)表示之酚甲醛型樹脂；

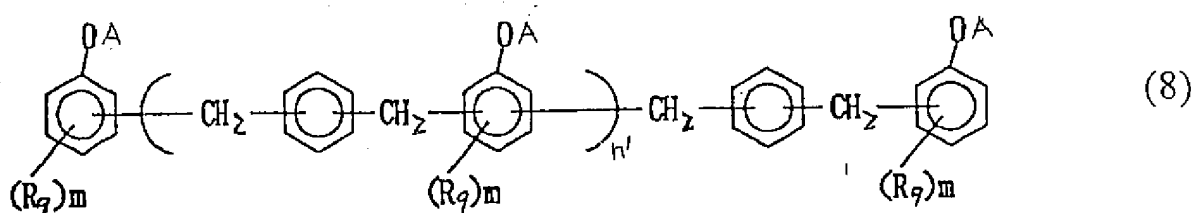


五、發明說明 (9)



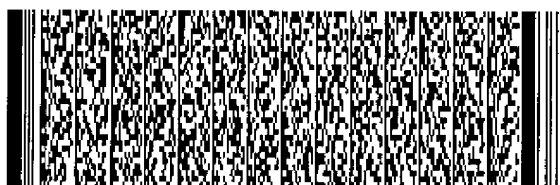
其中 R_8 為氫、甲基或乙基；A為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100；而代表重覆單元數之 n 為0至100之一整數，其平均為0至15，若 n 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚衍生物；

以通式(8)表示之酚芳烷基樹脂；

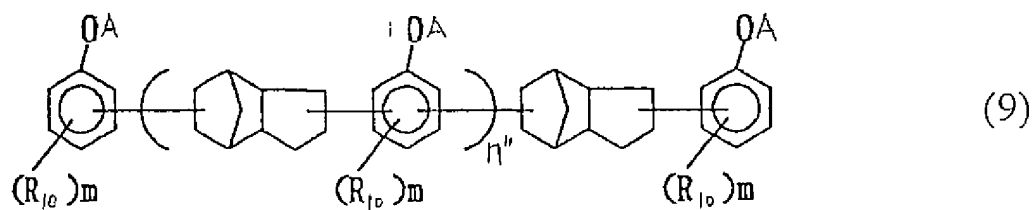


其中 R_9 為氫、具有1至9個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、具有1至10個碳之烷氧基、苯基、羥基或鹵素； m 為1至3之一整數；而代表重覆單元數之 n' 為0至100之一整數，其平均為0至50，若 n' 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚衍生物；而A為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100；

以通式(9)表示之酚-二環戊二烯樹脂；

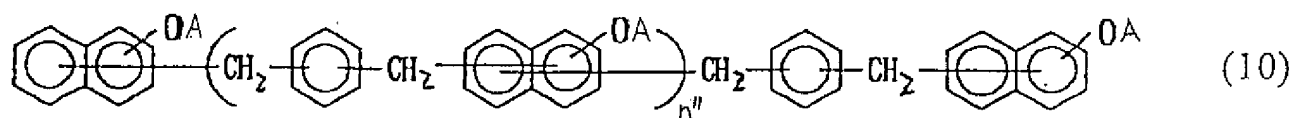


五、發明說明 (10)



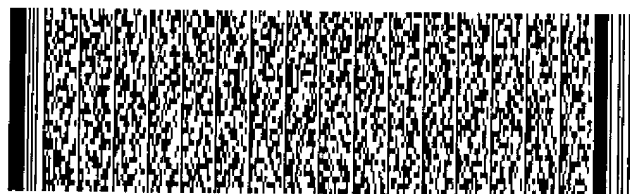
其中 R_{10} 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、苯基、羥基、鹵素或具有1至9個碳之烷氧基； m 為1至3之一整數；代表重覆單元數之 n'' 為0至50之一整數，其平均為0至15，若 n'' 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚衍生物；而 A 為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100；以及

以通式(10)表示之萘酚芳烷基樹脂；



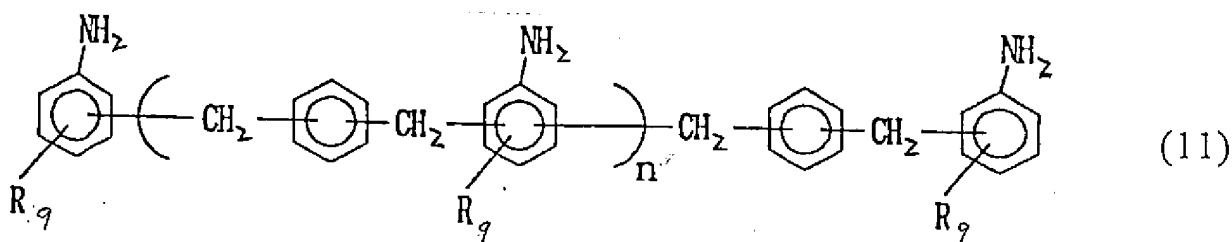
其中代表重覆單元數之 n'' 為0至50之一整數，其平均為0至15，若 n'' 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙酚衍生物；而 A 為氫或鹼基，此處氫/鹼基之莫耳比為90/10至0/100。

(d) 一種如(a)至(c)中任一者所述之環氧樹脂組成物，包括(D)一有機及/或無機填料，其範圍為每100份重量之(A)+(B)有100至1900份重量之(D)。



五、發明說明 (14)

脂肪族與芳香族胺，如乙二胺、丙二胺、六亞甲基二胺、苯胺、4,4'-二胺基苯基甲烷(MDA)、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、2,2-雙(4,4'-二胺基苯基)丙烷、間二甲苯二胺、對二甲苯二胺、1,2-二胺基環己烷、以及通式(11)表示之苯胺芳烷基樹脂(商品名: Anilix, Mitsui 化學公司)；



其中 R_9 為氫或具有1至9個碳之直鏈、具支鏈或環烷基；而代表重覆單元數之 n 為0至50之一整數，其平均為0至15，若 n 的重覆單元數平均為0時，該式代表雙苯胺化合物；

胺基酚，如間胺基酚、對胺基酚、2-(4-胺基苯基)-2-(4'-羥基苯基)丙烷、以及4-胺基苯基-4-羥基苯基)甲烷；

羧酸，如酞酸、異酞酸、對酞酸、四氫酞酸、六氫酞酸、二聚物酸、以及1,3-二羧基環己烷；及

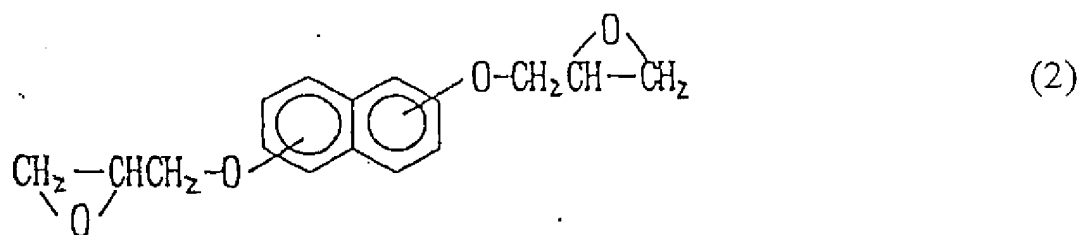
羥基羧酸，如水楊酸與羥基苯甲酸。

此種具有活性氫之化合物可由已知方法環氧丙基化。一般可在一鹵化氫受器存在下使一化合物與一環氧氯丙烷反應。眾所周知者，一環氧丙基酯之製備較佳可利用一金屬催化劑，特別是如 TiNO_3 與 $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ 等鈦化合物，使羧酸

五、發明說明 (15)

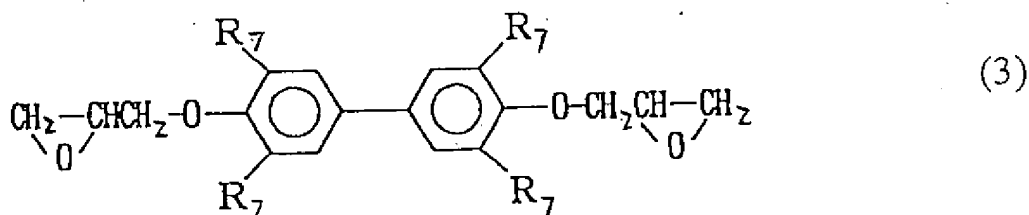
甲酯與環氧丙醇反應而得。

本發明主要相關之較佳半導體積體電路封裝劑包括由酚化合物或酚樹脂所衍生之環氧丙醚；特別是以通式(2)表示之二羥基萘所衍生之環氧化合物；



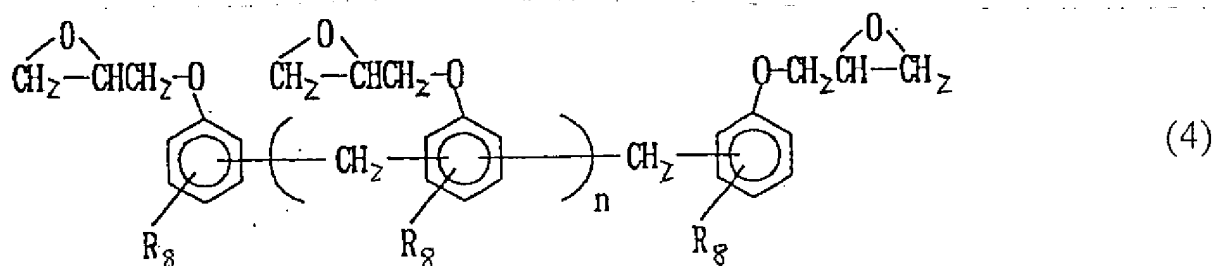
其中該環在1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 2, 6-或2, 7-位置上具2, 3-環氧丙基之取代；

以通式(3)表示之雙酚所衍生之環氧樹脂；



其中可為相同或不同之所有R₇為氫或甲基；

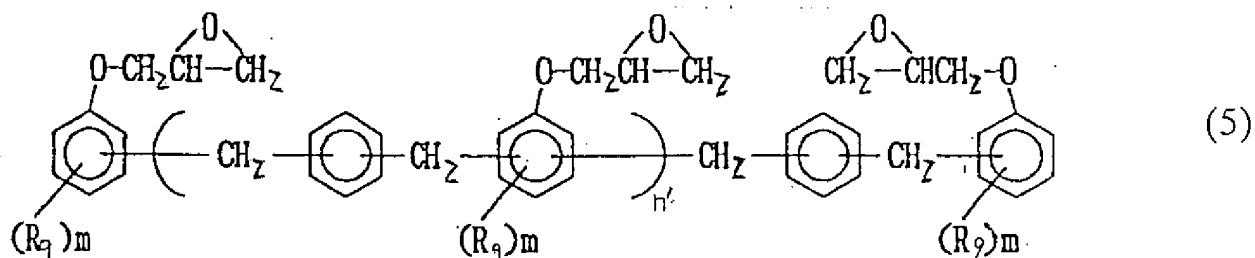
以通式(4)表示之酚甲醛型樹脂所衍生之環氧樹脂；



五、發明說明 (16)

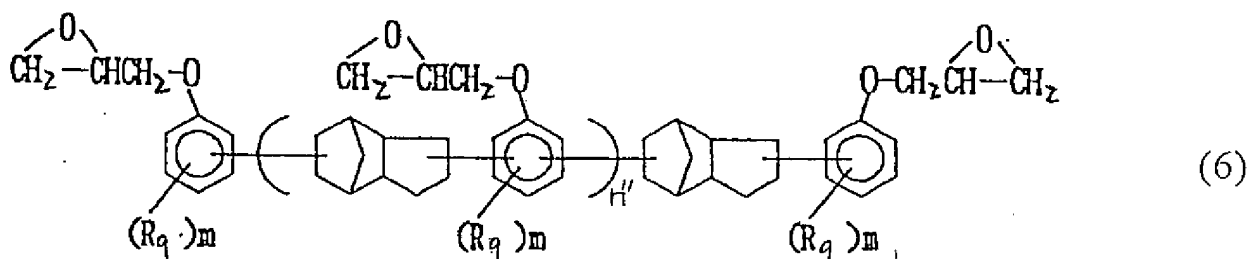
其中 R_8 為氫、甲基或乙基，而 n 為0至100之一整數，其平均為0至15；

以通式(5)表示之酚芳烷基樹脂所衍生之環氧樹脂；



其中 R_9 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、具有1至10個碳之烷氧基、羥基、苯基或鹵素； m 為1至3之一整數；而 n' 為0至100之一整數，其平均為0至50；以及

以通式(6)表示之酚-二環戊二烯樹脂所衍生之環氧樹脂；



其中 R_9 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、具有1至10個碳之烷氧基、羥基、苯基或鹵素； m 為1至3之一整數；而 n' 為0至50之一整數，其平均為0至15。

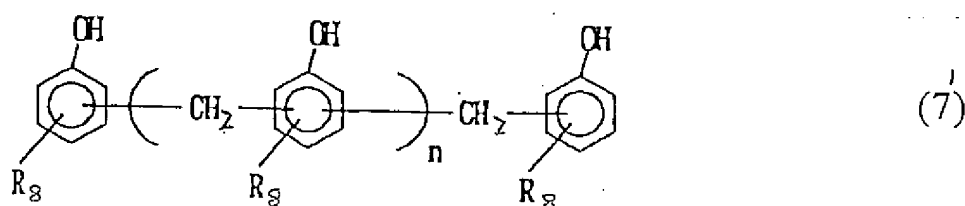
在本發明之環氧樹脂組成物中，(B)包含一至少雙官能基



五、發明說明 (17)

酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂作為一固化劑，其10至100%之羥基以脂肪族或芳香族鹽基酯化。可進行此酯化之化合物可包括在一分子中具有兩個或以上酚型羥基者；因此可使用所有酚或酚樹脂做為一環氧材料。特定的實例包括

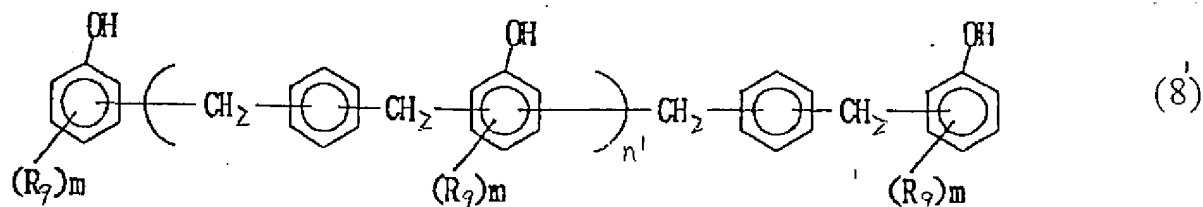
以通式(7')表示之酚甲醛型樹脂；



其中 R_8 為氫、甲基或乙基；代表重覆單元數之 n 為0至100之一整數，其平均為0至15，如酚之酚甲醛樹脂與甲酚之酚甲醛樹脂；若 n 的重覆單元數平均為0時，該式代表一雙酚化合物；

將該酚甲醛樹脂中之雙酚除去後之殘餘基團（至少三酚；稱為“VR”）；

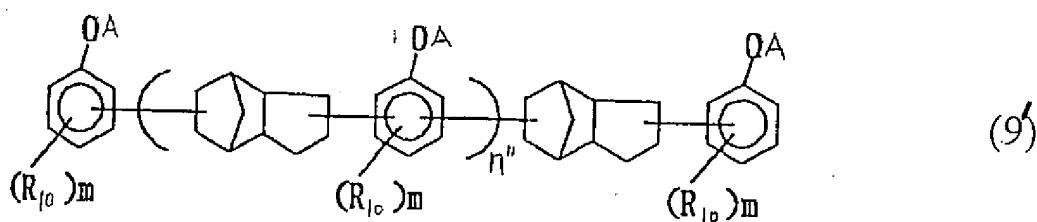
以通式(8')表示之酚芳烷基樹脂；



五、發明說明 (18)

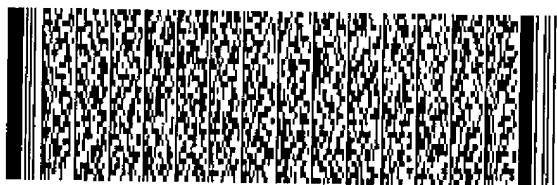
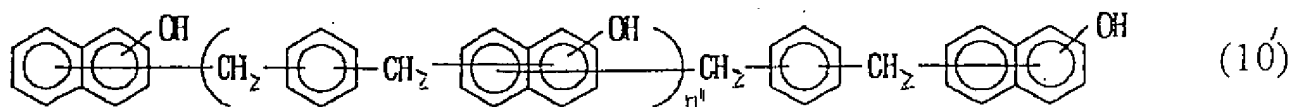
其中 R_9 為氫、具有1至9個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、苯基、羥基、鹵素或具有1至10個碳之烷氧基、； m 為1至3之一整數；而代表重覆單元數之 n' 為0至100之一整數，其平均為0至50，若 n' 的重覆單元數平均為0時，該式代表一雙酚化合物；

以通式(9')表示之酚-二環戊二烯樹脂；



其中 R_{10} 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、苯基、羥基、鹵素或具有1至9個碳之烷氧基； m 為1至3之一整數；代表重覆單元數之 n' 為0至50之一整數，其平均為0至15，若 n' 的重覆單元數平均為0時，該式代表一雙酚化合物；以及

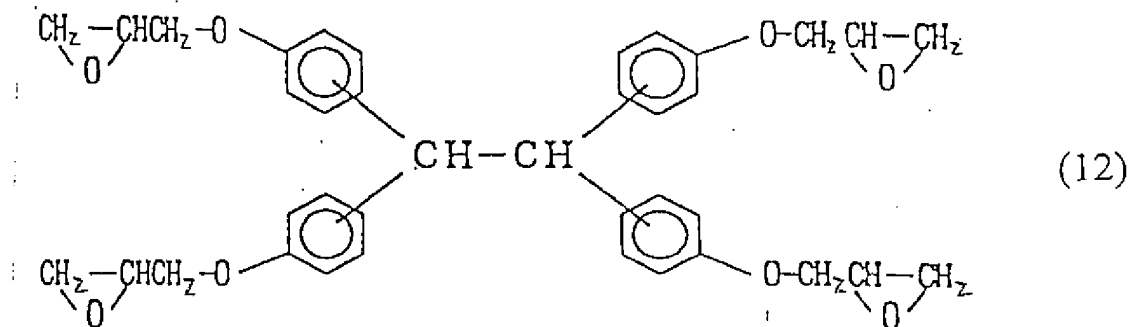
以通式(10')表示之萘酚芳烷基樹脂；



五、發明說明 (41)

實例2

如實例1中所述般製備一封裝劑之模製材料，但以一式(12)所代表之四苯酚乙烷型環氧樹脂(商品名：E1031S, Yuka Shell Epoxy, 環氧當量：189 g/eq)用作一環氧樹脂。

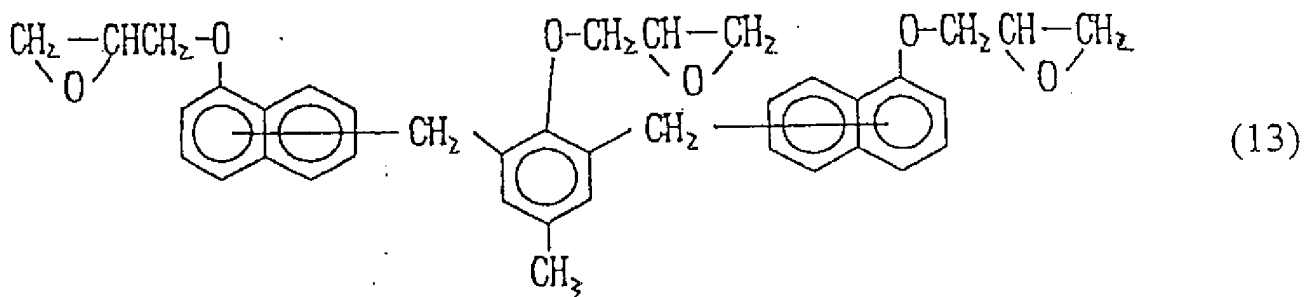


如實例1中所述般處理該材料，用以測定一固化產物之特性，並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。

結果示於表1中。

實例3

如實例1中所述般製備一封裝劑之模製材料，但以一式(13)所代表之苯酚-甲酚之酚醛樹脂縮合物型環氧樹脂(商品名：EOCN7000, Nihon Kayaku, 環氧當量：204 g/eq)用作一環氧樹脂。



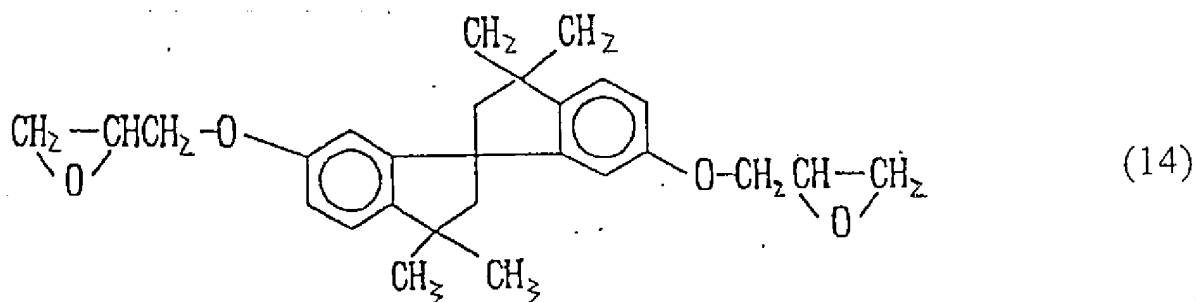
五、發明說明 (42)

如實例1中所述般處理該材料，用以測定一固化產物之物性，並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。

結果示於表1中。

實例4

如實例1中所述般製備一封裝劑之模製材料，但以一式(14)所代表之螺環二 烷二酚型環氧樹脂(商品名：SPIDG, Mitsui化學公司環氧當量：233 g/eq)用作一環氧樹脂。



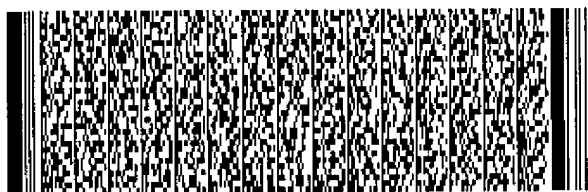
如實例1中所述般處理該材料，用以測定一固化產物之物性，並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。

結果示於表1中。

實例5-8

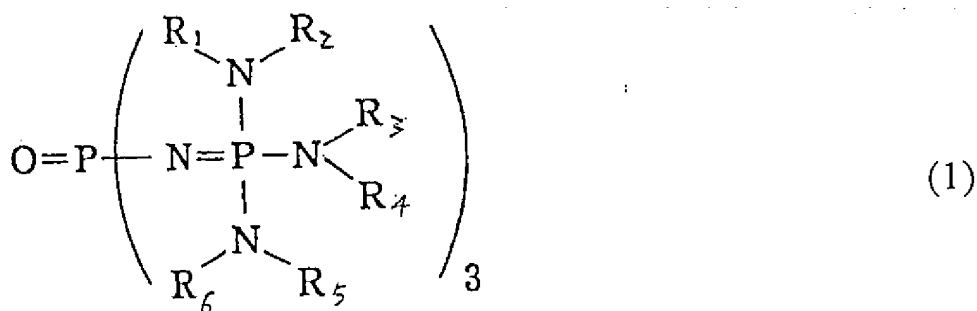
如實例1至4中所述般製備一封裝劑之模製材料，但固化劑為得自製備例5之苯甲醯化酚芳烷基樹脂，而環氧/官能基(羥基+酯基)之莫耳比為1/1。

如實例1至4中所述般處理該材料，用以測定一固化產物之物性，並用以進行一測試半導體裝置之破裂測試。



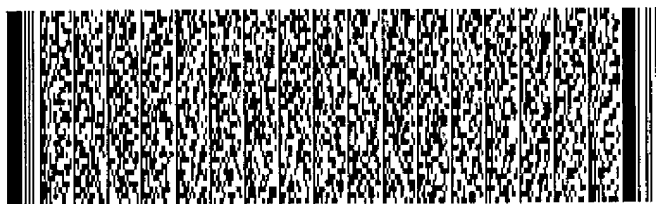
四、中文發明摘要 (發明之名稱：環氧樹脂組成物，由其製備之環氧樹脂固化產物，以及由其製得之半導體裝置)

一種環氧樹脂組成物，包括(A)一至少雙官能基環氧化合物及/或一至少雙官能基環氧樹脂，(B)包含一至少雙官能基酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂作為一固化劑，其10至100%之羥基以脂肪族或芳香族鹽基酯化，以及(C)一加速劑，該加速劑基本上包含一以通式(1)代表之磷氧化物：



英文發明摘要 (發明之名稱：Epoxy-resin composition, epoxy-resin cured product prepared therefrom, and semiconductor device manufactured therefrom)

An epoxy-resin composition comprising (A) an at least bifunctional epoxy compound and /or an at least bifunctional epoxy resin, (B) an at least bifunctional ester-containing compound and/or an at least bifunctional ester-containing resin as a curing agent, 10 to 100% of whose hydroxy groups are esterified with aliphatic or aromatic acyl groups, and (C) an accelerating agent, the accelerating agent essentially containing a phosphine oxide represented by general formula (1)

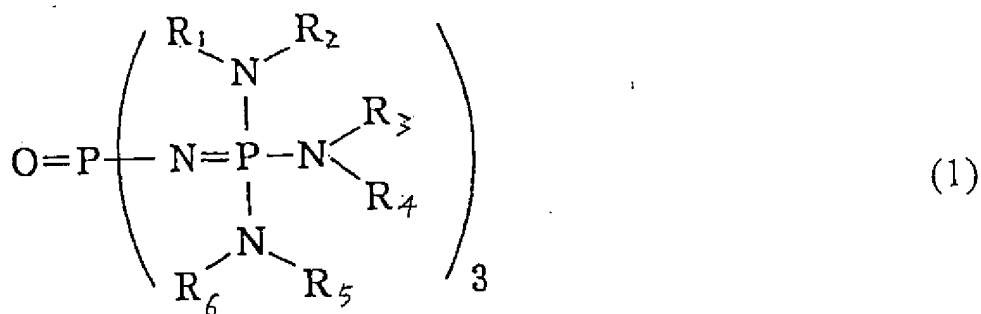


四、中文發明摘要 (發明之名稱：環氧樹脂組成物，由其製備之環氧樹脂固化物，以及由其製得之半導體裝置)

其中可相同或不同之所有 R_1 至 R_6 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、或具有6至10個碳之芳基或芳烷基。

英文發明摘要 (發明之名稱：Epoxy-resin composition, epoxy-resin cured product prepared therefrom, and semiconductor device manufactured therefrom)

:



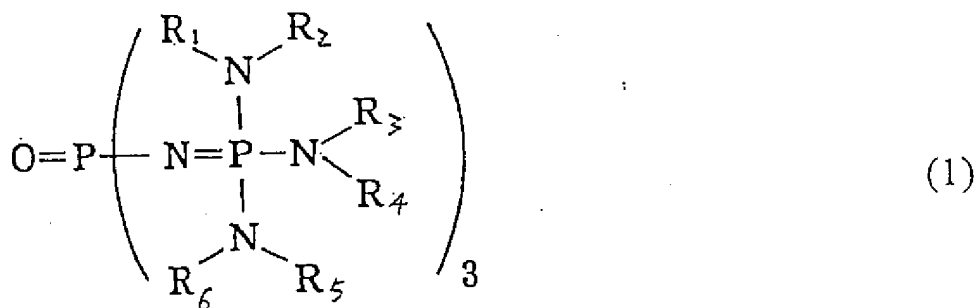
where R_1 to R_6 all of which may be the same or not are hydrogen, straight, branched or cyclic alkyl having 1 to 10 carbons or aryl or aralkyl



六 申請專利範圍

1 一種環氧樹脂組成物，包括(A)一至少雙官能基環氧化

合物及/或一至少雙官能基環氧樹脂，(B)包含一至少雙官能基酯之化合物及/或包含一至少雙官能基酯之樹脂作為固化劑，其10至100%之羥基以脂肪族或芳香族鹽基酯化，以及(C)一加速劑，該加速劑基本上包含一以通式(1)代表之磷氧化物：



其中可相同或不同之所有 R_1 至 R_6 為氫、具有1至10個碳之直鏈、具支鏈或環烷基、或具有6至10個碳之芳基或芳烷基。

2. 如申請專利範圍第1項之環氧樹脂組成物，其中(A)該至少雙官能基環氧化合物及/或至少雙官能基環氧樹脂係選自以通式(2)表示之二羥基苯所衍生之環氧樹脂、以通式(3)表示之雙酚所衍生之環氧樹脂、以通式(4)表示之酚甲醛型樹脂所衍生之環氧樹脂、以通式(5)表示之酚芳烷基樹脂所衍生之環氧樹脂、以及以通式(6)表示之酚-二環戊二烯樹脂所衍生之環氧樹脂；

