

公告本

申請日期	88 年 3 月 9 日
案 號	88103626
類 別	C08L 6/00, H01L 21/56

A4
C4

459016

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新型名稱	中 文	環氧樹脂組成物及經樹脂包封之半導體裝置
	英 文	Epoxy resin composition and resin-encapsulated semiconductor device
二、發明 人創作	姓 名	(1) 松岡祥樹 (2) 平野泰弘 (3) 中島伸幸
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國茨城縣筑波市春日二-四〇-一一-二〇八 (2) 日本國千葉縣千葉市稻毛區黑砂三-九-六-一一-〇五 (3) 日本國茨城縣筑波市梅園二-一-三-一一-五-二〇四
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 住友化學工業股份有限公司 住友化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪市中央區北浜四丁目五番三三號
	代 表 人 姓 名	(1) 香西昭夫

裝 訂 線

五、發明說明（1）

發明之背景

發明領域

本發明與用於粘著劑、塗料與電子材料／電器材料（例如絕緣材料、多層板等）之環氧樹脂組成物，尤其是用來包封電子裝置之環氧樹脂組成物有關。

相關技藝描述

近來，就包封半導體（如LSI，IC，電晶體等）而言，使用上具經濟效益的環氧樹脂組成物之傳遞模塑法被利用。

尤其，近來使用LSI表面安裝法，而且使用直接浸入焊劑浴法的情形正逐漸增加。由於此種處理法係將包封材料暴露於200℃以上的高溫中，使包封材料內所吸收的水份膨脹的緣故，材料因而產生了裂痕，而且在接觸面處發生小塊剝落的現象。

因此，環氧樹脂包封劑需要擁有以下性質：低水份吸收性、高抗破裂性及經改良的粘著性。此外，就獲得低水份吸收性的目的而言，我們所期望的是低粘度之環氧樹脂，其中可被填充以高濃度的填料。目前，主要被使用的包封材料，係其中鄰位甲酚酚醛清漆之縮水甘油醚被充作多官能基的環氧樹脂使用的，以及酚醛清漆被充作熟化劑使用的，然而當包封材料於貯存期間吸收了水份的時候，上述的問題便發生了。因此，要避免這些問題，包封材料在實際使用的場合中應加以包裝，以便防止水份的吸收。

五、發明說明(2)

另一方面，目前所使用的聯苯基型環氧樹脂，它擁有較低的粘度，而且可以比多官能基環氧樹脂含有更高濃度的填料，這是因為聯苯基環氧樹脂係雙官能基環氧樹脂，並且擁有低分子量的緣故。因此，當整體的包裝及其強度可以被提高之時，可以降低受聯苯基型環氧樹脂所左右之水份吸收，因而可以獲得同鄰位甲酚酚醛清漆之縮水甘油醚形式的環氧樹脂比較極佳的抗破裂性。然而，聯苯基型環氧樹脂的問題，即經熟化的聯苯基型環氧樹脂物件之模塑性較多官能基環氧樹脂為低。

再者，擁有低熔化粘度之非晶形環氧樹脂之軟化點通常為低時，而且在貯存時有塊化的現象以致可加工性減退的問題。因此，通常是利用冷藏庫來冷卻貯存非晶形環氧樹脂，而且生產效率差且不經濟。

已有使用 α -甲基苾之二酚作為包封材料之提案（例如JP-A-6-345849）。然而該案所揭露的環氧化合物在模塑性等方面不足。

本發明之目的係提供環氧樹脂組成物，它擁有極佳的模塑性（粘度低，且可充填以高密度的填料）及高的軟化點，並且在貯存期間幾乎不會塊化。

發明之梗概

本發明如下。

〔1〕環氧樹脂組成物，它包含：（A）雙官能基結晶形環氧化合物，（B）分子中擁有具三個以上環氧基的非晶

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

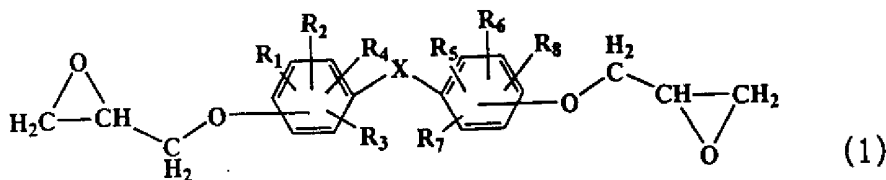
訂
線

五、發明說明(3)

形三酚甲烷型環氧化合物，及(C)具有酚式羥基之環氧化劑。

(2)環氧樹脂組成物，它包含：(A)雙官能基結晶形環氧化合物，與(B)分子中擁有三個以上環氧基的非晶形三酚甲烷型環氧化合物，其中於環氧化合物(B)中有微晶形式之全部或部份的環氧化合物(A)散佈其中。

本發明所用的環氧化合物(A)為雙官能基非晶形環氧化合物，而且可以通式(1)適切地代表之。



此處，X代表 $-N=N-$ ， $-CH=C(R_9)-$ ， $-O-CO-$ ， $-CH=C(CN)-$ ， $-C\equiv C-$ ， $-CH=CH-CO-$ 或單鍵。R₁至R₉各獨立地代表具有1-6個碳原子之無環的烷基或環烷基、氫原子或鹵素原子。較合適的是X為 $-CH=C(R_9)-$ 。

以通式(1)代表的環氧化合物之取代基R₁-R₉之具體實例，包括：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環己基、苯基、甲苯基、二甲苯基(包括各種異構物)、氫原子、溴原子等。

通式(1)中，芪二酚(X為 $-CH=C(R_9)-$)之縮水甘油醚可藉由已知的芪二酚之縮水甘油醚化作用而獲得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明(4)

就製作充作環氧化合物之原料來使用的芪二酚化合物之方法而言，參考例(Von Rolf H. Sieber, Liebigs Ann. Chem. 730, 31-46 (1969))揭示製作化合物，如4,4'-二羥基芪，4,4'-二羥基-3,3'-二甲基芪與4,4'-二羥基-3,3',5,5'-四甲基芪之方法及化合物之物理性質。

另一方面，也了解了 α -甲基芪之二酚化合物，並且舉例加以說明，METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE (HOUBEN-WEYL) BAND IV/1C Phenol Teil2 P 1034揭露以酚及氯丙酮當啓始物來製作4,4'-二羥基- α -甲基芪之方法。

被充作原料來使用的芪酚之具體實例，包括：4,4'-二羥基-3-甲基芪，4,4'-二羥基-3-乙基芪，4,4'-二羥基-3-丙基芪，4,4'-二羥基-3-戊基芪，4,4'-二羥基-3-己基芪，4,4'-二羥基-2,3-二甲基芪，4,4'-二羥基-2,6-二甲基芪，4,4'-二羥基-2,3'-二甲基芪，4,4'-二羥基-3,3',5-三甲基芪，4,4'-二羥基-2',3,5-三甲基芪，4,4'-二羥基-2',3,3',5-四甲基芪，4,4'-二羥基-2',3,5,6'-四甲基芪，3-叔丁基-4,4'-二羥基-3'-甲基芪，3-叔丁基-4,4'-二羥基-5,3'-二甲基芪，3-叔丁基-4,4'-二羥基-3',6-二甲基芪，3-叔丁基-4,4'

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(5)

- 二羥基 - 5 - 乙基 - 3' - 甲基萘, 3 - 叔丁基 - 4,
 4' - 二羥基 - 3' - 甲基 - 5 - 丙基萘, 3 - 叔丁基 -
 4, 4' - 二羥基 - 5 - 丁基 - 3' - 甲基萘, 3 - 叔丁
 基 - 4, 4' - 二羥基 - 5 - 戊基 - 3' - 甲基萘, 3 -
 叔丁基 - 4, 4' - 二羥基 - 5 - 己基 - 3' - 甲基萘,
 3 - 叔丁基 - 4, 4' - 二羥基 - 5 - 環己基 - 3' - 甲
 基萘, 3 - 叔丁基 - 4, 4' - 二羥基 - 3', 5, 5'
 - 三甲基萘, 3 - 叔丁基 - 2, 4' - 二羥基 - 3',
 5', 6 - 三甲基萘, 3 - 叔丁基 - 4, 4' - 二羥基 -
 3', 5', 6 - 三甲基萘, 3 - 叔丁基 - 4, 4' - 二
 羥基 - 3', 5 - 二甲基 - 5' - 丙基萘, 3 - 叔丁基 -
 4, 4' - 二羥基 - 3', 6 - 二甲基 - 5' - 丙基萘,
 4, 4' - 二羥基 - 3, 3' - 二甲基萘, 3, 3' - 二
 乙基 - 4, 4' - 二羥基萘, 4, 4' - 二羥基 - 3,
 3' - 二丙基萘, 3, 3' - 二戊基 - 4, 4' - 二羥基
 萘, 3, 3' - 二己基 - 4, 4' - 二羥基萘, 3, 3'
 - 二環己基 - 4, 4' - 二羥基萘, 2, 2' - 二羥基 -
 3, 3', 5, 5' - 四甲基萘, 4, 4' - 二羥基 - 3
 , 3' 5, 5' - 四甲基萘, 4, 4' - 二羥基 - 3,
 3' - 二叔丁基萘, 4, 4' - 二羥基 - 3, 3' - 二叔
 丁基 - 5, 5' - 二甲基萘, 4, 4' - 二羥基 - 3, 3'
 ' - 二叔丁基 - 6, 6' - 二甲基萘, 2, 2' - 二羥基
 - 3, 3' - 二叔丁基 - 6, 6' - 二甲基萘, 2, 4'
 - 二羥基 - 3, 3' - 二叔丁基 - 6, 6' - 二甲基萘與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(6)

4, 4' - 二羥基 - 3, 3', 5, 5' - 四叔丁基芪。

也包括了彼在不同位置的取代基之異構物。

α - 甲基芪之實例，包括在上述的芪化合物之碳 - 碳雙鍵的碳原子上具有甲基的化合物。

就製備的容易度、性能及原料的價格看來，合適的芪為：

2, 2' - 二羥基 - 3, 3', 5, 5' - 四甲基芪，4, 4' - 二羥基 - 3, 3', 5, 5' - 四甲基芪，4, 4' - 二羥基 - 3, 3', 5, 5' - 四甲基 - α - 甲基芪，4, 4' - 二羥基 - 3, 3' - 二叔丁基 - 5, 5' - 二甲基芪，4, 4' - 二羥基 - 3, 3' - 二叔丁基 - 6, 6' - 二甲基芪，2, 2' - 二羥基 - 3, 3' - 二叔丁基 - 6, 6' - 二甲基芪，2, 4' - 二羥基 - 3, 3' - 二叔丁基 - 6, 6' - 二甲基芪，3 - 叔丁基 - 4, 4' - 二羥基 - 3', 5, 5' - 三甲基芪，3 - 叔丁基 - 2, 4' - 二羥基 - 3', 5', 6 - 三甲基芪，與 3 - 叔丁基 - 4, 4' - 二羥基 - 3', 5', 6 - 三甲基芪。

令這類二酚與縮水鹵代甘油於鹼存在的條件下（如氫氧化鈉用於縮水甘油醚化作用）反應。為了特別獲得高純度的物質，於質子惰性溶劑下的反應偏好如 J P - A 6 0 - 3 1 5 1 7 中所述者。

正如結晶形環氧化合物之其他實例，所例舉的是苯醌（如 2, 5 - 二叔丁基對苯二酚）之縮水甘油醚，二羥基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

五、發明說明(7)

聯苯基(如二羥基四甲基聯苯基)之縮水甘油醚,與對苯二酸之縮水甘油醚。

用於本發明之成份(A),係雙官能基環氧化合物,它被散佈於多官能基的環氧化合物中,以便於不降低軟化點的情況下減低熔化粘度。

它的實例包括分子內擁有具兩個環氧基之結晶形環氧化合物,該化合物擁有內生的骨架或二酚的骨架,未加以限制。這些環氧化合物可以二種以上的混合物之形式來使用。此外,就熔點而言,以控制性質的觀點來看以80-150℃為宜。

就分子內擁有具三個以上的環氧基之非晶形三酚甲烷型環氧化合物而言,在本發明之環氧樹脂組成物中被充作必要的成份(B)來使用的,可利用已知的化合物。該化合物之實例包括:從三價以上的酚衍生的縮水甘油醚,如三(4-羥基苯基)-甲烷,與1,1,1-三羥基苯基乙烷;以及由酚與芳族羰基化合物之縮合反應所獲得之多元酚之縮水甘油醚化合物。這些化合物可以被單獨地使用或以兩種以上結合的形式來使用。這些環氧化合物在室溫下以類似固態者,而且擁有最高不超過100℃之軟化點者為宜。

在本發明中,環氧樹脂組成物係藉由混合如通式(1)之雙官能基環氧化合物(A)與多官能基環氧化合物(B)而獲得。

由於多官能基環氧化合物本身具有高熔化粘度的緣故

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(8)

當使用大量的填料時，在加熱熔化時會破壞樹脂組成物整體的流動性質，模塑性會變差，模塑經熟化的材料表面會失去光澤，而且有時候經熟化之產品內會出現未被填滿的部份。

藉由如通式(1)之雙官能基環氧化合物(A)與多官能基環氧化合物(B)之結合，可輕易達成僅單獨使用多官能基環氧化合物所難以達到之可含有高份量之填料之目的，而且也可以獲得擁有良好模塑性之熟化產品。

此外，從控制性質的觀點來看，可以事先使雙官能基環氧化合物(A)散佈於多官能基環氧化合物(A)之中。

只要組成物擁有合意的高軟化溫度，就不須特別限定分散態，但還是偏好均勻的分散狀態。

雙官能基環氧化合物功能部位之大小，以 $100\mu\text{m}$ 以下為宜，而以 $50\mu\text{m}$ 以下較合宜。當功能部位的大小較以上的範圍還大時，有時會發生散佈不均或雙官能基環氧化合物與多官能基環氧化合物之混合性質落在結果不良的模塑性的情形。

特別是當把結晶形環氧化合物充作雙官能基環氧化合物使用的時候，以及當把非晶形環氧化合物充作多官能基環氧化合物使用的時候，本發明之效果可以合宜地達到。

在此場合中，多官能基環氧化合物內所形成的雙官能基環氧化合物之功能部位，係由雙官能基環氧化合物之微晶所構成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(9)

製造本發明之環氧樹脂組成物之方法並不受限制，祇要組成物具有雙官能基環氧化合物的全部或部份散佈於多官能基環氧化合物中，並且例舉出混合熔化物的方法或混合溶劑的方法。前法偏好就實際上的應用，並且於下文中詳細解說。

爲了要藉由熔化物混合的方法獲得本發明之環氧樹脂組成物，在混合時組成物之成份比及溫度是重要的考慮因素。雙官能基環氧化合物的份量爲佔全部組成物之重量的0.1%以上，以0.5%以上爲宜，以1.0%以上更合宜。當該份量小於以上的範圍的時候，樹脂整體粘度下降的效果小，且可能難以達到令雙官能基環氧化合物之全部或部份散佈於多官能基環氧化合物中的狀態。

於150℃下本發明之樹脂組成物的熔化粘度（ICI粘度）以2.0（P）以下爲宜，而以1.5（P）以下更合宜。

樹脂組成物之軟化點以40℃以上爲宜，而50℃以上更合宜。

當把晶形環氧化合物充作雙官能基環氧化合物來使用時，由於可以利用結晶沈積法之緣故，而可以生成較在把非晶形環氧化合物充作雙官能基環氧化合物來使用的時候更加安定的功能部位，而且要改良該組成物之軟化點及要降低熔化粘度的效果大。

就混合的溫度而論，有一個方法係在最低不低於多官能基環氧化合物之軟化點及低於雙官能基環氧化合物之熔

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明 (10)

點的溫度下加熱混合。在此法中，混合的溫度偏好低於雙官能基環氧化合物之熔點 $10 - 30^{\circ}\text{C}$ 。

當混合的溫度較以上範圍為高的時候，如同多官能基環氧化合物中的功能部份般存在的雙官能基環氧化合物的份量變少，且不合宜。當混合的溫度較以上範圍為低的時候，在捏和時需要更多的能量，而這在工業上是不利的。

當把結晶形環氧化合物充作雙官能基環氧化合物來使用時，可以利用以下使用了結晶沈積的方法。

捏和係於較結晶形環氧化合物之熔點為高的溫度下實施，以便製備具有均勻的相結構之樹脂組成物，其中把非晶形環氧化合物與結晶形環氧化合物兩者混合，然後在非晶形環氧化合物之軟化點附近而較結晶形環氧化合物之熔點為低的溫度下再次實施捏和，並且結晶形環氧化合物之微晶可以均勻地被散佈於非晶形環氧化合物中。

儘管這個溫度可能較非晶形環氧化合物之軟化點為高，但由於結晶形環氧化合物部份溶解於非晶形環氧化合物之中，且使非晶形環氧化合物之軟化點降低的緣故，我們偏好要設定結晶沈積／分散的溫度在軟化點的附近時考慮進這樣的一個狀況。

可以俟把組成物冷卻至結晶形環氧化合物之熔點以下後實施捏和，以及可以在結晶形環氧化合物之熔點以下的溫度冷卻時實施捏和。該製作法中使用到混合器、兩個輥子的軋製機，擠出機等。

儘管本發明之樹脂組成物中功能部位之散佈狀態可以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (11)

用眼睛觀察，但是利用電子顯微鏡觀察是較合宜的。當功能部位是由微晶所組成時，偏光顯微鏡與 D S C 測量也是有用的措施。

成份 A 合適的份量為根據環氧樹脂之成份 A 及成份 B 之總重之 0.1 wt % 以上及 80 wt % 以下。當該份量低於此範圍時，改良模塑性的效果低，而且當份量大於該範圍時，不可能更進一步改良模塑性。

該份量以 0.5 wt % 以上及 70 wt % 以下較合宜，而 1 wt % 以上及 60 wt % 以下更合宜。

於 150 °C 下環氧化合物 (A) 之熔化粘度以低於 1 泊 (Poise) 為宜，而低於 0.5 泊更合宜。若較 0.5 泊小的話，更加地合宜。

於 150 °C 下多官能基環氧化合物 (b) 之熔化粘度以低於 10 泊為宜，而低於 5 泊更合宜。

就本發明中所用的環氧樹脂熟化劑 (C) 而言，可以使用已知的熟化劑，而且從抗水份的觀點來看，偏好使用多元酚。

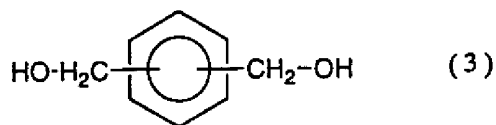
多元酚之實例，包括：

酚 (如酚) 之縮聚產物，具有醛之各式各樣的烷基酚及萘酚，該醛如甲醛、乙醛、丙烯醛、乙二醛、苯甲醛、萘醛及羥基苯醛，或酮類 (如環己酮與苯乙酮) ；乙烯基聚合型多元酚，如聚乙烯基酚與聚異丙烯基酚；以化學式 (3) 代表之酚與二醇化合物之反應產物

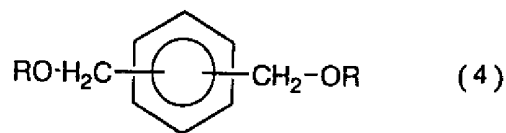
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

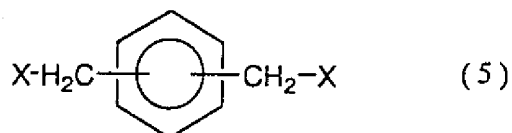
五、發明說明 (12)



以化學式 (4) 代表之二烷氧基化合物



(化學式中， R 代表碳數 1 - 6 之無環的或環狀的烷基，以及經取代的或未經取代的苯基)，與以化學式 (5) 代表之二鹵素化合物



(化學式中， X 為選自氟、氯、溴、碘之鹵素原子)；或酚與脂環族化合物 (如二聚環戊二烯與萘烯)，或二烯 (如二異丙基苯) 之弗瑞迪 - 克來福特 (Friedel-Crafts) 反應產物。從可加工性及硬化性的觀點來看，酚酚醛清漆是合宜的。這些熟化劑可以單獨使用或將兩種以上結合來使用。

環氧樹脂熟化劑之調配比率，是環氧化合物之環氧基佔 0 . 7 至 1 . 2 當量者為宜。當調配比率小於 0 . 7 當

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (13)

量或大於 1 . 2 當量時，有時熟化會不充足。

就熟化本發明之環氧樹脂組成物而言，我們可以使用廣為人知的熟化促進劑。這類熟化促進劑的實例，包括：有機磷化合物，諸如三苯基磷、三 - 4 - 甲基苯基磷、三 - 4 - 甲氧基苯基磷、三丁基磷、三辛基磷、三 - 2 - 氰乙基磷，以及彼之四苯基硼酸鹽；叔胺，諸如三丁基胺、三乙基胺、1, 8 - 重氮二環 (5 , 4 , 0) 十一碳烯 - 7、與三戊基銨；季銨鹽，如氟苄基三甲銨、羥基苄基三甲銨、四苯基硼酸三乙基銨；與咪唑，不受以上化合物所限定。諸化合物之中，從抗水份與硬化性的觀點來看，有機磷化合物、1, 8 - 重氮二環 (5 , 4 , 0) 十一碳烯 - 7 - 與咪唑是合宜的，而且三苯基磷特別地合宜。

本發明之環氧樹脂組成物中的無機填料 (D) 之實例，包括：二氧化矽、氧化鋁、鈦白、氫氧化鋁、滑石、粘土、玻璃纖維等，而以二氧化矽與氧化鋁為宜。這些填料可利用不同形式 (球形或被壓碎的型式) 或大小加以混合以提高充填的份量。無機填料的份量以佔全部的樹脂組成物的 40 w t % 以上及 95 w t % 以下，而以佔 50 w t % 以上及 90 w t % 以下較合宜。當充填的份量小於 40 w t % 時，抗水性變差，而且超過 95 w t % 時，會產生模塑性的問題。

在本發明之環氧樹脂組成物中，可以添加模子潤滑劑，諸如天然蠟、合成蠟、高級脂肪酸及彼之鹽類，或石蠟；著色劑，如碳黑，或界面處理劑，如矽烷偶合劑等，依

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(14)

據所需而添加。

此外，可以添加耐火劑，如三氮化銻、亞磷化合物，與溴化的環氧化合物。就耐火效果而言，溴化的環氧化合物特別合宜。

再者，就降低應力而言，可添加各式各樣的彈性體或在使用前先行反應。彼之實例包括添加型或反應型的彈性體等等，諸如聚丁二烯、丁二烯-丙烯腈共聚物、矽酮橡膠、矽酮油等。

就包封電子零件（如半導體等）及製造使用本發明之環氧樹脂組成物來包封半導體裝置之樹脂而言，藉由傳統上已知的模塑法，如傳遞模塑法、壓縮模塑法、注射模塑法等有利實施熟化-模塑法。

實施例

儘管本發明之實例展示於下，但本發明並不僅限於這些實施例。

樹脂與熟化模塑的材料之評估方法如下。

軟化點：根據 J I S K 7 2 3 4，利用環法或球法量測。

螺旋流動：根據 E M M I - 1 - 6 6，在 1 7 5 °C 與 7 0 kg / c m² 的條件下量測。

巴氏 (Barcol) 硬度：依據 A S T M D - 6 4 8，利用 9 3 5 型硬定測定器，於 1 7 5 °C / 9 0 秒的條件下量測。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (15)

T_g (玻璃化溫度) : 使用 T M A 量測。

水份吸收 : 在 85 °C / 60 % R H 的條件下 , 使用熱測濕計 (A G X - 3 2 6 Advantech Toyo Corp.) 量測重量的變化。

彎曲物性 : 實施三點彎曲試驗。在 240 °C 的加熱下進行彎曲試驗。

在實施例中 , 環氧當量係以環氧化合物分子量對每一個環氧基來定義。

合成例 1

原料酚之合成法 - 1

於裝備有溫度計、攪拌器與冷凝器之 2 升四頸燒瓶中 , 添加 2,6 - 二甲苯酚 (以下縮寫成 26 X Y) 195.5 (1.6 mol) , 2 - 叔丁基 - 5 - 甲基酚 (以下縮寫成 3 M 6 B) 65.7 g (0.4 mol) , 氫乙醛二甲基乙縮醛 124.5 g (1.0 mol) 及醋酸 376 g , 而後攪拌該混合物使之溶解 , 冷卻至 5 °C 。而後於混合物中滴狀加入藉由於 10 °C 下混合濃硫酸 122 g (1.2 mol) 與醋酸 84 g 花 3 小時所製備的溶液 , 而後於 25 °C 下維持該反應系統達 6 小時 , 於室溫下持續攪拌該反應系統過夜。冷卻反應系統至 5 °C , 過濾分離出沈澱的結晶。以 500 g 水洗濯該結晶 6 次 , 而後於 40 °C 減壓乾燥 8 小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (16)

合成例 2

原料酚之合成法 - 2

於裝備有溫度計、攪拌器與冷凝器之 2 升四項燒瓶中，添加 48.3% 氫氧化鈉水溶液 245.2 g 與 N-甲基吡咯烷酮 552 g，以氮氣取代內部的空氣。在氮氣流下，提昇溶液的溫度至 140℃。在 140℃ 下，於此溶液中花 1.5 小時滴狀加入合成例 1 中所獲得之酚中間物 225.6 g 與 N-甲基吡咯烷酮溶液 676 g，並於 140℃ 下維持 2 小時。而後冷卻反應混合物至 60℃，以濃鹽酸 226 g 中和。以減壓法回收溶劑，充填反應混合物至 1000 g 的經離子交換的水中，過濾出沈澱的礬晶。以水 (1000 g × 3 次) 洗濯該結晶，在 80℃ 下減壓乾燥 8 小時，獲得黃色結晶 (萘二酚) 208 g。

合成例 3

環氧化合物之合成

於裝備有溫度計、攪拌器、滴液漏斗與具分離管之冷凝器之反應容器中，充填以合成例 2 中所獲得之萘二酚 100 g，以縮水氯代甘油 485.6 g 與二甲亞碷 243.1 g 溶解之。於 48℃ 下此溶液中，持續滴狀加入 48.3% 氫氧化鈉 61.71 g，並維持系統之內壓為 43 torr。在進行此步驟時，將溫度維持在 48℃ 使系統反應，冷卻液化共沸的縮水氯代甘油及水，並把有機層回歸該系統中。俟反應完成後，以減壓濃縮法移除未

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (17)

被反應的縮水氯化甘油，以甲基異丁基酮 6 4 4 g 溶解副產物鹽與縮水甘油醚，藉由用水洗濯移除副產物鹽及二甲亞碷。以 1 6 0 °C，1 0 t o r r 低壓把甲基異丁基酮蒸發掉，而獲得所需的產物。

熔點為 1 1 0 °C，係使用微分掃描卡計 (Seiko Electronics Co., Ltd., S S C 5000 系列，D S C 2 0 0) 於溫度上升速率 1 0 °C / m i n 的條件下量測所得。在這裏我們認為熔化之吸熱高峰的起點即是熔點。此化合物之環氧當量為 2 0 8 g / e q . ，可水解的氯佔 1 7 0 p p m，1 5 0 °C 之熔化物粘度為 0 . 1 泊。

實施例 1

以如表 1 中展示的份量 (g) 混合合成例 3 中所獲得之縮水甘油醚 (被稱為「環氧化合物 1」，環氧當量 2 0 8 g / e q .)，三酚甲烷型縮水甘油醚 (被稱為「環氧化合物 2」，環氧當量 2 1 3 g / e q .，Sumiepoxy T M H 5 7 4，由 Sumi to mo Chemical Co., Ltd. 製造)，充作熟化劑之酚醛清漆 (商品名稱：Tamanol 7 5 8，由 Arakawa Kagaku Kogyo Corp. 製造)，充作熟化加速劑之三苯基膦，充作填料之熔凝矽石 (矽石等級展示於下)，充作脫模劑之巴西棕櫚蠟，及偶合劑 (商品名稱：S H - 6 0 4 0，由 Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. 製造)，加熱並以輥捏和該混合物，而後實施傳遞模塑法。就填料而言，所使用的是混合 2 0 w t % 碎矽石 F S 8 9 1 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (18)

Denki Kagaku Kogyo K.K.製造) 與 80 wt % 熔凝矽石
FS20 (Denki Kagaku Kogyo K.K.製造) 所獲得之物質

此外，令模塑物於 180 °C 火爐中受後熟化處理 5 小時，獲得熟化的模塑物品。

量測此熟化的模塑物品之物理性質，結果展示於表 1 中。結果，

- (1) 不需降低軟化點即可改善流動性，
- (2) 將機械性質維持在比較例的水平上，在高溫 (240 °C) 下彈性係數低，應力得以降低。

因此，我們發現把該組成物充作包封用的樹脂組成物是非常有用的。

在表中，軟化點係環氧組成物之軟化點，在該處結晶形環氧化合物 1 沈積於環氧化合物 2 中。

比較例 1

如表 1 所示將混合充作啓始物之水楊醛與酚而製得之三酚甲烷型環氧化合物 (被稱為「環氧化合物 3」，環氧當量 168 g / eq) 混合，並且俟滾軋混合後，實施傳遞模塑法。

此外，於 180 °C 火爐中使模塑物品受後熟化處理 5 小時，獲得熟化的模塑物品。

量測此熟化的模塑物品之物理性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (19)

表 1

		實施例 1	比較例 1
填料含量 (wt%)		84	82
調合物	環氧化合物 1	50	-
	環氧化合物 2	50	-
	環氧化合物 3	-	100
	酚酚醛清漆	50.1	63.1
	TPP	1.5	1.5
	SH-6040	2.0	2.0
	巴西棕櫚蠟	1.5	1.5
	熔凝矽石 60	630.6	594.4
	碎矽石 891	157.6	148.6
樹脂之軟化點 (°C)		90.7	48.0
螺旋流動 (inch)		30.6	29.6
巴氏 (Barcol) 硬氏		88	88
T _g (°C)		158.8	178.8
水份吸收 (168hr, %)		0.195	0.263
彎曲性質 (室溫)	強度 (kg/mm ²)	17.0	16.6
	撓曲係數 (kg/mm ²)	1811	1835
	偏轉率	1.13×10^{-2}	1.04×10^{-2}
彎曲性質 (240 °C)	強度 (kg/mm ²)	1.9	2.3
	撓曲係數 (kg/mm ²)	154.6	204.2
	偏轉率	1.23×10^{-2}	1.04×10^{-2}

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (20)

實施例 2

正如表 2 所展示，將充作結晶形環氧化合物之環氧化合物 1 與充作非晶形環氧化合物之環氧化合物 2 混合，在 150 °C 下之燒杯中熔化混合，獲得均勻的樹脂組成物。而後在 80 °C 加熱的熱板上攪拌該混合物，獲得不透明的樹脂組成物。

由於此組成物之 DSC 測量 (10 °C / min) 的結果，觀察吸熱尖峰，我們確定在環氧化合物 2 中的環氧化合物 1 以結晶相般存在著。環氧化合物 1 之結晶率經計算得知加成量的 63 % 以結晶相存在。

此外，量測此樹脂組成物之 ICI 粘度 (@ 150 °C) 與軟化點，結果展示於表 1 中。因此，我們明瞭不需調降軟化點該組成物之粘度即下降。

實施例 3

如表 2 中所示，將由充作啓始物質之水楊醛與酚之混合物製成之三酚甲烷酚醛清漆型環氧樹脂充作非晶形環氧樹脂 (被稱爲 " 環氧化合物 3 ") 與環氧化合物 1 混合，在 150 °C 下之燒杯中熔化混合，獲得均勻的樹脂組成物。而後在 50 °C 加熱的熱板上攪拌此混合物，獲得不透明的樹脂組成物。

量測此樹脂組成物之 ICI 粘度 (@ 150 °C) 與軟化點，結果展示於表 2 中。因此，我們明瞭到該組成物之粘度下降，且同時軟化點顯著地提高。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (21)

實施例 4

如表 2 所示，將由二羥基四甲基聯苯基製成之環氧樹脂充作結晶形環氧化合物（被稱為「環氧化合物 4」）與環氧化合物 2 混合，在 150 °C 下之燒杯中熔化混合，獲得均勻的樹脂組成物。而後在 70 °C 加熱的熱板上攪拌此混合物，獲得不透明的樹脂組成物。

量測此樹脂組成物之 I C I 粘度（@ 150 °C）與軟化點，結果展示於表 2 中。因此，我們明瞭到該組成物之粘度下降。

比較例 2

量測環氧化合物 2 之 I C I 粘度（@ 150 °C）與軟化點，結果展示於表 2 中。

比較例 3

量測環氧化合物 3 之 I C I 粘度（@ 150 °C）與軟化點，結果展示於表 2 中。

比較例 4

如表 1 所示，將環氧化合物 1 與環氧化合物 2 混合，在 150 °C 下之燒杯中熔化混合，獲得均勻的樹脂組成物。而後快速冷卻此混合物，並以眼睛確定透明的樹脂組成物生成，其中非晶形環氧樹脂與結晶形環氧樹脂相容。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

五、發明說明 (22)

量測此樹脂組成物之 I C I 粘度 (@ 1 5 0 ° C) 與軟化點，結果展示於表 2 中。因此，我們明瞭到軟化點大幅下降。

表 2

		實施例			比較例		
		2	3	4	2	3	4
調和物	環氧化合物 1	50	50	-	-	-	50
	環氧化合物 2	50	-	80	100	-	50
	環氧化合物 3	-	50	-	-	100	-
	環氧化合物 4	-	-	20	-	-	-
性質	軟化點 (°C)	92.9	88.3	68.6	88.1	48.4	55.8
	ICI 粘度 (P)	0.7	0.25	1.03	2.7	0.8	0.7

由於本發明之環氧樹脂組成物擁有高的軟化點及低的熔化粘度之緣故，使抗成塊性與可加工性大幅改良，而這正是低熔化粘度之非晶形環氧樹脂的問題所在。此外，本發明之環氧樹脂組成物擁有良好的模塑性，即使在該組成物含有大量填料的時候亦然。充作電子裝置之包封材料的此組成物，擁有如下之性質的良好平衡：低水份吸收、低彈性係數（用於在焊劑回流的時候降低應力）等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

四、中文發明摘要(發明之名稱：環氧樹脂組成物及經樹脂包封之半導體裝置)

環氧樹脂組成物，它包含：(A)雙官能基晶形環氧化合物，(B)分子內擁有具三個以上的環氧基之非晶形三酚甲烷型環氧化合物，以及(C)擁有酚式羥基之環氧熟化劑。該樹脂化合物擁有極佳的模塑性(低粘度，且可充填以高密度的填料)及高的軟化點，而且被偏好充作電子裝置的包封材料使用。

英文發明摘要(發明之名稱：Epoxy resin composition and resin-encapsulated semiconductor device)

An epoxy resin composition comprising (A) a bifunctional crystalline epoxy compound, (B) an amorphous trisphenolmethane type epoxy compound having three or more of epoxy groups in a molecule, and (C) an epoxy curing agent having phenolic hydroxyl groups. The resin composition has an excellent moldability (low viscosity and can be filled with filler with high density) and high softening point, and is used preferably as an encapsulating material for electronic device.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

表

訂

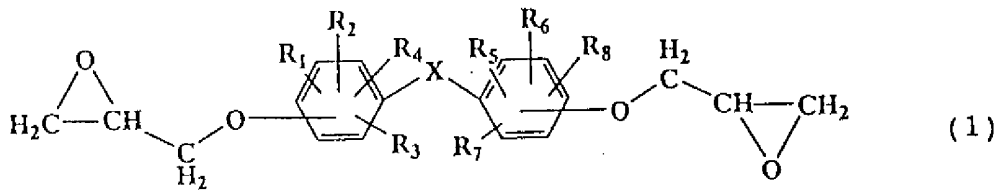
六、申請專利範圍

附件(A):第 88103626 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 5 月修正

1. 一種環氧樹脂組成物，其包含：(A) 雙官能基結晶形環氧化合物，(B) 分子內含有具三個以上的環氧基之非晶形三酚甲烷型環氧化合物，及(C) 含有酚式羥基之環氧熟化劑，其中該雙官能基結晶形環氧化合物(A) 係如通式(1)所示，



式中，X 代表 $-N=N-$ 、 $-CH=C(R_9)-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=C(CN)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-CO-$ 或單鍵； R_1 至 R_9 各別獨立地代表具有 1 - 6 個碳原子之非環或環狀烷基、氫原子或鹵原子。

2. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組成物，其進一步包含根據該樹脂組成物整體總量之 40 至 95 wt % 的無機填料(D)。

3. 一種經樹脂包封的半導體裝置，其中半導體元件之包封係使用申請專利範圍第 1 或 2 項之環氧樹脂組成物。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(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

4. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組成物，其中該雙官能基結晶形環氧化合物 (A) 係全部或部份以微晶形式散佈於該非晶形三酚甲烷型環氧化合物 (B) 中。

5. 一種製造申請專利範圍第 4 項之環氧樹脂組成物之方法，其包含以最低不低於環氧化合物 (A) 之熔點且最高不高於環氧化合物 (B) 之軟化點之溫度來加熱，以混合環氧化合物 (A) 與環氧化合物 (B)。

6. 一種製造申請專利範圍第 4 項之環氧樹脂組成物之方法，其包含以最低不低於環氧化合物 (A) 之熔點的溫度來加熱，以混合環氧化合物 (A) 與環氧化合物 (B)，冷卻所得之混合物至最高不超過 (A) 之熔點的溫度，使微晶沈積，而後捏和該混合物。

7. 一種製造申請專利範圍第 4 項之環氧樹脂組成物之方法，其包含以最低不低於環氧化合物 (A) 之熔點的溫度來加熱，以混合環氧化合物 (A) 與環氧化合物 (B)，並以冷卻至最高不超過 (A) 之熔點的溫度行熔化捏和所得之混合物。

8. 一種經樹脂包封的半導體裝置，其中半導體元件之包封係使用申請專利範圍第 4 項之環氧樹脂組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

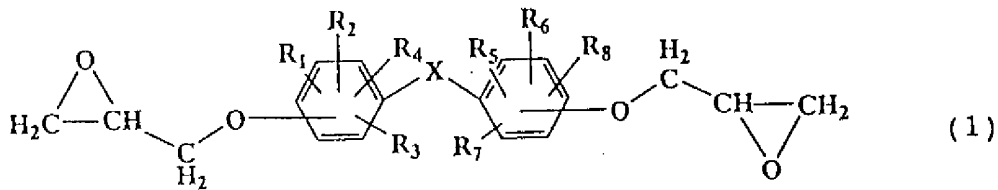
六、申請專利範圍

附件(A):第 88103626 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 5 月修正

1. 一種環氧樹脂組成物，其包含：(A) 雙官能基結晶形環氧化合物，(B) 分子內含有具三個以上的環氧基之非晶形三酚甲烷型環氧化合物，及(C) 含有酚式羥基之環氧熟化劑，其中該雙官能基結晶形環氧化合物(A) 係如通式(1)所示，



式中，X 代表 $-N=N-$ 、 $-CH=C(R_9)-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=C(CN)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-CO-$ 或單鍵； R_1 至 R_9 各別獨立地代表具有 1 - 6 個碳原子之非環或環狀烷基、氫原子或鹵原子。

2. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組成物，其進一步包含根據該樹脂組成物整體總量之 40 至 95 wt % 的無機填料(D)。

3. 一種經樹脂包封的半導體裝置，其中半導體元件之包封係使用申請專利範圍第 1 或 2 項之環氧樹脂組成物。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線