



(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 I511995 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 11 日

(21) 申請案號：100143643

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 29 日

(51) Int. Cl. : C08G59/22 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

C08K5/524 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

(30) 優先權：2010/11/30 日本

2010-267355

(71) 申請人：大賽璐股份有限公司 (日本) DAICEL CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：坂根正憲 SAKANE, MASANORI (JP)

(74) 代理人：何金塗；丁國隆

(56) 參考文獻：

CN 1534074A

審查人員：陳文正

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 30 頁

(54) 名稱

硬化性環氧樹脂組成物

CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION

(57) 摘要

本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物係由在分子內具有環狀脂肪族骨架與 2 個以上環氧基之脂環式環氧化合物(A)、矽石(B)、與亞磷酸酯(C)構成。前述液狀硬化性環氧樹脂組成物，較佳係例如調配在分子內具有環狀脂肪族骨架與 2 個以上環氧基之脂環式環氧化合物(A)：5~80 重量份、矽石(B)：20~95 重量份、亞磷酸酯(C)：0.001~5.0 重量份而成(成分(A)與成分(B)的合計量為 100 重量份)。

The liquid curable epoxy resin composition of present invention consists of (A)alicyclic epoxy compound having cyclic aliphatic bone structure and 2 and more of epoxy in the molecule, (B)silica, and (C)phosphorous acid ester. Preferably, for example, the said liquid curable epoxy resin composition is formed by blending 5~80 parts by weight of (A)alicyclic epoxy compound having cyclic aliphatic bone structure and 2 and more of epoxy in the molecule, 20~95 parts by weight of (B) silica, and 0.001~5.0 parts by weight of (C)phosphorous acid ester, wherein total amount of the components (A) and (B) is 100 parts by weight.

發明專利說明書

PD1118361(3)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100143643

※申請日：100.11.29

※IPC 分類：

C08G59/22 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

5/52 (2006.01)

H01L23/49 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

硬化性環氧樹脂組成物

CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION

二、中文發明摘要：

本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物係由在分子內具有環狀脂肪族骨架與 2 個以上環氧基之脂環式環氧化合物(A)、矽石(B)、與亞磷酸酯(C)構成。前述液狀硬化性環氧樹脂組成物，較佳係例如調配在分子內具有環狀脂肪族骨架與 2 個以上環氧基之脂環式環氧化合物(A)：5~80 重量份、矽石(B)：20~95 重量份、亞磷酸酯(C)：0.001~5.0 重量份而成(成分(A)與成分(B)的合計量為 100 重量份)。

三、英文發明摘要：

The liquid curable epoxy resin composition of present invention consists of (A)alicyclic epoxy compound having cyclic aliphatic bone structure and 2 and more of epoxy in the molecule, (B)silica, and (C)phosphorous acid ester. Preferably, for example, the said liquid curable epoxy resin composition is formed by blending 5~80 parts by weight of (A)alicyclic epoxy compound having cyclic aliphatic bone structure and 2 and more of epoxy in the molecule, 20~95 parts by weight of (B) silica, and 0.001~5.0 parts by weight of (C)phosphorous acid ester, wherein total amount of the components (A) and (B) is 100 parts by weight.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於環氧樹脂組成物。更詳言之，係關於低黏度、保存性佳之液狀硬化性環氧樹脂組成物。此組成物可藉由利用熱之酸酐硬化或陽離子硬化、光陽離子硬化而得硬化物。

【先前技術】

半導體用液狀封裝材從塗布作業性方面而言，要求下列性能：低黏度、為了防止調配基板與熱膨脹率施加熱應力時的界面剝離發生之低熱膨脹、翹曲少、從 IC 晶片的腐蝕性方面而言，要求離子性雜質少、保存性(儲存安定性)良好等性能。作為此種半導體用液狀封裝材，係使用低黏度、且含下列成分之組成物：為在原料中不使用表氯醇而實質上不含氯成分之脂環式環氧化合物、用以抑制熱膨脹率之矽石。

上述脂環式環氧化合物具有良好之陽離子硬化性。然而，使用上述脂環式環氧化合物與矽石的組成物時，由於其良好之陽離子硬化性，因存在於矽石中的矽烷醇基進行反應，所以有上述組成物之保存性差等缺點。具體而言，上述含脂環式環氧化合物與矽石之組成物具有容易隨時間經過而黏度上升(即，黏度安定性低)、保存性不良的問題。

關於解決此保存性不良的問題之方法，有提議使用金屬螯合觸媒之方法(參照專利文獻 1)。然而，由於此方法是調配金屬，所以有對硬化物的電特性造成影響之虞。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1 日本特開平 11-92549 號公報

【發明內容】

發明欲解決之課題

因此，本發明的目的為提供一種液狀硬化性環氧樹脂組成物，其係含有矽石之環氧樹脂組成物，且為低黏度、保存性優異。

解決課題之手段

本發明人發現藉由在脂環式環氧化合物與矽石的調配物添加亞磷酸酯，可改善保存性不良的問題，而完成了本發明。

亦即，本發明為提供一種液狀硬化性環氧樹脂組成物，其係由在分子內具有環狀脂肪族骨架與 2 個以上環氧基之脂環式環氧化合物 (A)、矽石 (B) 與亞磷酸酯 (C) 構成。

再者，提供如前述之液狀硬化性環氧樹脂組成物，其係由調配：在分子內具有環狀脂肪族骨架與 2 個以上環氧基之脂環式環氧化合物 (A)：5~80 重量份、矽石 (B)：20~95 重量份、亞磷酸酯 (C)：0.001~5.0 重量份而成 (成分 (A) 與成分 (B) 的合計量為 100 重量份)。

再者，提供如前述之之液狀硬化性環氧樹脂組成物，其進一步含硬化劑 (D) 及硬化促進劑 (E)、或硬化觸媒 (F)。

進一步地，提供如前述之液狀硬化性環氧樹脂組成物，其係半導體封裝用。

又，本發明提供一種樹脂硬化物，其係將前述之液狀硬化性環氧樹脂組成物硬化而得。

又，本發明提供一種半導體裝置，其係藉由前述之半導體封裝用之液狀硬化性環氧樹脂組成物封裝半導體元件而成。

發明效果

本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物由於具有上述構成，因此為低黏度且保存性(儲存安定性)優異。具體而言，本發明的液狀硬化性環氧樹脂組成物可抑制隨時間經過之黏度上升且具有高黏度安定性。又，本發明的液狀硬化性環氧樹脂組成物為含有矽石之組成物，因此將該組成物硬化而得的樹脂硬化物具有熱膨脹率低等特性，且可較佳地作為半導體封裝用樹脂組成物使用。

【實施方式】

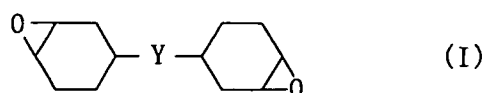
實施發明之形態

本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物從封裝半導體時的加工性之觀點而言，較佳為液狀、黏度(25°C)為150,000mPa·s以下，更佳為100,000mPa·s以下。又，在本發明中，「液狀」是指在常溫(25°C)為液狀。

本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物係由脂環式環氧化合物(A)、矽石(B)與亞磷酸酯(C)所構成之液狀硬化性環氧樹脂組成物。即，本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物是至少含有脂環式環氧化合物(A)、矽石(B)與亞磷酸酯(C)的液狀硬化性環氧樹脂組成物。以下針對本發明中成分(A)~(C)加以說明。

[脂環式環氧化合物(A)]

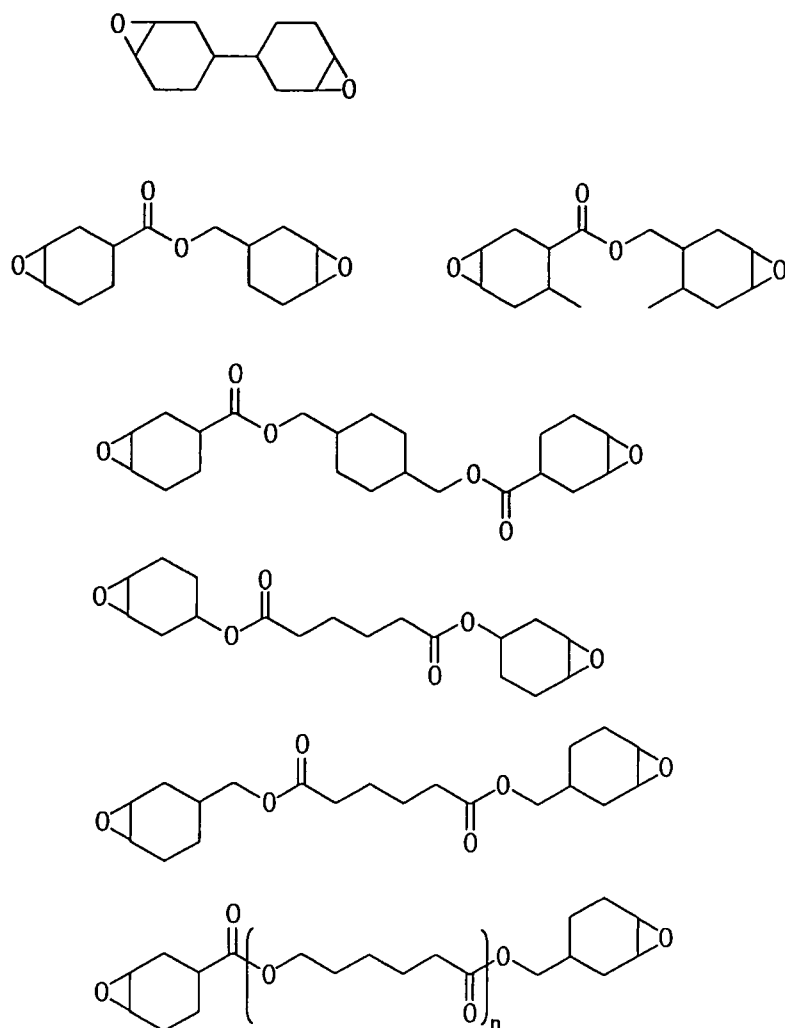
用於本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物的脂環式環氧化合物(A)只要是在分子內具有環狀脂肪族骨架與2個以上環氧基之化合物，則無特別限定，惟較佳為環氧基是由含構成環狀脂肪族骨架的相鄰之2個碳原子所形成者。作為此種脂環式環氧化合物(A)，可列舉如下化合物。



上述通式(I)所表示之脂環式環氧化合物是藉由脂肪族過羧酸等使對應的脂環式烯烴化合物氧化而製造，使用實質上無水之脂肪族過羧酸製造者基於具有高環氧化率的點而較佳(日本特開 2002-275169 號公報等)。

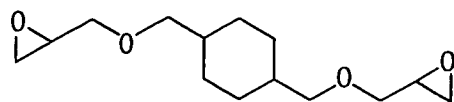
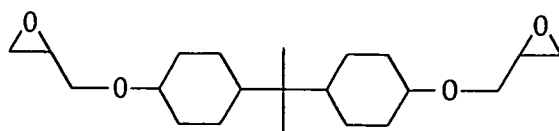
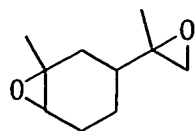
在上述通式(I)中，Y表示單鍵或連結基，作為連結基，可舉出例如2價烴基、羰基(-CO-)、醚鍵(-O-)、酯鍵(-COO-)、醯胺鍵(-CONH-)、碳酸酯鍵(-OCOO-)、及此等連結複數個而成的基等。關於上述2價烴基，較佳為例示碳數1~18(尤其是1~6)的直鏈狀或分枝鏈狀伸烷基、2價脂環式烴基(尤其是2價環伸烷基)等。再者，作為直鏈狀或分枝鏈狀伸烷基，可舉出亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基等。又，作為2價脂環式烴基，可舉出1,2-環伸戊基、1,3-環伸戊基、環亞戊基、1,2-環伸己基、1,3-環伸己基、1,4-環伸己基、環亞己基等。

關於上述化合物，具體而言，可例示如下化合物。

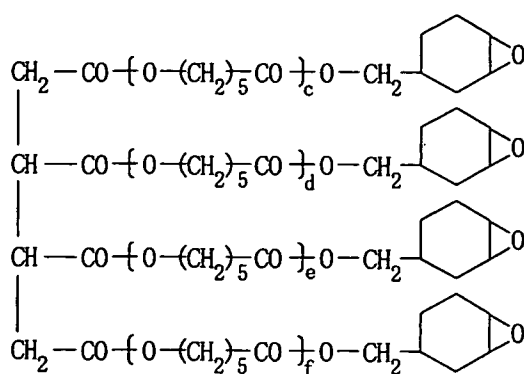
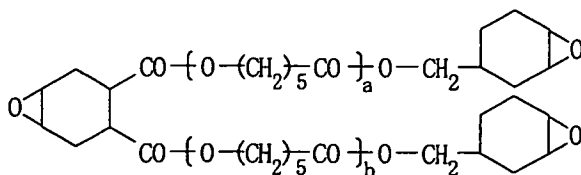
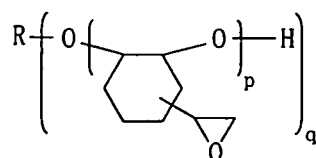


上述 n 為 1~30 之整數。

關於本發明之成分(A)的脂環式環氧化合物，除上述外，亦可使用含 2 個環氧基中僅 1 個為由含構成環狀脂肪族骨架的相鄰之 2 個碳原子所形成者，例如，萆烯二環氧化物；環氧基為不含構成環狀脂肪族骨架之碳原子之環氧丙基醚化合物(例如，具有環狀脂肪族骨架與環氧丙基醚基之環氧丙基醚型環氧化合物等)。關於上述化合物，具體而言，可例示如下化合物。



再者，關於本發明之成分(A)的脂環式環氧化合物，其他亦可使用具有3個以上環氧基之多官能環氧化合物等。具體而言，可例示如下化合物。



上述式中，a、b、c、d、e、f為0~30之整數。上述式中，R表示從q元醇[R-(OH)_q]去除q個OH的基、p表示1~50之整數、q表示1~10之整數。q個括弧內的基之中，p可為分別相同或相異。關於q元醇[R-(OH)_q]，

可舉出例如甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、1-丁醇等 1 元醇；乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二伸丙基二醇、聚伸丙基二醇等之 2 元醇；丙三醇、二丙三醇、丁四醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、新戊四醇、二新戊四醇、山梨糖醇等之 3 元以上的醇等。上述醇亦可為聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚烯烴多元醇等。其中，關於上述醇，較佳為碳數 1~10 之脂肪族醇(尤其是三羥甲基丙烷等之脂肪族多元醇)。

又，在分子內具有環狀脂肪族骨架與 2 個以上環氧基之脂環式環氧化合物(A)可 1 種單獨使用，或組合使用 2 種以上。

成分(A)之脂環式環氧化合物的調配量係無特別限定，惟相對於成分(A)與後述成分(B)的合計量(100 重量份)而言，較佳為 5~80 重量份，更佳為 10~75 重量份，進一步更佳為 20~65 重量份。脂環式環氧化合物的調配量超過 80 重量份時，會有無法發揮後述成分(B)之添加效果的情形。另一方面，小於 5 重量份則會有成為變脆且不耐使用之硬化物的情形。

作為成分(A)使用之脂環式環氧化合物之中，低黏度的化合物，例如，在 25°C 之黏度為 500mPa·s 以下的低黏度環伸烷基二醇二環氧丙基醚等係藉由與其以外的成分(A)一起使用，而亦可擔任作為反應性稀釋劑之功能。作為此等環伸烷基二醇二環氧丙基醚，可舉出例如，環

己烷二甲醇二環氧丙基醚、環己二醇二環氧丙基醚、氫化雙酚 A 型環氧樹脂等。

再者，成分(A)以外，亦可使用液狀雙酚 A 型、F 型等之具有芳香族環的環氧丙基型環氧樹脂、環氧丙基胺型環氧樹脂等作為反應性稀釋劑。使用成分(A)以外的反應性稀釋劑時，該反應性稀釋劑的調配量相對於 100 重量份成分(A)之脂環式環氧化合物而言，較佳為 20 重量份以下，更佳為 15 重量份以下。上述反應性稀釋劑的調配量超過 20 重量份時，不易獲得期望的性能。

作為本發明之成分(A)使用之脂環式環氧化合物，從提升調配時、注模時的作業性之觀點而言，以液狀者較佳。但，就單體而言，即使是固形環氧化合物只要可使調配各成分後的液狀硬化性環氧樹脂組成物的黏度成為如上述，例如在 25°C 為 150,000 mPa·s 以下者，則亦可使用。又，關於成分(A)以外之環氧化合物亦相同。可使用的固形環氧化合物，可舉出例如，固形雙酚型環氧化合物、酚醛清漆型環氧化合物、環氧丙基酯、三環氧丙基三聚異氰酸酯、商品名「EHPE-3150」(Daicel 化學工業(股)製之環氧化環己烷聚醚)等。此等固形環氧化合物係可 1 種單獨使用、亦可併用 2 種以上組合使用。固形環氧化合物的調配量為不使液狀硬化性環氧樹脂組成物的黏度例如在 25°C 超過 150,000 mPa·s 的量。

[砂石(B)]

本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物所用的砂石(B)係無特別限定，可使用習知乃至慣用的砂石。具體而言，

可舉出例如，熔融矽石、結晶矽石、高純度合成矽石等。其中，關於上述(B)矽石，基於環氧樹脂組成物的黏度安定性、樹脂硬化物之熱膨脹率、電特性等觀點，以熔融矽石、高純度合成矽石為較佳。又，矽石(B)係可1種單獨使用，或組合使用2種以上。

矽石(B)的形狀係無特別限定，可舉出球狀、破碎狀、纖維狀、針狀、鱗片狀、晶鬚狀等。其中，就高充填率之品質安定性的觀點，以球狀為較佳。

矽石(B)的平均粒徑係無特別限定，惟基於高充填率之品質安定性的觀點，較佳為 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.2\sim 35\mu\text{m}$ 。又，上述平均粒徑係指以雷射折射·散射法測定之粒度分布中的積算值50%的粒徑(亦稱為「中值徑」)。

就上述矽石(B)而言，可使用例如商品名「FUSELEX RD-8」(龍森(股)製)、商品名「HPS-0500」(東亞合成(股)製)等市售品。

成分(B)之矽石的調配量係無特別限定，相對於成分(A)與成分(B)的合計量(100重量份)而言，較佳為20~95重量份，更佳為25~90重量份，進一步更佳為30~85重量份。矽石的調配量超過95重量份時，有時會成為脆且不耐使用之硬化物。另一方面，小於20重量份，則會有樹脂硬化物的熱膨脹率過大的情形。

[亞磷酸酯(C)]

接著，敘述本發明中成分(C)之亞磷酸酯(亞磷酸酯化合物)。

關於亞磷酸酯(C)的較佳例，可舉出 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物、雙(2,6-二-t-丁基-4-甲基苯基)新戊四醇-二亞磷酸鹽、雙(2,4-二-t-丁基苯基)新戊四醇-二亞磷酸鹽、參(2,4-二-t-丁基苯基)亞磷酸鹽、參(單、二壬基苯基)亞磷酸鹽、參(2-乙基己基)亞磷酸鹽、三苯基亞磷酸鹽、參(單壬基苯基)亞磷酸鹽、參異癸基亞磷酸鹽等。又，亞磷酸酯(C)係可 1 種單獨使用，或組合使用 2 種以上。

關於亞磷酸酯(C)，可舉出例如，商品名「JP-360」、
「JP-308E」(以上，城北化學工業(股)製)、商品名
「IRGAFOS168」(Ciba·Specialty·Chemicals(股)製)、商
品名「SankoEpoclean」(三光(股)製)、商品名「Adeka Stab
3010」、「Adeka Stab PEP-36」(以上，ADEKA(股)製)等。

成分(C)之亞磷酸酯的調配量係無特別限定，相對於成分(A)與成分(B)的合計量 100 重量份而言，較佳為 0.001~5.0 重量份，更佳為 0.005~1.0 重量份，進一步更佳為 0.01~0.5 重量份。亞磷酸酯(C)的調配量超過 5.0 重量份時，會有耐水解性惡化的情形。另一方面，少於 0.001 重量份時，會有液狀硬化性環氧樹脂組成物的黏度安定性不足，保存性降低的情形。

本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物除了例如由上述成分(A)、成分(B)、及成分(C)構成的主劑以外，亦可進一步含其他成分。具體而言，本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物例如除上述主劑以外，亦可含硬化劑(D)及硬化促進劑(E)、或硬化觸媒(F)。

[硬化劑(D)]

上述硬化劑(D)具有與脂環式環氧化合物(A)反應而使環氧樹脂組成物硬化的功用。關於硬化劑(D)，可使用通常作為環氧樹脂用硬化劑之周知慣用硬化劑。其中，關於硬化劑(D)，較佳為在 25°C 為液狀之酸酐，例如，甲基四氫酞酸酐、甲基六氫酞酸酐、十二烯基琥珀酸酐、甲基內亞甲基四氫酞酸酐等。硬化劑(D)係可單獨使用、或組合使用 2 種以上。又，例如，酞酸酐、四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、甲基環己烯二羧酸酐等之在常溫(約 25°C)為固體狀的酸酐，較佳是在常溫(約 25°C)下使其溶解於液狀酸酐作為液狀混合物使用。

又，使用上述酸酐作為硬化劑(D)時，藉由本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物的熱導致酸酐硬化，而可得樹脂硬化物。

作為硬化劑(D)，亦可使用商品名「RIKACID MH」(新日本理化(股)製)、商品名「RIKACID MH-700」(新日本理化(股)製)、商品名「HN-5500」(日立化成工業(股)製)等市售品。

硬化劑(D)的調配量係無特別限定，相對於 100 重量份上述成分(A)，較佳為 50~150 重量份，更佳為 52~145 重量份，進一步更佳為 55~140 重量份。更詳言之，可發揮作為硬化劑效果的有效量，即，通常較佳為相對於上述成分(A)之脂環式環氧化合物與任意添加之其他環氧化合物中的每 1 當量環氧基，以成為 0.5~1.5 之酸酐當量的比例來使用。

[硬化促進劑(E)]

關於上述硬化促進劑(E)，為促進環氧化合物之硬化，只要是一般使用之硬化促進劑，則無特別限定，可使用例如，第三級胺、第三級胺鹽、咪唑類、有機磷系化合物、第四級銨鹽、第四級鎘鹽、有機金屬鹽、硼化合物。硬化促進劑(E)係可單獨使用，或組合使用2種以上。

關於第三級胺，可舉出例如，月桂基二甲基胺、N,N-二甲基環己基胺、N,N-二甲基苄基胺、N,N-二甲基苯胺、(N,N-二甲基胺基甲基)苯酚、2,4,6-參(N,N-二甲基胺基甲基)苯酚、1,8-二氧雜雙環[5.4.0]十一烯-7(DBU)、1,5-二氧雜雙環[4.3.0]壬烯-5(DBN)等。

關於第三級胺鹽，可舉出例如，上述第三級胺的羧酸鹽、磺酸鹽、無機酸鹽等。就羧酸鹽而言，可舉出辛酸鹽等之碳數1~30(尤其是，碳數1~10)之羧酸的鹽(尤其是、脂肪酸的鹽)等。就磺酸鹽而言，可舉出p-甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、甲烷磺酸鹽、乙烷磺酸鹽等。就第三級胺鹽的代表例而言，可舉出1,8-二氧雜雙環[5.4.0]十一烯-7(DBU)的鹽(例如，p-甲苯磺酸鹽、辛酸鹽)等。

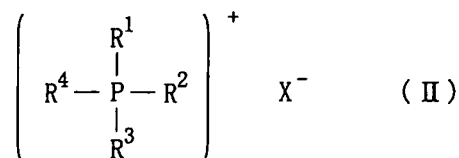
關於咪唑類，可舉出例如，2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2,4-二胺基

-6-(2-甲基咪唑基乙基)-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-(2-十一烷基咪唑基乙基)-1,3,5-三吡、2,4-二胺基-6-(2-乙基-4-甲基咪唑基乙基)-1,3,5-三吡、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑等。

關於有機磷系化合物，可舉出例如，三苯基磷等。

關於第四級銨鹽，可舉出例如，溴化四乙基銨、溴化四丁基銨等。

關於第四級磷鹽，可舉出例如，下述通式(II)所表示之化合物等



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 為相同或相異，表示碳數 1~16 之烴基。X 表示羧酸或有機磺酸的陰離子殘基)。

關於上述碳數 1~16 的烴基，可舉出例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、s-丁基、t-丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基等之直鏈狀或分枝鏈狀烷基；乙烯基、烯丙基、巴豆基等之直鏈狀或分枝鏈狀烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基、菲基等之芳基；苄基、苯乙基等之芳烷基等。此等之中，較佳為碳數 1~6 之直鏈狀或分枝鏈狀烷基、尤其是丁基。

關於上述「羧酸或有機磺酸的陰離子殘基」中的「羧酸」，可舉出例如，辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸等之碳數 1~20 的脂肪族單羧酸；1,2,4,5-環己烷四

羧酸、雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸、甲基雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸等之脂環式羧酸(單環之脂環式單或聚羧酸、交聯環式單或聚羧酸)等。又，脂環式羧酸之脂環亦可鍵結有甲基等之碳數 1~4 的直鏈狀或分枝鏈狀烷基、甲氧基等之碳數 1~4 之烷氧基、氯原子等之鹵素原子等之取代基。關於上述羧酸，其中較佳為碳數 10~18 之脂肪族單羧酸、碳數 8~18 之脂環式聚羧酸。

關於上述「羧酸或有機磺酸之陰離子殘基」中的「有機磺酸」，可舉出例如，甲烷磺酸、乙烷磺酸、1-丙烷磺酸、2-丙烷磺酸、1-丁烷磺酸、1-戊烷磺酸、1-己烷磺酸、1-辛烷磺酸、1-癸烷磺酸、1-十二烷磺酸等之脂肪族磺酸(例如，碳數 1~16 之脂肪族磺酸等)；苯磺酸、p-甲苯磺酸、4-乙基苯磺酸、3-(直鏈狀或分枝鏈狀辛基)苯磺酸、4-(直鏈狀或分枝鏈狀辛基)苯磺酸、3-(直鏈狀或分枝鏈狀十二烷基)苯磺酸、4-(直鏈狀或分枝鏈狀十二烷基)苯磺酸、2,4-二甲基苯磺酸、2,5-二甲基苯磺酸、4-甲氧基苯磺酸、4-乙氧基苯磺酸、4-氯苯磺酸等。

作為第四級磷鹽之代表例，可舉出四丁基磷癸酸鹽、四丁基磷月桂酸鹽、四丁基磷肉豆蔻酸鹽、四丁基磷棕櫚酸鹽、四丁基磷陽離子與雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸及/或甲基雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸的陰離子之鹽、四丁基磷陽離子與 1,2,4,5-環己烷四羧酸的陰離子之鹽、四丁基磷陽離子與甲烷磺酸的陰離子之鹽、四丁基磷陽離子與苯磺酸的陰離子之鹽、四丁基磷陽離子與 p-甲苯磺酸的陰離子之鹽、四丁基磷陽離子與 4-氯苯磺酸

的陰離子之鹽、四丁基鎘陽離子與十二烷基苯磺酸的陰離子之鹽等。

關於有機金屬鹽，可舉出例如，辛酸錫、辛酸鋅、二月桂酸二丁基錫、鋁乙醯基丙酮錯合物等。

關於硼化合物，可舉出例如，三氟化硼、三苯基硼酸酯等。

關於硬化促進劑(E)，亦可使用商品名「U-CAT SA-506」、「U-CAT SA-102」、「U-CAT 5003」(以上，SAN APRO(股)製)等之市售品。

硬化促進劑(E)的調配量係無特別限定，相對於100重量份硬化劑(D)，較佳為0.05~5重量份，更佳為0.1~3重量份，進一步更佳為0.2~3重量份，特佳為0.25~2.5重量份。硬化促進劑(E)的調配量若小於0.05重量份，則有硬化促進效果不足的情形。另一方面，硬化促進劑(E)的調配量若超過5重量份，則有硬化物之色相變差的情形。硬化促進劑(E)是環氧化合物藉酸酐硬化時，具有促進硬化反應之機能的化合物。

[硬化觸媒(F)]

上述硬化觸媒(F)為陽離子聚合起始劑(陽離子觸媒)。上述陽離子聚合起始劑是利用加熱或光而釋放出起始陽離子聚合之物質的起始劑。

硬化觸媒(F)之中，作為利用加熱產生陽離子種之陽離子聚合起始劑，可舉出例如，芳基重氮鹽、芳基鎂鹽、芳基銻鹽、芳烴離子錯合物等，可較佳地使用PP-33、CP-66、CP-77(ADEKA(股)製)、FC-509(3M製)、

UVE1014(G.E.製)、Sunaid SI-60L、Sunaid SI-80L、Sunaid SI-100L、Sunaid SI-110L(三新化學工業(股)製)、CG-24-61(Ciba·Japan(股)製)等之市售品。再者，亦可為鋁或鈦等之金屬與乙醯乙酸或二酮類的螯合化合物與三苯基矽烷醇等之矽烷醇的化合物、或鋁或鈦等之金屬與乙醯乙酸或二酮類的螯合化合物與雙酚 S 等之苯酚類的化合物。

硬化觸媒(F)之中，作為利用紫外線照射產生陽離子種的陽離子聚合起始劑，可舉出例如，六氟銻酸鹽、五氟羥基銻酸鹽、六氟磷酸鹽、六氟砷酸鹽等，可較佳地使用商品名「CPI-100P」(SAN APRO(股)製)、商品名「CD-1010」、「CD-1011」、「CD-1012」(以上，美國 Satomer 製)、商品名「Irgacure 264」(Ciba·Japan(股)製)、商品名「CIT-1682」(日本曹達(股)製)等之市售品。

又，使用硬化觸媒(F)的情況下，藉由本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物的利用熱或光之陽離子硬化，可得樹脂組成物。

硬化觸媒(F)的調配量係無特別限定，相對於 100 重量份上述成分(A)而言，較佳為 0.01~15 重量份，更佳為 0.05~12 重量份，進一步更佳為 0.1~10 重量份。藉由在上述範圍調配，可得耐熱性、透明性、耐候性等之良好硬化物。

[各種添加劑]

本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物視需要亦可含在分子內具有 2 個以上末端羥基之聚酯多元醇及/或聚碳

酸酯多元醇。藉由含上述聚酯多元醇及/或聚碳酸酯多元醇，可維持樹脂硬化物之耐熱性同時提升耐熱循環性。又，上述羥基可為醇性羥基或苯酚性羥基。上述聚酯多元醇、或聚碳酸酯多元醇只要是在與成分(A)等調配後，能夠形成液狀硬化性環氧樹脂組成物者，則無特別限定，惟上述聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇，較佳係本身亦為液狀。上述聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇的數量平均分子量較佳為 200~10000、更佳為 300~5000，進一步更佳為 400~4000。分子量小於 200，則有低彈性模數化、彎曲強度提升效果降低的情形，分子量超過 10000 時，則有在常溫(25℃)無法成為液狀的情形。聚酯多元醇及/或聚碳酸酯多元醇的調配量(總量)，相對於 100 重量份成分(A)而言，較佳為 5~50 重量份，更佳為 10~45 重量份，進一步更佳為 20~40 重量份。上述聚酯多元醇及/或聚碳酸酯多元醇的調配量若超過 50 重量份，則有雖然彎曲強度提升，但是耐熱性或透明性卻降低的情形。另一方面，小於 5 重量份，則有藉由添加上述聚酯多元醇及/或聚碳酸酯多元醇所得效果減小的情形。

上述聚酯多元醇及/或聚碳酸酯多元醇可為由直鏈狀多元醇、分枝鏈狀多元醇之任一者所構成，亦可為由 2 種以上直鏈狀、分枝鏈狀多元醇構成，又，也可為由直鏈狀多元醇與分枝鏈狀多元醇構成。

上述聚酯多元醇係在分子內有酯骨架之聚酯多元醇，與一般製造聚酯多元醇的方法相同利用酯交換反應、內酯的開環聚合等來合成。作為在上述聚酯多元醇

之合成所用的多元醇，可舉出乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,6-己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,12-十二烷二醇、聚丁二烯二醇、新戊二醇、四亞甲基二醇、伸丙基二醇、二伸丙基二醇、丙三醇、三羥甲基丙烷、1,3-二羥基丙酮、伸己二醇、1,2,6-己烷三醇、二-三羥甲基丙烷、新戊四醇等。作為在上述聚酯多元醇的合成所用之羧酸，可舉出草酸、己二酸、癸二酸、富馬酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、壬二酸、檸檬酸、2,6-萘二羧酸、酞酸、異酞酸、對酞酸、檸檬酸、1,10-癸烷二羧酸、甲基六氫酞酸酐、六氫酞酸酐、甲基四氫酞酸酐、四氫酞酸酐、苯四甲酸酐、苯偏三酸酐、乳酸、蘋果酸、二醇酸、二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸等。又，作為內酯之開環聚合時的內酯類，可舉出 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、 γ -丁內酯等。

作為上述聚酯多元醇之市售品，可舉出商品名 PLACCEL 205U、L205AL、L208AL、L212AL、L220AL、L230AL、220ED、220EC、220EB、303、305、308、312、L312AL、320、L320AL、410、410D、P3403、E227、DC2009、DC2016、DC2209(以上，Daicel 化學工業(股)製)等。

上述聚碳酸酯多元醇為具有碳酸酯骨架之聚碳酸酯多元醇，係利用與一般製造聚碳酸酯多元醇之方法相同的光氣法，或使用如二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯之二烷基碳酸酯或二苯基碳酸酯的碳酸酯交換反應(日本特

開昭 62-187725 號公報、日本特開平 2-175721 號公報、日本特開平 2-49025 號公報、日本特開平 3-220233 號公報、日本特開平 3-252420 號公報等)等而合成。由於碳酸酯鍵不容易受熱分解，所以含聚碳酸酯多元醇的樹脂硬化物在高溫高濕下亦顯示優異的安定性。

作為與二烷基碳酸酯一起在碳酸酯交換反應使用的多元醇，可舉出 1,6-己二醇、乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,12-十二烷二醇、丁二烯二醇、新戊二醇、四亞甲基二醇、伸丙基二醇、二伸丙基二醇等。

上述聚碳酸酯多元醇的數量平均分子量，係無特別限定，較佳為 200~10000，更佳為 300~5000，進一步更佳為 400~4000。數量平均分子量小於 200，則有低彈性模數化、彎曲強度提升效果降低的情形，數量平均分子量超過 10000 時，則有在常溫(25℃)不為液狀的情形。

作為上述聚碳酸酯多元醇之市售品，可舉出 PLACCEL CD205、CD210、CD220、CD205PL、CD205HL、CD210PL、CD210HL、CD220PL、CD220HL、CD220EC、CD221T(以上，Daicel 化學工業(股)製)、ETERNACOLL UH-CARB50、UH-CARB100、UH-CARB300、UH-CARB90(1/3)、UH-CARB90(1/1)、UH-CARB100(以上，宇部興產(股)製)、DURANOL T6002、T5652、T4672、T4692、G3452(以上，旭化成化學品(股)製)等。

上述聚碳酸酯多元醇的調配量係無特別限定，相對於 100 重量份成分(A)而言，較佳為 5~50 重量份，更佳為 10~45 重量份，進一步更佳為 20~40 重量份。上述聚碳酸酯多元醇的調配量若超過 50 重量份，則有雖然彎曲強度提升但透明性降低的情形，相反地，小於 5 重量份則有藉由添加上述聚碳酸酯多元醇所得效果減小的情形。

又，本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物視需要亦可含具有羥基之低分子量化合物。藉由含上述具有羥基之低分子量化合物，可使硬化反應和緩地進行。作為具有羥基之低分子量化合物，可舉出例如，乙二醇、二乙二醇、丙三醇等。又，上述具有羥基的低分子量化合物為低分子量體，係與上述聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇相異。

又，此外，在不對本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物之黏度或電特性等造成不良影響的範圍內，可調配各種添加劑。作為此種添加劑，可舉出例如，聚矽氧系或氟系之消泡劑、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等之矽烷偶合劑、充填劑、抗氧化劑、難燃劑、著色劑等。此等各種添加劑的調配量係無特別限定，相對於樹脂組成物而言，以重量基準計，較佳為 5% 以下。

本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物為黏度低，作為樹脂硬化物時的玻璃轉移溫度高、吸水率低，因此能夠較佳地用於半導體之封裝用途、光半導體等之封裝用途、電子構件的接著用途、密封劑、線圈注模用途、基

板材料用途等。其中，特佳為作為半導體封裝用之樹脂組成物。

本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物係無特別限定，能夠藉由加熱、及/或照射紫外線等之光(活性能量線)，而使其硬化成為樹脂硬化物。

[樹脂硬化物]

本發明之樹脂硬化物是藉由使本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物硬化而得。本發明之樹脂硬化物至少含來自在分子內具有環狀脂肪族骨架與2個以上環氧基之脂環式環氧化合物(A)之部位與矽石(B)。

[半導體裝置]

本發明之半導體裝置是藉由用於半導體封裝用之本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物封裝半導體元件而成。

又，本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物係藉由調配主劑(成分(A)、成分(B)、及成分(C)之混合物)、硬化劑、及硬化促進劑等、或主劑及硬化觸媒等而得。又，即使是上述主劑單體也可作為本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物使用。此時，本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物較佳為用於熱硬化性樹脂組成物、光(活性能量線)硬化性樹脂組成物用途等。

製造本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物係可使用習知方法。例如，調配預量的各成分(A)、成分(B)、成分(C)之主劑、及任意使用之添加劑等(例如，成分(D)、成分(E)、成分(F)等)，較佳在真空加熱下邊排除氣泡邊

攪拌·混合，藉此調製。攪拌·混合時的溫度通常以設定在 10~150°C 為較佳。調製時的設定溫度小於 10°C 則會黏度過高、均勻攪拌·混合作業困難，反之，調製時的溫度若超過 150°C，則因引起硬化反應無法獲得正常液狀硬化性環氧樹脂組成物而不佳。攪拌·混合時亦可使用具備減壓裝置的 1 軸或多軸擠壓機、捏合機、溶解器之類的泛用機器，例如，攪拌·混合 10 分鐘左右而調製。

該調製之液狀硬化性環氧樹脂組成物係被注入預定的成形模內，以預定的條件硬化(加熱硬化或光硬化)，而進行半導體封裝等。例如，使本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物加熱硬化(利用熱之酸酐硬化、陽離子硬化)時的硬化溫度係無特別限定，較佳為 100~200°C，更佳為 100~190°C，進一步更佳為 100~180°C。又，硬化時間例如較佳為 30~600 分，更佳為 45~540 分，進一步更佳為 60~480 分。硬化溫度與硬化時間比上述範圍的下限值低(短)時，硬化不充分，相反地，比上述範圍的上限值更高(長)時，會有引起樹脂成分分解的情形，因此皆為不佳。硬化條件係與各種條件相關，可依照硬化溫度高時則硬化時間短，硬化溫度低時則硬化時間長等，進行適宜調整。又，硬化亦可多階段進行。

另一方面，使本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物光硬化(光陽離子硬化)時所照射的活性能量線(光)係無特別限定，可舉出例如，紫外線、電子線等，其中較佳可使用紫外線。上述紫外線的波長係可依照硬化觸媒的種類等加以適宜選擇。又，活性能量線的照射條件可依

照環氧樹脂組成物的種類或膜厚、硬化觸媒的種類或量等加以適宜選擇，無特別限定，例如，使用紫外線的情況下，其照射量(線量)較佳為 $10\sim 10,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，更佳為 $50\sim 5,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。作為上述紫外線的照射源，可舉出例如，高壓水銀燈、超高壓水銀燈、氙燈、碳弧、金屬鹵化物燈、太陽光、LED燈等。

如上所述，對本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物照射活性能量線使其光硬化後，亦可進一步視需要進行加熱。藉由實施該加熱，可得樹脂硬化物中未反應物的減低、樹脂硬化物硬化度的提升、剪切之緩和等效果。又，有時可得樹脂硬化物之硬度或密合性提升之效果。上述加熱通常是在 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 的周圍氣體溫度、 $1\sim 300$ 分鐘的條件進行。

實施例

以下利用實施例具體說明本發明，惟，本發明係不限於此等。又，各例中液狀硬化性環氧樹脂組成物的物性係依具下示方法測定。

[黏度安定性]

測定將液狀硬化性環氧樹脂組成物在 120°C 攪拌1小時時之加熱(加熱攪拌)前後的黏度。黏度是用E型黏度計[東機產業(股)製「TVE-22H」]測定(25°C)。

實施例 1

將100重量份調配有60重量份3,4-環氧基環己基甲基-3',4'-環氧基環己烷羧酸酯作為成分(A)、40重量份矽石作為成分(B)的樹脂組成物(NANO RESIN公司製、商

品名「NANOPOX E600」)、與作為成分(C)之 0.5 重量份雙(2,6-二-t-丁基-4-甲基苯基)新戊四醇-二亞磷酸鹽(ADEKA(股)製、商品名「Adeka Stab PEP-36」)當作主劑使用。

將此等用 THINKY(股)製「THINKY Mixer」,在室溫下邊攪拌 20 分鐘邊進行混合調配,獲得液狀硬化性環氧樹脂組成物。

確認所得液狀硬化性環氧樹脂組成物的黏度安定性,加熱攪拌後的黏度為 2,940mPa·s(主劑調配後(加熱攪拌前)之黏度:2,360mPa·s)。

實施例 2

將作為成分(A)之 60 重量份 3,4-環氧基環己基甲基-3',4'-環氧基環己烷羧酸酯(Daicel 化學工業(股)製、商品名「CELLOXIDE 2021P」)、作為成分(B)之 40 重量份熔融砂石(龍森(股)製、商品名「FUSELEX RD-8」)、與作為成分(C)之 0.5 重量份雙(2,6-二-t-丁基-4-甲基苯基)新戊四醇-二亞磷酸鹽(ADEKA(股)製、商品名「Adeka Stab PEP-36」)當作主劑使用。

將此等在 80℃ 邊攪拌 90 分鐘邊進行混合調配,獲得液狀硬化性環氧樹脂組成物。

確認所得液狀硬化性環氧樹脂組成物之黏度安定性,加熱攪拌後之黏度為 900mPa·s(主劑調配後之黏度:870mPa·s)。

比較例 1

確認調配 60 重量份 3,4-環氧基環己基甲基-3',4'-環氧基環己烷羧酸酯作為成分(A)、40 重量份矽石作為成分(B)而成之樹脂組成物(NANO RESIN 公司製、商品名「NANOPOX E600」)的黏度安定性，則加熱攪拌後之黏度為 3,380mPa·s (加熱攪拌前之黏度:2,360mPa·s)。

比較例 2

除了不使用成分(C)之雙(2,6-二-t-丁基-4-甲基苯基)新戊四醇-二亞磷酸鹽(ADEKA(股)製、商品名「Adeka Stab PEP-36」)以外，與實施例 2 同樣地調配，獲得液狀硬化性環氧樹脂組成物。

確認所得液狀硬化性環氧樹脂組成物之黏度安定性，加熱攪拌後之黏度為 5,700mPa·s (主劑調配後之黏度:2,000mPa·s)。

如上所述，調配有上述成分(A)、成分(B)、及成分(C)的液狀硬化性環氧樹脂組成物(實施例)為黏度安定性高、保存性(儲存安定性)優異。另一方面，未調配成分(C)的樹脂組成物(比較例)其黏度安定性低、保存性差。

產業上之可利用性

本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物為含有矽石的環氧樹脂組成物，係低黏度且保存性(儲存安定性)優異。本發明之液狀硬化性環氧樹脂組成物由於含有矽石，因此將該組成物硬化而得的樹脂硬化物係熱膨脹率低，尤其適合利用來作為半導體封裝用之樹脂組成物。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

2015年9月11日	修正 對線	頁(本)
------------	----------	------

1. 一種液狀硬化性環氧樹脂組成物，其係由在分子內具有環狀脂肪族骨架與 2 個以上環氧基之脂環式環氧化合物 (A)、矽石 (B) 與亞磷酸酯 (C) 構成。
2. 如申請專利範圍第 1 項之液狀硬化性環氧樹脂組成物，其係由調配：
在分子內具有環狀脂肪族骨架與 2 個以上環氧基之脂環式環氧化合物 (A)：5~80 重量份、
矽石 (B)：20~95 重量份、
亞磷酸酯 (C)：0.001~5.0 重量份
(成分 (A) 與成分 (B) 的合計量為 100 重量份) 而成。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之液狀硬化性環氧樹脂組成物，其進一步含硬化劑 (D) 及硬化促進劑 (E)、或硬化觸媒 (F)。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之液狀硬化性環氧樹脂組成物，其係半導體封裝用。
5. 如申請專利範圍第 3 項之液狀硬化性環氧樹脂組成物，其係半導體封裝用。
6. 一種樹脂硬化物，其係將如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之液狀硬化性環氧樹脂組成物硬化而得。
7. 一種半導體裝置，其係藉由如申請專利範圍第 4 或 5 項之半導體封裝用之液狀硬化性環氧樹脂組成物封裝半導體元件而成。