



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101223235 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 27

(21) 申请号 200680025761. 6

C08K 3/20 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 07. 13

C08K 7/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 23/29 (2006. 01)

204290/2005 2005. 07. 13 JP

H01L 23/31 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2008. 01. 14

CN 1177760 C, 2004. 12. 01, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

CN 1572726 A, 2005. 02. 02, 全文.

PCT/JP2006/313994 2006. 07. 13

CN 1202174 C, 2005. 05. 18, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

JP 特开 2000-233924 A, 2000. 08. 29, 全文.

W02007/007843 JA 2007. 01. 18

US 6676920 A, 2004. 01. 13, 全文.

(73) 专利权人 日立化成工业株式会社

审查员 祖胜臻

地址 日本东京都

(72) 发明人 池泽良一 吉泽秀崇 赤城清一

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 汪惠民

(51) Int. Cl.

C08L 63/00 (2006. 01)

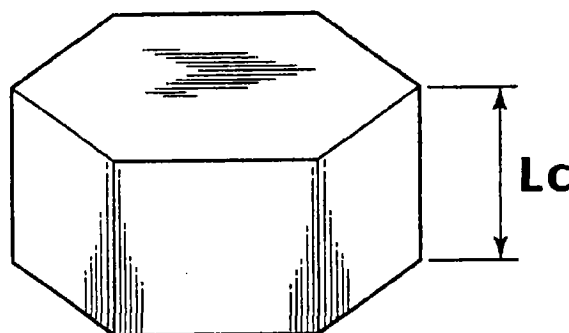
权利要求书 3 页 说明书 36 页 附图 1 页

(54) 发明名称

密封用环氧树脂组合物及电子零件装置

(57) 摘要

本发明涉及一种密封用环氧树脂组合物, 其为含有 (A) 环氧树脂、(B) 固化剂、(C) 氢氧化镁的密封用环氧树脂组合物, 其特征为, (C) 氢氧化镁含有结晶外形如下的六角柱形状的氢氧化镁粒子, 即该氢氧化镁粒子的结晶外形为: 由互为平行的上下 2 面的六角形的基底面与形成于这些基底面之间的外周 6 面的角柱面所构成且 c 轴方向大小为 $1.5 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-6} \text{m}$ 。由此, 可提供阻燃性、成形性、抗回流性、耐湿性及高温放置特性等可靠型优异, 适合用于 VLSI 的密封的密封用环氧树脂组合物, 及具备以此组合物密封的元件的电子零件装置。



1. 一种密封用环氧树脂组合物,其为含有(A)环氧树脂、(B)固化剂、(C)氢氧化镁的密封用环氧树脂组合物,其特征为,(C)氢氧化镁含有结晶外形如下的六角柱形状的氢氧化镁粒子,即该氢氧化镁粒子的结晶外形如下:由互为平行的上下2面的六角形的基底面与形成于这些基底面之间的外周6面的角柱面所构成且c轴方向大小为 $1.5 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-6} \text{m}$ 。

2. 根据权利要求1所述的密封用环氧树脂组合物,其中所述氢氧化镁粒子含有具有 $8.0 \times 10^{-18} \sim 600 \times 10^{-18} \text{m}^3$ 体积的粒子。

3. 根据权利要求1所述的密封用环氧树脂组合物,其中所述氢氧化镁粒子含有将微晶直径 $50 \times 10^{-9} \text{m}$ 以上的氧化镁予以水合所得的粒子。

4. 根据权利要求1所述的密封用环氧树脂组合物,其中(C)氢氧化镁含有如下的氢氧化镁粒子混合物,该氢氧化镁粒子混合物由上述氢氧化镁粒子,和选自具有 $8.0 \times 10^{-18} \sim 600 \times 10^{-18} \text{m}^3$ 体积的氢氧化镁粒子和将微晶直径 $50 \times 10^{-9} \text{m}$ 以上的氧化镁水合而得的氢氧化镁粒子中的至少一种粒子构成。

5. 一种密封用环氧树脂组合物,其含有(A)环氧树脂、(B)固化剂、(C)氢氧化镁,其特征为,(C)氢氧化镁含有按照如下制造方法获得的氢氧化镁粒子,即该制造方法包括:将具有 $50 \times 10^{-9} \text{m}$ 以上微晶直径的电解氧化镁原料予以粉碎、筛分,并将筛分所得的筛子下面的电解氧化镁粉末添加于添加了有机酸的 100°C 以下的温水中,接着在高剪切搅拌下进行电解氧化镁的水合反应,接着将生成的固形成分滤出、水洗、干燥的工序

6. 根据权利要求1~5中的任意一项所述的密封用环氧树脂组合物,其中相对于(A)环氧树脂100质量份,含有5~300质量份(C)氢氧化镁

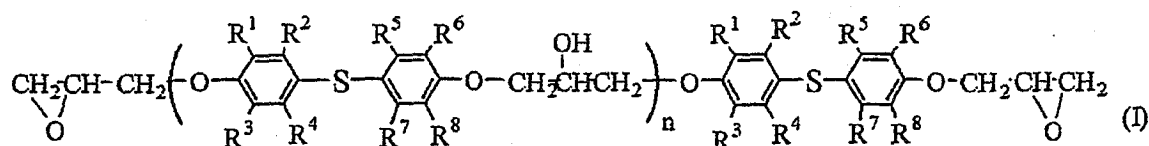
7. 根据权利要求1~5中的任意一项所述的密封用环氧树脂组合物,其还含有(D)金属氧化物。

8. 根据权利要求7所述的密封用环氧树脂组合物,其中(D)金属氧化物为选自锌、镁、铜、铁、钼、钨、锆、锰及钙的氧化物的至少1种。

9. 根据权利要求1~5中的任意一项所述的密封用环氧树脂组合物,其中(A)环氧树脂含有联苯基型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、芪型环氧树脂、含硫原子环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、萘型环氧树脂、三苯基甲烷型环氧树脂、亚联苯基型环氧树脂及萘酚·芳烷基型环氧树脂中的至少1种。

10. 根据权利要求9所述的密封用环氧树脂组合物,其中含硫原子环氧树脂是下述通式(I)所示的化合物,

【化1】



式(I)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 选自氢原子、碳数1~10的一价烃基及碳数1~10的烷氧基,全部相同或不同,n表示0~3的整数。

11. 根据权利要求10所述的密封用环氧树脂组合物,其中所述碳数1~10的一价烃基

是碳数 1 ~ 10 的烷基。

12. 根据权利要求 1 ~ 5 中的任意一项所述的密封用环氧树脂组合物, 其中 (B) 固化剂含有联苯基型酚醛树脂、芳烷基型酚醛树脂、二环戊二烯型酚醛树脂、三苯基甲烷型酚醛树脂及酚醛清漆型酚醛树脂中的至少 1 种。

13. 根据权利要求 1 ~ 5 中的任意一项所述的密封用环氧树脂组合物, 其还含有 (E) 固化促进剂。

14. 根据权利要求 13 所述的密封用环氧树脂组合物, 其中 (E) 固化促进剂含有磷化合物与醌化合物的加成物。

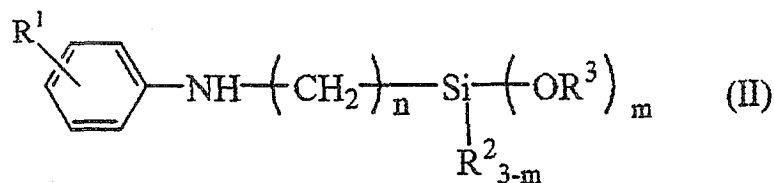
15. 根据权利要求 14 所述的密封用环氧树脂组合物, 其中 (E) 固化促进剂含有至少一个烷基结合于磷原子的磷化合物与醌化合物的加成物。

16. 根据权利要求 1 ~ 5 中的任意一项所述的密封用环氧树脂组合物, 其还含有 (F) 偶合剂。

17. 根据权利要求 16 所述的密封用环氧树脂组合物, 其中 (F) 偶合剂含有具有仲胺基的硅烷偶合剂。

18. 根据权利要求 17 所述的密封用环氧树脂组合物, 其中具有仲胺基的硅烷偶合剂含有下述通式 (II) 所示的化合物,

【化 2】



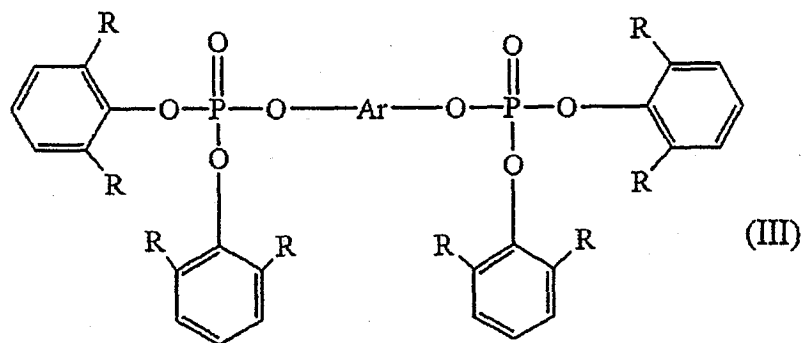
其中, R^1 选自氢原子、碳数 1 ~ 6 的烷基及碳数 1 ~ 2 的烷氧基, R^2 选自碳数 1 ~ 6 的烷基及苯基, R^3 表示甲基或乙基, n 表示 1 ~ 6 的整数, m 表示 1 ~ 3 的整数。

19. 根据权利要求 1 ~ 5 中的任意一项所述的密封用环氧树脂组合物, 其还含有 (G) 具有磷原子的化合物。

20. 根据权利要求 19 所述的密封用环氧树脂组合物, 其中 (G) 具有磷原子的化合物含有磷酸酯化合物。

21. 根据权利要求 20 所述的密封用环氧树脂组合物, 其中磷酸酯化合物含有下述通式 (III) 所示的化合物,

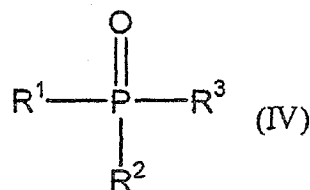
【化 3】



其中, 式 (III) 中的 8 个 R 表示碳数 1 ~ 4 的烷基, 全部相同或不同, Ar 表示芳香族环。

22. 根据权利要求 19 所述的密封用环氧树脂组合物, 其中 (G) 具有磷原子的化合物含有氧化膦, 该氧化膦含有下述通式 (IV) 所示的膦化合物,

【化 4】



通式 (IV) 中, R^1 、 R^2 及 R^3 表示碳数 1 ~ 10 的烷基、芳基、芳烷基及氢原子中的任一种, 全部相同或相异, 但是不包括全部为氢原子的情况。

23. 根据权利要求 1 ~ 5 中的任意一项所述的密封用环氧树脂组合物, 其还含有 (H) 重均分子量 4,000 以上的直链型氧化聚乙烯, 及 (I) 将碳数 5 ~ 30 的 α -烯烃与顺丁烯二酸酐的共聚物用碳数 5 ~ 25 的一元醇酯化而成的化合物的至少一方。

24. 根据权利要求 23 所述的密封用环氧树脂组合物, 其中, (H) 成分: 重均分子量 4,000 以上的直链型氧化聚乙烯及 (I) 成分: 将碳数 5 ~ 30 的 α -烯烃与顺丁烯二酸酐的共聚物用碳数 5 ~ 25 的一元醇酯化而成的化合物的至少一种, 是与 (A) 成分: 环氧树脂的一部分或全部预混合而成。

25. 根据权利要求 1 ~ 5 中的任意一项所述的密封用环氧树脂组合物, 其还含有 (J) 无机填充剂。

26. 根据权利要求 25 所述的密封用环氧树脂组合物, 其中 (C) 氢氧化镁与 (J) 无机填充剂含量的合计量, 相对于密封用环氧树脂组合物为 60 ~ 95 质量%。

27. 一种具备用上述权利要求 1 ~ 5 中的任一项记载的密封用环氧树脂组合物所密封的元件的电子零件装置。

密封用环氧树脂组合物及电子零件装置

技术领域

[0001] 本发明关于密封用环氧树脂组合物及具备以此组合物密封的元件的电子零件装置。

背景技术

[0002] 习知在晶体管、IC 等电子零件装置的元件密封领域中,从生产性和成本等方面考虑,以树脂密封为主流,环氧树脂成形材料被广泛使用。其理由是因环氧树脂在电特性,耐湿性,耐热性,机械特性,和与插入(insert)品的粘接性等各种特性上可取得平衡之故。这些密封用环氧树脂成形材料的阻燃化,主要是由四溴双酚 A 的二缩水甘油基醚等溴化树脂和氧化铈的组合来进行。

[0003] 近年来,就环境保护的观点而言,对卤化树脂或铈化合物有控制其量的动向,就密封用环氧树脂成形材料则非卤化(非溴化)及非铈化则渐被要求。另外,已知对塑料密封 IC 的高温放置特性,溴化合物会有不良影响,由此观点也期盼溴化树脂量的减少。

[0004] 因此,在不使用溴化树脂或氧化铈以达成阻燃化的方法方面,有试着采用红磷的方法(参照例如日本特开平 9-227765 号公报。),使用磷酸酯化合物的方法(参照例如日本特开平 9-235449 号公报。),使用磷腈(phosphazene)化合物的方法(参照例如日本特开平 8-225714 号公报。),使用金属氢氧化物的方法(参照例如日本特开平 9-241483 号公报。),并用金属氢氧化物和金属氧化物的方法(参照例如日本特开平 9-100337 号公报。),二茂铁等的环戊二烯化合物(参照例如日本特开平 11-269349 号公报。),使用乙酰丙酮合铜(参照例如加藤寛,月刊机能材料,CMC 公司出版,1(6),34(1991)。)等的有机金属化合物的方法等的使用卤素,铈以外阻燃剂的方法,使充填剂比率提高的方法(参照例如日本特开平 7-82343 号公报。),使用阻燃性高的树脂的方法(参照例如日本特开平 11-140277 号公报。),使用在表面施加了处理的金属氢氧化物的方法(参照例如日本特开平 10-338818 号公报。)等。

[0005] 但是,在密封用环氧树脂成形材料中使用红磷时,会有耐湿性降低的问题,在使用磷酸酯化合物或磷腈化合物时,会有增塑化导致成形性降低或耐湿性降低的问题,在使用金属氢氧化物时,会有流动性或模具脱模性降低的问题,在使用金属氧化物时或使填充剂比率提高时,会有流动性降低的问题。又,在使用乙酰丙酮合铜等的有机金属化合物时,会阻碍固化反应而有成形性降低的问题。进而在使用阻燃性高的树脂的方法中,其阻燃性无法充分满足电子零件装置的材料所需要的 UL-94V-0。又,在金属氢氧化物中氢氧化镁耐热性高,虽有教导对密封用环氧树脂成形材料可恰当使用的可能性,但不予多量添加时阻燃性无法显现,因此会有损害流动性等成形性的问题,又因耐酸性劣化,在半导体装置制作时的镀焊锡工序中,表面被腐蚀,会有白化现象的问题产生。此种问题即使采用上述表面处理也没有得到解决。

[0006] 另外,现有的氢氧化镁会有微细结晶凝集,形成二次粒径平均为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 左右的凝集体。因此,在将此氢氧化镁添加于环氧树脂成形材料时,分散性恶化,会有阻燃剂

的功能无法充分发挥的问题。因此,提出了任意粒径的分散性良好的氢氧化镁的制造方法(参照日本特开昭 63-277510 号公报。),利用高温高压下的水热合成工序制造六角柱状结晶的氢氧化镁方法(参照日本特开平 03-170325 号公报。),流动性得以改善的特殊形状的氢氧化镁复合体(日本特开平 11-11945 号公报参照。),将多面体形状的复合化金属氢氧化物的粒度分布予以特定化的物质(参照日本特开 2000-53876 号公报。),以及用表面处理将来自矿物的氢氧化镁的表面覆盖而得的阻燃剂,其中规定了杂质铁(Fe)化合物和硅(Si)化合物的含量,同时使平均粒径和粒度分布予以特定化的物质(参照日本特开 2003-3171 号公报)等。

[0007] 但是上述氢氧化镁在配合于环氧树脂成形材料时,分散性或流动性并非充分。又制造工序繁杂成本高等,并非在各方面都满足要求,而仍有改善的空间。尤其是上述日本特开平 03-170325 号公报所记载的六角柱形状氢氧化镁粒子为扁平,厚度并不充分,又上述日本特开平 11-11945 号公报所记载的多面体形状的氢氧化镁粒子,其结晶的厚度也非可谓充分,其均无法获得可满足的流动性。

[0008] 如上所述,在这些使用这些非卤素、非铈系的阻燃剂的方法,提高填充剂比率的方法及使用阻燃性高的树脂的方法中,在任意情况下也无法获得和并用溴化树脂及氧化铈的密封用环氧树脂成形材料同等的成形性、可靠度及阻燃性。

发明内容

[0009] 本发明是鉴于这些状况而完成的,其目的在于提供一种密封用环氧基组合物,其中配合有如下这样的氢氧化镁,并且不含卤素和铈,其成形性、抗回流(reflow resistive)性、耐湿性及高温放置特性等可靠度不降低且阻燃性良好,所述氢氧化镁是其配合于环氧树脂组合物时的流动性、填充性及分散性良好,燃烧时的环境性也优异的氢氧化镁。本发明还提供具备用此密封用环氧基组合物密封的元件的电子零件装置。

[0010] 本发明人等为了解决上述课题精心研究,结果发现,着眼于氢氧化镁粒子的结晶形状,通过使用配合了六角柱形状且比现有的结晶厚度非常大的氢氧化镁即在六角柱形状的 c 轴方向上充分生长的氢氧化镁的密封用环氧树脂组合物,可实现上述目的,从而完成了本发明。

[0011] 本发明是关于以下(1)~(27)。

[0012] 1. 一种密封用环氧树脂组合物,其含有(A)环氧树脂、(B)固化剂、(C)氢氧化镁,其特征为,(C)氢氧化镁含有结晶外形如下的六角柱形状的氢氧化镁粒子,即该氢氧化镁粒子其结晶外形由互为平行的上下 2 面的六角形的基底面与形成于这些基底面间的外周 6 面的角柱面所构成且 c 轴方向大小为 $1.5 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-6} \text{m}$ 。

[0013] 2. 如上述(1)记载的密封用环氧树脂组合物,其中所述氢氧化镁粒子含有具有 $8.0 \times 10^{-18} \sim 600 \times 10^{-18} \text{m}^3$ 体积的粒子。

[0014] 3. 如上述(1)或(2)记载的密封用环氧树脂组合物,其中所述氢氧化镁粒子含有将微晶直径 $50 \times 10^{-9} \text{m}$ 以上的氧化镁予以水合所得的粒子。

[0015] 4. 如上述(1)记载的密封用环氧树脂组合物,其中(C)氢氧化镁含有如下的氢氧化镁粒子混合物,该氢氧化镁粒子混合物由上述氢氧化镁粒子和选自具有 $8.0 \times 10^{-18} \sim 600 \times 10^{-18} \text{m}^3$ 体积的氢氧化镁粒子和将微晶直径 $50 \times 10^{-9} \text{m}$ 以上的氧化镁水合而得的氢氧化

镁粒子中至少一方粒子构成

[0016] 5. 一种密封用环氧树脂组合物,其含有(A)环氧树脂、(B)固化剂、(C)氢氧化镁,其特征为,(C)氢氧化镁含有按照如下制造方法获得的氢氧化镁粒子,即该制造方法包括:将具有 $50 \times 10^{-9}\text{m}$ 以上微晶直径的氧化镁原料予以粉碎、筛分,并将筛分所得的筛子下面的氧化镁粉末添加于添加了有机酸的 100°C 以下的温水中,接着在高剪切搅拌下进行氧化镁的水合反应,接着将生成的固形成分滤出、水洗、干燥的工序。

[0017] 6. 如上述(1)~(5)中任意一项记载的密封用环氧树脂组合物,其中相对于(A)环氧树脂100质量份,含有5~300质量份(C)氢氧化镁

[0018] 7. 如上述(1)~(6)中任意一项记载的密封用环氧树脂组合物,其还含有(D)金属氧化物。

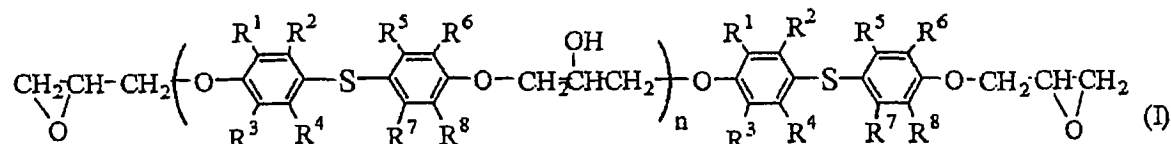
[0019] 8. 如上述(7)记载的密封用环氧树脂组合物,其中(D)金属氧化物选自典型金属元素的氧化物及过渡金属元素的氧化物。

[0020] 9. 如上述(8)记载的密封用环氧树脂组合物,其中(D)金属氧化物为选自锌,镁,铜,铁,钼,钨,钨,钨,钨,钨及钙的氧化物的至少1种。

[0021] 10. 如上述(1)~(9)中任意一项记载的密封用环氧树脂组合物,其中(A)环氧树脂含有联苯基型环氧树脂,双酚F型环氧树脂,芪型环氧树脂,含硫原子环氧树脂,酚醛清漆型环氧树脂,二环戊二烯型环氧树脂,萘型环氧树脂,三苯基甲烷型环氧树脂,亚联苯基型环氧树脂及萘酚·芳烷基型环氧树脂的至少1种。

[0022] 11. 如上述(10)记载的密封用环氧树脂组合物,其中含硫原子环氧树脂是下述通式(I)所示的化合物,

[0023]



[0024] (式(I)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 选自氢原子,取代或未取代的碳数1~10的一价烃基,取代或未取代的碳数1~10的烷基及取代或未取代的碳数1~10的烷氧基,全部可为相同或相异。 n 表示0~3的整数)。

[0025] 12. 如上述第1~11项中任一项记载的密封用环氧树脂组合物,其中(B)固化剂含有联苯基型酚醛树脂、芳烷基型酚醛树脂、二环戊二烯型酚醛树脂、三苯基甲烷型酚醛树脂及酚醛清漆型酚醛树脂的至少1种。

[0026] 13. 如上述第1~12项中任一项记载的密封用环氧树脂组合物,其还含有(E)固化促进剂。

[0027] 14. 如上述第13项记载的密封用环氧树脂组合物,其中(E)固化促进剂含有磷化合物与醌化合物的加成物。

[0028] 15. 如上述第14项记载的密封用环氧树脂组合物,其中(E)固化促进剂含有至少一个烷基结合于磷原子的磷化合物与醌化合物的加成物。

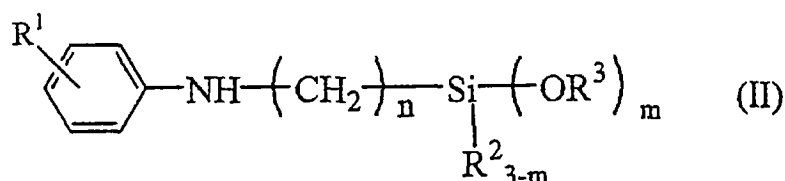
[0029] 16. 如上述第1~15项中任一项记载的密封用环氧树脂组合物,其还含有(F)偶合剂。

[0030] 17. 如上述第16项记载的密封用环氧树脂组合物,其中(F)偶合剂含有具有仲胺

基的硅烷偶合剂。

[0031] 18. 如上述第 17 项记载的密封用环氧树脂组合物, 其中具有仲胺基的硅烷偶合剂含有下述通式 (II) 所示的化合物,

[0032]



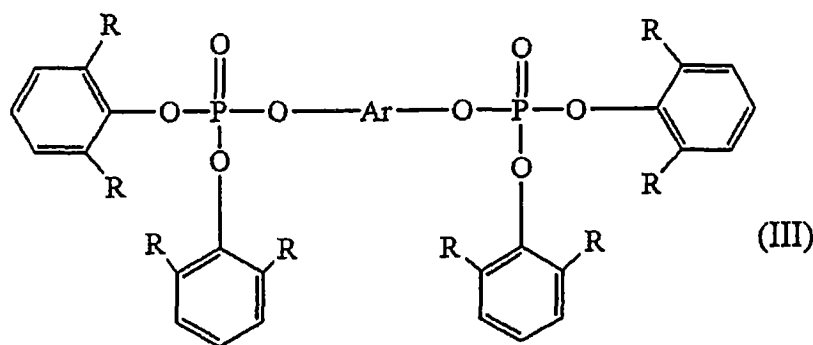
[0033] (在此, R^1 选自氢原子、碳数 1 ~ 6 的烷基及碳数 1 ~ 2 的烷氧基, R^2 选自碳数 1 ~ 6 的烷基及苯基, R^3 表示甲基或乙基, n 表示 1 ~ 6 的整数, m 表示 1 ~ 3 的整数)。

[0034] 19. 如上述第 1 ~ 18 项中任一项记载的密封用环氧树脂组合物, 其还含有 (G) 具有磷原子的化合物。

[0035] 20. 如上述第 19 项记载的密封用环氧树脂组合物, 其中 (G) 具有磷原子的化合物含有磷酸酯化合物。

[0036] 21. 如上述第 20 项记载的密封用环氧树脂组合物, 其中磷酸酯化合物含有下述通式 (III) 所示的化合物,

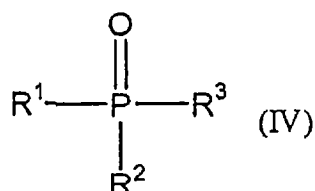
[0037]



[0038] (在此, 式 (III) 中的 8 个 R 表示碳数 1 ~ 4 的烷基, 全部可为相同或相异, Ar 表示芳香族环)。

[0039] 22. 如上述第 19 项记载的密封用环氧树脂组合物, 其中 (G) 具有磷原子的化合物含有氧化膦, 该氧化膦含有下述通式 (IV) 所示的膦化合物,

[0040]



[0041] (通式 (IV) 中, R^1 、 R^2 及 R^3 表示碳数 1 ~ 10 的取代或未取代的烷基、芳基、芳烷基及氢原子的任一种, 全部可为相同或相异, 但是除了全部为氢原子的情况)。

[0042] 23. 如上述第 1 ~ 22 项中的任一项记载的密封用环氧树脂组合物, 其还含有 (H) 重均分子量 4,000 以上的直链型氧化聚乙烯, 及将 (I) 碳数 5 ~ 30 的 α -烯烃与顺丁烯二酸酐的共聚物以碳数 5 ~ 25 的一元醇酯化而成的化合物的至少一种。

[0043] 24. 如上述第 23 项记载的密封用环氧树脂组合物, 其中, (H) 成分及 (I) 成分的至

少一种,是与(A)成分的一部分或全部预混合所成。

[0044] 25. 如上述第1~24项中的任一项记载的密封用环氧树脂组合物,其还含有(J)无机填充剂。

[0045] 26. 如上述第25项记载的密封用环氧树脂组合物,其中(C)氢氧化镁与(J)无机填充剂含量的合计量,相对于密封用环氧树脂组合物为60~95质量%。

[0046] 27. 一种具备以上述第1~26项中任一项记载的密封用环氧树脂组合物所密封的元件的电子零件装置。

[0047] 本发明与2005年7月13日提出申请的日本特愿2005-204290记载的主题相关连,其内容通过引用而包括在本发明中。

附图说明

[0048] 图1是表示本发明的氢氧化镁粒子的结晶外形的立体图。

具体实施方式

[0049] 本发明中所用的(A)环氧树脂,由于是通常用于密封用环氧树脂成形材料的物质,因此并无特别限制。例如以线型酚醛型环氧树脂、邻甲酚醛型环氧树脂、具有三苯基甲烷骨架的环氧树脂为代表的,将苯酚、甲酚、二甲苯酚、间苯二酚、儿茶酚、双酚A、双酚F等的苯酚类及/或 α -萘酚、 β -萘酚、二羟基萘等的萘酚类和甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、水杨醛等具有醛基的化合物在酸性催化剂下予以缩合或共缩合所得的酚醛清漆树脂,加以环氧化而获得的物质,

[0050] 双酚A,双酚F,双酚S,烷基取代或未取代的双酚等的二缩水甘油基醚,

[0051] 芪型环氧树脂,

[0052] 氢醌型环氧树脂,

[0053] 由酞酸、二聚酸等的多元酸和表氯醇的反应所得的缩水甘油酸酯型环氧树脂,

[0054] 由二胺基二苯基甲烷、异三聚氰酸等的聚胺和表氯醇的反应所得的缩水甘油基胺型环氧树脂,

[0055] 二环戊二烯和酚类的共缩合树脂的环氧化物,

[0056] 具有萘环的环氧树脂,

[0057] 苯酚·芳烷基树脂、萘酚·芳烷基树脂等的芳烷基型酚醛树脂的环氧化物,

[0058] 亚联苯基型环氧树脂,

[0059] 三羟甲基丙烷型环氧树脂,

[0060] 萘烯改性环氧树脂,

[0061] 将烯键以过乙酸等的过酸氧化而得的线状脂肪族环氧树脂,

[0062] 脂环族环氧树脂,

[0063] 含硫原子环氧树脂等,这些可单独使用也可组合2种以上使用。

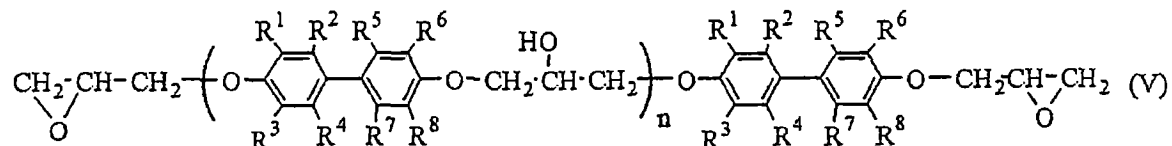
[0064] 其中以抗回流性的观点而言,以联苯基型环氧树脂,双酚F型环氧树脂,芪型环氧树脂及含硫原子环氧树脂为佳,从固化性的观点而言,以酚醛清漆型环氧树脂为佳,从低吸湿性的观点而言,以二环戊二烯型环氧树脂为佳,从耐热性及低翘曲性的观点而言,以萘型环氧树脂及三苯基甲烷型环氧树脂为佳,从阻燃性的观点而言,以亚联苯基型环氧树脂及

萘酚·芳烷基型环氧树脂为佳。以含有这些环氧树脂的至少 1 种为佳。

[0065] 作为联苯基型环氧树脂,可例举下述通式 (V) 所示的环氧树脂等,作为双酚 F 型环氧树脂,可例举下述通式 (VI) 所示的环氧树脂等,作为芪型环氧树脂,可例举下述通式 (VII) 所示的环氧树脂等,作为含硫原子环氧树脂,可例举下述通式 (I) 所示的环氧树脂等。

[0066] 【化 5】

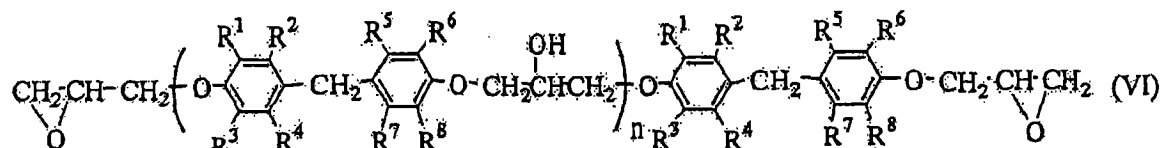
[0067]



[0068] (式 (V) 中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 选自氢原子及碳数 1 ~ 10 的取代或未取代的一价烃基,全部可为相同或相异。n 表示 0 ~ 3 的整数。)

[0069] 【化 6】

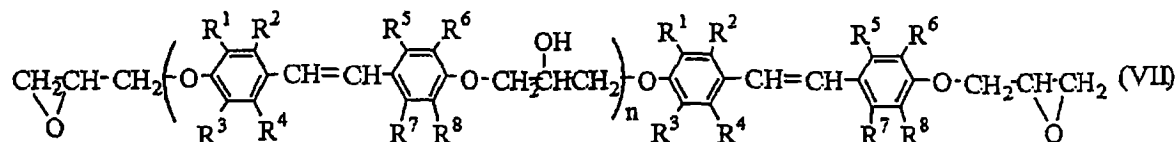
[0070]



[0071] (式 (VI) 中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 选自氢原子,碳数 1 ~ 10 的烷基,碳数 1 ~ 10 的烷氧基,碳数 6 ~ 10 的芳基,及碳数 6 ~ 10 的芳烷基,全部可为相同或相异。n 表示 0 ~ 3 的整数。)

[0072] 【化 7】

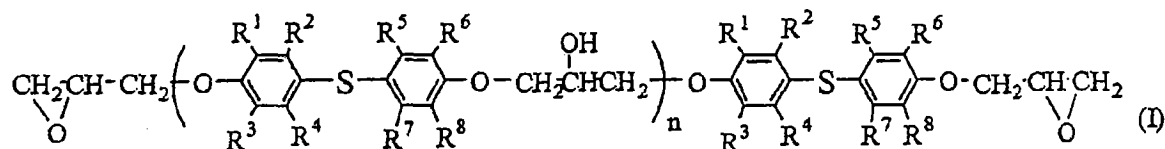
[0073]



[0074] (式 (VII) 中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 选自氢原子及碳数 1 ~ 5 的取代或未取代的一价烃基,全部可为相同或相异。n 表示 0 ~ 10 的整数。)

[0075] 【化 8】

[0076]



[0077] (在式 (I) 中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 选自氢原子,取代或未取代的碳数 1 ~ 10 的一价烃基,取代或未取代的碳数 1 ~ 10 的烷基及取代或未取代的碳数 1 ~ 10 的烷氧基,全部可为相同或相异。n 表示 0 ~ 3 的整数。)

[0078] 作为上述通式 (V) 所示的联苯基型环氧树脂,可例举例如以 4,4' - 双(2,3-环氧基丙氧基)联苯或 4,4' - 双(2,3-环氧基丙氧基)-3,3',5,5' - 四甲基联苯为主成分的环氧树脂,表氯醇和 4,4' - 双酚或 4,4' -(3,3',5,5' - 四甲基)双酚反应所得的环氧树脂等。

[0079] 其中以 4,4'-双(2,3-环氧基丙氧基)-3,3',5,5'-四甲基联苯为主成分的双酚 F 型环氧树脂为佳。以 $n = 0$ 为主成分的 YX-4000(日本环氧树脂公司制商品名)可从市面上买得。

[0080] 作为上述通式 (VI) 所示的双酚 F 型环氧树脂,例如 R^1, R^3, R^6 及 R^8 为甲基、 R^2, R^4, R^5 及 R^7 为氢原子、 $n = 0$ 为主成分的 YSLV-80XY(新日铁化学公司制,商品名)可从市面上买得。

[0081] 上述通式 (VII) 所示的茛苳型环氧树脂,可以通过将作为原料的茛苳系苯酚类和表氯醇在碱性物质存在下反应而得。作为此原料的茛苳系苯酚类,可例举例如 3-叔丁基-4,4'-二羟基-3',5,5'-三甲基茛苳,3-叔丁基-4,4'-二羟基-3',5',6-三甲基茛苳,4,4'-二羟基-3,3',5,5'-四甲基茛苳,4,4'-二羟基-3,3'-二-叔丁基-5,5'-二甲基茛苳,4,4'-二羟基-3,3'-二-叔丁基-6,6'-二甲基茛苳等,其中以 3-叔丁基-4,4'-二羟基-3',5,5'-三甲基茛苳,及 4,4'-二羟基-3,3',5,5'-四甲基茛苳为佳。这些茛苳型苯酚类可单独使用也可组合 2 种以上使用。

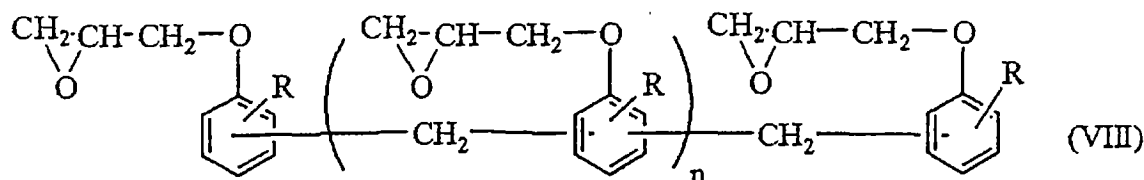
[0082] 在上述通式 (I) 所示的含硫原子环氧树脂中,以 R^2, R^3, R^6 及 R^7 为氢原子、 R^1, R^4, R^5 及 R^8 为烷基的环氧树脂为佳,以 R^2, R^3, R^6 及 R^7 为氢原子、 R^1 及 R^8 为叔丁基、 R^4 及 R^5 为甲基的环氧树脂更佳。作为此种化合物,有 YSLV-120TE(新日铁化学公司制,商品名)等可从市面上买得。

[0083] 这些环氧树脂可单独使用任意一种也可组合 2 种以上使用,但为发挥其性能,其配合总量相对于环氧树脂总量以 20 质量%以上为佳,30 质量%以上较佳,50 质量%以上更佳。

[0084] 作为酚醛清漆型环氧树脂,可例举例如下述通式 (VIII) 所示的环氧树脂等。

[0085] 【化 9】

[0086]



[0087] (在式 (VIII) 中, R 选自氢原子及碳数 1 ~ 10 的取代或未取代的一价烷基, n 表示 0 ~ 10 的整数。)

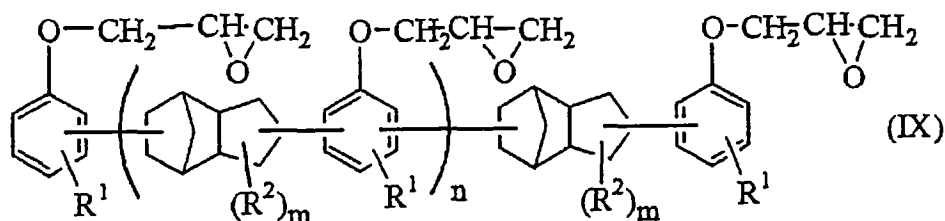
[0088] 上述通式 (VIII) 所示的酚醛清漆型环氧树脂,通过在线型酚醛树脂中使表氯醇反应而可容易获得。其中,作为通式 (VIII) 中的 R ,以甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、异丁基等碳数 1 ~ 10 的烷基,甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳数 1 ~ 10 的烷氧基为佳,以氢原子或甲基更佳。 n 表示 0 ~ 3 的整数为佳。上述通式 (VIII) 所示的酚醛清漆型环氧树脂的中以邻甲酚醛型环氧树脂为佳。N-600 系列(大日本油墨化学工业公司制,商品名)可从市面上买得。

[0089] 在使用酚醛清漆型环氧树脂时,为发挥其性能,其配合量相对于环氧树脂全量以 20 质量%以上为佳,以 30 质量%以上更佳。

[0090] 作为二环戊二烯型环氧树脂,可例举例如下述通式 (IX) 所示的环氧树脂等。

[0091] 【化 10】

[0092]



[0093] (在式 (IX) 中, R^1 及 R^2 各自独立, 选自氢原子及碳数 1 ~ 10 的取代或未取代的一价烃基, n 表示 0 ~ 10 的整数, m 表示 0 ~ 6 的整数。)

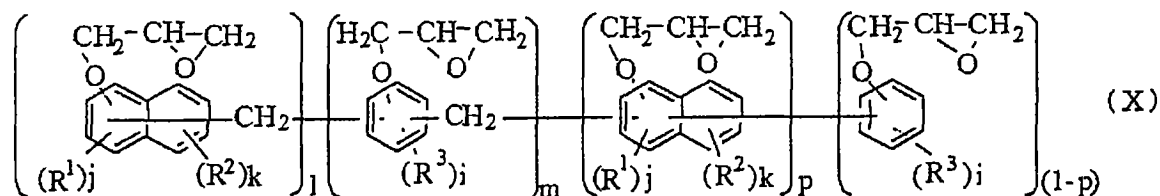
[0094] 作为上述式 (IX) 中的 R^1 , 可例举例如氢原子, 甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 异丙基, 叔丁基等的烷基, 乙烯基, 烯丙基, 丁烯基等的链烯基, 卤化烷基, 胺基取代烷基, 巯基取代烷基等的碳数 1 ~ 5 的取代或未取代的一价烃基, 其中以甲基, 乙基等的烷基及氢原子为佳, 甲基及氢原子更佳。作为 R^2 , 可例举例如氢原子, 甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 异丙基, 叔丁基等的烷基, 乙烯基, 烯丙基, 丁烯基等的链烯基, 卤化烷基, 氨基取代烷基, 巯基取代烷基等的碳数 1 ~ 5 的取代或未取代的一价烃基, 其中以氢原子为佳。HP-7200 (大日本油墨化学工业公司制商品名) 可从市面上买得。

[0095] 在使用二环戊二烯型环氧树脂时, 为发挥其性能, 其配合量相对于环氧树脂全量以 20 质量%以上为佳, 以 30 质量%以上更佳

[0096] 作为萘型环氧树脂, 可例举例如下述通式 (X) 所示的环氧树脂等, 作为三苯基甲烷型环氧树脂, 可例举例如下述通式 (XI) 所示的环氧树脂等。

[0097] 【化 11】

[0098]

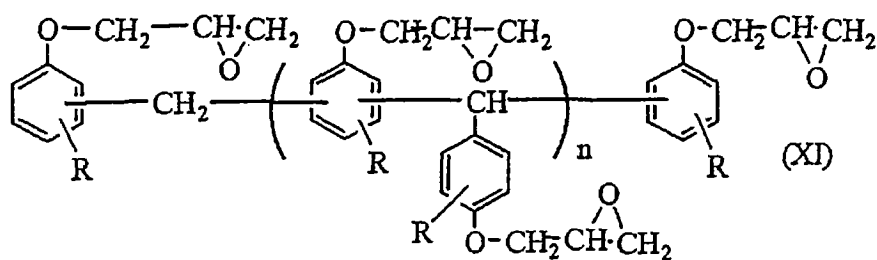


[0099] (在式 (X) 中, $R^1 \sim R^3$ 选自氢原子及取代或未取代的碳数 1 ~ 12 的一价烃基, 各自全部可为相同或相异。p 为 1 或 0, 1, m 各自为 0 ~ 11 的整数中, 以 $(1+m)$ 为 1 ~ 11 的整数且 $(1+p)$ 为 1 ~ 12 的整数的方式选择。i 表示 0 ~ 3 的整数, j 表示 0 ~ 2 的整数, k 表示 0 ~ 4 的整数。)

[0100] 作为上述通式 (X) 所示的萘型环氧树脂, 可例举将 1 个结构单元及 m 个结构单元随机含有的无规共聚物, 交替含有的交替共聚物, 规则地含有的共聚物, 嵌段状含有的嵌段共聚物, 这些任一种可单独使用, 也可组合 2 种以上使用。

[0101] 【化 12】

[0102]



[0103] (在 (XI) 中, R 选自氢原子及碳数 1 ~ 10 的取代或未取代的一价烷基, n 表示 1 ~ 10 的整数。)

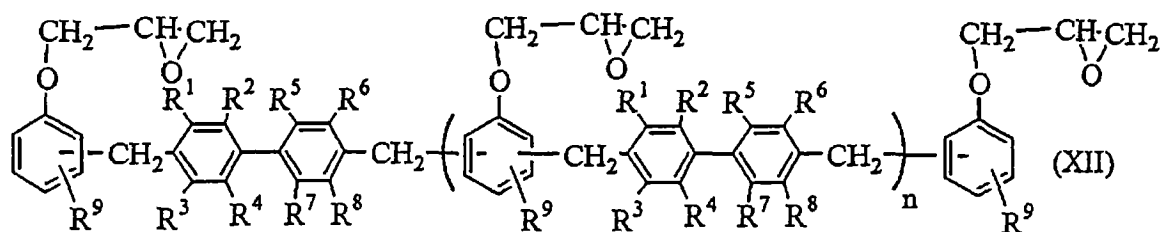
[0104] 作为通式 (XI) 所示的三苯基甲烷型环氧树脂, 例如 EPPN-500 系列 (日本化药公司制, 商品名) 可从市面上买得。这些环氧树脂的任一种可单独使用, 也可将两者组合使用, 为发挥其性能, 其配合总量相对于环氧树脂全量以 20 质量%以上为佳, 以 30 质量%以上更佳, 以 50 质量%以上更佳。

[0105] 上述联苯基型环氧树脂, 双酚 F 型环氧树脂, 茛型环氧树脂, 含硫原子环氧树脂, 酚醛清漆型环氧树脂, 二环戊二烯型环氧树脂, 萘型环氧树脂及三苯基甲烷型环氧树脂, 其任一种可单独使用也可组合 2 种以上使用, 但其配合量, 相对于环氧树脂全量合起来以 50 质量%以上为佳, 60 质量%以上更佳, 80 质量%以上更佳。

[0106] 作为亚联苯基型环氧树脂, 可例举例如下述通式 (XII) 所示的环氧树脂等, 作为萘酚·芳烷基型环氧树脂, 可例举例如下述通式 (XIII) 所示的环氧树脂等。

[0107] 【化 13】

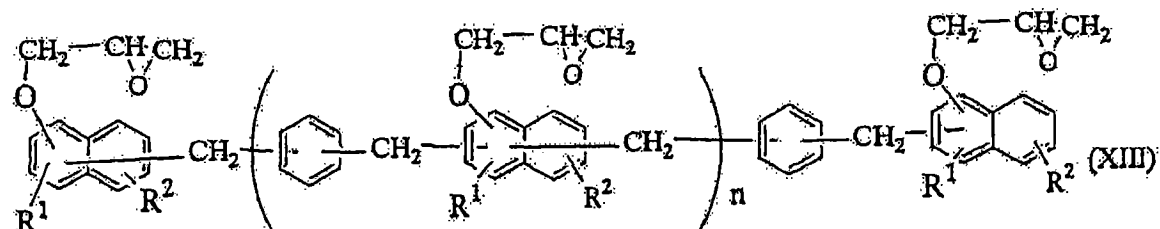
[0108]



[0109] (上述式 (XII) 中的 $R^1 \sim R^9$ 全部可为相同或相异, 选自氢原子, 甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 异丙基, 异丁基等的碳数 1 ~ 10 的烷基, 甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 丁氧基等碳数 1 ~ 10 的烷氧基, 苯基, 甲苯基, 二甲苯基等碳数 6 ~ 10 的芳基, 及苄基, 苯乙基等碳数 6 ~ 10 的芳烷基, 其中以氢原子和甲基为佳。n 表示 0 ~ 10 的整数。)

[0110] 【化 14】

[0111]



[0112] (在 (XIII) 中, $R^1 \sim R^2$ 选自氢原子及取代或未取代的碳数 1 ~ 12 的一价烷基, 各自全部可为相同或相异。n 表示 1 ~ 10 的整数。)

[0113] 作为亚联苯基型环氧树脂, NC-3000 (日本化药公司制, 商品名) 可从市面上买得。又作为萘酚·芳烷基型环氧树脂, ESN-175 等 (东都化成公司制商品名) 可从市面上买得。

这些亚联苯基型环氧树脂及萘酚·芳烷基型环氧树脂的任一种可单独使用或者两者组合使用,为发挥其性能,其配合总量,相对于环氧树脂全量以 20 质量%以上为佳,30 质量%以上更佳,以 50 质量%以上更佳。

[0114] 上述环氧树脂中,尤其从抗回流性等的可靠性、成形性及阻燃性的观点出发,以上述通式 (I) 所示构造的含硫原子环氧树脂最佳。

[0115] 本发明中所使用的 (A) 环氧树脂在 150℃ 中的熔融粘度,从流动性的观点出发以 2 泊以下为佳,1 泊以下更佳,0.5 泊以下更佳。在此,熔融粘度是指以 ICI coneplate 粘度计测定的粘度。

[0116] 本发明中所使用的 (B) 固化剂,是在密封用环氧树脂成形材料中通常使用的固化剂没有特别的限制。可例举例如,苯酚,甲酚,间苯二酚,儿茶酚,双酚 A,双酚 F,苯基苯酚,氨基苯酚等的苯酚类及 / 或 α -萘酚, β -萘酚,二羟基萘等的萘酚类和甲醛,苯甲醛,水杨醛等的具有醛基的化合物,在酸性催化剂下予以缩合或共缩合所得酚醛清漆型酚醛树脂,

[0117] 由苯酚类及 / 或萘酚类和二甲氧基对二甲苯或双(甲氧基甲基)联苯所合成的苯酚·芳烷基树脂,萘酚·芳烷基树脂等的芳烷基型酚醛树脂,

[0118] 由苯酚类及 / 或萘酚类和环戊二烯以共聚所合成的二环戊二烯型酚醛树脂,

[0119] 萘酚酚醛清漆树脂,

[0120] 萘烯改性酚醛树脂,

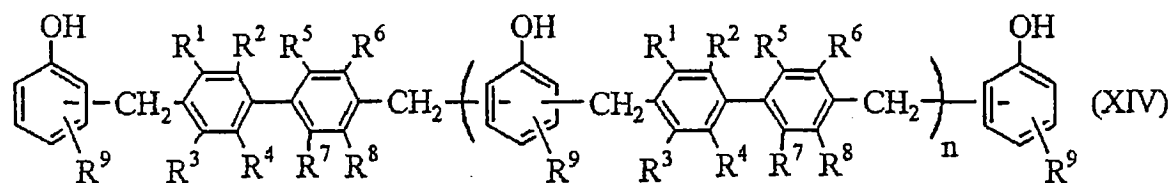
[0121] 三苯基甲烷型酚醛树脂等,这些可单独使用也可组合 2 种以上使用。

[0122] 其中,就阻燃性的观点而言,以联苯基型酚醛树脂为佳,就抗回流性及固化性的观点而言,以芳烷基型酚醛树脂为佳,就低吸湿性的观点而言,以二环戊二烯型酚醛树脂为佳,就耐热性、低膨胀率及低翘曲性的观点而言,以三苯基甲烷型酚醛树脂为佳,就固化性的观点而言,以酚醛清漆型酚醛树脂为佳,以含有这些酚醛树脂的至少 1 种为佳。

[0123] 作为联苯基型酚醛树脂,可例举例如下述通式 (XIV) 所示的酚醛树脂等。

[0124] 【化 15】

[0125]



[0126] 上述式 (XIV) 中的 $R^1 \sim R^9$ 的全部可为相同或相异,选自氢原子,甲基,乙基,丙基,丁基,异丙基,异丁基等碳数 1 ~ 10 的烷基,甲氧基,乙氧基,丙氧基,丁氧基等碳数 1 ~ 10 的烷氧基,苯基,甲苯基,二甲苯基等碳数 6 ~ 10 的芳基,及苄基,苯乙基等的碳数 6 ~ 10 的芳烷基,其中以氢原子和甲基为佳。 n 表示 0 ~ 10 的整数。

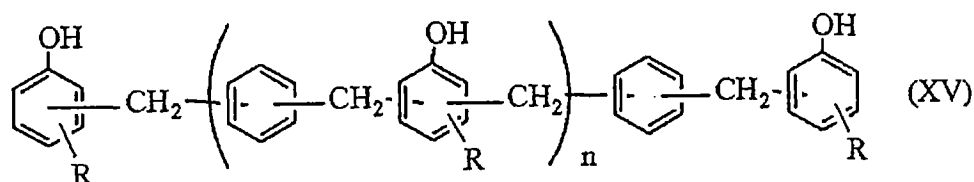
[0127] 作为上述通式 (XIV) 所示的联苯基型酚醛树脂,可例举例如 $R^1 \sim R^9$ 的全部为氢原子的化合物等,其中从熔融粘度的观点出发,含有 50 质量%以上的 n 为 1 以上的缩合物的缩合物混合物为佳。作为这样的化合物,MEH-7851(明和化成公司制,商品名)可从市面上买得。

[0128] 在使用联苯基型酚醛树脂时,为发挥其性能,其配合量相对于固化剂全量以 30 质量%以上为佳,50 质量%以上更佳,60 质量%以上进一步佳。

[0129] 作为芳烷基型酚醛树脂,可例举例如苯酚·芳烷基树脂、萘酚·芳烷基树脂等,优选下述通式 (XV) 所示的苯酚·芳烷基树脂、下述通式 (XVI) 所示的萘酚·芳烷基树脂。通式 (XV) 中,R 为氢原子、n 的平均值为 0~8 的苯酚·芳烷基树脂更优选。作为具体例,可例举对亚二甲苯基型苯酚·芳烷基树脂、间亚二甲苯基型苯酚·芳烷基树脂等。在使用这些芳烷基型酚醛树脂时,为发挥其性能,其配合量相对于固化剂全量以 30 质量%以上为佳,50 质量%以上更佳。

[0130] 【化 16】

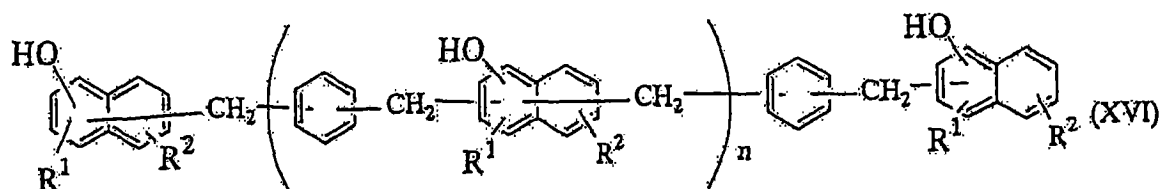
[0131]



[0132] (在 (XV) 中,R 选自氢原子及碳数 1~10 的取代或未取代的一价烷基,n 表示 0~10 的整数。)

[0133] 【化 17】

[0134]

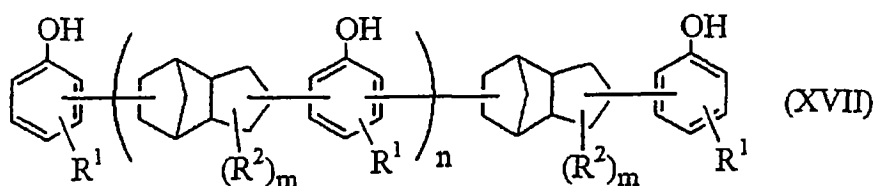


[0135] (在 (XVI) 中,R¹~R² 选自氢原子及碳数 1~10 的取代或未取代的一价烷基,各自全部可为相同或相异。n 表示 0~10 的整数。)

[0136] 作为二环戊二烯型酚醛树脂,可例举如下述通式 (XVII) 所示的酚醛树脂等。

[0137] 【化 18】

[0138]



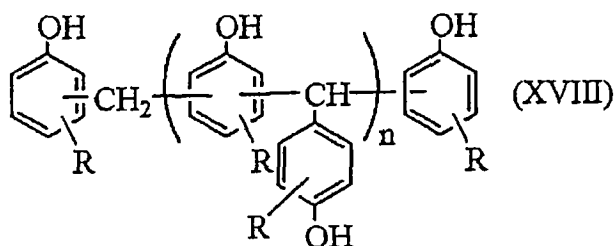
[0139] (在式 (XVII) 中,R¹ 及 R² 各自独立,选自氢原子及碳数 1~10 的取代或未取代的一价烷基,n 表示 0~10 的整数,m 表示 0~6 的整数。)

[0140] 在使用二环戊二烯型酚醛树脂时,为发挥其性能,其配合量相对于固化剂全量以 30 质量%以上为佳,50 质量%以上更佳。

[0141] 作为三苯基甲烷型酚醛树脂,可例举如下述通式 (XVIII) 所示的酚醛树脂等。

[0142] [化 19]

[0143]



[0144] (在式 (XVIII) 中, R 选自氢原子及碳数 1 ~ 10 的取代或未取代的一价烷基, n 表示 1 ~ 10 的整数)

[0145] 在使用三苯基甲烷型酚醛树脂时, 为发挥其性能, 其配合量相对于固化剂全量以 30 质量%以上为佳, 50 质量%以上更佳。

[0146] 作为酚醛清漆型酚醛树脂, 可例举例如线型酚醛树脂、甲酚醛树脂、线型萘酚醛树脂等, 其中以线型酚醛树脂为佳。在使用酚醛清漆型酚醛树脂时, 为发挥其性能, 其配合量相对于固化剂全量以 30 质量%以上为佳, 50 质量%以上更佳。

[0147] 上述的联苯基型酚醛树脂、芳烷基型酚醛树脂、二环戊二烯型酚醛树脂、三苯基甲烷型酚醛树脂及酚醛清漆型酚醛树脂, 任一种可单独使用也可组合 2 种以上使用, 但其配合量, 相对于固化剂全量, 合起来以 60 质量%以上为佳, 80 质量%以上更佳。

[0148] 本发明中所使用的 (B) 固化剂在 150℃ 的熔融粘度, 就流动性的观点而言以 2 泊以下为佳, 1 泊以下更佳。在此, 熔融粘度是指 ICI 粘度。

[0149] (A) 环氧树脂和 (B) 固化剂的当量比, 也即, 固化剂中的羟基数目与环氧树脂中的环氧基数目之比 (固化剂中的羟基数目 / 环氧树脂中的环氧基数目), 并无特别限制, 但为了控制成有少量各自未反应部分, 以设定在 0.5 ~ 2 的范围为佳, 以 0.6 ~ 1.3 更佳。为获得成形性及抗回流性优异的密封用环氧树脂成形材料, 设定在 0.8 ~ 1.2 的范围进而佳。

[0150] 图 1 用立体图表示了含于本发明所使用的 (C) 氢氧化镁中的氢氧化镁粒子的结晶形状的一例。本发明的特征在于, 在 (C) 氢氧化镁中含有具有图 1 所示的六角柱形状、c 轴方向的大小 (以下称为 Lc) 在设定范围的氢氧化镁粒子。Lc 为 $1.5 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-6} \text{m}$, 更佳为 $1.5 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-6} \text{m}$ 。当 Lc 为 $1.5 \times 10^{-6} \text{m}$ 以上时, 氢氧化镁粒子相对于环氧树脂组合物的填充性、流动性良好。

[0151] 这表明 Lc 的值越大, 六角柱形状的粒子相对地在 c 轴方向生长。作为这样的氢氧化镁粒子, 例如可购得由 Tateho 化学工业公司制商品名 PZ-1。此外, 六角柱形状是由结晶外形互为平行的上下 2 面的六角形的基底面和形成于这些基底面间的外周 6 面的角柱面构成。

[0152] 在氢氧化镁粒子和树脂的界面, 存在某些相互作用, 其成为粒子形状束缚树脂的自由运动的原因。一般而言该倾向受到粒子形状的影响。也即, 形状各向异性程度越大则影响越大。因本发明的氢氧化镁粒子是在 c 轴方向上充分生长的粒子, 因此与现有的粒子相比形状各向异性为小, 这是因为妨碍树脂的自由运动的因素减少的缘故。

[0153] 此外, 氢氧化镁粒子的平均粒径 d 并无特别限定, 但以在通常 $0.1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6} \text{m}$ 的范围为佳。此外, 本发明中氢氧化镁粒子的 c 轴方向的大小 Lc 是在扫描型电子显微镜观察中具有视野中的最大长度的粒子的测定值, 体积 V 是通过测定该粒子基底面的六角形一边的长度而计算出。又氢氧化镁粒子的平均粒径 d 是由利用激光·散射法的粒度分布测定装置所测定的粉末试料 50% 径的值。

[0154] 又本发明中具有上述设定范围的 Lc 的氢氧化镁粒子,以具有 $8.0 \times 10^{-18} \sim 600 \times 10^{-18} \text{m}^3$ 的体积为佳。进而本发明的氢氧化镁粒子优选是使微晶直径为 $50 \times 10^{-9} \text{m}$ 以上的氧化镁予以水合所得的粒子。这是因为微晶直径大的结晶充分生长的氧化镁,其水合活性低,故抑制了微细粒子的生成,可获得向 c 轴方向大幅度生长的氢氧化镁。此外,此微晶直径是指使用 X 射线衍射法以 Scherrer 式计算的值。

[0155] 又,当本发明所使用的 (C) 氢氧化镁含有氢氧化镁粒子混合物时,因流动性、阻燃性变得良好,因此更佳。在此,氢氧化镁粒子混合物是指由具有所述设定范围的 Lc 的氢氧化镁粒子、和选自具有 $8.0 \times 10^{-18} \sim 600 \times 10^{-18} \text{m}^3$ 体积的氢氧化镁粒子和将微晶直径为 $50 \times 10^{-9} \text{m}$ 以上的氧化镁进行水合所得的氢氧化镁粒子中的至少一种粒子形成的混合物。

[0156] 本发明中氢氧化镁粒子是通过含有下列工序的制造方法来制得,即:将微晶径 $50 \times 10^{-9} \text{m}$ 以上的氧化镁 (MgO) 原料予以粉碎,进行筛分,获得筛子下方的 MgO 粉末的工序;在添加了有机酸的 100°C 以下温水中添加该 MgO 粉末,接着在高剪切搅拌下进行 MgO 水合反应的工序;和将通过该反应生成的固形成分滤出,予以水洗、干燥的工序。

[0157] 作为上述有机酸并无特别限定,但较佳为一元羧酸、含氧羧酸(含氧酸)等。作为一元羧酸,可例举例如甲酸,乙酸,丙酸,丁酸,戊酸,己酸,丙烯酸,巴豆酸等,作为含氧羧酸(含氧酸),可例举例如乙醇酸,乳酸,羟基丙酸, α -含氧丁酸,甘油酸,水杨酸,苯甲酸,五倍子酸(gallicacid)等。

[0158] 上述氢氧化镁粒子的制造方法中,作为原料使用的氧化镁 (MgO) 只要是将微晶直径 $50 \times 10^{-9} \text{m}$ 以上的氧化镁予以粉碎,通过筛分筛选得到的具有某一程度大小以下的粉末,就无特别限定,但优选通过电铸法所得的电解 MgO。通过使用电解 MgO,可在仅 1 次的水合反应就获得设定厚度的氢氧化镁粒子。上述水合反应是在 100°C 以下、例如 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 的温水中在高剪切搅拌下进行。具体而言,以使用具备涡轮机叶片的高速搅拌机等为佳。温水温度,较佳为 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

[0159] 在此第一次反应中所得的氢氧化镁粒子的平均粒径 d1 以 $0.5 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{m}$ 为佳,在新的第二次以后的水合反应时,通过使其作为晶种占全体的 3 成左右,可获得粒径更大且具有本发明设定的 Lc 的氢氧化镁粒子。接着,将最初所得的小粒径的氢氧化镁粒子和之后获得的大粒径氢氧化镁粒子,用 V 型混合机等进行干式混合或者在水合后的浆液状态下以湿式搅拌、混合,可进一步提高相对于树脂的填充性。

[0160] 又在上述水合反应后,可以接着对所得的氢氧化镁粒子用周知的方法实施各种表面处理。作为用于提高对于树脂的亲和性的表面处理剂,可例举例如高级脂肪酸或其碱金属盐,磷酸酯,硅烷偶合剂类,多元醇的脂肪酸酯类等。另一方面,为提高耐酸性,疏水性等,则可例举例如在氧化铝涂布、二氧化硅涂布后,在约 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 予以烧成,进行利用硅酸金属盐涂布、硅油、聚氟烷基磷酸酯盐等的涂布等的表面处理方法。为提高紫外线吸收性,可举出使硫酸氧钛 (Titanyl sulfate) 进行水解反应而覆盖二氧化钛的表面处理方法等。又可组合使用多种这些表面处理。

[0161] 此外,在制造上述氢氧化镁粒子的过程中,如上述日本特开平 11-11945 号公报所记载,添加氧化锌或氯化锌等的锌化合物,可以将氢氧化镁作为复合金属氢氧化物来制造。

[0162] (C) 氢氧化镁的配合量相对于环氧树脂 100 质量份,以配合 $5 \sim 300$ 质量份为佳。以 $10 \sim 200$ 质量份较佳,以 $20 \sim 100$ 质量份进一步佳。配合量未达 5 质量份时阻燃性倾

向于劣化,而在超过 300 质量份时,会有流动性等的成形性、耐酸性劣化的倾向。

[0163] 从提高阻燃性的观点出发,在本发明的密封用环氧树脂组合物中可使用 (D) 金属氧化物。作为 (D) 金属氧化物,优选选自属于 IA 族、IIA 族、IIIA ~ VIA 族元素中的金属元素所谓典型金属元素的氧化物以及属于 IIIB ~ IIB 的过渡金属元素的氧化物。从阻燃性的观点出发,以镁,铜,铁,钼,钨,钼,锰及钙的氧化物的至少一种为佳。此外,金属元素的分类,是根据使典型元素作为 A 亚族,迁移元素作为 B 亚族的长周期型的周期表(出处:共立出版公司发行「化学大辞典 4」1987 年 2 月 15 日缩印版第 30 印刷)。

[0164] (D) 金属氧化物的配合量以相对于 (A) 环氧树脂 100 质量份为 0.1 ~ 100 质量份为佳,以 1 ~ 50 质量份更佳,以 3 ~ 20 质量份进一步佳。未达 0.1 质量份时,会有阻燃性效果劣化的倾向,又超过 100 质量份时,会有流动性或固化性有降低的倾向。

[0165] 在本发明的密封用环氧树脂组合物中,为促进 (A) 环氧树脂和 (B) 固化剂的反应,可根据需要使用 (E) 固化促进剂。(E) 固化促进剂只要是在密封用环氧树脂成形材料中通常使用的物质,就无特别限制,可例举例如 1,8-二氮杂-双环(5,4,0)十一烯-7,1,5-二氮杂-双环(4,3,0)壬烯,5,6-二丁基胺基-1,8-二氮杂-双环(5,4,0)十一烯-7 等的环脒化合物及

[0166] 使这些化合物与顺丁烯二酸酐、1,4-醌苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌等的醌化合物,重氮苯基甲烷,酚醛树脂等的具有 π 键的化合物予以加成所得的具有分子内极化的化合物,

[0167] 苄基二甲基胺,三乙醇胺,二甲基胺基乙醇,三(二甲基胺基甲基)苯酚等的 3 级胺类及这些的衍生物,

[0168] 2-甲基咪唑,2-苯基咪唑,2-苯基-4-甲基咪唑等的咪唑类及这些的衍生物,

[0169] 三丁基膦,甲基二苯基膦,三苯基膦,三(4-甲基苯基)膦,二苯基膦,苯基膦等的膦化合物及

[0170] 使这些膦化合物与顺丁烯二酸酐,上述醌化合物,重氮苯基甲烷,酚醛树脂等的具有 π 键的化合物予以加成所得的具有分子内极化的磷化合物,

[0171] 四苯基磷四苯基硼酸盐,三苯基膦四苯基硼酸盐,2-乙基-4-甲基咪唑四苯基硼酸盐,N-甲基吗啉基四苯基硼酸盐等的四苯基硼盐及这些的衍生物等,这些可单独使用也可组合 2 种以上使用。尤以含有膦化合物和醌化合物的加成物的物质为佳。

[0172] 其中,从阻燃性、固化性的观点而言,以三苯基膦为佳,从阻燃性、固化性、流动性及脱模性的观点而言,以第三膦化合物和醌化合物的加成物为佳。作为第三膦化合物,并无特别限定,但优选三环己基膦,三丁基膦,二丁基苯基膦,丁基二苯基膦,乙基二苯基膦,三苯基膦,三(4-甲基苯基)膦,三(4-乙基苯基)膦,三(4-丙基苯基)膦,三(4-丁基苯基)膦,三(异丙基苯基)膦,三(叔丁基苯基)膦,三(2,4-二甲基苯基)膦,三(2,6-二甲基苯基)膦,三(2,4,6-三甲基苯基)膦,三(2,6-二甲基-4-乙氧基苯基)膦,三(4-甲氧基苯基)膦,三(4-乙氧基苯基)膦等的具有烷基、芳基的第三膦化合物。又作为醌化合物,可例举邻苯醌、对苯醌、二苯酚合苯醌、1,4-萘醌,蒽醌等,其中从耐湿性、保存稳定性的观点,以对苯醌为佳。从脱模性的观点,三(4-甲基苯基)膦和对苯醌的加成物更佳。

[0173] 进而从固化性、流动性及阻燃性的观点而言,在磷原子有至少一个烷基键结的膦

化合物和酞化合物的加成物为佳。

[0174] 固化促进剂的配合量,若为可获得固化促进效果的量则并无特别限制,但相对于密封用环氧树脂组合物以 0.005 ~ 2 质量%为佳,以 0.01 ~ 0.5 质量%更佳。在未达 0.005 质量%时会有在短时间的固化性劣化的倾向,而超过 2 质量%时固化速度会过速而有不容易获得良好成形品的倾向。

[0175] 在本发明可根据需要配合 (J) 无机填充剂。无机填充剂有使吸湿性、线膨胀系数降低,使热传导性提高及强度提高的效果,可例举例如熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、氧化铝、锆石、硅酸钙、碳酸钙、钛酸钾、碳化硅、氮化硅、氮化铝、氮化硼、氧化铍耐火材料 (Beryllia)、氧化锆、锆石、镁橄榄石 (forsterite)、块滑石、尖晶石、莫来石 (mullite)、二氧化钛等的粉体,或这些予以球形化的球体,玻璃纤维等。进而,作为具有阻燃效果的无机填充剂,可例举氢氧化铝,硼酸锌,钼酸锌等。在此,作为硼酸锌有 FB-290, FB-500 (U. S. Borax 公司制), FRZ-500C (水泽化学公司制) 等,作为钼酸锌有 KEMGARD911B, 911C, 1100 (Sherwin-Williams 公司制) 等分别可从市面上购得。

[0176] 这些无机填充剂可单独使用也可组合 2 种以上使用,其中从填充性、线膨胀系数降低的观点而言,以熔融二氧化硅为佳,从高热传导性的观点而言,以氧化铝为佳,而从填充性及模具磨损性的观点而言,无机填充剂的形状以球形为佳。

[0177] 从阻燃性、成形性、吸湿性、线膨胀系数的降低,强度提高及抗回流性的观点而言,对于无机填充剂的配合量,优选其与 (C) 氢氧化镁的合计量相对于密封用环氧树脂组合物为 50 质量%以上,更优选 60 ~ 95 质量%,进一步优选 70 ~ 90 质量%。在未达 60 质量%时阻燃性及抗回流性会有降低的倾向,超过 95 质量%时会有流动性不足的倾向,并且阻燃性也有降低的倾向。

[0178] 在使用 (J) 无机填充剂时,为使树脂成分和填充剂的粘接性提高,在本发明的密封用环氧树脂组合物中优选配合 (F) 偶合剂。

[0179] 作为 (F) 偶合剂,是在密封用环氧树脂成形材料中通常使用的物质,并无特别限制,可例举例如具有伯及 / 或仲及 / 或叔胺基的硅烷化合物,环氧基硅烷,巯基硅烷,烷基硅烷,脲基硅烷,乙烯硅烷等各种硅烷系化合物,钛系化合物,铝络合物类,铝 / 锆系化合物等。

[0180] 这些的例示,可例举乙烯基三氯硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,乙烯基三 (β-甲氧基乙氧基) 硅烷,γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,β-(3,4-环氧基环己基) 乙基三甲氧基硅烷,γ-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷,γ-缩水甘油基丙基甲基二甲氧基硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,γ-巯基丙基三甲氧基硅烷,γ-胺基丙基三甲氧基硅烷,γ-胺基丙基甲基二甲氧基硅烷,γ-胺基丙基三乙氧基硅烷,γ-胺基丙基甲基二乙氧基硅烷,γ-苯胺基丙基三甲氧基硅烷,γ-苯胺基丙基三乙氧基硅烷,γ-(N,N-二甲基) 胺基丙基三甲氧基硅烷,γ-(N,N-二乙基) 胺基丙基三甲氧基硅烷,γ-(N,N-二丁基) 胺基丙基三甲氧基硅烷,γ-(N-甲基) 苯胺基丙基三甲氧基硅烷,γ-(N-乙基) 苯胺基丙基三甲氧基硅烷,γ-(N,N-二甲基) 胺基丙基三乙氧基硅烷,γ-(N,N-二乙基) 胺基丙基三乙氧基硅烷,γ-(N,N-二丁基) 胺基丙基三乙氧基硅烷,γ-(N-甲基) 苯胺基丙基三乙氧基硅烷,γ-(N-乙基) 苯胺基丙基三乙氧基硅烷,γ-(N,N-二甲基) 胺基丙基甲基二甲氧基硅烷,γ-(N,N-二乙基) 胺基丙基甲基二甲氧基硅烷,γ-(N,N-二丁基) 胺基丙基甲基二甲氧基

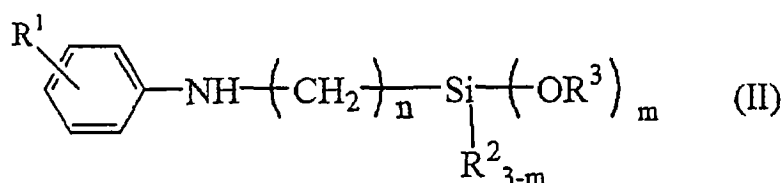
硅烷, γ -(N-甲基)苯胺基丙基甲基二甲氧基硅烷, γ -(N-乙基)苯胺基丙基甲基二甲氧基硅烷, N-(三甲氧基甲硅烷基丙基)乙二胺, N-(二甲氧基甲基甲硅烷基异丙基)乙二胺, 甲基三甲氧基硅烷, 二甲基二甲氧基硅烷, 甲基三乙氧基硅烷, γ -氯丙基三甲氧基硅烷, 六甲基二硅烷, 乙烯基三甲氧基硅烷, γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷等的硅烷系偶合剂,

[0181] 异丙基三异硬脂酰基钛酸酯, 异丙基三(二辛基焦(pyro)磷酸酯)钛酸酯, 异丙基三(N-胺基乙基胺基乙基)钛酸酯, 四辛基双(二-十三基磷酸酯)钛酸酯, 四(2,2-烯丙基氧甲基-1-丁基)双(二-十三基)磷酸酯钛酸酯, 双(二辛基焦磷酸酯)氧乙酸酯钛酸酯, 双(二辛基焦磷酸酯)乙烯钛酸酯, 异丙基三辛酰基钛酸酯, 异丙基二甲基丙烯酰基异硬脂酰基钛酸酯, 异丙基三-十二基苯磺酰基钛酸酯, 异丙基异硬脂酰基二丙烯酰基钛酸酯, 异丙基三(二辛基磷酸酯)钛酸酯, 异丙基三异丙苯基苯基钛酸酯, 四异丙基双(二辛基磷酸酯)钛酸酯等的钛酸酯系偶合剂等, 这些可单独使用一种或将2种类以上组合使用。

[0182] 其中就流动性、阻燃性的观点而言, 以含有硅烷偶合剂的偶合剂尤以含有具有仲胺基的硅烷偶合剂的偶合剂为佳。具有仲胺基的硅烷偶合剂若为在分子内具有仲胺基的硅烷化合物的话并无特别限制。

[0183] 例如, γ -苯胺基丙基三甲氧基硅烷, γ -苯胺基丙基三乙氧基硅烷, γ -苯胺基丙基甲基二甲氧基硅烷, γ -苯胺基丙基甲基二乙氧基硅烷, γ -苯胺基丙基乙基二乙氧基硅烷, γ -苯胺基丙基乙基二甲氧基硅烷, γ -苯胺基甲基三甲氧基硅烷, γ -苯胺基甲基三乙氧基硅烷, γ -苯胺基甲基甲基二甲氧基硅烷, γ -苯胺基甲基甲基二乙氧基硅烷, γ -苯胺基甲基乙基二乙氧基硅烷, γ -苯胺基甲基乙基二甲氧基硅烷, N-(对甲氧基苯基)- γ -胺基丙基三甲氧基硅烷, N-(对甲氧基苯基)- γ -胺基丙基三乙氧基硅烷, N-(对甲氧基苯基)- γ -胺基丙基甲基二甲氧基硅烷, N-(对甲氧基苯基)- γ -胺基丙基甲基二乙氧基硅烷, N-(对甲氧基苯基)- γ -胺基丙基乙基二乙氧基硅烷, N-(对甲氧基苯基)- γ -胺基丙基乙基二甲氧基硅烷, γ -(N-甲基)胺基丙基三甲氧基硅烷, γ -(N-乙基)胺基丙基三甲氧基硅烷, γ -(N-丁基)胺基丙基三甲氧基硅烷, γ -(N-苄基)胺基丙基三甲氧基硅烷, γ -(N-甲基)胺基丙基三乙氧基硅烷, γ -(N-乙基)胺基丙基三乙氧基硅烷, γ -(N-丁基)胺基丙基三乙氧基硅烷, γ -(N-苄基)胺基丙基三乙氧基硅烷, γ -(N-甲基)胺基丙基甲基二甲氧基硅烷, γ -(N-乙基)胺基丙基甲基二甲氧基硅烷, γ -(N-丁基)胺基丙基甲基二甲氧基硅烷, γ -(N-苄基)胺基丙基甲基二甲氧基硅烷, N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基硅烷, γ -(β -胺基乙基)胺基丙基三甲氧基硅烷, N- β -(N-乙烯基苄基胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基硅烷等。其中以含有下述通式(II)所示的胺基硅烷偶合剂为特佳。

[0184]



[0185] (在此, R^1 选自氢原子, 碳数1~6的烷基及碳数1~2的烷氧基, R^2 选自碳数1~6的烷基及苯基, R^3 表示甲基或乙基, n 表示1~6的整数, m 表示1~3的整数。)

[0186] 偶合剂的总配合量,相对于密封用环氧树脂组合物以 0.037 ~ 5 质量%为佳,以 0.05 ~ 4.75 质量%更佳,以 0.1 ~ 2.5 质量%进一步佳。在未达 0.037 质量%时会有和框架(frame)的粘接性降低的倾向,在超过 4.75 质量%时封装体的成形性有降低的倾向。

[0187] 从使阻燃性提高的观点出发,在本发明的密封用环氧树脂组合物中可使用(G)具有磷原子的化合物。作为(G)具有磷原子的化合物,若为可获得本发明的效果则无特别限制,可例举包覆或无包覆的红磷、环磷腈等磷及含氮化合物,氰基(nitrilo)三个亚甲基膦酸三钙盐、甲烷-1-羟基-1,1-二膦酸二钙盐等的膦酸盐,三苯基氧化膦,2-(二苯基氧膦(phosphinyl))氢醌,2,2-[(2-(二苯基氧膦)-1,4-亚苯基)双(氧化亚甲基(oxymethylene))双-环氧乙烷,三-正辛基氧化膦等的膦及氧化膦化合物,磷酸酯化合物等,这些可单独使用一种也可使用2种以上的组合。

[0188] 作为红磷,优选以热固化树脂包覆的红磷、以无机化合物及有机化合物包覆的红磷等包覆红磷。

[0189] 作为以热固性树脂包覆的红磷所使用的热固性树脂,可例举例如环氧树脂,酚醛树脂,三聚氰胺树脂,聚氨酯树脂,氰酸根(cyanato)树脂,尿素甲醛树脂,苯胺-甲醛树脂,呋喃树脂,聚酰胺树脂,聚酰胺酰亚胺树脂,聚酰亚胺树脂等,这些可单独使用一种也可组合2种以上使用。又,也可以使用这些树脂的单体或寡聚物同时进行包覆和聚合,将以聚合制造的热固化树脂予以包覆,热固性树脂也可以在包覆后固化。其中,就与配合于密封用环氧树脂组合物的基质树脂的相溶性的观点而言,以环氧树脂,酚醛树脂及三聚氰胺树脂为佳。

[0190] 以无机化合物及有机化合物包覆的红磷中所使用的无机化合物,可例举例如,氢氧化铝,氢氧化镁,氢氧化钙,氢氧化钛,含水氧化锆,含氢氧化锆,氢氧化铋,碳酸钡,碳酸钙,氧化锌,氧化钛,氧化镍,氧化铁等,这些可单独使用一种也可组合2种以上使用。其中以磷酸离子补足效果优异的氢氧化锆,含水氧化锆,氢氧化铝及氧化锌为佳。

[0191] 又,作为以无机化合物及有机化合物包覆的红磷中所使用的有机化合物,可例举例如偶合剂或螯合剂等,在表面处理中所使用的低分子量的化合物、热塑性树脂、热固性树脂等分子量比较高的化合物等,这些可单独使用一种也可组合2种以上使用。其中,从包覆效果的观点而言,以热固性树脂为佳,从与配合于密封用环氧树脂组合物中的基质树脂的相溶性的观点而言,环氧树脂、酚醛树脂及三聚氰胺树脂更佳。

[0192] 在将红磷用无机化合物及有机化合物包覆时,对于其包覆处理的顺序而言,可以在用无机化合物包覆后用有机化合物包覆,也可以在用有机化合物包覆后用无机化合物包覆,也可以使用两者的混合物将两者同时包覆。又,关于包覆形态而言,可以是物理方式的吸附,也可以是化学方式的键合,也可以是其它形态。另外无机化合物和有机化合物,可以在包覆后各自存在,也可以是两者的一部分或全部键合的状态。

[0193] 关于无机化合物及有机化合物的量,无机化合物和有机化合物的质量比(无机化合物/有机化合物)以 1/99 ~ 99/1 为佳,以 10/90 ~ 95/5 更佳,以 30/70 ~ 90/10 进一步佳,优选调整无机化合物和有机化合物或成为其原料的单体、寡聚物的使用量,而成为该质量比。

[0194] 用热固性树脂包覆的红磷、用无机化合物及有机化合物包覆的红磷等的包覆红磷的制造方法,可使用例如日本特开昭 62-21704 号公报,日本特开昭 52-131695 号公报等记

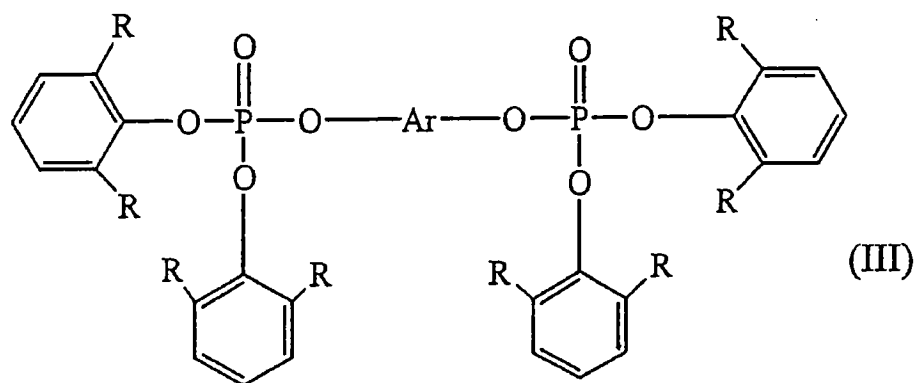
载的周知的包覆方法。又,包覆膜的厚度若为可获得本发明的效果则并无特别限制,关于包覆,可以是在红磷表面均匀地包覆,也可以是不均匀地包覆。

[0195] 红磷的粒径,以平均粒径(以粒度分布累积成为 50 质量%的粒径)1 ~ 100 μm 为佳,以 5 ~ 50 μm 更佳。平均粒径在小于 1 μm 时,成形品的磷酸离子浓度变高有耐湿性劣化的倾向,超过 100 μm 时,在使用狭窄焊垫间距(pad pitch)的高积体·高密度化半导体装置时,由于金属线的变形、短路、切断等而有产生不良现象的倾向。

[0196] (G) 具有磷原子的化合物中,从流动性的观点而言,优选含有磷酸酯化合物、或氧化磷。磷酸酯化合物若为磷酸和醇化合物或苯酚化合物的酯化合物则并无特别限制,可例如磷酸三甲酯,磷酸三乙酯,磷酸三苯酯,磷酸三甲苯酚酯,磷酸三(二甲苯基酯),磷酸三甲苯酚二苯酯,磷酸二甲苯基二苯酯,三(2,6 二甲基苯基)磷酸酯及芳香族缩合磷酸酯等。其中从耐水解性的观点而言,以含有下述通式(III)所示的芳香族缩合磷酸酯化合物为佳。

[0197] 【化 21】

[0198]

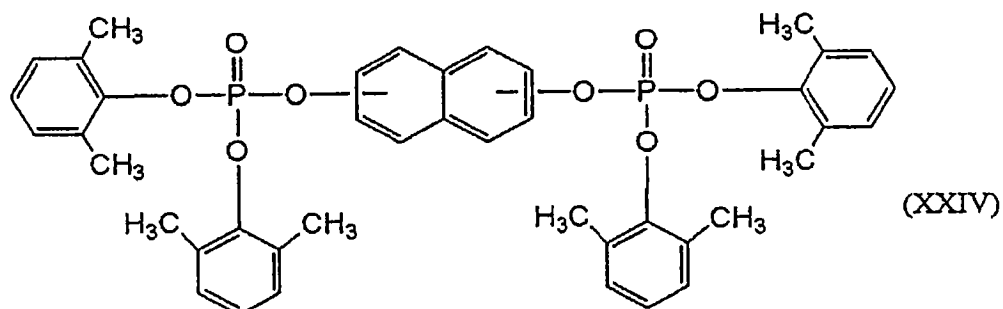
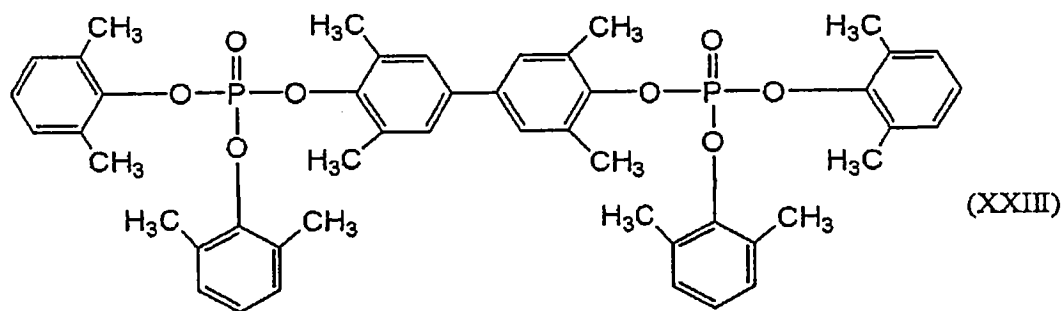
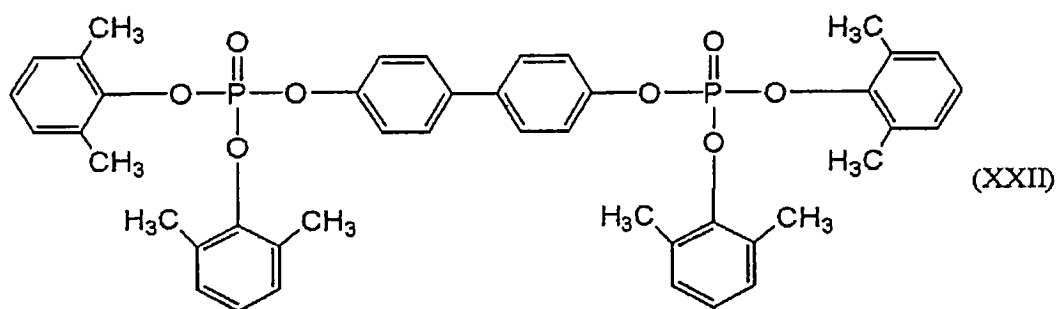
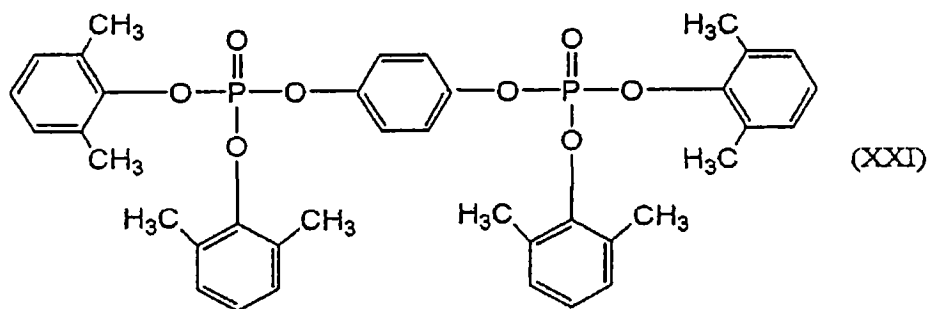
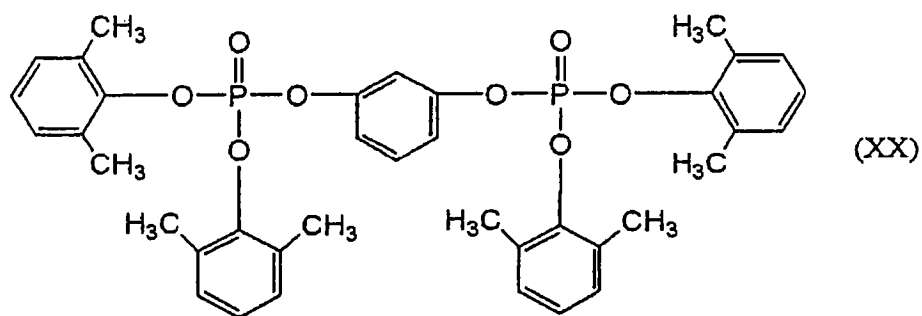


[0199] (通式(III)中的 8 个 R 表示碳数 1 ~ 4 的烷基,全部可为相同或相异。Ar 表示芳香族环。)

[0200] 如果举出上述式(III)的磷酸酯化合物,则可例举下述结构式(XX) ~ (XXIV) 所示的磷酸酯等。

[0201] 【化 22】

[0202]



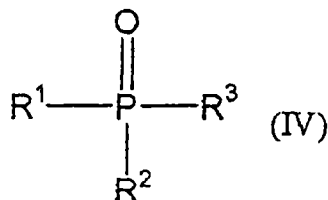
[0203] 这些磷酸酯化合物的添加量,相对于除了填充剂以外的其它全部的配合成分,优选以磷原子的量计为0.2~3.0质量%的范围内。在比0.2质量%更少时会有阻燃效果变

低的倾向。在超过 3.0 质量%时会有成形性、耐湿性降低或成形时这些磷酸酯化合物渗出，而有损外观的情况。

[0204] 在将氧化磷作为阻燃剂使用时，作为氧化磷，以含有下述通式 (IV) 所示的磷化合物的氧化磷为佳。

[0205] 【化 23】

[0206]



[0207] (在此， R^1 ， R^2 及 R^3 表示碳数 1 ~ 10 的取代或未取代的烷基、芳基、芳烷基及氢原子的任~项，全部可为相同或相异。但是除了全部为氢原子情形。)

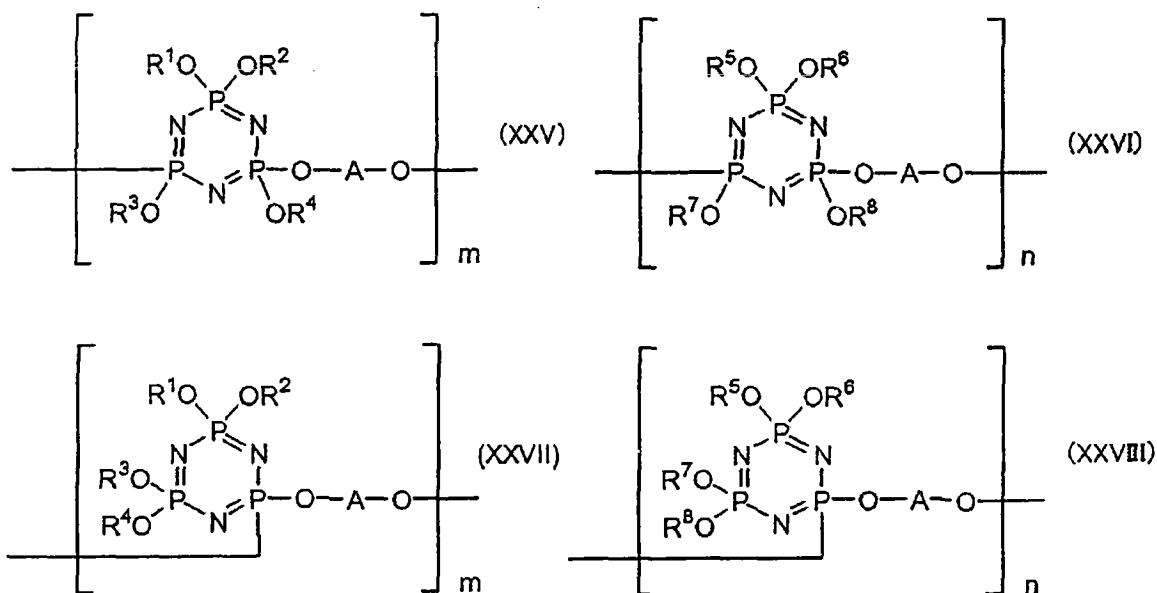
[0208] 上述通式 (IV) 所示的磷化合物中，从耐水解性的观点出发，以 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 为取代或未取代的芳基为佳，尤佳为苯基。

[0209] 氧化磷的配合量相对于密封用环氧树脂组合物优选以磷原子的量计为 0.01 ~ 0.2 质量%。更佳为 0.02 ~ 0.1 质量%，进一步佳为 0.03 ~ 0.08 质量%。在小于 0.01 质量%时会有阻燃性降低的倾向，在超过 0.2 质量%时有成形性、耐湿性降低的倾向。

[0210] 又，作为环磷腈，可以举出在主链骨架中作为重复单元含有式 (XXV) 及 / 或式 (XXVI) 的环状磷腈化合物，或作为重复单元含有对磷腈环中的磷原子的取代位置不同的式 (XXVII) 及 / 或式 (XXVIII) 的化合物等。

[0211] 【化 24】

[0212]



[0213] 在此，式 (XXV) 及式 (XXVII) 中的 m 为 1 ~ 10 的整数， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 选自可具有取代基的碳数 1 ~ 12 的烷基、芳基及羟基，全部可为相同或相异。A 表示碳数 1 ~ 4 的亚烷基或丙炔基。式 (XXVI) 及式 (XXVIII) 中， n 表示 1 ~ 10 的整数， $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ 选自可具有取代基的碳数 1 ~ 12 的烷基或芳基，全部可为相同或相异，A 表示碳数 1 ~ 4 的亚烷基或丙炔基。又，

式中 m 个 R^1, R^2, R^3, R^4 的 m 个全部可为相同或相异, n 个 R^5, R^6, R^7, R^8 的 n 个全部可为相同或相异。

[0214] 上述式 (XXV) ~ 式 (XXVIII) 中, 作为 $R^1 \sim R^8$ 所示的可具有取代基的碳数 1 ~ 12 的烷基或芳基并无特别限制, 但可例举例如甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基等的烷基, 苯基, 1-萘基, 2-萘基等的芳基, 邻甲苯基, 间甲苯基, 对甲苯基, 2,3-二甲苯基, 2,4-二甲苯基, 邻异丙苯基, 间异丙苯基, 对异丙苯基, 菜 (mesityl) 基等的烷基取代芳基, 苄基, 苯乙基等的芳基取代烷基等, 进而作为这些取代的取代基, 可例举烷基, 烷氧基, 芳基, 羟基, 胺基, 环氧基, 乙烯基, 羟基烷基, 烷基胺基等。

[0215] 这些中, 从环氧树脂组合物的耐热性、耐湿性的观点出发, 以芳基为佳, 更佳为苯基或者羟基苯基。

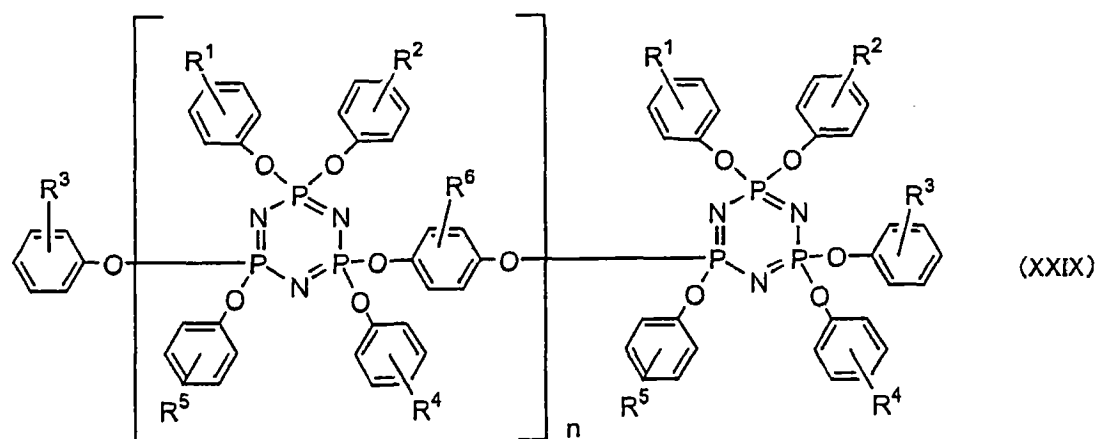
[0216] 又, 作为上述式 (XXV) ~ 式 (XXVIII) 中 A 所示的碳数 1 ~ 4 的亚烷基或丙炔基, 并无特别限制, 可例举例如亚甲基, 亚乙基, 亚丙基, 亚异丙基, 亚丁基, 亚异丁基, 亚苯基, 甲代亚苯 (tolylene) 基, 苯二甲基, 亚萘基及亚联苯基等, 从环氧树脂组合物的耐热性、耐湿性的观点出发, 以丙炔基为佳, 其中以亚苯基更佳。

[0217] 环状磷腈化合物可例举上述式 (XXV) ~ 式 (XXVIII) 的任一项的聚合物, 上述式 (XXV) 和上述式 (XXVI) 的共聚物, 或上述式 (XXVII) 和上述式 (XXVIII) 的共聚物, 在是共聚物的情况下, 可以为无规共聚物、嵌段共聚物、或交替共聚物的任一种。对于其共聚摩尔比 m/n 并无特别限定, 但从提高环氧树脂固化物的耐热性或强度的观点出发, 以 $1/0 \sim 1/4$ 为佳, 以 $1/0 \sim 1/1.5$ 更佳。又, 聚合度 $m+n$ 为 1 ~ 20, 较佳为 2 ~ 8, 更佳为 3 ~ 6。

[0218] 作为优选的环状磷腈化合物的例子, 有式 (XXIX) 的聚合物和式 (XXX) 的共聚物等。

[0219] 【化 25】

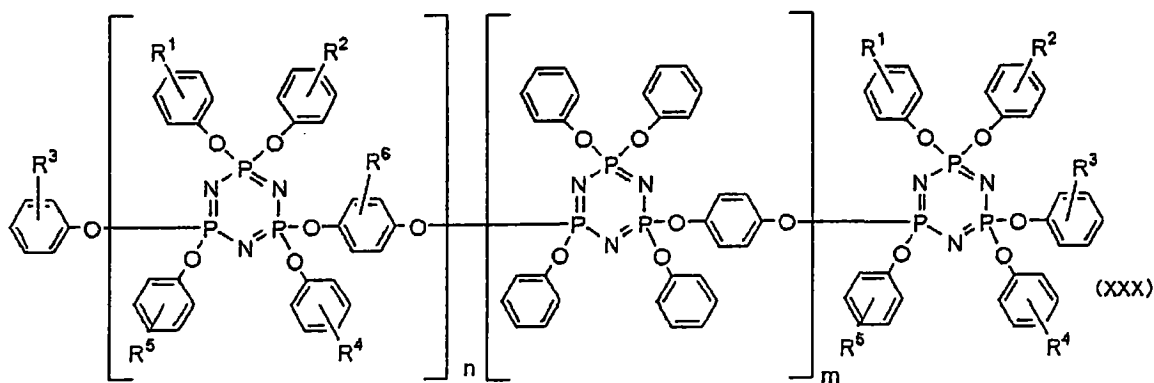
[0220]



[0221] (在此, 式 (XXIX) 中的 n 表示 0 ~ 9 的整数, $R^1 \sim R^6$ 表示各自独立的氢原子或羟基。)

[0222] 【化 26】

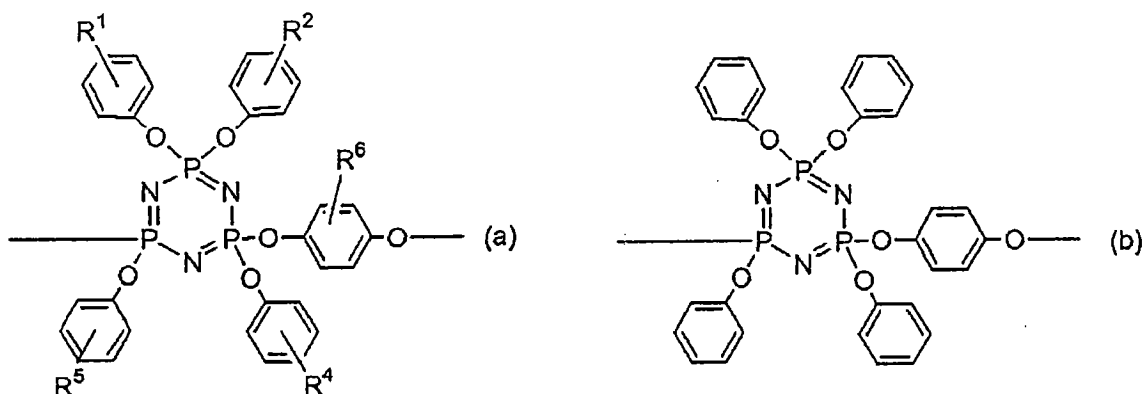
[0223]



[0224] 在此,上述式 (XXX) 中的 m 、 n 表示 0 ~ 9 的整数, $R^1 \sim R^6$ 各自独立选自氢原子或羟基。又,作为上述式所示的环状磷腈化合物,可以是如下述所示的将 n 个重复单元 (a) 和 m 个重复单元 (b) 交替含有的化合物、将 n 个重复单元 (a) 和 m 个重复单元 (b) 嵌段状含有的化合物、将 n 个重复单元 (a) 和 m 个重复单元 (b) 无规地含有的化合物中的任一种,但以无规地含有的化合物为佳。此外,重复单元 (a) 中 $R^1 \sim R^6$ 各自独立选自氢原子或羟基。

[0225] 【化 27】

[0226]



[0227] 其中,优选将上述式 (XXIX) 中的 n 为 3 ~ 6 的聚合物作为主要成分的化合物,或将上述式 (XXX) 中的 $R^1 \sim R^6$ 全部为氢原子或其中一个为羟基、 n/m 为 $1/2 \sim 1/3$ 、 $n+m$ 为 3 ~ 6 的共聚物作为主要成分的化合物。又,作为市售的磷腈化合物,有 SPE-100 (大冢化学公司制,商品名) 可自市面上购得。

[0228] (G) 具有磷原子的化合物的配合量并无特别限制,相对于除了 (J) 无机填充剂以外的其它全部配合成分,以磷原子的量计,优选 0.01 ~ 50 质量%,更优选 0.1 ~ 10 质量%,进一步优选 0.5 ~ 3 质量%。当配合量小于 0.01 质量%时,阻燃性会有不充分的倾向,当配合量超过 50 质量%时成形性、耐湿性有降低的倾向。

[0229] 本发明中从脱模性的观点而言,以还含有 (H) 重均分子量 4,000 以上的直链型氧化聚乙烯和 (I) 将碳数 5 ~ 30 的 α -烯烃和顺丁烯二酸酐的共聚物用碳数 5 ~ 25 的一元醇酯化的化合物。(H) 重均分子量 4,000 以上的直链型氧化聚乙烯起着脱模剂作用。在此,直链型聚乙烯是指,侧链烷基链的碳数为主链烷基链的碳数 10% 左右以下的聚乙烯,一般而言,被分类为以针入度 (penetration index) 2 以下的聚乙烯。

[0230] 又,氧化聚乙烯是指具有酸价的聚乙烯。关于 (H) 成分的重均分子量,就脱模性的观点而言,以 4,000 以上为佳,就粘接性、防止模具和封装体污染观点而言,以 30,000 以下

为佳,以 5,000 ~ 20,000 更佳,以 7,000 ~ 15,000 进一步佳。在此,重均分子量是指以高温 GPC(凝胶渗透层析法)测定的值。此外,本发明的高温 GPC 测定方法是如下。

[0231] 测定器:Waters 公司制高温 GPC

[0232] (溶剂:二氯苯

[0233] 温度:140℃,

[0234] 标准物质:聚苯乙烯)

[0235] 柱:Polymer Laboratories 公司制,商品名 Plgel MIXED-B10 μm (7.5mm $\times$ 300mm) $\times$ 2 支

[0236] 流量:1.0ml/分(试料浓度:0.3w/vol%)

[0237] (注入量:100 μl)

[0238] 又,(H)成分的酸值并无特别限制,而就脱模性的观点而言以 2 ~ 50mg/KOH 为佳,以 10 ~ 35mg/KOH 更佳。

[0239] 对 (H) 成分的配合量并无特别限制,但相对于 (A) 环氧树脂以 0.5 ~ 10 质量%为佳,以 1 ~ 5 质量%更佳。在配合量小于 0.5 质量%时,会有脱模性降低的倾向,在超过 10 质量%时,粘接性及模具和、封装体的污染的改善效果会有不充分的情况。

[0240] 本发明中所使用的 (1) 将碳数 5 ~ 30 的 α -烯烃与顺丁烯二酸酐的共聚物用碳数 5 ~ 25 的一元醇酯化而得的化合物,也是起着脱模剂作用的化合物,与 (H) 成分的直链型氧化聚乙烯及 (A) 成分的环氧树脂的任一者相溶性均高,有防止粘接性的降低和模具、封装体的污染的效果。

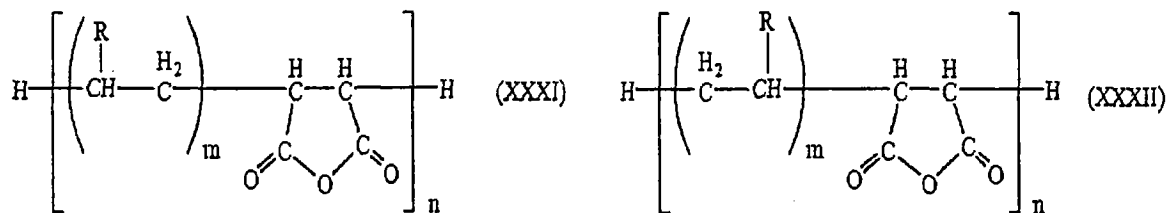
[0241] 作为在 (I) 成分中所使用的碳数 5 ~ 30 的 α -烯烃,并无特别限制,可例举例如 1-戊烯,1-己烯,1-庚烯,1-辛烯,1-壬烯,1-癸烯,1-十一烯,1-十二烯,1-十三烯,1-十四烯,1-十五烯,1-十六烯,1-十七烯,1-十八烯,1-十九烯,1-二十烯,1-二十二烯,1-二十三烯,1-二十四烯,1-二十五烯,1-二十六烯,1-二十七烯等的直链型 α -烯烃,3-甲基-1-丁烯,3,4-二甲基-戊烯,3-甲基-1-壬烯,3,4-二甲基-辛烯,3-乙基-1-十二烯,4-甲基-5-乙基-1-十八烯,3,4,5-三乙基-1-二十烯等的支链型 α -烯烃等,这些可单独使用也可组合 2 种以上使用。其中以碳数 10 ~ 25 的直链型 α -烯烃为佳,以 1-二十烯,1-二十二烯,1-二十四烯等的碳数 15 ~ 25 的直链型 α -烯烃更佳。

[0242] 作为 (I) 成分所使用的碳数 5 ~ 25 的一元醇,并无特别限制,可例举例如,戊醇,异戊醇,己醇,庚醇,辛醇,辛醇,壬醇,癸醇,十一醇,月桂醇,十三醇,肉豆蔻醇,十五醇,十六醇,十七醇,硬脂醇,十八醇,二十醇等的直链型或支链型脂肪族饱和醇,己烯醇,2-己烯-1-醇,1-己烯-3-醇,戊烯醇,2-甲基-1-戊烯醇等的直链型或支链型的脂肪族不饱和醇,环戊醇,环己醇等的脂环式醇,苄醇,肉桂醇等的芳香族醇,糠醇等的杂环式醇等,这些可单独使用也可组合 2 种以上使用。其中以碳数 10 ~ 20 的直链型醇为佳,碳数 15 ~ 20 的直链型脂肪族饱和醇更佳。

[0243] 本发明的 (I) 成分中碳数 5 ~ 30 的 α -烯烃和顺丁烯二酸酐的共聚物,并无特别限制,可例举例如下述通式 (XXXI) 所示的化合物,下述通式 (XXXII) 所示的化合物等,作为市售品,以 1-二十烯,1-二十二烯及 1-二十四烯为原料的 Nissan Elector WPB-1(日本油脂公司制商品名)可自市面上购得。

[0244] 【化 28】

[0245]



[0246] (通式 (XXXI) 及 (XXXII) 中, R 选自碳数 3 ~ 28 的一价脂肪族烃基, n 表示 1 以上的整数, m 表示正数。)

[0247] 上述通式 (XXXI) 及 (XXXII) 中的 m 表示, 相对于顺丁烯二酸酐 1 摩尔共聚了多少摩尔 α -烯烃, 并无特别限制, 但以 0.5 ~ 10 为佳, 以 0.9 ~ 1.1 更佳。

[0248] 作为 (I) 成分的共聚物的制造方法, 并无特别限制, 可使用一般共聚法。在反应中, 也可使用使 α -烯烃和顺丁烯二酸酐可溶的有机溶剂等。有机溶剂方面并无特别限制, 但以甲苯为佳, 也可使用醇系溶剂, 醚系溶剂, 胺系溶剂等。反应温度因使用的有机溶剂的种类而异, 但就反应性、生产性的观点而言, 以 50 ~ 200℃ 为佳, 以 80 ~ 120℃ 更佳。对于反应时间, 若可得共聚物则并无特别限制, 而就生产性的观点而言以 1 ~ 30 小时为佳, 以 2 ~ 15 小时更佳, 以 4 ~ 10 小时进一步佳。反应完成后, 可根据需要, 在加热减压下等将未反应部分、溶剂等予以除去。其条件是使温度为 100 ~ 220℃, 更佳为 120 ~ 180℃, 压力为 $13.3 \times 10^3 \text{Pa}$ 以下, 更佳为 $8 \times 10^3 \text{Pa}$ 以下, 使时间为 0.5 ~ 10 小时为佳。又, 在反应中可根据需要添加胺系催化剂、酸催化剂等的反应催化剂。反应体系的 pH 以 1 ~ 10 左右为佳。

[0249] 作为将 (I) 成分的共聚物用碳数 5 ~ 25 的一元醇酯化的方法, 并无特别限制, 可使用使共聚物与一元醇加成反应等的一般方法。共聚物 and 一元醇的反应摩尔比, 并无特别限制, 可任意设定, 但由于通过调整此反应摩尔比, 可控制亲水性的程度, 因此根据目标密封用环氧树脂组合物而适宜地设定为佳。在反应中可使用共聚物可溶的有机溶剂等。有机溶剂方面并无特别限制, 但以甲苯为佳, 也可使用醇系溶剂、醚系溶剂、胺系溶剂等。反应温度根据使用的有机溶剂的种类而异, 但就反应性、生产性的观点而言, 以 50 ~ 200℃ 为佳, 以 80 ~ 120℃ 更佳。反应时间并无特别限制, 但以生产性的观点而言以 1 ~ 30 小时为佳, 以 2 ~ 15 小时更佳, 以 4 ~ 10 小时进一步佳。反应完成后, 可根据需要, 在加热减压下等将未反应部分、溶剂等除去。其条件是使温度为 100 ~ 220℃, 更佳为 120 ~ 180℃, 压力为 $13.3 \times 10^3 \text{Pa}$ 以下, 更佳为 $8 \times 10^3 \text{Pa}$ 以下, 使时间为 0.5 ~ 10 小时为佳。又, 在反应中, 可根据需要添加胺系催化剂、酸催化剂等的反应催化剂。反应体系的 pH 以 1 ~ 10 左右为佳。

[0250] 作为将 (I) 成分的 α -烯烃和顺丁烯二酸酐的共聚物用一元醇酯化的化合物, 例如可以举出在结构中作为重复单元含有选自下述式 (a) 或 (b) 所示的二酯及式 (c) ~ (f) 所示的单酯的 1 种以上的化合物等。又, 也可含有式 (g) 或 (h) 所示的非酯。又, 可包含顺丁烯二酸酐开环而具有二个 -COOH 基的结构。作为此种化合物, 可含有:

[0251] (1) 主链骨架以式 (a) ~ (f) 的任一种单独所构成的化合物,

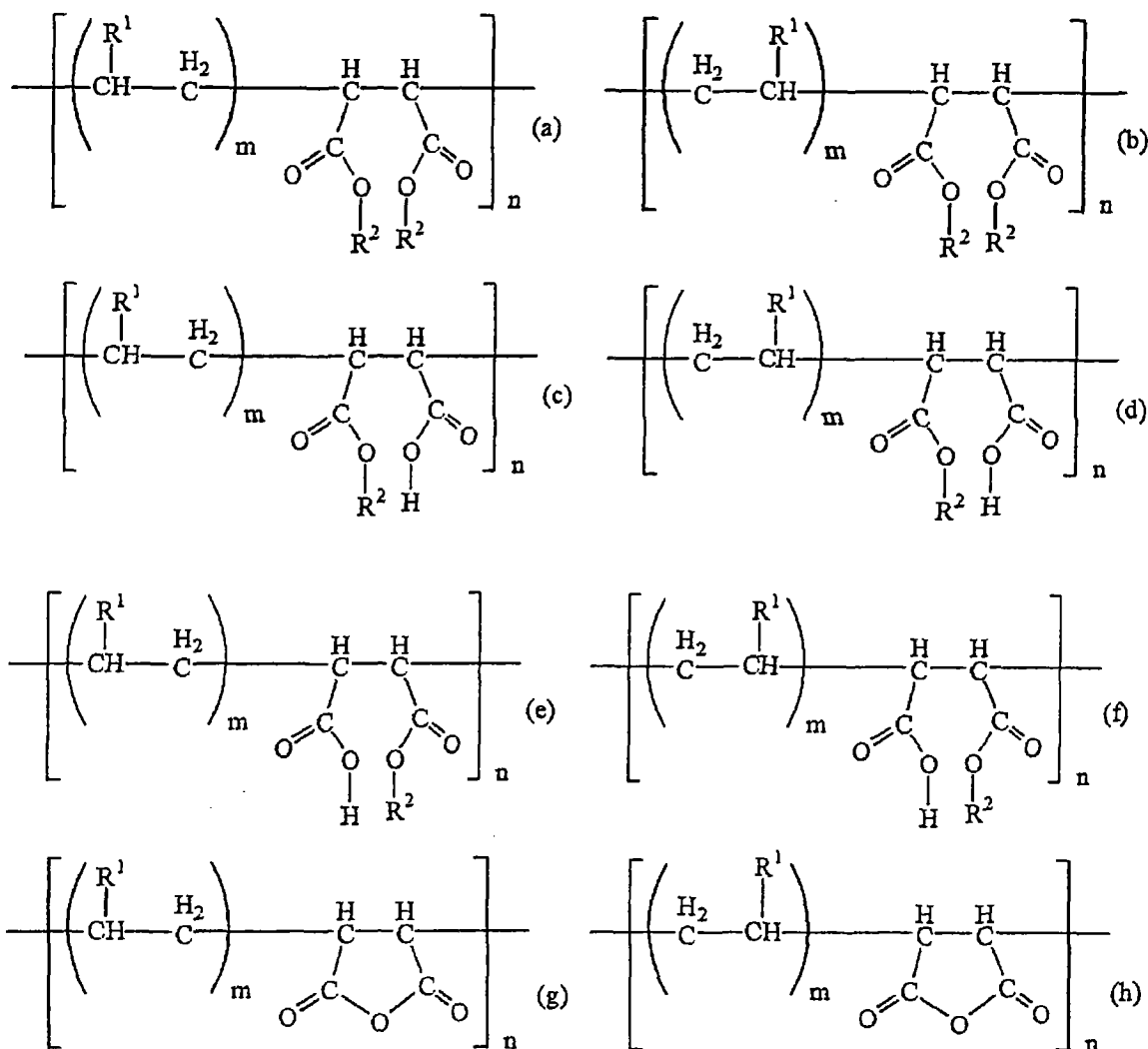
[0252] (2) 在主链骨架中将式 (a) ~ (f) 中的任意 2 种以上无规地含有的化合物、规则地含有的化合物、嵌段状含有的化合物,

[0253] (3) 在主链骨架中将式 (a) ~ (f) 中的任 1 种或 2 种以上和式 (g) 及 (h) 中的至少一种无规地含有的化合物、规则地含有的化合物、嵌段状含有的化合物等, 这些可单独使用也可组合 2 种以上使用。

[0254] 又, (4) 在主链骨架中将式 (g) 及 (h), 无规地含有的化合物、规则地含有的化合物、嵌段状含有的化合物; 和

[0255] (5) 主链骨架以式 (g) 或 (h) 中的任意单独构成的化合物中的任一者或两者。

[0256]



[0257] (在上述式 (a) ~ (h) 中, R^1 表示碳数 3 ~ 28 的一价脂肪族烷基, R^2 选自碳数 5 ~ 25 的一价烷基, m 表示正数。)

[0258] 上述式 (a) ~ (h) 中的 m 表示相对于顺丁烯二酸酐 1 摩尔使多少摩尔 α -烯烃共聚, m 并无特别限制, 但以 0.5 ~ 10 为佳, 以 0.9 ~ 1.1 更佳。

[0259] (I) 成分的单酯化率, 可根据和 (H) 成分的组合而适宜选择, 但从脱模性的观点而言以 20% 以上为佳, 作为 (I) 成分, 优选将式 (c) ~ (f) 所示的单酯的任 1 种或 2 种以上以 20 摩尔% 以上含有的化合物, 更优选以 30 摩尔% 以上含有的化合物。

[0260] 又, (I) 成分的重均分子量, 在防止模具、封装体污染及成形性的观点而言, 以 5,000 ~ 100,000 为佳, 以 10,000 ~ 70,000 更佳, 以 15,000 ~ 50,000 进一步佳。重均分子量小于 5,000 时会有防止模具、封装体污染的效果减低的倾向, 超过 100,000 时化合物的软化温度上升, 会有混炼性等劣化的倾向。在此, 重均分子量是指在常温 GPC 测定的值。在本发明的由常温 GPC 进行的重均分子量的测定方法如下。

[0261] 测定器: 岛津制作所制 LC-6C

[0262] 柱:shodex KF-802.5+KF-804+KF-806

[0263] 溶剂:THF(四氢呋喃)

[0264] 温度:室温(25℃)

[0265] 标准物质:聚苯乙烯

[0266] 流量:1.0ml/分(试料浓度约0.2wt/vol%)

[0267] 注入量:200 μ l

[0268] (I)成分的配合量,并无特别限制,但相对于(A)环氧树脂以0.5~10质量%为佳,以1~5质量%更佳。配合量小于0.5质量%时会有脱模性降低的倾向,超过10质量%时会有抗回流性降低的倾向。

[0269] 就抗回流性或模具、封装体污染的观点而言,本发明中作为脱模剂的(H)成分及(I)成分的至少一种,优选在本发明的环氧树脂组合物的调制时与(A)成分的环氧树脂的一部分或全部预混合。将(H)成分及(I)成分的至少一种和(A)成分预混合时,在这些的基质树脂中的分散性提高,具有防止抗回流性的降低或模具、封装体污染的效果。

[0270] 预混合的方法,并无特别限制,只要可使(H)成分及(I)成分的至少一种分散于(A)成分的环氧树脂中的话则任意方法均可使用,例如,在室温~220℃进行0.5~20小时搅拌等的方法。就分散性、生产性的观点而言,使温度为100~200℃、更佳为150~170℃,搅拌时间为1~10小时、更佳为3~6小时为佳。

[0271] 预混合用的(H)成分及(I)成分的至少一种,可和(A)成分的全量预混合,但即使和一部分预混合,也可获得充分效果。在此情况下,预混合的(A)成分的量以(A)成分全量的10~50质量%为佳。

[0272] 又,通过将(H)成分和(I)成分的任一者和(A)成分预混合,可获得分散性提高的效果,但以将(H)成分及(I)成分两者和(A)成分预混合时效果更好,因此优选。在预混合时3成分的添加顺序,并无特别限制,可使全部同时添加混合,可使(H)成分和(I)成分的任一者先和(A)成分添加混合,之后将残留的成分添加混合。

[0273] 在本发明的密封用环氧树脂组合物中,进而以提高阻燃性的目的,可根据需要配合以往公知的非卤素,非锑的阻燃剂。可例举例如三聚氰胺,三聚氰胺衍生物,三聚氰胺改性酚醛树脂,具有三嗪环的化合物,三聚氰酸衍生物,异三聚氰酸衍生物等的含氮化合物,氢氧化铝,锡酸锌,硼酸锌,钼酸锌,二环戊二烯基铁等的含金属元素的化合物等,这些可单独使用一种也可使用2种以上的组合。

[0274] 又,在本发明的密封用环氧树脂组合物中,从提高IC等的半导体元件的耐湿性及高温放置特性的观点而言,可添加阴离子交换体。阴离子交换体方面并无特别限制,可使用以往公知的物质,例如,水滑石(hydrotalcites)类,或选自镁、铝、钛、锆、铋等的元素的水合氧化物等,这些可单独或将2种以上予以组合使用。其中以下述组成式(XXXIII)所示的水滑石为佳。(XXXIII)所示的化合物作为市售品可获得协和化学工业公司制商品名DHT-4A。

[0275] 【化30】

[0276] $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O \dots\dots (XXXIII)$

[0277] (式(XXXIII)中, $0 < x \leq 0.5$,m为正数)

[0278] 进而,在本发明的密封用环氧树脂组合物中,可根据需要配合高级脂肪酸、高级脂

肪酸金属盐、酯系蜡、聚烯烃系蜡、聚乙烯、氧化聚乙烯等的脱模剂，碳黑等的着色剂，硅油或硅橡胶粉末等的应力缓和剂等作为其它的添加剂。

[0279] 本发明的密封用环氧树脂组合物，若为可使各种原材料均一地分散混合的话，则可使用任意方法来调制，作为一般的方法，可例举将设定配合量的原材料用混合器等予以充分混合后，利用混合辊 (mixing roll)、挤压机、擂溃机 (motar)、行星式混合机等进行混合或熔融混炼后，冷却，根据需要脱泡、粉碎的方法等。又，可根据需要以合乎成形条件的尺寸及质量予以薄片 (tablet) 化也可。

[0280] 作为将本发明的密封用环氧树脂组合物作为密封材使用，将半导体装置等的电子零件装置密封的方法，以低压传递模塑 (transfer forming) 成形法为最普遍，还可例举注入成形法、压缩成形法等。也可使用分散 (dispense) 方式、模塑方式、印刷方式等。

[0281] 作为具备用本发明所得密封用环氧树脂组合物进行了密封的元件的本发明的电子零件装置，可例举在导线架、已配线完成的卷带、配线板、玻璃、硅晶圆等的支持构件上或安装基板上，搭载半导体芯片、晶体管、二极管、闸流晶体管等的有源元件和电容器、电阻器、线圈等的无源元件，并将必要的部分利用本发明的固化性树脂组合物进行了封装的电子部件装置等。

[0282] 作为安装基板没有特别的限制，例如可以举出有机基板、有机薄膜、陶瓷基板、玻璃基板等的插入式基板，液晶用玻璃基板、MCM (Multi Chip Module) 用基板，混合 IC 用基板等。

[0283] 作为具备此种元件的电子零件装置，可例举例如半导体装置，更具体而言，例如有将半导体芯片等元件固定于导线架 (island、tab) 上，再以引线接合或凸块连接后，使用本发明的密封用环氧树脂组合物利用传递模塑成形等封装而形成的 DIP (Dual Inline Package)、PLCC (Plastic Leaded Chip Carrier)、QFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package)、SOJ (Small Outline J-lead Package)、TSOP (Thin Small Outline Package)、TQFP (Thin Quad Flat Package) 等的树脂封装型 IC；将以引线接合在卷带载板上的半导体芯片，使用本发明的密封用环氧树脂组合物封装的 TCP (Tape Carrier Package)；将以金属线接合、倒装式接合、焊锡等连接于在配线板或玻璃上所形成的配线上的半导体芯片，使用本发明的密封用环氧树脂组合物封装的 COB (Chip On Board)、COG (Chip On Glass) 等的裸芯片组装的半导体装置；在于配线板或玻璃上所形成的配线上，将以引线接合、倒装式接合、焊锡等连接的半导体芯片、晶体管、二极管、闸流晶体管等的有源元件及 / 或电容器、电阻器、线圈等的无源元件，使用本发明的密封用环氧树脂组合物封装的混合式 IC；在形成了 MCM (Multi Chip Module) 基板 (mother board) 连接用端子的插入式基板上搭载半导体芯片，通过凸块或引线接合使半导体芯片和形成于插入式基板的配线予以连接后，用本发明的密封用环氧树脂组合物将半导体芯片搭载侧密封的 BGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package)、MCP (Multi Chip Package) 等。又，这些半导体装置可以是在安装基板上使元件以 2 个以上重叠的形式所搭载的堆栈 (层合) 型封装体，也可以是使 2 个以上的元件一次用密封用环氧树脂组合物密封的集合模塑法 (collective molding) 型封装体。

[0284] (实施例)

[0285] 接着以实施例说明本发明，但本发明的范围并非限定于这些实施例。以下，氢氧化

镁粒子表示氢氧化镁粒子或氢氧化镁。

[0286] (氢氧化镁的合成例)

[0287] (1) 氢氧化镁 1

[0288] 将微晶直径 $58.3 \times 10^{-9} \text{m}$ 的电解 MgO (Tateho 化学工业公司制) 用球磨机粉碎, 以湿式法使之通过 200 筛孔的筛。将通过了筛的粒子作为晶种, 以氧化物 (MgO) 浓度为 100g/L 的方式添加到装有浓度 0.02mol/L 的乙酸 10L 的内容积 20L 的容器中。将所得的含 MgO 混合溶液在保持于 90℃ 的同时, 使用高速搅拌机 (特殊机化公司制, 商品名 Homomixer), 使涡轮机叶片的圆周速度为 10m/s 予以搅拌, 同时进行 4 小时水合反应。所得的反应生成物经 500 筛孔的筛, 使通过了筛的微小粒子, 接着进行过滤、水洗、干燥, 获得氢氧化镁粒子。所得的氢氧化镁粒子的粒子形状、c 轴的大小 (Lc) 及体积 (V) 等如表 1 所示。

[0289] (2) 氢氧化镁 2

[0290] 将上述所得的氢氧化镁 1 粒子 30g 作为晶种, 除了在 0.02mol/L 乙酸 10L 中予以预先悬浮以外其它则进行和上述同样的操作, 获得比上述所得的氢氧化镁 1 粒子结晶进一步生长的氢氧化镁 2。表示此氢氧化镁粒子的粒子形状的各数值如表 1 所示。

[0291] (3) 氢氧化镁 3

[0292] 将上述所得的氢氧化镁 1 粒子 500g 和氢氧化镁 2 粒子 500g 装入 V 型混合机, 实施 20 分钟混合处理, 获得氢氧化镁 3。表示此氢氧化镁粒子粒子形状的各数值如表 1 所示。

[0293] (4) 氢氧化镁 4

[0294] 作为氢氧化镁直接使用 Tateho 化学工业公司制, 商品名 Echo MagZ-10。表示此氢氧化镁粒子粒子形状的各数值如表 1 所示。

[0295] (5) 氢氧化镁 5

[0296] 作为氢氧化镁直接使用 TMG 公司制, 商品名 Fine Mag M0。将表示此氢氧化镁粒子的粒子形状的各数值如表 1 所示。

[0297] 表 1 各种氢氧化镁

[0298]

项目	实施例用氢氧化镁				
	1	2	3	4	5
起始原料	电解 MgO	电解 MgO	电解 MgO	-	-
粒子形状	六角柱形状	六角柱形状	六角柱形状	八面体形状	六角板形状
制造工序	1 次水合	1 次水合	1 次水合	1 次水合	水热合成
Lo($\times 10^{-6} \text{m}$)	0.67	1.67	1.67	0.58	0.30
V($\times 10^{-18} \text{m}^3$)	0.59	9.76	10.83	1.04	0.58

[0299] (脱模剂的合成例)

[0300] 作为 α -烯烃和顺丁烯二酸酐的共聚物, 使用 1-二十烯, 1-二十二烯及 1-二十四烯的混合物和顺丁烯二酸酐的共聚物 (日本油脂公司制, 商品名 Nissan Elector WPB-1), 作为一元醇, 使用硬脂醇, 将这些溶解于甲苯, 在 100℃ 经 8 小时反应后, 分段升温至 160℃

的同时将甲苯除去,进而在减压下于 160℃经 6 小时反应将未反应分除去,获得重均分子量 34,000、单酯化率 70 摩尔%的酯化合物((I)成分:脱模剂 3)。在此,重均分子量是使用 THF(四氢呋喃)作为溶剂利用 GPC 测定的值。

[0301] (实施例 1~17,比较例 1~8)

[0302] 作为(A)环氧树脂,准备

[0303] 环氧当量 196、熔点 106℃的联苯基型环氧树脂(日本环氧树脂公司制,商品名 epikoteYX-4000H)(环氧树脂 1),

[0304] 环氧当量 245、熔点 110℃的含硫原子环氧树脂(东都化成公司制,商品名 YSLV-120TE)(环氧树脂 2),

[0305] 环氧当量 266、软化温度 67℃的 β -萘酚·芳烷基型环氧树脂(东都化成公司制,商品名 ESN-175)(环氧树脂 3)

[0306] 及环氧基当量 195,软化温度 65℃的邻甲酚醛型环氧树脂(住友化学工业公司制,商品名 ESCN-190)(环氧树脂 4)。

[0307] 作为(B)准备,

[0308] 软化温度 70℃、羟基当量 175 的苯酚·芳烷基树脂(三井化学公司制,商品名 Milex XLC-3L)(固化剂 1),

[0309] 软化温度 80℃、羟基当量 199 的联苯基型酚醛树脂(明和化成公司制,商品名 MEH-7851)(固化剂 2)

[0310] 及软化温度 80℃、羟基当量 106 的线型酚醛树脂(明和化成公司制,商品名 H-1)(固化剂 3)。

[0311] 作为(E)固化促进剂准备

[0312] 三苯基膦(固化促进剂 1),

[0313] 三苯基膦与 1,4-苯醌的加成物(固化促进剂 2)

[0314] 及三丁基膦与 1,4-苯醌的加成物(固化促进剂 3),

[0315] 作为(F)硅烷偶合剂准备

[0316] γ -缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷(环氧基硅烷)、含有仲胺基的硅烷偶合剂 γ -苯胺基丙基三甲氧基硅烷(苯胺基硅烷)。

[0317] 作为阻燃剂准备上述表 1 所示各种(C)氢氧化镁(氢氧化镁 1~8),氧化锌,芳香族缩合磷酸酯(大八化学工业公司制,商品名 PX-200),三苯基氧化膦,三氧化铋,及环氧基当量 397、软化温度 69℃,溴含量 49 质量%的双酚 A 型溴化环氧树脂(东都化成公司制,商品名 YDB-400)。

[0318] 作为(J)无机填充剂,准备平均粒径 14.5 μm 、比表面积 2.8 m^2/g 的球状熔融二氧化硅,

[0319] 作为其它的添加剂,准备桐蜡(脱模剂 1),

[0320] 作为(H)成分,准备重均分子量 8,800、针入度 1、酸值 30mg/KOH 的直链型氧化聚乙烯(Clariant 公司制,商品名 PED153)(脱模剂 2)

[0321] (I)成分(上述调制的脱模剂 3)

[0322] 及碳黑(三菱化学公司制,商品名 MA-100)。

[0323] 各自以表 2~表 4 所示质量份配合,在混炼温度 80℃、混炼时间 10 分的条件进行

辊混炼,来制作实施例 1 ~ 17、比较例 1 ~ 8 的组合物。

[0324] 表 2 配合组成 1

[0325] 表 2

[0326]

配合成分	实施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
环氧树脂 1	100	100	100	100	100	100	100	100
环氧树脂 2								
环氧树脂 3								
环氧树脂 4								
溴化环氧树脂								
固化剂 1	89	89	89	89	89	89	89	89
固化剂 2								
固化剂 3								
固化促进剂 1								
固化促进剂 2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
固化促进剂 3								
氢氧化镁 1								
氢氧化镁 2	10	50	100	200	100	100	100	100
氢氧化镁 3								
氢氧化镁 4								
氢氧化镁 5								
氧化锌						5.0		
磷酸酯							10.0	
三苯基膦氧化物								10.0
三氧化铋								
环氧硅烷	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0
苯胺基硅烷					1.0			
脱模剂 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
脱模剂 2								
脱模剂 3								
炭黑	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
熔融二氧化硅	471	686	953	1488	953	980	975	1007
填充剂量 (重量%)	84	84	84	84	84	84	84	84

[0327] 表 3 配合组成 2

[0328]

配合成分	实施例								
	9	10	11	12	13	14	15	16	17
环氧树脂 1	100	100				100		100	100
环氧树脂 2			100						
环氧树脂 3				100					
环氧树脂 4					100		100		
溴化环氧树脂									
固化剂 1	89	89	71	66	90			89	89
固化剂 2						102			
固化剂 3							54		
固化促进剂 1		2.0							
固化促进剂 2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
固化促进剂 3	2.0								
氢氧化镁 1									
氢氧化镁 2	100	100	100	100	100	100	150	100	
氢氧化镁 3									100
氢氧化镁 4									
氢氧化镁 5									
氧化锌									
磷酸酯									
三苯基膦氧化物									
三氧化铋									
环氧硅烷	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
苯胺基硅烷									
脱模剂 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		2.0
脱模剂 2								2.0	
脱模剂 3								2.0	
炭黑	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
熔融二氧化硅	953	953	858	827	956	1019	1034	646	953
填充剂量 (重量%)	84	84	84	84	84	84	84	84	84

[0329] 表 4 配合组成 3

[0330]

配合成分	比较例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
环氧树脂 1	100	100	100	100	100	100	100	85
环氧树脂 2								
环氧树脂 3								
环氧树脂 4								
溴化环氧树脂								15
固化剂 1	89	89	89	89	89	89	89	83
固化剂 2								
固化剂 3								
固化促进剂 1								
固化促进剂 2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
固化促进剂 3								
氢氧化镁 1	100							
氢氧化镁 2								
氢氧化镁 3								
氢氧化镁 4		100						
氢氧化镁 5			100					
氧化锌					5.0			
磷酸酯						20.0		
三苯基膦氧化物							20.0	
三氧化铋								
环氧硅烷	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
苯胺基硅烷								
脱模剂 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
脱模剂 2								
脱模剂 3								
碳黑	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
熔融二氧化硅	953	953	953	1053	1048	1160	1160	1017
填充剂量 (重量%)	84	84	84	84	84	84	84	84

[0331] 将制作的实施例 1 ~ 17、比较例 1 ~ 8 的密封用环氧树脂组合物的特性根据下面各试验来求得。结果如表 5 ~ 表 7 所示。

[0332] (1) 螺旋流 (spiral flow)

[0333] 使用准照 EMMI-1-66 的螺旋流测定用模具, 将密封用环氧树脂组合物用传递模塑成形机, 在模具温度 180℃、成形压力 6.9MPa、固化时间 90 秒的条件下成形, 求得流动距离 (cm)。

[0334] (2) 热时硬度

[0335] 将密封用环氧树脂组合物以上述 (1) 的成形条件成形为直径 50mm× 厚度 3mm 的

圆板,在成形后马上使用肖氏 D 型硬度计予以测定。

[0336] (3) 阻燃性

[0337] 使用成形厚度 1.6mm(1/16 英寸)的试验片的模具,将密封用环氧树脂组合物以上述(1)的成形条件成形,进而在 180℃经 5 小时后固化,依照 UL-94 试验法来评价阻燃性。

[0338] (4) 耐酸性

[0339] 将搭载 8mm×10mm×0.4mm 的硅芯片的外形尺寸 20mm×14mm×2mm 的 80 销(pin)扁平封装体(QFP),使用密封用环氧树脂组合物以上述(3)的条件成形之后固化来制作,进行镀焊锡处理,以目视观察表面腐蚀的程度,良好与否的顺序是按照◎,○,△,×进行评价。

[0340] (5) 剪切脱模性

[0341] 将纵 50mm×横 35mm×厚度 0.4mm 的镀铬不锈钢板插入,在其上使用成形直径 20mm 的圆板的模具,将密封用环氧树脂组合物以上述(1)条件成形,在成形后马上将该不锈钢板拔出(draw out),记录最大拔出力。对相同的不锈钢板连续重复 10 次该操作,求得自第二次至第 10 次为止的拔出力平均值,进行评价。

[0342] (6) 抗回流性

[0343] 将搭载 8mm×10mm×0.4mm 的硅芯片的外形尺寸 20mm×14mm×2mm 的 80 销扁平封装体(QFP),使用密封用环氧树脂组合物以上述(3)的条件予以成形,进行后固化来制作,在 85℃、85% RH 的条件予以加湿,在每一设定的时间于 240℃、10 秒的条件进行回流处理,观察裂纹的有无,用相对于试验封装体数(5 个)的发生裂纹的封装体数来进行评价。

[0344] (7) 耐湿性

[0345] 将搭载了 6mm×6mm×0.4mm 的测试用硅芯片的外形尺寸 20mm×14mm×2.7mm 的 80 销扁平封装体(QFP),使用密封用环氧树脂组合物以上述(3)的条件予以成形,进行后固化来制作,进行前处理后,予以加湿,在每一设定时间调查铝配线腐蚀所致断线不良,以相对于试验封装体数(10 个)的不良封装体数进行评价。所述 QFP 在 5 μm 厚的氧化膜上实施了线宽 10 μm、厚度 1 μm 的铝配线。

[0346] 此外,在前处理中,在 85℃、85% RH、72 小时的条件下将扁平封装体加湿后,在 215℃、进行 90 秒气相回流(vapor phase reflow)处理。之后的加湿是在 0.2MPa、121℃的条件下进行。

[0347] (8) 高温放置特性

[0348] 使用密封用环氧树脂组合物在上述(3)条件下成形、进行后固化来制作 16 销型 DIP(Dual Inline Package),所述 16 销型 DIP(Dual Inline Package)是将在 5 μm 厚的氧化膜上实施了线宽 10 μm、厚度 1 μm 的铝配线的 5mm×9mm×0.4mm 的测试用硅芯片,在实施了部分镀银的 42 合金引线架(lead frame)上使用银糊予以搭载,利用超声波热压(thermosonic)型接线机(wire bonder),在 200℃将芯片的焊盘和内引线(inner lead)用 Au 线连接而成的。在 200℃的高温槽中保管该 16 销型 DIP,在每一设定的时间取出进行导通试验,以相对于试验封装体数(10 个)的导通不良的封装体数,来评价高温放置特性。

[0349] 表 5 密封材料物性 1

[0350]

特性		实施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
阻燃性	总残焰时间 (s)	49	38	17	0	14	10	8	9
	判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
螺旋流 (cm)		138	130	126	105	129	123	131	127
热时硬度 (Shore D)		80	77	75	71	79	73	70	73
耐酸性		○	○	○	△	○	○	○	○
脱模性		3.5	3.8	4.2	8.6	3.9	4.2	5.0	4.8
耐回流性	48h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	72h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	96h	0/5	0/5	0/5	3/5	1/5	0/5	0/5	0/5
	168h	2/5	3/5	5/5	5/5	5/5	5/5	1/5	5/5
耐湿性	100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	2/10	0/10
高温放置特性	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	2000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10

[0351] 表 6 密封材料物性 2

[0352]

特性		实施例								
		9	10	11	12	13	14	15	16	17
阻燃性 总残焰时间 (s)		15	23	25	11	36	10	45	18	14
	判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
螺旋流	(cm)	129	120	124	121	109	125	101	129	128
热时硬度	(Shore D)	80	70	73	77	83	71	83	74	75
耐酸性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
脱模性		3.2	5.5	5.5	3.4	4.0	6.0	3.1	4.1	4.1
耐回流性	48h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	2/5	0/5	0/5
	72h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	5/5	0/5	0/5
	96h	1/5	0/5	0/5	1/5	5/5	0/5	5/5	0/5	0/5
	168h	5/5	5/5	0/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
耐湿性	100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
高温放置特性	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	2000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10

[0353] 表 7 密封材料物性 3

[0354]

特性		比较例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
阻燃性	总残焰时间 (s)	21	19	39	136	90	15	20	5
	判定	V-0	V-0	V-0	NG	NG	V-0	V-0	V-0
螺旋流 (cm)		92	98	77	149	135	158	150	140
热时硬度 (Shore D)		72	73	70	79	74	69	71	79
耐酸性		×	○	×	◎	◎	◎	◎	◎
脱模性		8.9	6.2	13.5	3.1	4.2	8.2	7.7	3.2
耐回流性	48h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	72h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	96h	2/5	1/5	4/5	0/5	0/5	0/5	0/2	0/5
	168h	5/5	5/5	5/5	2/5	5/5	3/5	5/5	1/5
耐湿性	100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	4/10	1/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	8/10	3/10	0/10
高温放置特性	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	8/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	2000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10

[0355] 比较例 1 ~ 3 由于使用了不含本发明氢氧化镁粒子的氢氧化镁, 因此比较例 1, 3 的耐酸性劣化, 又比较例 1, 2 及 3 的流动性也不良。又比较例 4 ~ 8 没有使用氢氧化镁, 在不配合阻燃剂的比较例 4 及仅使用氧化锌的比较例 5 的阻燃性劣化, 无法实现 UL-94V-0。又仅用磷系阻燃剂的比较例 6, 7 的耐湿性劣化。使用溴系阻燃剂 / 锑系阻燃剂的比较例 8 在高温放置特性方面劣化。

[0356] 相对于此, 含有本发明构成成分 (A) ~ (C) 的实施例 1 ~ 17 全部实现了 UL-94V-0, 阻燃性良好, 又耐酸性、流动性及成形性也良好。进而实施例 1 ~ 14、16、17 的抗回流性优异, 实施例 1 ~ 17 则耐湿性及高温放置特性优异, 可靠性也优异。

[0357] (产业上利用可能性)

[0358] 本发明的密封用环氧树脂组合物的阻燃性良好, 且可获得成形性、抗回流性、耐湿性及高温放置特性等的可靠性良好的电子零件装置等制品, 其工业价值极大。

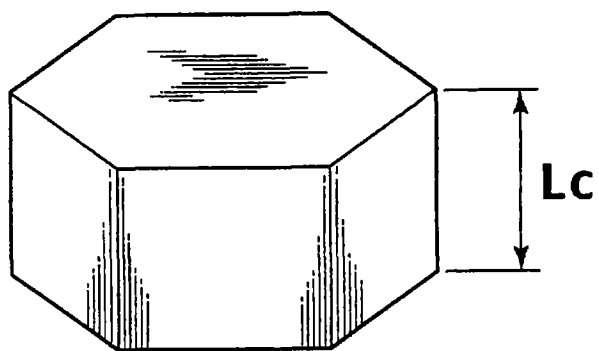


图 1