



(21) 申請案號：111150029

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 26 日

(51) Int. Cl. :

C08L63/04 (2006.01)

C08L63/02 (2006.01)

C08L83/12 (2006.01)

C08K13/02 (2006.01)

C09K3/10 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

(30) 優先權：2021/12/24 日本

2021-210834

(71) 申請人：日商昭和電工材料股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.  
(JP)

日本

(72) 發明人：內山千嘉 UCHIYAMA, CHIKA (JP)；白神真志 SHIRAGAMI, MASASHI (JP)；襖田光昭 FUSUMADA, MITSUAKI (JP)；根來周平 NEGORO, SHUHEI (JP)；田中実佳 TANAKA, MIKA (JP)；助川雄太 SUKEGAWA, YUTA (JP)；姜東哲 KANG, DONGCHUL (JP)；大下毅 OSHITA, TSUYOSHI (JP)

(74) 代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 55 頁

(54) 名稱

密封材組成物及電子零件裝置

(57) 摘要

密封材組成物包含環氧樹脂、硬化劑、無機填充材及矽酮化合物，所述矽酮化合物中，於  $\text{CDCl}_3$  中的  $^1\text{H}$  NMR 的測定結果中，當將 -0.3 ppm ~ 0.3 ppm 處出現的化學位移的積分值設為 300 時，3.0 ppm ~ 4.0 ppm 處出現的化學位移的積分值為 350 以下。

A sealing composition contains an epoxy resin, a curing agent, an inorganic filler and a silicone compound, in which the silicone compound shows in a measurement of  $^1\text{H}$  NMR in  $\text{CDCl}_3$  that an integrated value of a chemical shift that appears between 3.0 ppm and 4.0 ppm of is 350 or less, assuming that an integrated value of a shift that appears between -0.3 ppm and 0.3 ppm is 300.

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 密封材組成物及電子零件裝置

【英文發明名稱】 SEALING COMPOSITION AND ELECTRONIC COMPONENT DEVICE

【中文】

密封材組成物包含環氧樹脂、硬化劑、無機填充材及矽酮化合物，所述矽酮化合物中，於  $\text{CDCl}_3$  中的  $^1\text{H NMR}$  的測定結果中，當將  $-0.3 \text{ ppm} \sim 0.3 \text{ ppm}$  處出現的化學位移的積分值設為 300 時， $3.0 \text{ ppm} \sim 4.0 \text{ ppm}$  處出現的化學位移的積分值為 350 以下。

【英文】

A sealing composition contains an epoxy resin, a curing agent, an inorganic filler and a silicone compound, in which the silicone compound shows in a measurement of  $^1\text{H NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  that an integrated value of a chemical shift that appears between 3.0 ppm and 4.0 ppm of is 350 or less, assuming that an integrated value of a shift that appears between  $-0.3 \text{ ppm}$  and  $0.3 \text{ ppm}$  is 300.

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 密封材組成物及電子零件裝置

【英文發明名稱】 SEALING COMPOSITION AND ELECTRONIC  
COMPONENT DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種密封材組成物及電子零件裝置。

【先前技術】

【0002】 自先前以來，於電晶體、積體電路（Integrated Circuit，IC）等電子零件密封的領域中廣泛使用包含環氧樹脂的密封材組成物。作為其理由，原因在於：環氧樹脂於電特性、耐濕性、耐熱性、機械特性、與嵌入品的接著性等方面取得了平衡。

【0003】 作為使用密封材組成物將電子零件密封的方法，通常是轉移成形。另一方面，於轉移成形中，藉由加壓而使熔融後的密封材組成物於模具內流動，因此有時因其流動而產生導線偏移。相對於此，對密封材組成物的高流動化的方法進行了研究，但導線偏移的抑制仍存在課題。

【0004】 作為代替轉移成形的成形方法，已知有壓縮成形（compression forming）。於壓縮成形中，於模具的模槽內放入密封材組成物並使其熔融，於減壓的同時關閉模具而對密封材組成物進行加壓，藉此將元件密封（例如，參照專利文獻 1）。藉由壓縮成形，密封材組成物於元件的面方向上的流動得到抑制，因此

可抑制導線偏移的產生。

【0005】 另外，近年來，伴隨著電子機器的小型化，對於能夠實現半導體封裝的小型化及薄型化的壓縮成形的需求不斷提高。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利特開 2000-021908 號公報

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

於壓縮成形中，就作業性的觀點而言，使用粒狀的密封材組成物，因此於密封材組成物熔融時容易捲入空氣。因此，如專利文獻 1 所記載般，藉由在密封之前進行減壓來排出所捲入的空氣。

然而，所捲入的空氣於密封材組成物中以獨立氣泡的形式存在，獨立氣泡未向外部開口，因此於減壓時，氣泡於密封材組成物中膨脹，伴隨於此，熔融後的密封材組成物整體膨脹，存在密封材組成物漏出至模具外的情況。若於密封材組成物漏出至模具外的狀態下進行密封，則經密封的電子零件產生外觀不良。

【0008】 鑒於所述情況，本揭示的課題在於提供一種能夠抑制排氣時的發泡來抑制樹脂自模具洩漏的密封材組成物。

[解決課題之手段]

【0009】 用以達成所述課題的具體手段如以下所述。

< 1 > 一種密封材組成物，包含環氧樹脂、硬化劑、無機填充材及矽酮化合物，

所述矽酮化合物中，於  $\text{CDCl}_3$  中的  $^1\text{H}$  核磁共振 ( Nuclear Magnetic Resonance, NMR ) 的測定結果中，當將  $-0.3 \text{ ppm} \sim 0.3 \text{ ppm}$  處出現的化學位移 A 的積分值設為 300 時， $3.0 \text{ ppm} \sim 4.0 \text{ ppm}$  處出現的化學位移 B 的積分值為 350 以下。

< 2 > 如 < 1 > 所述的密封材組成物，其中所述矽酮化合物具有聚醚部位。

< 3 > 如 < 1 > 或 < 2 > 所述的密封材組成物，其中所述矽酮化合物的含量相對於所述環氧樹脂 100 質量份而為 5 質量份以下。

< 4 > 如 < 1 > 至 < 3 > 中任一項所述的密封材組成物，其中將所述化學位移 A 的積分值設為 300 時的  $3.0 \text{ ppm} \sim 4.0 \text{ ppm}$  處出現的化學位移 B 的積分值為 40 以上。

< 5 > 如 < 1 > 至 < 4 > 中任一項所述的密封材組成物，用於壓縮成形。

< 6 > 一種電子零件裝置，包括：

元件；以及

將所述元件密封的如 < 1 > 至 < 5 > 中任一項所述的密封材組成物的硬化物。

[發明的效果]

**【0010】** 藉由本揭示的一形態，可提供一種能夠抑制排氣時的發泡來抑制樹脂自模具洩漏的密封材組成物、及包括藉此而被密封的元件的電子零件裝置。

**【圖式簡單說明】**

無

### 【實施方式】

【0011】 以下，對用以實施本發明的形態進行詳細說明。但是，本發明並不限定於以下的實施方式。於以下的實施方式中，其構成要素（亦包括要素步驟等）除了特別明示的情況以外，並非必需。關於數值及其範圍亦同樣如此，並不限制本發明。

於本揭示中，「步驟」的用語中，除了與其他步驟獨立的步驟以外，即便於無法與其他步驟明確區別的情況下，只要達成該步驟的目的，則亦包含該步驟。

於本揭示中，使用「～」所表示的數值範圍中包含「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值。

於本揭示中階段性記載的數值範圍中，一個數值範圍中所記載的上限值或下限值亦可置換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。另外，於本揭示中所記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。

於本揭示中，亦可包含多種相當於各成分的物质。於在組成物中存在多種相當於各成分的物质的情況下，只要無特別說明，則各成分的含有率或含量是指組成物中所存在的該多種物質的合計的含有率或含量。

於本揭示中，亦可包含多種相當於各成分的粒子。於在組成物中存在多種相當於各成分的粒子的情況下，只要無特別說明，則各成分的粒子徑是指與組成物中所存在的該多種粒子的混合物

相關的值。

**【0012】** <密封材組成物>

本揭示的密封材組成物包含環氧樹脂、硬化劑、無機填充材及矽酮化合物，所述矽酮化合物中，於  $\text{CDCl}_3$  中的  $^1\text{H}$  NMR 的測定結果中，當將  $-0.3 \text{ ppm} \sim 0.3 \text{ ppm}$  處出現的化學位移 A 的積分值設為 300 時， $3.0 \text{ ppm} \sim 4.0 \text{ ppm}$  處出現的化學位移 B 的積分值為 350 以下。

**【0013】** 藉由設為所述結構，排氣時的發泡得到抑制，結果密封材組成物自模具的洩漏得到抑制，其理由並不明確，但可如以下般推測。

可認為：於  $\text{CDCl}_3$  中的  $^1\text{H}$  NMR 中， $-0.3 \text{ ppm} \sim 0.3 \text{ ppm}$  處出現的化學位移 A 為與矽酮化合物中的疏水性有機部分相對應的化學位移， $3.0 \text{ ppm} \sim 4.0 \text{ ppm}$  處出現的化學位移 B 為與矽酮化合物中的親水性有機部分相對應的化學位移。於將化學位移 A 的積分值設為 300 並相對化時，化學位移 B 的積分值處於 350 以下的特定範圍內，藉此可實現矽酮化合物中的疏水性有機部分與親水性有機部分的平衡，矽酮化合物發揮消泡功能。

**【0014】** 此處，於化學位移 B 的積分值超過 350 的情況下，矽酮化合物中的親水性有機部分過多，與密封材組成物中的樹脂成分的相容性變高，矽酮化合物完全溶解於樹脂成分中。可認為：於該情況下，滲出至如泡膜般的表面側的矽酮化合物的量變少，難以發揮消泡功能。

即，可推測：若矽酮化合物與樹脂成分具有適度的相容性，則充分量的矽酮化合物進入至泡膜中，從而發揮消泡功能。

【0015】再者，於本揭示中，所謂「抑制排氣時的發泡」是指於自開始用於排氣的減壓起經過 3 秒後，發泡結束。

以下，對本揭示的密封材組成物中可包含的成分進行詳細說明。

#### 【0016】 [環氧樹脂]

本揭示的密封材組成物含有環氧樹脂。環氧樹脂只要為於一分子中具有兩個以上的環氧基者，則其種類並無特別限制。

具體而言，可列舉：使選自由苯酚、甲酚、二甲酚、間苯二酚、鄰苯二酚、雙酚 A、雙酚 F 等苯酚化合物及  $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚、二羥基萘等萘酚化合物所組成的群組中的至少一種酚性化合物與甲醛、乙醛、丙醛等脂肪族醛化合物於酸性觸媒下縮合或共縮合而獲得酚醛清漆樹脂，並使該酚醛清漆樹脂進行環氧化而獲得的酚醛清漆型環氧樹脂（苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等）；使所述酚性化合物與苯甲醛、水楊醛等芳香族醛化合物於酸性觸媒下縮合或共縮合而獲得三苯基甲烷型酚樹脂，並使該三苯基甲烷型酚樹脂進行環氧化而獲得的三苯基甲烷型環氧樹脂；使所述苯酚化合物及萘酚化合物與醛化合物於酸性觸媒下共縮合而獲得酚醛清漆樹脂，並使該酚醛清漆樹脂進行環氧化而獲得的共聚合型環氧樹脂；作為雙酚 A、雙酚 F 等的二縮水甘油醚的二苯基甲烷型環氧樹脂；作為經烷基取代或未經取代

的聯苯酚的二縮水甘油醚的聯苯型環氧樹脂；作為二苯乙烯（stilbene）系酚化合物的二縮水甘油醚的二苯乙烯型環氧樹脂；作為雙酚 S 等的二縮水甘油醚的含硫原子型環氧樹脂；作為丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等醇類的縮水甘油醚的環氧樹脂；作為鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸等多元羧酸化合物的縮水甘油酯的縮水甘油酯型環氧樹脂；將苯胺、二胺基二苯基甲烷、異三聚氰酸等的鍵結於氮原子的活性氫以縮水甘油基取代而獲得的縮水甘油胺型環氧樹脂；使二環戊二烯與苯酚化合物的共縮合樹脂進行環氧化而獲得的二環戊二烯型環氧樹脂；使分子內的烯烴鍵進行環氧化而獲得的二環氧化乙炔基環己烯、3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯、2-(3,4-環氧基)環己基-5,5-螺環(3,4-環氧基)環己烷-間二噁烷等脂環型環氧樹脂；作為對二甲苯改質酚樹脂的縮水甘油醚的對二甲苯改質環氧樹脂；作為間二甲苯改質酚樹脂的縮水甘油醚的間二甲苯改質環氧樹脂；作為萘烯改質酚樹脂的縮水甘油醚的萘烯改質環氧樹脂；作為二環戊二烯改質酚樹脂的縮水甘油醚的二環戊二烯改質環氧樹脂；作為環戊二烯改質酚樹脂的縮水甘油醚的環戊二烯改質環氧樹脂；作為多環芳香環改質酚樹脂的縮水甘油醚的多環芳香環改質環氧樹脂；作為含萘環的酚樹脂的縮水甘油醚的萘型環氧樹脂；鹵化苯酚酚醛清漆型環氧樹脂；對苯二酚型環氧樹脂；三羥甲基丙烷型環氧樹脂；利用過乙酸等過酸將烯烴鍵氧化而獲得的線狀脂肪族環氧樹脂；使苯酚芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂等芳烷基型酚樹

脂進行環氧化而獲得的芳烷基型環氧樹脂等。進而，亦可列舉矽酮樹脂的環氧化物、丙烯酸樹脂的環氧化物等作為環氧樹脂。該些環氧樹脂可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0017】 所述環氧樹脂中，就耐回焊性與黏度的平衡的觀點而言，較佳為選自由聯苯型環氧樹脂、二苯乙烯型環氧樹脂、二苯基甲烷型環氧樹脂、含硫原子型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂、共聚合型環氧樹脂及芳烷基型環氧樹脂所組成的群組中的環氧樹脂（將該些稱為「特定環氧樹脂」）。特定環氧樹脂可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

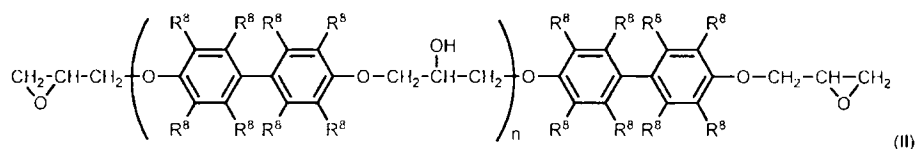
【0018】 於環氧樹脂包含特定環氧樹脂的情況下，就發揮特定環氧樹脂的性能的觀點而言，其合計含有率較佳為環氧樹脂整體的 30 質量%以上，更佳為 50 質量%以上。

【0019】 特定環氧樹脂中，就黏度的觀點而言，更佳為聯苯型環氧樹脂、二苯乙烯型環氧樹脂、二苯基甲烷型環氧樹脂或含硫原子型環氧樹脂，就耐熱性的觀點而言，較佳為二環戊二烯型環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂或芳烷基型環氧樹脂。以下，示出較佳環氧樹脂的具體例。

【0020】 聯苯型環氧樹脂只要為具有聯苯骨架的環氧樹脂，則並無特別限定。例如較佳為下述通式（II）所表示的環氧樹脂。下述通式（II）所表示的環氧樹脂中， $R^8$  中氧原子進行取代的位置設為 4 位及 4'位時的 3,3',5,5'位為甲基且除此以外的  $R^8$  為氫原子的

YX-4000H (三菱化學股份有限公司, 商品名), 所有的  $R^8$  為氫原子的 4,4'-雙(2,3-環氧基丙氧基)聯苯, 所有的  $R^8$  為氫原子的情況以及  $R^8$  中氧原子進行取代的位置設為 4 位及 4'位時的 3,3',5,5'位為甲基且除此以外的  $R^8$  為氫原子的情況的混合品、即 YL-6121H (三菱化學股份有限公司, 商品名) 等能夠作為市售品而獲取。

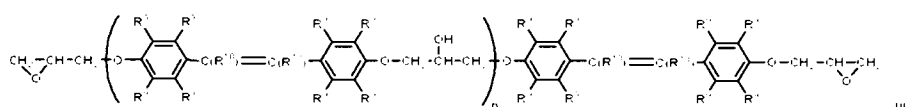
【0021】 [化 1]



【0022】 式 (II) 中,  $R^8$  表示氫原子、碳數 1~12 的烷基或碳數 4~18 的芳香族基, 可分別均相同亦可不同。n 為平均值, 且表示 0~10 的數。

【0023】 二苯乙烯型環氧樹脂只要為具有二苯乙烯骨架的環氧樹脂, 則並無特別限定。例如較佳為下述通式 (III) 所表示的環氧樹脂。下述通式 (III) 所表示的環氧樹脂中,  $R^9$  中氧原子進行取代的位置設為 4 位及 4'位時的 3,3',5,5'位為甲基且除此以外的  $R^9$  為氫原子、 $R^{10}$  均為氫原子的情況, 以及  $R^9$  中 3,3',5,5'位中的三個為甲基、一個為第三丁基且除此以外的  $R^9$  為氫原子、 $R^{10}$  均為氫原子的情況的混合品、即 ESLV-210 (住友化學股份有限公司, 商品名) 等能夠作為市售品而獲取。

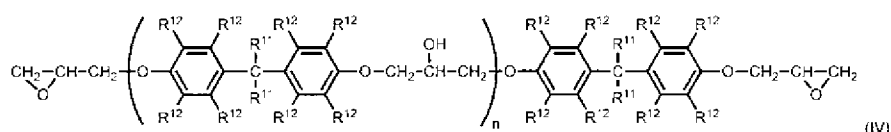
## 【0024】 [化 2]



【0025】 式 (III) 中， $R^9$  及  $R^{10}$  表示氫原子或碳數 1~18 的一價有機基，可分別均相同亦可不同。 $n$  為平均值，且表示 0~10 的數。

【0026】 二苯基甲烷型環氧樹脂只要為具有二苯基甲烷骨架的環氧樹脂，則並無特別限定。例如較佳為下述通式 (IV) 所表示的環氧樹脂。下述通式 (IV) 所表示的環氧樹脂中， $R^{11}$  均為氫原子、 $R^{12}$  中氧原子進行取代的位置設為 4 位及 4' 位時的 3,3',5,5' 位為甲基且除此以外的  $R^{12}$  為氫原子的 YSLV-80XY (日鐵化學&材料股份有限公司，商品名) 等能夠作為市售品而獲取。

## 【0027】 [化 3]

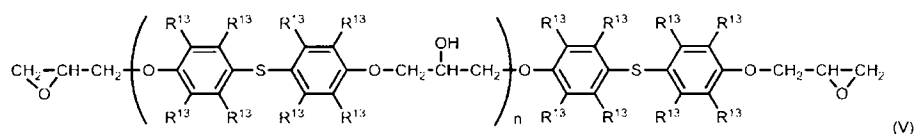


【0028】 式 (IV) 中， $R^{11}$  及  $R^{12}$  表示氫原子或碳數 1~18 的一價有機基，可分別均相同亦可不同。 $n$  為平均值，且表示 0~10 的數。

【0029】 含硫原子型環氧樹脂只要為含有硫原子的環氧樹脂，則並無特別限定。例如可列舉下述通式 (V) 所表示的環氧樹脂。下

述通式 (V) 所表示的環氧樹脂中， $R^{13}$  中氧原子進行取代的位置設為 4 位及 4' 位時的 3,3' 位為第三丁基、6,6' 位為甲基且除此以外的  $R^{13}$  為氫原子的 YSLV-120TE (日鐵化學&材料股份有限公司，商品名) 等能夠作為市售品而獲取。

【0030】 [化 4]

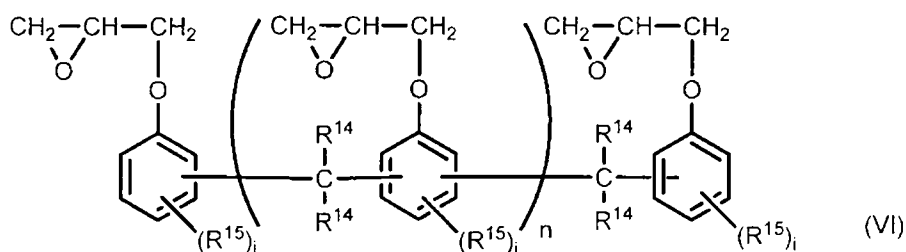


【0031】 式 (V) 中， $R^{13}$  表示氫原子或碳數 1~18 的一價有機基，可分別均相同亦可不同。 $n$  為平均值，且表示 0~10 的數。

【0032】 酚醛清漆型環氧樹脂只要為使酚醛清漆型酚樹脂進行環氧化而獲得的環氧樹脂，則並無特別限定。例如較佳為使用縮水甘油醚化等方法使苯酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、萘酚酚醛清漆樹脂等酚醛清漆型酚樹脂進行環氧化而獲得的環氧樹脂，更佳為下述通式 (VI) 所表示的環氧樹脂。下述通式 (VI) 所表示的環氧樹脂中， $R^{14}$  均為氫原子、 $R^{15}$  為甲基、 $i=1$  的 ESCN-190、ESCN-195 (住友化學股份有限公司，商品名)； $R^{14}$  均為氫原子、 $i=0$  的 N-770、N-775 (迪愛生 (DIC) 股份有限公司，商品名)；具有  $R^{14}$  均為氫原子、 $i=0$  的部分與  $i=1$ 、 $R^{15}$  為  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Ph}$  的部分的苯乙烯改質苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、即

YDAN-1000-10C (日鐵化學&材料股份有限公司, 商品名); 具有  $R^{14}$  均為氫原子、 $i=1$ 、 $R^{15}$  為甲基的部分與  $i=2$ 、 $R^{15}$  中的一個為甲基且另一個為苄基的部分的苄基改質甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、即 HP-5600 (迪愛生 (DIC) 股份有限公司, 商品名) 等能夠作為市售品而獲取。

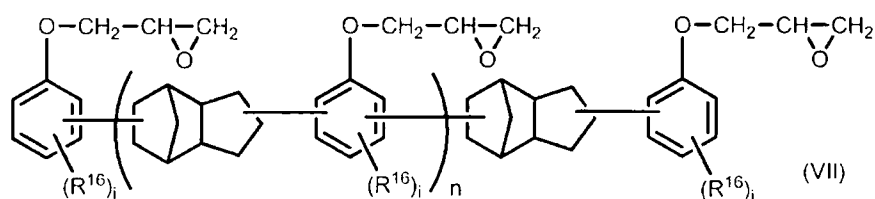
【0033】 [化 5]



【0034】 式 (VI) 中,  $R^{14}$  表示氫原子或碳數 1~18 的一價有機基, 可分別均相同亦可不同。  $R^{15}$  表示碳數 1~18 的一價有機基, 可分別均相同亦可不同。  $i$  各自獨立地表示 0~3 的整數。  $n$  為平均值, 且表示 0~10 的數。

【0035】 二環戊二烯型環氧樹脂只要為將具有二環戊二烯骨架的化合物作為原料來進行環氧化而獲得的環氧樹脂, 則並無特別限定。例如較佳為下述通式 (VII) 所表示的環氧樹脂。下述通式 (VII) 所表示的環氧樹脂中,  $i=0$  的 HP-7200 (迪愛生 (DIC) 股份有限公司, 商品名) 等能夠作為市售品而獲取。

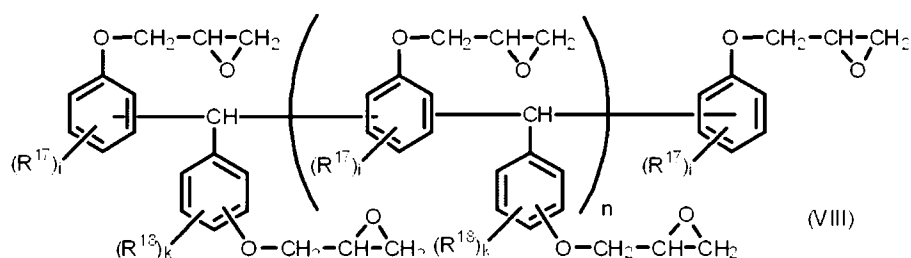
【0036】 [化 6]



【0037】 式 (VII) 中， $R^{16}$  表示碳數 1~18 的一價有機基，可分別均相同亦可不同。 $i$  各自獨立地表示 0~3 的整數。 $n$  為平均值，且表示 0~10 的數。

【0038】 三苯基甲烷型環氧樹脂只要為將具有三苯基甲烷骨架的化合物作為原料的環氧樹脂，則並無特別限制。例如較佳為使具有三苯基甲烷骨架的化合物與具有酚性羥基的化合物的酚醛清漆型酚樹脂等三苯基甲烷型酚樹脂進行縮水甘油醚化而獲得的環氧樹脂，更佳為下述通式 (VIII) 所表示的環氧樹脂。下述通式 (VIII) 所表示的環氧樹脂中， $i$  為 0 且  $k$  為 0 的 1032H60 (三菱化學股份有限公司，商品名)、EPPN-502H (日本化藥股份有限公司，商品名) 等能夠作為市售品而獲取。

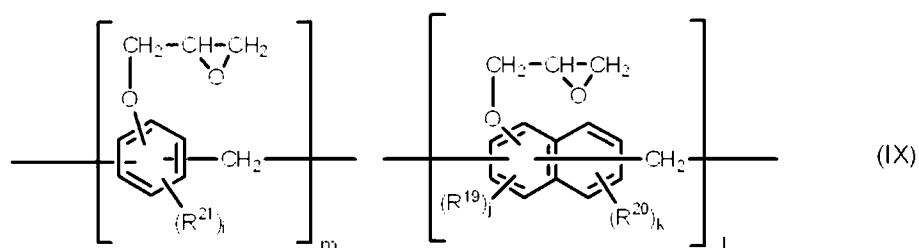
【0039】 [化 7]



【0040】 式(VIII)中， $R^{17}$ 及 $R^{18}$ 表示碳數1~18的一價有機基，可分別均相同亦可不同。 $i$ 各自獨立地表示0~3的整數， $k$ 各自獨立地表示0~4的整數。 $n$ 為平均值，且表示0~10的數。

【0041】 使由萘酚化合物及苯酚化合物與醛化合物所獲得的酚醛清漆樹脂進行環氧化而獲得的共聚合型環氧樹脂只要為將具有萘酚骨架的化合物及具有苯酚骨架的化合物作為原料的環氧樹脂，則並無特別限定。例如較佳為使利用具有萘酚骨架的化合物及具有苯酚骨架的化合物的酚醛清漆型酚樹脂進行縮水甘油醚化而獲得的環氧樹脂，更佳為下述通式(IX)所表示的環氧樹脂。下述通式(IX)所表示的環氧樹脂中， $R^{21}$ 為甲基且 $i$ 為1、 $j$ 為0、 $k$ 為0的NC-7300(日本化藥股份有限公司，商品名)等能夠作為市售品而獲取。

【0042】 [化 8]

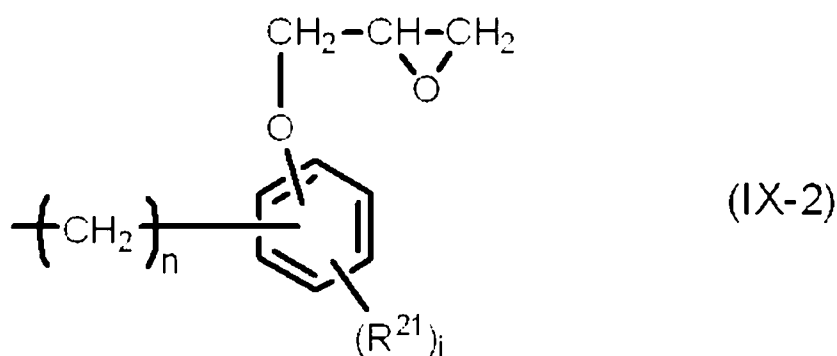
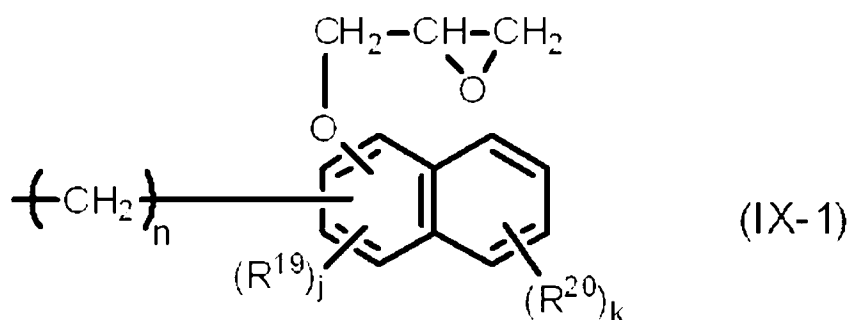


【0043】 式(IX)中， $R^{19}$ ~ $R^{21}$ 表示碳數1~18的一價有機基，可分別均相同亦可不同。 $i$ 各自獨立地表示0~3的整數， $j$ 各自獨立地表示0~2的整數， $k$ 各自獨立地表示0~4的整數。 $l$ 及 $m$ 分

第14頁，共53頁(發明說明書)

別為平均值，且為 0~10 的數，(1+m) 表示 0~10 的數。式 (IX) 所表示的環氧樹脂的末端為下述式 (IX-1) 或式 (IX-2) 的任一者。於式 (IX-1) 及式 (IX-2) 中， $R^{19} \sim R^{21}$ 、 $i$ 、 $j$  及  $k$  的定義與式 (IX) 中的  $R^{19} \sim R^{21}$ 、 $i$ 、 $j$  及  $k$  的定義相同。 $n$  為 1 (經由亞甲基而鍵結的情況) 或 0 (不經由亞甲基而鍵結的情況)。

【0044】 [化 9]

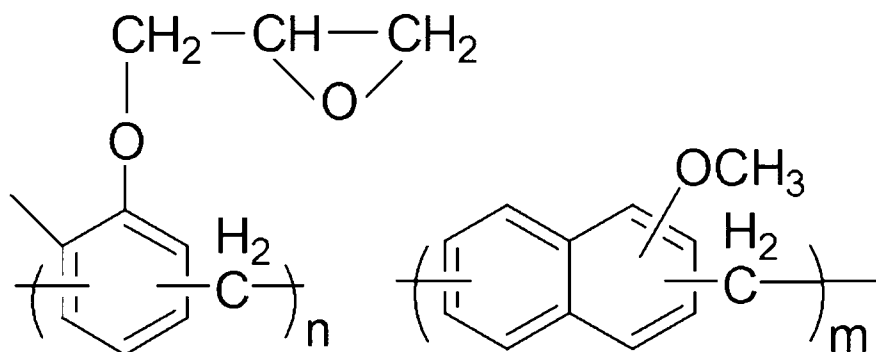


【0045】 作為所述通式 (IX) 所表示的環氧樹脂，可列舉：無規地包含 1 個結構單元及  $m$  個結構單元的無規共聚物、交替地包含 1 個結構單元及  $m$  個結構單元的交替共聚物、有規則地包含 1 個結構單元及  $m$  個結構單元的共聚物、以嵌段狀包含 1 個結構單元及

m 個結構單元的嵌段共聚物等。可單獨使用該些的任一種，亦可組合使用兩種以上。

【0046】 作為共聚合型環氧樹脂，另外亦較佳為以無規、交替或嵌段的順序包含下述兩種結構單元的甲氧基萘-甲酚甲醛共聚合型環氧樹脂、即下述通式所表示的艾比克隆（EPICLON）HP-5000（迪愛生（DIC）股份有限公司，商品名）。於下述通式中，n 及 m 分別為平均值，且為 1~10 的數，(n+m) 表示 2~10 的數，較佳為 n 及 m 分別為平均值，且為 1~9 的數，(n+m) 表示 2~10 的數。

【0047】 [化 10]

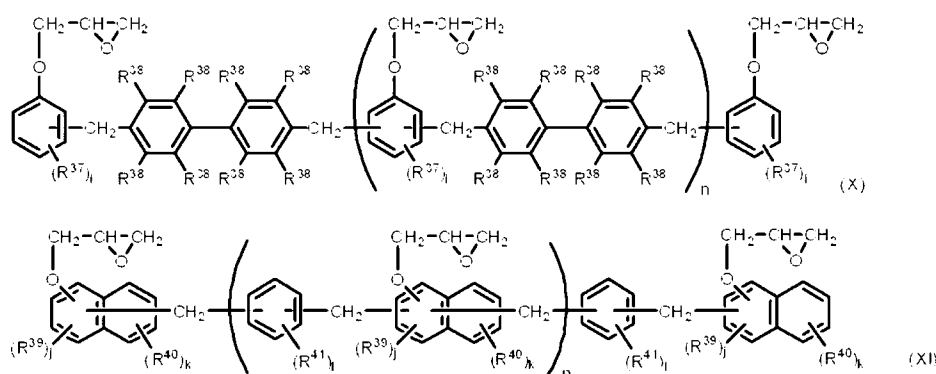


【0048】 芳烷基型環氧樹脂只要為將由選自由苯酚、甲酚等苯酚化合物及萘酚、二甲基萘酚等萘酚化合物所組成的群組中的至少一種，與二甲氧基對二甲苯、雙(甲氧基甲基)聯苯或該些的衍生物合成的酚樹脂作為原料的環氧樹脂，則並無特別限定。例如較佳為使由選自由苯酚、甲酚等苯酚化合物及萘酚、二甲基萘酚等萘

酚化合物所組成的群組中的至少一種與二甲氧基對二甲苯、雙(甲氧基甲基)聯苯或該些的衍生物合成的酚樹脂進行縮水甘油醚化而獲得的環氧樹脂，更佳為下述通式 (X) 及通式 (XI) 所表示的環氧樹脂。

【0049】 下述通式 (X) 所表示的環氧樹脂中， $i$  為 0 且  $R^{38}$  為氫原子的 NC-3000S (日本化藥股份有限公司，商品名)，以質量比 80 : 20 將  $i$  為 0 且  $R^{38}$  為氫原子的環氧樹脂與通式 (II) 的所有的  $R^8$  為氫原子的環氧樹脂混合而獲得的 CER-3000 (日本化藥股份有限公司，商品名) 等能夠作為市售品而獲取。另外，下述通式 (XI) 所表示的環氧樹脂中， $i$  為 0、 $j$  為 0、 $k$  為 0 的 ESN-175 (日鐵化學&材料股份有限公司，商品名) 等能夠作為市售品而獲取。

【0050】 [化 11]



【0051】 於式 (X) 及式 (XI) 中， $R^{38}$  表示氫原子或碳數 1~18 的一價有機基，可分別均相同亦可不同。 $R^{37}$ 、 $R^{39} \sim R^{41}$  表示碳數 1~18 的一價有機基，可分別均相同亦可不同。 $i$  分別獨立地為 0

~3 的整數，j 分別獨立地為 0~2 的整數，k 分別獨立地為 0~4 的整數，l 分別獨立地表示 0~6 的整數。n 為平均值，且分別獨立地為 0~10 的數。

【0052】 關於所述通式 (II) ~ 通式 (XI) 中的  $R^8 \sim R^{21}$  及  $R^{37} \sim R^{41}$ ，所謂「可分別均相同亦可不同」例如是指式 (II) 中的 8 個 ~ 88 個  $R^8$  可均相同亦可不同。關於其他的  $R^9 \sim R^{21}$  及  $R^{37} \sim R^{41}$ ，亦是指式中所含的各自的個數可均相同亦可不同。另外， $R^8 \sim R^{21}$  及  $R^{37} \sim R^{41}$  可分別相同亦可不同。例如， $R^9$  與  $R^{10}$  可均相同亦可不同。

另外，通式 (III) ~ 通式 (XI) 中的碳數 1~18 的一價有機基較佳為烷基或芳基。

【0053】 所述通式 (II) ~ 通式 (XI) 中的 n 為平均值，較佳為分別獨立地為 0~10 的範圍。若 n 為 10 以下，則有樹脂成分的熔融黏度不會過高，密封材組成物的熔融成形時的黏度降低，填充不良、接合線（連接元件與引線的金屬線）的變形等的產生得到抑制的傾向。n 更佳為設定為 0~4 的範圍。

【0054】 環氧樹脂的環氧當量並無特別限制。就成形性、耐回焊性及電可靠性等各種特性平衡的觀點而言，環氧樹脂的環氧當量較佳為 100 g/eq~1000 g/eq，更佳為 150 g/eq~500 g/eq。環氧樹脂的環氧當量設為利用依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards, JIS）K 7236：2009 的方法所測定的值。

【0055】 於環氧樹脂為固體的情況下，其軟化點或熔點並無特別

限制。就成形性與耐回焊性的觀點而言，較佳為 40°C~180°C，就密封材組成物的製備時的操作性的觀點而言，更佳為 50°C~130°C。環氧樹脂的熔點設為利用示差掃描熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 所測定的值，環氧樹脂的軟化點設為利用依據 JIS K 7234:1986 的方法 (環球法) 所測定的值。

【0056】 就強度、黏度、耐熱性、成形性等觀點而言，密封材組成物中的環氧樹脂的含有率較佳為 0.5 質量%~50 質量%，更佳為 2 質量%~30 質量%。

#### 【0057】 [硬化劑]

硬化劑只要為通常用於密封材組成物中的硬化劑，則並無特別限制。具體而言，可列舉：使選自由苯酚、甲酚、間苯二酚、鄰苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、苯基苯酚、胺基苯酚等苯酚類及/或  $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚、二羥基萘等萘酚類所組成的群組中的至少一種與甲醛、苯甲醛、水楊醛等具有醛基的化合物於酸性觸媒下縮合或共縮合而獲得的酚醛清漆型酚樹脂；由選自由苯酚類及萘酚類所組成的群組中的至少一種與二甲氧基對二甲苯或雙(甲氧基甲基)聯苯合成的苯酚-芳烷基樹脂；萘酚-芳烷基樹脂等芳烷基型酚樹脂；由選自由苯酚類及萘酚類所組成的群組中的至少一種與環戊二烯藉由共聚合而合成的二環戊二烯型苯酚酚醛清漆樹脂；萘酚酚醛清漆樹脂等二環戊二烯型酚樹脂；萘烯改質酚樹脂等。

該些可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

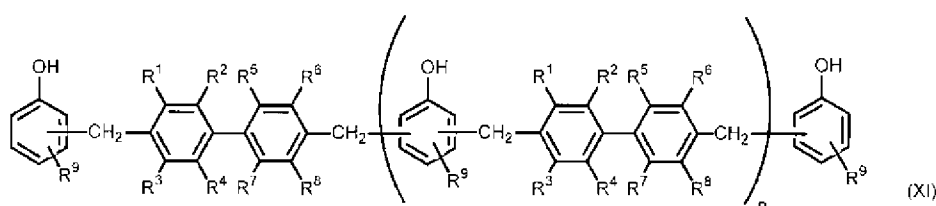
【0058】 其中，就阻燃性的觀點而言，較佳為聯苯型酚樹脂。另

外，就耐回焊性及硬化性的觀點而言，較佳為芳烷基型酚樹脂。另外，就低吸濕性的觀點而言，較佳為二環戊二烯型酚樹脂。另外，就耐熱性、低膨脹率及低翹曲性的觀點而言，較佳為三苯基甲烷型酚樹脂。另外，就硬化性的觀點而言，較佳為酚醛清漆型酚樹脂。

所述硬化劑更佳為含有選自該些酚樹脂中的至少一種。

【0059】 作為聯苯型酚樹脂，例如可列舉下述通式 (XI) 所表示的酚樹脂等。

【0060】 [化 12]



【0061】 所述式 (XI) 中的  $R^1 \sim R^9$  分別獨立地表示氫原子、甲基、乙基、丙基、丁基、異丙基及異丁基等碳數 1~10 的烷基、甲氧基、乙氧基、丙氧基及丁氧基等碳數 1~10 的烷氧基、苯基、甲苯基及二甲苯基等碳數 6~10 的芳基或苄基及苯乙基等碳數 6~10 的芳烷基。其中，較佳為氫原子及甲基。 $n$  表示 0~10 的整數。

【0062】 作為所述通式 (XI) 所表示的聯苯型酚樹脂，可列舉

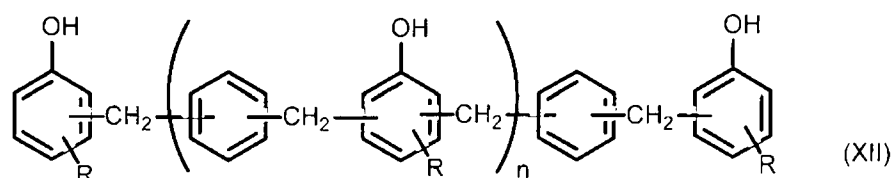
$R^1 \sim R^9$  均為氫原子的化合物等，其中，就熔融黏度的觀點而言，較佳為包含 50 質量%以上的  $n$  為 1 以上的縮合物的縮合物的混合物。作為此種化合物，MEH-7851（明和化成股份有限公司製造的商品名）能夠作為市售品而獲取。

於使用聯苯型酚樹脂的情況下，為了發揮其性能，其含有率相對於硬化劑總量而較佳為設為 30 質量%以上，更佳為 50 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上。

【0063】 作為芳烷基型酚樹脂，可列舉苯酚-芳烷基樹脂、萘酚-芳烷基樹脂等。其中，較佳為下述通式（XII）所表示的苯酚-芳烷基樹脂，更佳為通式（XII）中的  $R$  為氫原子且  $n$  的平均值為 0~8 的苯酚-芳烷基樹脂。作為具體例，可列舉對二甲苯型苯酚-芳烷基樹脂、間二甲苯型苯酚-芳烷基樹脂等。

於使用該些芳烷基型酚樹脂的情況下，為了發揮其性能，其含有率相對於硬化劑總量而較佳為設為 30 質量%以上，更佳為 50 質量%以上。

【0064】 [化 13]



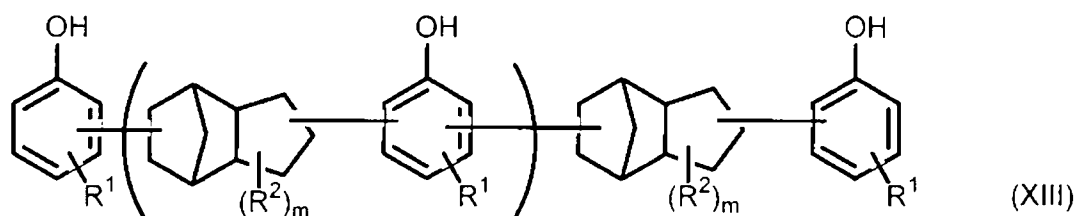
【0065】 此處， $R$  分別獨立地表示氫原子或者碳數 1~10 的經取

代或未經取代的一價烴基。n 表示 0~10 的整數。

作為 R 的碳數 1~10 的經取代或未經取代的一價烴基，可列舉甲基等。

【0066】 作為二環戊二烯型酚樹脂，可列舉下述通式 (XIII) 所表示的酚樹脂等。

【0067】 [化 14]



【0068】 此處，R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的經取代或未經取代的一價烴基。R<sup>2</sup> 分別獨立地表示碳數 1~10 的經取代或未經取代的一價烴基。n 表示 0~10 的整數，m 表示 0~6 的整數。

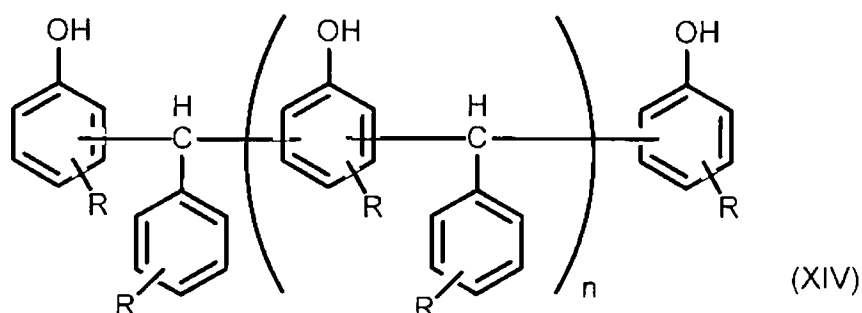
作為 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 的碳數 1~10 的經取代或未經取代的一價烴基，可列舉甲基等。

【0069】 於使用二環戊二烯型酚樹脂的情況下，為了發揮其性能，其含有率相對於硬化劑總量而較佳為設為 30 質量%以上，更佳為 50 質量%以上。

【0070】 作為三苯基甲烷型酚樹脂，可列舉下述通式 (XIV) 所

表示的酚樹脂等。

【0071】 [化 15]



【0072】 此處，R 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的經取代或未經取代的一價烴基。n 表示 0~10 的整數。

作為 R 的碳數 1~10 的經取代或未經取代的一價烴基，可列舉甲基等。

於使用三苯基甲烷型酚樹脂的情況下，為了發揮其性能，其含有率相對於硬化劑總量而較佳為設為 30 質量%以上，更佳為 50 質量%以上。

【0073】 作為酚醛清漆型酚樹脂，可列舉苯酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、萘酚酚醛清漆樹脂等，其中，較佳為苯酚酚醛清漆樹脂。於使用酚醛清漆型酚樹脂的情況下，為了發揮其性能，其含有率相對於硬化劑總量而較佳為設為 30 質量%以上，更佳為 50 質量%以上。

【0074】 所述聯苯型酚樹脂、芳烷基型酚樹脂、二環戊二烯型酚

樹脂、三苯基甲烷型酚樹脂及酚醛清漆型酚樹脂可單獨使用任一  
種，亦可組合使用兩種以上。特別是藉由包含聯苯型酚樹脂或芳  
烷基型酚樹脂，可減小接觸角而較佳。另外，各酚樹脂的含有率  
相對於硬化劑總量而較佳為合計設為 60 質量%以上，更佳為 80  
質量%以上。

**【0075】** (A)環氧樹脂與(B)硬化劑的當量比、即硬化劑中的  
羥基數相對於環氧樹脂中的環氧基數的比(硬化劑中的羥基數/環  
氧樹脂中的環氧基數)並無特別限制。為了將各自的未反應成分  
抑制得少，較佳為設定為 0.5~2 的範圍，更佳為 0.6~1.3。為了  
獲得成形性及耐回焊性優異的壓縮成形用固體密封樹脂組成物，  
進而佳為設定為 0.8~1.2 的範圍。

**【0076】** [無機填充材]

密封材組成物包含無機填充材。特別是於將密封材組成物用  
作半導體封裝的密封材的情況下，較佳為包含無機填充材。

**【0077】** 無機填充材的種類並無特別限制。具體而言，可列舉：  
熔融二氧化矽、晶體二氧化矽、玻璃、氧化鋁、碳酸鈣、矽酸鋯、  
矽酸鈣、氮化矽、氮化鋁、氮化硼、氧化鈹、氧化鋯、鋯石、鎂  
橄欖石、塊滑石、尖晶石、富鋁紅柱石、氧化鈦、滑石、黏土、  
雲母等無機材料。亦可使用具有阻燃效果的無機填充材。作為具  
有阻燃效果的無機填充材，可列舉：氫氧化鋁、氫氧化鎂、鎂與  
鋅的複合氫氧化物等複合金屬氫氧化物、硼酸鋅等。其中，就減  
低線膨脹係數的觀點而言，較佳為熔融二氧化矽，就高熱傳導性

的觀點而言，較佳為氧化鋁。無機填充材可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。作為無機填充材的狀態，可列舉：粉末、將粉末球形化而獲得的珠粒、纖維等。

【0078】再者，所謂「將兩種以上的無機填充材組合使用」，例如可列舉：將成分相同、平均粒子徑不同的無機填充材使用兩種以上的情況；將平均粒子徑相同、成分不同的無機填充材使用兩種以上的情況以及將平均粒子徑及種類不同的無機填充材使用兩種以上的情況。

【0079】於密封材組成物包含無機填充材的情況下，其含有率並無特別限制。就黏度及強度的觀點而言，較佳為密封材組成物整體的 30 體積%~90 體積%，更佳為 35 體積%~88 體積%，進而佳為 40 體積%~85 體積%。若無機填充材的含有率為密封材組成物整體的 30 體積%以上，則有硬化物的熱膨脹係數、熱傳導率、彈性係數等特性進一步提高的傾向。若無機填充材的含有率為密封材組成物整體的 90 體積%以下，則有密封材組成物的黏度的上升得到抑制、流動性進一步提高且成形性變得更良好的傾向。

【0080】另外，於密封材組成物包含無機填充材的情況下，就耐回焊性及黏度的觀點而言，無機填充材的含有率較佳為密封材組成物整體的 80 質量%~95 質量%，更佳為 85 質量%~94 質量%，進而佳為 88 質量%~93 質量%。若無機填充材的含有率為密封材組成物整體的 80 質量%以上，則有耐回焊性提高的傾向。若無機填充材的含有率為密封材組成物整體的 95 質量%以下，則有黏度

優異的傾向。

【0081】 無機填充材的平均粒子徑並無特別限制。例如，體積平均粒子徑較佳為  $0.2\ \mu\text{m} \sim 80\ \mu\text{m}$ ，更佳為  $0.5\ \mu\text{m} \sim 70\ \mu\text{m}$ 。若體積平均粒子徑為  $0.2\ \mu\text{m}$  以上，則有密封材組成物的黏度的上升進一步得到抑制的傾向。若體積平均粒子徑為  $80\ \mu\text{m}$  以下，則有對窄縫隙的填充性進一步提高的傾向。無機填充材的體積平均粒子徑可藉由雷射繞射散射法粒度分佈測定裝置以體積平均粒子徑（D50）的形式測定。

【0082】 密封材組成物或其硬化物中的無機填充材的體積平均粒子徑可藉由公知的方法來測定。例如，使用有機溶劑、硝酸、王水等自密封材組成物或硬化物中萃取無機填充材，利用超音波分散機等充分地分散而製備分散液。可使用該分散液，並根據利用雷射繞射散射法粒度分佈測定裝置而測定的體積基準的粒度分佈來測定無機填充材的體積平均粒子徑。或者，可將硬化物埋入至透明的環氧樹脂等中，進行研磨而獲得剖面，根據利用掃描式電子顯微鏡觀察所獲得的剖面而獲得的體積基準的粒度分佈來測定無機填充材的體積平均粒子徑。進而，亦可藉由如下方式來測定：使用聚焦離子束（Focused Ion Beam，FIB）裝置（聚焦離子束掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM））等連續進行硬化物的二維的剖面觀察，並進行三維結構分析。

【0083】 無機填充材的最大粒子徑（亦稱為割點（cutpoint））並無特別限制。就對窄縫隙的填充性的觀點而言，無機填充材的最

大粒子徑較佳為 150  $\mu\text{m}$  以下，更佳為 75  $\mu\text{m}$  以下，進而佳為 55  $\mu\text{m}$  以下。

【0084】 就密封材組成物的混練性的觀點而言，關於無機填充材的粒子形狀，球形優於方形，另外，無機填充材的粒度分佈較佳為以廣範圍進行分佈。

【0085】 於獲得高熱傳導性的硬化物的情況下，無機填充材較佳為包含氧化鋁，更佳為包含氧化鋁作為主成分。無機填充材包含氧化鋁時的氧化鋁的平均粒子徑並無特別限制。例如氧化鋁的體積平均粒子徑較佳為 0.2  $\mu\text{m}$  ~ 80  $\mu\text{m}$ ，更佳為 0.5  $\mu\text{m}$  ~ 70  $\mu\text{m}$ 。若體積平均粒子徑為 0.2  $\mu\text{m}$  以上，則有密封材組成物的黏度的上升得到抑制的傾向。若體積平均粒子徑為 80  $\mu\text{m}$  以下，則有對窄縫隙的填充性提高的傾向。

【0086】 氧化鋁的最大粒子徑並無特別限制。就對窄縫隙的填充性的觀點而言，氧化鋁的最大粒子徑較佳為 150  $\mu\text{m}$  以下，更佳為 75  $\mu\text{m}$  以下，進而佳為 55  $\mu\text{m}$  以下。

【0087】 於較佳的一實施方式中，亦可將平均粒子徑為 0.1  $\mu\text{m}$  ~ 2.0  $\mu\text{m}$ 、較佳為 0.2  $\mu\text{m}$  ~ 1.5  $\mu\text{m}$ 、更佳為 0.3  $\mu\text{m}$  ~ 1.0  $\mu\text{m}$  的氧化鋁、與平均粒子徑超過 2.0  $\mu\text{m}$  且為 75  $\mu\text{m}$  以下、較佳為 5.0  $\mu\text{m}$  ~ 55  $\mu\text{m}$ 、更佳為 8.0  $\mu\text{m}$  ~ 20  $\mu\text{m}$  的氧化鋁併用。藉由併用平均粒子徑不同的兩種以上的氧化鋁，而有可使填充性適宜的傾向。

【0088】 氧化鋁的形狀並無特別限制。就密封材組成物的混練性的觀點而言，氧化鋁的粒子形狀較佳為球形。

【0089】 於無機填充材包含氧化鋁的情況下，就高熱傳導化的觀點而言，氧化鋁相對於無機填充材的總質量的含有率較佳為 90 質量%以上，更佳為 95 質量%以上，進而佳為 98 質量%以上。另外，就低黏度化、混練的作業性等觀點而言，氧化鋁相對於無機填充材的總質量的含有率較佳為 99.9 質量%以下，更佳為 99.8 質量%以下，進而佳為 99.7 質量%以下。

【0090】 於無機填充材包含氧化鋁的情況下，無機填充材較佳為除了氧化鋁以外還包含二氧化矽。若無機填充材包含二氧化矽，則有黏度降低，可提高混練性及流動性的傾向，特別是，藉由併用微細的二氧化矽，而有製成硬化物時的毛邊的產生得到抑制的傾向。特別是，無機填充材較佳為包含微粒二氧化矽、例如平均粒子徑為  $0.01\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ 、更佳為  $0.1\ \mu\text{m} \sim 1.5\ \mu\text{m}$ 、進而佳為  $0.2\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$  的二氧化矽。就彈性係數的減低、線膨脹係數的減低的觀點而言，無機填充材較佳為包含大粒子徑二氧化矽。

作為大粒子徑二氧化矽，可列舉較佳為超過  $2.0\ \mu\text{m}$  且為  $75\ \mu\text{m}$  以下、更佳為  $5.0\ \mu\text{m} \sim 55\ \mu\text{m}$ 、進而佳為  $8.0\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$  的二氧化矽。

【0091】 就耐回焊性、抑制黏度的上升等觀點而言，無機填充材較佳為包含二氧化矽，亦可包含二氧化矽作為主成分。無機填充材包含二氧化矽時的二氧化矽的平均粒子徑並無特別限制。例如二氧化矽的體積平均粒子徑較佳為  $0.2\ \mu\text{m} \sim 80\ \mu\text{m}$ ，更佳為  $0.5\ \mu\text{m} \sim 70\ \mu\text{m}$ 。若體積平均粒子徑為  $0.2\ \mu\text{m}$  以上，則有密封材組成物

的黏度的上升得到抑制的傾向。若體積平均粒子徑為  $80\ \mu\text{m}$  以下，則有對窄縫隙的填充性提高的傾向。另外，無機填充材較佳為包含微粒二氧化矽、例如平均粒子徑為  $0.01\ \mu\text{m}\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 、更佳為  $0.1\ \mu\text{m}\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 、進而佳為  $0.2\ \mu\text{m}\sim 1.0\ \mu\text{m}$  的二氧化矽。若無機填充材包含微粒二氧化矽，則有對窄部的填充性提高，製成硬化物時的毛邊的產生得到抑制的傾向。

【0092】 二氧化矽的最大粒子徑並無特別限制。就對窄縫隙的填充性的觀點而言，二氧化矽的最大粒子徑較佳為  $150\ \mu\text{m}$  以下，更佳為  $75\ \mu\text{m}$  以下，進而佳為  $55\ \mu\text{m}$  以下。

【0093】 二氧化矽的形狀並無特別限制。就密封材組成物的混練性的觀點而言，二氧化矽的粒子形狀較佳為球形。

【0094】 於無機填充材包含二氧化矽的情況下，二氧化矽的含有率並無特別限定，相對於無機填充材的總質量而可為  $70\ \text{質量}\%\sim 100\ \text{質量}\%$ ，亦可為  $80\ \text{質量}\%\sim 100\ \text{質量}\%$ ，亦可為  $90\ \text{質量}\%\sim 100\ \text{質量}\%$ 。另外，併用二氧化矽與氧化鋁時的二氧化矽的含有率相對於無機填充材的總質量而可為  $0.1\ \text{質量}\%\sim 10\ \text{質量}\%$ ，亦可為  $0.2\ \text{質量}\%\sim 5\ \text{質量}\%$ ，亦可為  $0.3\ \text{質量}\%\sim 2\ \text{質量}\%$ 。

【0095】 [矽酮化合物]

密封材組成物包含矽酮化合物。矽酮化合物中，於  $\text{CDCl}_3$  中的  $^1\text{H NMR}$  的測定結果中，當將  $-0.3\ \text{ppm}\sim 0.3\ \text{ppm}$  處出現的化學位移的積分值設為 300 時， $3.0\ \text{ppm}\sim 4.0\ \text{ppm}$  處出現的化學位移的積分值為 350 以下。

【0096】 如上所述， $-0.3\text{ ppm}\sim 0.3\text{ ppm}$  處出現的化學位移 A 為與矽酮化合物中的疏水性有機部分相對應的化學位移，具體而言，包含與鍵結於矽原子的碳原子上的氫原子對應的化學位移，例如為與 $\equiv\text{Si-CH}_3$ 的甲基中的氫原子等對應的化學位移。

另外， $3.0\text{ ppm}\sim 4.0\text{ ppm}$  處出現的化學位移 B 為與矽酮化合物中的親水性有機部分相對應的化學位移，具體而言，包含與鍵結於具醚性的氧原子的碳原子上的氫原子對應的化學位移，例如為與 $-\text{O-CH}_2-$ 的亞甲基中的氫原子等對應的化學位移。

【0097】 於將化學位移 A 的積分值設為 300 並相對化時，化學位移 B 的積分值為 350 以下，較佳為 320 以下，更佳為 200 以下，進而佳為 100 以下。

就抑制密封材組成物的黏度來抑制導線偏移的觀點而言，於將化學位移 A 的積分值設為 300 並相對化時，化學位移 B 的積分值較佳為 40 以上，更佳為 45 以上，就剛剛開始減壓後立即抑制發泡的觀點而言，進而佳為 75 以上。

於化學位移 B 的積分值為 40 以上的情況下，矽酮化合物中的疏水性有機部分適度得到抑制，與密封材組成物中的樹脂成分的相容性適度變高，矽酮化合物彼此的凝聚得到抑制。因此，可認為矽酮化合物可均勻地滲出至如泡膜般的表面側，因此難以發揮消泡功能。

另外，由於矽酮化合物的凝聚得到抑制，因此有密封材組成物的黏度上升亦得到抑制的傾向。

【0098】  $\text{CDCl}_3$  中的矽酮化合物的  $^1\text{H NMR}$  的測定方法如以下所述。

將試樣 10 mg 溶解於  $\text{CDCl}_3$  (不包含四甲基矽烷 (Tetramethyl silane, TMS)) 0.7 mL 中，利用超導性傅立葉轉換型核磁共振裝置 (例如，布魯克 (Bruker) 製造的「AVANCE3 HD 400 Nanobay」) 以共振頻率 400 MHz、溫度 25°C、累計次數 16 次、緩和時間 1 秒進行測定。

【0099】 自密封材組成物中取出矽酮化合物的方法如以下所述。

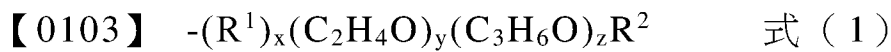
將密封材組成物 20 g 溶解於 40 mL 的丙酮中，藉由離心分離器而僅萃取上清液的有機成分。其後，藉由凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatograph, GPC): LC 泵 LC-20AR (島津製作所股份有限公司製造)、脫氣裝置 (degasser): DGU-20A3R (島津製作所股份有限公司製造) 且管柱: GL-R450、GL-R440、GL-R400、溶媒: 丙酮、管柱溫度: 室溫 (25°C)、流量: 4.0 mL/min、檢測器: 示差折射率檢測器 (RI) RID-20A (島津製作所製造) 來對所萃取出有機成分進行分取，從而取出矽酮化合物。

【0100】 矽酮化合物較佳為具有聚醚部位。作為聚醚部位的結構，可列舉聚乙烯氧基、聚丙烯氧基等。聚醚部位的結構可為單獨一種，亦可為兩種以上的組合。

【0101】 矽酮化合物中的聚醚部位的配置位置可為側鏈、主鏈及末端的任一者。

【0102】 於聚醚部位的配置位置為側鏈或末端的情況下，聚醚部

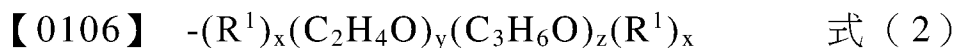
位的結構可為下述式（1）所表示的結構。 $C_2H_4O$  與  $C_3H_6O$  可以無規、交替或嵌段的順序被包含。



【0104】 式（1）中， $R^1$  表示伸烷基， $R^2$  表示烷基， $x$  表示 0 或 1， $y$  及  $z$  分別獨立地表示 0~40。

$R^1$  所表示的伸烷基的碳數可為 1~15， $R^2$  所表示的烷基的碳數可為 1~15。

【0105】 於聚醚部位的配置位置為主鏈的情況下，聚醚部位的結構可為下述式（2）所表示的結構。



【0107】 式（2）中的  $R^1$ 、 $x$ 、 $y$  及  $z$  分別與式（1）中的  $R^1$ 、 $x$ 、 $y$  及  $z$  為相同含義。

【0108】 矽酮化合物可為二甲基矽酮、二苯基矽酮、甲基苯基矽酮等的任一者。另外，矽酮化合物除了聚醚部位以外，亦可具有其他官能基。作為其他官能基，可列舉羥基等。

【0109】 矽酮化合物的含量相對於環氧樹脂 100 質量份而較佳為 5 質量份以下，更佳為 3 質量份以下，進而佳為 2 質量份以下。

另外，矽酮化合物的含量相對於環氧樹脂 100 質量份而較佳為 0.01 質量份以上，更佳為 0.05 質量份以上，進而佳為 0.1 質量份以上。

【0110】 [硬化促進劑]

密封材組成物亦可包含硬化促進劑。硬化促進劑的種類並無

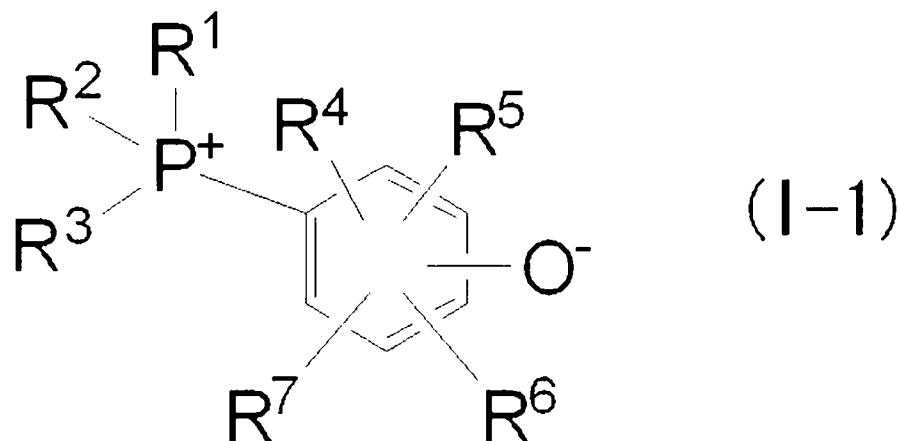
特別限制，可根據環氧樹脂的種類、密封材組成物的所期望的特性等來選擇。

【0111】 就硬化性及黏度的觀點而言，硬化促進劑較佳為包含磷化合物。作為磷化合物，具體而言，可列舉：三苯基磷、二苯基(對甲苯)磷、三(烷基苯基)磷、三(烷氧基苯基)磷、三(烷基·烷氧基苯基)磷、三(二烷基苯基)磷、三(三烷基苯基)磷、三(四烷基苯基)磷、三(二烷氧基苯基)磷、三(三烷氧基苯基)磷、三(四烷氧基苯基)磷、三烷基磷、二烷基芳基磷、烷基二芳基磷等三級磷；馬來酸酐、1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌等醌化合物、重氮苯基甲烷等具有  $\pi$  鍵的化合物加成而形成的具有分子內極化的化合物；於使所述三級磷或所述磷化合物與 4-溴苯酚、3-溴苯酚、2-溴苯酚、4-氯苯酚、3-氯苯酚、2-氯苯酚、4-碘苯酚、3-碘苯酚、2-碘苯酚、4-溴-2-甲基苯酚、4-溴-3-甲基苯酚、4-溴-2,6-二甲基苯酚、4-溴-3,5-二甲基苯酚、4-溴-2,6-二-第三丁基苯酚、4-氯-1-萘酚、1-溴-2-萘酚、6-溴-2-萘酚、4-溴-4'-羥基聯苯等鹵化酚化合物反應後經過脫鹵化氫的步驟而獲得的具有分子內極化的化合物；四苯基磷等四取代磷、四-對甲苯硼酸鹽等不存在與硼原子鍵結的苯基的四取代磷及四取代硼酸鹽；四取代磷與自酚化合物脫離質子後的陰離子的鹽、四取代磷與自羧酸化合物脫離質子後的陰離子的鹽等。

【0112】 所述磷化合物中，較佳為下述通式 (I-1) 所表示的化合

物（以下，亦稱為特定硬化促進劑）。

【0113】 [化 16]



【0114】 式 (I-1) 中， $R^1 \sim R^3$  分別獨立地為碳數 1~18 的烴基， $R^1 \sim R^3$  中的兩個以上可相互鍵結而形成環狀結構， $R^4 \sim R^7$  分別獨立地為氫原子、烴基或碳數 1~18 的一價有機基， $R^4 \sim R^7$  中的兩個以上可相互鍵結而形成環狀結構。

【0115】 作為通式 (I-1) 的  $R^1 \sim R^3$  所記載的「碳數 1~18 的烴基」包含碳數為 1~18 的脂肪族烴基及碳數為 6~18 的芳香族烴基。

【0116】 就黏度的觀點而言，碳數 1~18 的脂肪族烴基較佳為碳數 1~8，更佳為 2~6，進而佳為 4~6。

【0117】 碳數 1~18 的脂肪族烴基可為碳數 1~18 的直鏈或分支狀的脂肪族烴基，亦可為碳數 3~18 的脂環式烴基。就容易製造的觀點而言，較佳為直鏈或分支狀的脂肪族烴基。

【0118】 作為碳數 1~18 的直鏈或分支狀的脂肪族烴基，具體而言，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基等烷基、烯丙基、乙烯基等。直鏈或分支狀的脂肪族烴基可具有取代基，亦可不具有取代基。作為取代基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丁氧基、第三丁氧基等烷氧基、苯基、萘基等芳基、羥基、胺基、鹵素原子等。直鏈或分支狀的脂肪族烴基可具有兩個以上的取代基，此時的取代基可相同亦可不同。於直鏈或分支狀的脂肪族烴基具有取代基的情況下，脂肪族烴基與取代基中所含的碳數的合計較佳為 1~18。就硬化性的觀點而言，較佳為未經取代的烷基，更佳為碳數 1~8 的未經取代的烷基，進而佳為正丁基、異丁基、正戊基、正己基及正辛基。

【0119】 作為碳數 3~18 的脂環式烴基，具體而言，可列舉：環戊基、環己基、環庚基等環烷基、環戊烯基、環己烯基等環烯基等。脂環式烴基可具有取代基，亦可不具有取代基。作為取代基，可列舉：甲基、乙基、丁基、第三丁基等烷基、甲氧基、乙氧基、丁氧基、第三丁氧基等烷氧基、苯基、萘基等芳基、羥基、胺基、鹵素原子等。脂環式烴基可具有兩個以上的取代基，此時的取代基可相同亦可不同。於脂環式烴基具有取代基的情況下，脂環式烴基與取代基中所含的碳數的合計較佳為 3~18。於脂環式烴基具有取代基的情況下，取代基的位置並無特別限定。就硬化性的觀點而言，較佳為未經取代的環烷基，更佳為碳數 4~10 的未經取

代的環烷基，進而佳為環己基、環戊基及環庚基。

【0120】 碳數為 6~18 的芳香族烴基較佳為碳數 6~14，更佳為 6~10。芳香族烴基可具有取代基，亦可不具有取代基。作為取代基，可列舉：甲基、乙基、丁基、第三丁基等烷基、甲氧基、乙氧基、丁氧基、第三丁氧基等烷氧基、苯基、萘基等芳基、羥基、胺基、鹵素原子等。芳香族烴基可具有兩個以上的取代基，此時的取代基可相同亦可不同。於芳香族烴基具有取代基的情況下，芳香族烴基與取代基中所含的碳數的合計較佳為 6~18。於芳香族烴基具有取代基的情況下，取代基的位置並無特別限定。

【0121】 作為碳數為 6~18 的芳香族烴基，具體而言，可列舉：苯基、1-萘基、2-萘基、甲苯基、二甲基苯基、乙基苯基、丁基苯基、第三丁基苯基、甲氧基苯基、乙氧基苯基、丁氧基苯基、第三丁氧基苯基。該些芳香族烴基中的取代基的位置可為鄰位、間位及對位中的任一種。就黏度的觀點而言，較佳為未經取代且碳數為 6~12 或包含取代基在內的碳數為 6~12 的芳基，更佳為未經取代且碳數為 6~10 或包含取代基在內的碳數 6~10 的芳基，進而佳為苯基、對甲苯基及對甲氧基苯基。

【0122】 作為通式 (I-1) 的  $R^1 \sim R^3$  所記載的用語「 $R^1 \sim R^3$  中的兩個以上可相互鍵結而形成環狀結構」是指  $R^1 \sim R^3$  中的兩個或三個鍵結，整體成為一個二價或三價烴基的情況。作為此時的  $R^1 \sim R^3$  的例子，可列舉：可與磷原子鍵結而形成環狀結構的伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基等伸烷基、伸乙烯基、伸丙烯

基、伸丁烯基等伸烯基、亞甲基伸苯基等伸芳烷基、伸苯基、伸萘基、伸蒽基等伸芳基等可與磷原子鍵結而形成環狀結構的取代基。該些取代基亦可進而經烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、胺基、羥基、鹵素原子等取代。

【0123】 作為所述通式 (I-1) 的  $R^4 \sim R^7$  所記載的「碳數 1~18 的一價有機基」是指包含碳數為 1~18 且可經取代亦可未經取代的脂肪族烴基、芳香族烴基、脂肪族烴氧基、芳香族烴氧基、醯基、烴氧基羰基、以及醯氧基。

【0124】 作為所述脂肪族烴基及芳香族烴基的例子，可列舉作為  $R^1 \sim R^3$  所表示的脂肪族烴基及芳香族烴基的例子而於上文敘述者。

【0125】 作為所述脂肪族烴氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、2-丁氧基、第三丁氧基、環丙氧基、環己氧基、環戊氧基、烯丙氧基、乙烯氧基等所述脂肪族烴基上鍵結有氧原子的結構的氧基；該些脂肪族烴氧基進而經烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、胺基、羥基、鹵素原子等取代的基等。

【0126】 作為所述芳香族烴氧基，可列舉：苯氧基、甲基苯氧基、乙基苯氧基、甲氧基苯氧基、丁氧基苯氧基、苯氧基苯氧基等所述芳香族烴基上鍵結有氧原子的結構的氧基；該些芳香族烴氧基進而經烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、胺基、鹵素原子等取代的基等。

【0127】 作為所述醯基，可列舉：甲醯基、乙醯基、乙基羰基、

丁醯基、環己基羰基、烯丙基羰基等脂肪族烴羰基、苯基羰基、甲基苯基羰基等芳香族烴羰基等；該些脂肪族烴羰基或芳香族烴羰基進而經烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、胺基、鹵素原子等取代的基等。

【0128】 作為所述烴氧基羰基，可列舉：甲氧基羰基、乙氧基羰基、丁氧基羰基、烯丙氧基羰基、環己基氧基羰基等脂肪族烴氧基羰基、苯氧基羰基、甲基苯氧基羰基等芳香族烴氧基羰基、該些脂肪族烴羰氧基或芳香族烴羰氧基進而經烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、胺基、鹵素原子等取代的基等。

【0129】 作為所述醯氧基，可列舉：甲基羰氧基、乙基羰氧基、丁基羰氧基、烯丙基羰氧基、環己基羰氧基等脂肪族烴羰氧基、苯基羰氧基、甲基苯基羰氧基等芳香族烴羰氧基、該些脂肪族烴羰氧基或芳香族烴羰氧基進而經烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、胺基、鹵素原子等取代的基等。

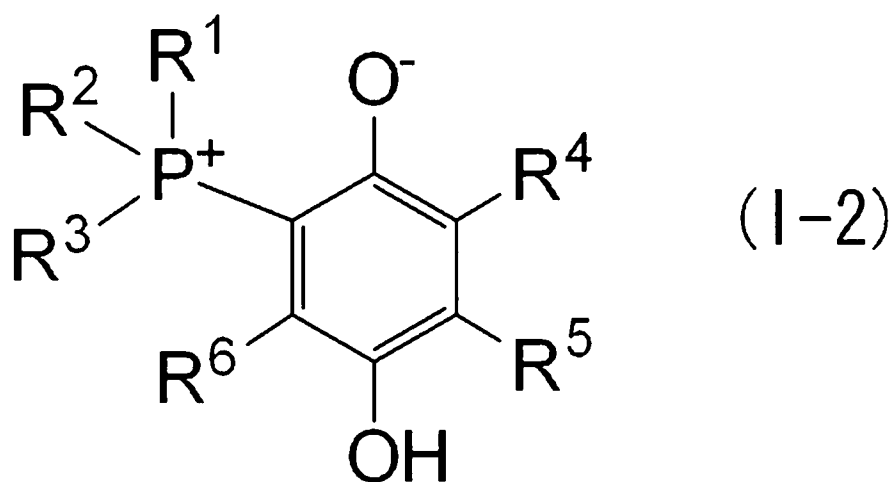
【0130】 作為所述通式 (I-1) 的  $R^4 \sim R^7$  所記載的用語「兩個以上的  $R^4 \sim R^7$  可相互鍵結而形成環狀結構」是指兩個～四個  $R^4 \sim R^7$  鍵結，作為整體可形成一個二價～四價的有機基。作為此時的  $R^4 \sim R^7$ ，可列舉：伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基等伸烷基、伸乙烯基、伸丙烯基、伸丁烯基等伸烯基、亞甲基伸苯基等伸芳烷基、伸苯基、伸萘基、伸蒽基等伸芳基等可形成環狀結構的取代基、該些的氧基或雙氧基等。該些取代基亦可進而經烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、胺基、羥基、鹵素原子等取代。

【0131】 作為所述通式 (I-1) 的  $R^4 \sim R^7$ ，並無特別限定。例如較佳為分別獨立地選自氫原子、羥基、經取代或未經取代的烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的烷氧基、或經取代或未經取代的芳氧基。其中，就原料的獲取容易性的觀點而言，較佳為氫原子、羥基、未經取代或經選自由烷基及烷氧基所組成的群組中的至少一種取代的芳基、或者鏈狀或環狀的烷基。作為未經取代或經選自由烷基及烷氧基所組成的群組中的至少一種取代的芳基，可列舉：苯基、對甲苯基、間甲苯基、鄰甲苯基、對甲氧基苯基等。作為鏈狀或環狀的烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、2-丁基、第三丁基、辛基、環己基等。就硬化性的觀點而言，較佳為  $R^4 \sim R^7$  均為氫原子的情況、或者  $R^4 \sim R^7$  中的至少一個為羥基、其餘均為氫原子的情況。

【0132】 於通式 (I-1) 中，更佳為  $R^1 \sim R^3$  中的兩個以上為碳數 1~18 的烷基或碳數 3~18 的環烷基， $R^4 \sim R^7$  均為氫原子或至少一個為羥基，其餘均為氫原子。進而佳為  $R^1 \sim R^3$  中的均為碳數 1~18 的烷基或碳數 3~18 的環烷基， $R^4 \sim R^7$  均為氫原子或至少一個為羥基，其餘均為氫原子。

【0133】 就快速硬化性的觀點而言，特定硬化促進劑較佳為下述通式 (I-2) 所表示的化合物。

【0134】 [化 17]



【0135】 式 (I-2) 中， $R^1 \sim R^3$  分別獨立地為碳數 1~18 的烴基， $R^1 \sim R^3$  中的兩個以上可相互鍵結而形成環狀結構， $R^4 \sim R^6$  分別獨立地為氫原子或碳數 1~18 的一價有機基， $R^4 \sim R^6$  中的兩個以上可相互鍵結而形成環狀結構。

【0136】 通式 (I-2) 中的  $R^1 \sim R^6$  的具體例分別與通式 (I-1) 中的  $R^1 \sim R^6$  的具體例相同，較佳範圍亦相同。

【0137】 作為特定硬化促進劑的具體例，可列舉：三苯基磷與 1,4-苯醌的加成反應產物、三正丁基磷與 1,4-苯醌的加成反應產物、三環己基磷與 1,4-苯醌的加成反應產物、二環己基苯基磷與 1,4-苯醌的加成反應產物、環己基二苯基磷與 1,4-苯醌的加成反應產物、三異丁基磷與 1,4-苯醌的加成反應產物、三環戊基磷與 1,4-苯醌的加成反應產物等。

【0138】 特定硬化促進劑例如可作為第三磷化合物與醌化合物的加成物而獲得。

作為第三磷化合物，具體而言，可列舉：三苯基磷、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(異丙基苯基)膦、三(第三丁基苯基)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。就成形性的觀點而言，較佳為三苯基膦及三丁基膦。

【0139】 作為醌化合物，具體而言，可列舉：鄰苯醌、對苯醌、聯苯醌、1,4-萘醌、蒽醌等。就耐濕性與保存穩定性的觀點而言，較佳為對苯醌。

【0140】 密封材組成物亦可包含磷化合物以外的硬化促進劑。

作為磷化合物以外的硬化促進劑，具體而言，可列舉：1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬烯-5（1,5-Diazabicyclo[4.3.0]nonene-5，DBN）、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7（1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecene-7，DBU）等二氮雜雙環烯烴、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑等環狀脒化合物；所述環狀脒化合物的衍生物；所述環狀脒化合物或其衍生物的苯酚酚醛清漆鹽；於該些化合物上加成馬來酸酐、1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌等醌化合物、重氮苯基甲烷等具有 $\pi$ 鍵的化合物而形成的具有分子內極化的化合物；DBU的四苯基硼酸鹽、DBN的四苯基硼酸鹽、2-乙基-4-甲基咪唑的四苯基硼酸鹽、N-甲基嗎啉的四

苯基硼酸鹽等環狀脒鎘化合物；吡啶、三乙胺、三乙二胺、苄基二甲基胺、三乙醇胺、二甲基胺基乙醇、三(二甲基胺基甲基)苯酚等三級胺化合物；所述三級胺化合物的衍生物；乙酸四正丁基銨、磷酸四正丁基銨、乙酸四乙基銨、苯甲酸四正己基銨、氫氧化四丙基銨等銨鹽化合物等。

【0141】 於密封材組成物包含特定硬化促進劑作為硬化促進劑的情況下，特定硬化促進劑的含有率較佳為硬化促進劑整體的 30 質量%以上，更佳為 50 質量%以上，進而佳為 70 質量%以上。

【0142】 於密封材組成物包含硬化促進劑的情況下，其量相對於樹脂成分 100 質量份而較佳為 0.1 質量份～30 質量份，更佳為 1 質量份～15 質量份。若硬化促進劑的量相對於樹脂成分 100 質量份而為 0.1 質量份以上，則有短時間內良好地硬化的傾向。若硬化促進劑的量相對於樹脂成分 100 質量份而為 30 質量份以下，則有硬化速度不會過快而可獲得良好的成形品的傾向。

#### 【0143】 [消泡劑]

密封材組成物亦可包含所述矽酮化合物以外的其他消泡劑。消泡劑並無特別限制，可使用現有公知者。具體而言，可列舉酯系消泡劑、聚伸烷基系消泡劑等。消泡劑可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

於密封材組成物包含其他消泡劑的情況下，包含矽酮化合物在內的消泡劑的總量相對於環氧樹脂 100 質量份而較佳為 0.05 質量份～5 質量份，更佳為 0.1 質量份～3 質量份。

**【0144】 [各種添加劑]**

密封材組成物除了所述成分以外，亦可包含以下例示的偶合劑、離子交換體、脫模劑、阻燃劑、著色劑、應力緩和劑等各種添加劑。密封材組成物除了以下例示的添加劑以外，亦可視需要而包含本技術領域中眾所周知的各種添加劑。

**【0145】 (偶合劑)**

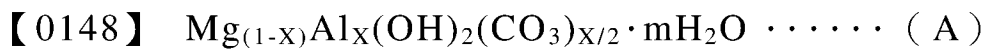
於密封材組成物包含無機填充材的情況下，為了提高樹脂成分與無機填充材的接著性，亦可包含偶合劑。作為偶合劑，可列舉：環氧基矽烷、巰基矽烷、胺基矽烷、烷基矽烷、醯脲矽烷、乙烯基矽烷等矽烷系化合物、鈦系化合物、鋁螯合物化合物、鋁/鋇系化合物等公知的偶合劑。

**【0146】** 於密封材組成物包含偶合劑的情況下，偶合劑的量相對於無機填充材 100 質量份而較佳為 0.05 質量份～5 質量份，更佳為 0.1 質量份～2.5 質量份。若偶合劑的量相對於無機填充材 100 質量份而為 0.05 質量份以上，則有與框架 (frame) 的接著性進一步提高的傾向。若偶合劑的量相對於無機填充材 100 質量份而為 5 質量份以下，則有封裝的成形性進一步提高的傾向。

**【0147】 (離子交換體)**

密封材組成物亦可包含離子交換體。特別是，於將密封材組成物用作密封用成形材料的情況下，就使包括進行了密封的元件的電子零件裝置的耐濕性及高溫放置特性提高的觀點而言，較佳為包含離子交換體。離子交換體並無特別限制，可使用現有公知

者。具體而言，可列舉水滑石化合物、以及含有選自由鎂、鋁、鈦、鋇及鉍所組成的群組中的至少一種元素的氫氧化物等。離子交換體可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。其中，較佳為下述通式 (A) 所表示的水滑石。



( $0 < x \leq 0.5$ ,  $m$  為正數)

【0149】 於密封材組成物包含離子交換體的情況下，其含量只要為足以捕捉鹵素離子等離子的量，則並無特別限制。例如相對於樹脂成分 100 質量份而較佳為 0.1 質量份～30 質量份，更佳為 1 質量份～15 質量份。

【0150】 (脫模劑)

就獲得成形時的與模具的良好的脫模性的觀點而言，密封材組成物亦可包含脫模劑。脫模劑並無特別限制，可使用現有公知者。具體而言，可列舉：棕櫚蠟 (carnauba wax)、褐煤酸、硬脂酸等高級脂肪酸、高級脂肪酸金屬鹽、褐煤酸酯等酯系蠟、氧化聚乙烯、非氧化聚乙烯等聚烯烴系蠟等。脫模劑可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0151】 於密封材組成物包含脫模劑的情況下，其量相對於樹脂成分 100 質量份而較佳為 0.01 質量份～15 質量份，更佳為 0.1 質量份～10 質量份。若脫模劑的量相對於樹脂成分 100 質量份而為 0.01 質量份以上，則有可充分獲得脫模性的傾向。若為 15 質量份以下，則有可獲得更良好的接著性的傾向。

【0152】 其中，密封材組成物包含脫模劑，脫模劑的含有率相對於密封材組成物的總質量而較佳為超過 0 質量%且為 2 質量%以下，更佳為超過 0 質量%且為 1.5 質量%以下，進而佳為超過 0 質量%且為 1.2 質量%以下。藉由以所述含有率含有脫模劑，與以較所述含有率多的量含有的情況相比，有可抑制使外觀、接著力及雷射打印性顯著降低的傾向。另外，根據本揭示的密封材組成物，有即便脫模劑的含有率為所述範圍內亦可維持良好的脫模性的傾向。

【0153】 （阻燃劑）

密封材組成物亦可包含阻燃劑。阻燃劑並無特別限制，可使用現有公知者。具體而言，可列舉包含鹵素原子、銻原子、氮原子或磷原子的有機化合物或無機化合物、金屬氫氧化物等。阻燃劑可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0154】 於密封材組成物包含阻燃劑的情況下，其量只要為足以獲得所期望的阻燃效果的量，則並無特別限制。例如相對於樹脂成分 100 質量份而較佳為 1 質量份～300 質量份，更佳為 2 質量份～150 質量份。

【0155】 （著色劑）

密封材組成物亦可更包含著色劑。作為著色劑，可列舉：碳黑、有機染料、有機顏料、氧化鈦、鉛丹、氧化鐵等公知的著色劑。著色劑的含量可根據目的等來適當選擇。著色劑可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

**【0156】**（應力緩和劑）

密封材組成物亦可包含矽酮橡膠粒子等應力緩和劑。藉由包含應力緩和劑，可進一步減低封裝的翹曲變形及封裝裂紋的產生。作為應力緩和劑，可列舉通常所使用的公知的應力緩和劑（可撓劑）。具體而言，可列舉：矽酮系、苯乙烯系、烯烴系、胺基甲酸酯系、聚酯系、聚醚系、聚醯胺系、聚丁二烯系等熱塑性彈性體，天然橡膠（natural rubber，NR）、丙烯腈-丁二烯橡膠（acrylonitrile butadiene rubber，NBR）、丙烯酸橡膠、胺基甲酸酯橡膠、矽酮粉末等橡膠粒子，甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯共聚物（methyl methacrylate butadiene styrene，MBS）、甲基丙烯酸甲酯-矽酮共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物等具有核-殼結構的橡膠粒子等。應力緩和劑可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

**【0157】**（密封材組成物的製備方法）

密封材組成物的製備方法並無特別限制。作為通常的方法，可列舉如下方法：於藉由混合機等將規定調配量的成分充分混合後，藉由研磨輥、擠出機等來進行熔融混練，進行冷卻並加以粉碎。更具體而言，例如可列舉如下方法：將規定量的所述成分均勻地攪拌並加以混合，利用預先加熱為 70°C~140°C 的捏合機、輥、擠壓機等進行混練並加以冷卻，進行粉碎。

**【0158】** 密封材組成物較佳為於常溫常壓下（例如，25°C、大氣壓下）為固體。密封材組成物為固體時的形狀並無特別限制，可

列舉：粉狀、粒狀、片狀等。就操作性的觀點而言，密封材組成物為片狀時的尺寸及質量較佳為成為與封裝的成形條件相符的尺寸及質量。

【0159】 就抑制導線偏移的觀點而言，密封材組成物的 140°C 下的最低熔融黏度較佳為 300 Pa·s 以下，更佳為 250 Pa·s 以下，進而佳為 160 Pa·s 以下。

密封材組成物的 140°C 下的最低熔融黏度是利用實施例中記載的方法來測定。

【0160】 就熔融性的觀點而言，密封材組成物較佳為小，若鑒於近年來的半導體封裝的小型化及薄型化的要求，理想的是減小。例如，密封材組成物的粒徑可為 2 mm 以下，亦可為 1.5 mm 以下，亦可為 1 mm 以下。

另外，就更有效地抑制熔融時的空氣的捲入的觀點而言，密封材組成物較佳為盡可能大，當鑒於所述熔融性、半導體封裝的小型化及薄型化等時，密封材組成物的粒徑例如可為 10 μm 以上，亦可為 50 μm 以上，亦可為 100 μm 以上。

就以上的觀點而言，密封材組成物的粒徑較佳為根據目的來適當設計。

#### 【0161】 < 電子零件裝置 >

作為本揭示的一實施方式的電子零件裝置包括：元件；以及將所述元件密封的所述密封材組成物的硬化物。

作為電子零件裝置，可列舉利用密封材組成物對如下元件部

進行密封而得者，所述元件部是於引線框架、已配線的載帶、配線板、玻璃、矽晶圓、有機基板等支撐構件上搭載元件（半導體晶片、電晶體、二極體、閘流體等主動元件、電容器、電阻體、線圈等被動元件等）而獲得。

更具體而言，可列舉：雙列直插式封裝（Dual Inline Package，DIP）、塑膠引線晶片載體（Plastic Leaded Chip Carrier，PLCC）、四面扁平封裝（Quad Flat Package，QFP）、小外型封裝（Small Outline Package，SOP）、小外型 J-引線封裝（Small Outline J-lead package，SOJ）、薄小外型封裝（Thin Small Outline Package，TSOP）、薄型四面扁平封裝（Thin Quad Flat Package，TQFP）等通常的樹脂密封型 IC，其具有於將元件固定於引線框架上且以打線接合、凸塊等連接接合墊等元件的端子部與引線部後，使用密封材組成物進行密封的結構；載帶封裝（Tape Carrier Package，TCP），其具有利用密封材組成物對以凸塊連接於載帶上的元件進行密封的結構；基板覆晶（Chip On Board，COB）模組、混合 IC、多晶模組等，其具有利用密封材組成物對以打線接合、倒裝晶片接合、焊料等連接於支撐構件上所形成的配線上的元件進行密封的結構；球柵陣列（Ball Grid Array，BGA）、晶片尺寸封裝（Chip Size Package，CSP）、多晶片封裝（Multi Chip Package，MCP）等，其具有於背面形成配線板連接用端子的支撐構件的表面上搭載元件，並藉由凸塊或打線接合將元件與支撐構件上形成的配線連接後，利用密封材組成物將元件密封的結構。另外，於印刷配線板

中亦可適宜地使用密封材組成物。

[實施例]

【0162】 以下，藉由實施例對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於該些實施例。

【0163】 [密封材組成物的製備]

將環氧樹脂 100 質量份、硬化劑 72.6 質量份、硬化促進劑 1.05 質量份、偶合劑 3 質量份、脫模劑 1 質量份、著色劑 2.44 質量份、離子捕捉劑 1 質量份、無機填充材及矽酮化合物混合，於混練溫度 100°C 的條件下使用雙軸混練機進行混練，藉此分別製備實施例 1~ 實施例 10 及比較例 1~ 比較例 2 的密封材組成物。

再者，無機填充材是以如下方式調配：球狀二氧化矽 1 與球狀二氧化矽 2 以體積比計成為 9：1（球狀二氧化矽 1：球狀二氧化矽 2）且總量於密封材組成物中成為 75 體積%。

矽酮化合物是以下述表 1 中所示的量（質量份）進行調配。於比較例 1 中不添加矽酮化合物。

所使用的原料如以下所述。

【0164】 環氧樹脂：環氧當量 272 g/eq 的聯苯芳烷基型環氧樹脂

硬化劑：羥基當量 203 g/eq、軟化點 67°C 的聯苯芳烷基型酚樹脂

硬化促進劑：三苯基磷與 1,4-苯醌的加成反應產物

【0165】（無機填充材）

球狀二氧化矽 1：平均粒子徑 15  $\mu\text{m}$

球狀二氧化矽 2：平均粒子徑 0.6  $\mu\text{m}$

【0166】 偶合劑：N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷

著色劑：碳黑

脫模劑：酯蠟（滴點 79°C~83°C、酸價 15 mg KOH/g~20 mg KOH/g、皂化價 140 mg KOH/g~160 mg KOH/g）

離子捕捉劑：水滑石類化合物、 $\text{Mg}_{4.3}\text{Al}_2(\text{OH})_{12.6}\text{CO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

【0167】 （矽酮化合物）

矽酮化合物 1：聚醚改質羥基聚二甲基矽氧烷

矽酮化合物 2：烷基聚醚改質的分支型聚二甲基矽氧烷

矽酮化合物 3：側鏈聚醚改質的直鏈型聚二甲基矽氧烷

矽酮化合物 4：末端聚醚改質的直鏈型聚二甲基矽氧烷

矽酮化合物 5：乳液型矽氧烷

矽酮化合物 6：兩末端環氧改質聚二甲基矽氧烷

矽酮化合物 7：含二甲基矽氧烷的矽酮

【0168】 [  $\text{CDCl}_3$  中的矽酮化合物的  $^1\text{H}$  NMR 測定 ]

利用所述方法來進行  $\text{CDCl}_3$  中的矽酮化合物的  $^1\text{H}$  NMR 測定。將使所獲得的 -0.3 ppm~0.3 ppm 處出現的化學位移 A 的積分值為 300 時的 3.0 ppm~4.0 ppm 處出現的化學位移 B 的積分值示於表 1 中。

【0169】 [ 140°C 下的最低熔融黏度的測定 ]

準備 1 g 的密封材組成物，利用平行板（parallel plate）型旋轉黏度計（哈克（HAAKE）公司製造，製品名雷歐斯特萊斯

( RheoStress ) 6000 ) 來測定 140°C 下的最低熔融黏度。

**【0170】** [ 密封材組成物的消泡性的評價 ]

準備密封材組成物的顆粒 ( 2 mm 目通過 ( mesh pass )、0.5 mm 目殘留 ( mesh on ) )，向加熱為 175°C 的 231 mm×64 mm×1.4 mm ( 深度 ) 的模具內撒入 19 g，其後，開始減壓。

於自減壓開始至成形結束為止的期間，於觀測過程中，於減壓開始時點 ( 剛剛開始減壓後 ) 及自減壓開始起經過 3 秒後，對相對於模具的深度方向上的上端而言的環氧樹脂組成物上升最長的長度 H 進行測定。評價基準如以下所述。

**【0171】** - 評價基準 -

- 1：長度 H 未滿 4 mm
- 2：長度 H 為 4 mm 以上且未滿 8 mm
- 3：長度 H 為 8 mm 以上

**【0172】** [ 純樹脂的消泡性的評價 ]

向 60 mm ( 內徑 ) × 15 mm ( 深度 ) 的鋁杯中撒入下述密封材組成物 7.82 g，於 140°C 的加熱板上攪拌 5 分鐘。冷卻 5 分鐘後，於乾燥器內所配備的加熱板上，一邊加熱為 180°C，一邊利用真空泵進行排氣，並觀察消泡性。

**【0173】** ( 密封材組成物 )

環氧樹脂：4.5 g ( 2：90 質量份 )

環氧樹脂 3：0.5 g ( 10 質量份 )

硬化劑 2：2.76 g ( 55.2 質量份 )

與下述表 1 的實施例及比較例對應的矽酮化合物：0.05 g（2 質量份）

起泡劑：0.01 g（0.2 質量份）

【0174】 環氧樹脂 2：環氧當量 192 g/eq 的聯苯型環氧樹脂

環氧樹脂 3：環氧當量 192 g/eq 的雙酚 F 型環氧樹脂

硬化劑 2：羥基當量 106 g/eq、軟化點 83°C 的酚醛清漆型酚樹脂

起泡劑：有機改質矽酮

【0175】 -評價基準-

A：長度 H 未滿 2 mm

B：長度 H 為 2 mm 以上

【0176】 [表 1]

	矽酮化合物								密封材組成物			純樹脂 消泡性
	1	2	3	4	5	6	7	積分值	黏度	消泡性		
									Pa·s	剛剛減壓後	3 秒後	
實施例 1	2							48.3	180.1	2	1	A
實施例 2	0.2								112.2	2	1	
實施例 3		2						73.6	151.9	2	1	A
實施例 4		0.2							146.9	3	1	
實施例 5			2					78.8	243.1	1	1	A
實施例 6			0.2						101.7	1	1	
實施例 7				2				112.2	155.8	1	1	A
實施例 8				0.2					133.8	2	1	
實施例 9					2			308	151.1	2	1	A
實施例 10						2		7	457.4	1	1	B
比較例 1								-	124.0	3	3	B
比較例 2							2	548.6	160.3	3	3	B

【0177】 根據表 1 而可知，實施例的密封材組成物於自減壓起經過 3 秒後發泡得到抑制，於實施例 5～實施例 7 中，剛剛減壓後，

發泡得到抑制。

可知，實施例 1～實施例 9 的密封材組成物有黏度上升得到抑制，且導線偏移進一步得到抑制的傾向。另外，可知，於實施例 1～實施例 9 中，即便是純樹脂，發泡亦得到抑制，即便於應用於黏度更低的密封材的情況下，發泡亦得到抑制。具體而言，有即便是例如填料少、黏度低且容易發泡的密封材的設計，發泡亦得到抑制的傾向。

另一方面，於不含有矽酮化合物的比較例 1、以及使用 3.0 ppm～4.0 ppm 處出現的化學位移 B 的積分值偏離 350 以下的矽酮化合物的比較例 2 中，即便自減壓起經過 3 秒，發泡亦未得到抑制。

**【0178】** 日本專利申請案 2021-210834 號的揭示的全部內容藉由參照而併入至本揭示中。

本揭示中的所有的文獻、專利申請案及技術規格是與具體且分別記載各文獻、專利申請案及技術規格藉由參照而併入的情況相同程度地藉由參照而併入至本揭示中。

**【符號說明】**

**【0179】**

無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種密封材組成物，包含環氧樹脂、硬化劑、無機填充材及矽酮化合物，

所述矽酮化合物中，於  $\text{CDCl}_3$  中的  $^1\text{H}$  核磁共振的測定結果中，當將  $-0.3 \text{ ppm} \sim 0.3 \text{ ppm}$  處出現的化學位移 A 的積分值設為 300 時， $3.0 \text{ ppm} \sim 4.0 \text{ ppm}$  處出現的化學位移 B 的積分值為 350 以下。

【請求項2】 如請求項 1 所述的密封材組成物，其中所述矽酮化合物具有聚醚部位。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的密封材組成物，其中所述矽酮化合物的含量相對於所述環氧樹脂 100 質量份而為 5 質量份以下。

【請求項4】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的密封材組成物，其中將所述化學位移 A 的積分值設為 300 時的  $3.0 \text{ ppm} \sim 4.0 \text{ ppm}$  處出現的化學位移 B 的積分值為 40 以上。

【請求項5】 如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的密封材組成物，用於壓縮成形。

【請求項6】 一種電子零件裝置，包括：

元件；以及

將所述元件密封的如請求項 1 至請求項 5 中任一項所述的密封材組成物的硬化物。