

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580020451.0

[51] Int. Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100569850C

[22] 申请日 2005.7.12

[21] 申请号 200580020451.0

[30] 优先权

[32] 2004.7.13 [33] JP [31] 206396/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/012831 2005.7.12

[87] 国际公布 WO2006/006593 日 2006.1.19

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.21

[73] 专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 池泽良一 吉泽秀崇 赤城清一

[56] 参考文献

JP2003-289123A 2003.10.10

JP2003-253093A 2003.9.10

CN1337980A 2002.2.27

JP2002-212392A 2002.7.31

审查员 叶晓林

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 朱丹

权利要求书 4 页 说明书 53 页

[54] 发明名称

密封用环氧树脂成形材料及电子器件装置

[57] 摘要

本发明涉及一种密封用环氧树脂成形材料，其中含有(A)环氧树脂、(B)固化剂、(C)氢氧化镁，且(C)氢氧化镁含有X射线衍射中的[101]/[001]峰值强度比为0.9以上、BET比表面积为1~4m²/g且平均粒径为5μm以下的氢氧化镁，由此可得阻燃性、成形性或耐回流性、耐湿性及高温放置特性等可靠性出色的非常适合用于VLSI密封的密封用环氧树脂成形材料及具备以此成形材料密封的元件的电子器件装置。

1. 一种密封用环氧树脂成形材料，其特征在于，含有(A)环氧树脂、(B)固化剂、(C)氢氧化镁，(C)氢氧化镁含有 X 射线衍射中的[101]/[001]峰值强度比为 0.9 以上、BET 比表面积为 $1\sim 4\text{m}^2/\text{g}$ 且平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下的氢氧化镁。

2. 如权利要求 1 所述的密封用环氧树脂成形材料，其中，(C)氢氧化镁粒子是通过下述处理而得到的：

在氢氧化镁原料或氧化镁原料的水悬浮液中，添加相对于经氢氧化镁换算的固体成分 100 质量%而言为 100 质量%以上的氢氧化锂或氢氧化钠，并加以湿式粉碎，于 $180\sim 230^\circ\text{C}$ 实施水热处理。

3. 如权利要求 1 所述的密封用环氧树脂成形材料，其中，含有在(C)氢氧化镁表面形成有 Si 化合物和 Al 化合物的混合包覆层的物质，所述混合包覆层是以相对于 100 质量%氢氧化镁，经 SiO_2 和 Al_2O_3 换算的总量为 0.2~10 质量%的比例形成的。

4. 如权利要求 3 所述的密封用环氧树脂成形材料，其中，Si 化合物含有硅酸钠、胶态二氧化硅中的至少一种化合物，Al 化合物含有氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、铝酸钠、氧化铝溶胶中的至少一种化合物。

5. 如权利要求 3 所述的密封用环氧树脂成形材料，其中，含有形成有 Si 化合物与 Al 化合物的混合包覆层的氢氧化镁进一步被实施表面处理而成的物质，所述表面处理是利用脂肪族金属盐、硅烷偶合剂中的至少一种，以相对于 100 质量%氢氧化镁而言为 0.1~10 质量%的比例进行的。

6. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的密封用环氧树脂成形材料，其中，(C)氢氧化镁的含量相对于 100 质量份(A)环氧树脂而言为 5~300 质量份。

7. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的密封用环氧树脂成形材料，其中还含有(D)金属氧化物。

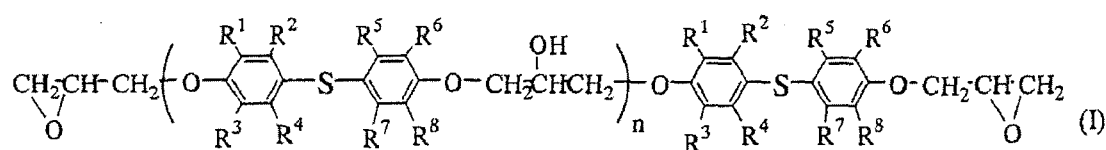
8. 如权利要求 7 所述的密封用环氧树脂成形材料，其中，(D)金属氧化物选自 A 副族金属元素的氧化物和过渡金属元素的氧化物。

9. 如权利要求 8 所述的密封用环氧树脂成形材料，其中，(D)金属氧

化物为锌、镁、铜、铁、钼、钨、锆、锰及钙的氧化物中的至少一种。

10. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的密封用环氧树脂成形材料, 其中, (A)环氧树脂含有联苯型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、茛型环氧树脂、含硫原子的环氧树脂、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、联苯撑型环氧树脂及萘酚·芳烷基型酚醛树脂中的至少一种。

11. 如权利要求 10 所述的密封用环氧树脂成形材料, 其中含硫原子的环氧树脂为下述通式(I)所示的化合物,



通式(I)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 选自氢原子、取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 一价烃基, 全部相同或不同, n 表示 0~3 的整数。

12. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的密封用环氧树脂成形材料, 其中, (B)固化剂含有联苯型酚醛树脂、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一种。

13. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的密封用环氧树脂成形材料, 其中, 还含有(E)固化促进剂。

14. 如权利要求 13 所述的密封用环氧树脂成形材料, 其中, (E)固化促进剂含有磷化合物与醌化合物的加成产物。

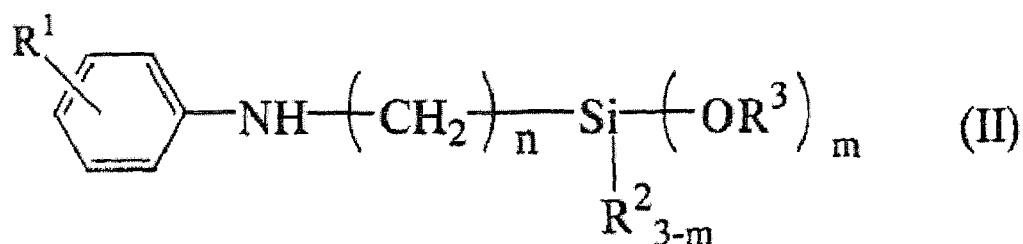
15. 如权利要求 14 所述的密封用环氧树脂成形材料, 其中, (E)固化促进剂含有磷原子上至少结合有一个烷基的磷化合物与醌化合物的加成产物。

16. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的密封用环氧树脂成形材料, 其中, 还含有(F)偶合剂。

17. 如权利要求 16 所述的密封用环氧树脂成形材料, 其中, (F)偶合剂含有具有仲胺基的硅烷偶合剂。

18. 如权利要求 17 所述的密封用环氧树脂成形材料, 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,

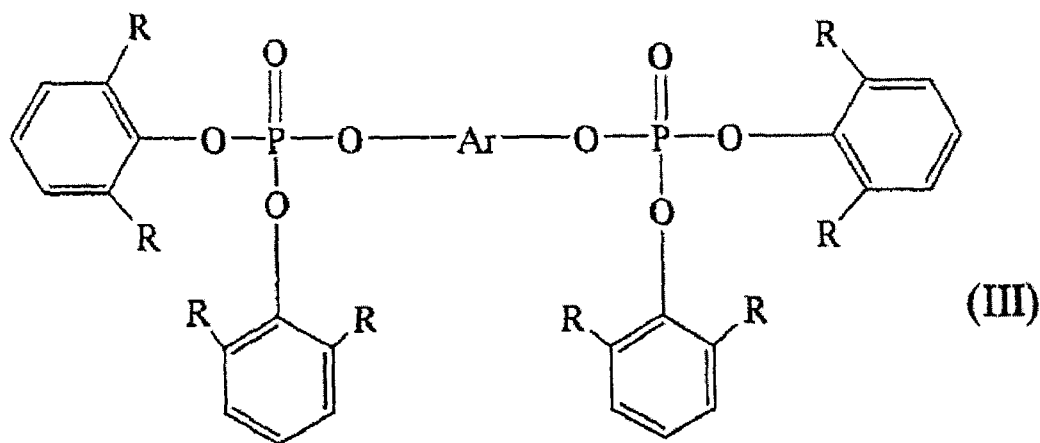


通式(II)中, R^1 选自氢原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基及 $\text{C}_1\sim\text{C}_2$ 烷氧基, R^2 选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基及苯基, R^3 表示甲基或乙基, n 表示 1~6 的整数, m 表示 1~3 的整数。

19. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的密封用环氧树脂成形材料, 其中, 还含有(G)具有磷原子的化合物。

20. 如权利要求 19 所述的密封用环氧树脂成形材料, 其中, (G)具有磷原子的化合物含有磷酸酯化合物。

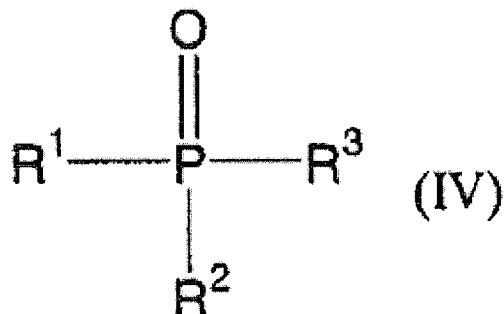
21. 如权利要求 20 所述的密封用环氧树脂成形材料, 其中, 磷酸酯化合物含有下述通式(III)所示的化合物,



通式(III)中, 式中 8 个 R 表示 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基, 全部相同或不同, Ar 表示芳香族环。

22. 如权利要求 19 所述的密封用环氧树脂成形材料, 其中, (G)具有

磷原子的化合物含有氧化磷，该氧化磷含有下述通式(IV)所示的磷化合物，



通式(IV)中， R^1 、 R^2 及 R^3 表示 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的取代或未取代的烷基、芳基、芳烷基或氢原子，全部相同或不同，但 R^1 、 R^2 及 R^3 全部为氢原子的情形除外。

23. 如权利要求1至5中任一项所述的密封用环氧树脂成形材料，其中，还含有(H)重均分子量为4000以上的直链型氧化聚乙烯、及(I)用 $\text{C}_5\sim\text{C}_{25}$ 的一价醇将 $\text{C}_5\sim\text{C}_{30}$ 的 α -烯烃和马来酸酐的共聚物予以酯化所得的化合物。

24. 如权利要求23所述的密封用环氧树脂成形材料，其中，(H)成分及(I)成分中的至少一种，与(A)成分的一部分或全部被预先混合。

25. 如权利要求1至5中任一项所述的密封用环氧树脂成形材料，其中，还含有(J)无机填充剂。

26. 如权利要求25所述的密封用环氧树脂成形材料，其中，相对于密封用环氧树脂成形材料而言，(C)氢氧化镁和(J)无机填充剂的总含量为60~95质量%。

27. 一种电子器件装置，其中具有用权利要求1至5中任一项所述的密封用环氧树脂成形材料予以密封的元件。

密封用环氧树脂成形材料及电子器件装置

技术领域

本发明涉及密封用环氧树脂成形材料及具有以此成形材料予以密封的元件的电子器件装置。

背景技术

在晶体管、IC 等电子器件装置的元件密封领域里，由于生产效率、成本等方面原因，以往成为主流的是树脂密封，而且环氧树脂成形材料得到了广泛使用。其理由是环氧树脂的电特性、耐湿性、耐热性、机械特性、与嵌件的粘接性等各种特性之间可以达到平衡。这些密封用环氧树脂成形材料的阻燃化主要是通过组合使用四溴化双酚 A 的二缩水甘油醚等溴化树脂和氧化铈而完成的。

近年来，从环保角度考虑，逐渐倾向于限制卤素化树脂或铈化合物的使用量，对密封用环氧树脂成形材料也逐渐要求无卤素化(无溴化)及无铈化。另外，已知在塑胶密封 IC 的高温放置特性上溴化合物会有不良影响，因此从这个角度也希望降低溴化树脂的使用量。

作为不使用溴化树脂或氧化铈而实现达成阻燃化的方法，曾试过以下的各种方法：使用红磷的方法(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)、使用二茂铁等环戊二烯基化合物(参照例如日本特开平 11-269349 号公报)、乙酰丙酮配位铜(例如参照“加藤宽，功能材料(CMC 出版)11(6)、34(1991)”)等有机金属化合物的方法等使用卤素、铈以外的阻燃剂的方法，提高填

充剂的配合比的方法(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)、使用表面施予处理的金属氢氧化物的方法(参照例如日本特开平 1-24503 号公报及特开平 10-338818 号公报)等。

然而,在密封用环氧树脂成形材料中使用红磷时,会出现耐湿性下降的问题,使用磷酸酯化合物或磷腈化合物时会出现基于增塑化的成形性或耐湿性下降的问题,使用金属氢氧化物时会出现流动性或金属模脱模性下降的问题,使用金属氧化物、或提高填充剂的配合比时也会出现流动性下降的问题。另外,使用乙酰基丙酮配位基铜等有机金属化合物时存在阻碍固化反应、降低成形性的问题。还有,使用高阻燃性的树脂的方法则无法充分满足对电子器件装置的材料所要求的阻燃性标准 UL-94 V-0。

此外,金属氢氧化物中的氢氧化镁具有高耐热性,曾被认为有可能非常适合用于密封用环氧树脂成形材料。但是,如果添加得不够多,就无法体现阻燃性,由此还会带来流动性等成形性受损的问题。另外,因其耐酸性不佳,在制作半导体装置时的焊镀步骤中表面会被腐蚀而引起白化现象。即使采用上述表面处理,也未能使这些问题得以解决。

如上所述,这些使用无卤素、无锑系阻燃剂、提高填充剂的配位比的方法及用高阻燃性树脂的方法,均无法达到同等于并用溴化树脂和氧化锑时的密封用环氧树脂成形材料的成形性、可靠性及阻燃性。

发明内容

本发明是鉴于上述情况而提出的,其目的在于提供不含卤素且不含锑的密封用环氧树脂成形材料以及具备以此密封的元件的电子器件装置,所述密封用环氧树脂成形材料可以在成形性、耐回流性、耐湿性及高温放置特性等可靠性不受损的情况下体现良好的阻燃性。

本发明人等为了解决上述课题,经再三深入的研究发现,可利用配合有特定的氢氧化镁的密封用环氧树脂成形材料达到上述目的,从而完成了本发明。

本发明涉及以下的(1)~(27)。

(1)、一种密封用环氧树脂成形材料，其特征为含有(A)环氧树脂、(B)固化剂、(C)氢氧化镁，且(C)氢氧化镁中含有 X 射线衍射中的[101]/[001]峰值强度比为 0.9 以上、BET 比表面积为 $1\sim 4\text{m}^2/\text{g}$ 且平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下的氢氧化镁。

(2)、如上述(1)记载的密封用环氧树脂成形材料，其中(C)氢氧化镁粒子为通过如下的处理得到的粒子，即在氢氧化镁原料或氧化镁原料的水悬浮液中，相对于经氢氧化镁换算的固体成分 100 质量%，添加 100 质量%以上的氢氧化锂或氢氧化钠，加以湿式粉碎，并于 $180\sim 230^\circ\text{C}$ 实施水热处理而获得。

(3)、如上述(1)或(2)所记载的密封用环氧树脂成形材料，其中含有在(C)氢氧化镁表面形成有 Si 化合物和 Al 化合物的混合包覆层的物质，所述混合包覆层，是以相对于 100 质量%氢氧化镁，经 SiO_2 和 Al_2O_3 换算的总量为 0.2~10 质量%的比例形成的。

(4)、如上述(3)所记载的密封用环氧树脂成形材料，其中 Si 化合物含有硅酸钠、胶态二氧化硅及这些物质的前体中的至少一种化合物，Al 化合物含有氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、铝酸钠、氧化铝溶胶及这些物质的前体中的至少一种化合物。

(5)、如上述(3)或(4)所记载的密封用环氧树脂成形材料，其中含有形成有 Si 化合物与 Al 化合物的混合包覆层的氢氧化镁进一步被实施表面处理的物质，所述表面处理是利用脂肪族金属盐、硅烷偶合剂中的至少一种，以相对于 100 质量%氢氧化镁为 0.1~10 质量%的比例进行的。

(6)、如上述(1)~(5)中任一项记载的密封用环氧树脂成形材料，其中相对于 100 质量份(A)环氧树脂，含有 5~300 质量份的(C)氢氧化镁。

(7)、如上述(1)~(6)中任一项记载的密封用环氧树脂成形材料，其中还含有(D)金属氧化物。

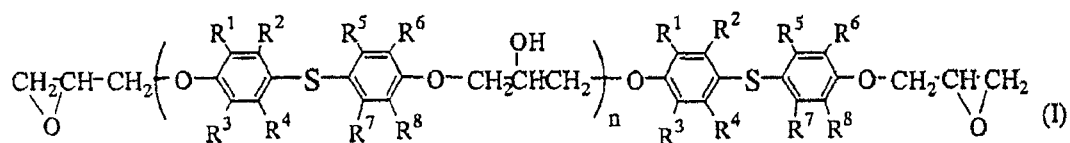
(8)、如上述(7)所记载的密封用环氧树脂成形材料，其中(D)金属氧化物选自典型金属元素的氧化物及/或过渡金属元素的氧化物。

(9)、如上述(8)所记载的密封用环氧树脂成形材料，其中(D)金属氧化物为锌、镁、铜、铁、钼、钨、锆、锰及钙的氧化物中的至少一种。

(10)、如上述(1)~(9)中任一所记载的密封用环氧树脂成形材料，其中

(A)环氧树脂含有联苯型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、芪 (stilbene) 型环氧树脂、含硫原子的环氧树脂、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、联苯撑型环氧树脂及萘酚·芳烷基型酚醛树脂中的至少一种。

(11)、如上述(10)所记载的密封用环氧树脂成形材料, 其中含硫原子的环氧树脂为下述通式(I)所示的化合物,



(通式(I)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 选自氢原子、取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 一价烷基, 可以全部相同, 也可以不同, n 表示 0~3 的整数)。

(12)、如上述(1)~(11)中任一项记载的密封用环氧树脂成形材料, 其中(B)固化剂含有联苯型酚醛树脂、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一种。

(13)、如上述(1)~(12)中任一项所记载的密封用环氧树脂成形材料, 其中还含有(E)固化促进剂。

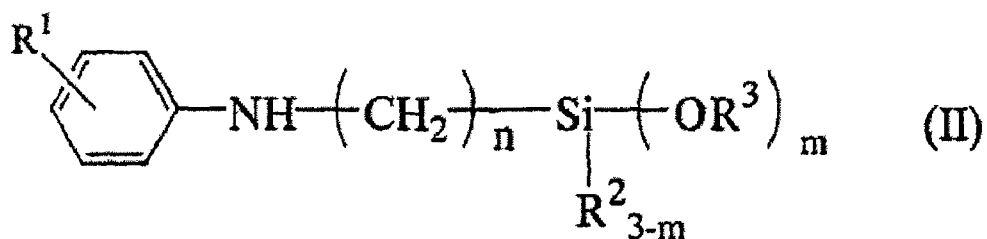
(14)、如上述(13)所记载的密封用环氧树脂成形材料, 其中(E)固化促进剂含有磷化合物与醌化合物的加成物。

(15)、如上述(14)所记载的密封用环氧树脂成形材料, 其中(E)固化促进剂含有磷原子上至少结合有一个烷基的磷化合物与醌化合物的加成物。

(16)、如上述(1)~(15)中任一项记载的密封用环氧树脂成形材料, 其中还含有(F)偶合剂。

(17)、如上述(16)记载的密封用环氧树脂成形材料, 其中(F)偶合剂含有具有仲胺基的硅烷偶合剂。

(18)、如上述(17)所记载的密封用环氧树脂成形材料, 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,

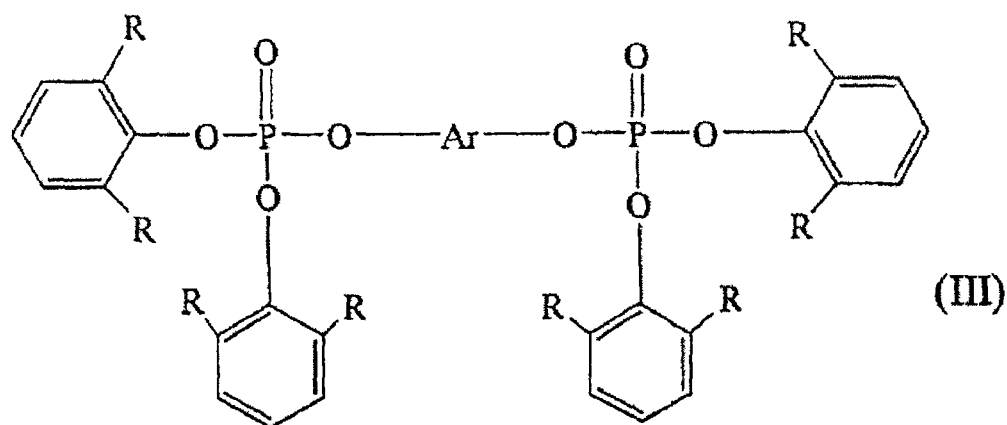


(通式(II)中, R^1 选自氢原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基及 $\text{C}_1\sim\text{C}_2$ 烷氧基, R^2 选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基及苯基, R^3 表示甲基或乙基, n 表示 1~6 的整数, m 表示 1~3 的整数)。

(19)、如上述(1)~(18)中任一项所记载的密封用环氧树脂成形材料, 其中还含有(G)具有磷原子的化合物。

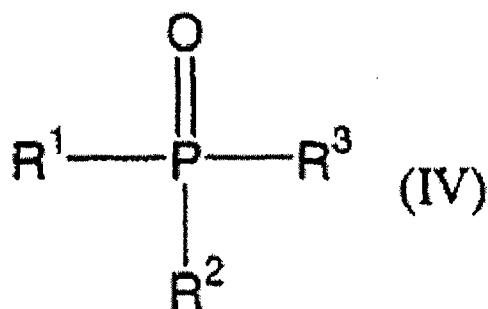
(20)、如上述(19)所记载的密封用环氧树脂成形材料, 其中(G)具有磷原子的化合物含有磷酸酯化合物。

(21)、如上述(20)所记载的密封用环氧树脂成形材料, 其中磷酸酯化合物含有下述通式(III)所示的化合物,



(通式(III)中, 式中 8 个 R 表示 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基, 可全部相同, 也可以不同, Ar 表示芳香族环)。

(22)、如上述(19)所记载的密封用环氧树脂成形材料,其中(G)具有磷原子的化合物含有氧化磷,该氧化磷含有下述通式(IV)所示的磷化合物,



(通式(IV)中, R^1 、 R^2 及 R^3 表示 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的取代或未取代的烷基、芳基、芳烷基或氢原子,可以全部相同或不同,但全部为氢原子的情形除外)。

(23)、如上述(1)~(22)中任一项记载的密封用环氧树脂成形材料,其中还含有(H)重均分子量为 4000 以上的直链型氧化聚乙烯、及(I)以 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{25}$ 的一元醇将 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{30}$ 的 α -烯烃和马来酸酐的共聚物酯化所得的化合物。

(24)、如上述(23)所记载的密封用环氧树脂成形材料,其中(H)成分及(I)成分中的至少一种成分与(A)成分的一部分或全部预先混合而成。

(25)、如上述(1)~(24)中任一项记载的密封用环氧树脂成形材料,其中还含有(J)无机填充剂。

(26)、如上述(25)所记载的密封用环氧树脂成形材料,其中(C)氢氧化镁和(J)无机填充剂的总含量,相对于密封用环氧树脂成形材料为 60~95 质量%。

(27)、一种电子器件装置,其特征为具有以上述(1)~(26)中任一项所记载的密封用环氧树脂成形材料予以密封的元件。

利用本发明的密封用环氧树脂成形材料可以获得阻燃性佳且成形性或耐回流性、耐湿性及高温放置特性等可靠性出色的电子器件装置等产品,其工业价值极高。

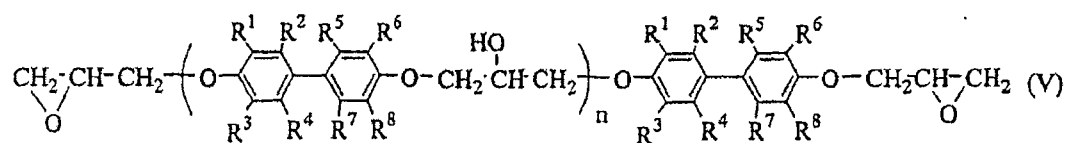
本申请的内容与 2004 年 7 月 13 日在日本申请的特愿 2004-206396 号中记载的主题有关连,通过引用将其中所公开内容补充于本文中。

具体实施方式

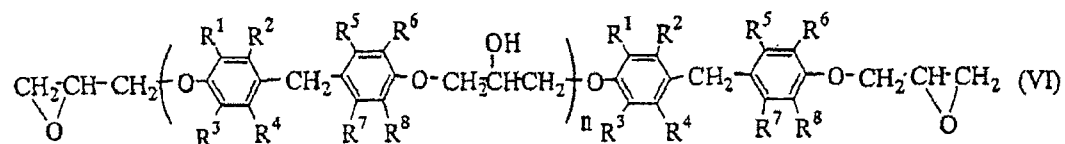
就用于本发明的(A)环氧树脂而言,只要是在密封用环氧树脂成形材料中通常使用的,就没有特别限定,可为以苯酚-酚醛清漆型环氧树脂、邻甲酚-酚醛清漆型环氧树脂、具三苯基甲烷骨架的环氧树脂(三苯基甲烷型环氧树脂)为代表的对下述的酚醛清漆树脂实施环氧化所得的物质(酚醛清漆型环氧树脂),所述酚醛清漆树脂为使苯酚、甲酚、二甲苯酚、间苯二酚、邻苯二酚、双酚 A、双酚 F 等苯酚类及/或 α -萘酚、 β -萘酚、二羟基萘等萘酚类与甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、水杨醛等具有醛基的化合物在酸性催化剂存在的条件下经缩合或共缩合所得的树脂;双酚 A、双酚 F、双酚 S、烷基取代或未取代的双酚等的二缩水甘油基醚;茛苈型环氧树脂;氢醌型环氧树脂;通过苯二甲酸、二聚酸等多元酸与环氧氯丙烷的反应所得的缩水甘油酯型环氧树脂;通过二氨基二苯基甲烷、三聚异氰酸等多胺与环氧氨丙烷的反应所得的缩水甘油基胺型环氧树脂;二环戊二烯与酚类的共缩合树脂的环氧化物(二环戊二烯型环氧树脂);具有萘环的环氧树脂(萘型环氧树脂);苯酚·芳烷基树脂、萘酚·芳烷基树脂等芳烷基型酚醛树脂的环氧化物;联苯撑型环氧树脂;三羟甲基丙烷型环氧树脂;萘烯改性环氧树脂;以过乙酸等过酸氧化烯烃键所得的线状脂肪族环氧树脂;脂环族环氧树脂;含硫原子的环氧树脂等,这些可单独使用,也可组合二种以上使用。

其中,从耐回流性角度考虑,优选联苯型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、茛苈型环氧树脂及含硫原子环氧树脂,从固化性角度考虑,优选酚醛清漆型环氧树脂,从低吸湿性角度考虑,优选二环戊二烯型环氧树脂,从耐热性及低翘曲性的角度考虑,优选萘型环氧树脂及三苯基甲烷型环氧树脂,从阻燃性角度考虑,优选联苯撑型环氧树脂及萘酚·芳烷基型环氧树脂。最好含有这些环氧树脂中的至少一种。

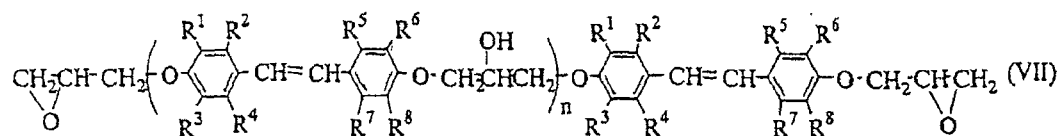
作为联苯型环氧树脂,可列举下述通式(V)所示的环氧树脂等,作为双酚 F 型环氧树脂则可列举下述通式(VI)所示的环氧树脂等,作为茛苈型环氧树脂则可列举下述通式(VII)所示的环氧树脂等,作为含硫原子的环氧树脂,可举出下述通式(I)所示的环氧树脂等。



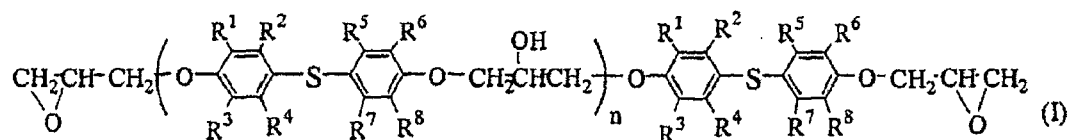
(通式(V)中, $\text{R}^1\sim\text{R}^8$ 选自氢原子及 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的取代或未取代的一价烃基, 可全部相同也可不同, n 表示 0~3 的整数)。



(通式(VI)中, $\text{R}^1\sim\text{R}^8$ 选自氢原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 烷氧基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ 芳基及 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ 芳烷基, 可全部相同也可不同, n 表示 0~3 的整数)。



(通式(VII)中, $\text{R}^1\sim\text{R}^8$ 选自氢原子及 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的取代或未取代的一价烃基, 可全部相同或不同, n 表示 0~10 的整数)。



(通式(I)中, $\text{R}^1\sim\text{R}^8$ 选自氢原子、取代或未取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 烷基及取代或未取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 烷氧基, 可全部相同或不同, n 表示 0~3 的整数)。

作为上述通式(V)所示的联苯型环氧树脂, 可列举如以 4,4'-双(2,3-环氧丙氧基)联苯或 4,4'-双(2,3-环氧丙氧基)-3,3',5,5'-四甲基联苯为主成分的环氧树脂, 经环氧氯丙烷与 4,4'-双酚(biphenol)或 4,4'-(3,3',5,5'-四甲基)双酚的反应所得的环氧树脂等。其中优选 4,4'-双(2,3-环氧丙氧基)-3,3',5,5'-四甲基联苯为主成分的环氧树脂。以 $n=0$ 的物质为主成分的 YX-4000(日本环氧树脂株式会社制商品名)等可以作为市售品获得。

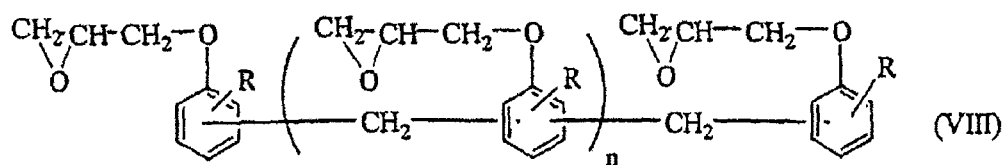
作为上述通式(VI)所示的双酚 F 型环氧树脂, 例如以 R^1 、 R^3 、 R^6 及 R^8 为甲基且 R^2 、 R^4 、 R^5 及 R^7 为氢原子而且 $n=0$ 的物质为主成分的 YSLV-80XY(新日铁化学株式会社制商品名)等可作为市售品获得。

上述通式(VII)所示的茚型环氧树脂, 可在碱性物质存在下, 通过使作为原料的茚系酚类与环氧氯丙烷发生反应而所得。该作为原料的茚系酚类可为例如 3-叔丁基-4,4'-二羟基-3',5,5'-三甲基茚、3-叔丁基-4,4'-二羟基-3',5',6-三甲基茚、4,4'-二羟基-3,3',5,5'-四甲基茚、4,4'-二羟基-3,3'-二叔丁基-5,5'-二甲基茚、4,4'-二羟基-3,3'-二叔丁基-6,6'-二甲基茚等, 其中优选 3-叔丁基-4,4'-二羟基-3',5,5'-三甲基茚、及 4,4'-二羟基-3,3',5,5'-四甲基茚。这些茚型酚类可单独使用, 也可组合二种以上使用。

上述通式(I)所示的含硫原子的环氧树脂中, 优选 R^2 、 R^3 、 R^6 及 R^7 为氢原子且 R^1 、 R^4 、 R^5 及 R^8 为烷基的环氧树脂, R^2 、 R^3 、 R^6 及 R^7 为氢原子且 R^1 及 R^8 为叔丁基、 R^4 及 R^5 为甲基的环氧树脂更佳。这种化合物可作为 YSLV-120TE(东都化成株式会社制商品名)等市售品获得。

这些环氧树脂可单独使用其中任一种, 也可以组合二种以上使用, 为了发挥其性能, 相对环氧树脂总量而言, 其配合总量优选为 20 质量%以上, 更优选为 30 质量%以上, 进一步优选为 50 质量%以上。

作为酚醛清漆型环氧树脂, 例如可举出下述通式(VIII)所示的环氧树脂等。

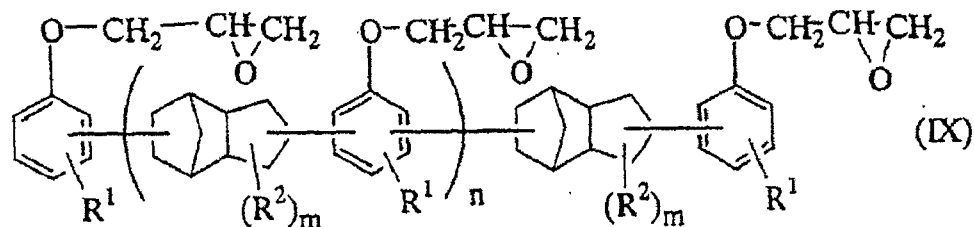


(通式(VIII)中, R 选自氢原子及 $C_1 \sim C_{10}$ 的取代或未取代的一价烃基, n 表示 0~10 整数)。

上述通式(VIII)所示的酚醛清漆型环氧树脂, 可以通过使酚醛清漆型酚醛树脂与环氧氯丙烷反应而容易地获得。其中通式(VIII)中的 R 优选为甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、异丁基等 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基, 甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 $C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基, 更优选为氢原子或甲基。n 优选为 0~3 的整数。上述通式(VIII)所示的酚醛清漆型环氧树脂中, 尤其优选邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂, 作为市售品有 N-600 系列(大日本油墨化学工业株式会社制商品名)等。

使用酚醛清漆型环氧树脂时, 为了发挥其性能, 其配合量相对环氧树脂总量优选为 20 质量%以上, 更优选为 30 质量%以上。

作为二环戊二烯型环氧树脂, 可列举如下述通式(IX)所示的环氧树脂等。

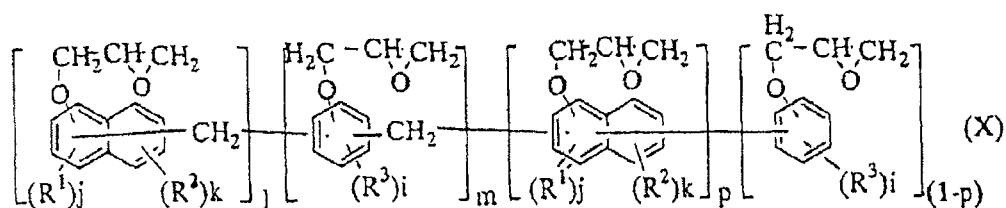


(通式(IX)中, R^1 及 R^2 分别独立选自氢原子及 $C_1 \sim C_{10}$ 的取代或未取代的一价烃基, n 表示 0~10 整数, m 表示 0~6 的整数)。

作为上述式(IX)中的 R^1 , 例如可列举氢原子, 甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、叔丁基等烷基, 乙烯基、烯丙基、丁烯基等烯基, 卤化烷基、氨基取代烷基、巯基取代烷基等 $C_1 \sim C_5$ 的取代或未取代的一价烃基, 其中优选为甲基、乙基等烷基及氢原子, 更优选为甲基及氢原子。 R^2 可例如氢原子, 甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、叔丁基等烷基, 乙烯基、烯丙基、丁烯基等烯基, 卤化烷基、氨基取代烷基、巯基取代烷基等 $C_1 \sim C_5$ 的取代或未取代的一价烃基, 其中优选为氢原子, 可作为 H-7200(大日本油墨化学工业株式会社商品名)等市售品获得。

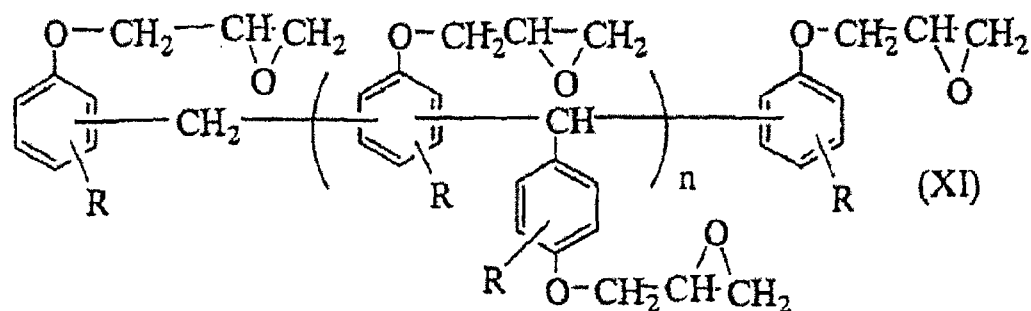
使用二环戊二烯型环氧树脂时, 为发挥其性能, 其配合量相对环氧树脂总量而言优选为 20 质量%以上, 更优选为 30 质量%以上。

萘型环氧树脂可为例如下述通式(X)所示的环氧树脂等, 作为三苯基甲烷型环氧树脂可举出例如下述通式(XI)所示的环氧树脂等。



(通式(X)中 $R^1 \sim R^3$ 选自氢原子及取代或未取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 一价烃基, 可以各自相同或不同, p 表示 1 或 0, l 、 m 各表示 0~11 的整数, 且满足 $(l+m)$ 为 1~11 的整数, $(l+p)$ 为 1~12 的整数, i 是 0~3 的整数, j 是 0~2 整数, k 是 0~4 的整数)。

上述通式(X)所示的萘型环氧树脂可为将一个结构单元及 m 个结构单元无规地含有的无机共聚物、交替地含有的交替共聚物、有规则地含有的共聚物、以嵌段状含有的嵌段共聚物, 可单独用其中的任一种, 也可组合二种以上使用。



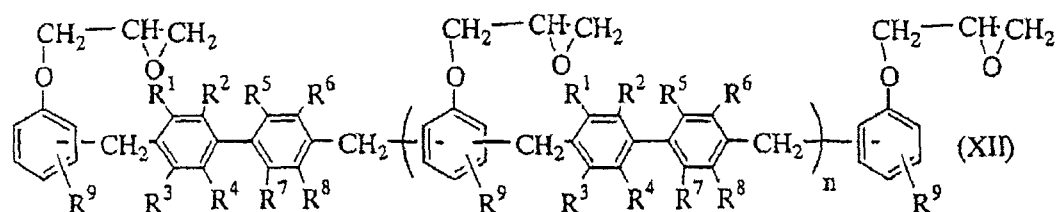
(通式(XI)中 R 选自氢原子及 C₁~C₁₀ 的取代或未取代的一价烃基, n 表示 1~10 的整数)。

作为通式(XI)所示的三苯基甲烷型环氧树脂,例如有 EPPN-500 系列(日本化药株式会社商品名)等可作为市售品获得。

这些环氧树脂可单独用其中的任一种,也可组合二种使用,为发挥其性能,相对于环氧树脂总量,其配合总量为 20 质量%以上,更优选为 30 质量%以上,进一步优选为 50 质量%以上。

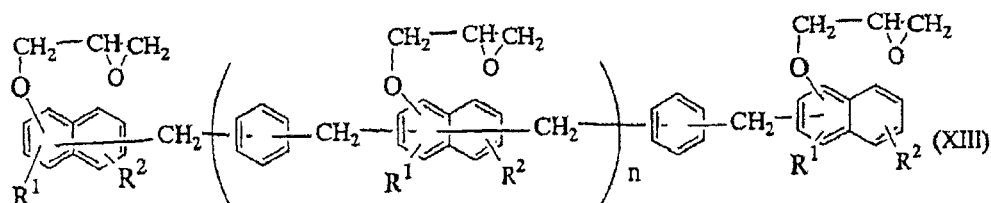
上述联苯型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、茛苳型环氧树脂、含硫原子的环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、萘型环氧树脂及三苯基甲烷型环氧树脂,可单独使用其中任一种,也可以组合二种以上使用,其配合量相对环氧树脂总量以 50 质量%以上为宜,更优选为 60 质量%以上,进一步优选为 80 质量%以上。

联苯撑型环氧树脂可为例如下述通式(XII)所示的环氧树脂等,萘酚·芳烷基型环氧树脂可为例如下述通式(XIII)所示的环氧树脂等。



(上述通式(XII)中的 R¹~R⁹可全部相同或不同,选自氢原子,甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、异丁基等 C₁~C₁₀ 烷基,甲氧基、乙氧基、丙氧基、

丁氧基等 $C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基, 苯基、甲基、二甲苯基等 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基, 及苯甲基、苯乙基等 $C_6 \sim C_{10}$ 芳烷基, 其中以氢原子与甲基为宜, n 表示 0~10 整数)。



(通式(XIII)中, $R^1 \sim R^2$ 选自氢原子及取代或未取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 一价烃基, 可各自相同或不同, n 表示 1~10 整数)。

作为联苯撑型环氧树脂, 可以将 NC-3000(日本化药株式会社制商品名)等作为市售品获得。另外, 作为萘酚·芳烷基型环氧树脂, 可将 ESN-175(东都化成株式会社制商品名)等作为市售品获得。

这些联苯撑型环氧树脂及萘酚·芳烷基型环氧树脂可以单独使用其中任一种, 也可组合二种以上使用, 为发挥其性能, 其配合总量相对环氧树脂总量在 20 质量%以上为宜, 更优选为 30 质量%以上, 进一步优选为 50 质量%以上。

上述环氧树脂中, 从耐回流性等可靠性、成形性及阻燃性的角度考虑, 以具有通式(I)所示结构的含硫原子环氧树脂为最佳。

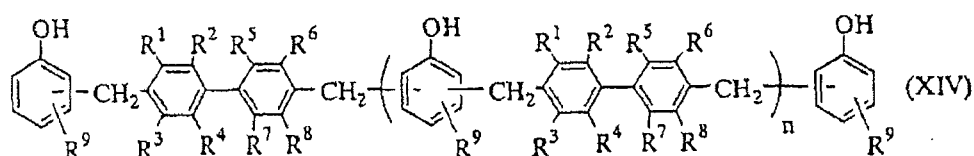
本发明中所用的(A)环氧树脂于 150°C 的熔融粘度, 从流动性的角度考虑, 以 2 泊以下为宜, 1 泊以下为更佳, 最佳为 0.5 泊以下。在此, 熔融粘度是以 ICI 筒子支持座粘度计测定的粘度。

本发明中所用的(B)固化剂, 只要是通常用于密封用环氧树脂成形材料的, 就没有特别限制, 可为例如在酸性催化剂存在的条件下缩合或共缩合苯酚、甲酚、间苯二酚、邻苯二酚、双酚 A、双酚 F、苯基苯酚、氨基苯酚等苯酚类及/或 α -萘酚、 β -萘酚、二羟基萘等萘酚类和甲醛、苯甲醛、水杨醛等具有醛基的化合物所得的酚醛清漆型酚醛树脂: 通过合成苯酚类及/或萘酚类和二甲氧基对二甲苯或双(甲氧基甲基)联苯得到的苯酚·芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂、联苯·芳烷基树脂等芳烷基型酚醛

树脂；通过苯酚类及/或萘酚类和二环戊二烯的共聚合所合成的二环戊二烯型酚醛树脂；萘烯改性酚醛树脂；三苯基甲烷型酚醛树脂等，这些可单独使用，也可组合二种以上使用。

其中，从阻燃性的角度考虑，以联苯型酚醛树脂为宜，从耐回流性及固化性角度考虑，以芳烷基型酚醛树脂为宜，从低吸湿性的角度考虑，以二环戊二烯型酚醛树脂为宜，从耐热性、低膨胀率及低翘曲性的角度考虑，以三苯基甲烷型酚醛树脂为宜，从固化性角度考虑，以酚醛清漆型酚醛树脂为宜，最好含有这些酚醛树脂中的至少一种。

联苯型酚醛树脂可为例如下述通式(XIV)所示的酚醛树脂。



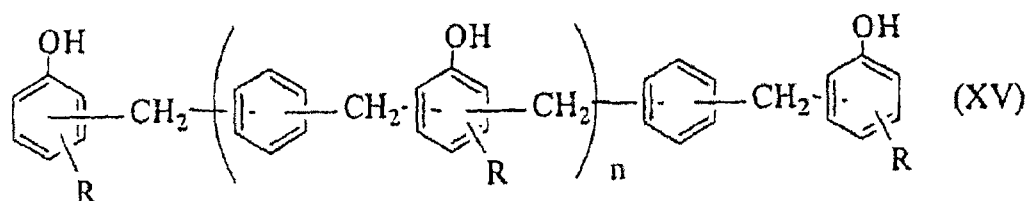
上述式(XIV)中， $R^1 \sim R^9$ 可全部相同或不同，选自氢原子，甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、异丁基等 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基，甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 $C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基，苯基、甲苯基、二甲苯基等 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基，及苯甲基、苯乙基等 $C_6 \sim C_{10}$ 芳烷基，其中以氢原子与甲基为宜， n 表示 0~10 整数。

上述通式(XIV)所示的联苯型酚醛树脂，可为例如 $R^1 \sim R^9$ 全部为氢原子的化合物等，其中从熔融粘度角度考虑，以含有 50 质量%以上 n 为 1 以上的缩合体的缩合混合物为宜。这类化合物作为 MEH-7851(明和化成株式会社制商品名)等市售品获得。

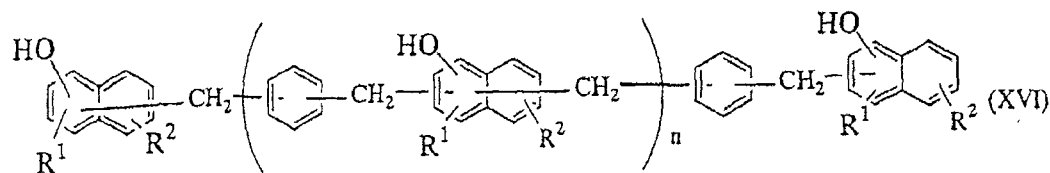
使用联苯型酚醛树脂时，为了发挥其性能，其配合量相对于固化剂总量在 30 质量%以上为宜，更优选为 50 质量%以上，进一步优选为 60 质量%以上。

作为芳烷基型酚醛树脂，例如有苯酚·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。更优选通式(XV)中的 R 为氢原子且 n 的平均值为 0~8 的苯酚·芳烷基树脂，作为具体例可举出对苯二甲基型苯酚·芳

烷基树脂、间苯二甲基型苯酚·芳烷基树脂等。使用这些芳烷基型酚醛树脂时，为发挥其性能，其配合量相对固化剂总量在 30 质量%以上为宜，更优选为 50 质量%以上。

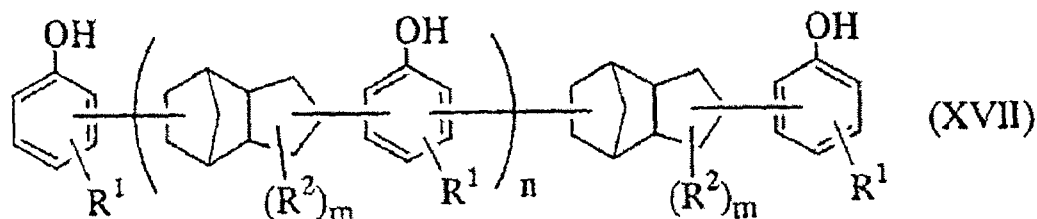


(通式(XV)中，R 选自氢原子及 $C_1 \sim C_{10}$ 的取代或未取代的一价烃基，n 表示 0~10 的整数)。



(通式(XVI)中， $R^1 - R^2$ 选自氢原子及 $C_1 \sim C_{10}$ 的取代或未取代的一价烃基，可各自全部相同或不同，n 表示 0~10 的整数)。

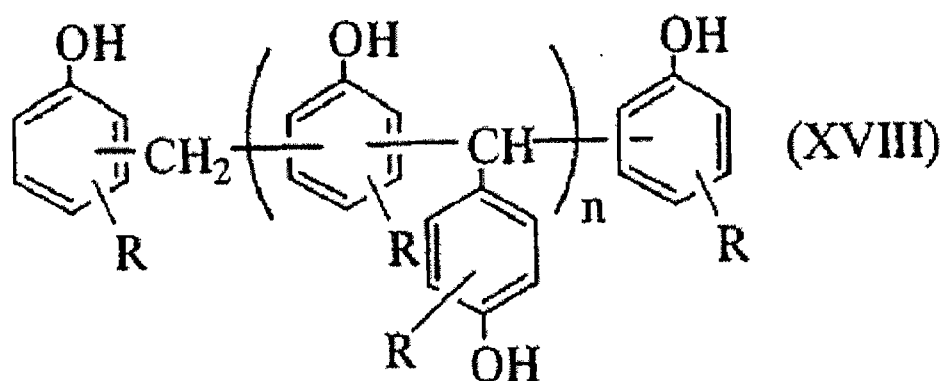
作为二环戊二烯型酚醛树脂可为例如下述通式(XVII)所示的酚醛树脂等。



(通式(XVII)中， R^1 及 R^2 分别独立选自氢原子及 $C_1 \sim C_{10}$ 的取代或未取代的一价烃基，n 表示 0~10 整数，m 表示 0~6 整数)。

使用二环戊二烯型酚醛树脂时,为发挥其性能,其配合量相对固化剂总量在 30 质量%以上为宜,更优选为 50 质量%以上。

作为三苯基甲烷型酚醛树脂,可为例如下述通式(XVIII)所示的酚醛树脂等。



(通式(XVIII)中, R 选自氢原子及 $C_1 \sim C_{10}$ 的取代或未取代的一价烃基, n 表示 1~10 的整数)。

使用三苯基甲烷型酚醛树脂时,为发挥其性能,其配合量相对固化剂总量在 30 质量%以上为宜,更优选为 50 质量%以上。

酚醛清漆型酚醛树脂可为例如苯酚-酚醛清漆树脂、甲酚-酚醛清漆树脂、萘酚-酚醛清漆树脂等,其中以苯酚-酚醛清漆树脂为宜。使用酚醛清漆型酚醛树脂时,为发挥其性能,其配合量相对固化剂总量在 30 质量%以上为宜,更优选为 50 质量%以上。

上述联苯型酚醛树脂、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可单独使用其中任一种,也可以组合二种以上使用。其配合量相对固化剂总量在 60 质量%以上为宜,更优选为 80 质量%以上。

本发明中使用的(B)固化剂的于 150°C 的熔融粘度,从流动性角度考虑,以 2 泊以下为宜,更优选为 1 泊以下。在此所称熔融粘度表示 ICI 粘度。

(A)环氧树脂与(B)固化剂的当量比,即,相对于环氧树脂中的环氧基

数的固化剂中羟基数之比(固化剂中之羟基数/环氧树脂中之环氧基数)虽并不特别限制,但为了减少其各未反应分量,以设定为 0.5~2 的范围为宜,更优选为 0.6~1.3。为得到成形性及耐回流性优异的密封用环氧树脂成形材料,更优选设定为 0.8-1.2 的范围。

本发明中所用的(C)氢氧化镁被作为阻燃剂使用,包含 X 射线衍射中的[101]/[001]峰值强度比为 0.9 以上、BET 比表面积为 $1\sim 4\text{m}^2/\text{g}$ 且平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下的氢氧化镁。上述的氢氧化镁的合成方法并不特别限制,优选通过如下步骤得到的氢氧化镁,即,在氢氧化镁原料或氧化镁原料的水悬浮液中,添加相对于经氢氧化镁换算的固体成分 100 质量%而言为 100 质量%以上的氢氧化锂或氢氧化钠,经湿式粉碎,于 $180\sim 230^\circ\text{C}$ 实施水热处理而获得。

另外,本发明中平均粒径是指用激光衍射散射法测定的粒度分布中累积达 50 质量%的粒径,使用日机装株式会社制 microtrack 粒度分布测定装置予以测定。BET 比表面积是依据 JIS Z 8830 所测定的。

从耐酸性角度考虑,上述氢氧化镁表面被包覆为宜,包覆层优选为 Si 化合物与 Al 化合物的混合包覆层。从耐酸性的角度考虑,混合包覆层优选以相对 100 质量%氢氧化镁的 SiO_2 与 Al_2O_3 换算总量为 0.2~10 质量%的比例形成。从制造的角度考虑,此混合包覆层中, Si 化合物优选含有硅酸钠、胶态二氧化硅及这些的前体中的至少一种化合物, Al 化合物优选含有氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、铝酸钠、氧化铝溶胶及这些的前体中的至少一种化合物。

以 Si 化合物包覆氢氧化镁的方法并不特别限定,优选将氢氧化镁分散于水中的浆料中加入水溶性的硅酸钠后以酸予以中和,使其析出于氢氧化镁表面的方法。从包覆性的角度考虑,水溶液的温度以 $5\sim 100^\circ\text{C}$ 为宜,更优选为 $50\sim 95^\circ\text{C}$, 另外,从包覆性的角度考虑,中和时优选将浆料的 pH 调节为 6~10,更优选为 6~9.5。

另外,以 Al 化合物包覆氢氧化镁的方法并不特别限定,可为例如将铝酸钠和酸分别加入氢氧化镁浆料中来使其析出的方法。另外,也可以使 Si 化合物与 Al 化合物同时包覆于氢氧化镁上。同时包覆时,可采用例如将氢氧化镁加入至硅酸钠与氯化铝的水溶液的方法等。

对于本发明中的形成有硅化合物与铝化合物的混合包覆层的氢氧化镁而言,从提高耐酸性的角度考虑,优选脂肪族金属盐、硅烷偶合剂中的至少1种予以表面处理。表面处理量相对于100质量%氢氧化镁而言以0.1~10质量%的比例为宜。

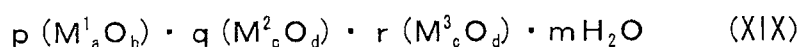
脂肪族金属盐优选为油酸或硬脂酸等高级脂肪酸的钠盐、钾盐等。

硅烷偶合剂并不特别限定,可为例如乙烯基乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧硅烷、 γ -氨丙基三甲氧硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧硅烷、3-氯丙基三甲氧硅烷等。另外,铝偶合剂可为乙酰基烷氧基铝二异丙醇盐,钛酸盐偶合剂可为例如异丙基三异硬脂酰基钛酸盐、异丙基三(二辛基焦磷酸盐)钛酸盐、异丙基三(N-氨乙基氨乙基)钛酸盐、异丙基十三烷基苯磺酰钛酸盐等。

本发明的密封用环氧树脂成形材料中所用的(C)氢氧化镁,从流动性的角度考虑,X射线衍射中的[101]/[001]峰值强度比在0.9以上为宜。未达0.9时会有结晶的厚度变薄、流动性下降的倾向。另外,从阻燃性、流动性角度考虑,BET比表面积以 $1\sim 4\text{m}^2/\text{g}$ 为宜。未达 $1\text{m}^2/\text{g}$ 时阻燃性会下降,超过 $4\text{m}^2/\text{g}$ 时会有流动性下降的倾向。另外,平均粒径以 $5\mu\text{m}$ 以下为宜。更优选为 $1\sim 4\mu\text{m}$ 。超过 $5\mu\text{m}$ 时会有阻燃性下降的倾向。另外,未达 $1\mu\text{m}$ 时会有流动性下降的倾向。

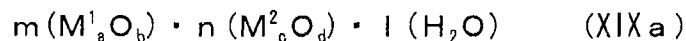
(C)氢氧化镁的配合量相对100质量份(A)环氧树脂,以5~300质量份为宜。较佳是10~200质量份,更佳是20~100质量份。配合量未达5质量份时,会有阻燃性变差的情形,超过300质量份时会有流动性等成形性、耐酸性变差的情形。

用于合成上述氢氧化镁的氢氧化镁原料并不予特别限定,可以使用粉碎天然矿石所得的天然物,用碱中和镁盐水溶液所得的合成物,或以硼酸盐、磷酸盐、锌盐等处理这些氢氧化镁所得的物质。还可为以下组成式(XIX)所示的复合金属氢氧化物。



(组成式(XIX)中, M^1 、 M^2 及 M^3 表示互为不同的金属元素, M^1 为镁元素, a、b、c、d、p、q 及 m 表示正数, r 表示 0 或正数)。

其中, 优选为上述组成式(XIX)中的 r 为 0 的化合物, 即以下组成式(XIXa)所示化合物。



(组成式(XIXa)中, M^1 及 M^2 表示互不相同的金属元素, M^1 为镁元素, a、b、c、d、m、n 及 l 是正数)。

上述组成式(XIX)及(XIXa)中的 M^1 及 M^2 , 只要是 M^1 为镁元素且另一为不同于镁元素的金属元素即可, 并不特别限定, 从阻燃性的角度考虑, 为了 M^1 与 M^2 互不相同, 镁以外元素选自第三周期的金属元素, IIA 族的碱土类金属元素, 属于 IVB 族、IIB 族、VIII 族、IB 族、IIIA 族及 IVA 族的金属元素, M^2 优选选自 IIIB~IIB 族的过渡金属元素, 优选 M^1 为镁且 M^2 为选自钙、铝、锡、钛、铁、钴、镍、铜及锌的元素。从流动性角度考虑, 以 M^1 为镁、 M^2 为锌或镍为宜, 优选 M^1 为镁、 M^2 为锌。上述组成式(XIX)中的 p、q、r 的摩尔比, 只要可得本发明的效果, 即不必特别限定, 以 $r=0$ 且 p 及 q 的摩尔比 p/q 为 99/1~50/50 为宜。即, 上述组成式(XIXa)中的 m 及 n 的摩尔比 m/n 为 99/1~50/50 为宜。

另外, 金属元素的分类是根据将典型元素设为 A 副族、将过渡元素设为 B 副族的长周期型的周期表(共立出版株式会社发行“化学大辞典 4”1987 年 2 月 15 日缩印版第 30 版)进行的。

本发明的密封用环氧树脂成形材料中, 从提高阻燃性角度考虑, 可用(D)金属氧化物。(D)金属氧化物优选选自 IA 族、IIA 族、IIIA~VIA 族所属元素中的金属元素, 所有典型金属元素及 IIIB~IIB 族所属过渡金属元素的氧化物, 从阻燃性角度考虑, 优选为镁、铜、铁、铝、钨、锆、锰及钙的氧化物中的至少一种。

(D)金属氧化物的配合量相对 100 质量份(A)环氧树脂优选为 0.1~100 质量份, 更优选为 1~50 质量份, 进一步优选为 3~20 质量份。未达 0.1 质量份时, 阻燃性效果有变差的倾向, 另外, 超过 100 质量份就有流动

性或固化性下降的倾向。

本发明的密封用环氧树脂成形材料中,为促进(A)环氧树脂与(B)固化剂的反应,可视其需要使用(E)固化促进剂。(E)固化促进剂只要是通常被使用于密封用环氧树脂成形材料的即可,并不特别限定,例如可为1,8-二氮杂-二环(5,4,0)十一碳烯-7、1,5-二氮杂-二环(4,3,0)壬烯、5,6-二丁胺基-1,8-二氮杂-二环(5,4,0)十一碳烯-7等环脒化合物以及在这些化合物上加成马来酸酐、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、重氮苯甲烷、酚醛树脂等具有 π 键的化合物而形成的具有分子内极化的化合物;苯甲基二甲胺、三乙醇胺、二甲基胺乙醇、三(二甲基胺甲基)苯酚等叔胺类及这些的衍生物;2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑等咪唑类及这些的衍生物;三丁膦、甲基二苯膦、三苯膦、三(4-甲基苯基)膦、二苯膦、苯基膦等膦化合物及在这些膦化合物上加成马来酸酐、上述醌化合物、重氮苯甲烷、酚醛树脂等具有 π 键的化合物所成的具有分子内极化的磷化合物;四苯基磷四苯基硼酸酯、三苯膦四苯基硼酸酯、2-乙基-4-甲基咪唑四苯基硼酸酯、N-甲基吗啉四苯基硼酸酯等四苯基硼盐及这些的衍生物等,这些可单独使用一种,也可组合二种以上使用。尤其优选含有膦化合物与醌化合物的加成物。

其中,从阻燃性、固化性角度考虑,以三苯基膦为宜,从阻燃性、固化性、流动性及脱模性考虑,以叔膦化合物与醌化合物的加成物为宜,叔膦膦化合物虽不予特别限定,优选为三环己膦、三丁膦、二丁基苯基膦、丁基二苯基膦、乙基二苯基膦、三苯膦、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)膦等具有烷基、芳基的叔膦化合物。另外,醌化合物可为邻苯醌、对苯醌、联对苯醌、1,4-萘醌、蒽醌等,其中,从耐湿性、保存稳定性的角度考虑,以对苯醌为宜,从脱模性角度考虑,以三(4-甲基苯基)膦与对苯醌的加成物为宜。另外,从固化性、流动性及阻燃性角度考虑,以磷原子上至少结合有一个烷基的膦化合物与醌化合物的加成物

为宜。

固化促进剂的配合量只要能达成固化促进效果就不予特别限定，以相对密封用环氧树脂成形材料为 0.005~2 质量%为宜，更优选为 0.01~0.5 质量%。未达 0.005 质量%时，在短时间内的固化性存在不足，超过 2 质量%时固化速度会过快，很难获得良好的成形品。

本发明中可视其需要配合(J)无机填充剂。此无机填充剂具有降低吸湿性、线膨胀系数并提高导热性及强度的效果，例如可列举熔融硅石、结晶硅石、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、氧化锆、锆石、镁橄榄石、块滑石、尖晶石、莫来石、二氧化钛等的粉体，或使其成为球形的珠状物、玻璃纤维等。另外，作为具有阻燃效果的无机填充剂有氢氧化铝、硼酸锌、钼酸锌等。这些硼酸锌的市售品有 FB-290、FB-500(U. S. Borax 株式会社制)、FRZ-500C(水泽化学工业株式会社制)等，钼酸锌的市售品有 KEMGARD 911B、911C、1100(Sherwin-Williams 株式会社制)等。

这些无机填充剂可单独使用一种，也可以组合二种以上使用。其中从填充性、降低线膨胀系数的角度考虑优选熔融硅石，从高导热性考虑优选氧化铝，无机填充剂的形状从填充性及模型磨损性上考虑优选为球形。

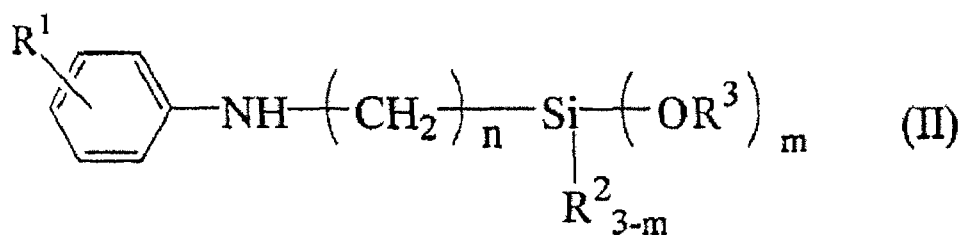
从阻燃性、成形性、降低吸湿性、线膨胀系数并提高强度及耐回流性的角度考虑，无机填充剂的配合量，以与(C)氢氧化镁的合计量计，优选相对密封用环氧树脂成形材料为 50 质量%以上，更优选为 60~95 质量%，进一步优选为 70~90 质量%。未达 60 质量%时会有阻燃性及耐回流性下降的情形，超过 95 质量%时会有流动性不足的情形，阻燃性也会下降。

使用(J)无机填充剂时，本发明的密封用环氧树脂成形材料中，为提高树脂成分与填充剂的粘接性，优选再配合(F)偶合剂。(F)偶合剂只要是通常被使用于密封用环氧树脂成形材料的即可，并不特别限定，可以为例如具有伯胺基及/或仲胺基及/或叔胺基的硅烷化合物、环氧硅烷、巯基硅烷、烷基硅烷、脲基硅烷、乙烯硅烷等各种硅烷化合物、钛系化合物、铝螯合剂类、铝/锆系化合物等。作为具体例，可举出乙烯基三氯硅烷、

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-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧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-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-氨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)胺丙基三甲氧基硅烷、γ-(N,N-二乙基)胺丙基三甲氧基硅烷、γ-(N,N-二丁基)胺丙基三甲氧基硅烷、γ-(N-甲基)苯胺丙基三甲氧基硅烷、γ-(N-乙基)苯胺丙基三甲氧基硅烷、γ-(N,N-二甲基)胺丙基三乙氧基硅烷、γ-(N,N-二乙基)胺丙基三乙氧基硅烷、γ-(N,N-二丁基)胺丙基三乙氧基硅烷、γ-(N-甲基)苯胺丙基三乙氧基硅烷、γ-(N-乙基)苯胺丙基三乙氧基硅烷、γ-(N,N-二甲基)胺丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-(N,N-二乙基)胺丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-(N,N-二丁基)胺丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-(N-甲基)苯胺丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-(N-乙基)苯胺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硅烷系偶合剂，异丙基三异硬脂酰基钛酸酯、异丙基三(二辛基焦磷酸酯)钛酸酯、异丙基三(N-氨乙基-氨乙基)钛酸酯、四辛基双(双十三烷基亚磷酸酯)钛酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)双(双十三烷基)亚磷酸酯钛酸酯、双(二辛基焦磷酸酯)氧乙酸酯钛酸酯、双(二辛基焦磷酸酯)亚乙基钛酸酯、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(十二烷基)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(二辛基亚磷酸酯)钛酸酯等钛酸酯系偶合剂等，这些可单独使用一种，也可以组合二种以上使用。

其中从流动性、阻燃性角度考虑，优选含有硅烷偶合剂，尤其是具有仲胺基的硅烷偶合剂。具有仲胺基的硅烷偶合剂，只要是分子内具有仲胺基的硅烷化合物就不必特别限制，可为例如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-(对甲氧苯基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N-(对甲氧苯基)- γ -氨丙基三乙氧基硅烷、N-(对甲氧苯基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(对甲氧苯基)- γ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷、N-(对甲氧苯基)- γ -氨丙基乙基二乙氧基硅烷、N-(对甲氧苯基)- γ -氨丙基乙基二甲氧基硅烷、 γ -(N-甲基)胺丙基三甲氧基硅烷、 γ -(N-乙基)胺丙基三甲氧基硅烷、 γ -(N-丁基)胺丙基三甲氧基硅烷、 γ -(N-苯甲基)胺丙基三甲氧基硅烷、 γ -(N-甲基)胺丙基三乙氧基硅烷、 γ -(N-乙基)胺丙基三乙氧基硅烷、 γ -(N-丁基)胺丙基三乙氧基硅烷、 γ -(N-苯甲基)胺丙基三乙氧基硅烷、 γ -(N-甲基)胺丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(N-乙基)胺丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(N-丁基)胺丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(N-苯甲基)胺丙基甲基二甲氧基硅烷、N- β -(氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -(β -氨乙基)胺丙基三甲氧基硅烷、N- β -(N-乙烯苯甲基胺乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷等。其中特别优选含有下述通式(II)所示的氨基硅烷偶合剂。



(通式(II)中, R^1 选自氢原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基及 $\text{C}_1\sim\text{C}_2$ 烷氧基, R^2 选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 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)。

偶合剂的总配合量相对密封用环氧树脂成形材料而言,以 0.037~5 质量%为宜,更优选为 0.05~4.75 质量%,进一步优选为 0.1~2.5 质量%。未达 0.037 质量%时与框体的粘接性有下降的倾向,超过 5 质量%时封装成形性会有下降的倾向。

本发明的密封用环氧树脂成形材料中，从提高阻燃性角度考虑，可以使用(G)具有磷原子的化合物。(G)具有磷原子的化合物只要是可得本发明的效果就不予特别限制，可为经包覆或未经包覆的红磷、环磷腈等含磷及氮的化合物，氰基三亚甲基膦酸三钙盐、甲烷-1-羟基-1,1-二膦酸二钙盐膦酸盐、三苯基氧化膦、2-(二苯基膦基)对苯二酚、2,2-[(2-(二苯基膦基)-1,4-亚苯基)双(氧亚甲基)]双-环氧乙烷、三正辛基氧化膦等膦及氧化膦化合物、磷酸酯化合物等，这些可单独使用一种，也可以组合二种以上使用。

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

用于以热固化性树脂包覆的红磷的热固化性树脂，例如为环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、氨基甲酸酯树脂、氰酸酯树脂、尿素-福尔马林树脂、苯胺-福尔马林树脂、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，也可组合二种以上使用。另外，可用这些树脂的单体或低聚物同时进行包覆与聚合，并用通过聚合所制造的热固化树脂予以包覆，热固化性树脂也可在包覆后再固化。其中从其与密封用环氧树脂成形材料中所配合的基础树脂的互溶性角度考虑，优选为环氧树脂、酚醛树脂及三聚氰胺树脂。

作为以无机化合物及有机化合物包覆的红磷所用的无机化合物，可列举如氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钛、氢氧化锆、含水氧化锆、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，也可以组合二种以上使用。其中优选对磷酸离子的捕捉效果出色的氢氧化锆、含水氧化锆、氢氧化铝及氧化锌。

另外，作为以无机化合物及有机化合物所包覆的红磷所用的有机化合物，可列举如偶合剂或螯合剂等用于表面处理的低分子量的化合物、热塑性树脂、热固化性树脂等较高分子量的化合物等，这些可单独使用一种，也可组合二种以上使用。其中从包覆效果的角度考虑，以热固化性树脂为宜，从其与密封用环氧树脂成形材料中所添加的基础树脂的互溶性角度考虑，以环氧树脂、酚醛树脂及三聚氰胺树脂为较佳。

以无机化合物及有机化合物包覆红磷时，其包覆处理的顺序可为以

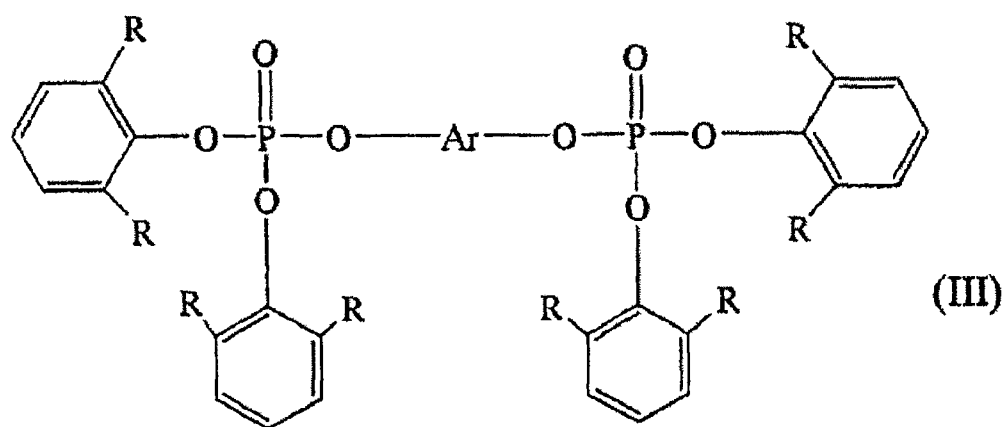
无机化合物包覆后再用有机化合物包覆，也可用有机化合物包覆后再以无机化合物包覆，也可以用两者的混合物同时包覆两者。另外，包覆形态可为物理性的吸附，也可为化学键，也可为其他形态。无机化合物与有机化合物可在包覆后独立存在，也可以是两者的一部分或全部相结合的状态。

就无机化合物及有机化合物的量而言，优选为无机化合物与有机化合物的质量比(无机化合物/有机化合物)为 1/99~99/1，更优选为 10/90~95/5，进一步优选为 30/70~90/10。最好调整无机化合物及有机化合物或作为其原料的单体、低聚物的使用量，以达到如上所述的质量比。

以热固化性树脂所包覆的红磷、以无机化合物及有机化合物所包覆的红磷等包覆红磷的制造方法，可用例如特开昭 62-21704 号公报，特开昭 52-131695 号公报等所记载的公知包覆方法。包覆膜的厚度只要可得本发明的效果就不必特别限制，包覆时可均匀地包覆于红磷表面上，也可以不均匀地包覆。

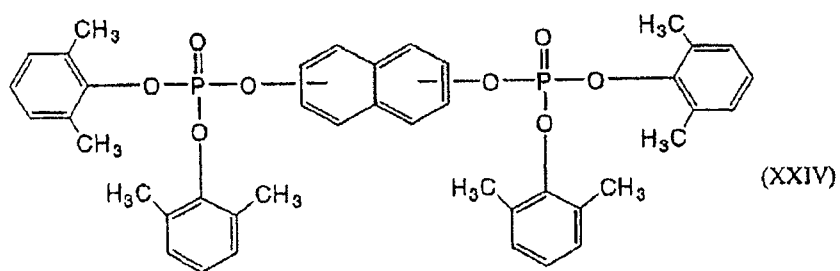
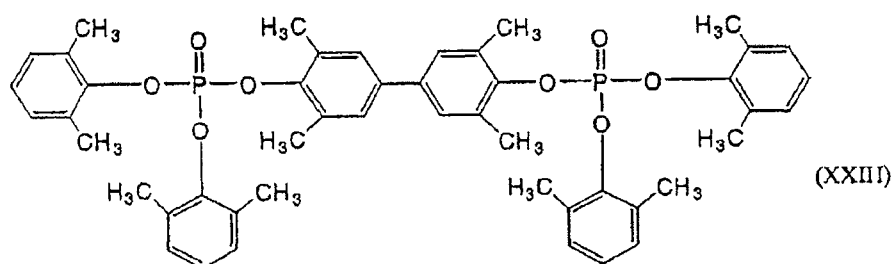
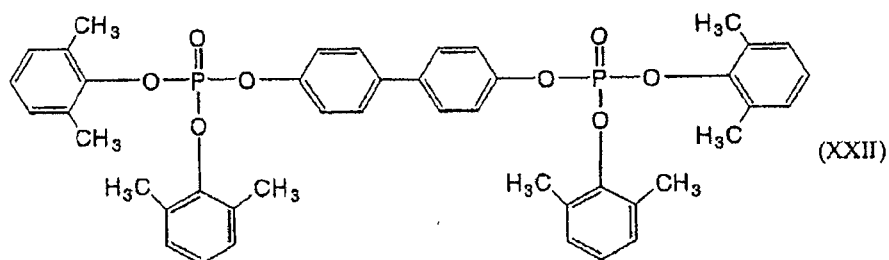
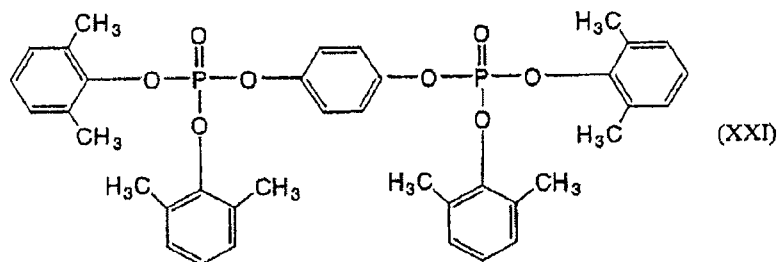
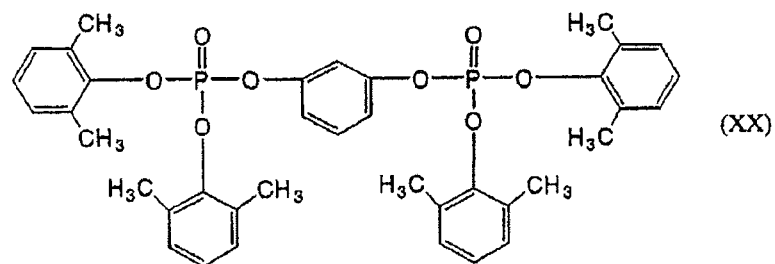
红磷的粒径以平均粒径(粒度分布中累积达 50 质量%的粒径)计优选为 1~100 μm ，更优选为 5~50 μm 。平均粒径未达 1 μm 时，成形品中的磷酸离子浓度会变高而导致耐湿性变差，而如果超过 100 μm ，则使用于较狭小底座间距的高集成·高密度化半导体装置时，极容易发生由配线变形、短路、切断等导致的不良情况。

(G)具有磷原子的化合物中，从流动性角度考虑，优选含有磷酸酯化合物、氧化磷。磷酸酯化合物只要是磷酸与醇化合物或酚化合物的酯化合物就不予特别限制，可例如为磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯基)酯、磷酸甲苯基二苯酯、磷酸二甲苯基二苯酯、磷酸三(2,6-二甲基苯基)酯及芳香族缩合磷酸酯等。其中从耐水解性角度考虑，优选含有下述式(III)所示的芳香族缩合磷酸酯化合物。



(通式(III)中, 式中 8 个 R 表示 $C_1 \sim C_4$ 烷基, 可全部相同, 也可不同, Ar 表示芳香族环)。

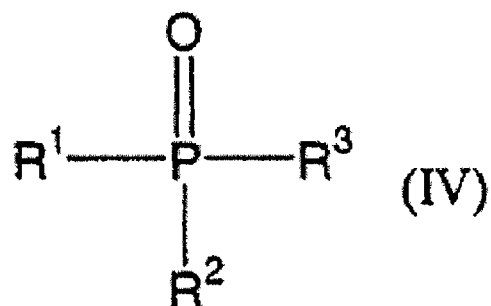
作为上述式(III)的磷酸酯化合物例, 可举出如以下构造式 (XX)~(XXIV)所示的磷酸酯。



这些磷酸酯化合物的添加量相对于除填充剂之外的其他配合成分总是而言，以磷原子的量计，优选在 0.2~3.0 质量% 范围内。较 0.2 质量% 少时，会有降低阻燃效果的情形。超出 3.0 质量% 时则会有降低成形性、耐湿性的情形，或成形时这些磷酸酯化合物会渗出，破坏其外观。

使用氧化磷作为阻燃剂时，氧化磷优选含有下述通式(IV)所示的磷化

合物。

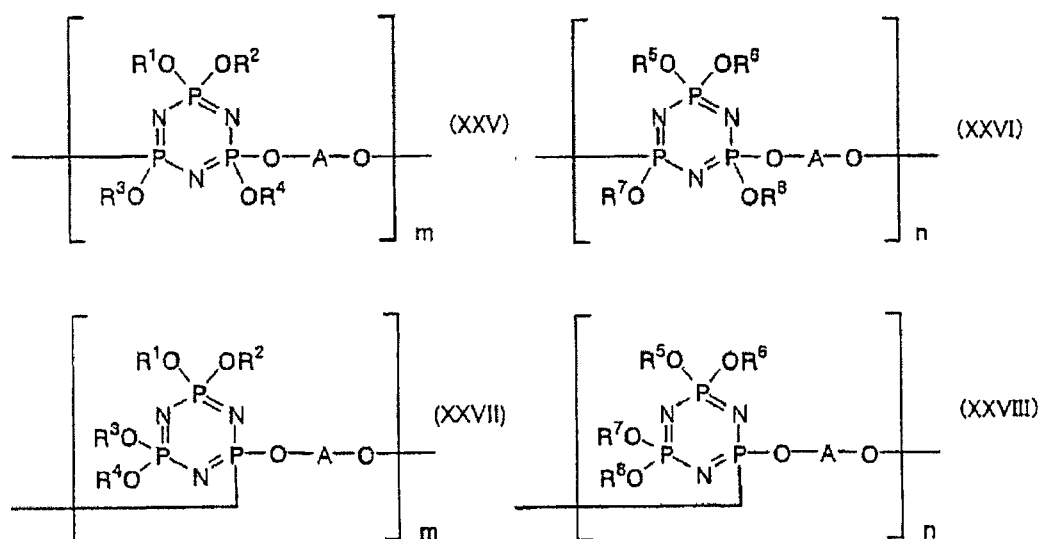


(通式(IV)中, R^1 、 R^2 及 R^3 表示 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的取代或未取代的烷基、芳基、芳烷氧及氢原子中的任一种, 可全部相同、也可不同, 但全部为氢原子的情形除外)。

上述通式(IV)所示的磷化合物中, 从耐水解性角度考虑, $\text{R}_1\sim\text{R}_3$ 优选为取代或未取代的芳基, 尤其以苯基为宜。

氧化磷的配合量相对于密封用环氧树脂成形材料, 以磷原子的量计, 优选为 0.01~0.2 质量%。更优选为 0.02~0.1 质量%, 进一步优选为 0.03~0.08 质量%。未达 0.01 质量%时会有降低阻燃性的情形, 超出 0.2 质量%时会有降低成形性、耐湿性的情形。

另外, 作为环磷腈, 可举出主链骨架中含有下述通式(XXV)及/或下述通式(XXVI) 所示结构作为重复单元的环状磷腈化合物, 或将磷腈环中的磷原子的取代位置不同的下述通式(XXVII)及/或下述通式(XXVIII)所示结构作为重复单元含于其中的化合物等。



在此, 式(XXV)及式(XXVII)中的 m 是 1~10 的整数, $R^1 \sim R^4$ 选自可具有取代基的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、芳基及羟基, 可全部相同或不同。A 表示 $C_1 \sim C_4$ 亚烷基或亚芳基, 式(XXVI)及式(XXVIII)中的 n 是 1~10 整数, $R^5 \sim R^8$ 选自可具有取代基的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基或芳基, 可全部相同或不同, A 表示 $C_1 \sim C_4$ 亚烷基或亚芳基, 另外, 式中 m 个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 , 可以是 m 个全部相同, 也可以不同, n 个 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 , 可以是 n 个全部相同, 也可以不同。上述式(XXV)~式(XXVIII)中, 作为以 $R^1 \sim R^8$ 所示的可具有取代基的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基或芳基并不特别限制, 可为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、叔丁基等烷基, 苯基、1-萘基、2-萘基等芳基, 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、2,4,6-三甲苯基 (mesityl) 等烷基取代芳基, 苯甲基、苯乙基等芳基取代烷基等, 另外, 作为取代于这些的取代基则可为烷基、烷氧基、芳基、羟基、氨基、环氧基、乙烯基、羟烷基、烷胺基等。

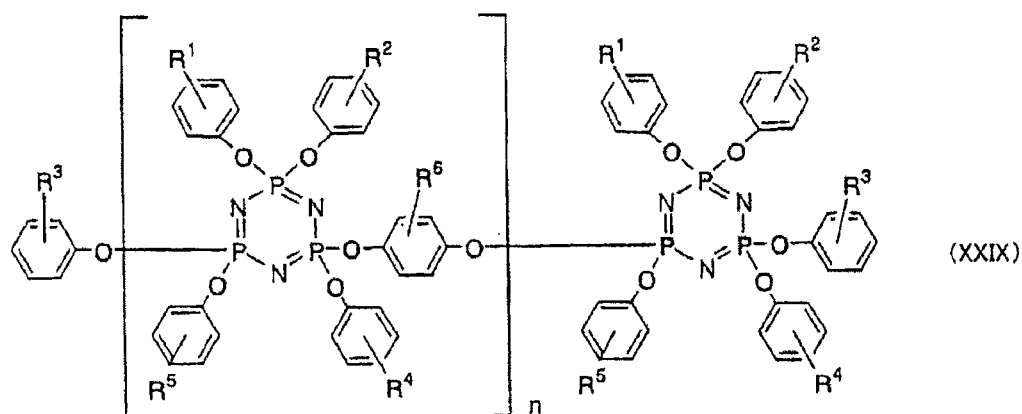
这些中, 从环氧树脂成形材料的耐热性、耐湿性角度考虑, 以芳基为宜, 更优选为苯基或羟基苯基。

另外, 对于上述式(XXV)~式(XXVIII)中的以 A 所示的 $C_1 \sim C_4$ 亚烷基或亚芳基并不特别限制, 可为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚

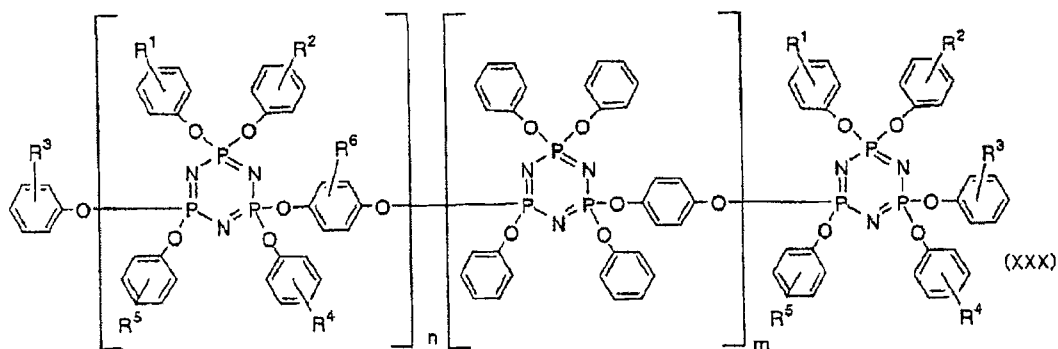
丁基、亚异丁基、亚苯基、亚甲基、苯二甲基、亚蔡基及亚联苯基等，其中从环氧树脂成形材料的耐热性、耐湿性角度考虑，以亚芳基为宜，更优选为亚苯基。

环状磷腈化合物可为上述式(XXV)~式(XXVIII)中的任一聚合物，上述(XXV)与上述(XXVI)的共聚物，或上述(XXVII)与上述式(XXVIII)的共聚物，当为共聚物的情况下，可为无规共聚物、或嵌段共聚物、或交替共聚物中的任一种。对其共聚摩尔比 m/n 并不特别限定，但从提高环氧树脂固化物的耐热性或强度的角度考虑，以 $1/0\sim 1/4$ 为宜，更优选为 $1/0\sim 1/1.5$ 。另外，聚合度 $m+n$ 是 $1\sim 20$ ，优选为 $2\sim 8$ ，更优选为 $3\sim 6$ 。

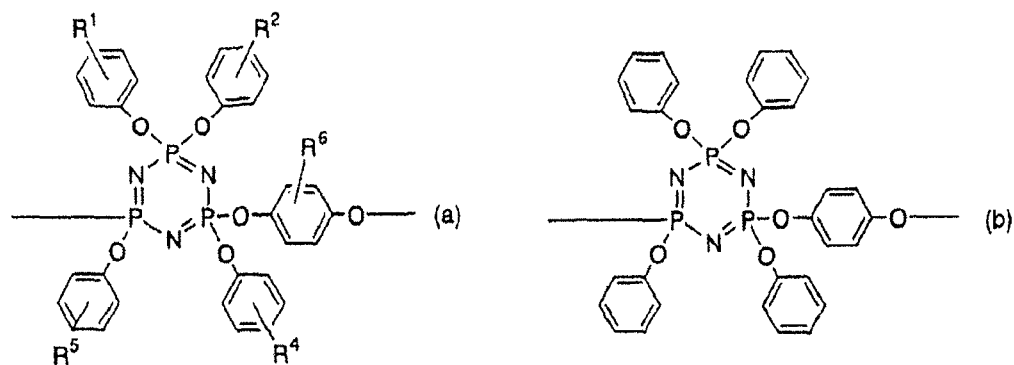
作为环状磷腈化合物的优选例，可为下述通式(XXIX)的聚合物，下式(XXX)的共聚物等。



(在此式(XXIX)中， n 是 $0\sim 9$ 的整数， $R^1\sim R^6$ 分别独立表示氢原子或羟基)。



在此上述式(XXX)中的 m 、 n 是 0~9 的整数, $R^1 \sim R^6$ 分别独立选自氢原子或羟基。另外, 上述式(XXX)所示环状磷腈化合物可为将 n 个重复单元(a)与 m 个重复单元(b)交替含有或以嵌段状含有或以无规状含有的物质中的任一物质, 优选以无规状含有的物质。



(上述式(a)中的 $R^1 \sim R^6$ 分别独立选自氢原子或羟基)。

其中, 优选将上述式(XXIX)中的 n 为 3~6 的聚合物作为主成分含有的物质, 或将上述式(XXX)中的 $R^1 \sim R^6$ 均为氢原子或其中一个为羟基且 n/m 为 $1/2 \sim 1/3$ 、 $n+m$ 为 3~6 的共聚物作为主成分含有的物质。另外, 作为市售的磷腈化合物, 有 SPE-100(大冢化学株式会社制商品名)等。

(G)具有磷原子的化合物的配合量并不特别限制, 相对除(J)无机填充剂之外的其他配合成分总量而言, 以磷原子量计, 优选为 0.01~50 质量%, 更优选为 0.1~10 质量%, 进一步优选为 0.5~3 质量%。配合量未达 0.01 质量%时, 阻燃性会有不足的情形, 超出 50 质量%时会有降低成形性、耐湿性的情形。

本发明中, 从脱模性角度考虑, 还可以再含有(H)重均分子量为 4000 以上的直链型氧化聚乙烯、及(I)将 $C_5 \sim C_{30}$ 的 α -烯烃与马来酸酐的共聚物以 $C_5 \sim C_{25}$ 的一价醇予以酯化的化合物。(H)重均分子量为 4000 以上的直链型氧化聚乙烯可作为脱模剂使用。在此所称直链型聚乙烯是指侧链烷基链的碳数为主链烷基碳数的 10%左右以下的聚乙烯, 通常被归类为针入度为 2 以下的聚乙烯。

另外, 氧化聚乙烯是指具有酸值的聚乙烯。

从脱模性的角度考虑, (H)成分的重均分子量以 4000 以上为宜, 从粘

接性、防止模具和封装污染的角度考虑,以 30000 以下为宜,优选为 5000-20000,更优选为 7000~15000。在此,重均分子量是指以高温 GPC(凝胶渗透色谱法)所测定的值。另外,本发明中的高温 GPC 测定方法如以下所述。

测定器: Waters 株式会社制高温 GPC

(溶媒: 二氯苯

温度: 140℃

标准物质: 聚苯乙烯)

管柱: Polymerlabolatriss 株式会社制商品名 PLgel MIXED-B

10 μ m (7.5mm $\times$ 300mm) $\times$ 2 支

流量: 1.0ml/分钟(试料浓度: 0.3wt/vol%)

(注入量: 100 μ l)

另外, (H)成分酸值并不特别限制,但从脱模性的角度考虑,以 2~50mg/KOH 为宜,更优选为 10~35mg/KOH。

(H)成分的配合量并不特别限制,相对(A)环氧树脂优选为 0.5~10 质量%为宜,更优选为 1~5 质量%。配合量未达 0.5 质量%时会有降低脱模性的倾向,超过 10 质量%时,存在粘接性及改善模具・封装污染的效果变差的情形。

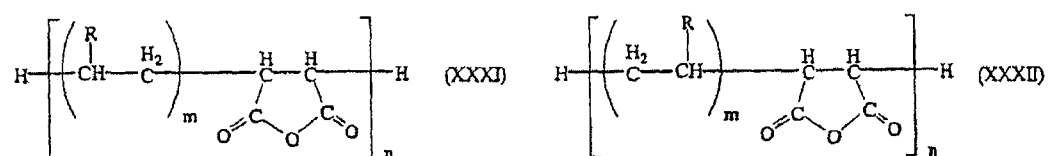
本发明中所用的(I)以 C₅~C₂₅ 的一价醇将 C₅~C₃₀ α -烯烃与马来酸酐的共聚物予以酯化所成的化合物也可作为脱模剂使用,其与(H)成分直链型氧化聚乙烯及(A)成分环氧树脂的互容性均高,可防止粘接性的下降及模具・封装的污染。

作为用于(I)成分的 C₅~C₃₀ α -烯烃并不特别限制,例如可为 1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、1-廿二碳烯、1-廿三碳烯、1-廿四碳烯、1-廿五碳烯、1-廿六碳烯、1-廿七碳烯等直链型 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-1-十二碳烯、4-甲基-5-乙基-1-十八碳烯、3,4,5-三乙基-1-廿碳烯等支链型 α -烯烃等,这

些可单独使用一种，也可组合二种以上使用。其中以 $C_{10}\sim C_{25}$ 直链型 α -烯烃为宜，尤其优选 1-二十碳烯、1-廿二碳烯、1-廿三碳烯等 $C_{15}\sim C_{25}$ 直链型 α -烯烃。

作为用于(I)成分的 $C_5\sim C_{25}$ 一价醇并不特别限制，例如可为戊醇、异戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、月桂醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十七烷醇、硬脂醇、十九烷醇、廿烷醇等直链型或支链型的脂肪族饱和醇，己烯醇、2-己烯-1-醇、1-己烯-3-醇、戊烯醇、2-甲基-1-戊烯醇等直链型或支链型脂肪族不饱和醇，环戊醇、环己醇等脂环式醇，苯甲醇、肉桂醇等芳香族醇，糠醇等杂环式醇等，这些可单独使用一种，也可组合二种以上使用。其中优选 $C_{10}\sim C_{20}$ 直链型醇，更优选 $C_{15}\sim C_{20}$ 直链型脂肪族饱和醇。

对于本发明(I)成分中的 $C_5\sim C_{30}$ α -烯烃与马来酸酐的共聚物并无特别限制，例如可为如下式(XXXI)所示的化合物，下述通式(XXXII)所示的化合物等，市售品有以 1-廿碳烯、1-廿二碳烯及 1-廿四碳烯为原料的 Nissan electol WPB-1(日本油脂株式会社制商品名)等。



(通式(XXXI)及(XXXII)中，R 选自 $C_3\sim C_{28}$ 的一价脂肪族烃基，n 是 1 以上的整数，m 是正数)。

上述式(XXXI)及(XXXII)中的 m 表示相对 1 摩尔马来酸酐所共聚的 α -烯烃摩尔数，并不特别限制，以 0.5~10 为宜，更优选为 0.9~1.1。

(I)成分的共聚物的制造方法并不特别限制，可用一般的共聚法。反应中也可以使用可溶 α -烯烃和马来酸酐的有机溶剂等。有机溶剂并不特别限制，优选为甲苯，也可用醇类溶剂、醚类溶剂、胺类溶剂等。反应温度随所用有机溶剂的种类而不同，从反应性、生产率角度考虑，以 50~200℃为宜，更优选为 80~120℃。就反应时间而言，只要可得共聚物就不必特别限制，从生产率角度考虑，以 1~30 小时为宜，更优选为 2~15

小时,进一步优选为4~10小时。反应结束后,可根据需要在加热减压等条件下除去未反应成分、溶剂等。就其条件而言,温度优选为100~220℃,更优选为120~180℃,压力为 $13.3 \times 10^3 \text{Pa}$ 以下,优选为 $8 \times 10^3 \text{Pa}$ 以下,时间优选为0.5~10小时。另外,反应中也可视其需要加入胺类催化剂、酸催化剂等反应催化剂。反应体系的pH以1~10左右为宜。

将(I)成分的共聚物以 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{25}$ 的一价醇进行酯化的方法并不特别限制,可用使一价的醇加成反应于共聚物上的一般方法等。共聚物与一价醇的反应摩尔比并不特别限定,可任意设定,但由于通过调整此反应摩尔比可以控制亲水性的程度,所以最好根据目标密封用环氧树脂成形材料适当地进行设定。反应中也可使用可溶解共聚物的有机溶剂。有机溶剂并不特别限定,以甲苯为宜,也可使用醇类溶剂、醚类溶剂、胺类溶剂等。反应温度随所用有机溶剂的种类而不同,从反应性、生产率角度考虑,以50~200℃为宜,更优选为80~120℃。反应时间不必特别限制,从生产率角度考虑,以1~30小时为宜,更优选为2~15小时,进一步优选为4~10小时。反应结束后可视需要在加热减压等条件下除去未反应成分、溶剂等。就其条件而言,温度为100~220℃,优选为120~180℃,压力为 $13.3 \times 10^3 \text{Pa}$ 以下,优选为 $8 \times 10^3 \text{Pa}$ 以下,时间优选为0.5~10小时。另外,反应中也可视其需要加入胺类催化剂、酸催化剂等反应催化剂。反应体系的pH以1~10左右为宜。

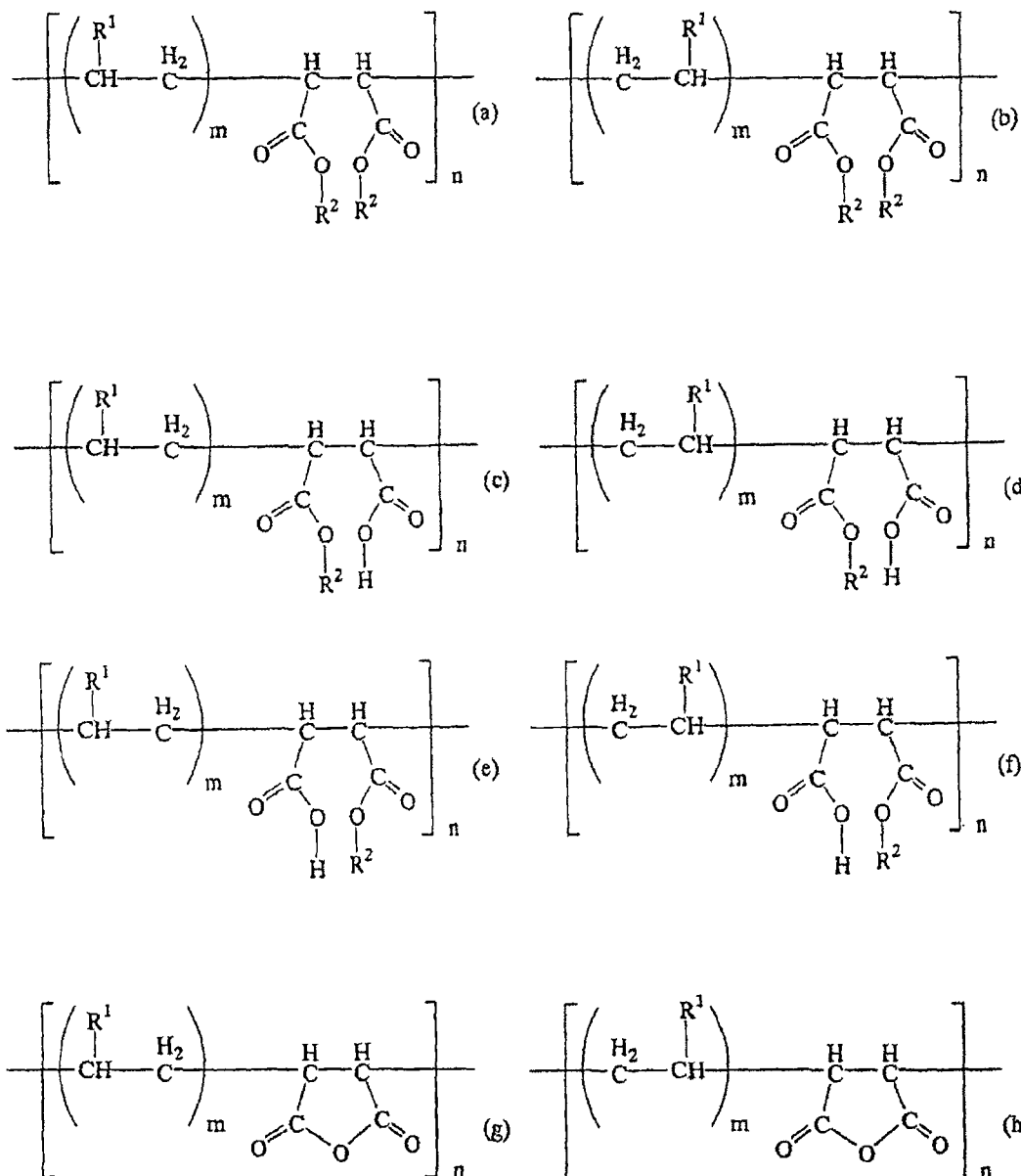
作为(I)成分的以一价醇将 α -烯烃与马来酸酐的共聚物予以酯化而成的化合物,例如可举出结构中含选自下述通式(a)或(b)所示的二酯及式(c)~(f)所示的单酯的一种以上作为重复单元的化合物等。另外,也可以含(g)或(h)所示非酯,也可以含具有马来酸酐开环后的二个 COOH 基的结构。作为此类化合物可列举如下化合物等:

(1)主链骨架由(a)~(f)中的任一种单独构成的,

(2)主链骨架中无规地含有式(a)~(f)中的任意二种以上的,或将这些有规则性地含有或以嵌段状含有的,

(3)在主链骨架中无规地含有、或有规则地含有或以嵌段状含有式(a)~(f)中的任一种或二种以上、与式(g)、(h)中的至少其一的,这些可单独使用一种,也可组合二种以上使用。

另外，可以含有以下(4)和(5)中的任一种，也可含有这两者：(4)主链骨架中无规地含有、或有规则地含有、或以嵌段状含有式(g)及(h)的，(5)主链骨架由(g)和(h)中的任一种单独构成的。



(上述式(a)~(h)中 R^1 选自 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{28}$ 的一价脂肪族烃基， R^2 选自 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{25}$ 的一价烃基， m 是正数)。

上述式(a)~(h)中的 m 表示相对 1 摩尔马来酸酐所共聚的 α -烯烃摩尔

数，并不特别限制，以 0.5~10 为宜，更优选为 0.9~1.1。

(I)成分的单酯化率可根据与(H)成分的组合适当地选择，由脱模性的角度考虑，以 20%以上为宜，作为(I)成分优选将式(c)~(f)所示单酯中的任一种或二种以上合并含有 20 摩尔%以上的化合物，更优选含有 30 摩尔%以上的化合物。

另外，从防止模具 / 封装污染及成形性的角度考虑，(I)成分的重均分子量优选为 5,000~100,000，更优选为 10,000~70,000，进一步优选为 15,000~50,000。重均分子量若未达 5,000，防止模具 / 封装污染的效果会下降，超出 100,000 时化合物的软化点会上升，会有混练性等变差的情形。在此重均分子量是指以常温 GPC 测定的数值。本发明中的基于常温 GPC 的重均分子量的测定方法如下。

测定器：岛津制作所制 LC-6C

管柱：Shodex KF-802.5+KF-804+KF-806

溶剂：THF(四氢呋喃)

温度：室温(25℃)

标准物质：聚苯乙烯

流量：1.0ml/分钟(试料浓度约 0.2wt/vol%)

注入量：200μl

(I)成分的配合量并不特别限制，相对(A)环氧树脂以 0.5~10 质量%为宜，更优选为 1~5 质量%。配合量未达 0.5 质量%时会有脱模性下降的倾向，超过 10 质量%时会有耐回流性下降的倾向。

从耐回流性或模具 / 封装污染的角度考虑，本发明中作为脱模剂的(H)成分及(I)成分中的至少一种，优选在调制本发明的环氧树脂成形材料时，将其与(A)成分环氧树脂的一部分或全部预先混合。通过将(H)成分及(I)成分中的至少一种与(A)成分预先混合，可提高这些在基础树脂中的分散性，防止耐回流性的下降或对模具 / 封装的污染。

预先混合的方法并不特别限制，只要能将(H)成分及(I)成分中的至少一种分散于(A)成分的环氧树脂中，使用任何方法均可，例如可举出在室温~220℃搅拌 0.5~20 小时的方法等。从分散性、生产率的角度考虑，温

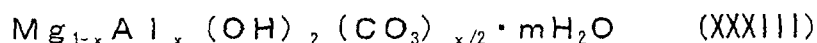
度优选为 100~200℃，更优选为 150~170℃，搅拌时间为 1~10 小时，更优选为 3~6 小时。

用于预先混合的(H)成分及(I)成分中的至少一种可以与(A)成分的全量预先混合，但与一部分预先混合也可得充分的效果。此时预先混合的(A)成分的量优选为(A)成分总量的 10~50 质量%。

另外，虽然将(H)成分与(I)成分中的任一种与(A)成分预先混合也可得提高分散性的效果，但优选将(H)成分及(I)成分双方都与(A)成分预先混合，此时效果更佳。预先混合时的三成分的添加顺序并不特别限制，可以全部同时添加并混合，也可以先将(H)成分与(I)成分中的任一种添加混合于(A)成分，然后再添加混合所剩的成分。

为了提高阻燃性，本发明的密封用环氧树脂成形材料中还可以视其需要配合以往公知的非卤素、非锑的阻燃剂。例如可配合三聚氰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺改性的酚醛树脂、具三嗪环的化合物、三聚氰酸衍生物、三聚异氰酸衍生物等含氮化合物、氢氧化铝、锡酸锌、硼酸锌、钼酸锌、二环戊二烯基铁等含金属元素的化合物等。这些可单独使用一种，也可组合二种以上使用。

另外，从提高 IC 等半导体元件的耐湿性及高温放置特性的角度考虑，本发明的密封用环氧树脂成形材料中还可添加阴离子交换体。阴离子交换体并不特别限制，可使用以往公知的，例如可举出水滑石类、或选自镁、铝、钛、锆、铋等的元素的含水氧化物等，这些可单独使用一种，也可组合二种以上使用。其中优选下述组成式(XXXIII)所示的水滑石。



(上述式(XXXIII)中， $0 < x \leq 0.5$ ， m 是正数)

另外，本发明的密封用环氧树脂成形材料中还可视其需要配合其他的添加剂，例如高级脂肪酸、高级脂肪酸金属盐、酯类蜡、聚烯烃类蜡、聚乙烯、氧化聚乙烯等脱模剂、碳黑等著色剂、硅酮油或硅酮橡胶粉末等应力缓和剂等。

调制本发明的密封用环氧树脂成形材料时，只要可以均匀地分散混合各种原材料，就可以使用任何方法，作为一般的方法可举出如下的方

法等：用混合机等充分混合所定量的原材料后，用混练辊、挤出机、捣碎机、行星式混合机等进行混合或熔融混练，之后冷却，视其需要去泡、粉碎。另外，视其需要也可以颗粒化成符合成形条件的尺寸及质量。

作为将本发明的密封用环氧树脂成形材料用作密封材料来密封半导体装置等电子器件装置的方法，最普通的是低压传递模塑成形法，也可采用喷射成形法、压缩成形法等。也可用分配（dispense）方式、浇铸方式、印刷方式等。

本发明电子器件装置中具有以本发明所得密封用环氧树脂成形材料密封的元件，作为这种装置可举出在引线框、已配线好的载波带（tape carrier）、配线板、玻璃、硅晶圆等支持材料或封装基板上搭载半导体晶片、晶体管、二极管、晶体闸流管等有源元件、电容器、电阻体、线圈等无源元件等元件，之后将其中必要部分以本发明的密封用环氧树脂成形材料密封的电子器件装置等。

在此，封装基板并不特别限制，例如可为有机基板、有机薄膜、陶瓷基板、玻璃基板等插入式选择指基板、液晶用玻璃基板、MCM(multi chip module)用基板、混合式 IC 用基板等。

作为具备这些元件的电子器件装置，可举出半导体装置，具体而言为：引线框(Island, tab)上固定半导体芯片等元件后，将焊盘等元件的端子部与引线部通过引线或突块连接后，使用本发明的密封用环氧树脂成形材料以传递模塑法等进行密封而成的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) 等树脂密封型 IC；载带上将经引线接合的半导体芯片，以本发明的密封用环氧树脂成形材料密封的 TCP(Tape Carrier Package)；布线板或玻璃上所形成的布线上，通过引线接合、倒装接合、焊锡等连接半导体芯片后，将该半导体芯片以本发明的密封用环氧树脂成形材料密封的 COB(Chip On Board)、COG(Chip On Glass)等安装有裸片的半导体装置；布线板或玻

璃上所形成的布线上，通过引线接合、倒装接合、焊锡等连接半导体芯片、晶体管、二极管、晶体闸流管等有源元件及/或电容器、电阻元件、线圈等无源元件后，将这些以本发明的密封用环氧树脂成形材料密封的混合 IC；在形成有 MCM(Multi Chip Module)母模版连接用的端子的插入式基板上载持半导体芯片后，通过突块或引线接合半导体芯片与插入式基板上形成的布线，之后以本发明的密封用环氧树脂成形材料密封半导体芯片载持侧的 BGA(Ball Grid Array)、CSP(Chip Size Package)、MCP(Multi Chip Package)等。另外，这些半导体装置可为被安装基板上元件以重叠 2 个以上的形式被载持的层叠型封装，或一次将 2 个以上的元件以密封用环氧树脂成形材料进行密封的一次成型型封装。

实施例

以下通过实施例说明本发明，但本发明的范围并不受这些实施例的限制。

[实施例用氢氧化镁的合成例]

(1)氢氧化镁 1

在悬浮有 100g 作为原料的氢氧化镁的 2L 水溶液中，一边搅拌一边添加 150g 氢氧化锂，使氢氧化锂完全溶解。用搅拌机将此水悬浮液予以湿式粉碎后，移至热压器中，以 200℃/1 小时实施加热处理。其后冷却至室温后，经过滤分离、水洗、干燥，得氢氧化镁 1。

(2)氢氧化镁 2

按照除了将氢氧化锂的添加量改为 300g 以外其他与(1)相同的方法，得氢氧化镁 2。

(3)氢氧化镁 3

按照除了将氢氧化锂的添加量改为 50g 以外其他与(1)相同的方法，得氢氧化镁 3。

(4)氢氧化镁 4

将 100g 氢氧化镁 1 加入至溶解有 1g 硅酸钠，1g 氯化铝的 2L 水溶液中，于 80℃搅拌 1 小时后，经过滤分离、水洗、干燥，得氢氧化镁 4。

(5)氢氧化镁 5

按照除了改为 0.05g 硅酸钠、0.05g 氯化铝以外其他均与(4)相同的方法，得氢氧化镁 5。

(6)氢氧化镁 6

按照除了改为硅酸钠 15g、氯化铝 15g 以外其他均与(4)相同的方法，得氢氧化镁 6。

(7)氢氧化镁 7

将 BET 比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径为 $8\mu\text{m}$ 的氢氧化镁直接用作氢氧化镁 7。

(8)氢氧化镁 8

将 BET 比表面积为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 的氢氧化镁直接用作氢氧化镁 8。

合成的各种氢氧化镁的处理比例示于表 1。

表1 各种氢氧化镁

项目	实施例用氢氧化镁							
	1	2	3	4	5	6	7	8
氢氧化镁	100	100	100	100	100	100	100	100
硅石	-	-	-	1	0.05	15	-	-
氧化铝	-	-	-	1	0.05	15	-	-
[101]/[001] 峰值强度比	1.0	1.8	0.5	1.1	1.0	1.5	3.6	0.3
BET比表面积 (m^2/g)	3.5	1.7	5.8	3.2	3.5	2.4	0.5	8.0
平均粒径 (μm)	2.0	3.5	0.8	2.1	2.0	2.5	8.0	0.5

[脱模剂的合成例]

作为 α -烯烃与马来酸酐的共聚物使用 1-二十碳烯、1-廿二碳烯及 1-廿四碳烯的混合物与马来酸酐的共聚物(日本油脂株式会社制，商品 Nissan elctole WPB-1)，作为一价醇则使用硬脂醇，将这些溶解于甲苯，于 100°C 反应 8 小时后，边阶段性地升温至 160°C 边除去甲苯，再于减压

下, 在 160℃反应 6 小时除去未反应成分, 得重均分子量为 3,000 且单酯化率为 70 摩尔%的酯化化合物(I)成分: 脱模剂 3)。在此重均分子量是作为溶剂使用 THF(四氢呋喃)并采用 GPC 测定的值。

[实施例 1~19、比较例 1~8]

按照表 2~表 5 所示的质量份配合以下各成分, 之后在混练温度为 80℃、混练时间的 10 分钟的条件下进行辊混练, 实施实施例 1~19, 比较例 1~8。

作为环氧树脂使用如下树脂。

环氧树脂 1: 环氧当量 196, 熔点 106℃的联苯型环氧树脂(Japan epoxyresin 株式会社制, 商品名 Epicort YX-4000H);

环氧树脂 2: 环氧当量 245, 熔点 110℃含硫原子的环氧树脂(东都化成株式会社制, 商品名 YSLV-120TE);

环氧树脂 3: 环氧当量 266, 软化点 67℃的β-萘酚·芳烷型环氧树脂(东都化成株式会社制, 商品名 ESN-175); 及

环氧树脂 4: 环氧当量 195, 软化点 65℃的邻甲酚-酚醛清漆型环氧树脂(住友化学工业株式会社制, 商品名 ESCN-190)。

作为固化剂使用如下物质。

固化剂 1: 软化点 70℃, 羟基当量 175 的酚·芳烷基树脂(三井化学株式会社制, 商品名 milex XLC-3L);

固化剂 2: 软化点 80℃, 羟基当量 199 的联苯·芳烷基树脂(明和化成株式会社制, 商品名 MEH-7851); 及

固化剂 3: 软化点 80℃, 羟基当量 106 的苯酚-酚醛清漆树脂(明和化成株式会社制, 商品名 H-1)。

作为固化促进剂使用如下物质。

固化促进剂 1: 三苯膦、

固化促进剂 2: 三苯膦与 1,4-苯醌的加成物、及

固化促进剂 3: 三丁基膦与 1,4-苯醌的加成物。

作为偶合剂使用γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(环氧硅烷)、含仲胺基的硅烷偶合剂即γ-苯胺基丙基三甲氧基硅烷(苯胺基硅烷)。

作为阻燃剂使用如下物质。

上述表 1 所示的各种氢氧化镁（氢氧化镁 1~8），氧化锌，芳香族缩合磷酸酯(大八化学工业株式会社制，商品名 PX-200)，三苯基氧化磷，三氧化锑及环氧当量 397、软化点 69℃、溴含量 49 质量%的双酚 A 型溴化环氧树脂(东都化成株式会社制，商品名 YDB-400)。

作为无机填充剂使用平均粒径 14.5 μm 、比表面积 2.8 m^2/g 的球状熔融硅石，

作为其他添加剂用巴西棕榈蜡(脱模剂 1)，重均分子量 8800、针入度 1、酸值 30mg/KOH 的直链型氧化聚乙烯((H)成分；脱模剂 2；Culaliant 株式会社制，商品名 PED 153)，上述调制的(I)成分(脱模剂 3)，及碳黑(三菱化学株式会社制，商品名 MA-100)。

表 2 配合组成 1

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	100					100	100	100
氢氧化镁 2		100						
氢氧化镁 3								
氢氧化镁 4			100					
氢氧化镁 5				100				
氢氧化镁 6					100			
氢氧化镁 7								
氢氧化镁 8								
氧化锌							5.0	
磷酸酯								10.0
三苯基氧化膦								
三氧化铟								
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								
碳黑	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
熔融硅石	953	953	953	953	953	953	948	1007
填充剂量(质量%)	84	84	84	84	84	84	84	84

表3 配合组成2

配合成分	实施例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
环氧树脂 1	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	89	71	66	90		
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
固化促进剂 3		2.0						
氢氧化镁 1	100	100	100	100	100	100	100	100
氢氧化镁 2								
氢氧化镁 3								
氢氧化镁 4								
氢氧化镁 5								
氢氧化镁 6								
氢氧化镁 7								
氢氧化镁 8								
氧化锌								
磷酸酯								
三苯基氧化磷	10.0							
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
熔融硅石	1007	953	953	858	827	956	1019	716
填充剂量(质量%)	84	84	84	84	84	84	84	84

表 4 配合组成 3

配合成分	实施例		
	17	18	19
环氧树脂 1	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
固化剂 2			
固化剂 3			
固化促进剂 1	2.0	2.0	2.0
固化促进剂 2			
固化促进剂 3			
氢氧化镁 1	10	200	100
氢氧化镁 2			
氢氧化镁 3			
氢氧化镁 4			
氢氧化镁 5			
氢氧化镁 6			
氢氧化镁 7			
氢氧化镁 8			
氧化锌			
磷酸酯			
三苯基氧化膦			
三氧化铋			
环氧硅烷	1.0	1.0	1.0
苯胺基硅烷			
脱模剂 1	2.0	2.0	
脱模剂 2			2.0
脱模剂 3			2.0
碳黑	2.5	2.5	2.5
熔融硅石	1049	853	964
填充剂量(质量%)	84	84	84

表 5

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								
氢氧化镁 5								
氢氧化镁 6		100						
氢氧化镁 7								
氢氧化镁 8			100					
氧化锌					5.0			
磷酸酯						20.0		
三苯基氧化膦							20.0	
三氧化铋								6.0
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
熔融硅石	953	953	953	1053	1048	1160	1160	1038
填充剂量(质量%)	84	84	84	84	84	84	84	84

通过以下各试验测定所制作的实施例 1~19、比较例 1~8 的密封用环氧树脂成形材料的特性，结果示于表 6~表 9。

(I)螺线流动度

使用基于 EMMI-1-66 的螺线流动度测定用模具，通过传递模塑成形机，于模温 180℃、成形压力 6.9MPa、固化时间 90 秒钟的条件下成形密封用环氧树脂成形材料，求得流动距离(cm)。

(2)热时硬度

依上述(1)的成形条件，将密封用环氧树脂成形材料成形为直径 50mm×厚度 3mm 的圆板，成形后立即以 ShoreD 型硬度计进行测定。

(3)阻燃性

使用可成形 1/16 英寸厚度的试验片的模具，以上述(1)的成形条件成形密封用环氧树脂成形材料，再于 180℃ 进行 5 小时后固化，依 UL-94 试验法评估阻燃性。

(4)耐酸性

将搭载有 8mm×10mm×0.4mm 硅芯片的 20mm×14mm×2mm 外形尺寸的 80 插头扁平封装(QFP)，使用密封用环氧树脂成形材料，依上述(3)的条件成形后经后固化予以制作，经焊锡镀覆处理，以目视观察其表面的腐蚀程度。

(5)剪切脱模性

使用插入纵 50mm×横 35mm×厚度 0.4mm 镀铬不锈钢板并在其上成形直径 20mm 的圆板的模具，依上述条件成形密封用环氧树脂成形材料，成形后立即抽出该不锈钢板，记录其最大抽出力。对相同的不锈钢板连续重得上述试验 10 次，求得第 2 次至第 10 次为止抽出力的平均值予以评估。

(6)耐回流性

将搭载有 8mm×10mm×0.4mm 硅芯片的外形尺寸为 20mm×14mm×2mm 的 80 插头扁平封装(QFP)，使用密封用环氧树脂成形材料以上述(3)的条件成形后，经后固化予以制作，以 85℃、85%RH 的条件加湿，每隔一定时间，以 240℃、10 秒的条件进行回流处理，观察

有无裂痕，以相对于试验封装数(5个)的发生裂痕的封装数进行评估。

(7)耐湿性

将搭载有 6mm×6mm×0.4mm 的测试用硅芯片的外形尺寸为 20mm×14mm×2.7mm 的 80 插头扁平包装(QFP)，使用密封用环氧树脂成形材料，以上述(3)的条件成形，并经后固化予以制作，上述硅芯片中，在 5μm 厚的氧化膜上设有线宽 10μm、厚度 1μm 的铝配线，实施前处理后加湿，每隔一定时间调查由铝配线腐蚀所引起的断线不良，以相对 10 个试验封装数所发生的不良封装数予以评估。

另外，进行前处理时，于 85℃、85%RH，72 小时的条件下加湿扁平装袋，之后进行 215℃、90 秒钟的汽相回流处理。其后的加湿是在 0.2MPa、121℃的条件下进行的。

(8)高温放置特性

将 5mm×9mm×0.4mm 的测试用硅芯片用银糊料搭载在经部分镀银处理的 42 合金的引线框上，并通过热型引线接合，于 200℃用 Au 线连接芯片的结合区与内引线，形成 16 插头型 DIP(Dual Inline Package)，上述测试用硅芯片中，在 5μm 厚的氧化膜上形成有厚度 1μm 铝配线。将上述的 16 插头型 DIP，使用密封用环氧树脂成形材料以上述(3)的条件成形，并经后固化予以制作，于 200℃高温槽中保管，每隔所定时间取出，进行导通试验，以相对于 10 个试验封装数的发生导通不良的封装数评估高温放置特性。

表 6 密封材料物性 1

特性		实施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
阻燃性,总残焰时间(秒)		15	20	9	12	29	13	8	6
	判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
螺线流动度(cm)		124	138	133	129	135	128	122	129
热时硬度(ShoreD)		74	76	78	76	80	78	72	70
耐酸性		○	○	◎	◎	◎	○	○	○
脱模性		4.2	3.9	3.2	3.8	3.0	3.8	4.2	5.0
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	0/5	0/5	1/5	0/5	0/5
	168h	5/5	3/5	1/5	4/5	3/5	5/5	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	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	1/10
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

表 7 密封材料物性 2

特性		实施例							
		9	10	11	12	13	14	15	16
阻燃性,总残焰时间(秒)		8	13	20	22	10	35	9	43
判定		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
螺线流动度(cm)		125	127	120	122	120	108	122	99
热时硬度(ShoreD)		73	80	70	72	77	82	70	82
耐酸性		○	○	○	○	○	○	○	○
脱模性		4.8	3.1	5.3	5.3	3.5	4.1	5.9	3.2
耐回流性	48h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	2/5
	72h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	5/5
	96h	0/5	1/5	0/5	0/5	1/5	5/5	0/5	5/5
	168h	5/5	5/5	5/5	0/5	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
	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
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

表 8 密封材料物性 3

特性		实施例		
		17	18	19
阻燃性,总残焰时间(秒)		48	0	17
	判定	V-0	V-0	V-0
螺线流动度(cm)		133	102	128
热时硬度(ShoreD)		78	70	75
耐酸性		○	△	○
脱模性		3.6	8.5	4.1
耐回流性	48h	0/5	0/5	0/5
	72h	0/5	0/5	0/5
	96h	0/5	3/5	0/5
	168h	2/5	5/5	5/5
耐湿性	100h	0/10	0/10	0/10
	500h	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10
高温放置特性	500h	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10
	2000h	0/10	0/10	0/10

表 9 密封材料物性 4

特性		比较例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
阻燃性,总残焰时间(秒)		12	58	77	125	83	18	22	4
判定		V-0	V-1	V-1	NG	NG	V-0	V-0	V-0
螺线流动度(cm)		88	140	80	146	133	155	149	143
热时硬度(ShoreD)		65	77	62	76	72	70	71	78
耐酸性		×	○	×	◎	◎	◎	◎	◎
脱模性		10.7	4.0	12.5	3.2	4.5	8.8	7.6	3.3
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	2/5	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	3/10	1/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	2/10	0/10	7/10	3/10	2/10
高温放置特性	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	3/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	10/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	10/10
	2000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	10/10

使用不含有具本发明构成的氢氧化镁的氢氧化镁的比较例 1、3 中，耐酸性差，比较例 2、3 中阻燃性差，无法达成 UL-94V-0。另外，未配合阻燃剂的比较例 4 及只使用氧化锌的比较例 5 中阻燃性差，无法达成 UL-94 V-0。另外，只使用磷系阻燃剂的比较例 6、7 中耐湿性差，使用溴

系阻燃剂/锑系阻燃剂的比较例 8 中高温放置特性差。

与之相比，均含本发明构成成分的实施例 1~19 则均可达成 UL-94 V-0，阻燃性佳，耐酸性、成形性也佳。另外，实施例 1~15、16~19 中耐回流性出色，实施例 1~19 中，耐湿性及高温放置特性等可靠性也出色。

产业上的可利用性

利用本发明的密封用环氧树脂成形材料，可获得阻燃性佳且成形性或耐回流性、耐湿性及高温放置特性等可靠性出色的电子器件装置等产品，其工业上价值极大。