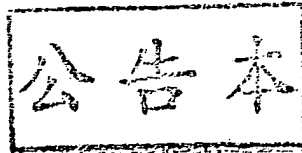


發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94123779

※申請日期：94年07月13日

※IPC分類：

H01L 23/00

C08G 59/00

C08L 63/00

一、發明名稱：

(中) 封閉用環氧樹脂成形材料及電子零件裝置

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 日立化成工業股份有限公司
(英) HITACHI CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 長瀨寧次

(英) 1. NAGASE, YASUJI

地址：(中) 日本國東京都新宿區西新宿二丁目一番一號

(英) 1-1 Nishi-Shinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, 163-0449

Japan

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 池澤良一

(英) IKEZAWA, RYOICHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 吉澤秀崇

(英) YOSHIZAWA, HIDETAKA

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 赤城清一

(英) AKAGI, SEIICHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/07/13 ; 2004-206388 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關封閉用環氧樹脂成形材料及具備以此成形材料予以封閉之元件的電子零件裝置者。

【先前技術】

在電晶體、IC等電子零件裝置的元件封閉之領域中，以往即就生產效率、成本等方面以樹脂封閉即做為其主流，環氧樹脂成形材料即廣被使用。其理由係因環氧樹脂在電氣特性、耐濕性、耐熱性、機械特性、對嵌件之黏著性等各種特性極具均衡所致者。此等封閉用環氧樹脂成形材料之難燃性係主要由組合四溴化雙酚A之二縮水甘油醚等溴化樹脂與氧化銻而得以發揮。

近年來由環保之觀點，對鹵素化樹脂或銻化合物之使用量上的規範已逐漸受到矚目，對封閉用環氧樹脂成形材料亦逐漸要求無鹵素化（無溴化）及無銻化。又，已知在塑膠封閉IC之高溫放置特性上之溴化合物會有不良影響，由此觀點均希望降低使用溴化樹脂之量。

在此，不使用溴化樹脂或氧化銻予以達成難燃化之手法，曾有試以使用赤磷之方法（參照例如日本特開平9-227765號公報）、使用磷酸酯化合物之方法（參照例如日本特開平9-235449號公報）、使用磷氮化合物之方法（參照例如日本特開平8-225714號公報）、使用金屬氫氧化物之方法（參照例如日本特開平9-241483號公報）、

(2)

併用金屬氫氧化物與金屬化合物之方法（參照例如日本特開平 9-100337 號公報）、使用二茂絡鐵等環戊二烯基化合物（參照例如日本特開平 11-269349 號公報）、乙醯丙酮配位基酮（例如加藤克，機能材料（CMC 出版）11（6）、34（1991）等有機金屬化合物之方法等，使用鹵素、銻以外之難燃劑之方法，提高填充劑之配合比之方法（參照例如日本特開平 7-82343 號公報）、使用難燃性高之樹脂的方法（參照例如日本特開平 11-140277 號公報）、使用表面施予處理之金屬氫氧化物之方法（參照例如日本特開平 1-24503 號公報及特開平 10-338818 號公報）等。

【發明內容】

惟在封閉用環氧樹脂成形材料中使用赤磷時會有降低耐濕性之問題，使用磷酸酯化合物或磷氮化合物時會有降低可塑化之成形性或降低耐濕性之問題，使用金屬氫氧化物時會有降低流動性或脫模性之問題，使用金屬氧化物、或提高填充劑之配合比時亦會有降低流動性等各種問題。又，使用乙醯基丙酮配位基酮等有機金屬化合物時係具有阻礙硬化反應降低成形性之問題。另外，使用高難燃性之樹脂的方法則無法充分滿足時電子零件裝置之材料所要求之規格 UL-94 V-0。

又，金屬氫氧化物中氫氧化鎂係耐熱性高，曾被認為有可能極適於使用在封閉用環氧樹脂成形材料。惟不添加多量時無法顯示難燃性，因而會發生有損流動性等之成形

(3)

性的問題。又，因其耐酸性不佳，在製作半導體裝置時之焊鍍步驟中表面會被腐蝕而起白化現象等問題。此等問題並非以上述表面處理即可以解決者。

如上述，此等使用無鹵素、無銻系難燃劑、提高填充劑之配合比之方法，及用高難燃性樹脂之方法，均無法達到同等於併用溴化樹脂與氧化銻時之封閉用環氧樹脂成形材料的成形性，可信性及難燃性。

本發明係有鑑於上述情況，以提供不含鹵素且不含銻，在不降低成形性、耐逆流性、耐濕性及高溫放置特性等可信性之難燃性佳之封閉用環氧樹脂成形材料，及具備藉此封閉之元件的電子零件裝置為目的者。

本發明人等係為解決上述課題，經再三深入研討之結果，發現可藉由配合特定之氫氧化鎂之封閉用環氧樹脂成形材料達成上述目的，遂而完成本發明。

本發明係關於以下之(1)~(29)者。

(1)、一種封閉用環氧樹脂成形材料，其特徵為含有(A)環氧樹脂、(B)硬化劑、(C)氫氧化鎂，且(C)氫氧化鎂為以二氧化矽所被覆者。

(2)、如上述(1)記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中以二氧化矽所被覆之氫氧化鎂為對氫氧化鎂而言，具有以 SiO_2 換算為0.1~20質量%二氧化矽所成被覆層者。

(3)、如上述(1)或(2)所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中包含以二氧化矽所被覆之氫氧化鎂為由二氧化矽所被覆層上被覆有至少一種以上選自氧化鋁、二氧化

(5)

(8)、如上述(1)~(7)中任一記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中(C)氫氧化鎂為對100質量份(A)環氧樹脂、含有5~300質量份者。

(9)、如上述(1)~(8)中任一記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中更含有(D)金屬氧化物者。

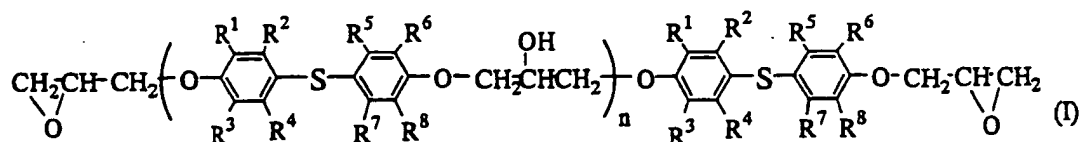
(10)、如上述(9)所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中(D)金屬氧化物為選自典型金屬元素之氧化物及/或過渡金屬元素之氧化物者。

(11)、如上述(10)所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中(D)金屬氧化物為至少一種鋅、鎂、銅、鐵、鉬、鎢、鉛、錳及鈣之氧化物者。

(12)、如上述(1)~(11)中任一記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中(A)環氧樹脂為含有至少一種聯苯型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、二苯乙烯型環氧樹脂、含硫原子環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、三苯甲烷型環氧樹脂、伸聯苯型環氧樹脂及萘酚·芳烷基型酚樹脂。

(13)、如上述(12)所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中含有硫原子之環氧樹脂為以下述式(I)所示之化合物者

〔化1〕



(6)

(式 (I) 中 $R^1 \sim R^8$ 係選自氫原子，取代或不取代之 $C_1 \sim C_{10}$ 一價烴基，可全部相同或不同， n 示 $0 \sim 3$ 之整數)

(14)、如上述 (1) ~ (13) 中任一記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (B) 硬化劑為含有至少一種聯苯型酚樹脂、芳烷基型酚樹脂、二環戊二烯型酚樹脂、三苯甲烷型酚樹脂及酚醛清漆型酚樹脂者。

(15)、如上述 (1) ~ (14) 中任一所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中更含有 (E) 硬化促進劑者。

(16)、如上述 (15) 所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (E) 硬化促進劑為含有磷化合物與醜化合物之加成物者。

(17)、如上述 (16) 所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (E) 硬化促進劑為含有磷原子上至少有一烷基結合之磷化合物與醜化合物之加成物者。

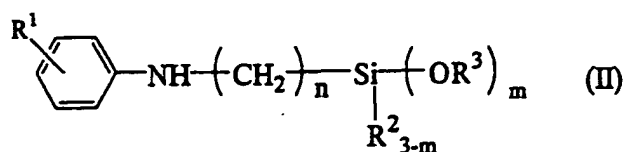
(18)、如上述 (1) ~ (17) 中任一記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中更含有 (F) 偶合劑者。

(19)、如上述 (18) 記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (F) 偶合劑為含有具二級胺基之矽烷偶合劑者。

(20)、如上述 (19) 所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中具有二級胺基之矽烷偶合劑為含有以下式 (II) 所示化合物者，

(7)

〔化 2〕



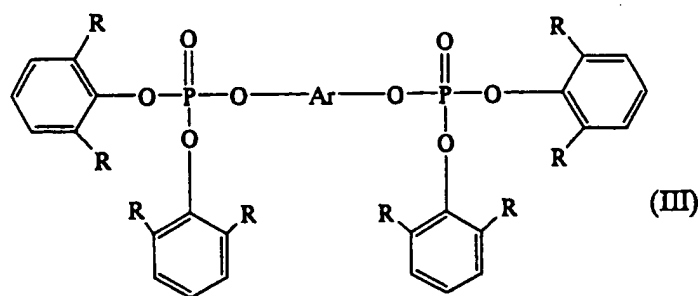
(式 (II) 中 R^1 係選自氫原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基及 $\text{C}_1\sim\text{C}_2$ 烷氧基， R^2 示選自 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基及苯基， R^3 示甲基或乙基， n 示 1~6 整數， m 示 1~3 整數)。

(21)、如上述 (1) ~ (20) 中任一所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中更含有 (G) 具有磷原子之化合物者。

(22)、如上述 (21) 所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中所含 (G) 具有磷原子之化合物為磷酸酯化合物者。

(23)、如上述 (22) 所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中磷酸酯化合物為含有以下式 (III) 所示化合物者

〔化 3〕

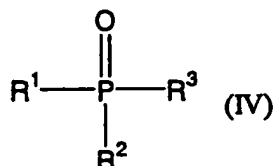


(式 (III) 中，式中 8 個 R 係示 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基，可全部相同或不同， Ar 示芳香族環)。

(8)

(24)、如上述 (21) 所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (G) 具有磷原子之化合物為含有氧化磷，該氧化磷為含有以下式 (IV) 所示磷化合物者，

〔化 4〕



(式 (IV) 中， R^1 、 R^2 及 R^3 係示 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 取代或非取代之烷基、芳基、芳烷基或氫原子，可以全部相同或不同，惟除去全部均為氫原子之情形)。

(25)、如上述 (1) ~ (24) 中任一記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中更含有 (H) 重量平均分子量為 4000 以上之直鏈型氧化聚乙烯，及 (I) 以 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{25}$ 之一價醇予以酯化 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{30}$ 之 α -烯烴與馬來酸酐之共聚物所得的化合物者。

(26)、如上述 (25) 所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (H) 成份及 (I) 成份之至少其一為與 (A) 成份之一部份或全部被預備混合者。

(27)、如上述 (1) ~ (26) 中任一記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中更含有 (J) 無機填充劑者。

(28)、如上述 (27) 所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中對於封閉用環氧樹脂成形材料而言，(C) 氫氧化鎂與 (J) 無機填充劑之含量為合計 60~95 質量%者。

(29)、一種電子零件裝置，其特徵為具備以如上述 (1

(9)

) ~ (28) 中任一項所記載之封閉用環氧樹脂成形材料予以封閉之元件者。

本發明之封閉用環氧樹脂成形材料係難燃性佳，且可得成形性或耐逆流性、耐濕性及高溫放置特性等可信賴性極高之良好的電子零件裝置，其工業上價值極高者。

本案之揭示係與 2004 年 7 月 13 日在日本申請之特願 2004-206388 號記載之主題有所相關連者，此等揭示內容係藉由引用在此援用者。

【實施方式】

本發明中所用 (A) 環氧樹脂係通常在封閉用環氧樹脂成形材料中所使用者，並不特別限定，惟可為酚—酚醛清漆型環氧樹脂、鄰甲酚—酚醛清漆型環氧樹脂、具三苯甲烷架構之環氧樹脂（三苯甲烷型環氧樹脂）為主之使酚、甲酚、二甲苯酚、間苯二酚、鄰苯二酚、雙酚 A、雙酚 F 等酚類及 / 或 α -萘酚、 β -萘酚、二羥基萘等萘酚類與甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、柳醛等具有醛基之化合物，在酸性觸媒下縮合或共縮合所得酚醛清漆樹脂予以環氧化者（酚醛清漆型環氧樹脂）；雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、烷基取代或不取代之雙酚等的二縮水甘油基醚；二苯乙烯型環氧樹脂；苯二酚型環氧樹脂；藉由酞酸、二聚物酸等多鹽基酸與環氧氯丙烷之反應所得之縮水甘油酯型環氧樹脂；藉由二胺基二苯基甲烷、三聚異氰酸等之聚胺與環氧氯丙烷之反應所得縮水甘油基胺型環氧樹脂；二環戊二烯

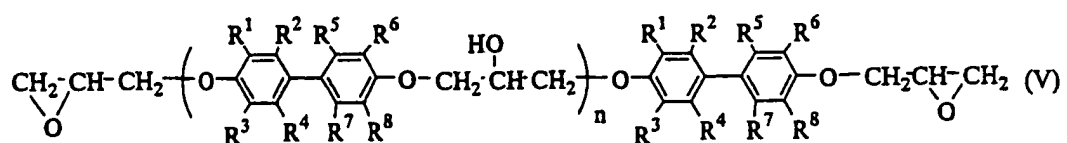
(10)

與酚類之共縮合樹脂的環氧化物（二環戊二烯型環氧樹脂）；具有萘環之環氧樹脂（萘型環氧樹脂）；酚·芳烷基樹脂、萘酚·芳烷基樹脂等芳烷基型酚樹脂之環氧化物；伸聯苯型環氧樹脂；三羥甲基丙烷型環氧樹脂；萘烯改性環氧樹脂；以過乙酸等過酸氧化烯烴鍵所得線狀脂肪族環氧樹脂；脂環族環氧樹脂；含硫原子之環氧樹脂等，此等可單獨使用，亦可組合二種以上使用。

其中，就耐逆流性觀點以聯苯型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、二苯乙烯型環氧樹脂及含硫原子環氧樹脂為宜，就硬化性觀點以酚醛型環氧樹脂為宜，就低吸濕性觀點以二環戊二烯型環氧樹脂為宜，就耐熱性及低翹曲性之觀點以萘型環氧樹脂及三苯甲烷型環氧樹脂為宜，就難燃性觀點以伸聯苯型環氧樹脂及萘酚·芳烷基型環氧樹脂為宜。最好係含有至少一種此等之環氧樹脂為宜。

聯苯型環氧樹脂可為例如以下式（V）所示環氧樹脂等，雙酚 F 型環氧樹脂則可為例如以下式（VI）所示環氧樹脂，二苯乙烯型環氧樹脂則可為例如式（VII）所示環氧樹脂，含硫原子之環氧樹脂係可為例如以下式（I）所示環氧樹脂。

〔化 5〕

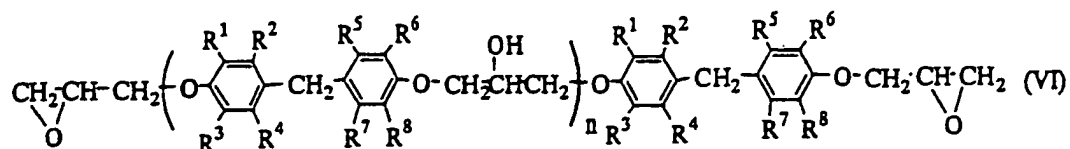


（式 V 中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 示選自氫原子及 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 取代或不取代之

(11)

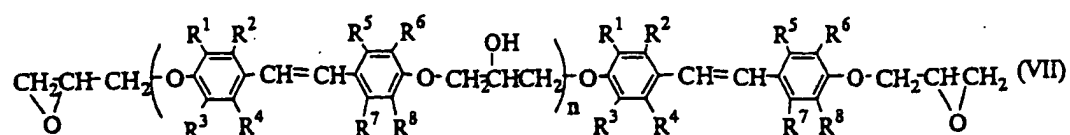
一價烴基，可全部相同亦可不同，n 示 0~3 之整數）。

〔化 6〕



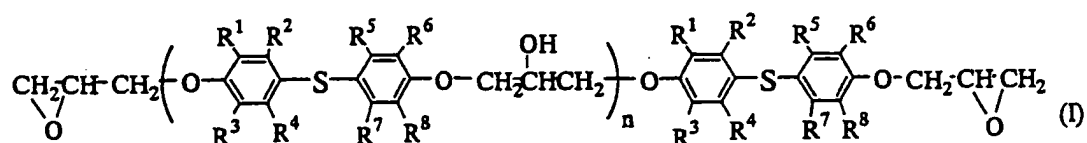
（式 VI 中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 示選自氫原子， $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 烷氧基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基及 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳烷基，可全部相同亦可不同，n 示 0~3 之整數）。

〔化 7〕



（式 VII 中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 示選自氫原子及 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 取代或不取代之一價烴基，可全部一樣或不一樣，n 示 0~10 整數）。

〔化 8〕



（式 (I) 中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 示選自氫原子，取代或不取代之 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 烷基及取代或不取代之 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 烷氧基，可全部相同或不同，n 示 0~3 之整數）。

上述式 (V) 所示聯苯型環氧樹脂可為例如以 4,4'-雙 (2,3-環氧丙氧基) 聯苯或 4,4'-雙 (2,3-環氧丙氧基) - 3,3',5,5'-四甲基聯苯為主成份之環氧樹脂，反應環氧氯丙

(12)

烷與 4,4'-雙酚或 4,4'-(3,3',5,5'-四甲基)雙酚所得環氧樹脂等。其中以 4,4'-雙(2,3-環氧丙氧基)-3,3',5,5'-四甲基聯苯爲主成份之環氧樹脂爲宜。有 n=0 做爲主成份之 YX-4000 (Japan Epoxyresin 公司製商品名) 等做爲市販品可以取得。

上述式 (VI) 所示雙酚 F 型環氧樹脂有例如 R¹、R³、R⁶ 及 R⁸ 爲甲基，R²、R⁴、R⁵ 及 R⁷ 爲氫原子，n=0 爲主成份之 YSLV-SOXY (新日鐵化學公司製商品名) 等做爲市販品可取得。

上述式 (VII) 所示二苯乙烯環氧樹脂係可在鹼性物質存在下，使原料之二苯乙烯系酚類與環氧氯丙烷反應所得者。此原料之二苯乙烯系酚類可爲例如 3-第三丁基-4,4'-二羥基-3',5,5'-三甲基二苯乙烯、3-第三丁基-4,4'-二羥基-3',5',6-三甲基二苯乙烯、4,4'-二羥基-3,3',5,5'-四甲基二苯乙烯、4',4'-二羥基-3,3'-二第三丁基-5,5'-二甲基二苯乙烯、4,4'-二羥基-3,3'-二第三丁基-6,6'-二甲基二苯乙烯等，其中以 3-第三丁基-4,4'-二羥基-3',5,5'-三甲基二苯乙烯、及 4,4'-二羥基-3,3',5,5'-四甲基二苯乙烯爲宜。此等二苯乙烯型酚類可單獨使用亦可組合二種以上使用。

上述式 (I) 所示含硫原子之環氧樹脂中，以 R²、R³、R⁴ 及 R⁷ 爲氫原子，R¹、R⁴、R⁵ 及 R⁸ 爲烷基之環氧樹脂爲宜，R²、R³、R⁶ 及 R⁷ 爲氫原子，且 R¹ 及 R⁸ 爲第三丁基，R⁴ 及 R⁵ 爲甲基之環氧樹脂更佳。此種化合物可做爲

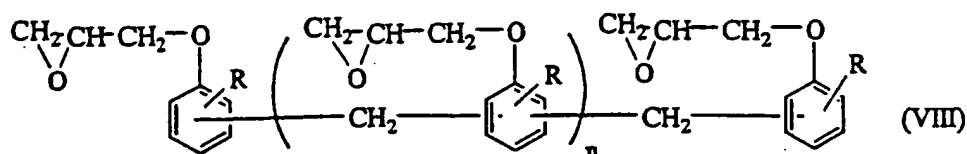
(13)

YSLV-120TE (東都化成公司製商品名) 等市販品可以輕易地取得。

此等環氧樹脂可單獨使用其任一種，或組合二種以上使用，為發揮其性能，其配合量係對全量之環氧樹脂而言，合起來以 20 質量%以上為宜，更以 30 質量%以上，最好以 50 質量%以上為宜。

酚醛清漆型環氧樹脂係例如以下式 (VIII) 所示環氧樹脂等者。

〔化 9〕



(式 (VIII) 中，R 係示選自氫原子及 $C_1 \sim C_{10}$ 取代或不取代之價烴基，n 示 0~10 整數)。

上述式 (VIII) 所示酚醛清漆型環氧樹脂可以對酚醛清漆型酚樹脂，使環氧氯丙烷反應，即可極易地獲得。其中以式 (VIII) 中之 R 為甲基、乙基、丙基、丁基、異丙基、異丁基等 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 $C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基為宜，更佳係氫原子或甲基。n 係以 0~3 之整數為宜。上述式 (VIII) 所示酚醛清漆型環氧樹脂中，尤以鄰甲酚—酚醛清漆型環氧樹脂為宜，可自 N-600 系列 (大日本油墨化學工業公司製商品名) 等市販品中取得。

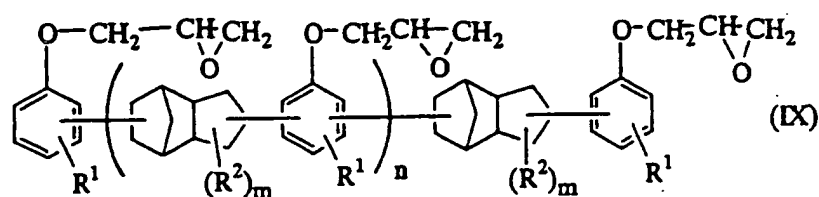
使用酚醛清漆型環氧樹脂時，其配合量係為發揮其性

(14)

能起見，對全量環氧樹脂為 20 質量%以上為宜，並以 30 質量%以上最佳。

二環戊二烯型環氧樹脂可為如以下式 (IX) 所示之環氧樹脂等。

〔化 10〕



(式 (IX) 中， R^1 及 R^2 係示分別獨立選自氫原子及 $C_1 \sim C_{10}$ 取代或不取代之一價烴基， n 示 0~10 整數， m 示 0~6 之整數)。

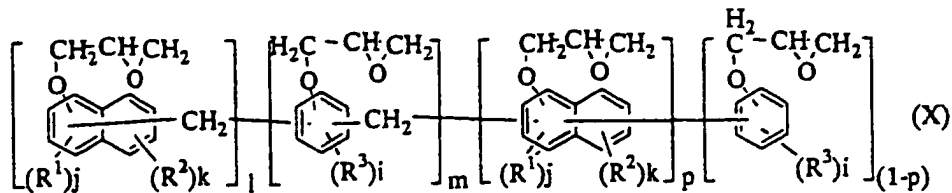
上述式 (IX) 中之 R^1 可為例如氫原子、甲基、乙基、丙基、丁基、異丙基、第三丁基等烷基、乙烯基、烯丙基、丁烯基等烯基、鹵化烷基、胺基取代烷基、氫硫基取代烷基等之 $C_1 \sim C_5$ 取代或不取代之一價烴基，其中以甲基、乙基等烷基及氫原子為宜，更以甲基及氫原子為最佳， R^2 可為例如氫原子、甲基、乙基、丙基、丁基、異丙基、第三丁基等烷基、乙烯基、烯丙基、丁烯基等烯基、鹵化烷基、胺基取代烷基、氫硫基取代烷基等之 $C_1 \sim C_5$ 取代或不取代之一價烴基，其中以氫原子為宜，可自 H-7200 (大日本油墨化學工業公司商品名) 等市販品取得。

為發揮其性能，使用二環戊二烯型環氧樹脂時，其配合量係對全量環氧樹脂而言為 20 質量%以上為宜，更以 30 質量%以上為最佳。

(15)

萘型環氧樹脂可為例如以下式 (X) 所示環氧樹脂等，做為三苯甲烷型環氧樹脂可為例如以下式 (XI) 所環氧樹脂等。

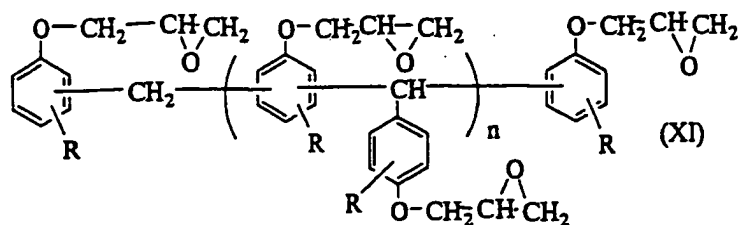
〔化 11〕



(式 (X) 中 $R^1 \sim R^3$ 示選自氫原子及取代或不取代之 $C_1 \sim C_{12}$ 一價烴基，可以各自相同或不同， p 示 1 或 0， 1 、 m 各示 0~11 之整數，且選擇 $(1+m)$ 為 1~11 之整數，且 $(1+p)$ 為 1~12 之整數， i 係 0~3 之整數， j 係 0~2 整數， k 係 0~4 之整數)。

上述式 (X) 所示萘型環氧樹脂可為無規地含有一個構成單位及 m 個構成單位之無規共聚物，交互地含有之交互共聚物，規則性地含有之共聚物，含嵌段狀之嵌段共聚物，可單獨用其中之任一種，亦可組合二種以上使用。

〔化 12〕



(式 (XI) 中 R 示選自氫原子及 $C_1 \sim C_{10}$ 取代或不取代之一價烴基， n 示 1~10 整數)。

式 (XI) 所示三苯甲烷型環氧樹脂可自 EPPN-500 系

(16)

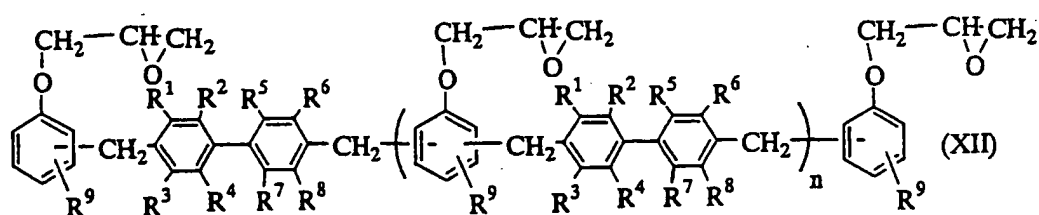
列（日本化藥公司商品名）之市販品中取得。

此等環氧樹脂可單獨用其中之任一種或組合二者使用，惟為發揮其性能，其配合量可為對環氧樹脂全量為合起來 20 質量%以上為宜，更以 30 質量%以上，最佳以 50 質量%以上為宜。

上述聯苯型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、二苯乙烯型環氧樹脂、含硫原子環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂及三苯甲烷型環氧樹脂係可單獨使用其一種，或組合二種以上使用，惟其配合量係對全量環氧樹脂以 50 質量%以上為宜，更以 60 質量%以上，最佳為 80 質量%以上為最佳。

伸聯苯型環氧樹脂可為例如以下式（XII）所示環氧樹脂等，萘酚·芳烷基型環氧樹脂可為例如以下式（XIII）所示環氧樹脂等。

[化 13]

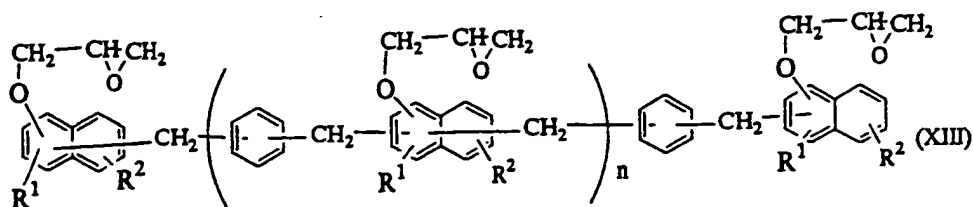


（上述式（XII）中之 $R^1 \sim R^9$ 可全部相同或不同，示選自氫原子、甲基、乙基、丙基、丁基、異丙基、異丁基等 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等 $C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基、苯基、甲苯基、二甲苯基等 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基、及苯甲基、苯乙基等 $C_6 \sim C_{10}$ 芳烷基，其中以氫原子與甲基為

(17)

宜， n 示 $0\sim 10$ 整數）。

[化 14]



(式 (XIII) 中， $R^1\sim R^2$ 示選自氫原子及取代或不取代之 $C_1\sim C_{12}$ 一價烴基，可各自相同或不同， n 示 $1\sim 10$ 整數)

伸聯苯型環氧樹脂可以自市販品 NC-3000 (日本化藥公司商品名) 等取得。又，萘酚·芳烷基型環氧樹脂可自市販品之 ESN-175 (東都化成公司商品名) 等取得。

此等伸聯苯型環氧樹脂及萘酚·芳烷基型環氧樹脂可以單獨使用其任一種，亦可組合二種以上使用，惟其配合量係為發揮其性能，對全量環氧樹脂以 20 質量%以上為宜，更以 30 質量%以上，最佳以 50 質量%以上為宜。

上述環氧樹脂中，尤其就遂逆流性等可信賴性、成形性及難燃性之觀點而言，以式 (I) 所示構造之含硫原子環氧樹脂為最佳。

本發明中所用之 (A) 環氧樹脂的 150°C 下熔融黏度係就流動性觀點，以 2 泊以下為宜，1 泊以下為更佳，最佳係 0.5 泊以下。在此之熔融黏度係以 ICI 筒子支持座測定之黏度者。

本發明中所用 (B) 硬化劑係做為封閉用環氧樹脂成形材料被一般所使用者，並不特別限制，惟可為例如在酸

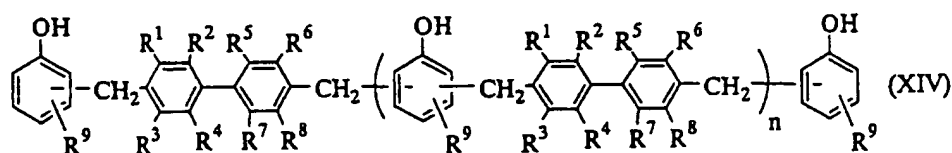
(18)

性觸媒下縮合或共縮合酚、甲酚、間苯二酚、鄰苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、苯酚、胺基酚等酚類及 / 或 α -萘酚、 β -萘酚、二羥基萘等萘酚類、與甲醛、苯醛、柳醛等具有醛基之化合物所得酚醛清漆型酚樹脂；自酚類及 / 或萘酚類與二甲氧基對二甲苯或雙(甲氧基甲基)聯苯所合成之酚·芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂、聯苯·芳烷基樹脂等芳烷基型酚樹脂；藉由酚類及 / 或萘酚類與二環·烯二烯之共聚合所合成之二環戊二烯型酚樹脂；萘烯改性酚樹脂；三苯甲烷型酚樹脂等，此等可單獨使用，亦可組合二種以上使用。

其中，就難燃性之觀點以聯苯型酚樹脂為宜，就耐逆流性及硬化性觀點，以芳烷基型酚樹脂為宜，就低濕性之觀點以二環戊二烯型酚樹脂為宜，就耐熱性、低膨脹率及低翹曲性之觀點以三苯甲烷型酚樹脂為宜，就硬化性觀點以酚醛清漆型酚樹脂為宜，並以含有至少一種此等酚樹脂為最佳。

聯苯型酚樹脂可為例如以下式 (XIV) 所示酚樹脂。

[化 15]



上述式 (XIV) 中， $R^1 \sim R^9$ 之全部可相同或不同，示選自氫原子、甲基、乙基、丙基、丁基、異丙基、異丁基等 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等

(19)

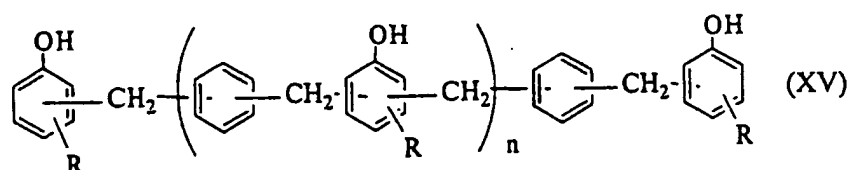
$C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基、苯基、甲苯基、二甲苯基等 $C_6 \sim C_{10}$ 芳烷基、及苯甲基、苯乙基等 $C_6 \sim C_{10}$ 芳烷基，其中以氫原子與甲基為宜， n 示 $0 \sim 10$ 整數。

上述式 (XIV) 所示聯苯型酚樹脂係可為例如 $R^1 \sim R^9$ 之全部為氫原子之化合物等，其中就熔融黏度觀點以含有 50 質量%以上之 n 為 1 以上之縮合體所成縮合混合物為宜。這類化合物可自市販物 MEH-7851 (明和化成公司商品名) 等取得。

使用聯苯型酚樹脂時，為發揮其性能其配合量係以對全量之硬化劑為 30 質量%以上為宜，更以 50 質量%以上，最佳以 60 質量%以上為宜。

芳烷基型酚樹脂係有例如酚·芳烷基樹脂、萘酚·芳烷基樹脂等，以下式 (XV) 所示酚·芳烷基樹脂，以下式 (XVI) 所示萘酚·芳烷基樹脂為宜。以式 (XV) 中 R 為氫原子， n 為平均值 $0 \sim 8$ 之酚·芳烷基樹脂為宜，具體例可為對二甲苯型酚·芳烷基樹脂、間二甲苯型型酚·芳烷基樹脂等。使用此等芳烷基型酚樹脂時，為發揮其性能其配合量以對硬化劑全量為 30 質量%以上為宜，更以 50 質量%以上為最佳。

〔化 16〕

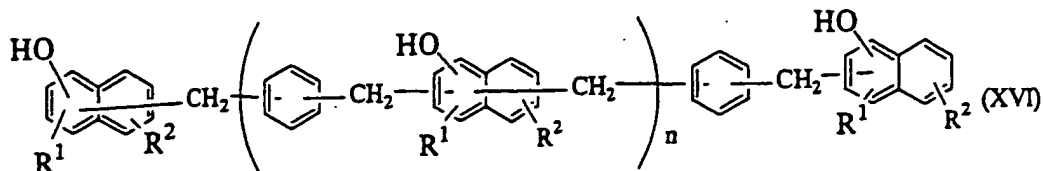


(式 (XV) 中， R 示選自氫原子及 $C_1 \sim C_{10}$ 取代或不取代

(20)

之一價烴基， n 係示 0~10 之整數）。

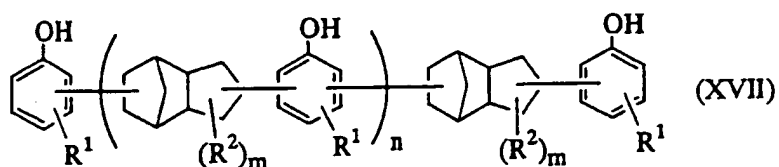
〔化 17〕



（式（XVI）中 R 示選自氫原子及 $C_1 \sim C_{10}$ 取代或不取代之
一價烴基，可分別或全部相同或不同， n 示 0~10 之整數）

做為二環戊二烯型酚樹脂可為例如以下式（XVII）所
示酚樹脂等。

〔化 18〕



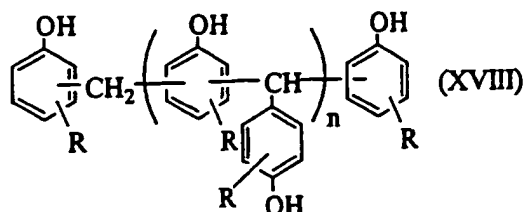
（式（XVII）中 R^1 及 R^2 係分別獨立選自氫原子及 $C_1 \sim C_{10}$
取代或不取代之價烴基， n 示 0~10 整數， m 示 0~6 整數
）。

使用二環戊二烯型酚樹脂時，為發揮其性能，其配合
量係對硬化劑全量以 30 質量%以上為宜，更以 50 質量%
以上為最佳。

做為三苯甲烷型酚樹脂，可為例如以下式（XVIII）
所示酚樹脂等。

(21)

〔化 19〕



(式 (XVIII) 中，R 示選自氫原子及 $C_1 \sim C_{10}$ 取代或不取代之一價烴基，n 示 0~10 整數)。

使用三苯甲烷型酚樹脂時，為發揮其性能，其配合量係對硬化劑全量以 30 質量%以上為宜，更以 50 質量%以上為最佳。

酚醛清漆型酚樹脂可為例如酚—酚醛清漆樹脂、甲酚—酚醛清漆樹脂、萘酚—酚醛清漆樹脂等，其中以酚—酚醛清漆樹脂為宜。使用酚醛清漆型酚樹脂時，為發揮其性能，其配合量係對硬化劑全量為以 30 質量%以上為宜，更以 50 質量%以上為宜。

上述聯苯型酚樹脂、芳烷基型酚樹脂、二環戊二烯型酚樹脂、三苯甲烷型酚樹脂及酚醛清漆型酚樹脂可為單獨使用其任一種或組合二種以上使用。惟其配合量係對硬化劑全量為以 60 質量%以上為宜，更以 80 質量%以上為最佳。

本發明中使用之 (B) 硬化劑之 150°C 下熔融黏度係就流動性而言以 2 泊以下為宜，更以 1 泊以下為最佳。在此所稱熔融黏度係指以 ICI 黏度表示者。

(A) 環氧樹脂與 (B) 硬化劑之當量比，即，對於環

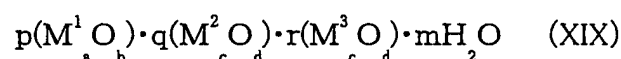
(22)

氧樹脂中之環氧基數之硬化劑中羥基數之比（硬化劑中之羥基數 / 環氧樹脂中之環氧基數）雖並不特別限制，但為抑制使其各未反應成份減少，以設定為 0.5~2 之範圍為宜，更以 0.6~1.3 為最佳。為得到優異成形性及耐回流性的封閉用環氧樹脂成形材料以設定為 0.8~1.2 範圍為最理想。

本發明中所用（C）氫氧化鎂係做為難燃劑作用者，包含以二氧化矽被覆之氫氧化鎂者。以二氧化矽被覆氫氧化鎂之方法並不特別限定，但以分散氫氧化鎂於水中之漿料中加入水溶性之矽酸鹽，以酸中和後，使二氧化矽析出於氫氧化鎂之表面之方法為宜。就被覆性之觀點，水溶液之溫度係以 5~100℃ 為宜，更以 50~95℃ 為較佳，又，就被覆性之觀點，中和係使漿料之 pH 為 6~10 為宜，更以 6~9.5 為較佳。所被覆之二氧化矽的量係就耐酸性與流動性，其他成形性及難燃性觀點，換算為 SiO₂，對氫氧化鎂而言以 0.1~20 質量% 為宜，更以 3~20 質量% 為較佳。未達 0.1 質量% 時會有耐酸性變差之情形，超過 20 質量% 時會有難燃性變差之情形。

又，被覆使用之氫氧化鎂並不予特別限定，惟可以使用粉碎天然礦石所得天然物，以鹼中和鎂鹽水溶液所得合成物，或以硼酸鹽、磷酸鹽、鋅鹽等處理氫氧化鎂者。更可為以下組成式（XIX）所示之複合金屬氫氧化物。

〔化 20〕

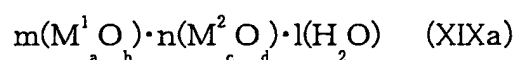


(23)

(組成式 (XIX) 中， M^1 、 M^2 及 M^3 係示互為不同之金屬元素， M^1 為示鎂元素， a 、 b 、 c 、 d 、 p 、 q 及 m 係示正數， r 係示 0 或正數)。

其中，以上述組成式 (XIX) 中 r 為 0 之化合物，即以下組成式 (XIXa) 所示化合物為最佳。

[化 21]



(組成式 (XIXa) 中， M^1 及 M^2 係示互不相同之金屬元素， M^1 為鎂， a 、 b 、 c 、 d 、 m 、 n 及 l 係正數)。

上述組成式 (XIX) 及 (XIXa) 中之 M^1 及 M^2 係只要 M^1 為鎂元素，另一為不同於鎂元素之金屬即可，並不特別限定，惟就難燃性之觀點，最好 M^1 與 M^2 為不同之鎂以外元素的選自屬於第三周期的金屬元素，IIA 族之鹼土類金屬元素，屬於 IVB 族、IIB 族、VIII 族、IB 族、IIA 族及 IVA 族之金屬元素，並以 M^2 為選自 IIIB~IIB 族之過渡金屬元素為宜，以 M^1 為鎂， M^2 為選自鈣、鋁、錫、鈦、鐵、鈷、鎳、銅及鋅者為較佳。由流動性觀點，以 M^1 為鎂， M^2 為鋅或鎳為宜，最好係 M^1 為鎂， M^2 為鋅為宜。上述組成式 (XIX) 中之 p 、 q 、 r 的莫耳比係只要可得本發明之效果，即不必特別限定，惟以 $r=0$ ，且 p 及 q 之莫耳比 p/q 為 99/1~50/50 為宜。即，上述組成式 (XIXa) 中之 m 及 n 的莫耳比 m/n 為 99/1~50/50 為宜。

又，金屬元素之分類係根據以典型元素為 A 亞族、過渡元素為 B 亞族之長周期型的周期表 (依共立出版公司發

(24)

行「化學大辭典 4」1987年2月15日縮印版第30版)予以定義者。

就耐酸性或製造時，尤其要過濾漿料時就過濾性而言，上述被覆二氧化矽之氫氧化鎂係再以氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯所選出之至少一種施予被覆為宜。

被覆方法並不特別限制，可將氧化鋁時為鋁酸鈉與酸、二氧化鈦時係硫酸二氧化矽與鹼，氧化鋯時係硫酸氧化鋯與鹼，分別加入被覆二氧化矽之氫氧化鎂漿料中予以析出之方法。

又，至少一種之選自氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯亦可以依上述方法被覆於二氧化矽被覆層上，亦可以與二氧化矽一起同時被覆於氫氧化鎂使其含於二氧化矽被覆層中。欲同時使其被覆時，可以在氫氧化鎂漿料中加入矽酸鹽與鋁酸鈉後，加入酸，以中和矽酸鹽與鋁酸鈉之方法等。

此被覆時，任一情形均為對氫氧化鎂而言換算為 Al_2O_3 、 TiO_2 及 ZrO_2 ，以0.03~10質量%為宜。未達0.03質量%時耐酸性或過濾性會變差，超出10質量%時會有難燃性變差之情形。

本發明之二氧化矽被覆氫氧化鎂中係就提高耐酸性觀點，更佳係在二氧化矽之被覆層上，再以至少一種選自高級脂肪酸、高級脂肪酸鹼金屬鹽、多元醇高級脂肪酸酯、陰子系界面活性劑、磷酸鹽、矽烷偶合劑、鋁偶合劑、鈦酸酯偶合劑、有機矽烷、有機矽氧烷及有機矽胺烷之表面處理劑予以表面處理。

(25)

上述高級脂肪酸係以 $C_{14}\sim C_{24}$ 之飽和或不飽和者為宜，可為油酸或硬脂酸。又，高級脂肪酸鹼金屬鹽係以鈉鹽、鉀鹽等為宜。多元醇高級脂肪酸酯可為甘油-硬脂酸酯、甘油-油酸酯等。陰離子系界面活性劑可為硬脂醇、油醇等高級醇之硫酸酯鹽、聚乙二醇醚之硫酸酯鹽、含有醯胺鍵之硫酸酯鹽、含酯鍵之硫酸酯鹽、含酯鍵之磺酸酯、含醯胺鍵之磺酸鹽、含醚鍵之磺酸鹽、含醚鍵之烷基烯丙基磺酸鹽、含有酯鍵之烷基烯丙基磺酸鹽、含醯胺鍵之烷基烯丙基磺酸鹽等。磷酸酯可用磷酸三酯、二酯、一酯或此等之混合物。磷酸三酯之例可為磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三戊酯、磷酸三己酯、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸二甲苯二苯酯、磷酸油酯、磷酸硬脂酯等。二酯、一酯之例有酸式磷酸甲酯、酸式磷酸乙酯、酸式磷酸異丙酯、酸式磷酸丁酯、酸式磷酸 2-乙基己酯、酸式磷酸異癸酯、酸式磷酸二月桂酯、酸式磷酸月桂酯、酸式磷酸十三烷酯、酸式磷酸-硬脂酯、酸式磷酸二硬脂酯、酸式磷酸硬脂酸、酸式磷酸異硬脂酯、酸式磷酸油酯、酸式磷酸廿二烷酯等。

此等酸式磷酸鹽亦可為金屬鹽至少一種選自周期表第 IA、IIA、IIB 及 IIIA 族之金屬鹽。因此，較佳可為鋰鹽、鎂鹽、鈣鹽、銻鹽、銀鹽、鋅鹽、鋁鹽等。

矽烷偶合劑係指具有選自胺基、環氧基、乙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、氫硫基、氯原子之反應性官能基

(26)

，並同時具有以烷氧基所代表之水解性之有機矽烷者，做為矽烷偶合劑並不特別限定，但可為例如乙烯基乙氧矽烷、乙烯基三（2-甲氧基乙氧基）矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧矽烷、 γ -胺丙基三甲氧矽烷、 β -（3,4-環氧基環己氧基）乙基三甲氧矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷、 γ -氫硫基丙基三甲氧矽烷、3-氯丙基三甲氧矽烷等。又，鋁偶合劑可為乙醯基烷氧基鋁二異丙醇鹽、鈦酸鹽偶合劑可為例如異丙基三異硬脂醯基鈦酸鹽、異丙基三（二辛基焦磷酸鹽）鈦酸鹽、異丙基三（N-胺乙基胺乙基）鈦酸鹽、異丙基十三苯磺醯基鈦酸鹽等。

有機矽氧烷可用含有有機二矽氧烷之有機矽氧烷低聚物或有機聚矽氧烷。有機二矽氧烷可為例如六甲基二矽氧烷、六乙基二矽氧烷、六丙基二矽氧烷、六苯基二矽氧烷、甲基矽酸鈉等。又，有機基矽氧烷低聚物可為例如甲基矽氧烷低聚物或苯基矽氧烷低聚物等。本發明中係做為有機基矽氧烷以有機基聚矽氧烷為宜，其中以被稱為聚矽氧油者為最適宜。這種有機基聚矽氧烷之例有二甲基聚矽氧烷、甲基氫化聚矽氧烷、甲基聚環矽氧烷等純聚矽氧油。亦可以使用具有有機基之改性聚矽氧油。這種改性之聚矽氧油有例如聚醚改性、環氧改性、胺基改性、羧基改性、氫硫基改性、甲醇改性、甲基丙烯基改性、長鏈烷基改性之聚矽氧油等，惟並不限定於此。

有機基矽烷係指具有烷基及/或與芳基一起具有如烷氧基之水解基的有機矽化合物而言，有例如苯基三甲烷氧

(27)

基矽烷、二甲基二甲烷氧基矽烷、四乙烷氧基矽烷、三甲基氧矽烷、己基三乙烷氧基矽烷、癸基三甲烷氧基矽烷等。

又，有機基矽胺烷係可為例如六甲基二矽胺烷、六乙基二矽胺烷、六苯基二矽胺烷、六乙基環三矽胺烷、甲基聚矽胺烷、苯基聚矽胺烷等。

此等表面處理劑係對氫氧化鎂以 0.1~20 質量%、較佳以 0.5~15 質量%，最佳係以 1~10 質量%之範圍使用。

又，以此等表面處理劑表面處理氫氧化鎂粒子時可採用濕式、乾式之任一。

以濕式表面處理氫氧化鎂時，可以如上述，在氫氧化鎂漿料中，於氫氧化鎂粒子表面形成由二氧化矽所成之被覆，繼而在氫氧化鎂漿料中，以乳膠、水溶液或分散液等適當形態加入表面處理劑，於 20~95℃ 溫度，較佳於加熱下，於 pH6~12 範圍攪拌，混合後，過濾，水洗，乾燥氫氧化鎂，再予粉碎即可。

又，以乾式表面處理氫氧化鎂粒子時，可以如上述一樣，在氫氧化鎂漿料中在氫氧化鎂表面形成由二氧化矽所成被覆後，經過濾，乾燥，粉碎氫氧化鎂粒子，再於 5~300℃，較佳於加熱下，攪拌，混合表面處理劑即可。本發明中之難燃劑係對如上述包含表面具有二氧化矽所成被覆層之氫氧化鎂粒子所成，較佳為更以上述表面處理劑表面處理此等所被覆之氫氧化鎂粒子所成，具有高耐酸性者。尤其依本發明時做為表面處理劑使用有機基矽氧烷、

(28)

矽烷偶合劑或有機基矽烷，即可得具有耐酸性之難燃劑。其中最佳之表面處理劑係有機基聚矽氧烷、有機基聚矽氧烷中，就耐酸性觀點，尤以甲基氫化聚矽氧烷為宜。

又，將至少一種選自上述氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯被覆於二氧化矽被覆層上，或使其含於二氧化矽被覆層之氫氧化鎂粒子，亦可同樣再以表面處理劑予以表面處理。

(C) 氫氧化鎂之配合量係對 100 質量份 (A) 環氧樹脂，以配合 5~300 質量份為宜。較佳係 10~200 質量份，更佳係 20~100 質量份。配合量未達 5 質量份時，會有難燃性變差之情形，超過 300 質量份時會有流動性等成形性，耐酸性變差之情形。

本發明之封閉用環氧樹脂成形材料中就提高難燃性觀點可用 (D) 金屬氧化物。(D) 金屬氧化物係以選自 IA 族、IIA 族、IIIA~VIA 族所屬元素中之金屬元素，所得典型金屬元素及 IIIB~IIB 族所屬過渡金屬元素之氧化物為宜，就難燃性觀點，以至少一種鎂、銅、鐵、鉬、鎢、鋇、錳及鈣之氧化物為宜。

又，金屬元素之分類係根據以典型元素為 A 亞族、過渡元素為 B 亞族之長周期型的周期表（依共立出版公司發行「化學大辭典 4」1987 年 2 月 15 日縮印版第 30 版）予以定義者。

(D) 金屬氧化物之配合量係對 100 質量份 (A) 環氧樹脂為以 0.1~100 質量份，更以 1~50 質量份，最佳以 3~20 質量份為宜。未達 0.1 質量份時，難燃性效果會有變

(29)

差之情形，又，超過 100 質量份會有降低流動性或硬化性之情形。

本發明之封閉用環氧樹脂成形材料中，可以為促進 (A) 環氧樹脂與 (B) 硬化劑之反應，可視其需要使用 (E) 硬化促進劑。(E) 硬化促進劑係通常被使用於封閉用環氧樹脂成形材料者即可，並不特別限定，惟可為例如 1,8-二氮雜-雙環(5,4,0)十一碳烯-7,1,5-二氮雜-雙環(4,3,0)壬烯、5,6-二丁胺基-1,8-二氮雜-雙環(5,4,0)十一碳烯-7 等之環脒化合物，及此等化合物中將馬來酸酐 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-苯醌等之醌化合物、重氮苯甲烷、酚樹脂等之具有 π 結合之化合物予以附加所成之具有分子內分極之化合物，苯甲基二甲胺、三乙醇胺、二甲基胺乙醇、三(二甲基胺甲基)酚等三級胺類及此等之衍生物、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑等咪唑類及此等之衍生物、三丁磷、甲基二苯磷、三苯磷、三(4-甲基苯基)磷、三苯磷、苯基磷等磷化合物及此等磷化合物加成馬來酸酐，上述醌化合物、重氮苯甲烷、酚樹脂等具有 π 結合之結合所成具有分子內分極之化合物、四苯磷硼酸四苯酯、三苯磷硼酸四苯酯、硼酸 2-乙基-4-甲基咪唑四苯酯、硼酸 N-甲基嗎福啉四苯酯等硼酸四苯鹽及此等之衍生物等，此等可單獨使用一種、或組合二種以上使用。尤其以含有磷化合物與醌化合物之加成物為宜。

(30)

其中，就難燃性、硬化性觀點，以第三磷化合物與醜化合物之加成物為宜，第三磷化合物雖不予特別限定，但以三環己磷、三丁磷、二丁苯基磷、丁二苯基磷、乙二苯基磷、三苯磷、三（4-甲苯基）磷、三（4-乙苯基）磷、三（4-丙苯基）磷、三（4-丁苯基）磷、三（異丙苯基）磷、三（第三丁苯基）磷、三（2,4-二甲苯基）磷、三（2,6-二甲苯基）磷、三（2,4,6-三甲苯基）磷、三（2,6-二甲基-4-乙氧苯基）磷、三（4-甲氧苯基）磷、三（4-乙氧苯基）磷等具有烷基、芳基之第三磷化合物為宜。又，醜化合物可為鄰苯醌、對苯醌、聯對苯醌、1,4-萘醌、蒽醌等，其中，就耐濕性、保存安定性之觀點，以對苯醌為宜，就脫模性觀點，以三（4-甲苯基）磷與對苯醌之加成物為宜。又，就硬化性及難燃性觀點，以磷原子上至少結合一個烷基之磷化合物與醜化合物之加成物為宜。

硬化促進劑之配合量係只要能達成硬化促進效果之量，即不予特別限定，惟以對封閉用環氧樹脂成形材料為0.005~2 質量%為宜，以0.01~0.5 質量%為最佳。未達0.005 質量%時會在短時間硬化性上不足之情形，超過2 質量%時硬化速度會太快，很難得良好之成形品。

本發明中可視其需要配合（J）無機填充劑。此無機填充劑係有減少吸濕性、線膨脹係數，提高熱傳導性及提高強度之效果，例如有熔融矽石、結晶矽石、氧化鋁、鋯石、矽酸鈣、碳酸鈣、鈦酸鉀、碳化矽、氮化矽、氮化鋁、氮化硼、氧化鈹、氧化鋯、鎂橄欖石、塊滑石、尖晶石

(31)

、莫來石、二氧化鈦等之粉體，或使其成爲球形之珠狀、玻璃纖維等。又，做爲具有難燃效果之無機填充劑有氫氧化鋁、硼酸鋅、鉬酸鋅等。此等硼酸鋅可自 FB-290、FB-500 (U.S. Borax 公司製) 、FRZ-500C (水澤化學工業公司製) 等，鉬酸鋅可自 KEMGARD 911B、911C、1100 (Sherwin-Williams 公司製) 等各市販品取得。

此等無機填充劑可單獨使用一種、或組合二種以上使用。其中就填充性、降低線膨脹係數上言係以熔融矽石，就高熱傳導性上言以氧化鋁爲宜，無機填充劑之形狀係就填充性及模型摩損性上言以球形爲宜。

無機填充劑之配合量係就難燃性、成形性、吸濕性、降低線膨脹係數、提高強度及耐逆流性之觀點，以與 (C) 氫氧化鎂合計，對封閉用環氧樹脂成形材料而言爲 50 質量%以上爲宜，60~95 質量%較宜，更以 70~90 質量%爲最佳。未達 60 質量%時會有難燃性及耐逆流性不足之情形，超過 95 質量%時會有流動性不足之情形，難燃性亦會降低。

使用 (J) 無機填充劑時，本發明之封閉用環氧樹脂成形材料中可以爲提高樹脂成份與填充劑之黏著性而再配合 (F) 偶合劑爲宜。(F) 偶合劑係通常被使用於封閉用環氧樹脂成形材料者即可，並不特別限定，惟可以爲例如具有一級及 / 或二級及 / 或三級胺基之矽烷化合物、環氧矽烷、氫硫基矽烷、烷基矽烷、脲基矽烷、乙烯矽烷等各種矽烷化合物、鈦化合物、鋁、螯合劑類、鋁 / 鋇系化合物

(32)

等。例示時可為乙烯基三氯矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、
 乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)矽烷、γ-甲基丙烯醯氧
 基丙基三甲氧基矽烷、β-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲
 氧基矽烷、γ-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-環氧丙
 氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、
 γ-氫硫基丙基三甲氧基矽烷、γ-胺丙基三甲氧基矽烷、
 γ-胺丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-胺丙基三乙氧基矽烷、
 γ-胺丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-苯胺基丙基三甲氧基矽
 烷、γ-胺丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-苯胺基丙基三甲氧
 基矽烷、γ-苯胺基丙基三乙氧基矽烷、γ-(N,N-二甲基
)胺丙基三甲氧基矽烷、γ-(N,N-二乙基)胺丙基三甲
 氧基矽烷、γ-(N,N-二丁基)胺丙基三甲氧基矽烷、γ-
 (N-甲基)苯胺丙基三甲氧基矽烷、γ-(N-乙基)苯胺
 丙基三甲氧基矽烷、γ-(N,N-二甲基)胺丙基三乙氧基
 矽烷、γ-(N,N-二乙基)胺丙基三乙氧基矽烷、γ-(
 N,N-二丁基)胺丙基三乙氧基矽烷、γ-(N-甲基)苯胺
 丙基三乙氧基矽烷、γ-(N-乙基)苯胺丙基三乙氧基矽
 烷、γ-(N,N-二甲基)胺丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-(
 N,N-二乙基)胺丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-(N,N-二丁
 基)胺丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-(N-甲基)苯胺丙基
 甲基二甲氧基矽烷、γ-(N-乙基)苯胺丙基甲基二甲氧
 基矽烷、N-(三甲氧矽烷基丙基)伸乙二胺、N-(二甲氧
 基甲基矽烷基異丙基)伸乙二胺、甲基三甲氧基矽烷、二
 甲二甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、γ-氫丙基三甲氧

(33)

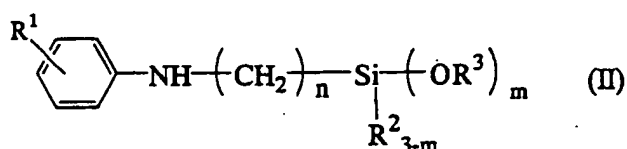
基矽烷、六甲基二矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、 γ -氫硫基丙基甲基二甲氧基矽烷等矽烷系偶合劑、鈦酸異丙基三異硬脂醯酯、異丙基三(二辛基焦磷酸酯)鈦酸酯、鈦酸異丙基三(N-胺乙基-胺乙基)酯、鈦酸四辛基雙(對十三烷基亞磷酸酯)酯、鈦酸四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)雙(雙十三烷基)亞磷酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)氧化乙酸酯鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)伸乙基鈦酸酯、異丙基三辛醯基鈦酸酯、異丙基二甲基丙烯基異硬脂醯基鈦酸酯、異丙基十三烷基苯磺醯基鈦酸酯、異丙基異硬脂醯基二丙烯基鈦酸酯、異丙基三(磷酸二辛酯)鈦酸酯、鈦酸異丙基三異丙苯基苯酯、四異丙基雙(亞磷酸二辛酯)鈦酸酯等鈦酸酯系偶合劑等，此等可單獨使用一種、或組合二種以上使用。

其中就流動性、難燃性觀點以矽烷偶合劑，尤其以具有二級胺基之矽烷偶合劑為宜。具有二級胺基之矽烷偶合劑係只要分子內具有二級胺基之矽烷偶合劑即不必特別限制，可為例如 γ -苯胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -苯胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -苯胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -苯胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -苯胺基丙基乙基二甲氧基矽烷、 γ -苯胺基甲基三甲氧基矽烷、 γ -苯胺基甲基三乙氧基矽烷、 γ -苯胺基甲基甲基二甲氧基矽烷、 γ -苯胺基甲基甲基二乙氧基矽烷、 γ -苯胺基甲基乙基二乙氧基矽烷、 γ -苯胺基甲基乙基二甲氧基矽烷、N-(對甲氧苯基)- γ -胺丙基三甲

(34)

氧基矽烷、N-(對甲氧苯基)- γ -胺丙基三乙氧基矽烷、N-(對甲氧苯基)- γ -胺丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(對甲氧苯基)- γ -胺丙基甲基二乙氧基矽烷、N-(對甲氧苯基)- γ -胺丙基乙基二乙氧基矽烷、N-(對甲氧苯基)- γ -胺丙基乙基二甲氧基矽烷、 γ -(N-甲基)胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -(N-乙基)胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -(N-丁基)胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -(N-苯甲基)胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -(N-甲基)胺丙基三乙氧基矽烷、 γ -(N-乙基)胺丙基三乙氧基矽烷、 γ -(N-丁基)胺丙基三乙氧基矽烷、 γ -(N-苯甲基)胺丙基三乙氧基矽烷、 γ -(N-甲基)胺丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -(N-乙基)胺丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -(N-丁基)胺丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -(N-苯甲基)胺丙基甲基二甲氧基矽烷、N- β -(胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -(β -胺乙基)胺丙基三甲氧基矽烷、N- β -(N-乙烯苯甲基胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧基矽烷等。其中以含有以下式(II)所示胺基矽烷偶合劑為最佳。

〔化 22〕



(式(II)中， R^1 係示選自氫原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基及 $\text{C}_1\sim\text{C}_2$ 烷氧基， R^2 示選自 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基及苯基， R^3 示甲基或乙基， n 示1~6之整數， m 示1~3之整數)。

(35)

偶合劑之全部配合量係對封閉用環氧樹脂成形材料而言，以 0.037~5 質量%為宜，更佳係 0.05~4.75 質量%，最佳係 0.1~2.5 質量%。未達 0.037 質量%時與框體之黏著性有降低之傾向，超過 5 質量%時封裝成形性會有降低之情形。

本發明之封閉用環氧樹脂成形材料中，就提高難燃性觀點，可以使用 (G) 具有磷原子之化合物。(G) 具有磷原子之化合物係只要可得本發明之效果即不予特別限制，可為經被覆或無被覆之赤磷、環磷氮化物等含磷及氮化合物、硝基三亞甲基磷酸三鈣鹽、甲烷-1-羥基-1,1-磷酸二鈣鹽磷酸鹽、三苯基磷化氧、2-(二苯基磷基)對苯二酚、2,2-[(2-二苯基磷基)-1,4-伸苯基]雙(氧化甲烯)]雙-環氧乙烷、三正辛基磷化氧等磷及磷氧化化合物、磷酸酯化合物等，此等可單獨使用一種、或組合二種以上使用。

赤磷可為以熱硬化性樹脂所被覆之赤磷，以無機化合物及有機化合物所被覆之赤磷等被覆赤磷為宜。

以熱硬化性樹脂所被覆之赤磷所用之熱硬化性樹脂係例如環氧樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、胺基甲酸乙酯樹脂、氰酸酯樹脂、尿素—福馬林樹脂、苯胺—福馬林樹脂、呋喃樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂等，此等可單獨使用一種、或組合二種以上使用。又，可用此等樹脂之單體或低聚物，同時進行被覆與聚合，藉由聚合所製造之熱硬化樹脂予以被覆者，熱硬化性樹脂

(36)

亦可在被覆後再硬化。其中就其與封閉用環氧樹脂成形材料中所配合之基質樹脂的互溶性觀點，以環氧樹脂、酚樹脂及三聚氰胺樹脂為宜。

做為以無機化合物及有機化合物所被覆之赤磷所用的無機化合物可為例如氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鈦、氫氧化鋯、含水氧化鋯、氫氧化鈹、碳酸鋇、碳酸鈣、氧化鋅、氧化鈦、氧化鎳、氧化鐵等，此等可單獨使用一種、或組合二種以上使用。其中以對磷酸離子之捕捉效果優的氫氧化鋯、含水氧化鋯、氫氧化鋁及氧化鋅為宜。

又，以無機化合物及有機化合物所被覆之赤磷所用的有機化合物，可為例如偶合劑或螯合劑等表面處理所用低分子量之化合物、熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂等較高分子量的化合物等，此等可單獨使用一種、或組合二種以上使用。其中就被覆效果之觀點以熱硬化性樹脂為宜，就其與封閉用環氧樹脂成形材料之互溶性觀點而言，以環氧樹脂、酚樹脂及三聚氰胺樹脂為較佳。

以無機化合物及有機化合物被覆赤磷時，其被覆處理之順序可為以無機化合物被覆後再被覆有機化合物，亦可用有機化合物被覆後再以無機化合物被覆，亦可以用兩者之混合物同時被覆。又，被覆形態可為物理性地吸附者，亦可為化學上結合者，亦可為其他形態者。無機化合物與有機化合物可在被覆後個別存在，亦可以兩者之一部份或全部結合之狀態者。

(37)

無機化合物及有機化合物之量係以無機化合物與有機化合物之質量比（無機化合物/有機化合物）為 1/99~99/1，更以 10/90~95/5 為較佳，最好為 30/70~90/10。較佳係調整無機化合物及有機化合物或做為其原料之單體、低聚物之使用量為如上述之質量比為最佳。

以熱硬化性樹脂所被覆之赤磷，以無機化合物及有機化合物所被覆之赤磷等被覆赤磷的製造方法可用例如特開昭 62-21704 號公報，特開昭 52-131695 號公報等所記載之公知被覆方法。被覆膜之厚度係只要可得本發明之效果即不必特別限制，被覆可為均勻地被覆赤磷表面者，亦可不均勻被覆者。

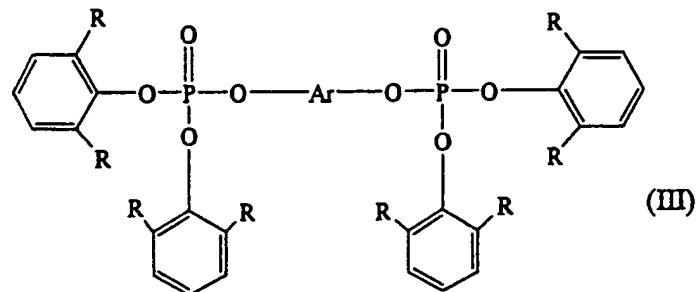
赤磷之粒徑係以平均粒徑（粒度分佈可累積 50 質量%之粒徑）為 1~100 μm 為宜，更佳係 5~50 μm 。平均粒徑未達 1 μm 時，成形品之磷酸離子濃度會太高而有耐濕性變差之情形，超過 100 μm 時使用於較狹小底座間距之高積體、高密度化半導體時，會有極容易發生配線變形、短路、切斷等不良之情況。

（G）具有磷原子之化合物中，就流動性觀點而言，以含有磷酸酯化合物、磷氧化物為宜。磷酸酯化合物係只要為磷酸與醇化合物或酚化合物之酯化合物即不予特別限制，可為例如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三（二甲苯基）酯、磷酸甲酚二苯酯、磷酸二甲苯基二苯酯、磷酸三（2,6-二甲苯基）酯及芳香族縮合磷酸酯等。其中就耐水解性觀點，以含有下述式

(38)

(III) 所示芳香族縮合磷酸酯化合物為宜。

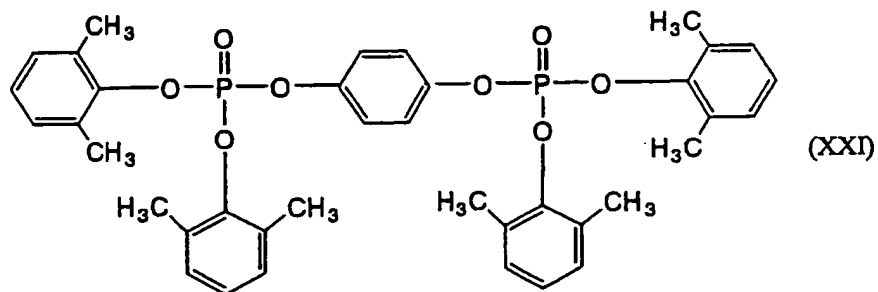
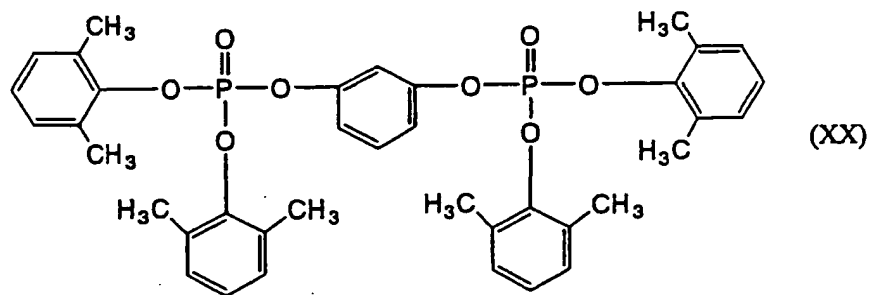
〔化 23〕



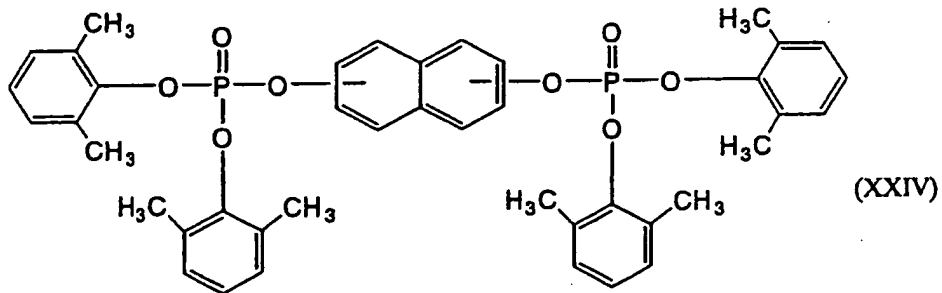
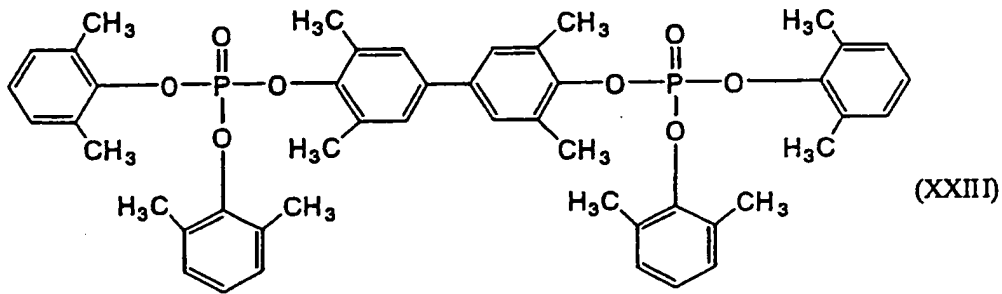
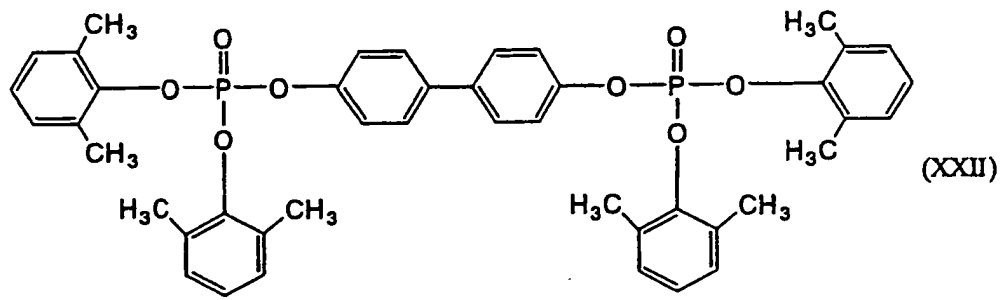
(以 (III) 中，式中 8 個 R 係 C₁~C₄ 烷基，可全部相同，亦可不同，Ar 示芳香族環)。

上述式 (III) 之磷酸酯化合物可例示如以下構造式 (XX) ~ (XXIV) 所示之磷酸酯。

〔化 24〕



(39)

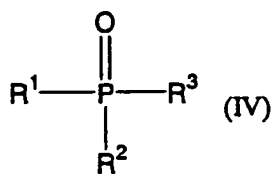


此等磷酸酯化合物之添加量係對於除填充劑之其他全部配成份而言，以磷原子之量為 0.2~3.0 質量%範圍內較適宜。較 0.2 質量%少時會有降低難燃效果之情形。超出 3.0 質量%時則會有降低成形性、耐濕性之情形，或成形時此等磷酸酯化合物會滲出，破壞其外觀。

使用磷化氧做為難燃劑時，磷化氧係以含有以下式 (IV) 所示磷化合物為宜。

(40)

〔化 25〕



(式 (IV) 中， R^1 、 R^2 及 R^3 係 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 取代或不取代之烷基、芳基、芳烷氧及氫原子之任一，可全部相同、亦可不同、惟除去全部均為氫原子之情形)。

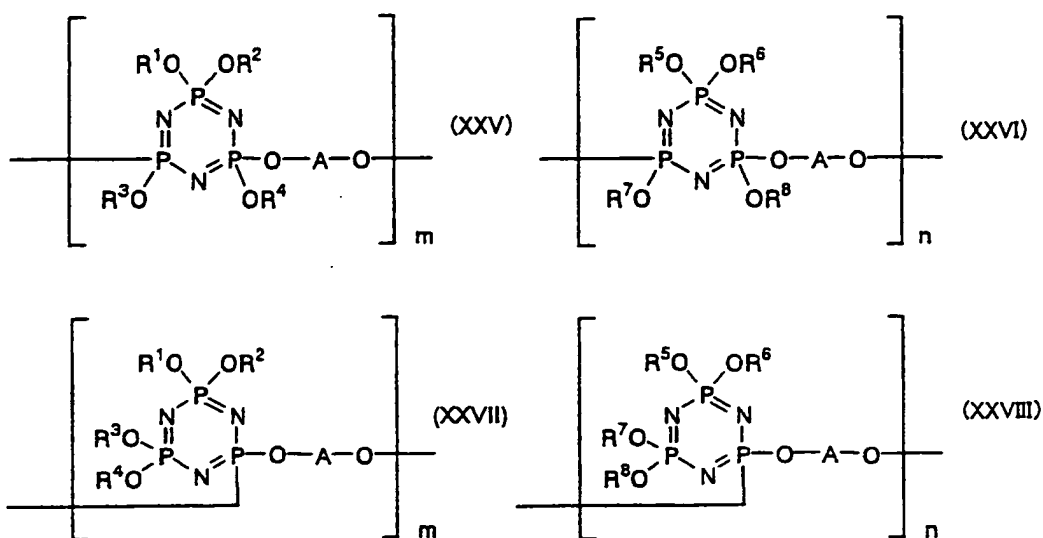
上述式 (IV) 所示磷化合物中，就耐水解性觀點， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 以取代或不取代之芳基為宜，尤其以苯基為宜。

磷化氧之配合量係對封閉用環氧樹脂成形材料以磷原子之量為 0.01~0.2 質量%為宜。較佳以 0.02~0.1 質量%，最佳以 0.03~0.08 質量%為宜。未達 0.01 質量%時會有降低難燃性之情形，超出 0.2 質量%時會有降低成形性、耐濕性之情形。

又，環磷氮係主鏈架構中含有做為重覆單位之以下式 (XXV) 及/或以下式 (XXVI) 之環狀磷氮化合物，或對磷氮環中之磷原子的取代位置為不同之以下式 (XXVII) 及/或以下式 (XXVIII) 做為重覆單位含於其中之化合物。

(41)

〔化 26〕



在此，式 (XXV) 及式 (XXVII) 中之 m 係 1~10 整數， $R^1 \sim R^4$ 係選自可具有取代基之 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、芳基及羥基，可全部相同或不同。A 係示 $C_1 \sim C_4$ 伸烷基或伸芳基，式 (XXVI) 及式 (XXVIII) 中之 n 係 1~10 整數， $R^5 \sim R^8$ 係選自可具有取代基之 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基或芳基，可全部相同或不同，A 係示 $C_1 \sim C_4$ 伸烷基或伸芳基，又，式中 m 個之 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 係 m 個之全部之 m 可為相同或不同， n 個 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 係 n 個之全部為相同或不同。上述式 (XXV) ~ 式 (XXVIII) 中做為以 $R^1 \sim R^8$ 所示之可具有取代基之 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基或芳基並不特別限制，惟可為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等之烷基、苯基、1-萘基、2-萘基等芳基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、鄰異丙苯基、間異丙苯基、對異丙苯基、茈基等烷基取代芳基、苯甲基、苯乙基等芳基取代烷基等，另外，此等取代

(42)

之取代基則可為烷基、烷氧基、芳基、羥基、胺基、環氧基、乙烯基、羥烷基、烷胺基等。

此等中，就環氧樹脂成形材料之耐熱性、耐濕性觀點，以芳基為宜，更佳係苯基或羥苯基。

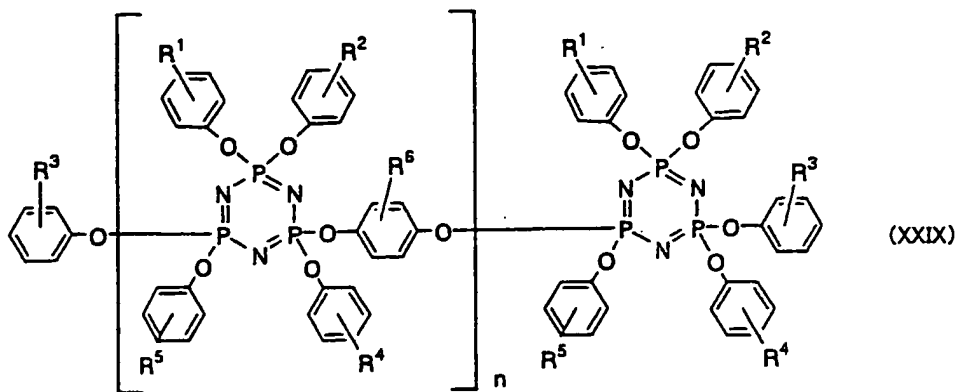
又，上述式 (XXV) ~ 式 (XXVIII) 中 $C_1 \sim C_4$ 烷基或伸芳基並不特別限制，惟可為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸異丙基、伸丁基、伸異丁基、伸苯基、伸甲苯基、伸二甲苯基、伸萘基及伸聯苯基等，其中就環氧樹脂成形材料之耐熱性、耐濕性觀點而言，以伸芳基為宜，更以伸苯基為最佳。

環狀磷氮化合物可為上述式 (XXV) ~ 式 (XXVIII) 之任一聚合物，上述 (XXV) 與上述 (XXVI) 之共聚物，或上述 (XXVII) 與上述式 (XXVIII) 之共聚物，惟共聚物時，可為無規共聚物、或嵌段共聚物、或交互共聚物之任一。其共聚莫耳比 m/n 並不特別限定，但就環氧樹脂硬化物之耐熱性或提高強度之觀點，以 $1/0 \sim 1/4$ 為宜，更以 $1/0 \sim 1/1.5$ 為更佳。又，聚合度 $m+n$ 係 $1 \sim 20$ ，較佳為 $2 \sim 8$ ，更佳係 $3 \sim 6$ 。

做為環狀磷氮化合物較佳者，可為例如以下式 (XXIX) 之聚合物，以下式 (XXX) 之共聚物等。

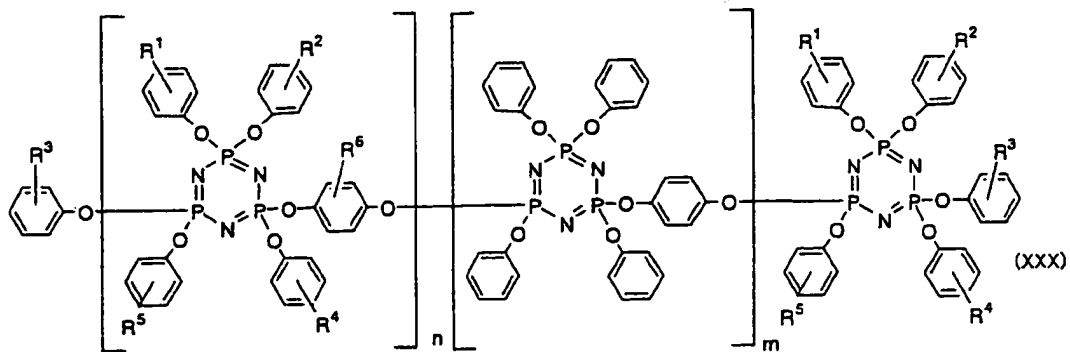
(43)

〔化 27〕



(在此式 (XXIX) 中， n 係 0~9 之整數， $R^1 \sim R^5$ 係分別獨立示氫原子或羥基)。

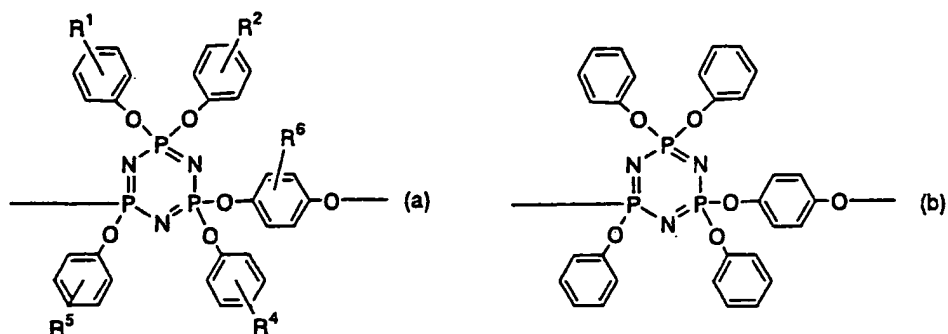
〔化 28〕



在此上述式 (XXX) 中之 m 、 n 係 0~9 之整數， $R^1 \sim R^6$ 係分別獨立選自氫原子或羥基。又，上述式 (XXX) 所示環狀磷氮化合物可為將 m 個重覆單位 (a) 與 n 個重覆單位 (b) 交互含有者，或嵌段狀含有者，無規狀含有者之任一，惟以無規狀含有者為宜。

(44)

〔化 29〕



(上述式 (a) 中之 $R^1 \sim R^6$ 係可分別獨立，選自氫原子或羥基)。

其中以上述式 (XXIX) 之以 n 個 3~6 之聚合物為主成份者，或上述式 (XXX) 之 $R^1 \sim R^6$ 為全部均為氫原子或其一個為羥基、 n/m 為 $1/2 \sim 1/3$ ，且 $n+m$ 為 3~6 之共聚物做為主成份者為宜。又，市販之磷氮化合物有 SPE-100 (大塚化學公司商品名) 等可以取得。

(G) 具有磷原子之化合物的配合量並不特別限制，惟對除去 (J) 無機填充劑之其他全部配合成份而言，以磷原子量為 0.01~50 質量%為宜，更以 0.1~10 質量%為宜，最佳係 0.5~3 質量%。配合量未達 0.01 質量%時，難燃性會有不足之情形，超出 50 質量%時會有降低成形性、耐濕性之情形。

本發明中係就脫模性觀點，還可以更含有 (H) 重量平均分子量為 4000 以上之直鏈型氧化聚乙烯，及 (I) 將 $C_5 \sim C_{30}$ 之 α -烯烴與馬來酸酐之共聚物，以 $C_5 \sim C_{25}$ 之一價醇予以酯化之化合物。(H) 重量平均分子量為 4000 以上之直鏈型氧化聚乙烯係做為脫模劑作用者。在此所稱直鏈

(45)

型聚乙烯係指側鏈烷基鏈之碳數為主鏈烷基碳數的 10%左右以下之聚乙烯而言，通常係被分類為針入度為 2 以下之聚乙烯者。

又，氧化聚乙烯係指具有酸值之聚乙烯而言。(H)成份之重量平均分子量係就脫模性之觀點以具有 4000 以上為宜，就黏著性，為防止模型、封裝沾污之觀點以 30,000 以下為宜，較佳係 5,000~20,000，更佳係 7,000~15,000。在此所指重量平均分子量係指以高溫 GPC (凝膠滲透層析) 所測定之值而言。又，本發明中之高溫 GPC 測定方法係如以下者。

測定器：Waters 公司製高溫 GPC

(溶媒：二氯苯

溫度：140°C

標準物質：聚苯乙烯)

管柱：Polymerlabolatrix 公司製商品名 PLgel MIXED-B 10 μm (7.5mm \times 300mm) \times 2 支

流量：1.0ml/分鐘 (試料濃度：0.3wt/vol%)

(注入量：100 μl)

又 (H) 成份酸值並不特別限制，但就脫模性之觀點以 2~50mg/KOH 為宜，更以 10~35mg/KOH 為最佳。

(H) 成份之配合量並不特別限制，以對 (A) 環氧樹脂為 0.5~10 質量%為宜，更以 1~5 質量%為最佳。配合量未達 0.5 質量%時會有降低脫模性之傾向，超過 10 質量%時黏著性及模型、封裝沾污之改善效果會有變差之情形

(46)

本發明中所用 (I) 以 $C_5 \sim C_{25}$ 一價醇予以酯化 $C_5 \sim C_{30}$ α -烯烴與無水馬來酸之共聚物所成化合物亦可做為脫模劑作用者，與 (H) 成份之直鏈型氧化聚乙烯及 (A) 成份之環氧樹脂的任一，其互溶性高，可防止黏著性降低及模型·封裝沾污的效果。

(I) 成份所用 $C_5 \sim C_{30}$ α -烯烴並不特別限制，惟可為例如 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、1-廿碳烯、1-廿二烯、1-廿三碳烯、1-廿四碳烯、1-廿五碳烯、1-廿六碳烯、1-廿七碳烯等直鏈型 α -烯烴、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-十二碳烯、4-甲基-5-乙基-1-十八碳烯、3,4,5-三乙基-1-廿碳烯等支鏈型 α -烯烴等，此等可單獨使用一種、或組合二種以上使用。其中以 $C_{10} \sim C_{25}$ 直鏈型 α -烯烴為宜，尤以 1-廿碳烯、1-廿二碳烯、1-廿三碳烯等 $C_{15} \sim C_{25}$ 直鏈型 α -烯烴為最佳。

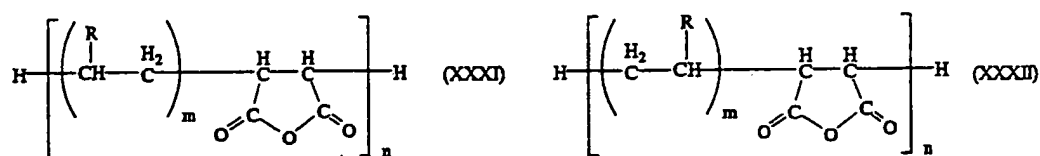
(I) 成份所用之 $C_5 \sim C_{25}$ 一價醇並不特別限制，例如可為戊醇、異戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、月桂醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十七烷醇、硬脂醇、十九烷醇、廿烷醇等直鏈型或支鏈型之脂肪飽和醇、己烯醇、2-己烯-1-醇、1-己烯-3-醇、戊烯醇、2-甲基-1-戊烯醇等直鏈型或支鏈型脂肪族不

(47)

飽和醇、環戊醇、環己醇等脂環式醇、苯甲醇、肉桂醇等芳香族醇、糠醇等雜環式醇等，此等可單獨使用一種、或組合二種以上使用。其中以 $C_{10}\sim C_{20}$ 直鏈型醇為宜，最佳係 $C_{15}\sim C_{20}$ 直鏈型脂肪族飽和醇。

本發明之 (I) 成份中 $C_5\sim C_{30}$ α -烯烴與馬來酐之共聚物並無特別限制，惟例如可為如下式 (XXXI) 所示化合物，以下式 (XXXII) 所示化合物等，市販品有以 1-廿碳烯、廿二碳烯及廿四碳烯做為原料之 Nissan electol WPB-1 (日本油脂公司製商品名) 等可以取得。

〔化 30〕



(式 (XXXI) 及 (XXXII) 中，R 係選自 $C_3\sim C_{28}$ 之一價脂肪族烴基，n 係 1 以上之整數，m 係正整數)。

上述式 (XXXI) 及 (XXXII) 中之 m 係表示對 1 莫耳馬來酐共聚合多少莫耳之 α -烯烴者，並不特別限制，惟以 0.5~10 為宜，更以 0.9~1.1 為最佳。

(I) 成份之共聚物的製造方法並不特別限制，可用一般之共聚法。反應中亦可以使用可溶 α -烯烴與馬來酐之有機溶劑等。有機溶劑並不特別限制，惟以甲苯為宜，亦可用醇系溶劑、醚系溶劑、胺系溶劑等。反應溫度係視所用有機溶劑之種類而不同，由反應性、生產率觀點，以 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 為宜，更以 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 為最佳。反應時間係只要

(48)

可得共聚物即不必特別限制，惟就生產率觀點以 1~30 小時為宜，更以 2~15 小時為宜，最佳係 4~10 小時。反應完後視其需要，可在加熱減壓下等除去未反應成份，溶劑等。其條件係以溫度為 100~220°C，較佳為 120~180°C，壓力為 $13.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下，較佳係 $8 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下，以 0.5~10 小時之時間為宜。又，反應中亦可視其需要加入胺系觸媒、酸觸媒等反應觸媒。反應系之 pH 以 1~10 左右為宜。

(I) 成份之以 $C_5 \sim C_{25}$ 之一價醇使共聚物酯化之方法並不特別限制，惟可用使一價之醇加成反應共聚物等之一般方法。共聚物與一價醇之反應莫耳比並不特別限定，可任意設定，惟可調整此反應莫耳比予以控制親水性之程度，所以最好配合目的之封閉用環氧樹脂成形材料適當地設定為宜。反應中亦可使用對共聚物可溶之有機溶劑。有機溶劑並不特別限定，惟以甲苯為宜，亦可使用醇系溶劑、醚系溶劑、胺系溶劑等。反應溫度係視所用有機溶劑之種類而不同，由反應性、生產率觀點，以 50~200°C 為宜，更以 80~120°C 為最佳。反應時間不必特別限制，惟就生產率觀點以 1~30 小時為宜，更以 2~15 小時為宜，最佳係 4~10 小時。反應完後視需要，可在加熱減壓下等除去未反應成份，溶劑等。其條件係以溫度為 100~220°C，較佳為 120~180°C，壓力為 $13.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下，較佳係 $8 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下，以 0.5~10 小時之時間為宜。又，反應中亦可視其需要加入胺系觸媒、酸觸媒等反應觸媒。反應系之 pH 以 1~10 左右為宜。

(49)

(I) 成份之以一價醇使 α -烯烴與無水馬來酸之共聚物予以酯化的化合物係例如在構造中含有一種以上選自以下式 (a) 或 (b) 所示二酯，及式 (c) ~ (f) 所示單酯之重覆單位的化合物等。又，含有 (g) 或 (h) 所示非酯、或含無水馬來酸開環後具有二個 COOH 基之構造者亦可。此類化合物可為

(1) 主鏈架構為單獨任一種之 (a) ~ (f) 所構成者

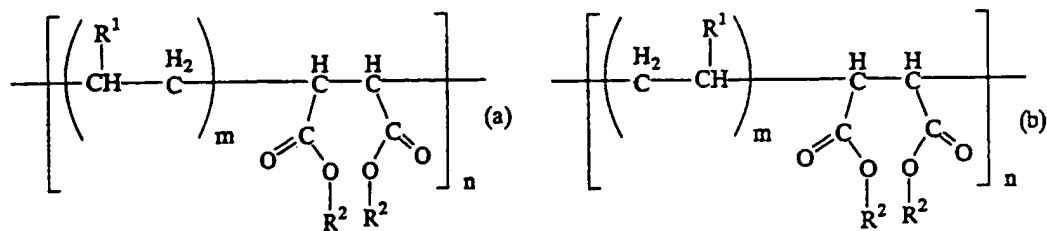
(2) 主鏈架構中任意地含有、規則性地含有、嵌段狀地含有任二種以上之式 (a) ~ (f) 者，

(3) 在主鏈架構中任意地含有、規則性地含有、嵌段狀地含有式 (a) ~ (f) 之任一種或二種以上與式 (g) 及 (h) 之至少其一者等，此等可單獨使用一種、或組合二種以上使用。

又，可以含有 (4) 主鏈架構中任意地含有、規則地含有、嵌段地含有三 (g) 及 (h) 者，與

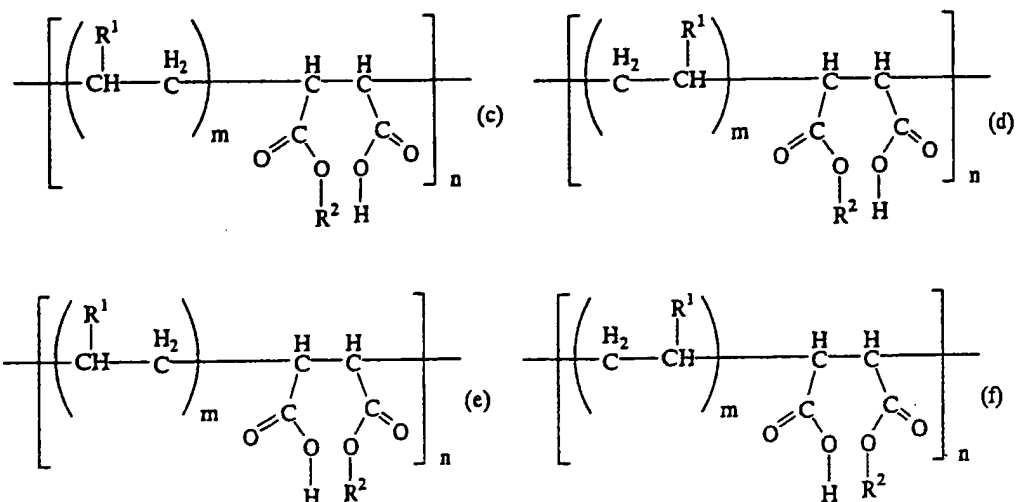
(5) 主鏈架構為由 (g) 或 (h) 之任一單獨所構成者的任一或雙方者。

〔化 31〕

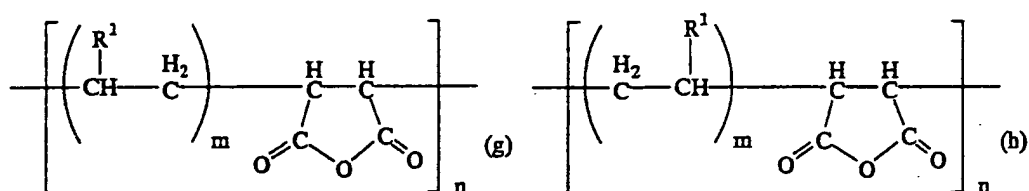


(50)

〔化 32〕



〔化 33〕



(上述式 (a) ~ (h) 中 R^1 係選自 $C_3 \sim C_{28}$ 之一價脂肪族烴基， R^2 係選自 $C_5 \sim C_{25}$ 之一價烴基， m 係正整數)。

上述式 (a) ~ (h) 中之 m 係表示對 1 莫耳無水馬來酸共聚合多少莫耳之 α -烯烴者，並不特別限制，惟以 0.5~10 為宜，更以 0.9~1.1 為最佳。

(I) 成份之單酯化率係可配合與 (H) 成份之組合適當地選擇者，由脫模性之觀點而言，以 20% 以上為宜，做為 (I) 成份係以含有式 (c) ~ (f) 所示單酯之任一種或二種以上合併為 20 莫耳% 以上化合物為宜，並以含有 30 莫耳% 以上之化合物為宜。

又，(I) 成份之重量平均分子量係就防止模型、封

(51)

裝沾污及成形性之觀點，以 5,000~100,000 為宜，尤以 10,000~70,000 為較佳，最好係 15,000~50,000 為宜。重量平均分子量若未達 5,000 時，防止模型、封裝沾污之效果會降低，超出 100,000 時化合物之軟化點被提昇，會有混捏性等變差之情形。在此重量平均分子量係指以常溫 GPC 測定之數值而言。本發明中之常溫 GPC 的重量平均分子量之測定方法係如下者。

測定器：島津製作所製 LC-6C

管柱：Shodex KF-802.5+KF-804+KF-806

溶劑：THF（四氫呋喃）

溫度：室溫（25℃）

標準物質：聚苯乙烯

流量：1.0ml/分鐘（試料濃度約 0.2wt/vol%）

注入量：200 μ l

（I）成份之配合量並不特別限制，惟對（A）環氧樹脂以 0.5~10 質量%為宜，更佳係 1~5 質量%。配合量未達 0.5 質量%時會有脫模性降低之傾向，超過 10 質量%時會有降低耐逆流性之情形。

就耐逆流性或模型、封裝沾污之觀點而言，本發明中之脫模劑的（H）成份及（I）成份之至少其一係最好將（H）成份及（I）成份之至少其一預先混合於（A）成份，即可提高此等在基質樹脂中之分散性，具有防止耐逆流性之降低或模型、封裝之沾污的效果。

預先混合之方法並不特別限制，只要（H）成份及（I

(52)

) 成份之至少其一可以分散於 (A) 成份之環氧樹脂中，即使用任何方法均可，例如可為在室溫~220℃攪拌 0.5~20 小時等方法。由分散性、生產率之觀點而言，以 100~200℃，較佳為 150~170℃溫度，攪拌 1~10 小時，較佳為 3~6 小時之時間。

預先混合所用之 (H) 成份及 (I) 成份之至少其一可以與 (A) 成份之全量預先混合，亦可預先混合一部份即可得充分之效果。這時預先混合之 (A) 成份的量係最好為 (A) 成份之全量的 10~50 質量%為宜。

又，將 (H) 成份與 (I) 成份之任一與 (A) 成份預先混合，雖可得提高分散性之效果，惟將 (H) 成份及 (I) 成份之雙方與 (A) 成份預先混合更能提高其效果，較為適宜。預先混合時之三成份的添加順序並不特別限制，可以全部同時添加混合，亦可以先將 (H) 成份與 (I) 成份之任一添加混合於 (A) 成份，然後再添加混合所剩之成份。

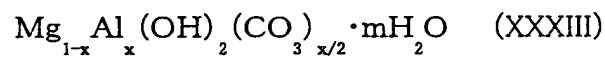
本發明之封閉用環氧樹脂成形材料中還可以為提高難燃性目的，視其需要配合以往公知之非鹵素、非銻之難燃劑。例如可為三聚氰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺改性之酚樹脂、具三吡環之化合物、三聚氰酸衍生物、異三聚氰酸衍生物等含氮化合物、氫氧化鋁、錫酸鋅、硼酸鋅、鉬酸鋅、二環戊二烯基鐵等含金屬元素之化合物等。此等可單獨使用一種、或組合二種以上使用。

又，本發明之封閉用環氧樹脂成形材料中，就提高 IC

(53)

等半導體元件之耐濕性及放置高溫特性之觀點，還可添加陰離子交換體。陰離子交換體並不特別限制，可使用以往公知者，例如可為水滑石類、或選自鎂、鋁、鈦、銳、鉍等元素之含水氧化物等，此等可單獨使用一種、或組合二種以上使用。其中以下述組成式 (XXXIII) 所示水滑石為宜。

〔化 34〕



(上述式 (XXXIII) 中 $0 < x < 0.5$ ， m 係整數)

另外，本發明之封閉用環氧樹脂成形材料中還可視其需要配合其他之添加劑，例如高級脂肪酸、高級脂肪酸金屬鹽、酯系蠟、聚烯烴系蠟、聚乙烯、氧化聚乙烯等脫模劑、碳黑等著色劑、聚矽氧油或聚矽氧橡膠粉末等應力緩和劑等。

本發明之封閉用環氧樹脂成形材料係只要可以均勻地分散混合各種原材料，使用任何手法均可調製，做為一般之手法係以混合機等充分混合所定量之原材料後，以混練機、擠製機、壓碎機、行星式混合機等混合或熔融混捏後，冷卻，視其需要去泡、粉碎之方法等。又，視其需要亦可以配合成形條件之尺寸及質量予以使其成顆粒化。

使用本發明之封閉用環氧樹脂成形材料做為封閉材料、封閉半導體裝置等之電子零件裝置之方法，一般係採用低壓遞法塑法，惟亦可為噴射成形法、壓縮成形法等。亦可用分配方式、注入型方式、印刷方式等。

(54)

具備以本發明所得封閉型環氧樹脂成形材料封閉之元件的電子零件裝置係有在引線框、已配線好之載波帶、配線板、玻璃、矽晶圓等支持材料或封裝基板上搭載半導體晶片、電晶體、二極體、閘流體等主動元件、電容器、電阻體、線圈等被動元件等元件，將其必需部份以本發明之封閉用環氧樹脂成形材料封閉之電子零件裝置等。

在此，封裝基板並不特別限制，例如可為有機基板、有機基板、有機薄膜、陶瓷基板、玻璃基板等插入式選擇指基板、液晶用玻璃基板、MCM (multi chip module) 用基板、混合式 IC 用基板等。

具備此等元件之電子零件裝置有例如半導體裝置、具體言有導線框 (島狀物、端子) 上固定有半導體晶片等之元件，以引線接合或撞擊連接結合墊等元件之端子部與導線部後，使用本發明之封閉用環氧樹脂成形材料，藉由傳遞模型法等封閉所成之 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) 等樹脂封閉型 IC，以本發明之封閉用環氧樹脂成形材料封閉導線結合於捲帶之半導體晶片之 TCP (Tape Carrier Package)，將配線結合、覆晶晶片結合、焊接等連接於配線板或玻璃上形成之配線的半導體晶片，用本發明之封閉用環氧樹脂成形材料封閉之 COB (Chip on Board) 、 COG (Chip on

(55)

Glass) 等裸晶片封裝之半導體裝置，以本發明之封閉用環氧樹脂成形材料封閉在配線板或玻璃上形成之配線上以導線接合、覆晶晶片結合、焊接等連接之半導體晶片、電晶體、二極體、閘流體等主動元件及/或電容器、電阻體、線圈等被動元件所成之形成混合式 IC、MCM (Multi Chip Module) 母板連接用端子的插入式選擇指基板，將其搭載於半導體晶片，藉由撞擊或導線結合，連接半導體晶片與插入式選擇式基板上所形成之配線後，以本發明之封閉用環氧樹脂成形材料封閉半導體晶片搭載側之 BGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package)、MCP (Multi Chip Package) 等。又，此等半導體裝置可為在封裝基板上以搭載二個以上元件之形式所成之疊層型封裝，亦可為將二個以上元件以封閉用環氧樹脂成形材料一次封閉之總括塑模型封裝。

實施例

以下藉由實施例說明本發明，惟本發明之範圍並不受此等實施例所限定者。

[實施例用氫氧化鎂之合成例]

(1) 氫氧化鎂 1

加熱 20 ℓ 氫氧化鎂漿料 (濃度 : 150g/l) 為 80℃，以 450g 矽酸鈉做為 SiO₂ 加入後，以 1 小時之時間滴下硫酸，使漿料之 pH 可成為 9 為止，加熱此漿料為 80℃ 1 小

(56)

時。以過濾自此漿料分離表面處理之氫氧化鎂，經水洗、乾燥、粉碎，得氫氧化鎂 1。

(2) 氫氧化鎂 2

加熱 20 ℓ 氫氧化鎂漿料（濃度：150g/l）為 80℃，以 300g 矽酸鈉做為 SiO_2 加入後，以 1 小時之時間滴下硫酸，使漿料之 pH 可成為 9 為止，加熱此漿料為 80℃ 1 小時。其次，在此漿料中加入含 90g 甲基氫化聚矽氧烷之乳膠，於 80℃ 攪拌 1 小時後，自此漿料過濾分離表面處理之氫氧化鎂，經水洗、乾燥、粉碎，得氫氧化鎂 2。

(3) 氫氧化鎂 3

加熱 20 ℓ 氫氧化鎂漿料（濃度：150g/l）為 80℃，以 90g 矽酸鈉做為 SiO_2 加入後，以 1 小時之時間滴下硫酸，使漿料之 pH 可成為 9 為止，加熱此漿料為 80℃ 1 小時。維持於 pH9，同時加入以 Al_2O_3 換算為 30g 之鋁酸鈉與硫酸，加熱小時。其次，在此漿料中加入含 90g 甲基氫化聚矽氧烷之乳膠，於 80℃ 攪拌 1 小時後，以過濾自此漿料中分離表面處理之氫氧化鎂，經水洗、乾燥、粉碎，得氫氧化鎂 3。

(4) 氫氧化鎂 4

加熱 20 ℓ 氫氧化鎂漿料（濃度：150g/l）為 80℃，以 90g 矽酸鈉做為 SiO_2 加入後，以 1 小時之時間滴下硫

(57)

酸，使漿料之 pH 可成爲 9 爲止，加熱此漿料爲 80°C 1 小時。其次在此漿料中加入含 90g，癸基三甲氧基矽烷之乳膠，於 80°C 攪拌 1 小時後，以過濾自此漿料中分離表面處理之氫氧化鎂，經水洗、乾燥、粉碎，得氫氧化鎂 4。

(5) 氫氧化鎂 5

加熱 20 ℓ 氫氧化鎂漿料（濃度：150g/l）爲 80°C，以 90g 矽酸鈉做爲 SiO₂ 加入後，以 1 小時之時間滴下硫酸，使漿料之 pH 可成爲 9 爲止，加熱此漿料爲 80°C 1 小時。其次，在此漿料中加入 0.9 ℓ 硬脂酸鈉之 10 重量%水溶液，於 80°C 加熱小時後，以過濾自此漿料分離表面處理之氫氧化鎂，經水洗、乾燥、粉碎，得氫氧化鎂 5。

(6) 氫氧化鎂 6

加熱 20 ℓ 氫氧化鎂漿料（濃度：150g/l）爲 80°C，以 1.5g 矽酸鈉做爲 SiO₂ 加入後，以 1 小時之時間滴下硫酸，使漿料之 pH 可成爲 9 爲止，加熱此漿料爲 80°C 1 小時。自此漿料以過濾分離表面處理之氫氧化鎂，經水洗、乾燥、粉碎得氫氧化鎂 6。

(7) 氫氧化鎂 7

加熱 20 ℓ 氫氧化鎂漿料（濃度：150g/l）爲 80°C，以 900g 矽酸鈉做爲 SiO₂ 加入後，以 1 小時之時間滴下硫酸，使漿料之 pH 可成爲 9 爲止，加熱此漿料爲 80°C 1 小

(58)

時。自此漿料以過濾分離表面處理之氫氧化鎂，經水洗、乾燥、粉碎，得氫氧化鎂 7。

(8) 氫氧化鎂 8

以過濾分離 20 份氫氧化鎂之漿料（濃度：150g/l），並予以水洗、乾燥、粉碎。以乾燥一邊攪拌此氫氧化鎂，一邊加入 90g 甲基氫化聚矽氧烷，攪拌 10 分鐘後，以 150℃ 加熱處理 1 小時，得氫氧化鎂 8。

(9) 氫氧化鎂 9

以未經任何處理之氫氧化鎂做為氫氧化鎂 9。

經合成之各種氫氧化鎂的處理比率示於表 1。

表 1 各種氫氧化鎂

項目	實施例用氫氧化鎂								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
氫氧化鎂	100	100	100	100	100	100	100	100	100
二氧化矽	15	10	3	3	3	0.05	30	-	-
氧化鋁	-	-	1	-	-	-	-	-	-
甲基氫化聚矽氧烷	-	3	3	-	-	-	-	3	-
癸基三甲氧基矽烷	-	-	-	3	-	-	-	-	-
硬脂酸鈉	-	-	-	-	3	-	-	-	-

〔脫模劑之合成例〕

(59)

做為 α -烯烴與無水馬來酸之共聚物使用 1-廿碳烯、1-廿二碳烯及 1-廿四碳烯之混合物與無水馬來酸之共聚物（日本油脂公司製，商品 Nissan elctole WPB-1），一價醇則使用硬脂醇，將此等溶解於甲苯，於 100°C 反應 8 小時後，階段性地昇溫至 160°C，除去甲苯，再於減壓下，160°C 反應 6 小時除去未反應成份，得重量平均分子量 34,000，單酯化率 70 莫耳 % 之酯化化合物（（I）成份：脫模劑 3）。在此重量平均分子量係做為溶媒使用 THF（四氫呋喃），以 GPC 測定之值。

[實施例 1~21、比較例 1~7]

以表 2~表 5 所示質量份配合以下各成份：

做為環氧樹脂用環氧樹脂 1：環氧當量 196，熔點 106°C 之聯苯型環氧樹脂（Japan epoxyresin 公司製，商品名 Epicort YX-4000H）、環氧樹脂 2：環氧當量 245，熔點 110°C 之含硫原子之環氧樹脂（東都化成公司製，商品名 YSLV-120TE）、環氧樹脂 3：環氧當量 266，軟化點 67°C 之 β -萘醇·芳烷型環氧樹脂（東都化成公司製，商品名 ESN-175）；及環氧樹脂 4：環氧當量 195，軟化點 65°C 之鄰甲酚—酚醛清漆型環氧樹脂（住友化學工業公司製，商品名 ESCN-190）。

做為硬化劑用硬化劑 1：軟化點 70°C，羥基當量 175 之酚·芳烷樹脂（三井化學公司製，商品 milex XLC-3L）、硬化劑 2：軟化點 80°C，羥基當量 199 之聯苯·芳烷基樹脂

(60)

(明和化成公司製，商品名MEH-7851)及硬化劑3：軟化點80℃，羥基當量106之酚—酚醛清漆樹脂(明和化成公司製，商品名H-1)。

做為硬化促進劑用硬化促進劑1：三苯膦、硬化促進劑2：三苯膦與1,4-苯醌之加成物及硬化促進劑3：三丁基膦與1,4-苯醌之加成物。

偶合劑可使用 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(環氧矽烷)，含二級胺基之矽烷偶合劑的 γ -苯胺基丙基三甲氧基矽烷(苯胺基矽烷)。

做難燃劑可使用氫氧化鎂1~9之上述表1所示各種表面被覆之氫氧化鎂、氧化鋅、芳香族縮合磷酸酯(大八化學工業公司製，商品名PX-200)、氧化三苯膦、三氧化銻及環氧當量397、軟化點69℃、溴含量49質量%之雙酚A型溴化環氧樹脂(東都化成公司製，商品名YDB-400)。

做為無機填充劑可使用平均粒徑14.5 μm ，比表面積 $2.8\text{m}^2/\text{g}$ 之球狀熔融矽石，做為其他添加劑可用巴西棕櫚蠟(脫模劑1)，重量平均分子量8,800，針入度1，酸值30mg/KOH之直鏈型氧化聚乙烯((H)成份；脫模劑2；Culaliant公司製，商品名PED 153)，上述調製之(I)成份(脫模劑3)，及碳黑(三菱化學公司製，商品名MA-100)。

於80℃混捏溫度，10分鐘混捏時間之條件下進行輥混捏，製作為實施例1~21，比較例1~7。

(61)

表 2 配合組成 1

配合成份	實施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
環氧樹脂1	100	100	100	100	100	100	100	100
環氧樹脂2								
環氧樹脂3								
環氧樹脂4								
溴化環氧樹脂								
硬化劑1	89	89	89	89	89	89	89	89
硬化劑2								
硬化劑3								
硬化促進劑1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬化促進劑2								
硬化促進劑3								
氫氧化鎂1	100							100
氫氧化鎂2		100						
氫氧化鎂3			100					
氫氧化鎂4				100				
氫氧化鎂5					100			
氫氧化鎂6						100		
氫氧化鎂7							100	
氫氧化鎂8								
氫氧化鎂9								
氧化鋅							5.0	
磷酸酯								10.0
氧化三苯磷								
三氧化銻								
環氧矽烷	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
苯胺矽烷								1.0
脫模劑1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
脫模劑2								
脫模劑3								
碳黑	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
熔融矽烷	953	953	953	953	953	953	953	953
填充劑量 (質量%)	84	84	84	84	84	84	84	84

(62)

表 3 配合組成 2

配合成份	實施例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
環氧樹脂1	100	100	100	100	100			
環氧樹脂2						100		
環氧樹脂3							100	
環氧樹脂4								100
溴化環氧樹脂								
硬化劑1	89	89	89	89	89	71	66	90
硬化劑2								
硬化劑3								
硬化促進劑1					2.0			
硬化促進劑2	2.0	2.0	2.0			2.0	2.0	2.0
硬化促進劑3				2.0				
氫氧化鎂1	100	100	100	100	100	100	100	100
氫氧化鎂2								
氫氧化鎂3								
氫氧化鎂4								
氫氧化鎂5								
氫氧化鎂6								
氫氧化鎂7								
氫氧化鎂8								
氫氧化鎂9								
氧化鋅	5.0							
磷酸酯		10.0						
氧化三苯磷			10.0					
三氧化銻								
環氧矽烷	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
苯胺矽烷								
脫模劑1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
脫模劑2								
脫模劑3								
碳黑	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
熔融矽烷	948	1007	1007	953	953	858	827	956
填充劑量 (質量%)	84	84	84	84	84	84	84	84

(63)

表 4 配合組成 3

配合成份	實施例				
	17	18	19	20	21
環氧樹脂1	100		100	100	100
環氧樹脂2					
環氧樹脂3					
環氧樹脂4		100			
溴化環氧樹脂					
硬化劑1			89	89	89
硬化劑2	102				
硬化劑3		54			
硬化促進劑1					
硬化促進劑2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬化促進劑3					
氫氧化鎂1	100	150	10	200	100
氫氧化鎂2					
氫氧化鎂3					
氫氧化鎂4					
氫氧化鎂5					
氫氧化鎂6					
氫氧化鎂7					
氫氧化鎂8					
氫氧化鎂9					
氧化鋅					
磷酸酯					
氧化三苯磷					
三氧化銻					
環氧矽烷	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
苯胺矽烷					
脫模劑1	2.0	2.0	2.0	2.0	
脫模劑2					2.0
脫模劑3					2.0
碳黑	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
熔融矽烷	1019	716	1043	853	964
填充劑量 (質量%)	84	84	84	84	84

(64)

表 5 配合組成 4

配合成份	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
環氧樹脂1	100	100	100	100	100	100	85
環氧樹脂2							
環氧樹脂3							
環氧樹脂4							
溴化環氧樹脂							15
硬化劑1	89	89	89	89	89	89	83
硬化劑2							
硬化劑3							
硬化促進劑1							
硬化促進劑2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬化促進劑3							
氫氧化鎂1							
氫氧化鎂2							
氫氧化鎂3							
氫氧化鎂4							
氫氧化鎂5							
氫氧化鎂6							
氫氧化鎂7							
氫氧化鎂8	100						
氫氧化鎂9		100					
氧化鋅				5.0			
磷酸酯					20.0		
氧化三苯磷						20.0	
三氧化銻							6.0
環氧矽烷	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
苯胺矽烷							
脫模劑1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
脫模劑2							
脫模劑3							
碳黑	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
熔融矽烷	953	953	1053	1048	1160	1160	1038
填充劑量 (質量%)	84	84	84	84	84	84	84

(65)

對製作之實施例 1~21，比較例 1~7 之封閉用環氧樹脂成形材料的特性，依以下各試驗求得，結果示於表 6~表 9。

(1) 螺線流動度

使用依據 EMMI-1-66 之螺線流動度測定用模型，藉由壓鑄成形機，於 180℃ 模型溫度，6.9MPa 成形壓力，90 秒硬化時間之條件成形封閉用環氧樹脂成形材料，求得流動距離 (cm)。

(2) 熱時硬度

依上述 (1) 之成形條件成形封閉用環氧樹脂成形材料為 50mm 直徑 × 3mm 厚度之圓板，成形後立即以肖爾 (Shore) D 型硬度計測定。

(3) 難燃性

使用可成形為厚度 1/16 吋之試驗片之模型，以上述 (1) 之成形條件成形，再於 180℃ 5 小時後進行硬化，依 UL-94 試驗法評估難燃性。

(4) 耐酸性

使用封閉用環氧樹脂成形材料，依上述 (3) 之條件成形，然後硬化製作搭載 8mm × 10mm × 0.4mm 矽晶片之 20mm × 14mm × 2mm 外形尺寸之 80 插頭扁平封裝 (QFP)，

(66)

經焊熔鍍處理，以目視觀察其表面腐蝕之程度。

(5) 剪切脫模性

使用插入有縱 50mm×橫 35mm×厚度 0.4mm 鍍鉻不銹鋼板，在其上可成形可成形直徑 20mm 圓板之模型，依上述條件成形封閉用環氧樹脂成形材料，成形後立即抽出該不銹鋼板，記錄其最大抽出力。對相同之不銹鋼板連續重覆上述 10 次，求得第 2 次至第 10 次為止抽出力之平均值予以評估。

(6) 耐逆流性

使用封閉用環氧樹脂成形材料以上述 (3) 之條件成形搭載 8mm×10mm×0.4mm 矽晶片之外形尺寸 20mm×14mm×2mm 之 80 插頭扁平封裝 (QFP)，然後經硬化予以製作，以 85℃, 85%RH 條件加濕，每一定時間，以 240℃, 10 秒之條件進行再流平處理，觀察有無裂痕，以試驗封裝數 (5 個) 發生裂痕之封裝數做為評估。

(7) 耐濕性

使用封閉用環氧樹脂成形材料，以上述 (3) 之條件成形 5 μm 厚之氧化膜上施予線寬 10 μm，厚度 1 μm 鉛線之搭載有 6mm×6mm×0.4mm 測試用矽晶片之外形尺寸 20mm×14mm×2.7mm 的 80 插頭扁平包裝 (QFP)，然後硬化予製作，施予前處理後加濕，以每一所定時間調度鉛配線腐蝕

(67)

所引起之斷線，以對10個試驗封裝數所發生不良之封裝數予以評估。

又，前處理係於85℃，85%RH，72小時之條件加濕扁平裝袋後，進行215℃，90秒鐘之汽相（氧化）逆流處理。其後之加濕係以0.2MPa，121℃之條件進行。

(8) 高溫放置特性

使用銀糊料搭載在5 μm厚之氧化膜上施予線寬10 μm，厚度1 μm鋁配線之5mm×9mm×0.4mm測試用矽晶片，藉由熱型導線接合，於200℃以Au線連接晶片之結合片與內導線成爲16插頭型DIP（Dual Inline Package），使用封閉用環氧樹脂成形材料以上述（3）之條件予以成形後經硬化予以製作，於200℃高溫槽中保管，每隔所定時取出進行導通試驗，以對於10個試驗封裝發生導通不良之封裝數評估高溫放置特性。

(68)

表 6 封閉材料物性 1

特 性	實 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
難燃性,總殘留火陷時間(秒)	25	12	8	7	9	20	42	17
判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
螺線流動 (cm)	127	135	147	132	131	130	122	138
熱時硬度 (ShoreD)	74	78	80	77	77	76	75	77
耐酸性	○	◎	◎	◎	◎	△	◎	○
脫模性	6.5	5.8	5.2	6.2	6.2	6.1	6.1	5.7
耐逆流性								
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	2/5
168h	5/5	3/5	1/5	4/5	2/5	5/5	2/5	5/5
耐濕性								
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
高溫放置特性								
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

(69)

表 7 封閉材料物性 2

特 性	實 施 例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
難燃性,總殘留火陷時間 (秒)	8	5	6	14	37	33	18	43
判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
螺線流動 (cm)	120	138	132	129	111	130	110	102
熱時硬度 (ShoreD)	73	71	73	78	68	72	78	81
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○
脫模性	6.8	7.2	7.1	5.5	7.8	7.3	6.2	5.7
耐逆流性	48h	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
	96h	0/5	0/5	0/5	3/5	1/5	0/5	1/5
	168h	5/5	0/5	2/5	5/5	5/5	3/5	5/5
耐濕性	100h	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
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	2/10	0/10	0/10	1/10
高溫放置特性	500h	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
	1500h	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

(70)

表 8 封閉材料物性 3

特 性	實 施 例				
	17	18	19	20	21
難燃性,總殘留火陷時間(秒)	11	45	50	0	22
判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
螺線流動 (cm)	125	98	148	87	130
熱時硬度 (ShoreD)	72	82	75	70	75
耐酸性	○	○	◎	△	○
脫模性	7.3	8.2	4.3	9.8	3.6
耐逆流性					
48h	0/5	1/5	0/5	0/5	0/5
72h	0/5	5/5	0/5	0/5	0/5
96h	0/5	5/5	0/5	2/5	0/5
168h	2/5	5/5	2/5	5/5	5/5
耐濕性					
100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
高溫放置特性					
500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
2000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10

(71)

表 9 封閉材料物性 4

特 性		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
難燃性,總殘留火陷時間(秒)		10	36	125	83	18	22	4
	判定	V-0	V-0	NG	NG	V-0	V-0	V-0
螺線流動 (cm)		115	95	146	133	155	149	143
熱時硬度 (ShoreD)		67	60	76	72	70	71	78
耐酸性		×	×	◎	◎	◎	◎	◎
脫模性		10.8	15.3	3.2	4.5	8.8	7.6	3.3
耐逆流性	48h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	72h	0/5	1/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	96h	2/5	3/5	0/5	0/5	0/5	0/2	0/5
	168h	5/5	5/5	2/5	5/5	3/5	5/5	1/5
耐濕性	100h	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
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	3/10	1/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	2/10	0/10	7/10	3/10	2/10
高溫放置特性	500h	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
	1500h	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

(72)

使用之氫氧化鎂為不含本發明中以二氧化矽被覆之氫氧化鎂的比較例 1、2 係耐酸性均不佳，又，未配合難燃劑之比較例 3 及僅使用氧化鋅之比較例 4 係難燃性不佳，未達到 UL-94 V-0。又，僅使用磷系難燃劑之比較例 5、6 係耐濕性不佳。使用溴系難燃劑/銻系難燃劑之比較例 7 係高溫放置特性不佳。

與之相比，含全部之本發明構成成份的實施例 1~21 係全部可達成 UL-94 V-0，難燃性佳，且耐酸性、成形性亦佳。另外，實施例 1~17、19~21 係耐逆流性優，實施例 1~21 係耐濕性及高溫放置特性優，其可信性極高。

產業上之可利用性

本發明之封閉用環氧樹脂成形材料可得難燃性佳，且成形性或耐逆流性、耐濕性及高溫放置特性等信賴性極佳之電子零件裝置等製品，其工業上價值極大。

五、中文發明摘要

發明之名稱：封閉用環氧樹脂成形材料及電子零件裝置

本發明係有關含有（A）環氧樹脂、（B）硬化劑、（C）氫氧化鎂，且（C）氫氧化鎂為被二氧化矽所被覆之封閉用環氧樹脂成形材料者。藉此可在不含鹵素並在不銲之情形下，得到難燃性、成形性、耐逆流性、耐濕性及高溫放置性等之信賴性極優，且極適於 VLSI 封閉用之封閉用環氧樹脂成形材料及具備以此成形材料封閉之元件的電子零件裝置。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

(4)

鈦及氧化鋯者。

(4)、如上述 (1) 或 (2) 所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中包含以二氧化矽所被覆之氫氧化鎂為在二氧化矽所成被覆層中含有至少一種選自氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯者。

(5)、如上述 (3) 或 (4) 所記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中二氧化矽被覆層上被覆或在二氧化矽被覆中所含有之至少一種選自氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯為對於氫氧化鎂而言換算為 Al_2O_3 、 TiO_2 、及 ZrO_2 為 0.03~10 質量 % 者。

(6)、如上述 (1) 或 (2) 之任一記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中以二氧化矽所被覆之氫氧化鎂為在二氧化矽所成被覆層上、以至少一種選自高級脂肪酸、高級脂肪酸鹼金屬鹽、多元醇高級脂肪酸酯、陰離子系界面活性劑、磷酸酯、矽烷偶合劑、鋁偶合劑、鈦酸酯偶合劑、有機矽烷、有機矽氧烷及有機矽胺烷之表面處理劑予以表面處理者。

(7)、如上述 (3) ~ (5) 之任一記載之封閉用環氧樹脂成形材料，其中，以至少一種選自氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯被覆於二氧化矽被覆層上或含於二氧化矽被覆層之氫氧化鎂為更以至少一種選自高級脂肪酸、高級脂肪酸鹼金屬鹽、多元醇高級脂肪酸酯、陰離子系界面活性劑、磷酸酯、矽烷偶合劑、鋁偶合劑、鈦酸酯偶合劑、有機矽烷、有機矽氧烷及有機矽胺烷之表面處理劑予以表面處理者。

(1)

95年12月27日修(更)正本

十、申請專利範圍

第 94123779 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 95 年 12 月 27 日修正

1. 一種封閉用環氧樹脂成形材料，其特徵為含有（A）環氧樹脂、（B）硬化劑、（C）氫氧化鎂，且（C）氫氧化鎂為以二氧化矽所被覆者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中包含以二氧化矽所被覆之氫氧化鎂為由二氧化矽所成被覆層上被覆有至少一種以上選自氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯者。

3. 如申請專利範圍第 1 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中包含以二氧化矽所被覆之氫氧化鎂為由在二氧化矽所成被覆層中含有至少一種選自氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯者。

4. 如申請專利範圍第 1 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中以二氧化矽所被覆之氫氧化鎂為在二氧化矽所成被覆層上、以至少一種選自高級脂肪酸、高級脂肪酸鹼金屬鹽、多元醇高級脂肪酸酯、陰離子系界面活性劑、磷酸酯、矽烷偶合劑、鋁偶合劑、鈦酸酯偶合劑、有機矽烷、有機矽氧烷及有機矽胺烷之表面處理劑予以表面處理者。

5. 如申請專利範圍第 2 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中，以至少一種選自氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯被

(2)

覆於二氧化矽被覆層上之氫氧化鎂為更以至少一種選自高級脂肪酸、高級脂肪酸鹼金屬鹽、多元醇高級脂肪酸酯、陰離子系界面活性劑、磷酸酯、矽烷偶合劑、鋁偶合劑、鈦酸酯偶合劑、有機矽烷、有機矽氧烷及有機矽胺烷之表面處理劑予以表面處理者。

6. 如申請專利範圍第 3 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中，以至少一種選自氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯含於二氧化矽被覆層之氫氧化鎂為更以至少一種選自高級脂肪酸、高級脂肪酸鹼金屬鹽、多元醇高級脂肪酸酯、陰離子系界面活性劑、磷酸酯、矽烷偶合劑、鋁偶合劑、鈦酸酯偶合劑、有機矽烷、有機矽氧烷及有機矽胺烷之表面處理劑予以表面處理者。

7. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中以二氧化矽所被覆之氫氧化鎂為對氫氧化鎂而言，具有以 SiO_2 換算為 0.1~20 質量%二氧化矽所成被覆層者。

8. 如申請專利範圍第 2、3、5 項或第 6 項中任一項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中二氧化矽被覆層上被覆或在二氧化矽被覆中所含有之至少一種選自氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯為對於氫氧化鎂而言換算為 Al_2O_3 、 TiO_2 、及 ZrO_2 為 0.03~10 質量%者。

9. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (C) 氫氧化鎂為對 100 質量份 (A) 環氧樹脂、含有 5~300 質量份者。

(3)

10. 如申請專利範圍第 7 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (C) 氫氧化鎂為對 100 質量份 (A) 環氧樹脂、含有 5~300 質量份者。

11. 如申請專利範圍第 8 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (C) 氫氧化鎂為對 100 質量份 (A) 環氧樹脂、含有 5~300 質量份者。

12. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中更含有 (D) 金屬氧化物者。

13. 如申請專利範圍第 12 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (D) 金屬氧化物為選自典型金屬元素之氧化物及過渡金屬元素之氧化物者。

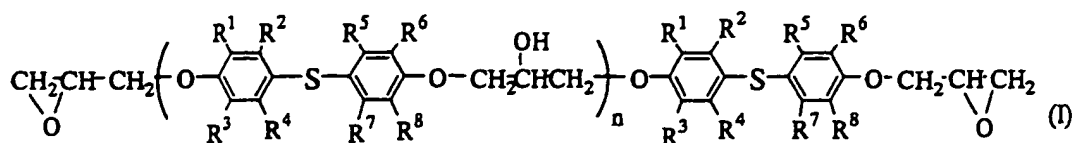
14. 如申請專利範圍第 13 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (D) 金屬氧化物為至少一種鋅、鎂、銅、鐵、鋁、鎢、銳、錳及鈣之氧化物者。

15. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (A) 環氧樹脂為含有至少一種聯苯型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、二苯乙烯型環氧樹脂、含硫原子環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、三苯甲烷型環氧樹脂、伸聯苯型環氧樹脂及萘酚·芳烷基型酚樹脂。

16. 如申請專利範圍第 15 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中含有硫原子之環氧樹脂為以下述式 (I) 所示之化合物者，

(4)

〔化 1〕



(式 (I) 中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 係選自氫原子，取代或不取代之 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 一價烴基，可全部相同或不同， n 示 $0 \sim 3$ 之整數)

17. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (B) 硬化劑為含有至少一種聯苯型酚樹脂、芳烷基型酚樹脂、二環戊二烯型酚樹脂、三苯甲烷型酚樹脂及酚醛清漆型酚樹脂者。

18. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中更含有 (E) 硬化促進劑者。

19. 如申請專利範圍第 18 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (E) 硬化促進劑為含有磷化合物與醌化合物之加成物者。

20. 如申請專利範圍第 19 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (E) 硬化促進劑為含有磷原子上至少有一烷基結合之磷化合物與醌化合物之加成物者。

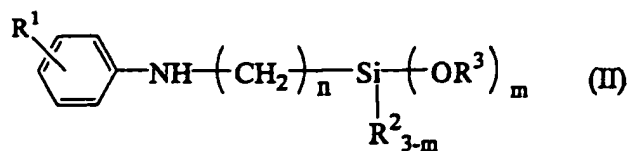
21. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中更含有 (F) 偶合劑者。

22. 如申請專利範圍第 21 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (F) 偶合劑為含有具二級胺基之矽烷偶合劑者。

(5)

23. 如申請專利範圍第 22 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中具有二級胺基之矽烷偶合劑為含有以下式 (II) 所示化合物者，

〔化 2〕



(式 (II) 中 R^1 係選自氫原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基及 $\text{C}_1\sim\text{C}_2$ 烷氧基， R^2 示選自 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基及苯基， R^3 示甲基或乙基， n 示 1~6 整數， m 示 1~3 整數)。

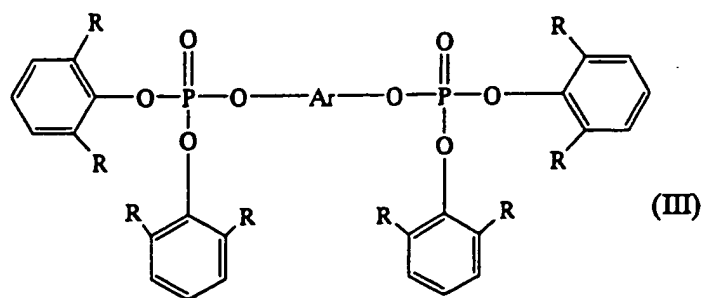
24. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中更含有 (G) 具有磷原子之化合物者。

25. 如申請專利範圍第 24 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中所含 (G) 具有磷原子之化合物為磷酸酯化合物者。

26. 如申請專利範圍第 25 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中磷酸酯化合物為含有以下式 (III) 所示化合物者，

(6)

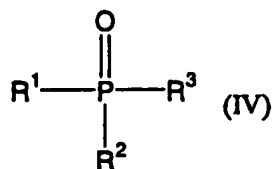
〔化 3〕



(式 (III) 中，式中 8 個 R 係示 C₁~C₄ 烷基，可全部相同或不同，Ar 示芳香族環)。

27. 如申請專利範圍第 24 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中 (G) 具有磷原子之化合物為含有氧化磷，該氧化磷為含有以下式 (IV) 所示磷化合物者，

〔化 4〕



(式 (IV) 中 R¹、R² 及 R³ 係示 C₁~C₁₀ 取代或非取代之烷基、芳基、芳烷基或氫原子，可以全部相同或不同，惟除去全部均為氫原子之情形)。

28. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中更含有 (H) 重量平均分子量為 4000 以上之直鏈型氧化聚乙烯，及 (I) 以 C₅~C₂₅ 之一價醇予以酯化 C₅~C₃₀ 之 α-烯烴與馬來酸酐之共聚物所得的化合物者。

29. 如申請專利範圍第 28 項之封閉用環氧樹脂成形

(7)

材料，其中（H）成份及（I）成份之至少其一為與（A）成份之一部份或全部被預備混合者。

30. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中更含有（J）無機填充劑者。

31. 如申請專利範圍第 30 項之封閉用環氧樹脂成形材料，其中對於封閉用環氧樹脂成形材料而言，（C）氫氧化鎂與（J）無機填充劑之含量為合計 60~95 質量%者。

32. 一種電子零件裝置，其特徵為具備以如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之封閉用環氧樹脂成形材料予以封閉之元件者。