

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3681020号  
(P3681020)

(45) 発行日 平成17年8月10日(2005.8.10)

(24) 登録日 平成17年5月27日(2005.5.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

C08G 59/20  
C08G 59/08  
C08G 59/18  
C08K 3/00  
C08L 63/00

C08G 59/20  
C08G 59/08  
C08G 59/18  
C08K 3/00  
C08L 63/00

Z

請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-192754  
(22) 出願日 平成8年7月4日(1996.7.4)  
(65) 公開番号 特開平10-17643  
(43) 公開日 平成10年1月20日(1998.1.20)  
審査請求日 平成14年12月4日(2002.12.4)

(73) 特許権者 000004086  
日本化薬株式会社  
東京都千代田区富士見1丁目11番2号  
(72) 発明者 赤塚 泰昌  
埼玉県浦和市井沼方263  
(72) 発明者 梶原 義孝  
埼玉県与野市上落台1090

審査官 加賀 直人

(56) 参考文献 特許第3514843(JP, B2)

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C08G 59/00-59/72  
C08L 63/00-63/10

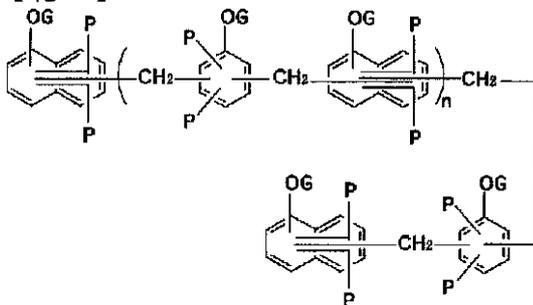
(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂混合物、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

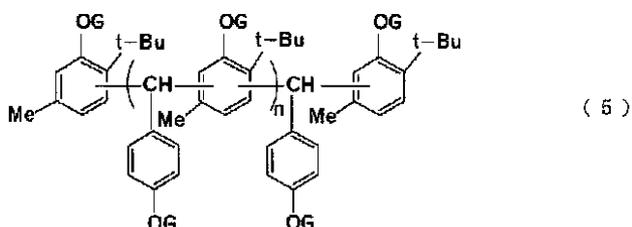
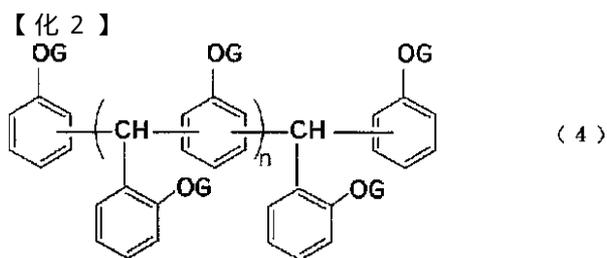
下記式(1)

【化1】



(1)

(式中、Pは水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、nは平均値で1～15の正数を示す。Gはグリシジル基を表す。)で表されるエポキシ樹脂(A)と下記式(4)または(5)



10

(式(4)または(5)中、 $n$ 及び $G$ は式(1)におけるのと同じ意味を表す。また、式(5)中、 $Me$ はメチル基を、 $t-Bu$ はターシャリーブチル基をそれぞれ表す。)で表されるエポキシ樹脂(B)とを混合して得られるエポキシ樹脂混合物及び硬化剤を含有する半導体封止材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】

無機充填材を含有する請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高信頼性半導体封止用を始めとする電気・電子部品絶縁材料用、及び積層板(プリント配線板)やCFRP(炭素繊維強化プラスチック)を始めとする各種複合材料用、接着剤、塗料等に有用なエポキシ樹脂混合物、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ樹脂は作業性及びその硬化物の優れた電気特性、耐熱性、接着性、耐湿性(耐水性)等により電気・電子部品、構造用材料、接着剤、塗料等の分野で幅広く用いられている。

30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、近年電気・電子分野においてはその発展に伴い、エポキシ樹脂に対して耐熱性、耐湿性、密着性、フィラー高充填のための低粘度化等の諸特性の一層の向上が求められている。また、構造材としては航空宇宙材料、レジャー・スポーツ器具用途などにおいて軽量で機械物性の優れた材料であると同時に、作業性の向上のために低粘度のエポキシ樹脂が求められている。これらの要求に対しエポキシ樹脂組成物について多くの提案がなされてはいるが、未だ充分とはいえない。

【0004】

40

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記のような特性を持つエポキシ樹脂組成物について鋭意研究の結果、本発明を完成した。

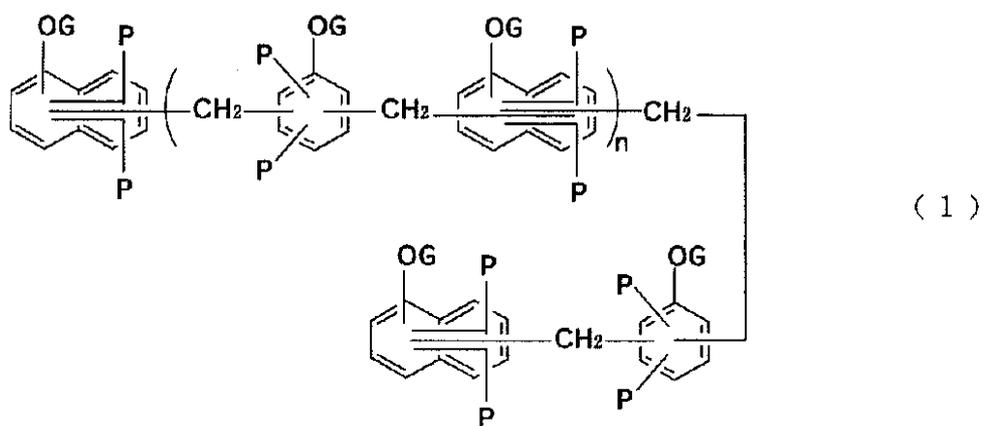
即ち、本発明は、

【0005】

(1)下記式(1)

【0006】

【化3】



10

## 【0007】

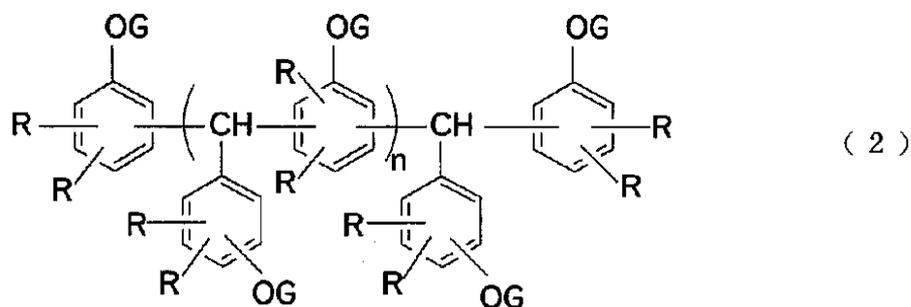
(式中、Pは水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、nは平均値で1～15の正数を示す。Gはグリシジル基を表す。)

## 【0008】

で表されるエポキシ樹脂(A)と下記式(2)

## 【0009】

## 【化4】



20

## 【0010】

(式中、R、n及びGはそれぞれ式(1)におけるのと同じ意味を表す。)

30

## 【0011】

で表されるエポキシ樹脂(B)とを混合して得られるエポキシ樹脂混合物、  
 (2) 上記(1)記載のエポキシ樹脂混合物及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物、  
 (3) 無機充填材を含有する上記(2)記載のエポキシ樹脂組成物、  
 (4) 上記(2)または(3)記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物に関する。

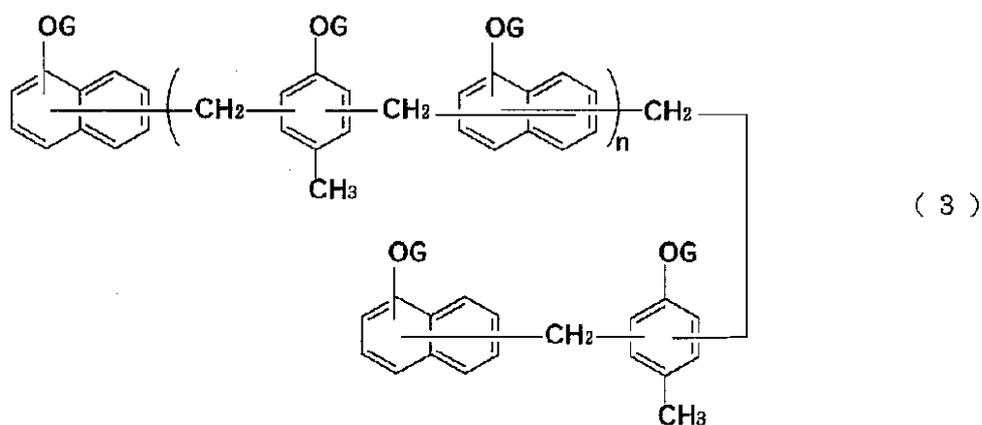
## 【0012】

本発明のエポキシ樹脂混合物におけるエポキシ樹脂(A)としては、例えば下記式(3)

## 【0013】

## 【化5】

40



10

【 0 0 1 4 】

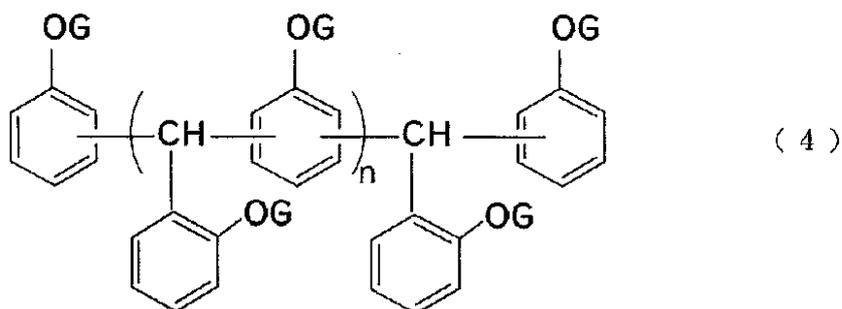
で表される NC - 7 0 0 0 ( 日本化薬 ( 株 ) 製 ) が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

また、エポキシ樹脂 ( B ) の具体例としては、例えば下記式 ( 4 )

【 0 0 1 6 】

【 化 6 】



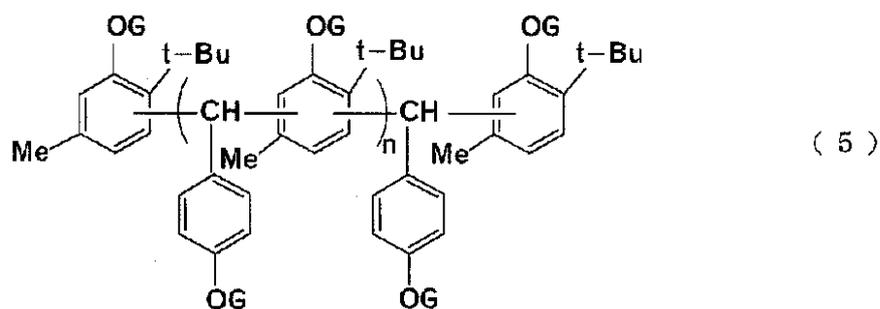
20

【 0 0 1 7 】

で表される E P P N - 5 0 1 或は E P P N - 5 0 2 ( 日本化薬 ( 株 ) 製 )、下記式 ( 5 )

【 0 0 1 8 】

【 化 7 】



40

【 0 0 1 9 】

( 式 ( 3 )、( 4 ) 及び ( 5 ) 中、n 及び G は式 ( 1 ) におけるのと同じ意味を表す。また、式 ( 5 ) 中、Me はメチル基を、t - B u はターシャリーブチル基をそれぞれ表す。)

で表される F A E - 2 5 0 0 ( 日本化薬 ( 株 ) 製 ) 等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

前記 ( 1 ) 記載のエポキシ樹脂混合物においてエポキシ樹脂 ( B ) の占める割合は通常 1 0 ~ 9 0 重量%、好ましくは 2 0 ~ 8 0 重量%、特に好ましくは 4 0 ~ 6 0 重量%である。

【 0 0 2 1 】

50

以下本発明のエポキシ樹脂組成物につき説明する。

本発明のエポキシ樹脂組成物において本発明のエポキシ樹脂混合物は単独でまたは他のエポキシ樹脂と併用して使用することが出来る。併用する場合、本発明のエポキシ樹脂混合物の全エポキシ樹脂中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。

#### 【0022】

本発明のエポキシ樹脂混合物と併用しうる他のエポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノール類、フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）と各種アルデヒドとの重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物との重合物、フェノール類と芳香族ジメチロールとの重縮合物、ピフェノール類、アルコール類等をグリシジル化したグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

10

#### 【0023】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化剤を含有する。硬化剤としてはアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物などが使用できる。用いる硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ビスフェノール類、フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）と各種アルデヒドとの重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物との重合物、フェノール類と芳香族ジメチロールとの重縮合物、ピフェノール類及びこれらの変性物、イミダゾール、BF<sub>3</sub>-アミン錯体、グアニジン誘導体などが挙げられる。前記においてフェノール類と各種アルデヒドとの重縮合物を硬化剤として用いる場合、2核体の割合が20%重量以下、好ましくは15%重量以下のものがエポキシ樹脂組成物のゲルタイムが短縮できるなど硬化速度を速める上において、効果的である。硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.5~1.5当量が好ましく、0.6~1.2当量が特に好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.5当量に満たない場合、あるいは1.5当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

20

30

#### 【0024】

また上記硬化剤を用いる際に硬化促進剤を併用しても差し支えない。用いる硬化促進剤の具体例としては例えば2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザ-ピシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、オクチル酸スズなどの金属化合物などが挙げられる。硬化促進剤はエポキシ樹脂100重量部に対して0.01~15重量部が必要に応じ用いられる。

40

さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じてシリカ、アルミナ、タルク等の充填材やシランカップリング剤、離型剤、顔料等の種々の配合剤を添加することができる。

#### 【0025】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記各成分を所定の割合で均一に混合することにより得られ、半導体封止用として用いるのが特に好ましい。本発明のエポキシ樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易に硬化物とすることができる。例えば本発明のエポキシ樹脂と硬化剤、並びに必要により硬化促進剤、充填材、及び配合剤とを必要に応じて

50

押出機、ニ - ダ、ロ - ル等を用いて均一になるまで十分に混合して本発明のエポキシ樹脂組成物を得、そのエポキシ樹脂組成物を、熔融注型法あるいはトランスファ - 成型法やインジェクション成型法、圧縮成型法などによって成形し、必要により 80 ~ 200 で加熱することにより本発明の硬化物を得ることができる。

【0026】

また本発明のエポキシ樹脂組成物をトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解させ、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させ加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形して本発明の硬化物を得ることもできる。

【0027】

その際溶剤は本発明のエポキシ樹脂組成物と溶剤の合計重量に対し溶剤の占める割合が、通常 10 ~ 70 重量%、好ましくは 15 ~ 65 重量%となる量使用する。

【0028】

【実施例】

以下本発明を実施例により更に詳細に説明する。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また実施例において、エポキシ当量、軟化点測定の分析条件は以下の通りである。

エポキシ当量

JIS K - 7236 に準じた方法で測定し、単位は g / eq である。

軟化点

JIS K - 7234 に準じた方法で測定

【0029】

実施例 1 ~ 3、比較例 1

エポキシ樹脂 (A) として前記式 (3) で表される NC - 7000 (日本化薬 (株) 製、エポキシ当量 233 g / eq、軟化点 92 ) をエポキシ樹脂 (B) として前記式 (4) で表される EPPN - 501H (日本化薬 (株)、エポキシ当量 164 g / eq、軟化点 53 ) を、また比較例として NC - 7000 のみを、硬化剤 (フェノールノボラック樹脂 (日本化薬 (株) 製、PN - 80、軟化点 83、水酸基当量 106 g / eq) を、更に硬化促進剤 (トリフェニルフォスフィン) を表 1 の配合物の組成の欄に示した量配合し、70 ~ 80 で 15 分間ロール混練、冷却、粉碎しゲルタイムを測定した。また、更にこの粉碎物をタブレット化し、トランスファー成型機により樹脂成形体を調製し、160 で 2 時間、更に 180 で 8 時間で硬化させた。

【0030】

このようにして得られた硬化物の物性を測定した結果を表 1 の硬化物の物性の欄に示す。尚、表 1 の配合物の組成の欄の数値は重量部を表す。

また、物性値の測定及びトランスファー成型は以下の方法で行った。

トランスファー成型条件

温度: 150

成形圧力: 50 kg / cm<sup>2</sup>

時間: 3 分

ガラス転移温度 (TMA)

真空理工 (株) 製 TM - 7000

昇温度速度 2 / min .

吸水率

直径 5 cm x 厚み 4 mm の円盤状の試験片を 100 の水中で 24 時間煮沸した後の重量増加率 (%)

【0031】

【表 1】

10

20

30

40

表 1

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	
<b>配合物の組成</b>					
NC-7000	40	50	60	100	
EPPN-501H	60	50	40	0	
(エポキシ樹脂混合物 の溶融粘度 (ps, 150℃) )	2.0	2.6	3.6	11.8	10
フェノールノボラック	60.0	55.1	53.1	45.5	
トリフェニルホスフィン	1	1	1	1	
<b>硬化物の物性</b>					
ガラス転移温度 (℃)	184	182	182	180	
吸水率 (%)	1.52	1.48	1.42	1.05	

## 【 0 0 3 2 】

表 1 より明らかなように本発明のエポキシ樹脂混合物は低い溶融粘度を示し、該エポキシ樹脂混合物を用いた本発明のエポキシ樹脂組成物は、その硬化物において高い耐熱性及び低い吸水率を示した。

## 【 0 0 3 3 】

## 【 発明の効果 】

本発明のエポキシ樹脂混合物は低い溶融粘度を示し、該エポキシ樹脂混合物を含有してなるエポキシ樹脂組成物は、高い耐熱性及び低い吸水性を示す。従って、本発明のエポキシ樹脂は、電気電子部品用絶縁材料（高信頼性半導体封止材料など）及び積層板（プリント配線板など）やCFRPを始めとする各種複合材料、接着剤、塗料等に極めて有用である。

20

30

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 23/29

H 0 1 L 23/31

F I

H 0 1 L 23/30

R