



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107001580 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(21)申请号 201580065745.9

(22)申请日 2015.12.02

(30)优先权数据

2014-246000 2014.12.04 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.06.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/083939 2015.12.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/088815 JA 2016.06.09

(71)申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都千代田区丸之内一丁目1
番1号

(72)发明人 太田员正

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 孟伟青

(51)Int.Cl.

G08G 59/00(2006.01)

H01L 23/29(2006.01)

H01L 23/31(2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

四甲基联苯酚型环氧树脂、环氧树脂组合物、固化物和半导体封装材料

(57)摘要

本发明涉及利用以下的测定方法求出的钠离子的含量为1ppm~12ppm的四甲基联苯酚型环氧树脂。(测定方法)使用将试样溶解于N-甲基吡咯烷酮中而成的溶液,利用原子吸收光谱法进行测定。

1. 一种四甲基联苯酚型环氧树脂,其利用以下的测定方法求出的钠离子的含量为1ppm~12ppm,

测定方法:使用将试样溶解于N-甲基吡咯烷酮中而成的溶液,利用原子吸收光谱法进行测定。

2. 如权利要求1所述的四甲基联苯酚型环氧树脂,其中,该环氧树脂的环氧当量处于174g/当量~300g/当量的范围。

3. 如权利要求1或2所述的四甲基联苯酚型环氧树脂,其中,该环氧树脂的150℃的熔融粘度处于0.001Pa·s~10Pa·s的范围。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的四甲基联苯酚型环氧树脂,其中,四甲基联苯酚型环氧树脂包含4,4'-双羟基-3,3',5,5'-四甲基联苯的二缩水甘油基醚。

5. 一种环氧树脂组合物,其为含有四甲基联苯酚型环氧树脂和固化剂的环氧树脂组合物,该组合物的利用以下的测定方法求出的钠离子的含量为0.6ppm~12ppm,

测定方法:使用将试样溶解于N-甲基吡咯烷酮中而成的溶液,利用原子吸收光谱法进行测定。

6. 如权利要求5所述的环氧树脂组合物,其中,四甲基联苯酚型环氧树脂的环氧当量处于174g/当量~300g/当量的范围。

7. 如权利要求5或6所述的环氧树脂组合物,其中,四甲基联苯酚型环氧树脂的150℃的熔融粘度处于0.001Pa·s~10Pa·s的范围。

8. 如权利要求5~7中任一项所述的环氧树脂组合物,其中,四甲基联苯酚型环氧树脂包含4,4'-双羟基-3,3',5,5'-四甲基联苯的二缩水甘油基醚。

9. 如权利要求5~8中任一项所述的环氧树脂组合物,其中,该组合物进一步包含固化促进剂。

10. 如权利要求9所述的环氧树脂组合物,其中,固化促进剂为磷系固化促进剂。

11. 如权利要求10所述的环氧树脂组合物,其中,磷系固化促进剂的含量以磷原子换算量计,相对于环氧树脂组合物中的利用以下的测定方法求出的钠离子,P/Na摩尔比为50以上且小于900,

测定方法:使用将试样溶解于N-甲基吡咯烷酮中而成的溶液,利用原子吸收光谱法进行测定。

12. 一种固化物,其是使权利要求5~11中任一项所述的环氧树脂组合物固化而成的。

13. 一种半导体封装材料,其包含权利要求5~11中任一项所述的环氧树脂组合物。

四甲基联苯酚型环氧树脂、环氧树脂组合物、固化物和半导体封装材料

技术领域

[0001] 本发明涉及包含规定量的钠离子的四甲基联苯酚型环氧树脂。另外,涉及包含规定量的钠离子的环氧树脂组合物、和使该环氧树脂组合物固化而成的固化物。此外,本发明涉及包含该环氧树脂组合物的半导体封装材料。

背景技术

[0002] 环氧树脂由于其优异的固化物性和处理的容易性而被用于广泛的用途中。另外,环氧树脂包括各种类型,其固化物性也大幅变化,因而根据各用途的目的而区分使用。例如,环氧树脂被用于半导体封装用,但随着近年来电子工业的显著发展,对电子器件所要求的关于耐热性和绝缘可靠性的要求正愈发苛刻。

[0003] 例如,为了实现半导体装置的高集成化,正在推进半导体元件的大型化和包装的小型化、薄型化,并且安装方式也正在向表面安装转变。在这种情况下,安装时半导体装置整体暴露于焊料的熔融温度附近的高温下,因而要求具有耐热性。随着与焊料的无铅化相伴的熔点上升,近年来耐热性的要求变得更加苛刻。

[0004] 另外,对于环氧树脂中的杂质量,要求也变得苛刻,特别是钠离子、氯离子等会引起金属腐蚀等问题而损害可靠性,因而通常尽可能降低它们的含量(专利文献1~3)。

[0005] 另一方面,四甲基联苯酚型环氧树脂的结晶性优异,具有高玻璃化转变温度(Tg),而且粘度低,因此适合于传递成型,特别是在半导体封装材料用途中被广泛使用(专利文献4)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平11-29694号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2007-246671号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2012-224774号公报

[0011] 专利文献4:日本特开昭58-39677号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 如上所述,对电子器件所要求的耐热性、可靠性的要求正愈发苛刻,对于四甲基联苯酚型环氧树脂也要求进一步提高耐热性。因此,即便是仅仅几℃的耐热性提高,对于作为电子器件的可靠性提高也具有很大的意义。

[0014] 因此,本发明的课题在于提供一种耐热性优异的四甲基联苯酚型环氧树脂和环氧树脂组合物。

[0015] 用于解决课题的方案

[0016] 本发明人对四甲基联苯酚型环氧树脂的耐热性提高进行了深入研究,结果发现,

即便是通常认为最好不含有的钠离子,若以特定比例含有利用特定的测定方法所测定的钠离子,则意外地能够不损害绝缘可靠性而提高耐热性。

[0017] 关于四甲基联苯酚型环氧树脂的该技术思想与为了提高各种物性及可靠性而极力降低钠离子等离子性杂质的含量的现有技术思想是相反的。

[0018] 一般来说,在半导体封装材料用途的情况下,若大量含有钠离子则绝缘性变差,是不理想的。这是因为,若电子器件中所用的环氧树脂中包含作为杂质的钠离子、氯离子,则它们会溶出到所吸湿的水分中,将金属部腐蚀,对电子器件的电气可靠性造成影响[“总论环氧树脂(総説エポキシ樹脂)”第3卷(环氧树脂技术协会出版、2003年发行、参照137页)。因此,对于四甲基联苯酚型环氧树脂,迄今为止也极力降低离子性杂质的含量。

[0019] 但是,本发明人意外地获得了下述新的技术思想,即,四甲基联苯酚型环氧树脂不易受到作为离子性杂质所包含的钠离子的影响,若其是微量的则对可靠性的影响小。认为这是因为,通过使四甲基联苯酚型环氧树脂具有4个甲基结构,从而可抑制醚部位的吸水,由此耐吸湿性优异。并且,本发明人研究的结果,通过以特定比例含有利用特定的测定方法所测定的钠离子,从而得到了耐热性提高的惊人效果。

[0020] 即,本发明的要点在于以下的[1]~[12]。

[0021] [1]一种四甲基联苯酚型环氧树脂,其利用以下的测定方法求出的钠离子的含量为1ppm~12ppm。

[0022] (测定方法)使用将试样溶解于N-甲基吡咯烷酮中而成的溶液,利用原子吸收光谱法进行测定。

[0023] [2]如[1]所述的四甲基联苯酚型环氧树脂,其环氧当量处于174g/当量~300g/当量的范围。

[0024] [3]如[1]或[2]所述的四甲基联苯酚型环氧树脂,其150℃的熔融粘度处于0.001Pa·s~10Pa·s的范围。

[0025] [4]如[1]~[3]中任一项所述的四甲基联苯酚型环氧树脂,其中,四甲基联苯酚型环氧树脂包含4,4'-双羟基-3,3',5,5'-四甲基联苯的二缩水甘油基醚。

[0026] [5]一种环氧树脂组合物,其为含有四甲基联苯酚型环氧树脂和固化剂的环氧树脂组合物,利用以下的测定方法求出的钠离子的含量为0.6ppm~12ppm。

[0027] (测定方法)使用将试样溶解于N-甲基吡咯烷酮中而成的溶液,利用原子吸收光谱法进行测定。

[0028] [6]如[5]所述的环氧树脂组合物,其中,四甲基联苯酚型环氧树脂的环氧当量处于174g/当量~300g/当量的范围。

[0029] [7]如[5]或[6]所述的环氧树脂组合物,其中,四甲基联苯酚型环氧树脂的150℃的熔融粘度处于0.001Pa·s~10Pa·s的范围。

[0030] [8]如[5]~[7]中任一项所述的环氧树脂组合物,其中,四甲基联苯酚型环氧树脂包含4,4'-双羟基-3,3',5,5'-四甲基联苯的二缩水甘油基醚。

[0031] [9]如[5]~[8]中任一项所述的环氧树脂组合物,其进一步包含固化促进剂。

[0032] [10]如[9]所述的环氧树脂组合物,其中,固化促进剂为磷系固化促进剂。

[0033] [11]如[10]所述的环氧树脂组合物,其中,相对于环氧树脂组合物中的利用以下的测定方法求出的钠离子,磷系固化促进剂的含量以磷原子换算量计P/Na摩尔比为50以上

且小于900。

[0034] (测定方法)使用将试样溶解于N-甲基吡咯烷酮中而成的溶液,利用原子吸收光谱法进行测定。

[0035] [12]一种固化物,其是使[5]~[11]中任一项所述的环氧树脂组合物固化而成的。

[0036] [13]一种半导体封装材料,其包含[5]~[11]中任一项所述的环氧树脂组合物。

[0037] 发明的效果

[0038] 本发明的四甲基联苯酚型环氧树脂的结晶性优异,具有高玻璃化转变温度(Tg),而且粘度低,耐热性、可靠性也优异。另外,本发明的环氧树脂组合物由于具有上述效果,因而可以特别有效地应用于半导体封装材料的领域中。

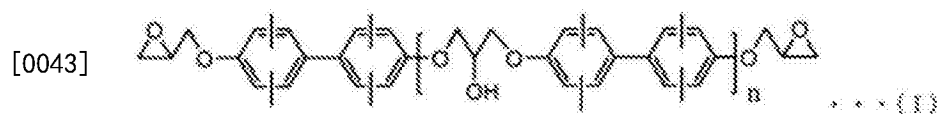
具体实施方式

[0039] 下面详细说明本发明的实施方式,但以下的说明仅为本发明的实施方式的一例,只要不超出其要点,则本发明不限于以下的记载内容。需要说明的是,本说明书中,在使用“~”这种表述时,作为包括其前后的数值或物性值的表述来使用。

[0040] [本发明的四甲基联苯酚型环氧树脂]

[0041] 本发明的环氧树脂是四甲基联苯酚型环氧树脂(下文中有时称为“本发明的环氧树脂”)。本发明的四甲基联苯酚型环氧树脂通常由通式(I)表示。

[0042] [化1]



[0044] [式(I)中,n表示0~10的整数。]

[0045] 上述通式(I)中,n通常为0~10、优选为0~5。n的值过大时,熔融粘度升高,制成组合物时的成型性变差,因而具有不优选的倾向。通常,树脂是指分子量比较高的物质,但在环氧树脂的情况下通常低分子量的物质也称为环氧树脂,本发明的环氧树脂也包括通式(I)中n=0时、即四甲基联苯酚型环氧树脂的单一化合物。

[0046] 需要说明的是,本发明的环氧树脂也可以为通式(I)中n的值不同的2种以上化合物的混合物。另外,在为这样的混合物的情况下,并不排除含有通式(I)中的n的值超过10的环氧树脂。

[0047] 四甲基联苯酚型环氧树脂与其它环氧树脂相比,结晶性优异,具有高玻璃化转变温度(Tg),而且粘度低,为低吸水性 and 低吸湿性,耐热性、可靠性优异,特别适合于封装材料用途。

[0048] 对本发明的环氧树脂的结构没有限定,作为联苯酚结构,优选为4,4'-双羟基结构,作为取代亚苯基的甲基的位置,优选相对于醚键位为邻位。

[0049] 即,在四甲基联苯酚型环氧树脂中,优选包含4,4'-双羟基-3,3',5,5'-四甲基联苯的二缩水甘油基醚。其中,更优选包含50重量%以上该化合物,进一步优选包含80重量%以上该化合物。

[0050] 这是因为,通过使取代亚苯基的甲基的位置相对于醚键位为邻位,从而作为环氧树脂的疏水性提高,进而通过使联苯酚结构为4,4'-双羟基结构,从而环氧树脂的结构变得

刚直,因此能够兼具高玻璃化转变温度(Tg)和低粘度这样的特性。

[0051] 本发明的四甲基联苯酚型环氧树脂以1ppm以上12ppm以下的比例包含钠离子。通过含有1ppm~12ppm的钠离子,可起到提供耐热性特别优异的固化物的效果。

[0052] 本发明的四甲基联苯酚型环氧树脂优选以1.5ppm以上的比例包含钠离子,更优选以2.0ppm以上的比例包含钠离子,另一方面优选以8.0ppm以下的比例包含钠离子,更优选以6.0ppm以下的比例包含钠离子,进一步优选以4.0ppm以下的比例包含钠离子。若环氧树脂中包含的钠离子的量过少,则难以获得本发明的效果,若钠离子的量过多,则容易损害电气可靠性。

[0053] 需要说明的是,本发明中的环氧树脂中包含的钠离子的含量是指如下求出的质量基准的值:将试样溶解于N-甲基吡咯烷酮中,将试样中包含的钠离子原子化后,利用原子吸收光谱法[例如,使用原子吸收分光光度计(Hitachi High-Tech Science Corporation制造Z-2710)]测定求出。关于利用上述测定方法(下文中有时将其称为“本测定方法”)未检测出的钠,不包括在本发明中的钠离子的含量中。

[0054] 对使本发明的环氧树脂中包含的钠离子的含量为上述范围的方法没有限定,例如,可以通过在四甲基联苯酚型环氧树脂中以达到规定含量的方式添加包含钠离子的化合物来进行调整,也可以如后所述在制造四甲基联苯酚型环氧树脂的过程中使用包含钠离子的化合物的情况下对反应中得到的环氧树脂的清洗、精制等后处理的程度进行调整。

[0055] 如上所述,以往为了充分确保电气可靠性,尽可能降低环氧树脂中含有的钠离子量。与此相对,本发明的特征在于,并未极力降低钠离子量,而是通过使用上述例示的方法而控制成极窄范围的特定含量。此外还具有下述特征:对于环氧树脂中含有的钠,从(1)是否为离子、(2)是否为溶解于特定溶剂中的物质的方面考虑,还着眼于在环氧树脂中存在的状态,通过利用特定方法所测定的值进行了规定。

[0056] 本发明中发现,通过如此控制环氧树脂中包含的钠离子的含量,从而可起到与以往相比耐热性进一步提高的特异性效果,但可以认为该效果是通过使用四甲基联苯酚型环氧树脂这样的特定结构的环氧树脂所产生的协同效果。即,本发明中,采用该环氧树脂也可以列为用于进一步提高耐热性的实现手段之一。

[0057] [环氧树脂的环氧当量]

[0058] 对于本发明的环氧树脂来说,从作为封装材料用环氧树脂的处理性的方面出发,优选环氧当量为174g/当量以上、300g/当量以下。从使处理性更好的方面出发,更优选环氧当量为174g/当量以上、200g/当量以下。其中,特别是进一步优选为180g/当量以上、190g/当量以下。

[0059] 需要说明的是,本发明中“环氧当量”定义为“包含1当量环氧基的环氧树脂的质量”,可以根据JIS K7236(2001年)进行测定。

[0060] [环氧树脂的熔融粘度]

[0061] 对于本发明的环氧树脂来说,从作为封装材料用环氧树脂的处理性的方面出发,优选150℃的熔融粘度为0.001Pa·s以上、10Pa·s以下,从使处理性更好的方面出发,更优选该熔融粘度为0.001Pa·s以上、3Pa·s以下。

[0062] 需要说明的是,本发明中,“熔融粘度”是指使环氧树脂在调整为150℃的锥板粘度计[东海八神株式会社制造]的热板上熔融并以旋转速度750rpm所测定的粘度。

[0063] [四甲基联苯酚型环氧树脂的制造方法]

[0064] 对本发明的四甲基联苯酚型环氧树脂的制造方法没有特别限制,例如可以举出基于以下说明的一步法的制造方法等。

[0065] 在基于一部法的环氧树脂的制造方法中,例如,通过以下的方法使四甲基联苯酚与环氧卤丙烷反应而进行制造。

[0066] 对于作为本发明的环氧树脂的原料的四甲基联苯酚来说,相对于其羟基1当量,将其溶解于与通常为0.8~20当量、优选为0.9~15当量、更优选为1.0~10当量相当的量的环氧卤丙烷中,制成均匀的溶液。若环氧卤丙烷的量为上述下限以上,则容易控制高分子量化反应,能够形成适当的熔融粘度,因而优选。另一方面,若环氧卤丙烷的量为上述上限以下,则具有生产效率提高的倾向,因而优选。需要说明的是,作为该反应中的环氧卤丙烷,通常使用环氧氯丙烷或环氧溴丙烷。

[0067] 接下来,一边搅拌其溶液,一边以固体或水溶液的形式向其中加入碱金属氢氧化物,使其反应,该碱金属氢氧化物相对于原料四甲基联苯酚的羟基1当量为与通常为0.5~2.0当量、更优选为0.7~1.8当量、进一步优选为0.9~1.6当量相当的量。若碱金属氢氧化物的量为上述下限以上,则与未反应的羟基生成的环氧树脂难以发生反应,容易控制高分子量化反应,因而优选。另外,若碱金属氢氧化物的量为上述上限以下,则难以因副反应生成杂质,因而优选。作为此处所用的碱金属氢氧化物,通常使用氢氧化钠或氢氧化钾,但含有规定量的钠离子的环氧树脂优选使用氢氧化钠作为碱金属氢氧化物来制造。

[0068] 上述反应可以在常压下或减压下进行,反应温度优选为40℃~150℃、更优选为40℃~100℃、进一步优选为40℃~80℃。若反应温度为上述下限以上,则容易使反应进行,并且容易控制反应,因而优选。另外,若反应温度为上述上限以下,则副反应难以进行,特别容易降低杂质氯,因而优选。

[0069] 反应利用下述方法一边脱水一边进行,该方法为:根据需要一边保持规定的温度一边使反应液共沸,将挥发的蒸气冷却而得到冷凝液,对冷凝液进行油/水分离,将除去水分后的油分返回到反应体系中。为了抑制急剧的反应,碱金属氢氧化物优选0.1小时~8小时、更优选0.1小时~7小时、进一步优选0.5小时~6小时分别少量地断续或连续地进行添加。若碱金属氢氧化物的添加时间为上述下限以上,则能够防止反应急剧地进行,反应温度的控制变得容易,因而优选。若添加时间为上述上限以下,则难以生成杂质氯,因而优选,并且从经济性的方面出发也优选。总反应时间通常为1小时~15小时。

[0070] 反应终止后,将不溶性的副生盐滤出除去,或者通过水洗除去,之后将未反应的环氧卤丙烷减压蒸馏除去,由此可以得到四甲基联苯酚型环氧树脂。在使用氢氧化钠作为上述碱金属氢氧化物的情况下,通过调整该水洗条件,从而能够调整环氧树脂的钠离子含量。

[0071] 另外,在上述反应中,也可以使用四甲基氯化铵或四乙基溴化铵等季铵盐;苄基二甲胺或2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚等叔胺;2-乙基-4-甲基咪唑或2-苄基咪唑等咪唑类;乙基三苯基碘化磷等磷盐;三苯基磷等磷类等催化剂。

[0072] 此外,该反应中,也可以使用乙醇或异丙醇等醇类;丙酮或甲基乙基酮等酮类;二氧六环或乙二醇二甲醚等醚类;甲氧基丙醇等二醇醚类;二甲基亚砷或二甲基甲酰胺等非质子极性溶剂等惰性的有机溶剂。

[0073] 需要说明的是,在需要降低如上所述得到的环氧树脂的总含氯量的情况下,可以

进行再处理而得到使总含氯量充分降低的精制环氧树脂。该情况下,首先,将粗制环氧树脂再溶解于异丙醇、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲苯、二甲苯、二氧六环、甲氧基丙醇或二甲基亚砷等惰性有机溶剂中,以固体或水溶液的形式加入碱金属氢氧化物,进行脱氯反应。

[0074] 作为脱氯反应的温度,优选为30℃~120℃、更优选为40℃~110℃、进一步优选为50℃~100℃,作为反应时间,优选为0.1小时~15小时、更优选为0.3小时~12小时、进一步优选为0.5小时~10小时。若脱氯反应的反应温度为上述下限以上、并且反应时间为上述下限以上,则脱氯反应容易进行,因而优选。另外,若反应温度为上述上限以下、并且反应时间为上述上限以下,则容易控制反应,因而优选。

[0075] 脱氯反应后,若利用水洗等方法将过量的碱金属氢氧化物或副生盐除去,进而进行有机溶剂的减压蒸馏除去和/或水蒸汽蒸馏,从而可以得到水解性卤素量降低的环氧树脂。此时,通过调整所使用的水洗水量、水洗次数等水洗条件等,可以调整所得到的环氧树脂的钠离子含量。

[0076] [本发明的环氧树脂组合物]

[0077] 本发明的环氧树脂组合物是含有四甲基联苯酚型环氧树脂和固化剂的环氧树脂组合物,利用以下的测定方法求出的钠离子的含量为0.6ppm~12ppm。

[0078] (测定方法)使用将试样溶解于N-甲基吡咯烷酮中而成的溶液,利用原子吸收光谱法进行测定。

[0079] 本发明的环氧树脂组合物可以提供耐热性优异、可充分满足各种用途所要求的各种物性的固化物。

[0080] 本发明的环氧树脂组合物以0.6ppm以上12ppm以下的比例包含钠离子。通过含有0.6ppm~12ppm的钠离子,起到提供耐热性特别优异的固化物的效果。另外,优选以1ppm以上的比例包含钠离子,另一方面优选以8.0ppm以下的比例包含钠离子,更优选以6.0ppm以下的比例包含钠离子,进一步优选以4.0ppm以下的比例包含钠离子。若钠离子量过少,则难以得到本发明的效果,若钠离子量过多,则容易损害电气可靠性。

[0081] 需要说明的是,本发明中的环氧树脂组合物中包含的钠离子的含量是指如下求出的质量基准的值:将试样溶解于N-甲基吡咯烷酮中,将试样中包含的钠离子原子化后,利用原子吸收光谱法[例如,使用原子吸收分光光度计(Hitachi High-Tech Science Corporation制造Z-2710)]测定求出。关于利用上述测定方法未检测出的钠,不包括在本发明中的钠离子的含量中。

[0082] 在本发明中的环氧树脂组合物中包含的钠离子的含量的测定时,将本发明的环氧树脂组合物直接作为试样进行测定即可。另外,也可以将本发明的环氧树脂组合物中含有的各成分(例如,四甲基联苯酚型环氧树脂、固化剂或固化促进剂等)分别预先作为试样进行测定,由此处得到的各成分的钠离子含量、和该组合物中的各成分的配比求出该组合物中的钠离子的含量。

[0083] 对使本发明的环氧树脂组合物中包含的钠离子的含量为上述范围的方法没有限定,例如,可以通过在组合物中以达到规定含量的方式添加包含钠离子的化合物来进行调整,也可以通过使用包含适当量的钠离子的物质作为组合物中包含的四甲基联苯酚型环氧树脂、固化剂或固化促进剂等来进行调整。

[0084] 本发明的环氧树脂组合物中含有的四甲基联苯酚型环氧树脂的种类、物性等的详

细说明与上述本发明的环氧树脂的项中的四甲基联苯酚型环氧树脂的说明相同。

[0085] 在本发明的环氧树脂组合物中,可以进一步包含四甲基联苯酚型环氧树脂以外的其它环氧树脂(下文中有时称为“其它环氧树脂”)。由此,能够进一步提高本发明的环氧树脂组合物的固化物的耐热性、耐应力性、耐吸湿性和阻燃性等。

[0086] 作为上述其它环氧树脂,例如可以举出双酚AD型环氧树脂、氢醌型环氧树脂、甲基氢醌型环氧树脂、二丁基氢醌型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂、甲基间苯二酚型环氧树脂、四甲基双酚F型环氧树脂、二羟基二苯基醚型环氧树脂、由硫代联苯酚类衍生的环氧树脂、二羟基萘型环氧树脂、二羟基蒽型环氧树脂、二羟基二氢蒽型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、由二羟基均二苯代乙烯类衍生的环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂、萘烯苯酚型环氧树脂、双环戊二烯苯酚型环氧树脂、由苯酚·羟基苯甲醛的缩合物衍生的环氧树脂、由苯酚·巴豆醛的缩合物衍生的环氧树脂、由苯酚·乙二醛的缩合物衍生的环氧树脂、由重质油或沥青类、与苯酚类和甲醛类的共缩合树脂衍生的环氧树脂、由二氨基二苯基甲烷衍生的环氧树脂、由氨基苯酚衍生的环氧树脂、由二甲苯二胺衍生的环氧树脂、由甲基六氢邻苯二甲酸衍生的环氧树脂和由二聚酸衍生的环氧树脂等。这些可以仅使用1种,也可以将2种以上以任意的组合和混配比例进行使用。

[0087] 从本发明的环氧树脂组合物的流动性、以及该组合物的固化物的耐热性、耐吸湿性、阻燃性等方面出发,在上述其它环氧树脂中,优选联苯芳烷基型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、二羟基蒽型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂或邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂。

[0088] 本发明的环氧树脂组合物包含上述其它环氧树脂的情况下,其含量相对于环氧树脂组合物中包含的作为固体成分的环氧树脂(下文中有时称为“全部环氧树脂成分”)100重量份优选为0.01重量份~60重量份、更优选为40重量份以下、进一步优选为30重量份以下、特别优选为20重量份以下,另一方面更优选为1重量份以上。即,本发明的四甲基联苯酚型环氧树脂优选在全部环氧树脂成分100重量份中至少包含40重量份。

[0089] 此处,“全部环氧树脂成分”相当于本发明的环氧树脂组合物中包含的环氧树脂的量,在本发明的环氧树脂组合物仅包含四甲基联苯酚型环氧树脂的情况下,相当于四甲基联苯酚型环氧树脂的量,在包含四甲基联苯酚型环氧树脂和其它环氧树脂的情况下,相当于它们的量的合计。

[0090] [固化剂]

[0091] 本发明中,固化剂表示有助于环氧树脂的环氧基间的交联反应和/或扩链反应的物质。需要说明的是,本发明中,通常即便是称为“固化促进剂”的物质,只要是有助于环氧树脂的环氧基间的交联反应和/或扩链反应的物质,也视为固化剂。

[0092] 相对于本发明的环氧树脂组合物中的全部环氧树脂成分100重量份,固化剂优选以0.01重量份~1000重量份的范围发挥作用。更优选的量根据固化剂的种类分别如以下记载的那样。

[0093] 作为固化剂没有特别限制,通常作为环氧树脂的固化剂已知的物质均可使用。例如,可以举出酚系固化剂、脂肪族胺、聚醚胺、脂环式胺、芳香族胺和叔胺等胺系固化剂、酸酐系固化剂、酰胺系固化剂以及咪唑类等。

[0094] 其中,通过包含酚系固化剂,本发明的环氧树脂组合物可以提供具有优异的耐热性、低线性膨胀性和粘接性的固化物。作为固化剂,优选包含酚系固化剂。另外,从耐热性等方面出发,优选包含酸酐系固化剂、酰胺系固化剂。另外,从使固化反应充分进行、提高耐热性的方面考虑,还优选使用咪唑类。

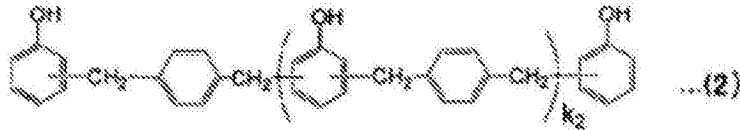
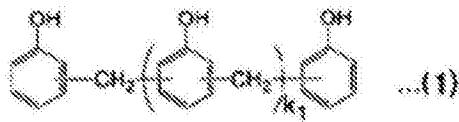
[0095] 固化剂可以仅使用1种,也可以将2种以上以任意的组合和混配比例进行使用。在合用2种以上固化剂的情况下,可以将它们预先混合制备出混合固化剂后再使用,也可以在混合环氧树脂组合物的各成分时分别各自添加固化剂各成分而同时混合。

[0096] <酚系固化剂>

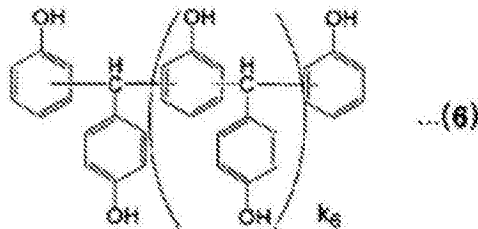
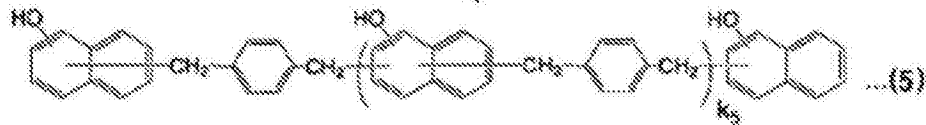
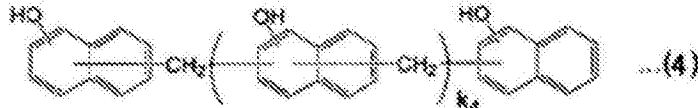
[0097] 作为酚系固化剂,例如可以举出双酚A、双酚F、双酚S、双酚AD、氢醌、间苯二酚、甲基间苯二酚、联苯酚、四甲基联苯酚、二羟基萘、二羟基二苯基醚、硫代联苯酚类、苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、苯酚芳烷基树脂、联苯芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂、萘烯酚树脂、双环戊二烯酚树脂、双酚A酚醛清漆树脂、三苯酚甲烷型树脂、萘酚酚醛清漆树脂、溴化双酚A和溴化苯酚酚醛清漆树脂等各种多元酚类、通过各种苯酚类与苯甲醛、羟基苯甲醛、巴豆醛和乙二醛等各种醛类的缩合反应得到的多元酚树脂类、通过二甲苯树脂与苯酚类的缩合反应得到的多元酚树脂类、重质油或沥青类与苯酚类和甲醛类的共缩合树脂以及苯酚·苯甲醛·亚二甲苯基二甲醇缩聚物、苯酚·苯甲醛·亚二甲苯基二卤化物缩聚物、苯酚·苯甲醛·4,4'-二甲氧基联苯缩聚物和苯酚·苯甲醛·4,4'-二卤化物联苯缩聚物等各种酚醛树脂类等。这些酚系固化剂可以仅使用1种,也可以将2种以上以任意的组合和混配比例进行使用。

[0098] 从组合物的固化后的耐热性、固化性等方面出发,在上述酚系固化剂中,优选苯酚酚醛清漆树脂[例如,下述式(1)所表示的化合物]、苯酚芳烷基树脂[例如,下述式(2)所表示的化合物]、联苯芳烷基树脂[例如,下述式(3)所表示的化合物]、萘酚酚醛清漆树脂[例如,下述式(4)所表示的化合物]、萘酚芳烷基树脂[例如,下述式(5)所表示的化合物]、三苯酚甲烷型树脂[例如,下述式(6)所表示的化合物]、苯酚·苯甲醛·亚二甲苯基二甲醇缩聚物[例如,下述式(7)所表示的化合物]、苯酚·苯甲醛·亚二甲苯基二卤化物缩聚物[例如,下述式(7)所表示的化合物]、苯酚·苯甲醛·4,4'-二甲氧基联苯缩聚物[例如,下述式(8)所表示的化合物]、或苯酚·苯甲醛·4,4'-二卤化物联苯缩聚物[例如,下述式(8)所表示的化合物]等,特别优选苯酚酚醛清漆树脂[例如,下述式(1)所表示的化合物]、苯酚芳烷基树脂[例如,下述式(2)所表示的化合物]、联苯芳烷基树脂[例如,下述式(3)所表示的化合物]、苯酚·苯甲醛·亚二甲苯基二甲醇缩聚物[例如,下述式(7)所表示的化合物]、苯酚·苯甲醛·亚二甲苯基二卤化物缩聚物[例如,下述式(7)所表示的化合物]、苯酚·苯甲醛·4,4'-二甲氧基联苯缩聚物[例如,下述式(8)所表示的化合物]、或苯酚·苯甲醛·4,4'-二卤化物联苯缩聚物[例如,下述式(8)所表示的化合物]。

[0099] [化2]

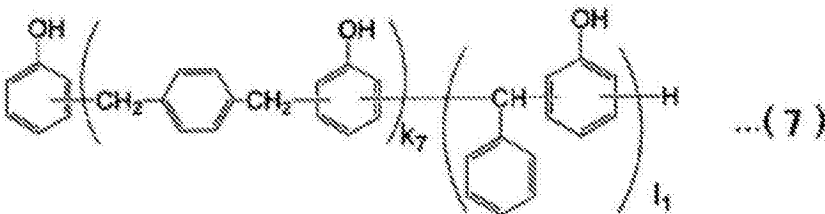


[0100]

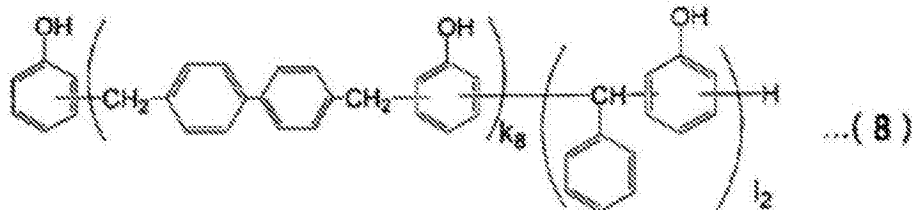


[0101] [其中,在上述式(1)~(6)中,k₁~k₆分别表示0以上的数。]

[0102] [化3]



[0103]



[0104] [其中,在上述式(7)、(8)中,k₇、k₈、l₁、l₂分别表示1以上的数。]

[0105] 酚系固化剂的混配量相对于环氧树脂组合物中的全部环氧树脂成分100重量份优选为0.1重量份~100重量份、更优选为80重量份以下、进一步优选为60重量份以下。

[0106] <胺系固化剂>

[0107] 作为胺系固化剂,例如可以举出脂肪族胺类、聚醚胺类、脂环式胺类、芳香族胺类和叔胺等。

[0108] 作为脂肪族胺类,例如可以举出乙二胺、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丙烷、1,6-

己二胺、2,5-二甲基-1,6-己二胺、三甲基-1,6-己二胺、二亚乙基三胺、亚氨基双丙胺、双(六亚甲基)三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、N-羟乙基乙二胺和四(羟乙基)乙二胺等。

[0109] 作为聚醚胺类,例如可以举出三乙二醇二胺、四乙二醇二胺、二乙二醇双(丙胺)、聚氧丙烯二胺和聚氧丙烯三胺类等。

[0110] 作为脂环式胺类,例如可以举出异佛尔酮二胺、薄荷烯二胺、N-氨基乙基哌嗪、双(4-氨基-3-甲基二环己基)甲烷、双(氨基甲基)环己烷、3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺环(5,5)十一烷和降冰片烯二胺等。

[0111] 作为芳香族胺类,例如可以举出四氯对二甲苯二胺、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、间苯二胺、邻苯二胺、对苯二胺、2,4-二氨基苯甲醚、2,4-甲苯二胺、2,4-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-1,2-二苯基乙烷、2,4-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯砜、间氨基苯酚、间氨基苄基胺、苄基二甲胺、2-(二甲氨基甲基)苯酚、三乙醇胺、甲基苄基胺、 α -(间氨基苯基)乙胺、 α -(对氨基苯基)乙胺、二氨基二乙基二甲基二苯基甲烷和 α,α' -双(4-氨基苯基)-对二异丙基苯等。

[0112] 作为叔胺,例如可以举出1,8-二氮杂双环(5,4,0)十一碳-7-烯、三亚乙基二胺、苄基二甲胺、三乙醇胺、二甲氨基乙醇和三(二甲氨基甲基)苯酚等。

[0113] 以上列举的胺系固化剂可以仅使用1种,也可以将2种以上以任意的组合和混配比例进行使用。

[0114] 上述胺系固化剂优选按照以固化剂中的官能团相对于环氧树脂组合物中包含的全部环氧树脂成分中的环氧基的当量比计在0.8~1.5的范围的方式使用。若在该范围内,则未反应的环氧基及固化剂的官能团难以残留,因而优选。

[0115] <酸酐系固化剂>

[0116] 作为酸酐系固化剂,例如可以举出酸酐和酸酐的改性物等。

[0117] 作为酸酐,例如可以举出邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐、聚己二酸酐、聚壬二酸酐、聚癸二酸酐、聚(乙基十八烷二酸)酐、聚(苯基十六烷二酸)酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基腐殖酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、甲基环己烯二羧酸酐、甲基环己烯四羧酸酐、乙二醇双偏苯三酸酐、氯桥酸酐、降冰片烯二酸酐、甲基降冰片烯二酸酐、5-(2,5-二氧化四氢-3-咪喃基)-3-甲基-3-环己烷-1,2-二羧酸酐、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸酐和1-甲基-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸酐等。

[0118] 作为酸酐的改性物,例如可以举出利用二醇对上述酸酐进行了改性的物质等。此处,作为能够用于改性的二醇,例如可以举出乙二醇、丙二醇和新戊二醇等烷撑二醇类;聚乙二醇、聚丙二醇和聚四亚甲基醚二醇等聚醚二醇类等。此外,还可以使用这些中的两种以上的二醇和/或聚醚二醇的共聚聚醚二醇。

[0119] 在酸酐的改性物中,优选相对于酸酐1摩尔用0.4摩尔以下的二醇进行改性。若改性量为上述上限值以下,则环氧树脂组合物的粘度不会变得过高,具有作业性变好的倾向,并且具有与环氧树脂的固化反应的速度也变好的倾向。

[0120] 以上列举的酸酐固化剂可以仅使用1种,也可以将2种以上以任意的组合和混配比例进行使用。在使用酸酐系固化剂的情况下,优选按照以固化剂中的官能团相对于环氧树

脂组合物中的全部环氧树脂成分中的环氧基的当量比计在0.8~1.5的范围的方式使用。若在该范围内,则未反应的环氧基及固化剂的官能团难以残留,因而优选。

[0121] <酰胺系固化剂>

[0122] 作为酰胺系固化剂,例如可以举出双氰胺及其衍生物、以及聚酰胺化合物等。酰胺系固化剂可以仅使用1种,也可以将2种以上以任意的组合和混配比例进行使用。上述的酰胺系固化剂优选按照以固化剂中的官能团相对于环氧化合物环氧树脂组合物中包含的全部环氧化合物环氧树脂成分中的环氧基的当量比计在0.8~1.5的范围的方式使用。若在该范围内,则未反应的环氧基及固化剂的官能团难以残留,因而优选。

[0123] <咪唑类>

[0124] 作为咪唑类,例如可以举出2-苯基咪唑、2-乙基-4(5)-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑偏苯三酸酯、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓合偏苯三酸酯、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪异氰脲酸加成物、2-苯基咪唑异氰脲酸加成物、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑以及环氧树脂与上述咪唑类的加成物等。需要说明的是,由于咪唑类具有催化能力,因而通常也可以分类为固化促进剂,但本发明中作为固化剂进行分类。

[0125] 以上列举的咪唑类可以仅使用1种,也可以将2种以上以任意的组合和混配比例进行使用。上述的咪唑系固化剂优选按照以固化剂中的官能团相对于环氧化合物环氧树脂组合物中包含的全部环氧化合物环氧树脂成分中的环氧基的当量比计在0.8~1.5的范围的方式使用。若在该范围内,则未反应的环氧基及固化剂的官能团难以残留,因而优选。

[0126] <其它固化剂>

[0127] 在本发明的环氧树脂组合物中,除了上述固化剂以外,也可以使用其它固化剂。对本发明的环氧树脂组合物中可使用的其它固化剂没有特别限制,通常作为环氧树脂的固化剂已知的物质均可使用。这些其它固化剂可以仅使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0128] [固化促进剂]

[0129] 本发明的环氧树脂组合物也可以具有固化促进剂。作为本发明的环氧树脂组合物中含有的固化促进剂,可以举出磷系固化促进剂、四苯基硼盐、有机酸二酰肼和卤化硼胺络合物等。这些固化促进剂可以仅使用1种,也可以将2种以上以任意的组合和混配比例组合使用。这些之中,使用了磷系固化促进剂的环氧树脂组合物由于耐热性特别优异而优选。

[0130] <磷系固化促进剂>

[0131] 使用磷系固化促进剂作为本发明的环氧树脂组合物的固化促进剂时耐热性特别优异的详细原因并未确定,但认为是由于下述原因:在磷系固化促进剂中,对固化没有帮助的氧化后的磷系固化促进剂捕捉环氧树脂组合物中的钠离子而形成稳定的复合体,该复合体有助于耐热性的提高,从而所得到的固化物的耐热性提高。

[0132] 作为磷系固化促进剂,例如可以举出三苯基膦、二苯基(对甲苯基)膦、三(烷基苯基)膦、三(烷氧基苯基)膦、三(烷基·烷氧基苯基)膦、三(二烷基苯基)膦、三(三烷基苯基)膦、三(四烷基苯基)膦、三(二烷氧基苯基)膦、三(三烷氧基苯基)膦、三(四烷氧基苯基)膦、三烷基膦、二烷基芳基膦和烷基二芳基膦等有机膦类、以及这些有机膦类与有机硼类的络

合物、和对这些有机磷类加成马来酸酐、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-苯醌或者苯基-1,4-苯醌等醌化合物、或重氮苯基甲烷等化合物而成的化合物等。在上述列举的物质中,磷系固化促进剂可以仅使用1种,也可以将2种以上以任意的组合和比例混合使用。

[0133] 磷系固化促进剂优选相对于本发明的环氧树脂组合物中包含的作为固体成分的环氧树脂(下文中有时称为“全部环氧树脂成分”)100重量份以0.1重量份以上20重量份以下的范围使用。更优选为0.5重量份以上、进一步优选为1重量份以上,另一方面更优选为15重量份以下、进一步优选为10重量份以下。若磷系固化促进剂的含量为上述下限值以上,可得到通过使包含钠离子的环氧树脂组合物中含有磷系固化促进剂而产生的耐热性的提高效果与固化促进效果,因而优选;另一方面若为上述上限值以下,则容易得到所期望的固化物性,因而优选。

[0134] 特别是,从有效获得通过使包含钠离子的环氧树脂组合物中含有磷系固化促进剂而产生的耐热性的提高效果的方面出发,磷系固化促进剂优选按照下述方式进行混配,即,相对于组合物中包含的利用本测定方法求出的钠离子,磷系固化促进剂以磷原子换算量计P/Na摩尔比优选为50以上且小于900、特别优选为70以上且小于200。

[0135] 本发明的环氧树脂组合物可以使用起到固化促进剂功能的磷系固化促进剂和固化剂而进行固化。此处,固化剂和磷系固化促进剂通常是不包含钠离子的物质,优选使用钠离子为检测限以下的固化剂和磷系固化促进剂。

[0136] 通过包含磷系固化促进剂等固化促进剂,能够实现固化时间的缩短、固化温度的降低,可以容易得到所期望的固化物。

[0137] <磷系固化促进剂以外的固化促进剂>

[0138] 本发明的环氧树脂组合物也可以进一步含有上述磷系固化促进剂以外的固化促进剂。作为磷系固化促进剂以外的固化促进剂,例如可以举出四苯基硼盐、有机酸二酰肼和卤化硼胺络合物等。这些固化促进剂可以仅使用1种,也可以将2种以上以任意的组合和混配比例组合使用。

[0139] 在使用磷系固化促进剂以外的固化促进剂的情况下,磷系固化促进剂以外的固化促进剂相对于磷系固化促进剂与磷系固化促进剂以外的固化促进剂的合计优选使用80重量%以下、特别优选使用50重量%以下。

[0140] 在本发明的环氧树脂组合物中,可以在必要时适当混配无机填充材料、防粘剂、偶联剂等。

[0141] <无机填充材料>

[0142] 可以在本发明的环氧树脂组合物中混配无机填充材料。作为无机填充材料,例如可以举出熔融二氧化硅、结晶性二氧化硅、玻璃粉、氧化铝、碳酸钙、硫酸钙、滑石和氮化硼等。这些之中,在用于半导体封装用途的情况下,优选破碎型和/或球状的、熔融和/或结晶性二氧化硅粉末填充材料。

[0143] 通过使用无机填充材料,在将环氧树脂组合物用作半导体封装材料时,能够使半导体封装材料的热膨胀系数接近内部的硅芯片或引线框架,并且能够减少半导体封装材料整体的吸湿量,因而能够提高耐焊料裂纹性。

[0144] 无机填充材料的平均粒径通常为 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、优选为 $1.5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 、更优选为 $2\mu\text{m}\sim$

30 μm 。若平均粒径为上述下限值以上,则熔融粘度不会变得过高,流动性难以降低,因而优选;另外,若平均粒径为上述上限值以下,则成型时填充材料难以堵塞到模具的狭窄间隙,材料的填充性容易提高,因而优选。

[0145] 在本发明的环氧树脂组合物中使用无机填充材料的情况下,无机填充材料优选以环氧树脂组合物整体的60重量%~95重量%的范围进行混配。

[0146] 需要说明的是,通常在无机填充材料中有时包含作为杂质的钠离子。因此,在本发明的环氧树脂组合物中使用无机填充材料的情况下,还需要考虑这种钠离子量。

[0147] <防粘剂>

[0148] 可以在本发明的环氧树脂组合物中混配防粘剂。作为防粘剂,例如可以使用巴西棕榈蜡等天然蜡;聚乙烯蜡等合成蜡;硬脂酸或硬脂酸锌等高级脂肪酸类及其金属盐类;石蜡等烃系防粘剂。它们可以仅使用1种,也可以将2种以上以任意的组合和混配比例组合使用。

[0149] 在本发明的环氧树脂组合物中混配防粘剂的情况下,防粘剂的混配量相对于环氧树脂组合物中的全部环氧树脂成分100重量份优选为0.1重量份~5.0重量份、更优选为0.5重量份~3.0重量份。若防粘剂的混配量为上述范围内,则能够在维持环氧树脂组合物的固化特性的同时表现出良好的防粘性,因而优选。

[0150] <偶联剂>

[0151] 本发明的环氧树脂组合物中优选混配偶联剂。偶联剂优选与无机填充材料进行合用,通过混配偶联剂,能够提高作为基体的环氧树脂与无机填充材料的粘接性。作为偶联剂,例如可以举出硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂等。

[0152] 作为硅烷偶联剂,例如可以举出 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷和 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等环氧硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷和 γ -脲基丙基三乙氧基硅烷等氨基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷等巯基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等乙烯基硅烷、以及环氧系、氨基系和乙烯基系的高分子型的硅烷等。

[0153] 作为钛酸酯偶联剂,例如可以举出异丙基三异硬脂酰钛酸酯、异丙基三(N-氨基乙基·氨基乙基)钛酸酯、二异丙基双(二辛基磷酸酰氧基)钛酸酯、四异丙基双(二辛基亚磷酸酰氧基)钛酸酯、四辛基双(双十三烷基亚磷酸酰氧基)钛酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)双(双十三烷基)亚磷酸酰氧基钛酸酯、双(二辛基焦磷酸酰氧基)氧乙酸酯钛酸酯(bis(dioctyl pyrophosphate)oxyacetate titanate)和双(二辛基焦磷酸酰氧基)乙撑钛酸酯等。

[0154] 这些偶联剂均可以仅使用1种,也可以将2种以上以任意的组合和比例混合使用。

[0155] 在本发明的环氧树脂组合物中使用偶联剂的情况下,其混配量相对于全部环氧树脂成分100重量份优选为0.1重量份~3.0重量份。若偶联剂的混配量为上述下限值以上,则具有通过混配偶联剂而产生的作为基体的环氧树脂与无机填充材料的密合性的提高效果升高的倾向,另一方面,若偶联剂的混配量为上述上限值以下,则偶联剂难以从所得到的固化物中渗出,因而优选。

[0156] <其它成分>

[0157] 在本发明的环氧树脂组合物中可以混配上述以外的成分(本发明中,有时称为“其它成分”)。作为其它成分,例如可以举出阻燃剂、增塑剂、反应性稀释剂和颜料等,可以根据需要适当混配。但是,本发明的环氧树脂组合物可以混配上述列举的成分以外的成分。

[0158] 作为在本发明的环氧树脂组合物中所用的阻燃剂,例如可以举出溴化环氧树脂和溴化酚醛树脂等卤素系阻燃剂、三氧化铋等铋化合物、红磷、磷酸酯类和膦类等磷系阻燃剂、三聚氰胺衍生物等氮系阻燃剂以及氢氧化铝和氢氧化镁等无机系阻燃剂等。

[0159] [固化物]

[0160] 通过使本发明的环氧树脂组合物固化,能够得到本发明的固化物。本发明的固化物特别是在耐热性方面具有优异的特性。

[0161] 对使本发明的环氧树脂组合物固化的方法没有特别限定,通常,可以通过基于加热的热固化反应而得到固化物。在热固化反应时,优选根据所用的固化剂的种类而适当选择固化温度。

[0162] 例如,在使用酚系固化剂的情况下,固化温度通常为130℃~200℃。另外,通过这些固化剂中添加促进剂,也可以降低其固化温度。反应时间优选为1小时~20小时、更优选为2小时~18小时、进一步优选为3小时~15小时。若反应时间为上述下限值以上,则具有固化反应容易充分进行的倾向,因而优选。另一方面,若反应时间为上述上限值以下,则容易降低加热所致的劣化、加热时的能量损失,因而优选。

[0163] [用途]

[0164] 本发明的环氧树脂和环氧树脂组合物可提供耐热性优异的固化物,因而,只要是要求这些物性的用途,就可在任何用途中有效地使用。

[0165] 因此,在汽车用电沉积涂料、船舶·桥梁用多保护层防腐涂料、饮料用罐的内表面涂布用涂料等涂料领域、层积板、半导体封装材料、抗蚀剂材料、绝缘粉体涂料、线圈浸渍用等电气电子领域、桥梁的抗震加固、混凝土加固、建筑物的地板材料、供水设施的衬层、排水·透水铺修或车辆·航空器用接合剂等土木·建筑·接合剂领域等用途中均可合适地使用。

[0166] 这些之中,在强烈要求耐热性和绝缘可靠性的层积板、半导体封装材料或抗蚀剂材料的用途中特别有用。这些之中,进而在要求100℃~250℃的耐热性的用途及要求绝缘可靠性的半导体封装材料用途中特别有用。

[0167] 本发明的环氧树脂组合物可以针对上述用途在固化后使用,也可以在上述用途的制造工序中进行固化。

[0168] 实施例

[0169] 下面,基于实施例对本发明进行具体说明,但本发明不受以下实施例的任何限定。需要说明的是,以下的实施例中的各种制造条件及评价结果的值具有作为本发明的实施方式中的上限或下限的优选值的含义,优选范围可以是由上述上限或下限的值与下述实施例的值或实施例彼此的值的组合所规定的范围。

[0170] [包含4,4'-双羟基-3,3',5,5'-四甲基联苯的二缩水甘油基醚的环氧树脂的制造]

[0171] 向具备温度计、搅拌装置、冷凝管的内容量2L的四口烧瓶中投入四甲基联苯酚[三

菱化学株式会社制造] 137g、环氧氯丙烷627g、异丙醇244g、水87g,升温至65℃使其均匀溶解后,用90分钟滴加48.5重量%的氢氧化钠水溶液108g。

[0172] 滴加结束后,在65℃保持30分钟而使反应完成,将反应液移至3L的分液漏斗中,在65℃的状态下静置1小时后,从分离开的油层和水层中抽出水层,除去副生盐和过剩的氢氧化钠。接着,在减压下从生成物中蒸馏除去过剩的环氧氯丙烷和异丙醇,得到粗制环氧树脂。

[0173] 将该粗制环氧树脂溶解于甲基异丁基酮300g中,加入48.5重量%的氢氧化钠水溶液4g,在65℃的温度下再次反应1小时。之后,加入甲基异丁基酮167g后,加入水130g,移至3L的分液漏斗中并以65℃的状态静置1小时,之后从分离开的油层和水层中抽出水层,得到环氧树脂1的溶液。

[0174] 向该环氧树脂1的溶液中加入磷酸二氢钠2g和水160g,在65℃的状态下静置1小时后,从分离开的油层和水层中抽出水层,得到环氧树脂2的溶液。

[0175] 向该环氧树脂2的溶液中加入水30g进行水洗,在65℃的状态下静置1小时后,从分离开的油层和水层中抽出水层,得到环氧树脂3的溶液。进一步用水500g对该环氧树脂3的溶液进行水洗,在65℃的状态下静置1小时后,从分离开的油层和水层中抽出水层,得到环氧树脂4的溶液。

[0176] 将所得到的环氧树脂1、2、3和4的溶液分别投入茄形瓶中,在150℃减压下完全除去甲基异丁基酮,得到环氧树脂1、2、3和4。

[0177] 分别利用以下的方法测定所得到的环氧树脂1、2、3和4的钠离子含量、环氧当量、150℃的熔融粘度,将结果示于表1。

[0178] 需要说明的是,所得到的环氧树脂1、2、3和4均是包含4,4'-双羟基-3,3',5,5'-四甲基联苯的二缩水甘油基醚的环氧树脂,上述通式(I)中的n为0.05。

[0179] <钠离子含量>

[0180] 装置:原子吸收分光光度计(Hitachi High-Tech Science Corporation制造Z-2710)将试样0.2g溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮10ml中,利用原子吸收分光光度计进行测定。

[0181] <环氧当量>

[0182] 根据JIS K7236(2001年)进行测定。

[0183] <150℃的熔融粘度>

[0184] 装置:锥板粘度计[东海八神株式会社制造]

[0185] 使环氧树脂在调整为150℃的装置的热板上熔融并以旋转速度750rpm测定粘度。

[0186] [表1]

		环氧树脂				
		1	2	3	4	
[0187]	钠离子含量	ppm	12	6	2	<1
	环氧当量	g/当量	185	185	185	185
	150℃的熔融粘度	Pa·s	0.002	0.002	0.002	0.002

[0188] [环氧树脂组合物的制造和评价]

[0189] [实施例1~5和比较例1]

[0190] 按照表2所示的比例混配环氧树脂和固化剂,在铝盘中以120℃熔融混炼5分钟。之

后,加入表2所示的量的磷系固化促进剂并使其均匀分散,得到环氧树脂组合物。将其在120℃加热2小时,接着在175℃加热6小时使其固化,得到固化物。需要说明的是,表2中,“份”表示“重量份”。

[0191] 所使用的固化剂和磷系固化促进剂如下。

[0192] 固化剂:苯酚酚醛清漆树脂(群荣化学工业社制造商品名Resitop PSM6200(羟基当量:103g/当量、软化点:85℃))

[0193] 磷系固化促进剂:三苯基膦(东京化成工业株式会社制造商品名三苯基膦)

[0194] 需要说明的是,上述固化剂和磷系固化促进剂均不含钠离子(检测限小于1ppm)。关于所得到的固化物,作为耐热性的评价,利用以下方法对0.5%热失重温度进行了试验,将结果示于表2。

[0195] <耐热性:0.5%热失重温度(℃)>

[0196] 将固化物削出100mg,由此计量、分取10mg,作为样品。对于该样品,使用热分析装置(TG/DTA:Seiko Instruments Inc.制造EXSTAR7200)进行了热分析(升温速度:5℃/分钟、测定温度范围:30℃至350℃、空气:流量200mL/分钟)。测定固化物的重量减少0.5%的时刻的温度,作为0.5%失重温度。0.5%失重温度越高,则评价耐热性越优异。

[0197] [表2]

			实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	比较例	
			1	2	3	4	5	1	
[0198] 环氧树脂组合物配比	环氧树脂 ^{※1}	1(12)	份	100					
		2(6)	份		100		100		
		3(2)	份			100		100	
		4(<1)	份						100
	固化剂		份	56	61	61	56	56	56
	磷系固化促进剂		份	1	1	1	1	1	1
组合物中的钠离子含量			ppm	7.6	3.7	1.2	3.8	1.2	<0.6
P/Na摩尔比 ^{※2}				73	146	439	146	439	879以上
0.5%失重温度			℃	310	314	313	314	312	308

[0199] ※1括号内表示钠离子含量(ppm)。

[0200] ※2磷系固化促进剂来源的磷原子相对于环氧树脂组合物中的钠离子的比例

[0201] [结果的评价]

[0202] 如表1、2所示可知:相对于比较例1的固化物,使用了以规定的比例包含钠离子的环氧树脂组合物的实施例1~5的固化物的耐热性优异。

[0203] [比较例2~4]

[0204] 按照达到表3中记载的添加量的方式,将表3中记载的钠化合物预先混合到上述环氧树脂4中,除此以外与上述比较例1同样地得到环氧树脂组合物。利用与实施例1~5相同的方法将这些环氧树脂组合物固化,对所得到的固化物的0.5%热失重温度进行试验,将结果示于表3。需要说明的是,表3中记载的钠化合物均不溶解于N-甲基吡咯烷酮中。

[0205] [表3]

		比较例2	比较例3	比较例4
所添加的钠化合物		氧化钠	焦磷酸二氢钠	焦磷酸四钠
[0206]	钠化合物添加量*	ppm	7.6	7.6
	环氧树脂组合物中的钠离子含量**	ppm	<0.6	<0.6
	0.5%失重温度	°C	307	307

[0207] *相对于环氧树脂组合物的钠化合物的添加量。

[0208] **利用本测定方法所测定的环氧树脂组合物中的钠离子含量。

[0209] [结果的评价]

[0210] 如表3所示,可知:即使在含有钠的情况下,利用本测定方法所测定时的钠离子含量不在规定范围内的情况下,也无法得到本发明的效果。

[0211] 使用特定的方式详细地说明了本发明,但对于本领域技术人员显而易见的是,可以在不脱离本发明的意图和范围的情况下进行各种变更和变形。需要说明的是,本申请基于2014年12月4日提交的日本专利申请(日本特愿2014-246000),以引用的方式援用其全部内容。