(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-172054
(P2012-172054A)
(43)公開日　平成24年9月10日(2012.9.10)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08L 63/00	(2006.01)	C08L	63/00	A	4J002
C08L 29/14	(2006.01)	C08L	29/14		4J036
C08G 59/50	(2006.01)	C08G	59/50		4M109
H01L 23/29	(2006.01)	H01L	23/30	R	5F047
H01L 23/31	(2006.01)	H01L	21/52	E	

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 10 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2011-35209(P2011-35209)
(22)出願日　平成23年2月21日(2011.2.21)

(71)出願人　000005821
パナソニック株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　100093230
弁理士　西澤　利夫
(72)発明者　木佐貫　敦
大阪府門真市大字門真１０４８番地　パナソニック電工株式会社内

Ｆターム(参考)　4J002 BE062 CD021 CD051 DJ017 EN006 EU116 FD017 FD146 FD156 GJ01 GJ02
4J036 AB01 AB07 AD08 DC02 DC40 FA05 FB01 JA06 JA07

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液状エポキシ樹脂組成物とそれを用いた電子部品

(57)【要約】
【課題】
低粘度化による液状性と反応性を保持しつつ硬化物の低弾性率化と高靭性化をはかることができる、液状エポキシ樹脂組成物を提供する。
【解決手段】
常温で液状であるエポキシ樹脂組成物であって、組成成分として、
ａ）常温で液状であるエポキシ樹脂、
ｂ）ポリビニルアセタール系改質材、
ｃ）硬化剤及び硬化促進剤、
ｄ）フィラー
を含有し、前記したポリビニルアセタール系改質材の配合割合は、常温で液状であるエポキシ樹脂１００質量部に対して、０．５～２０質量部の範囲内であり、かつ、液状エポキシ樹脂組成物の全体量に対して、０．５～７質量％の範囲内である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
組成成分として、
ａ）常温で液状であるエポキシ樹脂、
ｂ）ポリビニルアセタール系改質材、
ｃ）硬化剤及び硬化促進剤、
ｄ）フィラー
を含有する常温で液状であるエポキシ樹脂組成物であって、
前記したポリビニルアセタール系改質材の配合割合は、常温で液状であるエポキシ樹脂１００質量部に対して、０．５～２０質量部の範囲内であり、かつ、液状エポキシ樹脂組成物の全体量に対して、０．５～７質量％の範囲内であることを特徴とする液状エポキシ樹脂組成物。
【請求項２】
常温で液状であるエポキシ樹脂は、常温での粘度が０．０１～２０Ｐａ・ｓであることを特徴とする請求項１記載の液状エポキシ樹脂組成物。
【請求項３】
硬化剤はアミン系硬化剤を含み、硬化促進剤はイミダゾール系硬化促進剤を含むことを特徴とする請求項１または２に記載の液状エポキシ樹脂組成物。
【請求項４】
ポリビニルアセタール系改質材は、アルキルアセタール化ポリビニルアルコールであって、アセタール化度が６５モル％以上であり、数平均分子量が１～１８万であることを特徴とする、請求項１ないし３うちのいずれか一項に記載の液状エポキシ樹脂組成物。
【請求項５】
請求項１ないし５のうちのいずれか一項に記載の液状エポキシ樹脂組成物の硬化物により接着されていることを特徴とする電子部品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、液状エポキシ樹脂組成物とそれを用いた電子部品に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来より、電気・電子分野の接着剤や封止材等においてエポキシ樹脂組成物が広く使用されている。これらエポキシ樹脂組成物においては、その硬化物の低弾性化、高靱性化を図るための工夫が様々に行われている。
【０００３】
例えば、高靱性化による耐クラック性や耐衝撃性の向上のために、シリコーンパウダーを添加することや、ポリビニルアセタール樹脂を配合することが知られている。（特許文献１～６参照）
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開２００８－１５０５５５号公報
【特許文献２】特開昭６１－１９７６２４号公報
【特許文献３】特開平０８－１３４４２５号公報
【特許文献４】特開２００１－１８１４７５号公報
【特許文献５】特開２００１－３１６６４９号公報
【特許文献６】特開２０１０－２０２８６２号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】

しかしながら、シリコーンパウダーの添加については、機械的強度の低下やガラス転移温度の低下により信頼性が低下しやすい点が懸念され、また、エポキシ樹脂組成物の流動性が低下しやすい点も問題である。

一方、ポリビニルアセタール樹脂の配合では、硬化物の低弾性、高靱性化とともに組成物の低粘度化、流動性の向上とのバランスが重要な課題である。

それというのも、精密な接着作業や緻密な封止成形を主用途とする常温液状のエポキシ樹脂組成物において、液状組成物の低粘度化、流動性の向上が、主要課題になっているからである。

【０００６】

そこで、本発明は、液状エポキシ樹脂組成物に関して、低粘度化による所要の流動性と反応性を確保しつつ、硬化物の弾性率を抑え、かつ、硬化物の耐衝撃性、靭性を高めた液状エポキシ樹脂組成物とそれを用いた電子部品を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明は、上記の課題を解決するために、以下のことを特徴としている。

すなわち、本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、組成成分として、

ａ）常温で液状であるエポキシ樹脂、

ｂ）ポリビニルアセタール系改質材、

ｃ）硬化剤及び硬化促進剤、

ｄ）フィラー

を含有する常温で液状の液状エポキシ樹脂組成物であり、かつ、ポリビニルアセタール系改質材の配合割合は、常温で液状であるエポキシ樹脂１００質量部に対して、０．５～２０質量部の範囲内であり、かつ、液状エポキシ樹脂組成物の全体量に対して、０．５～７質量％の範囲内であることを特徴とする。

【０００８】

この液状エポキシ樹脂組成物では、常温で液状であるエポキシ樹脂は、常温での粘度が０．０１～２０Ｐａ・ｓであることが好ましい。液状エポキシ樹脂組成物では、硬化剤はアミン系硬化剤を含み、硬化促進剤はイミダゾール系硬化促進剤を含むことが好ましい。

さらに、液状エポキシ樹脂組成物では、ポリビニルアセタール系改質材は、アルキルアセタール化ポリビニルアルコールであって、アセタール化度が６５モル％以上であって、数平均分子量が１～１８万であることが好ましい。

【０００９】

また、本発明の電子部品は、以上のとおりの液状エポキシ樹脂組成物の硬化物により接着されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【００１０】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物によれば、低粘度化による所要の流動性と反応性を確保しつつ、硬化物の弾性率を抑え、かつ、硬化物の耐衝撃性、靭性を高めることが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【００１２】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、常温で液状であるエポキシ樹脂に対して、前記のとおりポリビニルアセタール系改質材が配合される。ポリビニルアセタール系改質材の配合割合は、常温で液状であるエポキシ樹脂１００質量部に対して、０．５～２０質量部の範囲内であり、かつ、液状エポキシ樹脂組成物の全体量に対して、０．５～７質量％の範囲内である。

このようなポリビニルアセタール系改質材の配合割合の範囲内において本発明の所望の効果が得られることになる。より好適には、その配合割合は、常温で液状であるエポキシ

樹脂１００質量部に対して、１～１０質量部の範囲内であり、かつ、液状エポキシ樹脂組成物の全体量に対して、０．８～５質量％の範囲内である。

【００１３】

本発明に用いられるポリビニルアセタール系改質材としては、例えば、アルキルアセタール化ポリビニルアルコールであって、アセタール化度が６５モル％以上のものが挙げられる。数平均分子量は１～１８万のものを用いることができる。このアセタール化度と数平均分子量の範囲内において、液状エポキシ樹脂組成物の低粘度化、流動性の向上が図られ、また、硬化物の低弾性化、高靱性化が可能となる。これらのバランスは実際的に好ましいものとなる。より好適には、アセタール化度が７０～８０モル％であって、数平均分子量が２～１５万の範囲内であることが考慮される。

これらのポリビニルアセタール系改質材は、市販品を入手して利用しても良いし、合成したものを用いても良い。合成品については、たとえば、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を重合して得たビニルエステル系重合体をケン化してビニルアルコール系重合体とし、次いでアルデヒド類と反応させてアセタール化する方法などにより取得することが可能である。

【００１４】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物に配合される常温で液状であるエポキシ樹脂としては、例えば、１分子内に２以上のエポキシ基を有するもので、常温での粘度が０．０１～２０Ｐａ・ｓであることが好ましい。

常温、すなわち、一般的に１５℃～２５℃の温度下で液状であれば特に限定されないが、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂等の水添ビスフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００１５】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、硬化剤として、好ましくはアミン系硬化剤が配合される。アミン系硬化剤としては、たとえば、三井化学製「エポミックQ-640」を例示することができる。

また、本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、硬化促進剤として、好ましくはイミダゾール系硬化促進剤が配合される。イミダゾール系硬化促進剤としては、たとえば、四国化成製「1M2PZ」を例示することができる。

【００１６】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、硬化収縮や熱歪みを低減し、機械的強度を高めるためにフィラーが配合される。フィラーとしては、無機質のもの、たとえば、溶融球状シリカ等を好ましく用いることができる。フィラーの平均粒径としては、数μｍ～十数μｍ程度のものを好ましく用いることができる。

【００１７】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲内において、さらに他の成分を配合することができる。このような他の成分の具体例としては、難燃剤、密着性付与剤、着色剤、消泡剤、カップリング剤等が挙げられる。

【００１８】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物の粘度は、塗布時の作業性等を考慮すると、常温で液状であり、好ましくは室温（２５℃）で５０Ｐａ・ｓ以下、さらに好ましくは室温（２５℃）で５Ｐａ・ｓ未満である。粘度を下げるため、反応性希釈剤や有機溶媒を適宜添加することもできる。

本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、常温で液状であるエポキシ樹脂を含む主剤と、硬化剤及び硬化促進剤を含む混合剤（副剤）との二液混合型として構成することもできる。両剤を混合して調合した直後のエポキシ樹脂組成物の粘度が５０Ｐａ・ｓ以下であるものとすることもできる。

【００１９】

また、本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、定法により、エポキシ樹脂、硬化剤、および必要に応じて他の成分を配合し、必要に応じて加熱処理や冷却処理を行いながら、撹拌、溶解、混合、粉砕を行い、トランスファー成形に好適な粉体状のエポキシ樹脂組成物に調製することもできる。

【００２０】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子等の部材を封止する際には、例えば、電子部品の種類等に応じて、従来知られている方法や態様により行うことができる。例えば、ディスペンサーからの吐出によるポッティング封止、アンダーフィル封止、加圧と加熱を同時に行う圧接封止、マスクやスクリーンを用いた印刷による封止等が挙げられる。多層回路板や、銅貼り積層回路シート等では、印刷や塗工による接着や封止ができる。

【００２１】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物の硬化条件は、特に限定されるものではないが、例えば、８０～１６０℃、０．１～５時間で行うことができる。

【００２２】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物によれば、このようにして封止した硬化物の弾性率を５ＧＰａ以下とすることができる。さらに好ましくは弾性率を１ＧＰａ以下とすることができる。

また、粘度については、１００Ｐａ・ｓ未満、さらには５０Ｐａ・ｓ以下に、耐衝撃試験では、１０ｋＪ／ｍ２以上にすることができる。

【実施例】

【００２３】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【００２４】

表１に示す配合量（質量部）で各成分を配合し、液状エポキシ樹脂組成物を調製した。

【００２５】

表１に示す配合成分として、以下のものを用いた。

〈主剤としての常温で液状であるエポキシ樹脂〉

・ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ジャパン・エポキシレジン（株）製、エピコート８２８、エポキシ当量　１８９

〈改質材〉

・ポリビニルアセタール系樹脂、積水化学工業（株）製、ＫＳ－１

〈硬化剤〉

・アミン系硬化剤、三井化学（株）製、エポミックＱ－６４０

〈硬化促進剤〉

・イミダゾール系硬化促進剤、四国化成（株）製、１Ｍ２ＰＺ

〈反応性希釈剤〉

・エチルヘキシルグリシジルエーテル系反応性希釈剤、ナガセケムテックス（株）製、ＥＸ－１２１

〈フィラー〉

・溶融球状シリカ、平均粒径　７μｍ

実施例および比較例に用いる各液状エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂を含む主剤と、硬化剤、硬化促進剤を含む混合剤（副剤）の二液型として調製した。使用直前に、その二液を混合して液状エポキシ樹脂組成物としたものを用いて次の評価を行った。

なお、改質剤、フィラー、反応性希釈剤、その他配合成分は、粘度や反応性に特段の不都合のない限り、主剤に配合しておいても、副剤に配合しておいても、両剤に分けて配合しておいてもよい。

【００２６】

[粘度]

液状エポキシ樹脂組成物の粘度を室温（２５℃）にてＢ型粘度計を用いて測定し、次の基準に基づき評価した。

○：粘度５０Ｐａ・ｓ未満

△：粘度５０Ｐａ・ｓ以上１００Ｐａ・ｓ未満

×：粘度１００Ｐａ・ｓ以上

[弾性率]

液状エポキシ樹脂組成物をガラス板で挟みこみ、１５０℃で２時間加熱して硬化させて、長さ５８ｍｍ×幅１４ｍｍ×厚さ７ｍｍの試験片を形成した。この試験片に関して引張圧縮試験機を用い、一般的な３点曲げ試験により室温（２５℃）で曲げ弾性率を測定し、次の基準に基づき評価した。

○：５ＧＰａ未満、

△：５ＧＰａ以上１０ＧＰａ未満、

×：１０ＧＰａ以上

［耐衝撃性］

液状エポキシ樹脂組成物をガラス板で挟みこみ、１５０℃で２時間加熱して硬化させて、長さ５８ｍｍ×幅１４ｍｍ×厚さ７ｍｍの試験片を形成した。この試験片にあらかじめクラックを入れ、シャルピー耐衝撃性試験を行い、耐衝撃性試験とした。判別基準は下記の通りに定めた。

○：１０ｋＪ／ｍ^{2}以上

△：５ｋＪ／ｍ^{2}以上１０ｋＪ／ｍ^{2}未満

×：５ｋＪ／ｍ^{2}未満

これらの評価結果を表１に示す。

【００２７】

【表１】

（単位は質量部）

			実施例		
			1	2	3
配合	主剤	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	エピコート828	200.0	200.0	200.0
	硬化剤	アミン系硬化剤	Q-640	150.0	150.0	150.0
	硬化促進剤	イミダゾール系硬化触媒	1M2PZ	10.0	10.0	10.0
	改質材	ポリビニルアセタール樹脂	KS1	3.5	17.5	35.0
	フィラー	シリカ	SE15	0.0	100.0	300.0
	（合計）			363.5	477.5	695.0
結果	粘度[1]			○	○	△
	耐衝撃性試験[2]			○	○	○
	弾性率[3]			○	○	○

1　○：50Pa・s未満、△：50Pa・s以上100Pa・s未満、×：100Pa・s以上

2　○：10kJ/m^{2}以上、△：5kJ/m^{2}以上10kJ/m^{2}未満、×：5kJ/m^{2}未満

3　○：5GPa未満、△：5GPa以上10GPa未満、×：10GPa以上

【００２８】

【表２】

（単位は質量部）

				比較例		
				1	2	3
配合	主剤	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	エピコート828	200.0		50.0
		反応性希釈材	EX121		200.0	100.0
	硬化剤	アミン系硬化剤	Q-640	150.0	250.0	150.0
	変性剤	シリコーンパウダー	EP5500	30.0	40.0	60.0
	硬化促進剤	イミダゾール系硬化触媒	1M2PZ	10.0	10.0	10.0
	フィラー	シリカ	SE15	0.0	100.0	300.0
	（合計）			390.0	600.0	670.0
結果	粘度[1]			○	○	×
	耐衝撃性試験[2]			×	△	△
	弾性率[3]			×	×	×

1　○:50Pa・s未満、△:50Pa・s以上100Pa・s未満、×:100Pa・s以上

2　○:10kJ/m^{2}以上、△:5kJ/m^{2}以上10kJ/m^{2}未満、×:5kJ/m^{2}未満

3　○:5GPa未満、△:5GPa以上10GPa未満、×:10GPa以上

【００２９】

表１より、ポリビニルアセタール系改質材を、常温で液状であるエポキシ樹脂１００質量部に対して１．７５～１７．５質量部配合し、かつ、液状エポキシ樹脂組成物全量に対して約１～５質量％配合した実施例１～３の液状エポキシ樹脂組成物は、粘度５０Ｐａ・ｓ未満で所要の液状性と反応性を確保しつつ、硬化物の弾性率を５ＧＰａ以下の低いものとし、かつ、耐衝撃性、すなわち靱性を１０ｋＪ／ｍ^{2}以上とすることができた。

【００３０】

一方、表２のシリコーンパウダーを配合した比較例１の液状エポキシ樹脂組成物は、粘度５０Ｐａ・ｓ未満で液状性はあるものの、硬化物の弾性率は１０ＧＰａ以上で可とう性に欠け、耐衝撃性、すなわち靱性は５ｋＪ／ｍ^{2}未満であった。比較例１の液状エポキシ樹脂組成物は、フィラーのシリカを添加していないので、かろうじて粘度５０Ｐａ・ｓ未満の液状性はあったが、硬化収縮は大きいことが目視で確認された。

【００３１】

主剤のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を全て反応性希釈剤にした比較例２の液状エポ

キシ樹脂組成物は、シリコーンパウダーを含んでおり、粘度５０Ｐａ・ｓ未満で所要の液状性はあるものの反応性が反応性が低下しており、硬化物の弾性率は１０ＧＰａ以上で低減せず、耐衝撃性、すなわち靱性は１０ｋＪ／ｍ^{2}未満であった。

【００３２】

シリコーンパウダーの含有量が９質量％の比較例３の液状エポキシ樹脂組成物は、粘度１００Ｐａ・ｓ以上で液状性は無く、硬化物の弾性率は１０ＧＰａ以上で可とう性に欠け、耐衝撃性、すなわち靱性は１０ｋＪ／ｍ^{2}未満であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
H01L 21/52 (2006.01)		

Fターム(参考) 4M109 AA01 BA04 CA05 CA12 CA21 EA02 EB02 EB04 EB06 EB07
EB08 EB16 EC04
5F047 AA17 BA34 BA54 BB11 BB16