

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5262389号
(P5262389)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月10日(2013.5.10)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 G 59/26 (2006.01)	C O 8 G 59/26
C O 7 C 43/295 (2006.01)	C O 7 C 43/295
C O 8 L 63/00 (2006.01)	C O 8 L 63/00 C
C O 8 K 3/00 (2006.01)	C O 8 K 3/00

請求項の数 5 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2008-187177 (P2008-187177)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成20年7月18日(2008.7.18)		D I C株式会社
(62) 分割の表示	特願2002-204038 (P2002-204038) の分割		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
原出願日	平成14年7月12日(2002.7.12)	(74) 代理人	100124970
(65) 公開番号	特開2008-274297 (P2008-274297A)		弁理士 河野 通洋
(43) 公開日	平成20年11月13日(2008.11.13)	(72) 発明者	小椋 一郎
審査請求日	平成20年7月24日(2008.7.24)		千葉県市原市不入斗614-56
(31) 優先権主張番号	特願2001-212069 (P2001-212069)	(72) 発明者	高橋 芳行
(32) 優先日	平成13年7月12日(2001.7.12)		千葉県市原市ちはら台3-46-28
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	今田 知之
(31) 優先権主張番号	特願2001-326305 (P2001-326305)		千葉県市原市辰巳台東3-27-6-107
(32) 優先日	平成13年10月24日(2001.10.24)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	審査官	川上 智昭

最終頁に続く

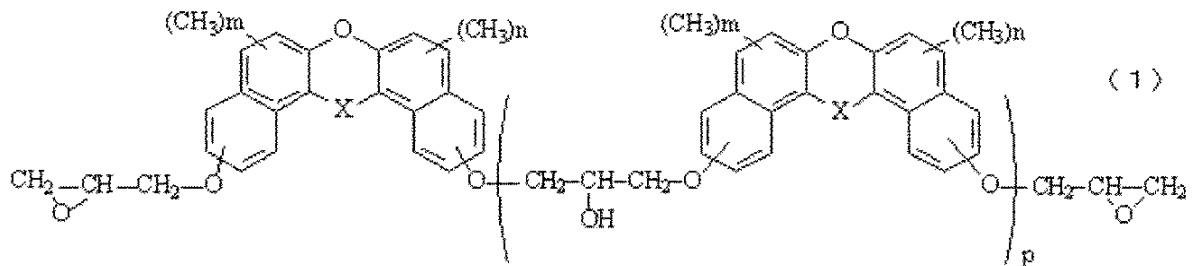
(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂。

【化1】

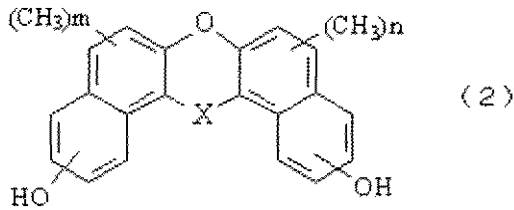


(一般式(1)中、Xは酸素原子、メチレン基、炭素原子数1~4のアルキル基で置換されたメチレン基、フェニル基で置換されたメチレン基、ナフチル基で置換されたメチレン基、ピフェニル基で置換されたメチレン基、9-フルオレニル基で置換されたメチレン基、又は該フェニル基、該ナフチル基若しくは該ピフェニル基上に、さらにアルキル基が芳香核置換したメチレン基を表す。n及びmは、0~5の整数を表し、pは平均繰り返し単位数で0~10である。)

【請求項2】

下記一般式(2)で表されるフェノール化合物。

【化 2】



(一般式(2)中、Xは酸素原子、メチレン基、アルキル基で置換されたメチレン基、フェニル基で置換されたメチレン基、ナフチル基で置換されたメチレン基、ピフェニル基で置換されたメチレン基、9-フルオレニル基で置換されたメチレン基、又は該フェニル基、該ナフチル基若しくは該ピフェニル基上に、さらにアルキル基が芳香核置換したメチレン基を表す。n及びmは、0～5の整数を表す。)

10

【請求項 3】

請求項 1 に記載のエポキシ樹脂と硬化剤とを含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

前記エポキシ樹脂及び硬化剤に加え、無機充填材を組成物中 65～95 質量%となる割合で含有するものである請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 に記載の組成物を熱硬化してなることを特徴とする硬化物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関し、さらには、当該エポキシ樹脂及びその原料であるフェノール化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂と硬化剤とからなる熱硬化性樹脂組成物は、半導体封止材料、及び回路基板用ワニス等の電気又は電子部品材料として広く使用されている。

【0003】

近年、半導体分野では、ボールグリッドアレイ型半導体などの片面封止型パッケージが近年普及しはじめているが、このパッケージは成形後の反りの問題が大きな問題となっており、その解決のためガラス転移温度が高い封止用樹脂が求められている。また、回路基板分野でも同様に、高多層積層基板の寸法安定性を高める手段として、ガラス転移温度が高い材料への要求が強い。

30

【0004】

エポキシ樹脂硬化物の耐熱性を向上させるには通常その硬化物の架橋密度を高める方法が一般的であり、そのためエポキシ樹脂中のエポキシ基の濃度を向上させる必要がある。しかし、かかる手段によればエポキシ基に起因する 2 級水酸基を硬化物中に多く含むこととなり、耐湿性や低誘電性といった半導体封止材料や回路基板用ワニスとしての要求特性を損なうものであった。

40

【0005】

そこで、従来より、耐湿性や低誘電性といった要求特性を損なうことなく硬化物の耐熱性に優れた半導体封止材料用エポキシ樹脂として、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を用いる技術が開示されている(例えば、特許文献 1、特許文献 2 参照。)

【0006】

しかし、上記開示されるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、硬化物の耐熱性や耐水性、誘電特性に優れるという半導体封止材料として優れた性能を具備するものの、非常に燃焼し易く、使用の際にハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤等の添加系難燃剤の使用が避けられないものであった。一方、ハロゲン系難燃剤はダイオキシン発生要因であり、また

50

、リン系難燃剤はその毒性に加え耐加水分解性を低下させるという問題がある。よって、前記要求特性を損なうことなくエポキシ樹脂自体に難燃性能を具備させるエポキシ樹脂組成物が要求されていた。

【0007】

【特許文献1】特開平8-27250号公報

【特許文献2】特開平9-48839号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明が解決しようとする課題は、耐熱性、耐湿性、誘電性能、及び難燃効果を具備するエポキシ樹脂を提供することにある。また、エポキシ樹脂組成物において、半導体封止材料や回路基板用ワニス等の電気又は電子部品材料に要求される耐熱性、耐湿性、誘電性能、及び難燃効果を発現させることにある。さらに、該エポキシ樹脂の中間体として適したフェノール化合物を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、エポキシ樹脂構造の繰り返し単位を形成する構造として、芳香族炭化水素における芳香環上の隣接する2箇所の置換位置において、炭素原子又は酸素原子を介して2つの前記芳香族炭化水素同士が結合した芳香族多環骨格をエポキシ樹脂構造中に導入することにより、耐熱性、耐湿性及び誘電特性に加え、難燃性が飛躍的に改善される発現されることを見出し本発明を完成するに至った。

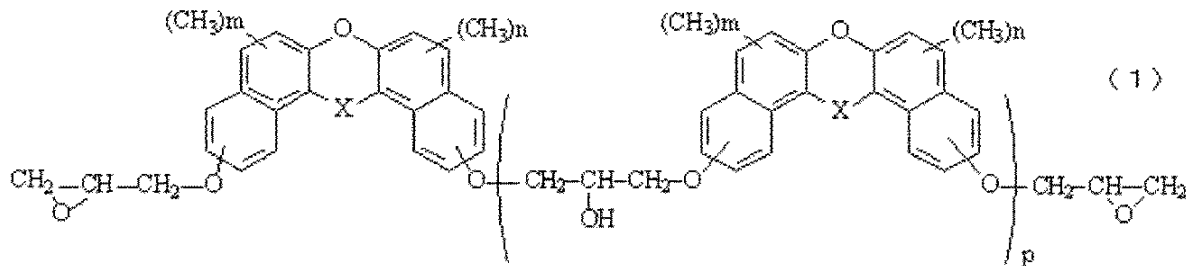
20

【0010】

即ち本発明は、下記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂、該エポキシ樹脂と硬化剤とを含有するエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を提供するものである。

【0011】

【化1】



30

(一般式(1)中、Xは酸素原子、メチレン基、炭素原子数1~4のアルキル基で置換されたメチレン基、フェニル基で置換されたメチレン基、ナフチル基で置換されたメチレン基、ピフェニル基で置換されたメチレン基、9-フルオレニル基で置換されたメチレン基、又は該フェニル基、該ナフチル基若しくは該ピフェニル基上に、さらにアルキル基が芳香核置換したメチレン基を表す。n及びmは、0~5の整数を表し、pは平均繰り返し単位数で0~10である。)

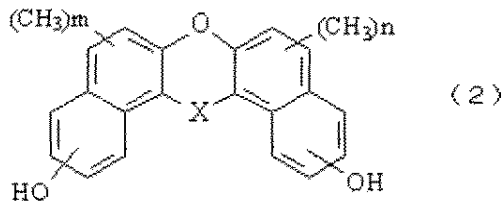
40

【0012】

また、上記一般式(1)の原料である下記一般式(2)で表されるフェノール化合物を提供するものである。

【0013】

【化 2】



(一般式(2)中、Xは酸素原子、メチレン基、アルキル基で置換されたメチレン基、フェニル基で置換されたメチレン基、ナフチル基で置換されたメチレン基、ピフェニル基で置換されたメチレン基、9-フルオレニル基で置換されたメチレン基、又は該フェニル基、該ナフチル基若しくは該ピフェニル基上に、さらにアルキル基が芳香核置換したメチレン基を表す。n及びmは、0～5の整数を表す。)

10

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、エポキシ樹脂組成物として耐熱性、耐湿性及び誘電性能といった半導体封止材料や回路基板用ワニスとしての要求特性を具備しながらも優れた難燃効果を発現させることができる。さらに、かかる性能を具備するエポキシ樹脂組成物に適したエポキシ樹脂、及び該エポキシ樹脂の原料として適したフェノール化合物を提供できる。

【0015】

とりわけ、ボールグリッドアレイ型半導体チップに用いた場合、従来から問題となっていた反りを改善できる他、かつ実装時の耐ハンダクラック性が優れたパッケージを得ることができる。またプリント配線基板に用いた場合は、ガラス転移温度が高く、寸法安定性などに優れた高多層化基板を得ることができる。またハロゲン化合物を含有しなくても優れた難燃性をその硬化物に付与できるので、環境問題に対応した半導体封止材料やプリント配線基板などの電子材料分野のエポキシ樹脂材料としてきわめて有用である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物において用いるエポキシ樹脂は、芳香族炭化水素における芳香環上の隣接する2つの置換位置において、炭素原子又は酸素原子を介して該芳香族炭化水素同士が結合した構造の芳香族多環構造部を有し、かつ、該芳香族多環骨格上の置換基としてグリシジルオキシ基を有するものである。

30

【0017】

即ち、このような剛直かつ対象な構造を、エポキシ樹脂構造中に導入することにより、エポキシ樹脂中のエポキシ基濃度を低くしながらも芳香族含有率が高まることから、耐湿性、誘電特性に優れるのみならず、優れた難燃効果を発現することができる。また、その構造の剛直性のため耐熱性も飛躍的に向上する。

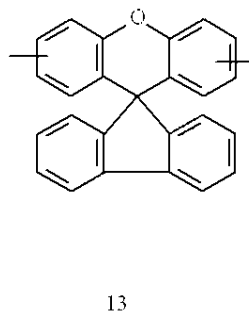
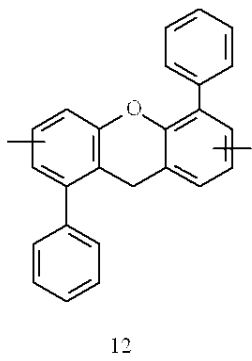
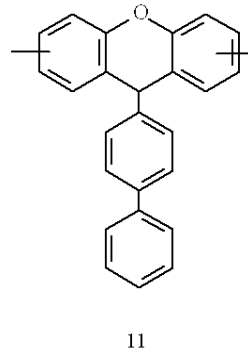
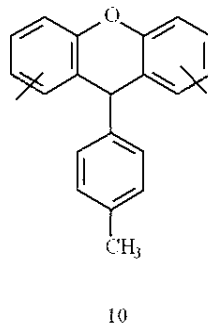
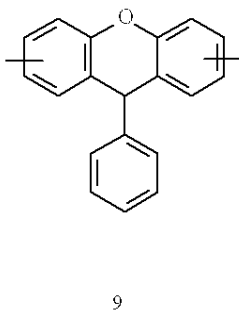
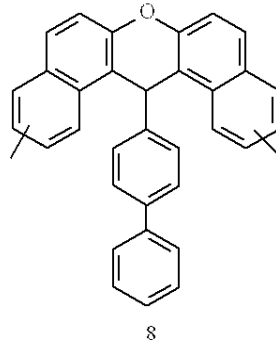
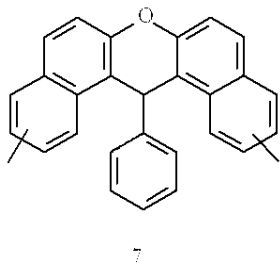
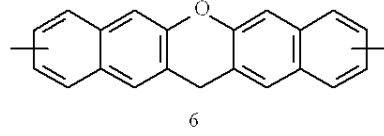
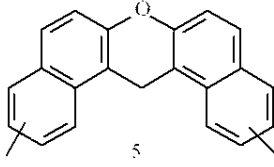
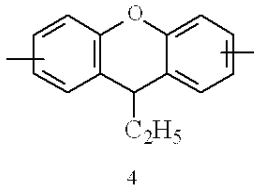
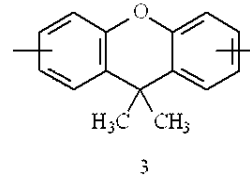
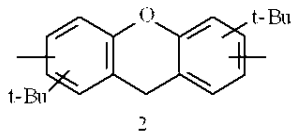
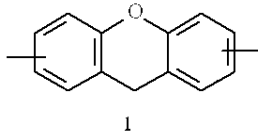
【0018】

このような芳香族多環構造部は、具体的には、以下の構造のものが挙げられる。尚、下記構造式中の芳香環より引き出した線分は他の構造部との共有結合を示すものである。

【0019】

40

【化 3】



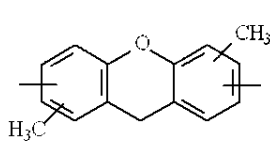
10

20

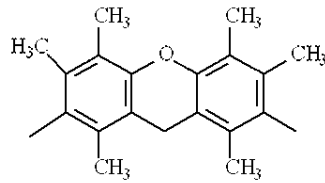
30

40

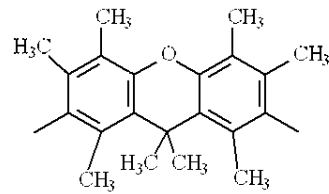
【化4】



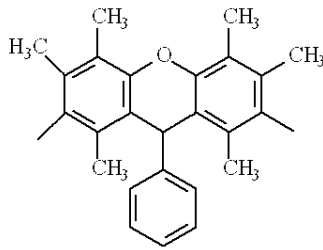
14



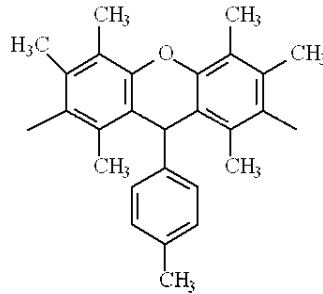
15



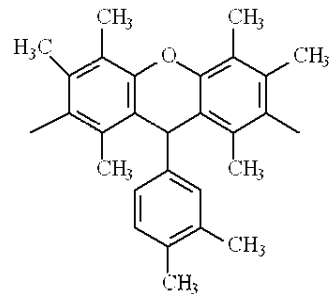
16



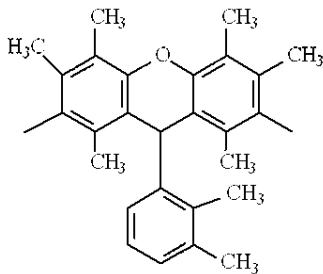
17



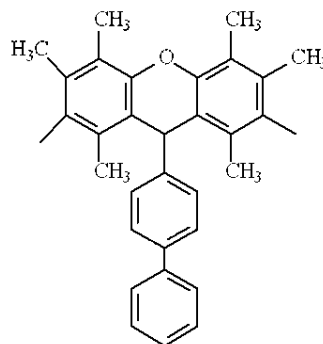
18



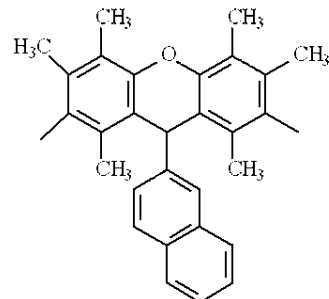
19



20



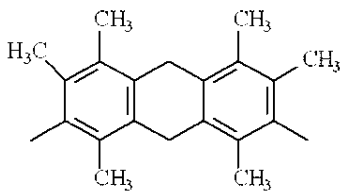
21



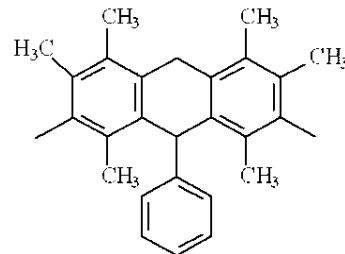
22

【0021】

【化5】



23



24

これらのなかでもとりわけ上記14～24の構造に代表されるような芳香核上にメチル基を有する構造のもの、或いは上記5～8の構造に代表されるような芳香族炭化水素がナフタレンであるものが、難燃効果が飛躍的に向上する点から好ましい。

【0022】

本発明のエポキシ樹脂組成物におけるエポキシ樹脂は、前記芳香族多環構造部をその繰り返し単位として有するものであるが、該エポキシ樹脂中には一部他の構造の芳香族構造を含んでいてもよいし、或いは、また、他の芳香族環を有するエポキシ樹脂と併用してもよい。但し、本発明の効果が顕著に発現される点から前記芳香族多環構造部をエポキシ樹脂

10

20

30

40

50

脂成分中一定量以上含有することが望ましい。具体的には、前者の場合、当該エポキシ樹脂中の芳香族炭素原子数に対する前記芳香族多環構造部を構成する炭素原子数の割合が20%以上であり、また、後者の場合、エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂成分中の芳香族炭素原子数に対する前記芳香族多環構造部を構成する炭素原子数の割合が20%以上である。

【0023】

また、前記エポキシ樹脂は、比較的高いエポキシ当量を有し、耐湿性、誘電特性に優れた特徴を有しており、よって、耐湿性、誘電特、及び難燃性との性能バランスの点からエポキシ当量240～330 g / e q の範囲のエポキシ樹脂が好ましい。

【0024】

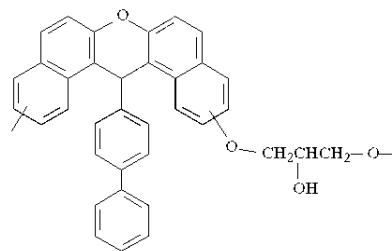
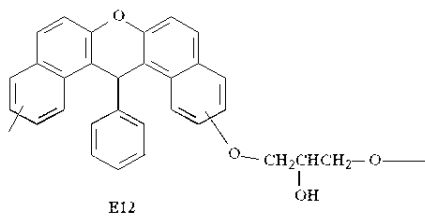
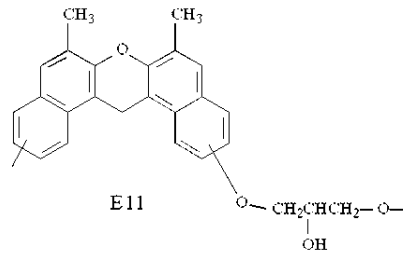
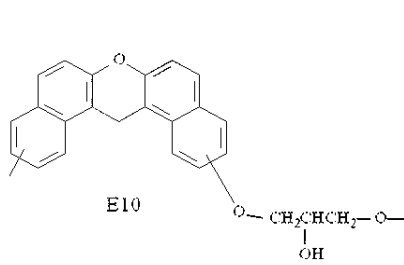
このような前記エポキシ樹脂としては、前記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂で表されるエポキシ樹脂が適する。

【0025】

以下、本発明のエポキシ樹脂について詳述する。ナフタレン骨格を有する本発明のエポキシ樹脂は、前記一般式(1)で表されるものである。ここで、該エポキシ樹脂を構成する繰り返し単位は具体的には以下のものが挙げられる。

【0026】

【化6】



【0027】

上記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂中のエポキシ基当量が高く、そのため硬化物の難燃効果が良好なものとなる。このようにエポキシ基当量が高い場合、通常、架橋密度の低下に伴い耐熱性が低下する。しかし、本発明の場合はエポキシ当量が比較的高くなるにも拘わらず、耐熱性の低下は全く認められず、むしろ極めて良好なる耐熱性を発現する。このような特徴がより顕著になる点からエポキシ当量240～330 g / e q となる範囲であることが好ましい。

【0028】

また、一般式(1)中の繰り返し数の平均値を示すpの値は、前記の通り0～10の範囲であるが、所望の特性によって任意に調製できる。例えば、組成物の流動性や硬化物の耐熱性を高めるためには、平均値pは0～1が好ましく、組成物の軟化点を上げて作業性を優れたものとするには、平均値pは1～5の範囲が好ましい。

【 0 0 2 9 】

さらに、本発明のエポキシ樹脂は、芳香核上にメチル基を導入することにより難燃効果が飛躍的に向上する。このような本来燃焼しやすいアルキル基を多く有するにも拘わらず、硬化物の難燃効果が飛躍的に向上する点は特筆すべき点である。

【 0 0 3 0 】

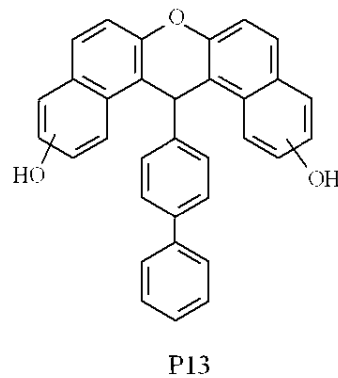
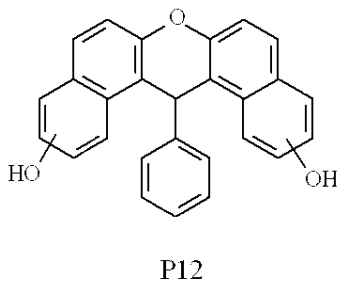
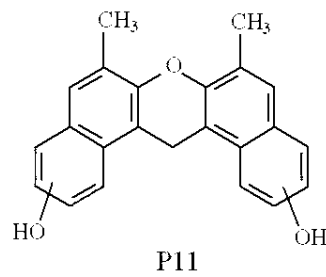
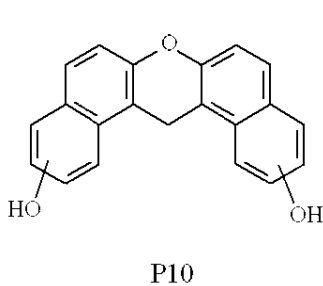
このような本発明のエポキシ樹脂を製造するには、その中間体である本発明のフェノール化合物を製造し、次いで、得られたフェノール化合物をグリシジルエーテル化することによって製造できる。

【 0 0 3 1 】

次に、本発明のエポキシ樹脂の原料であるフェノール化合物について詳述する。本発明のフェノール化合物は、前記一般式(2)で表されるものである。このようなフェノール化合物としては、具体的には以下の構造のものが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

【化7】



【 0 0 3 3 】

上記した一般式(2)で表されるフェノール化合物は、本発明のエポキシ樹脂の原料として極めて有用であるが、その剛直かつ対象な構造から種々の用途において適用でき、耐熱性及び難燃性の向上を図ることができる。具体的には、エポキシ樹脂硬化剤やビニルエステル樹脂の原料、半導体用フォトレジスト等の感光性材料の原料、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂やポリアリレート樹脂の原料などに用いることができる。

【 0 0 3 4 】

次に、上記した一般式(2)で表されるフェノール化合物は、水酸基に隣接する位置に水素原子を有するジヒドロキシナフタレンと、カルボニル基含有化合物とを、酸触媒存在下に反応させることによって製造することができる。この場合、他の構造のフェノール化合物が副製するときは、再結晶等の生成手段により目的物を単離すればよい。

【 0 0 3 5 】

前記水酸基に隣接する位置に水素原子を有するジヒドロキシナフタレンとしては、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシ-7-メチルナフタレン等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

50

一方、これと反応させるカルボニル基含有化合物としては、種々のものを使用できる。このカルボニル基含有化合物の種類により得られるフェノール化合物に多様な構造を導入することができ、フェノール化合物に様々な性能を具備させることができる。

【0037】

具体的には、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、3,4-ジメチルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフチルアルデヒド等のアルデヒド化合物、ベンゾフェノン、フルオレノン、インダノン等のケトン化合物が挙げられる。これらのなかでもエポキシ樹脂中間体として、難燃性を飛躍的に高めるにはベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、3,4-ジメチルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、及びナフチルアルデヒドが好ましい。

10

【0038】

次に、反応触媒は酸触媒を用いる。ここで、前記フェノール化合物を純度良く製造するには、触媒として、塩酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの強酸を用いることが好ましい。

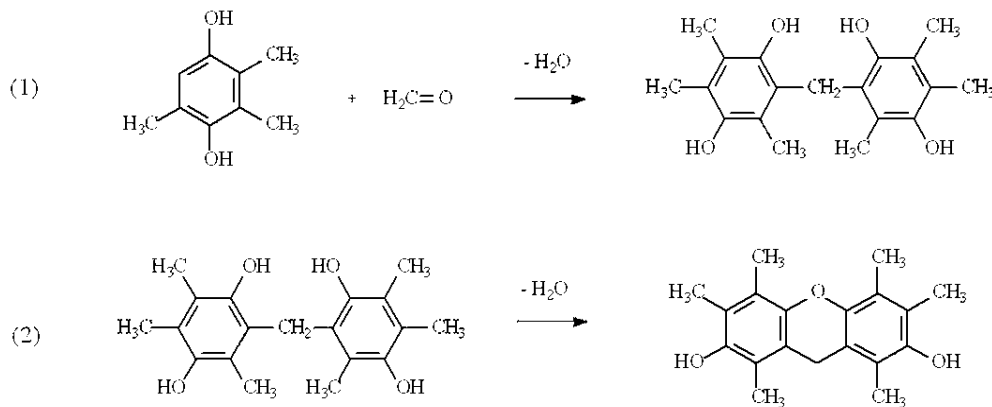
【0039】

ここで、水酸基に隣接する位置に水素原子を有するジヒドロキシベンゼン又は水酸基に隣接する位置に水素原子を有するジヒドロキシナフタレンと、カルボニル基含有化合物との反応は、先ず第一段として前記ジヒドロキシトリメチルベンゼン又は前記ジヒドロキシナフタレンと、カルボニル基含有化合物との縮合反応によりメチレンを介してジヒドロキシトリメチルベンゼン同士が結合し、次いで、第二段として水酸基同士の脱水縮合反応して6員環エーテル骨格を形成することにより完結する。例えば、トリメチルヒドロキノンとホルムアルデヒドの反応では、第1段及び第2段の反応は下記(1)、(2)に示すように進行する。

20

【0040】

【化8】



30

この反応条件としては、上記の2段階逐次反応が進行し、所望の骨格が生成する条件であればよい。具体的には、前記ジヒドロキシベンゼン又は前記ジヒドロキシナフタレンと、前記カルボニル基含有化合物との反応比率は、前者1モルに対し後者が0.1~3.0モルとなる範囲であり、反応温度は50~200の範囲である。

40

【0041】

この反応条件は、特に目的物の収率及び反応生成物中の純度が良好になる点から、前記ジヒドロキシベンゼン又は前記ジヒドロキシナフタレンと、前記カルボニル基含有化合物との反応比率が前者1モルに対し後者が0.4~0.7モルとなる範囲であり、反応温度は100~150の範囲であることが特に好ましい。

【0042】

反応は適当な有機溶媒、例えばトルエン、ベンゼン、エチレングリコール或いはこれらの混合溶媒に原料を溶解させて反応を行うことが好ましく、また、第2段の反応は脱水反応であるので生成水を除去しながら反応を行うことが望ましい。

50

【 0 0 4 3 】

このようにして得られる本発明のフェノール化合物は、次いで、エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリン類の溶解混合物に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を添加し、又は添加しながら20～120 で1～10時間反応させることにより本発明のエポキシ樹脂を得ることができる。

【 0 0 4 4 】

エピハロヒドリン類の添加量は、原料の該フェノール樹脂中の水酸基1当量に対して、通常0.3～2.0当量の範囲である。エピハロヒドリン類が2.5当量よりも少ない場合、エポキシ基と未反応水酸基との付加反応により生成する2級水酸基を含んだ高分子量物が得られる。一方、2.5当量よりも多い場合、低分子量体の含有量が高くなる。

10

【 0 0 4 5 】

上記のフェノール化合物とエピハロヒドリン類との反応において、アルカリ金属水酸化物はその水溶液を使用してもよい。その場合、該アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加すると共に減圧下、又は常圧下連続的に水及びエピハロヒドリンを留出させ、さらに、分液し水は除去しエピハロヒドリン類は反応系内に連続的に戻す方法でもよい。

【 0 0 4 6 】

また、本発明のエポキシ樹脂は、前記したフェノール化合物とエピハロヒドリン類の溶解混合物にテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩を触媒として添加し50～150 で1～5時間反応させ、次いで得られた該フェノール樹脂のハロヒドリンエーテル化物にアルカリ金属水酸化物の固体又は水溶液を加え、再び20～120 で1～10時間反応させ脱ハロゲン化水素(閉環)させる方法によっても製造することができる。

20

【 0 0 4 7 】

これらの反応においては反応を円滑に進行させるためにメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサンのエーテル類、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒などを添加して反応を行うことが好ましい。溶媒を使用する場合のその使用量は、エピハロヒドリン類100質量部に対し通常5～50質量部、好ましくは10～30質量部である。また非プロトン性極性溶媒を用いる場合はエピハロヒドリン類100質量部に対し通常5～100質量部、好ましくは10～60質量部である。

30

【 0 0 4 8 】

このようにしてエポキシ化反応を行った後は、反応物を水洗後又は水洗無しに加熱減圧下、110～250 、圧力10mmHg以下でエピハロヒドリン類や他の添加溶媒などを除去して粗エポキシ樹脂が得られる。

【 0 0 4 9 】

また、さらに加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、粗エポキシ樹脂を再びトルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて、さらに反応させて閉環を確実なものにすることもできる。この場合、アルカリ金属水酸化物の使用量は粗エポキシ樹脂中に残存する加水分解性塩素1モルに対して、通常0.5～1.0モル、好ましくは1.2～5.0モルである。この反応の反応温度は通常50～120 、反応時間は通常0.5～3時間であることが好ましい。反応速度の向上を目的として、4級アンモニウム塩やクラウンエーテル等の相関移動触媒を存在させてもよい。相関移動触媒を使用する場合のその使用量は、粗エポキシ樹脂100質量部に対して0.1～3.0質量部の範囲が好ましい。

40

【 0 0 5 0 】

反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、さらに、加熱減圧下トルエン

50

、メチルイソブチルケトンなどの溶剤を留去することにより本発明のエポキシ樹脂が得られる。

【 0 0 5 1 】

次に、本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記した芳香族多環骨格を有するエポキシ樹脂、望ましくは前記したエポキシ樹脂と、硬化剤とからなるものであるが、本発明においては、さらに他のエポキシ樹脂を併用してもよい。

【 0 0 5 2 】

併用し得るエポキシ樹脂は、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、ピフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルピフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン - フェノール付加反応型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール - フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール - クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型エポキシ樹脂、ピフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂、プロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのなかでも特に流動性の点からビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルピフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン - フェノール付加反応型エポキシ樹脂が好ましい。

【 0 0 5 3 】

これらの併用し得るエポキシ樹脂は、組成物中の全エポキシ樹脂成分中 2 0 質量 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 5 4 】

本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられる硬化剤は、種々のエポキシ樹脂用硬化剤が使用でき、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のエポキシ樹脂用硬化剤が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

具体的には、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、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、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ピフェニル変性フェノールアラルキル樹脂、フェノールトリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール - フェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトール - クレゾール共縮ノボラック樹脂、ピフェニル変性フェノール樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂等を始めとする多価フェノール化合物、及びこれらの変性物、イミダゾール、 BF_3 - アミン錯体、並びにグアニジン誘導体などが挙げられる。またこれらの硬化剤は単独で用いてもよく、2 種以上を混合してもよい。

【 0 0 5 6 】

これらの硬化剤のなかでも、特に耐熱性が優れる点では、例えば、フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、フェノールトリメチロールメタン樹脂が特に好ましく、耐湿性が優れる点では、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ピフェニル変性フェノールアラルキル樹脂が特に好ましく、難燃性が優れる点では、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ピフェニル変性フェノールアラルキル樹脂、アミノトリアジン変性フ

10

20

30

40

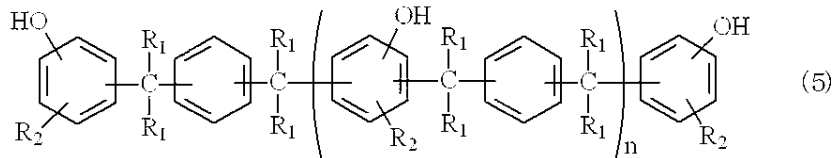
50

エノール樹脂が特に好ましい。

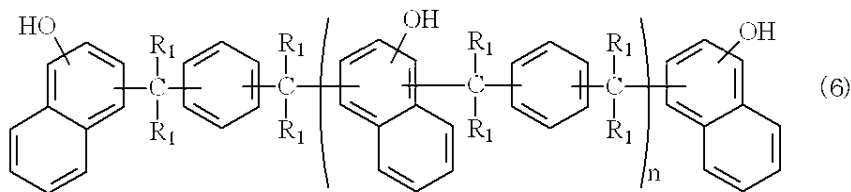
ここで、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ピフェニル変性フェノールアラルキル樹脂とは、例えば、下記一般式(5)又は一般式(6)で表されるものが挙げられる。

【0057】

【化9】



10



尚、ここでR₁はそれぞれ独立的に水素原子、メチル基、エチル基を表し、R₂は水素原子又はメチル基を表す。また、nは平均値であり0～10の範囲を示す。

20

【0058】

前記硬化剤の使用量は、硬化反応が充分で、硬化物性が良好となる点から、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して、硬化剤中の活性水素基が0.7～1.5当量になる範囲が好ましい。

【0059】

また、硬化促進剤を適宜使用することもできる。硬化促進剤としては公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、リン系化合物、第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。半導体封止材料用途としては、リン系化合物ではトリフェニルフォスフィン、第3級アミンでは1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-ウンデセン(DBU)などが、硬化性、耐熱性、電気特性、耐湿信頼性などが優れるために好ましい。

30

【0060】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、上記した各成分に加え、さらに無機質充填材を使用することが好ましい。特に、半導体封止材料としては、かかる無機質充填材は必須の成分となる。この無機質充填材は、具体的には、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミ等が挙げられる。

【0061】

無機質充填材の配合量を特に大きくする場合は、溶融シリカを用いることが好ましい。溶融シリカは、破砕状、球状のいずれでも使用可能であるが、溶融シリカの配合量を高め、且つ成形材料の溶融粘度の上昇を抑えるためには、球状のものを主に用いる方が好ましい。さらに、球状シリカの配合量を高めるためには、球状シリカの粒度分布がより広くなるように調製することが好ましい。

40

【0062】

また必要に応じて、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。

【0063】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、主成分たるエポキシ樹脂自体が優れた難燃性を発現するため、ハロゲン化合物等の難燃付与剤の使用は不要であり、この場合、実質的にハロゲン化合物を含有しない難燃性組成物となる。

50

【0064】

しかしながら、用途によってハロゲン化合物やその他の難燃付与剤を併用できるときは、難燃効果の更なる向上の為に、必要に応じて難燃付与剤を使用してもよい。難燃付与剤としては、ハロゲン化合物、燐原子含有化合物や窒素原子含有化合物や無機系難燃化合物などが挙げられる。具体的には、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂などのハロゲン化合物、赤燐、燐酸エステル化合物などの燐原子含有化合物、メラミンなどの窒素原子含有化合物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛、硼酸カルシウムなどの無機系難燃化合物が挙げられる。

【0065】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記各成分を均一に混合することにより得られる。本発明のエポキシ樹脂組成物は、難燃性や耐熱性が要求される各種の用途に適用することができるが、前記した通り、電気又は電子部品材料、とりわけ半導体封止材料や回路基板用ワニスとして特に有用である。

【0066】

前記半導体封止材料材料は、エポキシ樹脂、硬化剤及び無機充填材、必要に応じその他の成分を押出機、二-ダ、ロ-ル等を用いて均一になるまで十分に混合して製造することができる。ここで用いる充填剤は、シリカが好ましい。また、無機充填材の使用量は通常、充填率30~95質量%となる範囲であり、難燃性や耐湿性や耐ハンダクラック性の向上、線膨張係数の低下を図るためには、好ましくは70質量%以上、それらの効果を顕著なものとするには80質量%以上であることが特に好ましい。

【0067】

次に、前記回路基板材料用ワニスは、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ることにより製造することができる。この際の溶剤の使用量は、前記回路基板材料用ワニス中、通常10~70質量%であり、好ましくは15~65質量%、特に好ましくは15~65質量%なる範囲である。なお、前記回路基板材料は、具体的には、プリント配線基板、プリント回路板、フレキシブルプリント配線板、ビルドアップ配線板等が挙げられる。

【0068】

本発明の硬化物は、前記エポキシ樹脂組成物を熱硬化させて得ることができる。該硬化物は成型物、積層物、注型物、接着剤、塗膜、フィルムとして使用できる。例えば、半導体封止材料の硬化物は注型物又は成型物であり、かかる用途の硬化物を得る方法としては、該組成物を注型、或いはトランスファ-成形機、射出成形機などを用いて成形し、さらに80~200で2~10時間に加熱することにより硬化物を得ることができる。また、回路基板用ワニスの硬化物は積層物であり、この硬化物を得る方法としては、回路基板用ワニスをガラス繊維、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プリプレグを得て、それを熱プレス成形して得ることができる。

【実施例】

【0069】

次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明する。

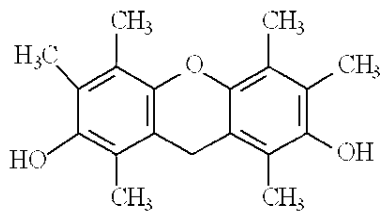
【0070】

(参考例1)

攪拌装置と加熱装置が付いた1リットル四つ口フラスコに、トリメチルヒドロキノン152g(1.0モル)をトルエン500gとエチレングリコールモノエチルエーテル200gの混合溶媒に溶解した。その溶液にパラトルエンスルホン酸4.6gを加え、41%ホルマリン44g(0.6モル)を発熱に注意しながら滴下して、水分を留去しながら100~120で15時間攪拌した。次いで、冷却して析出結晶を濾別し、中性になるまで繰り返し水で洗浄した後に、乾燥して下記の多価ヒドロキシ化合物、132g(GPC純度:98%)を得た。図1のNMRスペクトル(^1H)と図2のIRスペクトル(KBr)と図3のマスマスペクトルから構造を同定した。

【0071】

【化10】



【0072】

(参考例2)

温度計、滴下ロート、冷却管、攪拌機を取り付けたフラスコに窒素ガスパージを施しながら、参考例1で得られた多価ヒドロキシ化合物、149g(水酸基1.0当量)、エピクロルヒドリン463g(5.0モル)、n-ブタノール53g、テトラエチルベンジルアンモニウムクロライド2.3gを仕込み溶解させた。65に昇温した後に、共沸する圧力までに減圧して、49%水酸化ナトリウム水溶液82g(1.0モル)を5時間かけて滴下した、次いで同条件下で0.5時間攪拌を続けた。この間、共沸で留出てきた留出分をディーンスタークトラップで分離して、水層を除去し、油層を反応系内に戻しながら反応した。その後、未反応のエピクロルヒドリンを減圧蒸留して留去させた。それで得られた粗エポキシ樹脂にメチルイソブチルケトン550gとn-ブタノール55gとを加え溶解した。さらにこの溶液に10%水酸化ナトリウム水溶液15gを添加して80で2時間反応させた後に洗浄液のPHが中性となるまで水100gで水洗を3回繰り返した。

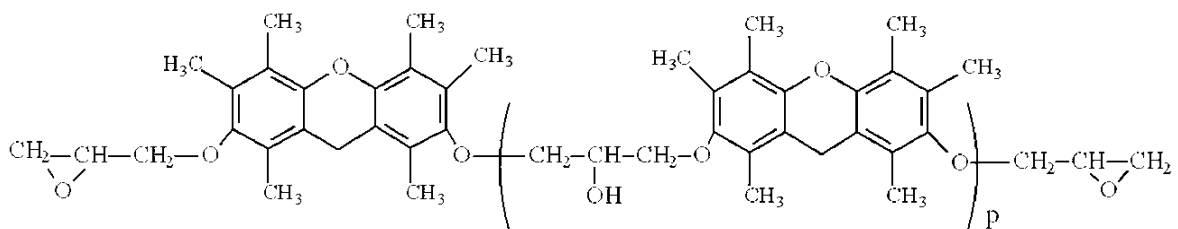
10

20

次いで共沸によって系内を脱水し、精密濾過を経た後に、溶媒を減圧下で留去して目的の下記構造式で表わされるエポキシ樹脂(A)188gを得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は227g/eqであった。また、図4のNMRスペクトル(^{13}C)、と図5のIRスペクトル(KBr)、と図6のマスペクトルから構造を同定した。さらに、GPC分析より平均繰り返し単位数pは0.1であることを確認した。

【0073】

【化11】



30

【0074】

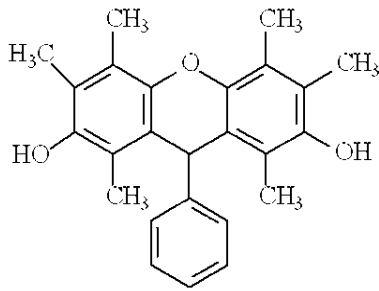
(参考例3)

ホルマリンをベンズアルデヒド64g(0.6モル)に変更した以外は、参考例1と同様にして、下記に示される目的の多価ヒドロキシ化合物175g(GPC純度:99%)を得た。図7のNMRスペクトル(^{13}C)と図8のIRスペクトル(KBr)と図9のマスペクトルから構造を同定した。

40

【0075】

【化 1 2】



【0076】

10

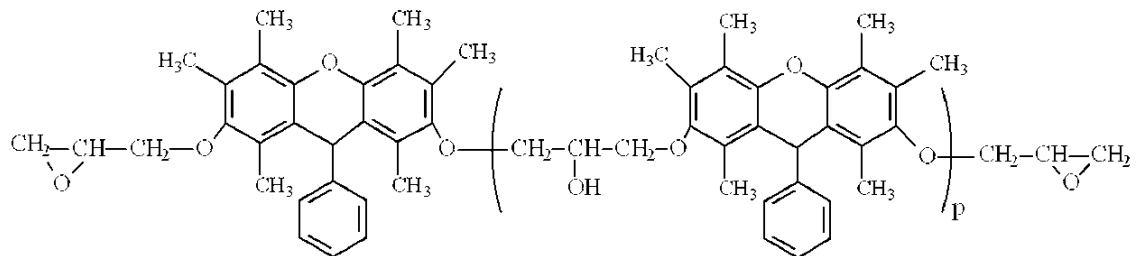
(参考例 4)

参考例 1 で得られた多価フェノール化合物の代わりに、参考例 3 で得られた多価フェノール化合物 187 g (水酸基当量 1.0 g / eq.) に代えた以外は、参考例 2 と同様にして、目的の下記構造式で表わされるエポキシ樹脂 (B) 220 g を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 262 g / eq. であった。また、図 10 の NMR スペクトル (^{13}C)、と図 11 の IR スペクトル (KBr)、と図 12 のマススペクトルから構造を同定した。さらに、GPC チャートから下記構造式の繰り返し単位数 p は 0.1 であることを確認した。

【0077】

【化 1 3】

20



【0078】

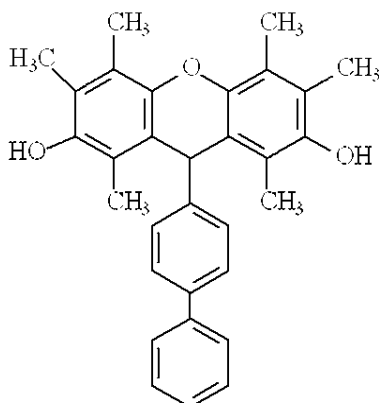
(参考例 5)

ホルマリンをビフェニルアルデヒド 197 g (1.2 モル) に変更した以外は参考例 1 と同様にして、目的の下記構造式で表わされる多価フェノール化合物 448 g (GPC 純度: 99%) を得た。この化合物の水酸基当量は 225 g / eq. (アセチル化法) であり、GPC による純度は 99% であった。

30

【0079】

【化 1 4】



40

【0080】

(参考例 6)

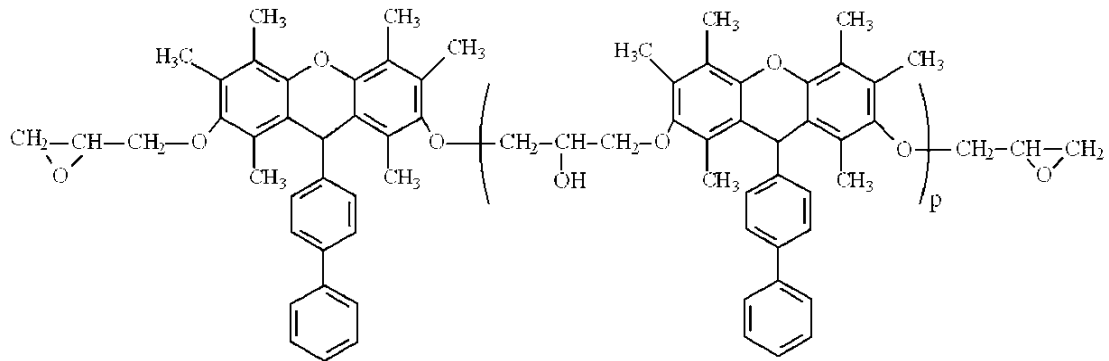
参考例 1 で得られた多価フェノール化合物の代わりに、参考例 5 で得られた多価フェノール化合物 225 g (水酸基当量 1.0 g / eq.) に代えた以外は、参考例 2 と同様に

50

して、目的の下記構造式で表わされるエポキシ樹脂 (C) 247 g を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 303 g / eq . であり、マスペクトルの $M^+ = 562$ であることから下記構造式であることを確認した。また、GPC から下記構造式の繰り返し単位数 p は 0 . 1 であることを確認した。

【0081】

【化15】



10

【0082】

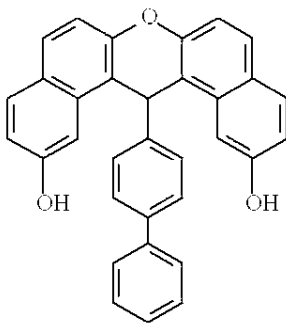
(実施例7)

2,7ジヒドロキシナフタレン 320 g (2.0 モル) 及びホルマリンをピフェニルアルデヒド 236 g (1.2 モル) に変更した以外は参考例 1 と同様にして、目的の下記構造式で表わされる多価フェノール化合物 276 g (GPC 純度: 99%) を得た。この化合物の水酸基当量は 157 g / eq . (アセチル化法) であり、GPC による純度は 99% であった。

20

【0083】

【化16】



30

【0084】

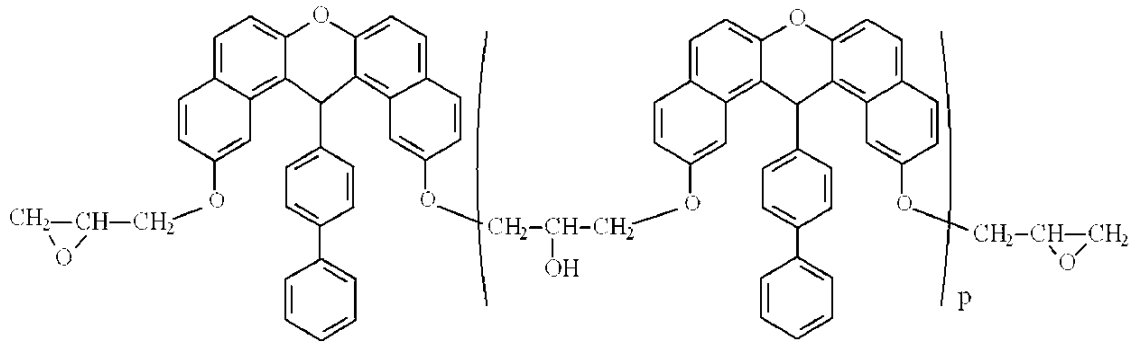
(実施例8)

参考例 1 で得られた多価フェノール化合物の代わりに、実施例 7 で得られた多価フェノール化合物 157 g (水酸基当量 1.0 g / eq .) に代えた以外は、参考例 2 と同様にして、目的の下記構造式で表わされるエポキシ樹脂 (D) 190 g を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 230 g / eq . であり、マスペクトルの $M^+ = 426$ であり、下記構造式のエポキシ樹脂であることを確認した。また、GPC から繰り返し単位数 p は 0 . 1 であることを確認した。

40

【0085】

【化17】



10

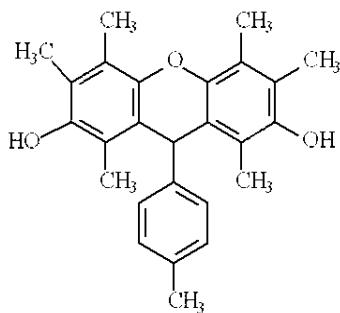
【0086】

(参考例9)

ホルマリンを4-メチルベンズアルデヒド162g(1.2モル)に変更した以外は参考例1と同様にして、下記構造式で表わされる多価フェノール化合物388g(GPC純度:99%)を得た。この化合物の水酸基当量は194g/eq.(アセチル化法)であり、GPCによる純度は99%であった。

【0087】

【化18】



20

【0088】

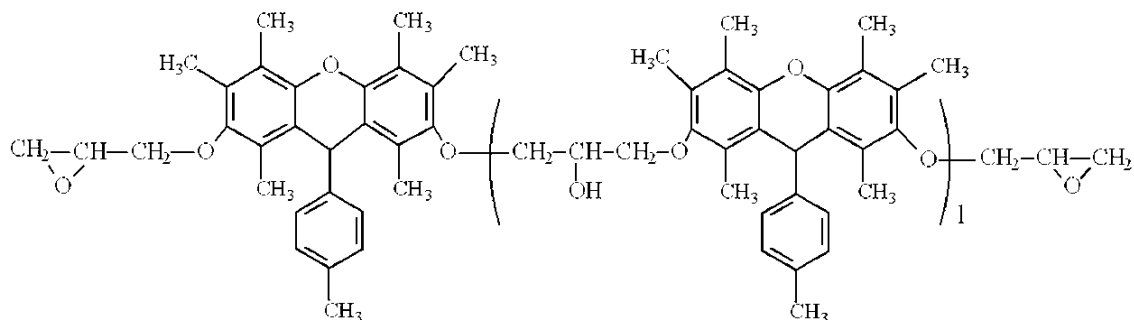
(参考例10)

参考例1で得られた多価フェノール化合物の代わりに、参考例9で得られた多価フェノール化合物194g(水酸基当量1.0g/eq.)に代えた以外は、参考例2と同様にして、目的の下記構造式で表わされるエポキシ樹脂(E)225gを得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は273g/eq.であり、マスペクトルの $M^+ = 500$ であることから下記構造式のエポキシ樹脂であることを確認した。また、GPCから繰り返し単位数pは0.1であることを確認した。

30

【0089】

【化19】



40

【0090】

(参考例11)

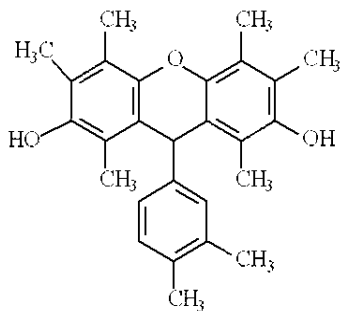
ホルマリンを3,4-ジメチルベンズアルデヒド179g(1.2モル)に変更した以

50

外は参考例 1 と同様にして、目的の下記構造式で表わされる多価フェノール化合物 399 g (GPC 純度: 99%) を得た。この化合物の水酸基当量は 201 g / eq. (アセチル化法) であり、GPC による純度は 99% であった。

【0091】

【化 20】



10

【0092】

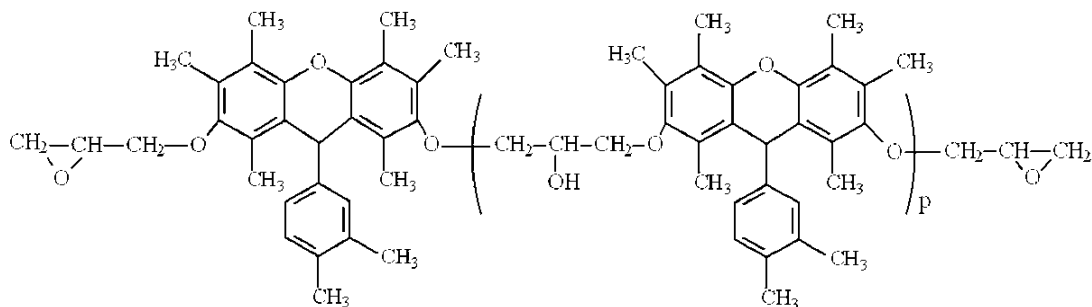
(参考例 12)

参考例 1 で得られた多価フェノール化合物の代わりに、参考例 11 で得られた多価フェノール化合物 201 g (水酸基当量 1.0 g / eq.) に代えた以外は、参考例 2 と同様にして、下記構造式で表わされるエポキシ樹脂 (F) 230 g を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 277 g / eq. であり、マスペクトルの $M^+ = 514$ であることから下記構造式で表されるエポキシ樹脂であることを確認した。また、GPC から繰り返し単位数 p は 0.1 であることを確認した。

20

【0093】

【化 21】



30

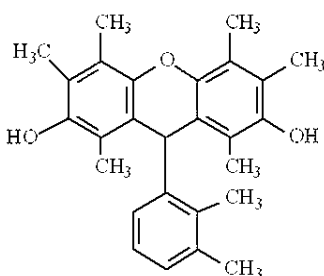
【0094】

(参考例 13)

ホルマリンを 2, 3 - ジメチルベンズアルデヒド 179 g (1.2 モル) に変更した以外は参考例 1 と同様にして、下記構造式で表わされる多価フェノール化合物、398 g (GPC 純度: 99%) を得た。この化合物の水酸基当量は 201 g / eq. (アセチル化法) であり、GPC による純度は 99% であった。

【0095】

【化 22】



【0096】

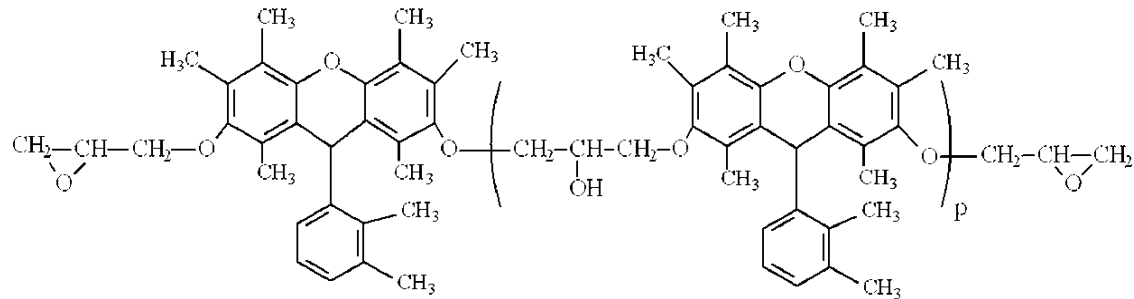
50

(参考例 14)

参考例 1 で得られた多価フェノール化合物の代わりに、参考例 13 で得られた多価フェノール化合物 201 g (水酸基当量 1.0 g / eq.) に代えた以外は、参考例 2 と同様にして、下記構造式で表わされるエポキシ樹脂 (G) 229 g を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 276 g / eq. であり、マススペクトルの $M^+ = 514$ であることから下記構造式で表されるエポキシ樹脂あることを確認した。また、GPC から繰り返し数 p は 0.1 であることを確認した。

【0097】

【化23】



10

【0098】

(参考例 15 ~ 17 及び比較参考例 1 ~ 3)

上記エポキシ樹脂樹脂 (A) ~ (C)、比較用のエポキシ樹脂として BPA 型エポキシ樹脂 (EPICLON 850S: 大日本インキ化学工業 (株) 製)、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (EPICLON N-665-EXP-S: 大日本インキ化学工業 (株))、ジシクロペンタジエン-フェノール重付加物型エポキシ樹脂 (EPICLON HP-7200: 大日本インキ化学工業 (株) 製; エポキシ当量 263 g / eq、軟化点 65、150 の溶融粘度 0.8 ポイズ) を用い、硬化剤としてフェノールアラルキル樹脂 (ミレックス XLC-LL: 三井化学 (株)、製)、硬化促進剤としてトリフェニルフォスフィン (TPP)、無機充填材として球状シリカを用いて、第 1 表に示した組成で配合し、2本ロールを用いて 100 の温度で 10 分間溶融混練して目的の組成物を

20

30

【0099】

これを 180 で 10 分間プレス成形し、その後 180 で 5 時間さらに硬化せしめた後に、UL-94 試験法に準拠した厚さ 1.6 mm の試験片を作成した。得られた試験片の難燃性試験結果を第 1 表に示す。

【0100】

【表 1】

第1表	参考例			比較参考例		
	15	16	17	1	2	3
エポキシ樹脂 (A)	113					
エポキシ樹脂 (B)		120				
エポキシ樹脂 (C)			126			
BPA型液状エポキシ樹脂				102		
クレゾールノボラック型 エポキシ樹脂					107	
ジシクロペンタジエン- フェノール重付加物型 エポキシ樹脂						120
フェノールアラルキル樹脂	87	80	74	98	93	80
トリフェニルフォスフィン	3	3	3	3	3	3
熔融シリカ	800	800	800	800	800	800
ガラス転移温度 (DMA)	175	172	170	112	157	139
吸湿率	0.2	0.19	0.17	0.26	0.28	0.19
難燃試験	V-0	V-0	V-0	燃焼	燃焼	燃焼
難燃試験 (試験片5本の合計燃焼時間)	28	15	7	燃焼	燃焼	燃焼

【図面の簡単な説明】

【0101】

【図1】図1は、参考例1で得られた多価ヒドロキシ化合物の ^{13}C NMRスペクトルである。

【図2】図2は、参考例1で得られた多価ヒドロキシ化合物のIRスペクトルである。

【図3】図3は、参考例1で得られた多価ヒドロキシ化合物のマスペクトルである。

【図4】図4は、参考例2で得られたエポキシ樹脂の ^{13}C NMRスペクトルである。

【図5】図5は、参考例2で得られたエポキシ樹脂のIRスペクトルである。

【図6】図6は、参考例2で得られたエポキシ樹脂のマスペクトルである。

【図7】図7は、参考例3で得られた多価ヒドロキシ化合物の ^{13}C NMRスペクトルである。

【図8】図8は、参考例3で得られた多価ヒドロキシ化合物のIRスペクトルである。

【図9】図9は、参考例3で得られた多価ヒドロキシ化合物のマスペクトルである。

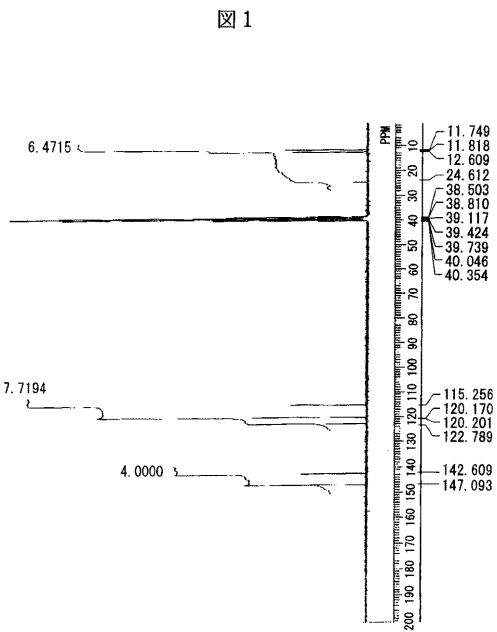
【図10】図10は、参考例4で得られたエポキシ樹脂の ^{13}C NMRスペクトルであ

る。

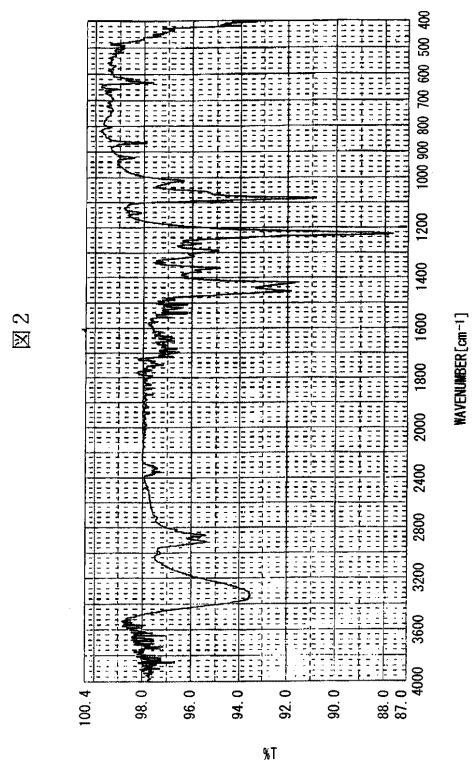
【図11】図11は、参考例4で得られたエポキシ樹脂のIRスペクトルである。

【図12】図12は、参考例4で得られたエポキシ樹脂のマススペクトルである。

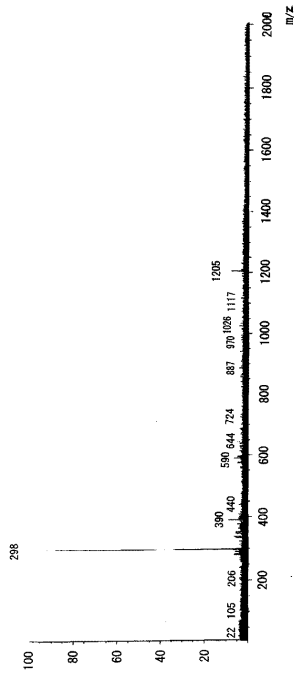
【図1】



【図2】

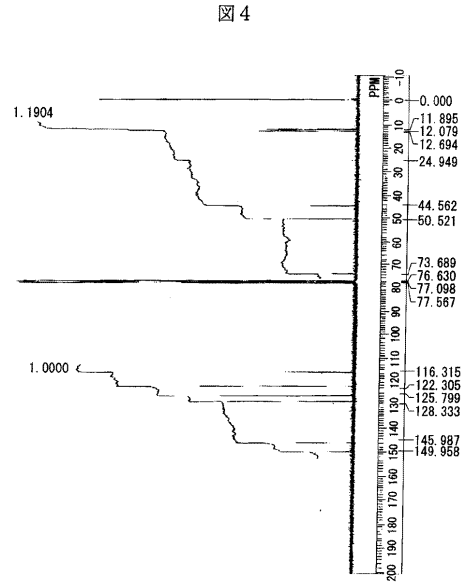


【 3 】



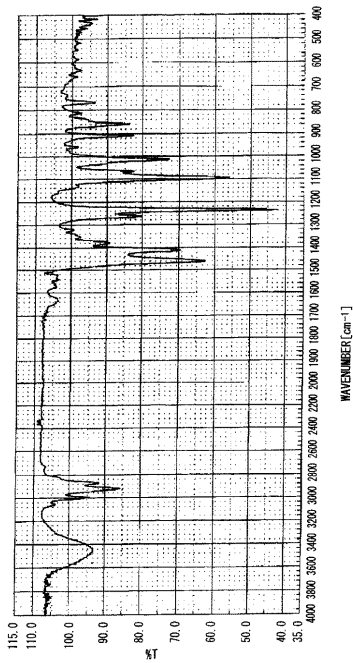
3

【 4 】



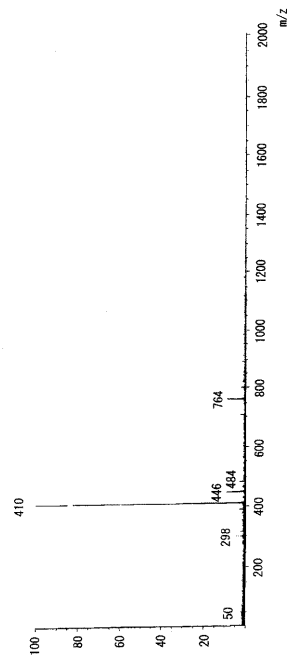
4

【 5 】



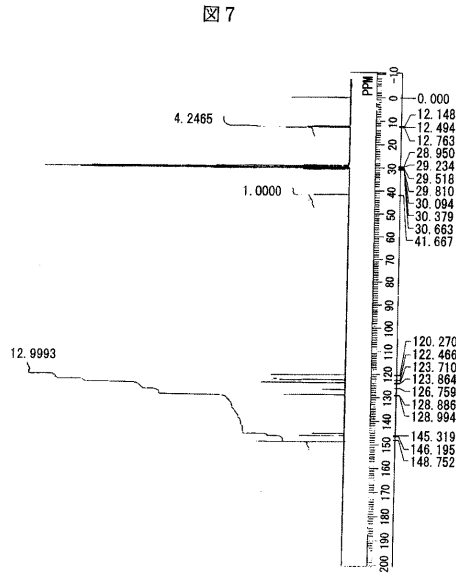
5

【 6 】

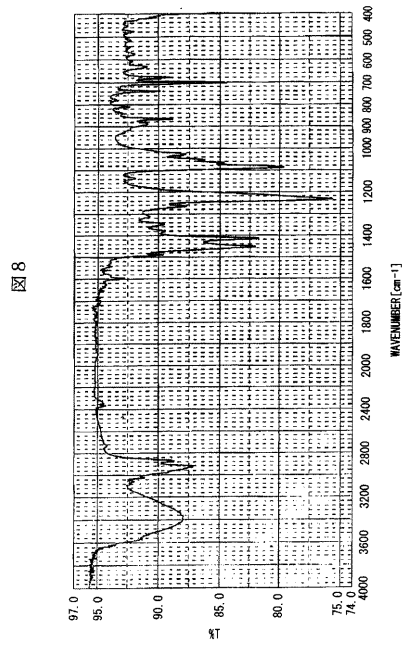


6

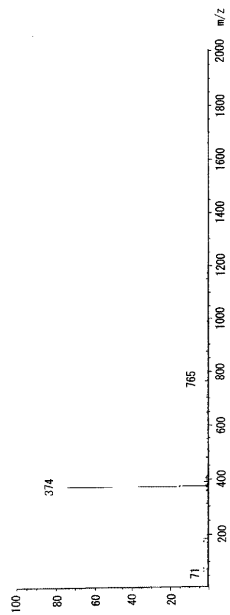
【 7 】



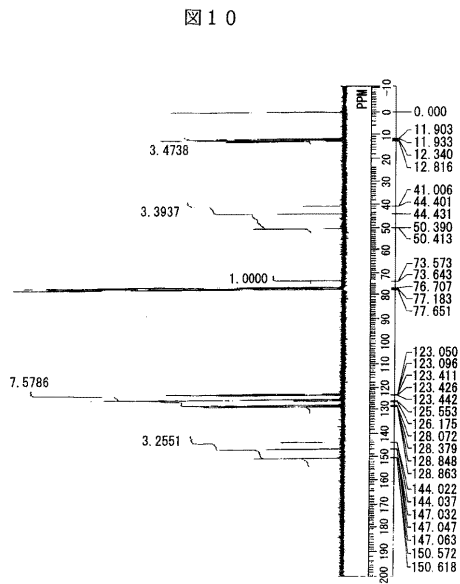
【 8 】



【 9 】

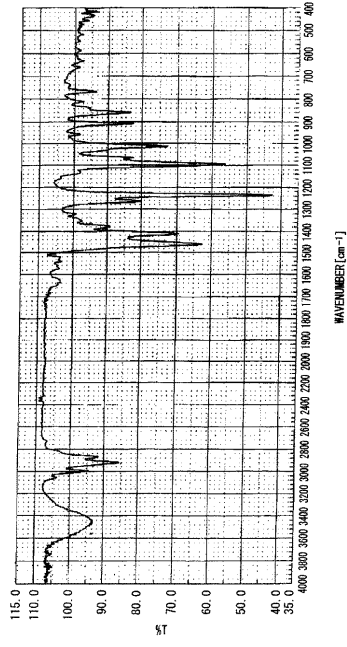


【 10 】



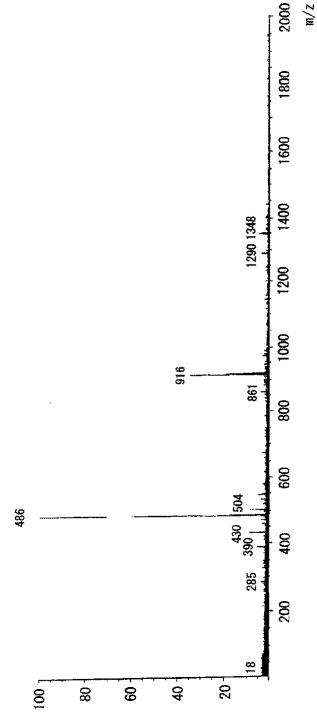
【 1 1 】

1 1



【 1 2 】

1 2



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平02-258830(JP,A)
特開平02-189326(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G59/00, C08G4/00-8/00,
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)
CA(STN)
JSTPatM