

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4720357号
(P4720357)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 59/70 (2006.01) CO8G 59/70
CO7F 9/54 (2006.01) CO7F 9/54
CO7C 211/63 (2006.01) CO7C 211/63

請求項の数 4 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2005-233646 (P2005-233646)
 (22) 出願日 平成17年8月11日(2005.8.11)
 (65) 公開番号 特開2006-307131 (P2006-307131A)
 (43) 公開日 平成18年11月9日(2006.11.9)
 審査請求日 平成20年6月16日(2008.6.16)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-92733 (P2005-92733)
 (32) 優先日 平成17年3月28日(2005.3.28)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002141
 住友ベークライト株式会社
 東京都品川区東品川2丁目5番8号
 (72) 発明者 堀元 章弘
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
 ベークライト株式会社内
 (72) 発明者 郷 義幸
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
 ベークライト株式会社内

審査官 中島 芳人

最終頁に続く

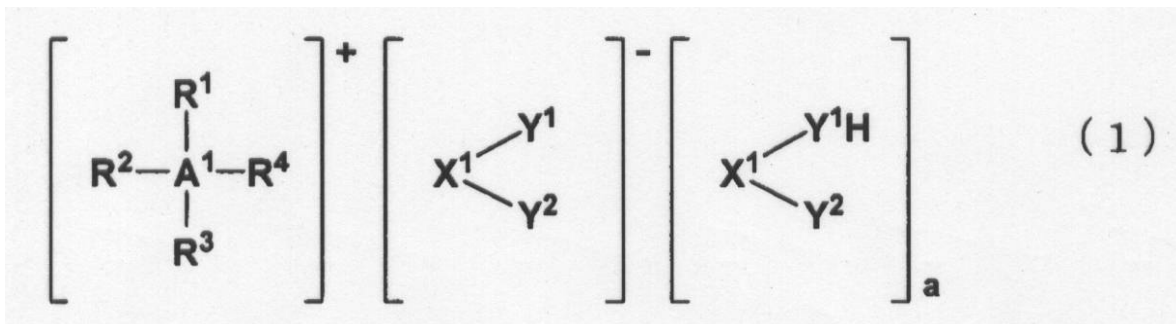
(54) 【発明の名称】 潜伏性触媒の製造方法およびエポキシ樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表されるオニウム塩分子化合物と、トリアルコキシシラン化合物とを反応させることを特徴とする潜伏性触媒の製造方法。

【化1】



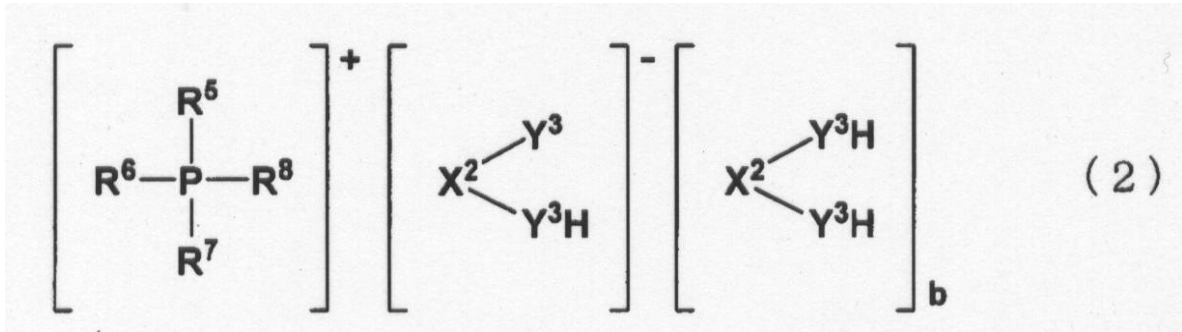
【式中、A¹は窒素原子またはリン原子を表す。式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ、置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基、あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。式中Y²X¹Y¹Hは、脂肪族ヒドロキシ化合物、脂肪族カルボン酸化合物、芳香族ヒドロキシ化合物、または

芳香族カルボン酸化合物である。ただし前記 Y^1 はプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、 Y^2 はプロトン供与性置換基もしくは酸素原子であり、同一分子内の置換基 Y^1 および Y^2 が珪素原子と結合してキレート構造を形成しうるものである。a は 1 以上の整数を表す。 $(Y^2 X^1 Y^1)^-$ は、前記プロトン供与性基を有する化合物 $Y^2 X^1 Y^1 H$ がプロトンを放出してなるものである。]

【請求項 2】

一般式 (1) で表されるオニウム塩分子化合物が、一般式 (2) で表される第 4 級ホスホニウム塩分子化合物である、請求項 1 記載の潜伏性触媒の製造方法。

【化 2】



10

[式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ、置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基、あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。式中 $H Y^3 X^2 Y^3 H$ は、芳香族ヒドロキシ化合物、または脂肪族ヒドロキシ化合物である。 Y^3 はプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の 2 つの置換基 Y^3 が珪素原子と結合してキレート構造を形成しうるものである。b は 1 以上の整数を表す。 $(H Y^3 X^2 Y^3)^-$ は、前記プロトン供与性基を有する化合物 $H Y^3 X^2 Y^3 H$ がプロトンを放出してなるものである。]

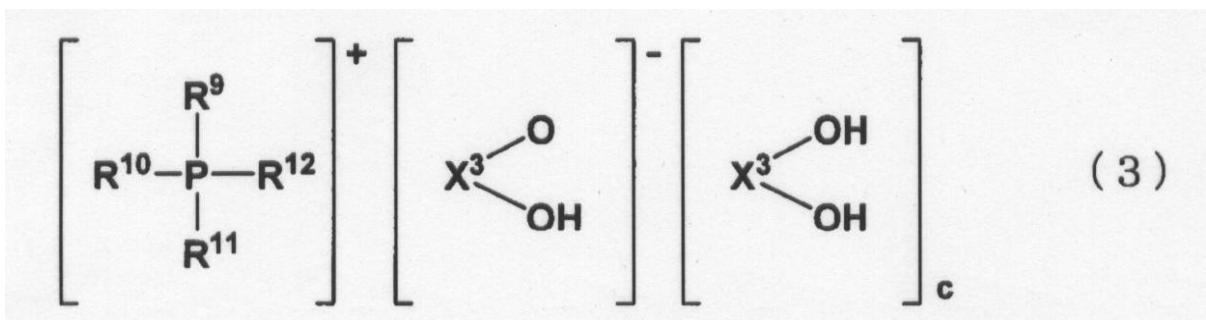
20

【請求項 3】

一般式 (1) で表されるオニウム塩分子化合物が、一般式 (3) で表される第 4 級ホスホニウム塩分子化合物である、請求項 1 記載の潜伏性触媒の製造方法。

30

【化 3】



40

[式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ、置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基、あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。式中 X^3 は、芳香族基を表し、同一分子内の 2 つの酸素原子が珪素原子と結合してキレート構造を形成しうるものである。c は 1 以上の整数を表す。]

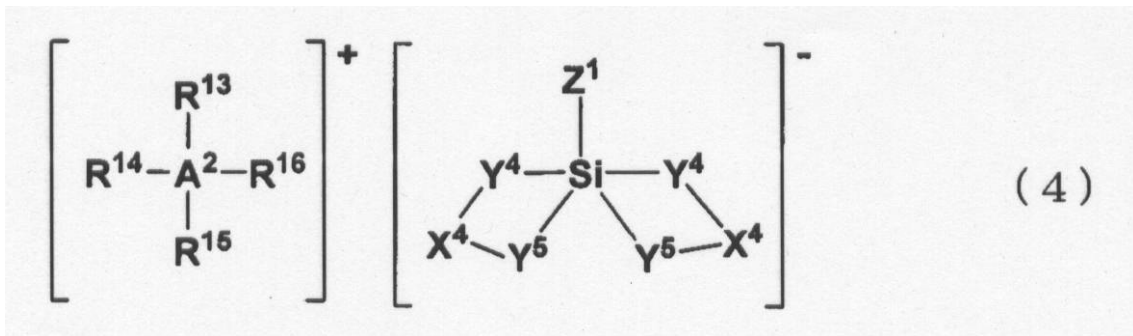
【請求項 4】

オニウム塩分子化合物とトリメトキシシラン化合物との反応により得られる潜伏性媒が、一般式 (4) で表されるものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の潜伏性触媒の製造

50

方法。

【化4】



10

【式中、 A^2 は窒素原子または磷原子を表す。式中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、それぞれ、置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基、あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。式中 $Y^4 X^4 Y^5$ で示される基は、プロトン供与性置換基を有する化合物が、プロトンを放出してなる基であって、該プロトン供与性置換基を有する化合物は、ベンゾイン、グリコール酸、チオ酢酸、カテコール、ピロガロール、没食子酸プロピル、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、クロラニル酸、タンニン酸、2-ヒドロキシアニリン、2-ヒドロキシベンジルアルコール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,2-エタンジオール、またはグリセリンである。 Y^4 はプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、 Y^5 はプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基、もしくは酸素原子であり、同一分子内の置換基 Y^4 および Y^5 が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。 Z^1 は置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基、あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を表す。】

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、潜伏性触媒の製造方法およびエポキシ樹脂組成物に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

IC、LSI等の半導体素子を封止して半導体装置を得る方法としては、エポキシ樹脂組成物のトランスファー成形が低コスト、大量生産に適しているという点で広く用いられている。また、エポキシ樹脂や、硬化剤であるフェノール樹脂の改良により、半導体装置の特性、信頼性の向上が図られている。

【0003】

しかしながら、昨今の電子機器の小型化、軽量化、高性能化の市場動向において、半導体の高集積化も年々進んでおり、また、半導体装置の表面実装化も促進されている。これに伴い、半導体素子の封止に用いられるエポキシ樹脂組成物への要求は、益々厳しいものとなってきている。このため、従来からのエポキシ樹脂組成物では、解決できない(対応できない)問題も生じている。

40

【0004】

近年、半導体素子の封止に用いられる材料には、生産効率の向上を目的とした速硬化性の向上と、半導体を封止した際の、耐熱性や信頼性の向上のため、無機質の充填材を高充填しても損なわれることのない高流動性が求められるようになってきている。

【0005】

電気・電子材料分野向けのエポキシ樹脂組成物には、硬化時における樹脂の硬化反応を促進する目的で、速硬化性に優れる第三ホスフィンとキノン類との付加反応物が硬化促進

50

剤として添加される(例えば、特許文献1参照。)

【0006】

ところで、かかる硬化促進剤は、硬化促進効果を示す温度領域が比較的低温にまで及ぶ。このため、硬化反応の初期において、その反応がわずかずつであるが促進してしまい、この反応が原因となって、樹脂組成物が高分子量化する。かかる高分子量化は、樹脂粘度の向上を引き起こし、結果として、信頼性向上のために充填材を高充填した樹脂組成物においては、流動性の不足により成型不良などの問題を引き起こす。

【0007】

また、流動性を向上させるべく、硬化性を抑制する成分を用いて、反応性の基質を保護する試みも、さまざまなものが取り組まれてきた。例えば、硬化促進剤の活性点をイオン対により保護することで、潜伏性を発現する研究がなされており、種々の有機酸とホスホニウムイオンとの塩構造を有する潜伏性触媒が知られている(例えば、特許文献2~3参照。)。しかし、このような通常の塩類では、硬化反応の初期から終期まで、常に抑制成分が存在するために、流動性を得ることができる反面、硬化性は十分に得られない、両立ができないものであった。

【0008】

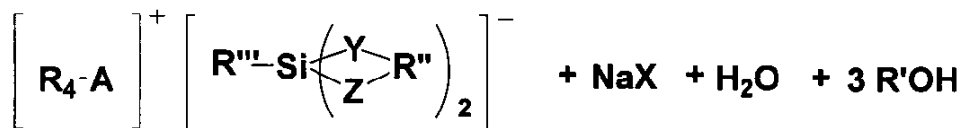
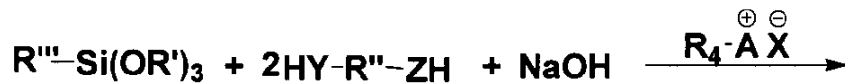
近年、エポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂の硬化促進剤として、成形時の硬化性と流動特性が両立した好ましい挙動を示す潜伏性触媒の研究がなされ、キレート型構造を有するオニウム塩が、保存安定性と成形時の硬化性・流動性が両立した好ましい挙動を示すとされている(例えば、特許文献4、参照。)

【0009】

従来、これらキレート型構造を有するオニウム塩の合成法としては、キレート型アニオンのナトリウム塩より、水または水と有機溶媒の混合溶媒中で脱ナトリウムハロゲン塩化する方法が知られている(例えば、特許文献5、参照。)。キレート型構造を有するオニウムシリケート塩の合成法としても上記方法(式(I))を適用できるが、未反応のキレート型アニオンのナトリウム塩や、副生成物のアルカリハロゲン塩がイオン性不純物として混入する問題がある。さらには、出発原料であるトリアルコキシシランは、アルカリ条件下で水と混合すると、加水分解・自己縮合等の副反応を起こし、収率の低下を招き易い。

【0010】

【化5】



[式中、Aは、燐原子または窒素原子を表す。Rは、置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基または脂肪族基を表す。Xは1価の陰イオンを表す。R'は脂肪族基を表し、YおよびZはプロトン供与性置換基がプロトンを1個放出してなる基を表す。R''はプロトン供与性置換基であるYHおよびZHと結合する有機基を表す。R'''は置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基または置換もしくは無置換の脂肪族基を表す。]

【0011】

【特許文献1】特開平10-25335号公報(第2頁)

【特許文献2】特開2001-98053号公報(第5頁)

10

20

30

40

50

【特許文献3】米国特許第4171420号明細書(第2-4頁)

【特許文献4】特開平11-5829号公報(第3-4頁)

【特許文献5】特開2003-277510号公報(第5-6頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、良好な硬化性・流動性及び高品質の成形品を与えることができる潜伏性触媒を、短時間の反応で高収率にイオン性不純物の混入なく製造することができる潜伏性触媒の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、前述したような問題点を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、次のような事項を見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

珪素原子と結合してキレート構造を形成する分子をアニオンに有するオニウム塩分子化合物と、トリメトキシシラン化合物とを反応させることにより、短時間に高収率でイオン性不純物の混入なく、潜伏性触媒として働く、オニウムシリケートを生成することを見出した。

【0015】

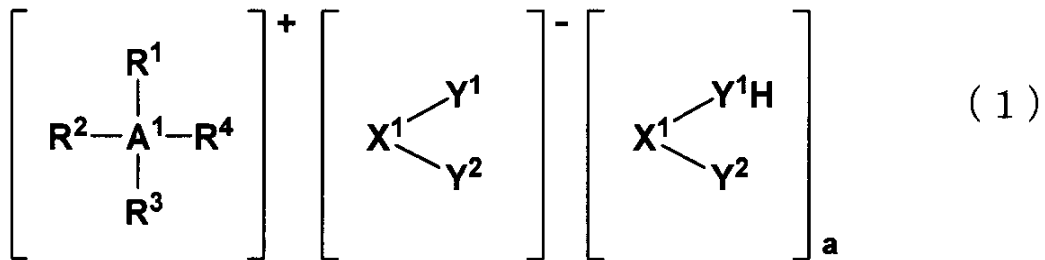
即ち、下記(1)~(5)の本発明により達成される。

【0016】

(1)一般式(1)で表されるオニウム塩分子化合物と、トリアルコキシシラン化合物とを反応させることを特徴とする潜伏性触媒の製造方法。

【0017】

【化1】



[式中、 A^1 は窒素原子または燐原子を表す。式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ、置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基、あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。式中 X^1 は、置換基 Y^1 および Y^2 と結合する有機基である。 Y^1 はプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、 Y^2 はプロトン供与性置換基もしくは酸素原子であり、同一分子内の置換基 Y^1 および Y^2 が珪素原子と結合してキレート構造を形成しうるものである。 a は1以上の整数を表す。]

【0018】

(2)一般式(1)で表されるオニウム塩分子化合物が、一般式(2)で表される第4級ホスホニウム塩分子化合物である、上記(1)記載の潜伏性触媒の製造方法。

【0019】

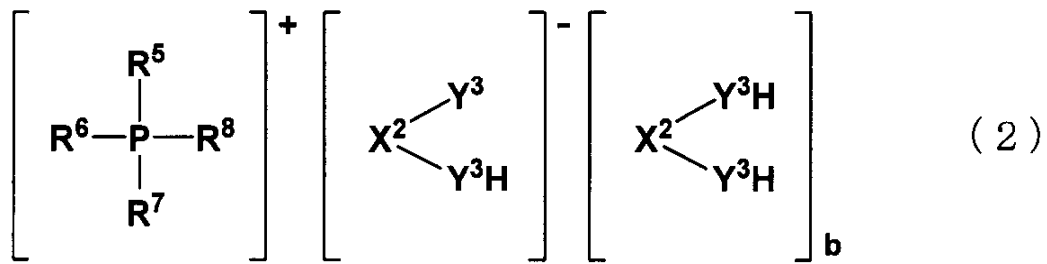
10

20

30

40

【化2】



10

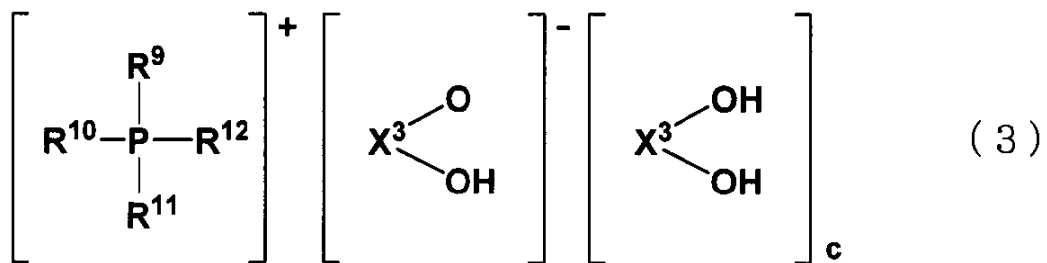
[式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ、置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基、あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。式中 X^2 は、置換基 Y^3 と結合する有機基である。 Y^3 はプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の2つの置換基 Y^3 が珪素原子と結合してキレート構造を形成しうるものである。bは1以上の整数を表す。]

【0020】

(3)一般式(1)で表されるオニウム塩分子化合物が、一般式(3)で表される第4級ホスホニウム塩分子化合物である、上記(1)記載の潜伏性触媒の製造方法。

【0021】

【化3】



20

[式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ、置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基、あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。式中 X^3 は、芳香族基を表し、同一分子内の2つの酸素原子が珪素原子と結合してキレート構造を形成しうるものである。cは1以上の整数を表す。]

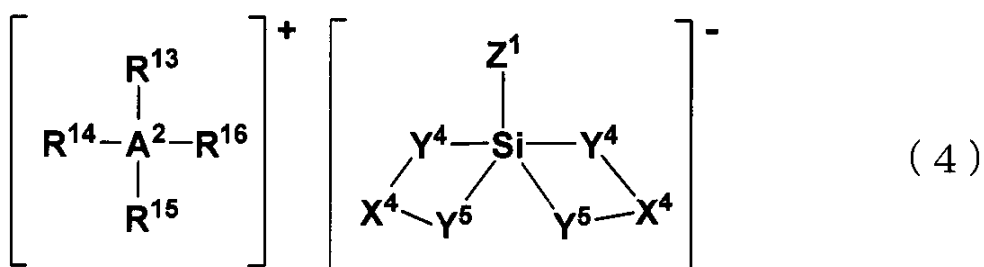
30

【0022】

(4)オニウム塩分子化合物とトリメトキシシラン化合物との反応により得られる潜伏性触媒が、一般式(4)で表されるものである上記(1)~(3)のいずれかに記載の潜伏性触媒の製造方法。

【0023】

【化4】



40

[式中、 A^2 は窒素原子または磷原子を表す。式中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、そ

50

れぞれ、置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基、あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。式中 X^4 は、置換基 Y^4 および Y^5 と結合する有機基である。 Y^4 はプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、 Y^5 はプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基、もしくは酸素原子であり、同一分子内の置換基 Y^4 および Y^5 が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。 Z^1 は置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基、あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を表す。]

【0024】

(5) 1分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物と、1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有する化合物と、請求項1~4のいずれかに記載の潜伏性触媒の製造方法により得られる潜伏性触媒とを含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

10

【発明の効果】

【0025】

本発明の潜伏性触媒の製造方法によれば、イオン性不純物の混入が無く、短時間で、しかも高収率で、オニウムシリケートからなる潜伏性触媒を製造することができる。本発明により得られる潜伏性触媒は、エポキシ樹脂の硬化促進に極めて有用であり、エポキシ樹脂組成物に混合した場合、優れた流動性、保存性と硬化性の両立したエポキシ樹脂組成物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

20

以下、本発明の潜伏性触媒製造方法の好適実施形態について説明する。

【0027】

本発明に用いる、一般式(1)で表されるオニウム塩分子化合物は、アンモニウムカチオンまたはホスホニウムカチオン($R^1R^2R^3R^4A^{1+}$)と、プロトン供与性基を有する化合物($Y^2X^1Y^1H$)と、前記プロトン供与性基を有する化合物がプロトンを放出してなるアニオン($Y^2X^1Y^{1-}$)と、から構成されるものである。前記オニウム塩分子化合物は、アニオン部が、珪素原子とキレート結合を形成可能なものであることが好ましい。

【0028】

ここで、前記一般式(1)で表されるオニウム塩分子化合物を構成するカチオン部において、原子 A^1 は燐原子または窒素原子であり、原子 A^1 に結合する置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ、置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基、あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を示し、これらは、互いに同一でも異なってもよい。

30

【0029】

これらの置換基 $R^1 \sim R^4$ としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基およびベンジル基などの置換もしくは無置換の芳香環を有する有機基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピペリジル基、インドリル基、モルフォリニル基、キノリル基、イソキノリル基、イミダゾリル基およびオキサゾリル基などの置換もしくは無置換の複素環を有する有機基、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基およびシクロヘキシル基等などの置換もしくは無置換の脂肪族基が挙げられ、反応活性や安定性の点から、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基などの置換もしくは無置換の芳香族基がより好ましい。なお、前記芳香環を有する有機基、複素環を有する有機基および脂肪族基における置換基としては、メチル基、エチル基、水酸基などが挙げられる。

40

【0030】

また、前記一般式(1)で表されるオニウム塩分子化合物を構成するプロトン供与性基を有する化合物($Y^2X^1Y^1H$)と、前記プロトン供与性基を有する化合物がプロトンを放出してなるアニオン($Y^2X^1Y^{1-}$)において、置換基 X^1 は、置換基 Y^1 および Y^2 と結合する有機基である。置換基 Y^1 はプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基で

50

あり、 Y^2 はプロトン供与性置換基もしくは酸素原子であり、同一分子内の置換基 Y^1 、および Y^2 が珪素原子と結合してキレート構造を形成しうるものである。置換基 Y^1 、 Y^2 は互いに同一であっても異なってもよい。 a は1以上の整数であり、1が好ましい。

【0031】

このような一般式(1)で表されるオニウム塩分子化合物におけるプロトン供与性基を有する化合物($Y^2X^1Y^1H$)としては、例えば、1,2-シクロヘキサジオール、1,2-エタンジオールおよびグリセリンなどの脂肪族ヒドロキシ化合物、グリコール酸およびチオ酢酸などの脂肪族カルボン酸化合物、ベンゾイン、カテコール、ピロガロール、没食子酸プロピル、タンニン酸、2-ヒドロキシアニンリン、2-ヒドロキシベンジルアルコール、1,2-ジヒドロキシナフタレンおよび2,3-ジヒドロキシナフタレンなどの芳香族ヒドロキシ化合物、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸および3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸などの芳香族カルボン酸化合物等を挙げられるが、これらの中でも、ベンゾイン、グリコール酸、カテコール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレンが反応性の面から、より好ましい。

10

また、一般式(1)で表されるオニウム塩化合物を構成するプロトン供与性基を有する化合物のアニオン($Y^2X^1Y^1\cdot$)は、上記プロトン供与性基を有する化合物($Y^2X^1Y^1H$)がプロトンを放出してなるものである。

【0032】

また、これらのオニウム塩分子化合物のうち、より好ましい分子化合物としては、前記一般式(2)で表される、第4級ホスホニウム塩分子化合物を挙げることができ、該分子化合物は、ホスホニウムカチオン($R^5R^6R^7R^8P^+$)と、プロトン供与性基を有する化合物($X^2(Y^3H)_2$)と、前記プロトン供与性基を有する化合物がプロトンを放出してなるアニオン($HY^3X^2Y^3\cdot$)と、から構成されるものである。

20

【0033】

ここで、前記一般式(2)で表される第4級ホスホニウム塩分子化合物を構成するカチオン部において、燐原子に結合する置換基 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ、置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を示し、これらは、互いに同一でも異なってもよい。

【0034】

これらの置換基 $R^5 \sim R^8$ としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基およびベンジル基などの置換もしくは無置換の芳香環を有する有機基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピペリジル基、インドリル基、モルフォリニル基、キノリル基、イソキノリル基、イミダゾリル基およびオキサゾリル基などの置換もしくは無置換の複素環を有する有機基、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基およびシクロヘキシル基などの置換もしくは無置換の脂肪族基が挙げられ、反応活性や安定性の点から、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基およびヒドロキシナフチル基などの置換もしくは無置換の芳香族基がより好ましい。なお、前記芳香環を有する有機基、複素環を有する有機基および脂肪族基における置換基としては、メチル基、エチル基および水酸基などが挙げられる。

30

40

【0035】

また、前記一般式(2)で表される第4級ホスホニウム塩分子化合物を構成するプロトン供与性基を有する化合物($X^2(Y^3H)_2$)において、式中 X^2 は、置換基 Y^3 と結合する有機基である。置換基 Y^3 はプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の2つの置換基 Y^3 が珪素原子と結合してキレート構造を形成しうるものである。 b は1以上の整数であり、1が好ましい。

【0036】

このような一般式(2)で表される第4級ホスホニウム塩分子化合物におけるプロトン供与性基を有する化合物($X^2(Y^3H)_2$)としては、例えば、カテコール、ピロガロール、没食子酸プロピル、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタ

50

レン、タンニン酸および2-ヒドロキシベンジルアルコールなどの芳香族ヒドロキシ化合物、1,2-シクロヘキサジオール、1,2-エタンジオールおよびグリセリンなどの脂肪族ヒドロキシ化合物、等を挙げられるが、これらの中でも、カテコール、1,2-ジヒドロキシナフタレンおよび2,3-ジヒドロキシナフタレンが、反応性の面から、より好ましい。

また、一般式(2)で表される第4級ホスホニウム塩分子化合物を構成するプロトン供与性基を有する化合物のアニオン($\text{HY}^3\text{X}^2\text{Y}^{3-}$)は、上記プロトン供与性基を有する化合物($\text{X}^2(\text{Y}^3\text{H})_2$)がプロトンを放出してなるものである。

【0037】

また、これらのホスホニウム塩分子化合物のうち、さらにより好ましい分子化合物としては、前記一般式(3)で表される、第4級ホスホニウム塩分子化合物を挙げることができ、該分子化合物は、ホスホニウムカチオン($\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{P}^+$)と、プロトン供与性基を有する化合物($\text{X}^3(\text{OH})_2$)と、前記プロトン供与性基を有する化合物がプロトンを放出してなるアニオン(HOX^3O^-)と、から構成されるものである。

【0038】

ここで、前記一般式(3)で表される第4級ホスホニウム塩分子化合物を構成するカチオン部において、燐原子に結合する置換基 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ、置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を示し、これらは、互いに同一でも異なってもよい。

【0039】

これらの置換基 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基およびベンジル基などの置換もしくは無置換の芳香環を有する有機基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピペリジル基、インドリル基、モルフォリニル基、キノリル基、イソキノリル基、イミダゾリル基およびオキサゾリル基などの置換もしくは無置換の複素環を有する有機基、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基およびシクロヘキシル基などの置換もしくは無置換の脂肪族基が挙げられ、反応活性や安定性の点から、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基およびヒドロキシナフチル基などの置換もしくは無置換の芳香族基がより好ましい。なお、前記芳香環を有する有機基、複素環を有する有機基および脂肪族基における置換基としては、メチル基、エチル基および水酸基などが挙げられる。

【0040】

また、前記一般式(3)で表される第4級ホスホニウム塩分子化合物を構成するプロトン供与性基を有する化合物($\text{X}^3(\text{OH})_2$)において、式中 X^3 は、芳香族基を表し、同一分子内の2つの酸素原子が珪素原子と結合してキレート構造を形成しうるものである。*c*は1以上の整数であり、1が好ましい。

【0041】

このような一般式(3)で表される第4級ホスホニウム塩分子化合物におけるプロトン供与性基を有する化合物($\text{X}^3(\text{OH})_2$)としては、例えば、カテコール、ピロガロール、没食子酸プロピル、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレンおよびタンニン酸などの芳香族ヒドロキシ化合物、を挙げられるが、これらの中でも、カテコール、1,2-ジヒドロキシナフタレンおよび2,3-ジヒドロキシナフタレンが、反応性の面から、より好ましい。

また、一般式(3)で表される第4級ホスホニウム塩分子化合物を構成するプロトン供与性基を有する化合物のアニオン(HOX^3O^-)は、上記プロトン供与性基を有する化合物($\text{X}^3(\text{OH})_2$)がプロトンを放出してなるものである。

【0042】

本発明に用いるトリアルコキシシラン化合物としては、例えば、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランおよび(*N*-フェニルアミノプロピル)トリメトキシシラン等の、置換もしくは無置換の芳香環を有するトリアルコキシシラン化合物、メチ

10

20

30

40

50

ルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランおよび3-アミノプロピルトリメトキシシラン等の、置換もしくは無置換の脂肪族基を有するトリアルコキシシラン化合物、2-(トリメトキシシリルエチル)ピリジン、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)ピロール等の、置換若しくは無置換の複素環を有するトリアルコキシシラン化合物が挙げられる。なお、前記脂肪族基における置換基としては、グリシジル基、メルカプト基およびアミノ基などが挙げられ、前記芳香環、複素環における置換基としては、メチル基、エチル基、水酸基およびアミノ基などが挙げられる。

【0043】

ここで、本発明の潜伏性触媒の製造方法について説明する。

【0044】

本発明の潜伏性触媒の製造方法としては、例えば、珪素原子とキレート結合を形成可能な前記オニウム塩分子化合物と、トリアルコキシシラン化合物とを混合し、加熱する合成ルートによる方法を挙げることができ、かかる製造方法により、容易かつ高収率で合成することが可能である。

【0045】

上記の反応は、無溶媒で進行するが、メタノール、エタノールおよびプロパノール等のアルコール系溶媒をはじめとする、各種有機溶媒を用いても何ら問題ない。

【0046】

上記の反応は、オニウム塩分子化合物と、トリアルコキシシラン化合物とを等モルで反応させることが、コスト、純度の観点から好ましいが、等モルでなくても反応は進行し、潜伏性触媒として使用可能である。

【0047】

上記の反応における反応温度は、室温下においても緩やかに進行するが、短時間で効率よく所望の潜伏性触媒を得るために、80 ~ 150 の加熱を行うことが好ましい。

【0048】

上記の反応により得られる反応物は、エタノールなどのアルコール溶媒、ジエチルエーテルやテトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒等で洗浄することにより、精製して純度を上げることも可能である。

【0049】

なお、本発明の潜伏性触媒の製造方法は、上記の合成反応ルートが一般的であるが、これらに何ら限定されるものではない。

【0050】

上記の製造方法により得られる潜伏性触媒としては、前記一般式(4)で表される、オニウムシリケートであることが好ましい。該オニウムシリケートとしては、ホスホニウムカチオンまたはアンモニウムカチオンと、シリケートアニオンとから構成されるものである。

【0051】

ここで、前記一般式(4)で表されるオニウムシリケートを構成するカチオン部において、原子A²は燐原子または窒素原子であり、原子A²に結合する置換基R¹³、R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶は、それぞれ、置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基、あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を示し、これらは、互いに同一でも異なってもよい。

【0052】

これらの置換基R¹³ ~ R¹⁶としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基およびベンジル基などの置換もしくは無置換の芳香環を有する有機基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピペリジル基、インドリル基、モルフォリニル基、キノリル基、イソキノリル基、イミダゾリル基およびオキサゾリル基などの置換もしくは無

10

20

30

40

50

置換の複素環を有する有機基、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基およびシクロヘキシル基などの置換もしくは無置換の脂肪族基が挙げられ、反応活性や安定性の点から、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基およびヒドロキシナフチル基などの置換もしくは無置換の芳香族基がより好ましい。なお、前記芳香環を有する有機基、複素環を有する有機基および脂肪族基における置換基としては、メチル基、エチル基および水酸基などが挙げられる。

【0053】

また、前記一般式(4)で表されるオニウムシリケートを構成するシリケートアニオンにおいて、置換基 X^4 は、置換基 Y^4 および Y^5 と結合する有機基である。置換基 Y^4 はプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、 Y^5 はプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基、もしくは酸素原子であり、同一分子内の置換基 Y^4 、および Y^5 が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。置換基 Y^4 、 Y^5 は互いに同一であっても異なってもよい。

10

【0054】

このような一般式(4)で表されるオニウムシリケートを構成するシリケートアニオンにおける $Y^4X^4Y^5$ で示される基は、プロトン供与性置換基を有する化合物が、プロトンを放出してなる基であり、前記プロトン供与性置換基を有する化合物としては、例えば、ベンゾイン、グリコール酸、チオ酢酸、カテコール、ピロガロール、没食子酸プロピル、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、クロラニル酸、タンニン酸、2-ヒドロキシアニリン、2-ヒドロキシベンジルアルコール、1,2-シクロヘキサジオール、1,2-エタンジオールおよびグリセリン等が挙げられるが、これらの中でも、カテコール、1,2-ジヒドロキシナフタレンおよび2,3-ジヒドロキシナフタレンが熱安定性の面から、より好ましい。

20

【0055】

また、一般式(4)で表されるオニウムシリケートを構成するシリケートアニオンにおける Z^1 は、置換もしくは無置換の芳香環または複素環を有する有機基、あるいは置換もしくは無置換の脂肪族基を表し、これらの具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基およびオクチル基、グリシジルオキシプロピル基、メルカプトプロピル基、アミノプロピル基およびビニル基等の置換もしくは無置換の脂肪族基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基およびビフェニル基等の置換もしくは無置換の芳香環を有する有機基、ピリジン基およびピロール基等の置換もしくは無置換の複素環を有する有機基などが挙げられるが、これらの中でも、メチル基、フェニル基、ナフチル基およびグリシジルオキシプロピル基が熱安定性の面から、より好ましい。なお、前記脂肪族基における置換基としては、グリシジル基、メルカプト基およびアミノ基などが挙げられ、前記芳香環、複素環における置換基としては、メチル基、エチル基、水酸基およびアミノ基などが挙げられる。

30

【0056】

以下、本発明で得られた潜伏性触媒を用いたエポキシ樹脂組成物について説明する。

【0057】

エポキシ樹脂組成物は、1分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物(A)と、1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有する化合物(B)と、潜伏性触媒(C)とを含むものである。更には、任意に、無機充填材(D)を含むことができる。

40

【0058】

本発明に用いる1分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物(A)としては、1分子内にエポキシ基を2個以上有するものであれば、何ら制限はない。そのような化合物(A)としては、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型エポキシ樹脂および臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；、ビフェニル型エポキシ樹脂、ピフェニルアラキル型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、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、ナ

50

フタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂など；さらには、フェノール類やフェノール樹脂やナフトール類などの水酸基にエピクロロヒドリンを反応させて製造するエポキシ化合物、オレフィンに過酸により酸化させエポキシ化したエポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂およびグリシジルアミン型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0059】

本発明に用いる1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有する化合物(B)は、1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有するものであり、前記化合物(A)の硬化剤として作用(機能)するものである。そのような化合物(B)としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ピフェニルアラルキル樹脂、トリスフェノール樹脂、キシリレン変性ノボラック樹脂、テルペン変性ノボラック樹脂およびジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0060】

エポキシ樹脂組成物に用いる潜伏性触媒(C)としては、本発明で得られる上記潜伏性触媒が挙げられる。

また、本発明においては、エポキシ樹脂組成物の特性に影響のない範囲で、その他の触媒を加えることができる。

【0061】

任意に含む無機充填材(D)としては、本発明のエポキシ樹脂を半導体装置に用いる場合、得られる半導体装置の耐半田性向上を目的として、エポキシ樹脂組成物中に配合(混合)することができ、その種類については、特に制限はなく、一般に封止材料に用いられているものを使用することができる。

20

【0062】

本発明により得られる潜伏性触媒を含むエポキシ樹脂組成物において、潜伏性触媒(C)の含有量(配合量)は、特に限定されないが、樹脂成分に対して0.01~10重量%程度であるのが好ましく、0.1~5重量%程度であるのが、より好ましい。これにより、エポキシ樹脂組成物の硬化性、保存性、流動性および硬化物特性がバランスよく発現する。

30

【0063】

また、前記1分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物(A)と、前記1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有する化合物(B)との配合比率も、特に限定されないが、前記化合物(A)のエポキシ基1モルに対し、前記化合物(B)のフェノール性水酸基が0.5~2モル程度となるように用いるのが好ましく、0.7~1.5モル程度となるように用いるのが、より好ましい。これにより、エポキシ樹脂組成物の諸特性のバランスを好適なものに維持しつつ、諸特性が、より向上する。

【0064】

また、無機充填材(D)の含有量(配合量)は、特に限定されないが、前記化合物(A)と前記化合物(B)との合計量100重量部あたり、200~2400重量部程度であるのが好ましく、400~1400重量部程度であるのが、より好ましい。無機充填材(D)の含有量が前記下限値未満の場合、無機充填材(D)による補強効果が十分に発現しないおそれがあり、一方、無機充填材(D)の含有量が前記上限値を超えた場合、エポキシ樹脂組成物の流動性が低下し、エポキシ樹脂組成物の成形時(例えば半導体装置の製造時等)に、充填不良等が生じるおそれがある。

40

【0065】

なお、無機充填材(D)の含有量(配合量)が、前記化合物(A)と前記化合物(B)との合計量100重量部あたり、400~1400重量部であれば、エポキシ樹脂組成物の硬化物の吸湿率が低くなり、半田クラックの発生を防止することができる。かかるエポキシ樹脂組成物は、加熱溶融時の流動性も良好であるため、半導体装置内部の金線変形を

50

引き起こすことが好適に防止される。

【0066】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物中には、前記(A)～(D)の化合物(成分)の他に、必要に応じて、例えば、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤、カーボンブラック等の着色剤、臭素化エポキシ樹脂、酸化アンチモン、リン化合物等の難燃剤、シリコーンオイル、シリコーンゴム等の低応力成分、天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸またはその金属塩類、パラフィン等の離型剤、酸化防止剤等の各種添加剤を配合(混合)するようによい。

【実施例】

【0067】

次に、本発明の具体的実施例について説明する。

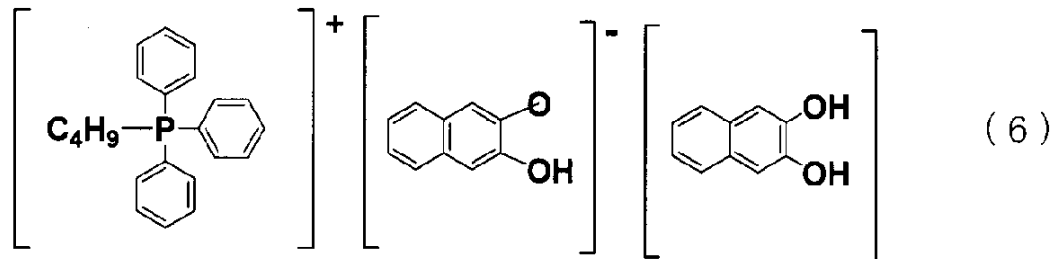
【0068】

(実施例1)

冷却管および攪拌装置付きのセパラブルフラスコ(容量:200mL)に、2,3-ジヒドロキシナフタレン12.8g(0.080mol)、予め水酸化ナトリウム1.60g(0.04mol)を10mLのメタノールに溶解した水酸化ナトリウム溶液およびメタノール50mLを仕込み攪拌し均一に溶解させた。ブチルトリフェニルホスホニウムプロミド16.0g(0.040mol)を予め50mLのメタノールで溶解した溶液を、フラスコ内に徐々に滴下すると結晶が析出した。析出した結晶を濾過、水洗、真空乾燥し、下記式(6)で表されるホスホニウム塩分子化合物を得た。この化合物をC1とした。

【0069】

【化6】



【0070】

次に、冷却管および攪拌装置付きのセパラブルフラスコ(容量:200mL)に、フェニルトリメトキシシラン3.97g(0.020mol)、上記で得た化合物C1を12.8g(0.020mol)仕込み、攪拌下100で加熱反応した。生成物を50mLのエタノールおよび冷水で洗浄した。その後、濾過、真空乾燥し、白色結晶13.4gを得た。

この生成物をC2とした。化合物C2を、 $^1\text{H-NMR}$ 、マススペクトル、元素分析で分析した結果は次の通りであった。

生成物の元素分析:

(実験値) C:77.4%, H:5.4%, P:4.0%, Si:3.9

(理論値) C:77.8%, H:5.6%, P:4.2%, Si:3.8

反応物であるC1の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図1に、生成物C2の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図2に示す。

分析結果より、得られた生成物C2は下記式(7)で表される目的のホスホニウムシリケートであることが確認された。得られたC2の収率は、90%であった。

【0071】

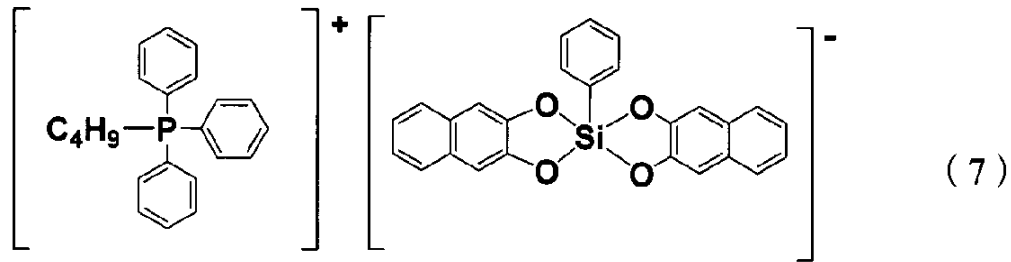
10

20

30

40

【化 7】



10

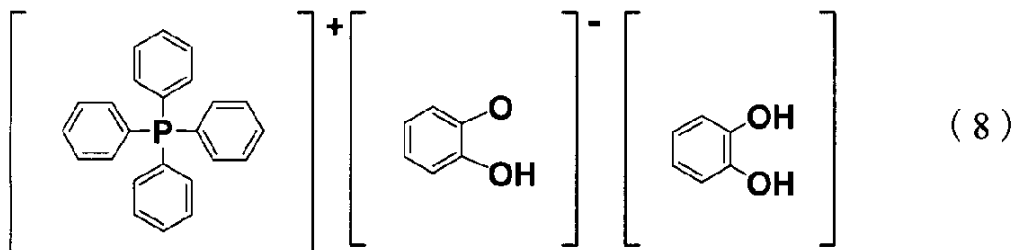
【0072】

(実施例 2)

2,3-ジヒドロキシナフタレンに代わり、カテコール 8.81 g (0.080 mol) を用い、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミドに代わり、テトラフェニルホスホニウムブロミド 16.8 g (0.040 mol) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ホスホニウム塩分子化合物を得た。この化合物を C3 とした。C3 は下記式 (8) で表される。

【0073】

【化 8】



20

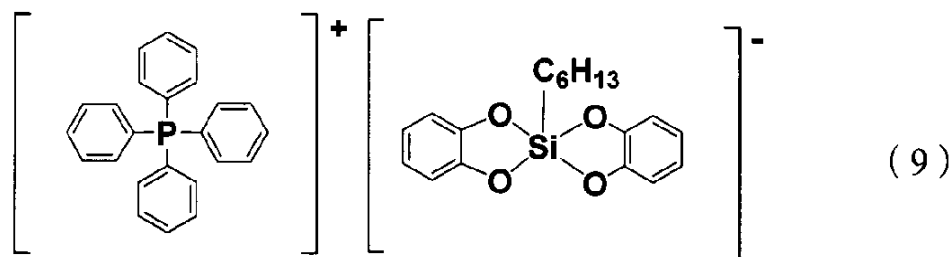
【0074】

化合物 C1 に代わり、C3 : 11.2 g (0.020 mol) を用い、フェニルトリメトキシシランに代わり、n-ヘキシルトリメトキシシラン 4.13 g (0.020 mol) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、生成物 C4 を得た。分析結果より、得られた生成物 C4 は下記式 (9) で表される目的のホスホニウムシリケートであることが確認された。

30

【0075】

【化 9】



40

【0076】

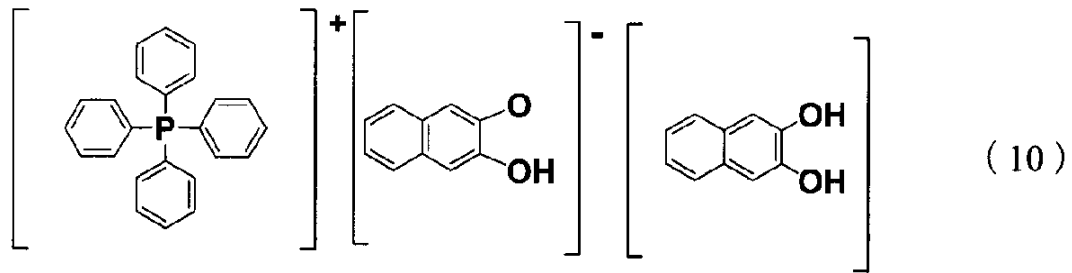
(実施例 3)

ブチルトリフェニルホスホニウムブロミドに代わり、テトラフェニルホスホニウムブロミド 16.8 g (0.040 mol) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ホスホニウム塩分子化合物を得た。この化合物を C5 とした。C5 は下記式 (10) で表される。

50

【0077】

【化10】



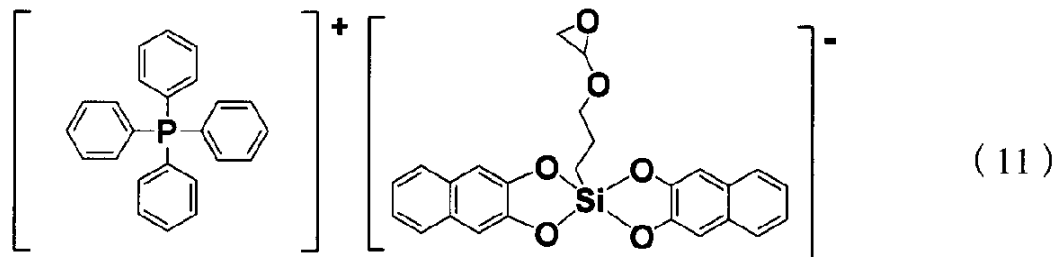
10

【0078】

化合物C1に代わり、C5:13.2g(0.020mol)を用い、フェニルトリメトキシシランに代わり、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン4.72g(0.020mol)を用いた以外は、実施例1と同様にして、生成物C6を得た。分析結果より、得られた生成物C6は下記式(11)で表される目的のホスホニウムシリケートであることが確認された。

【0079】

【化11】



20

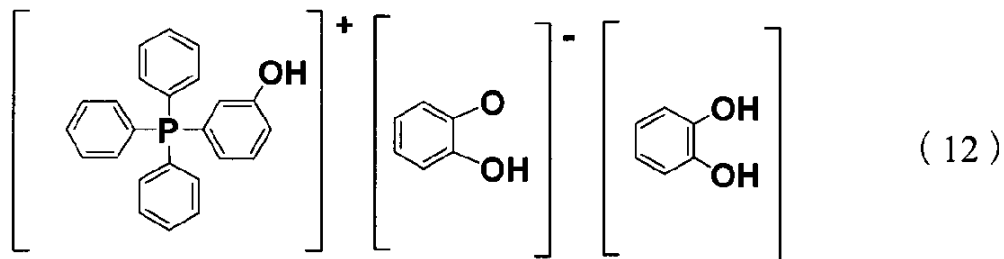
【0080】

(実施例4)

2,3-ジヒドロキシナフタレンに代わり、カテコール8.81g(0.080mol)を用い、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミドに代わり、(3-ヒドロキシフェニル)トリフェニルホスホニウムブロミド17.5g(0.040mol)を用いた以外は、実施例1と同様にして、ホスホニウム塩分子化合物を得た。この化合物をC7とした。C7は下記式(12)で表される。

【0081】

【化12】



40

【0082】

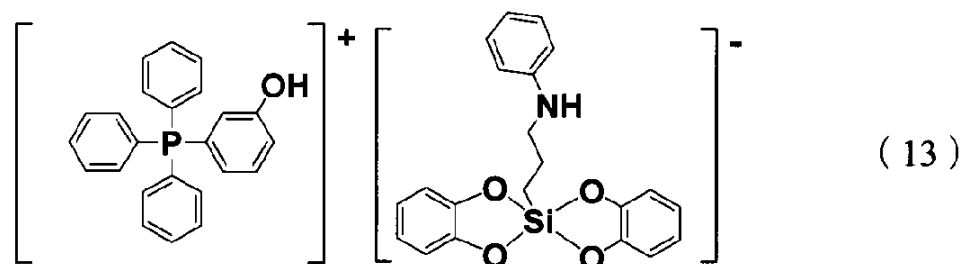
化合物C1に代わり、C7:11.5g(0.020mol)を用い、フェニルトリメトキシシランに代わり、(N-フェニルアミノプロピル)トリメトキシシラン5.10g(0.020mol)を用いた以外は、実施例1と同様にして、生成物C8を得た。分析

50

結果より、得られた生成物 C 8 は下記式 (13) で表される目的のホスホニウムシリケートであることが確認された。

【 0 0 8 3 】

【 化 1 3 】



10

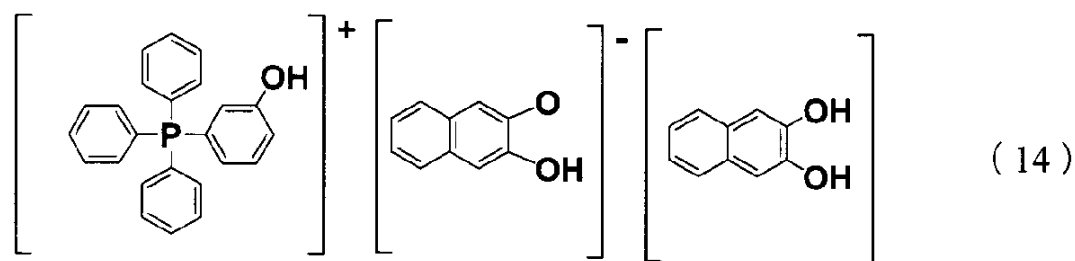
【 0 0 8 4 】

(実施例 5)

ブチルトリフェニルホスホニウムブロミドに代わり、(3 - ヒドロキシフェニル) トリフェニルホスホニウムブロミド 17.5 g (0.040 mol) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ホスホニウム塩分子化合物を得た。この化合物を C 9 とした。C 9 は下記式 (14) で表される。

【 0 0 8 5 】

【 化 1 4 】



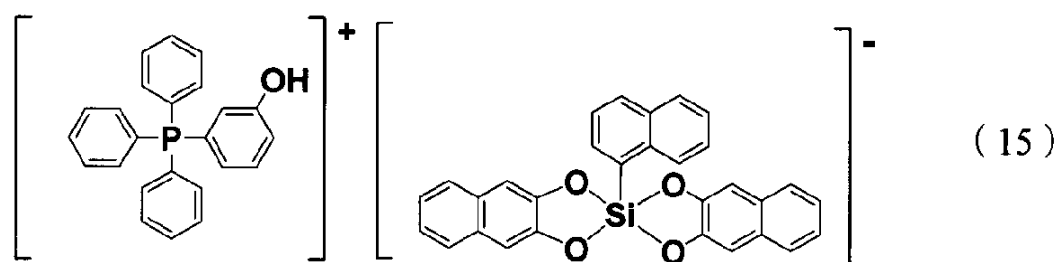
30

【 0 0 8 6 】

化合物 C 1 に代わり、C 9 : 13.5 g (0.020 mol) を用い、フェニルトリメトキシシランに代わり、1 - ナフチルトリメトキシシラン 4.97 g (0.020 mol) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、生成物 C 10 を得た。分析結果より、得られた生成物 C 10 は下記式 (15) で表される目的のホスホニウムシリケートであることが確認された。

【 0 0 8 7 】

【 化 1 5 】



40

【 0 0 8 8 】

(実施例 6)

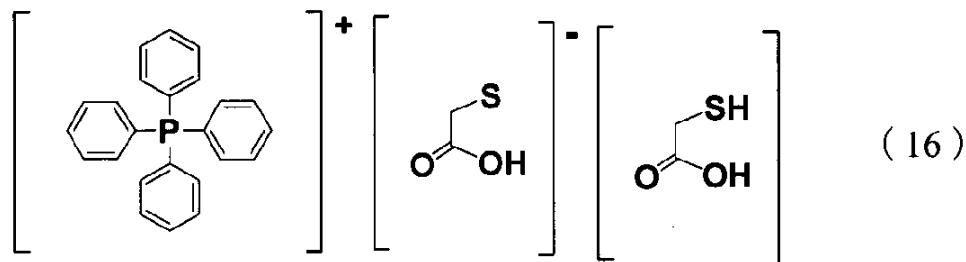
2, 3 - ジヒドロキシナフタレンに代わり、メルカプト酢酸 7.37 g (0.080 mol)

50

o 1) を用い、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミドに代わり、テトラフェニルホスホニウムブロミド 16.8 g (0.040 mol) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ホスホニウム塩分子化合物を得た。この化合物を C 1 1 とした。C 1 1 は下記式 (16) で表される。

【0089】

【化16】



10

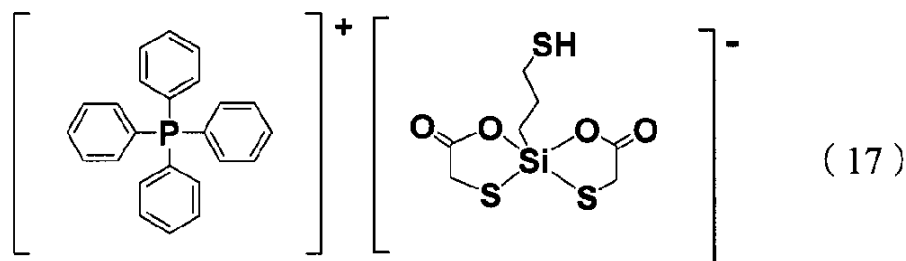
【0090】

化合物 C 1 に代わり、C 1 1 : 10.5 g (0.020 mol) を用い、フェニルトリメトキシシランに代わり、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 3.92 g (0.020 mol) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、生成物 C 1 2 を得た。分析結果より、得られた生成物 C 1 2 は下記式 (17) で表される目的のホスホニウムシリケートであることが確認された。

20

【0091】

【化17】



30

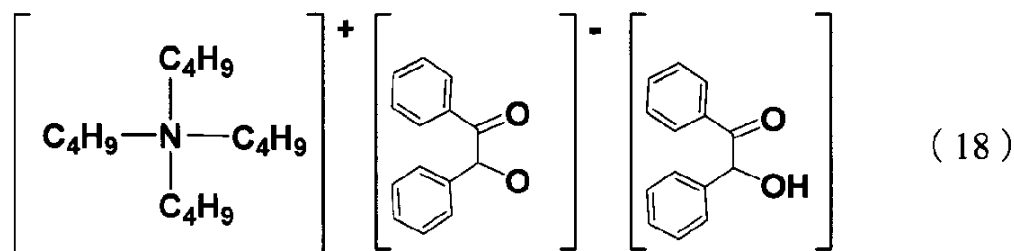
【0092】

(実施例 7)

2,3-ジヒドロキシナフタレンに代わり、ベンゾイン 16.9 g (0.080 mol) を用い、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミドに代わり、テトラブチルアンモニウムブロミド 12.9 g (0.040 mol) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、アンモニウム塩分子化合物を得た。この化合物を C 1 3 とした。C 1 3 は下記式 (18) で表される。

【0093】

【化18】



40

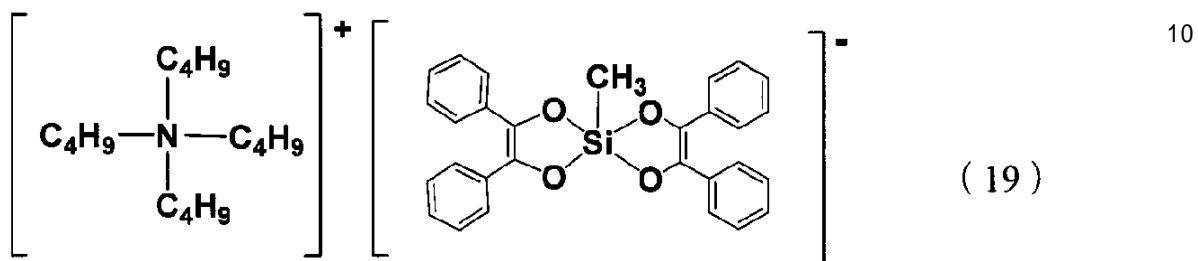
50

【 0 0 9 4 】

化合物 C 1 に代わり、C 1 3 : 1 3 . 3 g (0 . 0 2 0 m o l) を用い、フェニルトリメトキシシランに代わり、メチルトリメトキシシラン 2 . 7 2 g (0 . 0 2 0 m o l) を用いた以外は、実施例 1 と同様に、生成物 C 1 4 を得た。分析結果より、得られた生成物 C 1 4 は下記式 (1 9) で表される目的のアモニウムシリケートであることが確認された。

【 0 0 9 5 】

【 化 1 9 】



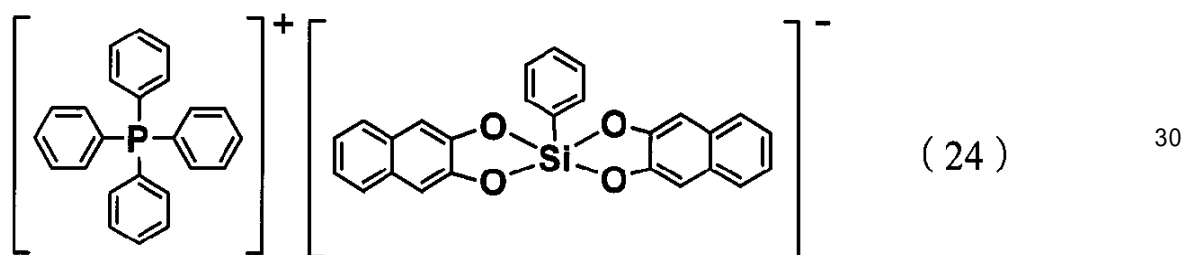
【 0 0 9 6 】

(実施例 8)

化合物 C 1 に代わり、実施例 3 と同様に得た C 5 : 1 3 . 2 g (0 . 0 2 0 m o l) を用いた以外は、実施例 1 と同様に、生成物 C 1 5 を得た。分析結果より、得られた生成物 C 1 5 は下記式 (2 4) で表される目的のホスホニウムシリケートであることが確認された。

【 0 0 9 7 】

【 化 2 4 】



【 0 0 9 8 】

実施例 1 ~ 8 の合成結果および分析結果を表 1 にまとめた。

【表 1】

表 1

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
触媒		C2	C4	C6	C8	C10	C12	C14	C15
原料仕込み(mol)									
C1	0.02								
C3		0.02							
C5			0.02						0.02
C7				0.02					
C9					0.02				
C11						0.02			
C13							0.02		
フェニルトリメキシラン	0.02							0.02	0.02
n-ヘキシルトリメキシラン		0.02							
3-グリシドキシプロピルトリメキシラン			0.02						
(N-フェニルアミノプロピル)トリメキシラン				0.02					
1-ナフチルトリメキシラン						0.02			
3-メルカプトプロピルトリメキシラン							0.02		
メチルトリメキシラン								0.02	
反応温度		100℃	100℃	100℃	100℃	100℃	100℃	100℃	100℃
反応時間(h)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
収率(%)		90	91	96	92	94	84	86	94
融点(°C)		210	162	146	182	289	132	176	272
M/Sバクトル									
(m/z)+		319	339	339	355	355	339	242	339
(m/z)-		422	329	446	378	472	283	464	422
元素分析値(%)※									
C		77.4(77.8)	75.1(75.4)	75.5(75.0)	73.2(73.6)	77.9(78.3)	59.7(59.8)	76.0(76.6)	78.7(78.9)
H		5.4(5.6)	6.0(6.2)	5.5(5.3)	5.4(5.6)	4.9(4.9)	5.2(5.0)	8.3(8.4)	5.0(4.9)
N					2.2(1.9)			2.0(2.0)	
P		4.0(4.2)	4.3(4.6)	3.8(4.0)	4.0(4.2)	3.6(3.7)	5.1(5.0)		4.2(4.1)
S							15.3(15.4)		
Si		3.9(3.8)	4.3(4.2)	3.7(3.6)	3.9(3.8)	3.6(3.4)	4.6(4.5)	4.5(4.0)	3.8(3.7)

※()内数値は理論値を示す

【 0 0 9 9 】
(比較例 1)

冷却管および攪拌装置付きのセパラブルフラスコ（容量：200 mL）に、フェニルトリメトキシシラン7.92 g（0.04 mol）、2,3-ジヒドロキシナフタレン12.8 g（0.080 mol）、予め水酸化ナトリウム1.60 g（0.04 mol）を10 mLのメタノールに溶解した水酸化ナトリウム溶液およびメタノール50 mLを仕込み攪拌し均一に溶解させた。ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド16.0 g（0.040 mol）を予め50 mLのメタノールで溶解した溶液を、フラスコ内に徐々に滴下した後に、2時間の攪拌を行った後に水を滴下することで結晶が析出した。析出した結晶を濾過、水洗、真空乾燥し、桃色結晶を得た。得られた結晶を¹H-NMR、マスペクトル、元素分析で分析した結果、目的の化合物C2が得られた。（収率35%）

【0100】

10

（比較例2）

冷却管および攪拌装置付きのセパラブルフラスコ（容量：200 mL）に、ヘキシルトリメトキシシラン4.13 g（0.020 mol）、カテコール8.81 g（0.080 mol）、予め水酸化ナトリウム1.60 g（0.04 mol）を10 mLのメタノールに溶解した水酸化ナトリウム溶液およびメタノール50 mLを仕込み攪拌し均一に溶解させた。テトラフェニルホスホニウムブロミド16.8 g（0.040 mol）を予め50 mLのメタノールで溶解した溶液を、フラスコ内に徐々に滴下した後に、2時間の攪拌を行った後に水を滴下することで結晶が析出した。析出した結晶を濾過、水洗、真空乾燥し、桃色結晶を得た。得られた結晶を¹H-NMR、マスペクトル、元素分析、イオンクロマトで分析した結果、目的の化合物C4とナトリウムシリケートとの混合物が得られた。（収率42%）

20

【0101】

比較例1～2では、溶媒中における希薄な均一系反応であるため、無溶媒反応よりも反応時間がかかり、さらに生成物の溶媒溶解性が高いために収率が低い。また、反応中間体であるナトリウムシリケートがイオン性不純物として混入する可能性があるため好ましくない。

【0102】

[エポキシ樹脂組成物の調製および半導体装置の製造]

以下のようにして、前記化合物C2、C4、C6、C8、C10、C12、C14、C15を含むエポキシ樹脂組成物を調製し、半導体装置を製造した。

30

【0103】

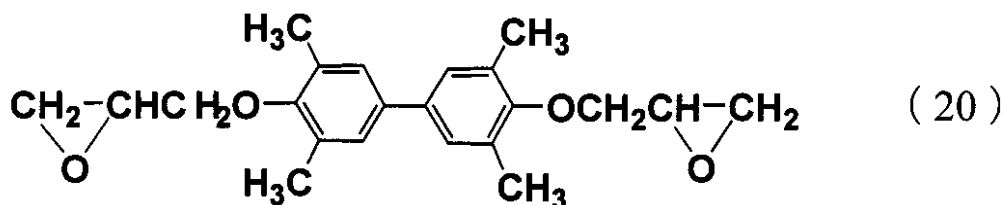
（実施例9）

まず、化合物(A)として下記式(20)で表されるビフェニル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製YX-4000HK）、化合物(B)として下記式(21)で表されるフェノールアラルキル樹脂（ただし、繰り返し単位数：3は、平均値を示す。三井化学（株）製XLC-LL）、潜伏性触媒(C)として化合物C1、無機充填材(D)として溶融球状シリカ（平均粒径15 μm）、その他の添加剤としてカーボンブラック、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびカルナバワックスを、それぞれ用意した。

【0104】

40

【化20】



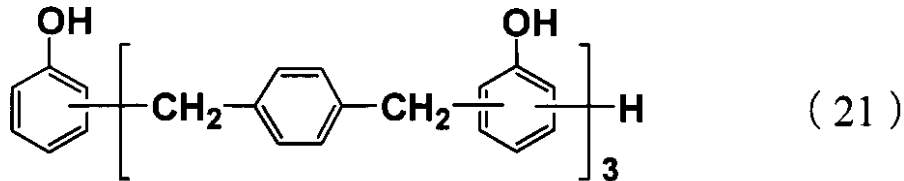
<式(20)で表される化合物の物性>

50

融点 : 105
 エポキシ当量 : 193
 150 のICI溶融粘度 : 0.15 poise

【0105】

【化21】



10

<式(21)で表される化合物の物性>

軟化点 : 77
 水酸基当量 : 172
 150 のICI溶融粘度 : 3.6 poise

【0106】

次に、前記ビフェニル型エポキシ樹脂 : 52重量部、前記フェノールアラルキル樹脂 : 48重量部、化合物C2 : 3.70重量部、溶融球状シリカ : 730重量部、カーボンブラック : 2重量部、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 : 2重量部、カルナバワックス : 2重量部を、まず室温で混合し、次いで熱ロールを用いて95 で8分間混練した後、冷却粉碎して、エポキシ樹脂組成物(熱硬化性樹脂組成物)を得た。

20

【0107】

次に、このエポキシ樹脂組成物をモールド樹脂として用い、100ピンTQFPのパッケージ(半導体装置)を8個、および、16ピンDIPのパッケージ(半導体装置)を15個、それぞれ製造した。

【0108】

100ピンTQFPは、金型温度175、注入圧力7.4MPa、硬化時間2分でトランスファーモールド成形し、175、8時間の後硬化させることにより製造した。

30

【0109】

なお、この100ピンTQFPのパッケージサイズは、14×14mm、厚み1.4mm、シリコンチップ(半導体素子)サイズは、8.0×8.0mm、リードフレームは、42アロイ製とした。

【0110】

また、16ピンDIPは、金型温度175、注入圧力6.8MPa、硬化時間2分でトランスファーモールド成形し、175、8時間の後硬化させることにより製造した。

【0111】

なお、この16ピンDIPのパッケージサイズは、6.4×19.8mm、厚み3.5mm、シリコンチップ(半導体素子)サイズは、3.5×3.5mm、リードフレームは、42アロイ製とした。

40

【0112】

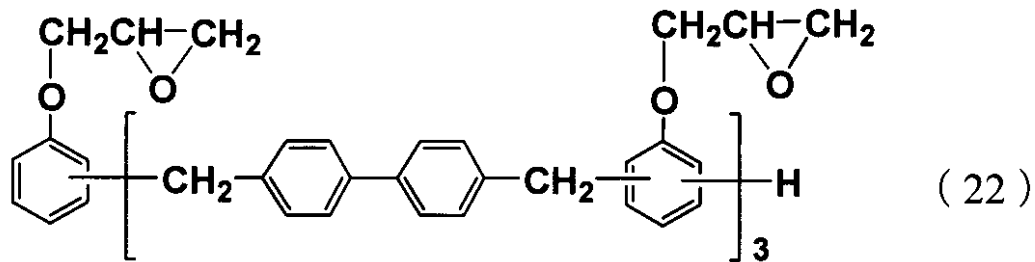
(実施例10)

まず、化合物(A)として下記式(22)で表されるビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂(ただし、繰り返し単位数:3は、平均値を示す。日本化薬(株)製NC-3000)、化合物(B)として下記式(23)で表されるビフェニルアラルキル型フェノール樹脂(ただし、繰り返し単位数:3は、平均値を示す。明和化成(株)製MEH-7851SS)、潜伏性触媒(C)として化合物C2、無機充填材(D)として溶融球状シリカ(平均粒径15μm)、その他の添加剤としてカーボンブラック、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびカルナバワックスを、それぞれ用意した。

50

【 0 1 1 3 】

【 化 2 2 】



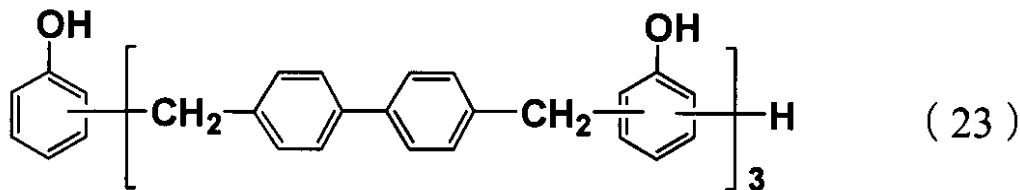
10

< 式 (2 2) で表される化合物の物性 >

軟化点 : 6 0
 エポキシ当量 : 2 7 2
 1 5 0 の I C I 溶融粘度 : 1 . 3 p o i s e

【 0 1 1 4 】

【 化 2 3 】



20

< 式 (2 3) で表される化合物の物性 >

軟化点 : 6 8
 水酸基当量 : 1 9 9
 1 5 0 の I C I 溶融粘度 : 0 . 9 p o i s e

【 0 1 1 5 】

次に、前記ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂 : 5 7 重量部、前記ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂 : 4 3 重量部、化合物 C 2 : 3 . 7 0 重量部、溶融球状シリカ : 6 5 0 重量部、カーボンブラック : 2 重量部、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 : 2 重量部、カルナバワックス : 2 重量部を、まず室温で混合し、次いで熱ロールを用いて 1 0 5 で 8 分間混練した後、冷却粉碎して、エポキシ樹脂組成物 (熱硬化性樹脂組成物) を得た。

30

【 0 1 1 6 】

次に、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 9 と同様にしてパッケージ (半導体装置) を製造した。

【 0 1 1 7 】

(実施例 1 1)

化合物 C 2 に代わり、化合物 C 4 : 3 . 3 4 重量部を用いた以外は、前記実施例 9 と同様にして、エポキシ樹脂組成物 (熱硬化性樹脂組成物) を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 9 と同様にしてパッケージ (半導体装置) を製造した。

40

【 0 1 1 8 】

(実施例 1 2)

化合物 C 2 に代わり、化合物 C 4 : 3 . 3 4 重量部を用いた以外は、前記実施例 1 0 と同様にして、エポキシ樹脂組成物 (熱硬化性樹脂組成物) を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 1 0 と同様にしてパッケージ (半導体装置) を製造した。

【 0 1 1 9 】

50

(実施例 13)

化合物 C 2 に代わり、化合物 C 6 : 3 . 9 1 重量部を用いた以外は、前記実施例 9 と同様に、エポキシ樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 9 と同様にパッケージ（半導体装置）を製造した。

【 0 1 2 0 】

(実施例 14)

化合物 C 2 に代わり、化合物 C 6 : 3 . 9 1 重量部を用いた以外は、前記実施例 10 と同様に、エポキシ樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 10 と同様にパッケージ（半導体装置）を製造した。

【 0 1 2 1 】

(実施例 15)

化合物 C 2 に代わり、化合物 C 8 : 3 . 6 6 重量部を用いた以外は、前記実施例 9 と同様に、エポキシ樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 9 と同様にパッケージ（半導体装置）を製造した。

【 0 1 2 2 】

(実施例 16)

化合物 C 2 に代わり、化合物 C 8 : 3 . 6 6 重量部を用いた以外は、前記実施例 10 と同様に、エポキシ樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 10 と同様にパッケージ（半導体装置）を製造した。

【 0 1 2 3 】

(実施例 17)

化合物 C 2 に代わり、化合物 C 10 : 4 . 1 2 重量部を用いた以外は、前記実施例 9 と同様に、エポキシ樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 9 と同様にパッケージ（半導体装置）を製造した。

【 0 1 2 4 】

(実施例 18)

化合物 C 2 に代わり、化合物 C 10 : 4 . 1 2 重量部を用いた以外は、前記実施例 10 と同様に、エポキシ樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 10 と同様にパッケージ（半導体装置）を製造した。

【 0 1 2 5 】

(実施例 19)

化合物 C 2 に代わり、化合物 C 12 : 3 . 1 1 重量部を用いた以外は、前記実施例 9 と同様に、エポキシ樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 9 と同様にパッケージ（半導体装置）を製造した。

【 0 1 2 6 】

(実施例 20)

化合物 C 2 に代わり、化合物 C 12 : 3 . 1 1 重量部を用いた以外は、前記実施例 10 と同様に、エポキシ樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 10 と同様にパッケージ（半導体装置）を製造した。

【 0 1 2 7 】

(実施例 21)

化合物 C 2 に代わり、化合物 C 14 : 3 . 5 2 重量部を用いた以外は、前記実施例 9 と同様に、エポキシ樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 9 と同様にパッケージ（半導体装置）を製造した。

【 0 1 2 8 】

(実施例 22)

化合物 C 2 に代わり、化合物 C 14 : 3 . 5 2 重量部を用いた以外は、前記実施例 10 と同様に、エポキシ樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 10 と同様にパッケージ（半導体装置）を製造した。

【 0 1 2 9 】

10

20

30

40

50

(実施例 23)

化合物 C 2 に代わり、化合物 C 15 : 3 . 8 0 重量部を用いた以外は、前記実施例 9 と同様に、エポキシ樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 9 と同様にパッケージ（半導体装置）を製造した。

【0130】

(実施例 24)

化合物 C 2 に代わり、化合物 C 15 : 3 . 8 0 重量部を用いた以外は、前記実施例 10 と同様に、エポキシ樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 10 と同様にパッケージ（半導体装置）を製造した。

【0131】

(比較例 3)

化合物 C 2 に代わり、トリフェニルホスフィン - ベンゾキノン付加物 : 1 . 8 5 重量部を用いた以外は、前記実施例 9 と同様に、エポキシ樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 9 と同様にパッケージ（半導体装置）を製造した。

【0132】

(比較例 4)

化合物 C 2 に代わり、トリフェニルホスフィン - ベンゾキノン付加物 : 1 . 8 5 重量部を用いた以外は、前記実施例 10 と同様に、エポキシ樹脂組成物（熱硬化性樹脂組成物）を得、このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記実施例 10 と同様にパッケージ（半導体装置）を製造した。

【0133】

[特性評価]

各実施例および各比較例で得られたエポキシ樹脂組成物の特性評価(1)~(3)、および、各実施例および各比較例で得られた半導体装置の特性評価(4)および(5)を、それぞれ、以下のようにして行った。

【0134】

(1) : スパイラルフロー

E M M I - I - 6 6 に準じたスパイラルフロー測定用の金型を用い、金型温度 1 7 5 、注入圧力 6 . 8 M P a、硬化時間 2 分で測定した。

【0135】

このスパイラルフローは、流動性のパラメータであり、数値が大きい程、流動性が良好であることを示す。

【0136】

(2) : 硬化トルク

キュラストメーター（オリエンテック（株）製、J S R キュラストメーター I V P S 型）を用い、1 7 5 、4 5 秒後のトルクを測定した。

この硬化トルクは、数値が大きい程、硬化性が良好であることを示す。

【0137】

(3) : フロー残存率

得られたエポキシ樹脂組成物を、大気中 3 0 で 1 週間保存した後、前記(1)と同様にスパイラルフローを測定し、調製直後のスパイラルフローに対する百分率(%)を求めた。

このフロー残存率は、数値が大きい程、保存性が良好であることを示す。

【0138】

(4) : 耐半田クラック性

1 0 0 ピン T Q F P を 8 5 、相対湿度 8 5 % の環境下で 1 6 8 時間放置し、その後、2 6 0 の半田槽に 1 0 秒間浸漬した。

【0139】

その後、顕微鏡下に、外部クラックの発生の有無を観察し、クラック発生率 = (クラック

10

20

30

40

50

クが発生したパッケージ数) / (全パッケージ数) × 100として、百分率(%)で表示した。

【0140】

また、シリコンチップとエポキシ樹脂組成物の硬化物との剥離面積の割合を、超音波探傷装置を用いて測定し、剥離率 = (剥離面積) / (シリコンチップの面積) × 100として、8個のパッケージの平均値を求め、百分率(%)で表示した。

【0141】

これらのクラック発生率および剥離率は、それぞれ、数値が小さい程、耐半田クラック性が良好であることを示す。

【0142】

(5) : 耐湿信頼性

16ピンDIPに、125、相対湿度100%の水蒸気中で、20Vの電圧を印加し、断線不良を調べた。15個のパッケージのうち8個以上に不良が出るまでの時間を不良時間とした。

【0143】

なお、測定時間は、最長で500時間とし、その時点で不良パッケージ数が8個未満であったものは、不良時間を500時間超(>500)と示す。

この不良時間は、数値が大きい程、耐湿信頼性に優れることを示す。

各特性評価(1)~(5)の結果を、表2および表3に示す。

【0144】

10

20

【表2】

表2

		実施例									
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	
配 合	成分 (A)	YX-4000HK	52		52		52		52		52
		NC-3000		57		57		57		57	
	成分 (B)	XLC-LL	48		48		48		48		48
		MEH-7851SS		43		43		43		43	
	成分 (C)	C2	3.70	3.70							
		C4			3.34	3.34					
		C6					3.91	3.91			
		C8							3.66	3.66	
		C10									4.12
	成分 (D)	溶融球状シリカ	730	650	730	650	730	650	730	650	730
		カーボンブラック	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		カルナバワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	特 性	スパイラルフロー (cm)	142	128	132	118	138	127	133	126	162
硬化トルク (N・m)		7.23	7.65	7.72	7.85	7.65	7.72	7.14	7.23	7.18	
90秒トルク飽和度 (%)		89	91	93	95	92	94	91	93	88	
フロー残存率 (%)		93	91	89	88	90	88	92	89	94	
耐半田性 (外部クラック数, %)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
耐半田性 (剝離率, %)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
耐温信頼性 (hr)		>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	

10

20

30

【0145】

【表 3】

表3

			実施例						比較例		
			18	19	20	21	22	23	24	3	4
配	成分 (A)	YX-4000HK		52		52		52		52	
		NC-3000	57		57		57		57		57
合	成分 (B)	XLC-LL		48		48		48		48	
		MEH-7851SS	43		43		43		43		43
合	成分 (C)	C10	4.12								
		C12		3.11	3.11						
		C14				3.52	3.52				
		C15						3.80	3.80		
		トリフェニルホスフィン/p-ベンゾキノン付加反応物								1.85	1.85
配	成分 (D)	溶融球状シリカ	650	730	650	730	650	730	650	730	650
		カーボンブラック	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		カルナバワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2
特	性	スパイラルフロー (cm)	140	120	111	124	114	138	130	105	99
		硬化トルク (N・m)	7.30	7.48	7.58	7.36	7.23	7.42	7.70	7.00	7.15
		90秒トルク飽和度 (%)	90	93	91	90	88	90	92	94	93
		フロー残存率 (%)	95	89	86	90	88	92	94	86	83
		耐半田性 (外部クラック数, %)	0	0	0	0	0	0	0	20	20
		耐半田性 (剝離率, %)	0	0	0	0	0	0	0	15	15
		耐湿信頼性 (hr)	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	480	480

【0146】

表2および表3に示すように、実施例9～24で得られたエポキシ樹脂組成物（本発明により得られる潜伏性触媒を含むエポキシ樹脂組成物）は、いずれも、硬化性および流動性が良好であり、さらに、この硬化物で封止された各実施例のパッケージ（本発明の半導体装置）は、いずれも、耐半田クラック性、耐湿信頼性が良好なものであった。

【0147】

これに対し、比較例3～4で得られたエポキシ樹脂組成物は、いずれも、保存性および流動性に劣り、これらの比較例で得られたパッケージは、いずれも、耐半田クラック性に劣るとともに、耐湿信頼性が極めて低いものであった。

【産業上の利用可能性】

【0148】

本発明によれば、短時間、高収率でイオン性不純物の混入なく、常温においては触媒作用を発現することなく、長期に渡り樹脂組成物を安定に保存可能で、成形温度で優れた触媒作用を発現する潜伏性触媒を製造することができる。このような潜伏性触媒を含むエポキシ樹脂組成物は半導体素子などの電子部品の封止に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0149】

10

20

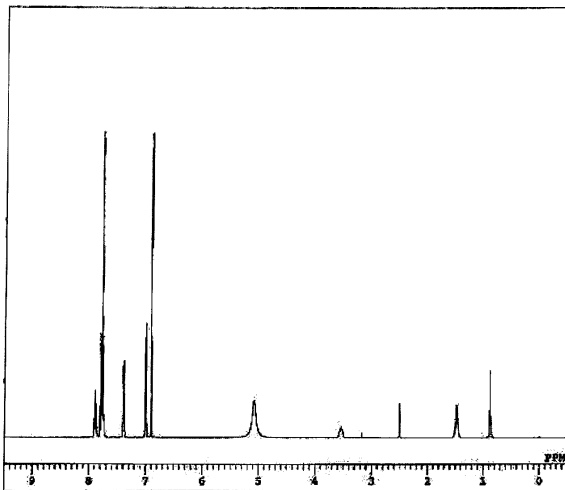
30

40

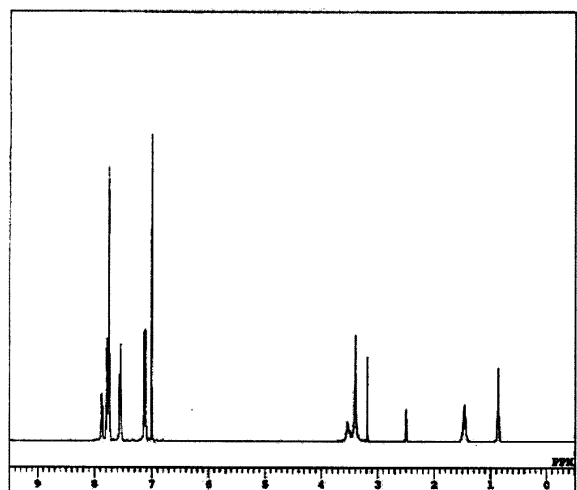
50

【図1】反応物C1の ^1H -NMRスペクトル
【図2】生成物C2の ^1H -NMRスペクトル

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特許第4163162(JP, B2)
特開平03-116958(JP, A)
特開2005-048110(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 59/70