(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 117321091 B
(45)授权公告日 2024.06.04

(21)申请号 202280034960.2
(22)申请日 2022.05.11
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 117321091 A
(43)申请公布日 2023.12.29
(30)优先权数据
63/188,688 2021.05.14 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.11.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/019967 2022.05.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/239811 JA 2022.11.17
(73)专利权人 日本化药株式会社
地址 日本东京都千代田区丸之内二丁目1番1号
(72)发明人 远岛隆行 中西政隆 桥本昌典 长谷川笃彦 土方大地
(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
专利代理师 程伟
(51)Int.Cl.
C08F 8/30(2006.01)
C08L 25/08(2006.01)
(56)对比文件
CN 112105654 A,2020.12.18
JP 2020090610 A,2020.06.11
JP H06179848 A,1994.06.28
JP H0657090 A,1994.03.01
JP S50129649 A,1975.10.14
审查员 寿建宏

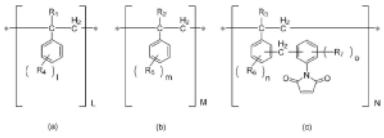
权利要求书2页 说明书18页 附图17页

(54)发明名称

马来酰亚胺树脂、胺树脂、硬化性树脂组合物及其硬化物

(57)摘要

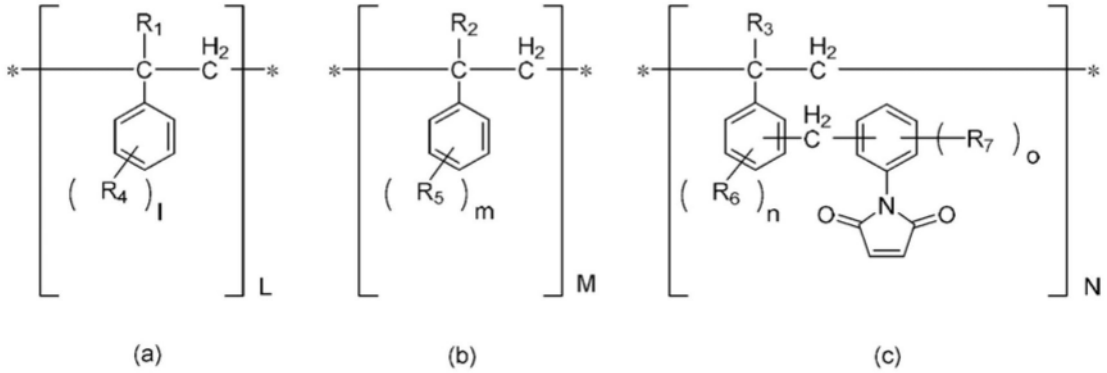
本发明提供显示优异耐热性及电气特性且具有良好硬化性的马来酰亚胺树脂,衍生马来酰亚胺树脂的胺树脂、硬化性树脂组合物及其硬化物。本发明的马来酰亚胺树脂具有下式(a)、(b)、(c)的重复单元,



(上述式中,R_1至R_7表示氢原子、碳数1至10的烃基、或卤化烷基。l、m表示0至5的实数,n、o表示0至4的实数。L、M分别独立表示0至20的实数,N表示1至20的实数。(a)、(b)、(c)分别以*键结且重复位置可为随机)。

CN 117321091 B

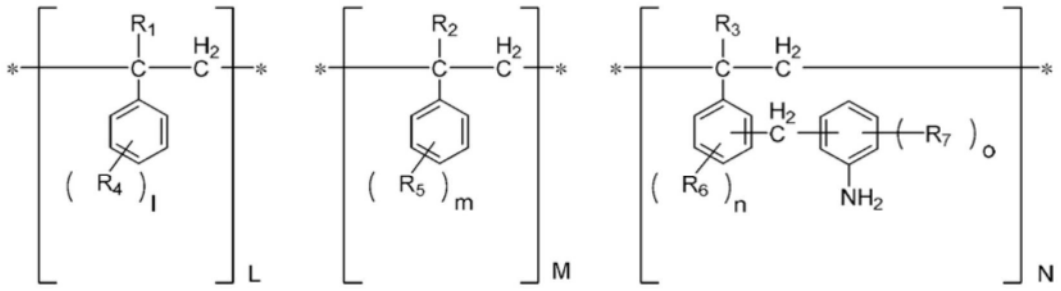
1.一种马来酰亚胺树脂,具有下式(a)、(b)、(c)的重复单元,



(a) (b) (c)

上述式中,R_1表示甲基、R_2表示氢原子、R_3表示甲基或氢原子、R_4至R_7表示氢原子、碳数1至10的烃基、或卤化烷基,l、m表示0至5的实数,n、o表示0至4的实数,L、M分别独立表示0至20的实数,N表示1至20的实数,(a)、(b)、(c)分别以*键结且重复位置可为随机。

2.一种马来酰亚胺树脂,使具有下式(a)、(b)、(d)的重复单元的胺树脂与马来酸或马来酸酐反应而得,



(a) (b) (d)

上述式中,R_1表示甲基、R_2表示氢原子、R_3表示甲基或氢原子、R_4至R_7表示氢原子、碳数1至10的烃基、或卤化烷基,l、m表示0至5的实数,n、o表示0至4的实数,L、M分别独立表示0至20的实数,N表示1至20的实数,(a)、(b)、(d)分别以*键结且重复位置可为随机。

3.一种硬化性树脂组合物,含有权利要求1或2所述的马来酰亚胺树脂。

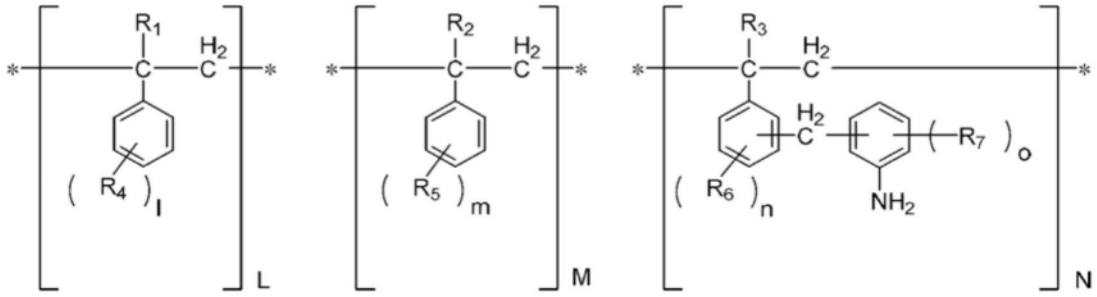
4.根据权利要求3所述的硬化性树脂组合物,其进一步含有前述马来酰亚胺树脂以外的硬化性树脂。

5.根据权利要求3所述的硬化性树脂组合物,其进一步含有硬化促进剂。

6.一种硬化物,是权利要求1或2所述的马来酰亚胺树脂硬化而得。

7.一种硬化物,是权利要求3所述的硬化性树脂组合物硬化而得。

8.一种胺树脂,具有下式(a)、(b)、(d)的重复单元,



(a) (b) (d)

式(a)、(b)、(d)中,R_1表示甲基、R_2表示氢原子、R_3表示甲基或氢原子、R_4至R_7表示氢原子、碳数1至10的烃基、或卤化烷基,l、m表示0至5的实数,n、o表示0至4的实数,L、M分别独立表示0至20的实数,N表示1至20的实数,(a)、(b)、(d)分别以*键结且重复位置可为随机。

马来酰亚胺树脂、胺树脂、硬化性树脂组合物及其硬化物

技术领域

[0001] 本发明关于马来酰亚胺树脂、衍生马来酰亚胺树脂的胺树脂、硬化性树脂组合物、及其硬化物,适合使用于半导体密封材料、印刷配线基板、增层层叠板等电气电子零件、碳纤维强化塑胶、玻璃纤维强化塑胶等质轻高强度材料、3D打印用途。

背景技术

[0002] 近年来因搭载电气电子零件的层叠板的利用领域扩大,故所要求特性也变广泛且高度化。以往半导体芯片(chip)主流是搭载于金属制导线框,但中央处理装置(以下称为CPU)等处理能力较高的半导体芯片(chip)多搭载于高分子材料所制作的层叠板。

[0003] 现在正在加速开发的第五世代通讯系统“5G”既定会进一步发展大容量化及高速通讯。对低损耗正切材料的需求更为提高,损耗正切要求至少在1GHz中为0.005以下。

[0004] 另外,汽车领域中,随着电子化发展也在引擎驱动部附近配置精密电子机器,故要求更高水平的耐热、耐湿性。电车或空调等开始使用SiC半导体,半导体元件的密封材料要求极高耐热性,故以往的环氧树脂密封材料变得无法对应。

[0005] 鉴于上述背景,已正在探讨可兼具耐热性及电气特性的高分子材料。例如专利文献1中提出含有马来酰亚胺树脂及具有丙烯基的酚树脂的组合物。但另一方面,硬化反应时与反应无关的酚性羟基会残留,故电气特性难谓充分。

[0006] 另外,近年来,3D打印作为三维造形手法而备受瞩目,在航空宇宙、汽车、以及这些所使用电子零件的连接器等要求可靠性的领域中开始利用该3D打印手法。尤其是,光硬化系、热硬化系的树脂正在被探讨于用于以立体光刻造型(SLA)或数码光处理(DLP)为代表的用途。因此,在以往从模具转印的方式中,主要要求的是形状的稳定性、正确性,但在3D打印用途中则要求耐热性、机械特性、强韧性、阻燃性、及电气特性等各种特性,且该材料的开发也正在进行中。

[0007] [现有技术文献]

[0008] [专利文献]

[0009] 专利文献1:日本国特开平04-359911号公报。

发明内容

[0010] [发明所欲解决的问题]

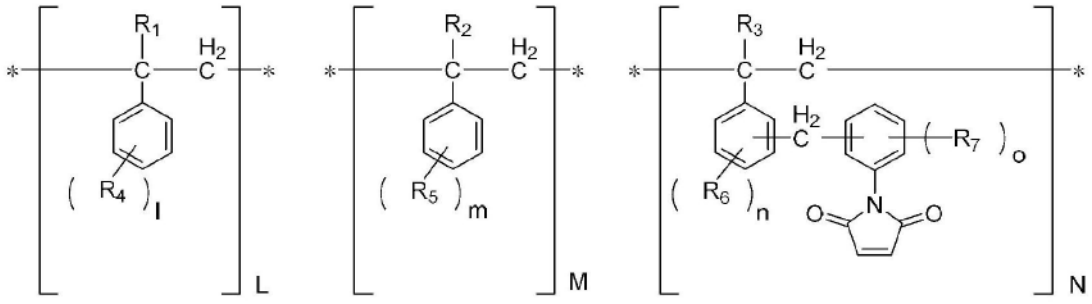
[0011] 本发明是鉴于该状况而研究,目的在于提供显示优异低吸水性、耐热性、电气特性且具有良好硬化性的马来酰亚胺树脂、衍生马来酰亚胺树脂的胺树脂、硬化性树脂组合物及其硬化物。

[0012] [用以解决问题的手段]

[0013] 本发明人等为了解决上述问题而深入研究,结果发现从具有特定结构的胺树脂所衍生的马来酰亚胺树脂的硬化物的低吸水性、耐热性、低介电特性优异,从而完成本发明。

[0014] 也就是本发明关于下述[1]至[8]。

[0015] [1]一种马来酰亚胺树脂,具有下式(a)、(b)、(c)的重复单元。

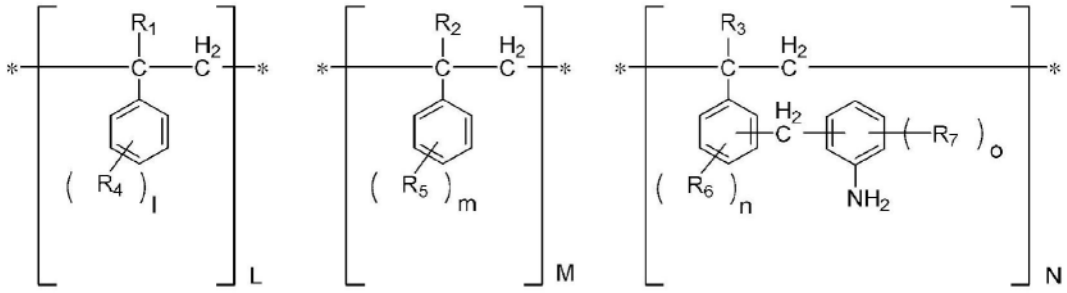
[0016] 

(a) (b) (c)

[0017] 上述式中,R_1至R_7表示氢原子、碳数1至10的烃基、或卤化烷基。l、m表示0至5的实数,n、o表示0至4的实数。L、M分别独立表示0至20的实数,N表示1至20的实数。(a)、(b)、(c)分别以*键结且重复位置可为随机。

[0018] [2]如[1]所述的马来酰亚胺树脂,其中前述式(a)、(b)、(c)中,R_1为甲基,R_2为氢原子,R_3为甲基或氢原子。

[0019] [3]一种马来酰亚胺树脂,使具有下式(a)、(b)、(d)的重复单元的胺树脂与马来酸或马来酸酐反应而得。

[0020] 

(a) (b) (d)

[0021] 上述式中,R_1至R_7表示氢原子、碳数1至10的烃基、或卤化烷基。l、m表示0至5的实数,n、o表示0至4的实数。L、M分别独立表示0至20的实数,N表示1至20的实数。(a)、(b)、(d)分别以*键结且重复位置可为随机。

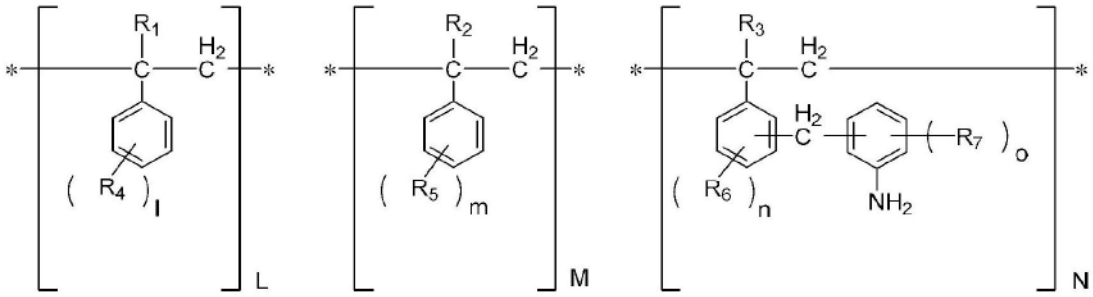
[0022] [4]一种硬化性树脂组合物,含有如[1]至[3]中任一项所述的马来酰亚胺树脂。

[0023] [5]如[4]所述的硬化性树脂组合物,其更含有前述马来酰亚胺树脂以外的硬化性树脂。

[0024] [6]如[4]或[5]所述的硬化性树脂组合物,其更含有硬化促进剂。

[0025] [7]一种硬化物,是前项[1]至[3]中任一项所述的马来酰亚胺树脂、或前项[4]至[6]中任一项所述的硬化性树脂组合物硬化而得。

[0026] [8]一种胺树脂,具有下式(a)、(b)、(d)的重复单元。

[0027] 

(a) (b) (d)

[0028] 上述式中,R_1至R_7表示氢原子、碳数1至10的烃基、或卤化烷基。l、m表示0至5的实数,n、o表示0至4的实数。L、M分别独立表示0至20的实数,N表示1至20的实数。(a)、(b)、(d)分别以*键结且重复位置可为随机。

[0029] [发明的效果]

[0030] 本发明的马来酰亚胺树脂的硬化性优异,其硬化物具有高耐热性、低介电特性的优异特性。因此在电气电子零件的密封或电路基板、碳纤维复合材料等中为具有利用性的材料。

[0031] 另外,使本发明的马来酰亚胺树脂单独硬化也为较优选例之一。

附图说明

[0032] 图1表示合成例1的GPC图。

[0033] 图2表示合成例1的^{1}H-NMR图。

[0034] 图3表示实施例1的GPC图。

[0035] 图4表示实施例1的^{1}H-NMR图。

[0036] 图5表示实施例2的GPC图。

[0037] 图6表示实施例2的^{1}H-NMR图。

[0038] 图7表示实施例2的FT-IR图。

[0039] 图8表示合成例2的GPC图。

[0040] 图9表示合成例2的^{1}H-NMR图。

[0041] 图10表示实施例3的GPC图。

[0042] 图11表示实施例3的^{1}H-NMR图。

[0043] 图12表示实施例4的GPC图。

[0044] 图13表示实施例4的^{1}H-NMR图。

[0045] 图14表示实施例5的GPC图。

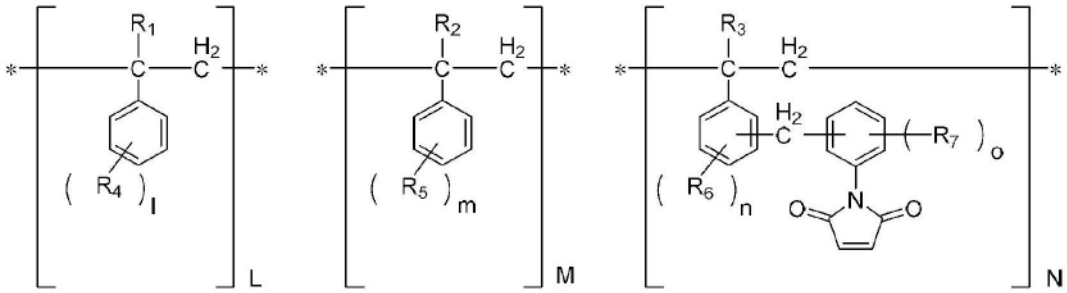
[0046] 图15表示实施例5的^{1}H-NMR图。

[0047] 图16表示实施例6的GPC图。

[0048] 图17表示实施例6的^{1}H-NMR图。

具体实施方式

[0049] 本发明的马来酰亚胺树脂具有下式(a)、(b)、(c)的重复单元。

[0050] 

(a) (b) (c)

[0051] 上述式中，R_1至R_7表示氢原子、碳数1至10的烃基、或卤化烷基。l、m表示0至5的实数，n、o表示0至4的实数。L、M分别独立表示0至20的实数，N表示1至20的实数。(a)、(b)、(c)分别以*键结且重复位置可为随机。

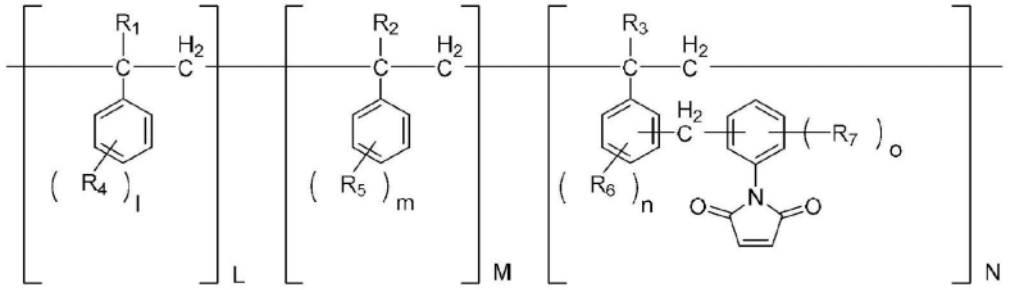
[0052] 前述式(a)、(b)、(c)中，R_1至R_7通常为氢原子、碳数1至10的烃基、或卤化烷基，较优选为氢原子或碳数1至5的烃基，又更优选为氢原子或碳数1至3的烃基。R_1特优选为甲基或氢原子，最优选为甲基。R_2、R_3特优选为甲基或氢原子，最优选为氢原子。R_1至R_7在上述范围时，暴露于高频时不易产生分子振动，故电气特性优异。

[0053] 前述式(a)、(b)、(c)中，l、m通常为0至5，较优选为0至2，又更优选为0。n、o通常为0至4，较优选为0至2，又更优选为0。

[0054] 前述式(a)、(b)、(c)中，L、M分别为重复数的平均值。L、M为0至20，下限值较优选为1，更优选为1.1，特优选为2。上限值较优选为10，更优选为5。前述式(a)、(b)、(c)中，N分别为重复数的平均值。N为1至20，下限值较优选为1.1，更优选为2。上限值较优选为10，更优选为5。N若为上述下限以上，则随着官能团密度变大而耐热性会提高。另一方面，若为上述上限以下，则随着具有极性的马来酰亚胺的官能团密度减少而成为低吸水化。

[0055] 具有前述式(a)、(b)、(c)的重复单元的马来酰亚胺树脂(以下称为成分(A))的通过胶体渗透层析法(GPC)测定所求重均分子量(Mw)较优选为200以上且未达5,000，更优选为500以上且未达4,000，又更优选为1,000以上且未达3,000。数平均分子量(Mn)较优选为200以上且未达5,000，更优选为500以上且未达3,000，又更优选为1,000以上且未达2,000。重均分子量、数平均分子量若在上述范围，则水洗精制变得容易，且馏除溶剂步骤中目的化合物不会挥发。

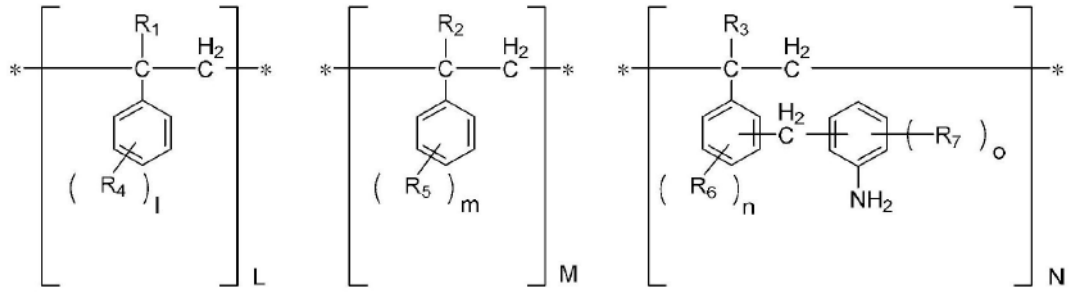
[0056] 成分(A)可以下式(1)表示。

[0057]  (1)

[0058] 式(1)中，R_1至R_7表示氢原子、碳数1至10的烃基、或卤化烷基。l、m表示0至5的实数，n、o表示0至4的实数。L、M分别独立表示0至20的实数，N表示1至20的实数。各重复单元虽以记载方便上以特定顺序表示，但各重复位置可为随机。

[0059] 成分(A)为使具有下式(a)、(b)、(d)的重复单元的胺树脂(以下称为成分(B))与马

来酸或马来酸酐反应而得。

[0060] 

(a) (b) (d)

[0061] 上述式中,R_1至R_7表示氢原子、碳数1至10的烃基、或卤化烷基。l、m表示0至5的实数,n、o表示0至4的实数。L、M分别独立表示0至20的实数,N表示1至20的实数。(a)、(b)、(d)分别以*键结且重复位置可为随机。

[0062] 前述式(a)、(b)、(d)中的R_1至R_7、l、m、n、o、L、M、N的较优选范围与前述式(a)、(b)、(c)相同。

[0063] 式(a)、(b)、(c)、(d)的重复数的平均值L、M、N分别可由式(a)、(b)、(c)、(d)所示化合物通过GPC测定而求的数平均分子量(Mn)值或各波峰的分层资料的面积%(检测器:示差折射率检测器)等而计算。

[0064] 成分(B)的通过胶体渗透层析法(GPC)测定所求的重均分子量(Mw)较优选为200以上且未达5,000,更优选为500以上且未达4,000,又更优选为1,000以上且未达3,000。数平均分子量(Mn)较优选为200以上且未达5,000,更优选为500以上且未达3,000,又更优选为1,000以上且未达2,000。重均分子量,数平均分子量若在上述范围,则水洗精制变得容易,且馏除溶剂步骤中目的化合物不会挥发。

[0065] 成分(B)的胺当量较优选为100g/eq.以上且未达3,000g/eq.,更优选为200g/eq.以上且未达2,000g/eq.特优选为300g/eq.以上且未达1,000g/eq.。

[0066] 以下记载成分(B)的制法例,但并不限定于这些。

[0067] 首先通过自由基聚合,阳离子聚合、或阴离子聚合等而将具有氯甲基的苯乙烯单体及1种类以上的苯乙烯系单体聚合,据此获得具有氯甲基的聚苯乙烯化合物。在此聚合时可添加任何溶剂、阻聚剂或活性自由基引发剂。

[0068] 接着对于所得具有氯甲基的聚苯乙烯化合物,在酸性催化剂存在下,与苯胺系化合物反应,据此可得成分(B)。该反应中可使用任意的酸催化剂,但任选可使用盐酸、磷酸、硫酸、甲酸、对甲苯磺酸、甲烷磺酸、氯化铝、氯化锌等路易斯酸、活性白土、酸性白土、白碳、沸石、二氧化硅氧化铝等固体酸、酸性离子交换树脂等。这些可单独使用或并用二种以上。以制造步骤的简便性或经济性的观点来看,也可使用可再利用的固体酸(活性白土、酸性白土、白碳、沸石、二氧化硅氧化铝等固体酸、酸性离子交换树脂等)。相对于所使用苯胺系化合物1摩尔,催化剂的使用量通常为0.1至0.8摩尔,较优选为0.2至0.7摩尔。催化剂的使用量若过多则反应溶液的粘度过高而有难以搅拌之忧,若催化剂的使用量过少则有反应进行较慢之忧。

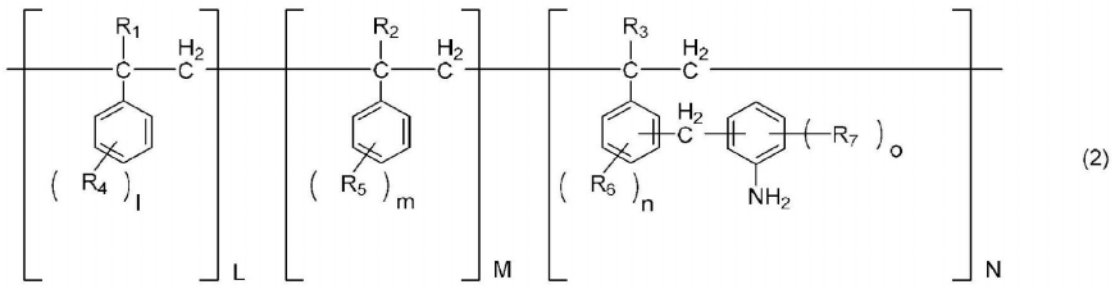
[0069] 使用上述可再利用的固体酸催化剂时,固体酸催化剂的使用量相对于所加入苯胺系化合物量的比例为1至50wt%,较优选为5至40wt%,更优选为10至30wt%。固体酸催化剂

的使用量若高于上述范围时,则难以确保反应溶液的流动性。固体酸催化剂的使用量若低于上述范围时,则反应无法充分进行或反应时间变长。

[0070] 上述反应任选可使用甲苯、二甲苯等使用有机溶剂进行,也可在无溶剂下进行。例如可于苯胺系化合物、具有氯甲基的聚苯乙烯化合物、及溶剂的混合溶液添加酸性催化剂后,催化剂含有水时,可通过共沸将水从系统内去除。然后以40至180℃,较优选为50至170℃反应0.5至20小时。其后一边将系统内所产生的水或低分子量成分等通过共沸蒸馏去除,一边将混合溶液升温为180至300℃,较优选为190至250℃,更优选为200℃至240℃,并反应5至50小时,较优选为5至20小时。反应结束后,以碱水溶液中和酸性催化剂后,于油层加入非水溶性有机溶剂,重复水洗直到废水成为中性为止。使用前述可再利用的固体酸催化剂时,可通过过滤去除催化剂。

[0071] 成分(B)的软化点较优选为80℃以下,更优选为70℃以下。软化点若为80℃以下,则马来酰亚胺化树脂的粘度不会过于提高,处理较容易。

[0072] 成分(B)可以下式(2)表示。

[0073] 

(2)

[0074] (式(2)中,R_1至R_7表示氢原子、碳数1至10的烃基、或卤化烷基。l、m表示0至5的实数,n、o表示0至4的实数。L、M分别独立表示0至20的实数,N表示1至20的实数。各重复单元虽以记载方便上以特定顺序表示,但各重复位置可为随机。)

[0075] 成分(A)是使成分(B)与马来酸或马来酸酐在溶剂、催化剂存在下反应而得。例如可采用日本国专利第6429862号公报所记载方法等使成分(B)与马来酸或马来酸酐反应。此时需从系统内去除反应中生成的水,故反应所使用溶剂是使用非水溶性的溶剂。可举例如甲苯、二甲苯等芳香族溶剂、环己烷、正己烷等脂肪族溶剂、二乙基醚、二异丙基醚等醚类、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂、甲基异丁酮、环戊酮等酮系溶剂等,但不限定于这些,也可并用2种以上。另外,除了前述非水溶性溶剂以外也可并用非质子性极性溶剂。可举例如二甲基砜、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮、N-甲基吡咯烷酮(Methyl pyrrolidone)等,也可并用2种以上。使用非质子性极性溶剂时,较优选为使用沸点高于所并用的非水溶性溶剂的非质子性极性溶剂。催化剂并无特别限定,可举出对甲苯磺酸、羟基-对甲苯磺酸、甲烷磺酸、硫酸、磷酸等酸性催化剂。例如可将马来酸溶解于甲苯,在搅拌下添加成分(B)以外的N-甲基吡咯烷酮(Methyl pyrrolidone)溶液,其后加入对甲苯磺酸,在回流条件下一边将所生成的水从系统内去除一边进行反应。

[0076] 成分(A)的软化点较优选为170℃以下,更优选为140℃以下。软化点若为170℃以下,则容易进行加热熔解,处理较容易。也可通过稀释溶剂降低粘度,但会被仅限定于可使用溶剂的用途,故不优选。

[0077] 成分(A)可含有阻聚剂。可使用的阻聚剂可举出酚系、硫系、磷系、受阻胺系、亚硝基系、氮氧自由基系等阻聚剂。阻聚剂可在合成成分(A)时添加,也可在合成后添加。另外,

阻聚剂可单独使用或组合2种以上使用。阻聚剂的使用量相对于树脂成分100重量份通常为0.008至1重量份,较优选为0.01至0.5重量份。这些阻聚剂分别可单独使用,也可组合2种以上并用。本发明中较优选为酚系、受阻胺系、亚硝基系、氮氧自由基系。

[0078] 酚系阻聚剂的具体例可举例如2,6-二叔丁基-对甲酚、丁基化羟基苯甲醚、2,6-二叔丁基-对乙基酚、硬脂基-β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、异辛基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2,4-双-(正辛基硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2,4-双[(辛基硫基)甲基]-邻甲酚等单酚类;2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基酚)、4,4'-硫双(3-甲基-6-叔丁基酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基酚)、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化桂皮酰胺)、2,2-硫-二乙烯基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯、3,9-双[1,1-二甲基-2-{β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰基氧}乙基]2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磺酸乙酯)钙等双酚类;1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、四-[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、双[3,3'-双-(4'-羟基-3'-叔丁基苯基)丁酸]二醇酯、三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-三聚异氰酸酯、1,3,5-三(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苄基)-S-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮、生育酚等高分子型酚类。

[0079] 硫系阻聚剂的具体例可举例如二月桂基-3,3'-硫二丙酸酯、二肉豆蔻基-3,3'-硫二丙酸酯、二硬脂基-3,3'-硫二丙酸酯等。

[0080] 磷系阻聚剂的具体例可举例如亚磷酸三苯酯、二苯基异癸基亚磷酸酯、苯基二异癸基亚磷酸酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、二异癸基季戊四醇亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、环状新戊烷四基双(十八烷基)亚磷酸酯、环状新戊烷四基双(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、环状新戊烷四基双(2,4-二叔丁基-4-甲基苯基)亚磷酸酯、双[2-叔丁基-6-甲基-4-{2-(十八烷基氧羰基)乙基}苯基]氢亚磷酸酯等亚磷酸酯类;9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-癸氧基-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等氧杂磷杂菲氧化物类等。

[0081] 受阻胺系阻聚剂的具体例可举例如ADK STAB LA-40MP、ADK STAB LA-40Si、ADK STAB LA-402AF、ADK STAB LA-87、ADK STAB LA-82、ADK STAB LA-81、ADK STAB LA-77Y、ADK STAB LA-77G、ADK STAB LA-72、ADK STAB LA-68、ADK STAB LA-63P、ADK STAB LA-57、ADK STAB LA-52、Chimassorb2020FDL、Chimassorb944FDL、Chimassorb944LD、Tinuvin622SF、TinuvinPA144、Tinuvin765、Tinuvin770DF、TinuvinXT55FB、Tinuvin111FDL、Tinuvin783FDL、Tinuvin791FB等,但不限定于此。

[0082] 亚硝基系阻聚剂的具体例可举出对亚硝基酚、N-亚硝基二苯胺、N-亚硝基苯基羟基胺的铵盐(铜铁灵cupferron)等,较优选为N-亚硝基苯基羟基胺的铵盐(铜铁灵)。

[0083] 氮氧自由基系阻聚剂的具体例可举出TEMPO(2,2,6,6,-四甲基哌啶1-氧化物)自由基、4-羟基-TEMPO自由基等,但并不限定于这些。

[0084] 本发明的硬化性树脂组合物也可使用任意公开已知材料作为成分(A)以外的硬化

性树脂。具体而言可举出酚树脂、环氧树脂、胺树脂、含有活性烯烃的树脂、异氰酸酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、丙烯基树脂、甲基烯丙基树脂、活性酯树脂等的1种类,或并用多种。另外,以耐热性、密合性、介电特性的平衡来看较优选为含有环氧树脂、含有活性烯烃的树脂、氰酸酯树脂。通过含有这些硬化性树脂而可改善硬化物的脆度并提高金属密合性,可抑制焊料回焊时或冷热循环等可靠性试验中包装的破裂。

[0085] 相对于成分(A),硬化性树脂的使用量较优选为10质量倍以下,更优选为5质量倍以下,更优选为3质量倍以下的质量范围。另外,较优选下限值为0.5质量倍以上,更优选为1质量倍以上。若为10质量倍以下,则可发挥成分(A)的耐热性或介电特性的效果。

[0086] 酚树脂、环氧树脂、胺树脂、含有活性烯烃的树脂、异氰酸酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、活性酯树脂可使用以下举例的。

[0087] 酚树脂:酚类(酚、烷基取代酚、芳香族取代酚、氢醌、间苯二酚、萘酚、烷基取代萘酚、二羟基苯、烷基取代二羟基苯、二羟基萘等)与各种醛(甲醛、乙醛、烷基醛、苯甲醛、烷基取代苯甲醛、羟基苯甲醛、萘醛、戊二醛、邻苯二甲醛、巴豆醛、桂皮醛、糠醛等)的缩聚物、酚类与各种二烯化合物(二环戊二烯、萜烯类、乙烯基环己烯、降冰片二烯、乙烯基降莰烯、四氢茚、二乙烯苯、二乙烯基联苯基、二异丙烯基联苯基、丁二烯、异戊二烯等)的聚合物、酚类与酮类(丙酮、甲基乙酮、甲基异丁酮、苯乙酮、二苯基酮等)的缩聚物、通过酚类与取代联苯基类(4,4'-双(氯甲基)-1,1'-联苯基及4,4'-双(甲氧基甲基)-1,1'-联苯基等)、或取代苯基类(1,4-双(氯甲基)苯、1,4-双(甲氧基甲基)苯及1,4-双(羟基甲基)苯等)等的聚缩合所获得的酚树脂、双酚类与各种醛的缩聚物、聚苯醚。

[0088] 环氧树脂:前述酚树脂、将醇类等予以环氧丙基化的环氧丙基醚系环氧树脂、以4-乙烯基-1-环己烯二环氧化物或3,4-环氧环己基甲基-3,4'-环氧环己烷羧酸根基等为代表的脂环式环氧树脂、以四环氧丙基二胺基二苯基甲烷(TGDDM)或三环氧丙基对胺基酚等为代表的环氧丙胺系环氧树脂、环氧丙基酯系环氧树脂。

[0089] 胺树脂:二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砜、异佛尔酮二胺、萘二胺、苯胺酚醛清漆、邻乙基苯胺酚醛清漆、通过苯胺与氯化二甲苯的反应而获得的苯胺树脂、日本国专利第6429862号公报所记载的苯胺与取代联苯基类(4,4'-双(氯甲基)-1,1'-联苯基及4,4'-双(甲氧基甲基)-1,1'-联苯基等)、或取代苯基类(1,4-双(氯甲基)苯、1,4-双(甲氧基甲基)苯及1,4-双(羟基甲基)苯等)。

[0090] 含有活性烯烃的树脂:前述酚树脂与含有活性烯烃的卤素系化合物(氯甲基苯乙烯、烯丙基氯化物、甲基烯丙基氯化物、丙烯酸氯化物、烯丙基氯化物等)的缩聚物、含有活性烯烃的酚类(2-烯丙基酚、2-丙烯基酚、4-烯丙基酚、4-丙烯基酚、丁香酚、异丁香酚等)与卤素系化合物(4,4'-双(甲氧基甲基)-1,1'-联苯基、1,4-双(氯甲基)苯、4,4'-二氟二苯基酮、4,4'-二氯二苯基酮、4,4'-二溴二苯基酮、三聚氯化氰等)的缩聚物、环氧树脂或醇类与取代或非取代的丙烯酸酯类(丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等)的缩聚物、马来酰亚胺树脂(4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、聚苯基甲烷马来酰亚胺、间亚苯基双马来酰亚胺、2,2'-双〔4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基〕丙烷、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、4,4'-二苯基醚双马来酰亚胺、4,4'-二苯基砜双马来酰亚胺、1,3-双(3-马来酰亚胺苯氧基)苯、1,3-双(4-马来酰亚胺苯氧基)苯)。

[0091] 异氰酸酯树脂:对苯二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对二甲苯二异氰酸酯、间二甲

苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯类;异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、降莰烯二异氰酸酯、离胺酸二异氰酸酯等脂肪族或脂环结构的二异氰酸酯类;异氰酸酯单体的1种类以上的缩二脲体、或上述二异氰酸酯化合物3量化的异氰酸酯体等聚异氰酸酯;上述异氰酸酯化合物与多元醇化合物通过氨甲酸乙酯化反应而获得的聚异氰酸酯。

[0092] 聚酰胺树脂:胺基酸(6-胺基己酸、11-胺基十一酸、12-胺基十二酸、对胺基甲基安息香酸等)、以内酰胺(ε-己内酰胺、ω-十一烷内酰胺、ω-月桂内酰胺)所选择的1种以上为主要原料的聚合物;或以1种以上二胺与1种以上二羧酸为主要原料的聚合物。

[0093] 二胺:乙二胺、三亚甲基二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、癸二胺、十一烷二胺、十二烷二胺、十三烷二胺、十四烷二胺、十五烷二胺、十六烷二胺、十七烷二胺、十八烷二胺、十九烷二胺、二十烷二胺、2-甲基-1,5-二胺基戊烷、2-甲基-1,8-二胺基辛烷等脂肪族二胺;环己二胺、双-(4-胺基环己基)甲烷、双(3-甲基-4-胺基环己基)甲烷等脂环式二胺;二甲苯二胺等芳香族二胺等。

[0094] 二羧酸:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸等脂肪族二羧酸;对苯二甲酸、间苯二甲酸、2-氯对苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、5-甲基间苯二甲酸、间苯二甲酸-5-磺酸钠、六氢对苯二甲酸、六氢间苯二甲酸等芳香族二羧酸;环己烷二羧酸等脂环族二羧酸;这些二羧酸的二烷酯、及二氯化物。

[0095] 聚酰亚胺树脂:前述二胺与四羧酸二酐的缩聚物。

[0096] 四羧酸二酐:4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐、5-(2,5-二侧氧基四氢-3-呋喃基)-3-甲基-环己烯-1,2二羧酸酐、焦蜜石酸二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯基四羧酸二酐、亚甲基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、1,1-亚乙基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、2,2'-亚丙基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、1,2-乙烯基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、1,3-三亚甲基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、1,4-四亚甲基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、1,5-五亚甲基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐、硫基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、磺酰基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯基)苯二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、1,4-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、1,3-双[2-(3,4-二羧基苯基)-2-丙基]苯二酐、1,4-双[2-(3,4-二羧基苯基)-2-丙基]苯二酐、双[3-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]甲烷二酐、双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]甲烷二酐、2,2-双[3-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、双(3,4-二羧基苯氧基)二甲基硅烷二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、3,4,9,10-苝四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐、乙烯基四羧酸二酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、环戊烷四羧酸二酐、环己烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、环己烷-1,2,4,5-四羧酸二酐、3,3',4,4'-双环己基四羧酸二酐、羰基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、亚甲基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、1,2-乙烯基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、1,1-亚乙基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、2,2-亚丙基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、氧-4,4'-双(环己烷-1,2-二

羧酸)二酐、硫基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、磺酰基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、双环[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、rel-[1S,5R,6R]-3-氧杂双环[3,2,1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氢呋喃-2',5'-二酮)、4-(2,5-二侧氧基四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸酐、乙二醇-双-(3,4-二羧酸酐苯基)醚、4,4'-联苯基双(偏苯三酸单酯酸酐)、9,9'-双(3,4-二羧基苯基)芴二酐。

[0097] 氰酸酯树脂:为通过使酚树脂及卤化青蓝反应而获得的氰酸酯化合物,具体例可举出为二氰酸酯苯、三氰酸酯苯、二氰酸酯萘、二氰酸酯联苯、2、2'-双(4-氰酸酯苯基)丙烷、双(4-氰酸酯苯基)甲烷、双(3,5-二甲基-4-氰酸酯苯基)甲烷、2,2'-双(3,5-二甲基-4-氰酸酯苯基)丙烷、2,2'-双(4-氰酸酯苯基)乙烷、2,2'-双(4-氰酸酯苯基)六氟丙烷、双(4-氰酸酯苯基)砜、双(4-氰酸酯苯基)硫醚、酚酚醛清漆氰酸酯、将酚/二环戊二烯共缩合物的羟基转换为氰酸酯基等,但不限定于这些。

[0098] 另外,日本特开2005-264154号公报的合成方法所记载的氰酸酯化合物其低吸湿性、阻燃性、介电特性优异,故作为氰酸酯化合物为特优选。

[0099] 氰酸酯树脂为了任选将氰酸酯基三量化并形成sym-三嗪环,而可含有环烷酸锌、环烷酸钴、环烷酸铜、环烷酸铅、辛酸锌、辛酸锡、铅乙酰丙酮、二丁基锡顺丁烯二酸酯等催化剂。催化剂相对于硬化性树脂组合物的合计质量100质量份通常使用0.0001至0.10质量份,较优选为0.00015至0.0015质量份。

[0100] 活性酯树脂:为任选使用1分子中具有1个以上活性酯基的化合物,可作为环氧树脂等成分(A)以外的硬化性树脂的硬化剂。活性酯系硬化剂较优选为酚酯类、苯硫酚酯类、N-羟基胺酯类、杂环羟基化合物的酯类等1分子中具有2个以上高反应活性的酯基的化合物。该活性酯系硬化剂较优选为通过羧酸化合物及硫基羧酸化合物的至少任一化合物与羟基化合物及硫醇化合物的至少任一化合物的缩合反应而获得的。尤其以提高耐热性的观点来看较优选为由羧酸化合物与羟基化合物所获得的活性酯系硬化剂,更优选为由羧酸化合物以及酚化合物及萘酚化合物的至少任一化合物所获得的活性酯系硬化剂。

[0101] 羧酸化合物可举例如安息香酸、乙酸、琥珀酸、马来酸、伊康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、焦蜜石酸等。

[0102] 酚化合物或萘酚化合物可举例如氢醌、间苯二酚、双酚A、双酚F、双酚S、酸式酚酞、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲基化双酚S、酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、儿茶酚、α-萘酚、β-萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯基酮、三羟基二苯基酮、四羟基二苯基酮、间苯三酚、苯三醇、二环戊二烯型二酚化合物、酚酚醛清漆等。在此,"二环戊二烯型二酚化合物"是指于二环戊二烯1分子缩合酚2分子而获得的二酚化合物。

[0103] 活性酯系硬化剂的较优选具体例可举出含有二环戊二烯型二酚结构的活性酯化合物、含有萘结构的活性酯化合物、含有酚酚醛清漆的乙酰化物的活性酯化合物、含有酚酚醛清漆的苯甲酰化物的活性酯化合物。其中更优选为含有萘结构的活性酯化合物、含有二环戊二烯型二酚结构的活性酯化合物。"二环戊二烯型二酚结构"表示亚苯基-二环亚戊基-亚苯基所构成的2价结构单元。

[0104] 作为活性酯系硬化剂的市面贩卖品,含有二环戊二烯型二酚结构的活性酯化合物可举例如"EXB9451"、"EXB9460"、"EXB9460S"、"HPC-8000-65T"、"HPC-8000H-65TM"、"EXB-8000L-65TM"、"EXB-8150-65T"(DIC公司制);含有萘结构的活性酯化合物可举例如

“EXB9416-70BK”(DIC公司制);含有酚酚醛清漆的乙酰化物的活性酯化合物可举例如“DC808”(三菱化学公司制);含有酚酚醛清漆的苯甲酰化物的活性酯化合物可举例如“YLH1026”、“YLH1030”、“YLH1048”(三菱化学公司制);酚酚醛清漆的乙酰化物的活性酯系硬化剂可举例如“DC808”(三菱化学公司制);含有磷原子的活性酯系硬化剂可举例如DIC公司制“EXB-9050L-62M”等。

[0105] 本发明的硬化性树脂组合物可进一步并用硬化促进剂(硬化催化剂)而提高硬化性。以促进烯烃树脂或马来酰亚胺树脂等可进行自由基聚合的硬化性树脂的自聚合或促进与其它成分的自由基聚合为目的,可使用的硬化促进剂的具体例较优选为使用自由基聚合引发剂。可使用的自由基聚合引发剂可举出过氧化甲基乙基酮、过氧化乙酰基丙酮等酮过氧化物类、过氧化苯甲酰等二酰基过氧化物类、过氧化二异丙基苯、1,3-双-(过氧化叔丁基异丙基)-苯等二烷基过氧化物类、苯甲酸过氧化叔丁酯、1,1-二过氧化叔丁基环己烷等过氧化缩酮类、新癸酸过氧化α-异丙苯酯、新癸酸过氧化叔丁酯、新戊酸过氧化叔丁酯、2-乙基已酸过氧化-1,1,3,3-四甲基丁酯、2-乙基已酸过氧化叔戊酯、2-乙基已酸过氧化叔丁酯、3,5,5-三甲基已酸过氧化叔戊酯、3,5,5-三甲基已酸过氧化叔丁酯、苯甲酸过氧化叔戊酯等烷基过氧化酯类、过氧化二碳酸二2-乙基己酯、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、碳酸过氧化叔丁基异丙酯、1,6-双(过氧化叔丁基羰基氧)己烷等过氧化碳酸酯类、氢过氧化叔丁基、氢过氧化异丙苯、辛酸过氧化叔丁酯、过氧化月桂酰基等有机过氧化物或偶氮双异丁腈、4,4’-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2’-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等偶氮系化合物的公开已知硬化促进剂,但不限定于这些。较优选为酮过氧化物类、二酰基过氧化物类、氢过氧化物类、二烷基过氧化物类、过氧化缩酮类、烷基过氧化酯类、过氧化碳酸酯类等,更优选为二烷基过氧化物类。相对于硬化性树脂组合物的100质量份,自由基聚合引发剂的添加量较优选为0.01至5质量份,更优选为0.01至3质量份。若所使用自由基聚合引发剂量较多,则聚合反应时分子量无法充分增加。

[0106] 本发明的硬化性树脂组合物任选可添加或并用自由基聚合引发剂以外的硬化促进剂。可使用的硬化促进剂的具体例可举出2-甲基咪唑、2-乙基咪唑及2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑类、2-(二甲胺基甲基)酚或1,8-二氮杂-双环(5,4,0)十一烯-7等叔胺类、三苯基膦等膦类、四丁基铵盐、三异丙基甲基铵盐、三甲基癸基铵盐、鲸蜡基三甲基铵盐、十六烷基三甲基氢氧化铵等季铵盐、三苯基苄基鏻盐、三苯基乙基鏻盐、四丁基鏻盐等季鏻盐(季盐的相对离子为卤素、有机酸离子、氢氧化物离子等、并无特别指定、但尤其较优选为有机酸离子、氢氧化物离子)、辛酸锡、羧酸锌(2-乙基己酸锌、硬脂酸锌、二十二酸锌、肉豆蔻酸锌)或磷酸酯锌(辛基磷酸锌、硬脂基磷酸锌等)等锌化合物等的过渡金属化合物(过渡金属盐)等。相对于环氧树脂100重量份,硬化促进剂的掺配量为任选使用0.01至5.0重量份。

[0107] 另外,本发明的硬化性树脂组合物可含有含磷化合物作为阻燃性赋予成分。含磷化合物可为反应型或添加型。含磷化合物的具体例可举出磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三茬酯、甲酚基二苯基磷酸酯、甲酚基-2,6-二二甲苯基(xylyl)磷酸酯、1,3-亚苯基双(二二甲苯基(xylyl)磷酸酯)、1,4-亚苯基双(二二甲苯基(xylyl)磷酸酯)、4,4’-联苯基(二二甲苯基(xylyl)磷酸酯)等磷酸酯类;9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等磷烷类;环氧树脂与前述磷烷类的活性氢反应所得的含磷环氧化合物、红磷等,较优选为磷酸酯类、磷烷类或含磷环氧

化合物,更优选为1,3-亚苯基双(二二甲苯基(xylyl)磷酸酯)、1,4-亚苯基双(二二甲苯基(xylyl)磷酸酯)、4,4'-联苯基(二二甲苯基(xylyl)磷酸酯)或含磷环氧化合物。含磷化合物的含有量较优选为(含磷化合物)/(全环氧树脂)为0.1至0.6(重量比)的范围。若为未达0.1则阻燃性不充分,若为超过0.6则有对硬化物的吸湿性、介电特性造成不良影响之忧。

[0108] 另外,本发明的硬化性树脂组合物可任选添加光稳定剂。光稳定剂较优选为受阻胺系的光稳定剂(Hindered Amine Light Stabilizers,HALS)等。HALS并无特别限定,作为代表可举出二丁胺/1,3,5-三嗪/N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-六亚甲基二胺与N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁胺的缩聚物、琥珀酸二甲酯-1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶缩聚物、聚{{6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基}}、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基){{3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基}甲基}丁基丙二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2-正丁基丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)等。HALS可仅使用1种也可并用2种类以上。

[0109] 另外,本发明的硬化性树脂组合物可任选掺配粘合剂树脂。粘合剂树脂可举出丁醛系树脂、缩醛系树脂、丙烯酸系树脂、环氧基-尼龙系树脂、NBR(nitrile butadiene rubber)-酚系树脂、环氧基-NBR系树脂、聚酰胺系树脂、聚酰亚胺系树脂、聚硅氧系树脂等,但并不限定于这些。粘合剂树脂的掺配量较优选为不损及硬化物的阻燃性、耐热性的范围,较优选为相对于树脂成分100质量份任选使用0.05至50质量份,更优选为0.05至20质量份。

[0110] 另外,本发明的硬化性树脂组合物可任选添加熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、多孔二氧化硅、氧化铝、锆石、硅酸钙、碳酸钙、石英粉、碳化硅、氮化硅、氮化硼、二氧化锆、氮化铝、石墨、镁橄榄石、块滑石、尖晶石、富铝红柱石、二氧化钛、滑石、粘土、氧化铁石棉、玻璃粉末等粉体、或将这些形成为球形状或粉碎状的无机填充材。另外,尤其在获得半导体密封用硬化性树脂组合物时,上述无机填充材的使用量在硬化性树脂组合物中通常为80至92质量%,较优选为83至90质量%的范围。

[0111] 另外,本发明的硬化性树脂组合物可任选掺配公开已知添加剂。可使用的添加剂的具体例可举出聚丁二烯及此的改性物、丙烯腈共聚物的改性物、聚苯醚、聚苯乙烯、聚乙烯、聚酰亚胺、氟树脂、聚硅氧凝胶、聚硅氧油、硅烷耦合剂之类的填充材表面处理剂、脱模剂、碳黑、酞青素蓝、酞青素绿等着色剂。相对于硬化性树脂组合物100质量份,这些添加剂的掺配量较优选为1,000质量份以下,更优选为700质量份以下的范围。

[0112] 本发明的硬化性树脂组合物可通过将上述各成分以特定比例均一混合而获得,通常在130至180℃以30至500秒的范围内进行预备硬化,进一步在150至200℃进行2至15小时之后硬化,据此充分进行硬化反应,并获得本发明的硬化物。另外,也可将硬化性树脂组合物的成分均一分散或溶解于溶剂等,并在去除溶剂后硬化。

[0113] 如此所得的本发明的硬化性树脂组合物具有耐湿性、耐热性、高接合性。因此,本发明的硬化性树脂组合物可用于要求耐湿性、耐热性、高接合性的广泛领域。具体而言可利用作为绝缘材料、层叠板(印刷配线板、BGA用基板、增层基板等)、密封材料、抗蚀剂等各种电气电子零件用材料。另外,也可用于成型材料、复合材料、涂料材料、接着剂、3D打印等领

域。尤其在半导体密封中有助于耐焊料回焊性。

[0114] 半导体装置具有以本发明的硬化性树脂组合物密封的。半导体装置可举例如DIP(双列直插封装)、QFP(四方扁平封装)、BGA(球栅阵列)、CSP(芯片(chip)尺寸封装)、SOP(小外形封装)、TSOP(薄型小外形封装)、TQFP(薄型四方扁平封装)等。

[0115] 本发明的硬化性树脂组合物的调制方法并无特别限定,可仅将各成分均一混合,也可进行预聚物化。例如将本发明的硬化性树脂在催化剂存在下或非存在下于溶剂存在下或非存在下加热,据此进行预聚物化。同样地,除了本发明的硬化性树脂以外、也可追加环氧树脂、胺树脂、马来酰亚胺系化合物、氰酸酯化合物、酚树脂、酸酐化合物等硬化剂及其它添加剂,并进行预聚物化。各成分的混合或预聚物化在溶剂非存在下例如使用挤出机、捏合机、辊等,或在溶剂存在下使用附有搅拌装置的反应釜等进行。

[0116] 均一混合手法可以50至100℃的范围内的温度使用捏合机、辊、行星混合器等装置以混练方式混合而形成均一树脂组合物。所得树脂组合物可在粉碎后以平板机等成型机成型为圆柱的平板状、或颗粒状的粉体、或粉状的成型体,或是将这些组合物于表面支持体上熔融并成型为0.05mm至10mm的厚度的薄片状,而形成硬化性树脂组合物成型体。所得成型体为在0至20℃无粘腻感的成型体,即使在-25至0℃保管1周以上,流动性、硬化性也几乎不会降低。

[0117] 所得成型体可通过转注成型机、压缩成型机成型为硬化物。

[0118] 可于本发明的硬化性树脂组合物添加有机溶剂并形成清漆状的组合物(以下称为清漆)。可将本发明的硬化性树脂组合物任选溶解于甲苯、二甲苯、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮(Methyl pyrrolidone)等溶剂并形成清漆,再含浸于玻璃纤维、碳纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维、氧化铝纤维、纸等基材并加热干燥而获得预浸体,将该预浸体热压制成型,据此可形成本发明的硬化性树脂组合物的硬化物。此时的溶剂在本发明的硬化性树脂组合物与该溶剂的混合物中通常使用占10至70重量%,较优选为15至70重量%的量。另外,若为液状组合物,可直接例如以RTM(Resin Transfer Molding)方式而获得含有碳纤维的硬化性树脂硬化物。

[0119] 另外,可将本发明的硬化性树脂组合物使用作为膜型组合物的改性剂。具体而言可用于要提升B-stage中的可挠性等的情形。该膜型的树脂组合物可通过将本发明的硬化性树脂组合物作为前述硬化性树脂组合物清漆而涂布于剥离膜上,在加热下去除溶剂后,进行B-stage化,据此获得薄片状的接着剂。该薄片状接着剂可使用作为多层基板等中的层间绝缘层。

[0120] 本发明的硬化性树脂组合物可通过加热熔融、低粘度化并含浸于玻璃纤维、碳纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维、氧化铝纤维等强化纤维,而获得预浸体。其具体例可举例如为E玻璃布、D玻璃布、S玻璃布、Q玻璃布、球状玻璃布、NE玻璃布、及T玻璃布等玻璃纤维、以及玻璃以外的无机物的纤维或聚对苯二甲酰对苯二胺(Kevlar(注册商标),杜邦股份有限公司制)、全芳香族聚酰胺、聚酯;以及聚对亚苯基苯并噁唑、聚酰亚胺及碳纤维等有机纤维,但不限定于这些。基材的形状并无特别限定,可举例如织布、无纺布、粗纱、切股毡等。另外,织布的织法已知有平织、鱼子纹织、斜纹织等,可由这些公开已知的因应目的用途或性能而适当地选择。另外,也适合使用将织布进行解纤处理或以硅烷耦合剂等进行表面处理的玻璃织布。基材的厚度并无特别限定,较优选为0.01至0.4mm左右。另外,也可通过将前述清漆含

浸于强化纤维并加热干燥,据此获得预浸体。

[0121] 本实施方式的层叠板具备1片以上的上述预浸体。层叠板只要具有1片以上预浸体,则无特别限定,可具有其它任何的层。层叠板的制造方法可适当地使用一般公开已知方法,并无特别限定。例如成型金属箔包层层叠板时可使用多段压制机、多段真空压制机、连续成型机、高压釜成型机等,可将上述预浸体彼此层叠并加热加压成型,据此可得层叠板。此时,加热温度并无特别限定,较优选为65至300℃,更优选为120至270℃。另外,加压压力并无特别限定,但若加压过大则难以调整层叠板的树脂的固体分,质量不稳定,另外,若压力过小则会有气泡或使层叠间的密合性变差,故较优选为2.0至5.0MPa,更优选为2.5至4.0MPa。本实施方式的层叠板具备金属箔所构成的层,据此可适合使用作为后述金属箔包层层叠板。

[0122] 将上述预浸体裁切为所期望的形状,任选与铜箔等层叠后,一边于层叠物以压制成型法、高压釜成型法或薄片卷取成型法等施加压力,一边使硬化性树脂组合物加热硬化,据此可得电气电子用层叠板(印刷配线板)或碳纤维强化材。

[0123] 本发明的硬化物可使用于成型材料、接着剂、复合材料、涂料等各种用途。本发明所记载的硬化性树脂组合物的硬化物显示优异耐热性及介电特性,故适合使用于半导体元件用密封材料、液晶显示元件用密封材料、有机EL元件用密封材料、印刷配线基板、增层层叠板等电气电子零件或碳纤维强化塑胶、玻璃纤维强化塑胶等质轻高强度结构材用复合材料。

[0124] (实施例)

[0125] 接着通过实施例进一步具体说明本发明。以下在未特别说明时,“份”为质量份。另外,本发明并不限定于这些实施例。

[0126] 以下记载实施例所使用各种分析方法。

[0127] <重均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)>

[0128] 使用聚苯乙烯标准液通过聚苯乙烯换算而计算。

[0129] GPC:DGU-20A3R、LC-20AD、SIL-20AHT、RID-20A、SPD-20A、CTO-20A、CBM-20A(皆为岛津制作所制)。

[0130] 管柱:ShodexKF-603、KF-602x2、KF-601x2。

[0131] 溶析液:四氢呋喃。

[0132] 流速:0.5ml/min。

[0133] 管柱温度:40℃。

[0134] 检测:RI(示差折射检测器)。

[0135] <胺当量>

[0136] 根据JIS K-7236的附录A所记载的方法。

[0137] [合成例1]

[0138] 于装设有温度计、冷却管、搅拌机、滴液漏斗的烧瓶加入甲苯25份、三氟化硼/二乙基醚络合物1.3份,开始氮气流及搅拌。使用滴液漏斗以内温不超过28℃的方式花费2小时滴加苯乙烯系化合物混合溶液(苯乙烯(东京化成公司制):23.7份、α-甲基苯乙烯(东京化成公司制):26.9份、氯甲基苯乙烯(CMS-14:AGC公司制):24.4份的混合物)。于25℃继续反应2小时后,加水停止反应,加入甲苯170份,水洗至排水成为中性为止。从所得有机层在加

热减压下馏除溶剂,据此获得半固形树脂的具有氯甲基的聚苯乙烯化合物(St-1)62份(Mn:684,Mw:1051)。所得化合物的GPC图表示于图1。另外,所得化合物的^{1}H-NMR图表(CDCl3)示于图2。于^{1}H-NMR图表的4.45至4.75ppm观测到源自于氯甲基的信号。

[0139] [实施例1]

[0140] 于装设有温度计、迪安-斯塔克共沸蒸馏阱、冷却管、搅拌机、滴液漏斗的烧瓶加入25份的合成例1所得St-1、甲苯25份、苯胺100份,于65℃反应2小时。使用滴液漏斗以内温不超过80℃的方式滴加35%盐酸27.9份。一边抽出甲苯及馏出的水一边花费2小时将内温升温至205℃。于205℃反应10小时,放冷后加入甲苯100份、30%氢氧化钠水溶液64份,在室温搅拌6小时。将有机层以水100份洗涤5次,在加热减压下馏除溶剂及过剩的苯胺,据此获得褐色固形树脂的胺树脂(A-1)19份(Mn:1056,Mw:1917)。胺当量为518g/eq.。所得胺树脂的GPC图表示于图3。另外,所得胺树脂的^{1}H-NMR资料(CDCl3)示于图4。于^{1}H-NMR图表的4.85ppm观测到源自于胺基的信号。

[0141] [实施例2]

[0142] 于装设有温度计、迪安-斯塔克共沸蒸馏阱、冷却管、搅拌机、滴液漏斗的烧瓶加入马来酸酐4.3份、甲苯90份、NMP10份、甲烷磺酸0.3份,将内温升温至115℃。接着使用滴液漏斗花费2小时滴加胺树脂溶液(实施例1所得胺树脂A-1:15份、甲苯100份所构成的溶液)。滴加结束后,在回流条件下继续反应2小时,再放冷。放冷后,将有机层以水100份洗涤5次,在加热减压下馏除溶剂,据此获得褐色固形树脂的马来酰亚胺树脂(M-1)15份(Mn:1199,Mw:2312)。所得化合物的GPC图表示于图5。另外,所得马来酰亚胺树脂的^{1}H-NMR资料(CDCl3)示于图6。于^{1}H-NMR图表的4.85ppm观测到(A-1)所观测到的源自于胺基的信号消失。另外,所得马来酰亚胺树脂的FT-IR资料(KBr法)示于图7。于FT-IR图表的1145cm^{-1}观测到源自于马来酰亚胺基的烯烃的信号,于1725cm^{-1}观测到源自于马来酰亚胺基的羰基的信号。

[0143] [合成例2]

[0144] 于装设有温度计、冷却管、搅拌机、滴液漏斗的烧瓶加入甲苯40份、三氟化硼/二乙基醚络合物1份,开始氮气流及搅拌。使用滴液漏斗以内温不超过28℃的方式花费2小时滴加苯乙烯系化合物混合溶液(苯乙烯(东京化成公司制):39份、氯甲基苯乙烯(CMS-14:AGC公司制):19份的混合物)。于25℃继续反应4小时后,于40℃反应2小时,进一步于70℃反应1小时。加入甲苯50份,水洗至排水成为中性为止。从所得有机层在加热减压下馏除溶剂,据此而获得固形树脂的具有氯甲基的聚苯乙烯化合物(St-2)55.3份(Mn:2699,Mw:8533)。所得化合物的GPC图表示于图8。另外,所得化合物的^{1}H-NMR图表(CDCl3)示于图9。于^{1}H-NMR图表的4.45至4.75ppm观测到源自于氯甲基的信号。

[0145] [实施例3]

[0146] 于装设有温度计、迪安-斯塔克共沸蒸馏阱、冷却管、搅拌机、滴液漏斗的烧瓶加入48.3份的合成例2所得St-2、甲苯25份、2,6-二甲基苯胺100份,于65℃反应2小时。使用滴液漏斗以内温不超过80℃的方式滴加35%盐酸10.4份。一边抽出甲苯及馏出的水一边花费2小时将内温升温至210℃。于210℃反应10小时,放冷后加入甲苯200份、30%氢氧化钠水溶液29.4份,在室温搅拌3小时。将有机层以水100份洗涤3次,在加热减压下馏除溶剂及过剩的2,6-二甲基苯胺,据此获得褐色固形树脂的胺树脂(A-2)48.6份(Mn:4184,Mw:19409)。胺当量为607g/eq.。所得胺树脂的GPC图表示于图10。另外,所得胺树脂的^{1}H-NMR资料($CDCl_3$)

示于图11。于^{1}H-NMR图表的3.50ppm观测到源自于胺基的信号。

[0147] [实施例4]

[0148] 于装设有温度计、迪安-斯塔克共沸蒸馏阱、冷却管、搅拌机、滴液漏斗的烧瓶加入马来酸酐6.0份、甲苯25份、NMP25份、甲烷磺酸0.5份,将内温升温至115℃。接着使用滴液漏斗花费2小时滴加胺树脂溶液(实施例4所得胺树脂A-2:25份,甲苯25份所构成的溶液)。滴加结束后,在回流条件下继续反应2小时,再放冷。放冷后,将有机层以水100份洗涤5次,在加热减压下馏除溶剂,据此获得褐色固形树脂的马来酰亚胺树脂(M-2)24.4份(Mn:4077,Mw:19849)。所得马来酰亚胺树脂的GPC图表示于图12。另外,所得马来酰亚胺树脂的^{1}H-NMR资料($CDCl_3$)示于图13。于^{1}H-NMR图表的6.85ppm观测到源自于马来酰亚胺基的信号。

[0149] [实施例5]

[0150] 于装设有温度计、迪安-斯塔克共沸蒸馏阱、冷却管、搅拌机、滴液漏斗的烧瓶加入25份的合成例2所得St-2、甲苯25份、2,6-二异丙基苯胺200份,于65℃反应3小时。使用滴液漏斗以内温不超过80℃的方式滴加35%盐酸10.6份。一边抽出甲苯及馏出的水一边花费2小时将内温升温至210℃。于210℃反应10小时,放冷后加入甲苯200份、30%氢氧化钠水溶液19.3份,在室温搅拌3小时。将有机层以水100份洗涤3次,在加热减压下馏除溶剂及过剩的2,6-二异丙基苯胺,据此获得褐色固形树脂的胺树脂(A-3)25.6份(Mn:2933,Mw:14708)。胺当量为1178g/eq.。所得胺树脂的GPC图表示于图14。另外,所得化合物的^{1}H-NMR资料($CDCl_3$)示于图15。于^{1}H-NMR图表的3.50ppm观测到源自于胺基的信号。

[0151] [实施例6]

[0152] 于装设有温度计、迪安-斯塔克共沸蒸馏阱、冷却管、搅拌机、滴液漏斗的烧瓶加入马来酸酐2.5份、甲苯60份、NMP20份、甲烷磺酸0.4份、将内温升温至115℃。接着使用滴液漏斗花费2小时滴加胺树脂溶液(实施例5所得胺树脂A-3:20份、甲苯20份所构成的溶液)。滴加结束后,在回流条件下继续反应3小时,再放冷。放冷后,将有机层以水100份洗涤5次,在加热减压下馏除溶剂,据此获得褐色固形树脂的马来酰亚胺树脂(M-3)15.9份(Mn:2334,Mw:18283)。所得马来酰亚胺树脂的GPC图表示于图16。另外,所得马来酰亚胺树脂的^{1}H-NMR资料($CDCl_3$)示于图17。于^{1}H-NMR图表的6.85ppm观测到源自于马来酰亚胺基的信号。

[0153] [实施例7]

[0154] 将实施例2所得马来酰亚胺树脂(M-1)及硬化促进剂的2E4MZ(2-乙基-4-甲基咪唑四国化成公司制)以表1的比例(质量份)掺配,在金属容器中加热熔融混合并直接流入于模具,于220℃硬化2小时。测定结果示于表1。

[0155] [比较例1]

[0156] 将联苯基芳烷基型环氧树脂(NC-3000-L,日本化药股份有限公司制)、联苯基芳烷基型酚树脂(KAYAHARD GPH-65,日本化药股份有限公司制),硬化促进剂的2E4MZ(2-乙基-4-甲基咪唑四国化成公司制)以表1的比例(质量份)掺配,在金属容器中加热熔融混合并直接流入于模具,于160℃加热2小时后,于180℃硬化6小时。测定结果示于表1。

[0157] [实施例8]

[0158] 将实施例4所得马来酰亚胺树脂(M-2)及硬化促进剂的2E4MZ(2-乙基-4-甲基咪唑四国化成公司制)以表2的比例(质量份)掺配,一边夹于镜面铜箔(T4X:福田金属铜箔公司制)一边真空压制成型,于220℃硬化2小时。此时,间隔片使用将厚度250μm的缓冲纸的中央

切出纵横150mm的。评估时任选使用激光切割机将试验片裁切为所期望的尺寸并实施评估。评估结果示于表2。

[0159] [比较例2]

[0160] 将联苯基芳烷基型环氧树脂(NC-3000-L日本化药股份有限公司制)、硬化促进剂的2E4MZ(2-乙基-4-甲基咪唑四国化成公司制)以表2的比例(质量份)掺配,一边夹于镜面铜箔(T4X:福田金属铜箔公司制)一边真空压制成型,于220℃硬化2小时。此时,间隔片使用将厚度250μm的缓冲纸的中央切出纵横150mm的。评估时任选使用激光切割机将试验片裁切为所求尺寸并实施评估。评估结果示于表2。

[0161] <耐热性试验>

[0162] •玻璃转移温度:通过动态粘弹性试验机测定,为tanδ为最大值时的温度。

[0163] 动态粘弹性测定器:TA-instruments制,DMA-2980。

[0164] 测定温度范围:-30至280℃。

[0165] 升温速度:2℃/分钟。

[0166] 频率:10Hz。

[0167] 试验片尺寸:使用裁切为5mm×50mm的裁切物(厚度约为800μm)

[0168] Tg:以tanδ(=损失弹性模数/储藏弹性模数)的波峰点作为Tg。

[0169] <介电系数试验、损耗正切试验>

[0170] •使用AET公司制1GHz(实施例8、比较例2为10GHz)孔腔共振器以孔腔共振器微扰法进行试验。样品尺寸以宽度1.7mm×长度100mm、厚度1.7mm进行试验。

[0171] [表1]

[0172]

掺配量		实施例 7	比较例 1
马来酰亚胺树脂	M-1	100	
环氧树脂	NC-3000-L		100
酚树脂	GPH-65		74
咪唑	2E4MZ	1.0	2.6
评估试验结果			
玻璃转移温度	℃	148	141
介电系数	1GHz	2.4	3.1
损耗正切	1GHz	0.0008	0.018

[0173] [表2]

[0174]

掺配量		实施例 8	比较例 2
马来酰亚胺树脂	M-2	100	
环氧树脂	NC-3000-L		100
咪唑	2E4MZ	1.0	1.0
评估试验结果			
玻璃转移温度	℃	223	147
介电系数	10GHz	2.5	2.9
损耗正切	10GHz	0.001	0.019

[0175] 由表1、2可确认实施例7、8具有良好耐热性、且有优异的介电特性。

[0176] 本申请根据2021年5月14日申请的美国临时申请案63/188,688号。

[0177] (产业上的利用可能性)

[0178] 本发明的具有苯乙烯结构的烯烃化合物可用于电气电子零件用绝缘材料(高可靠性半导体密封材料等)及层叠板(印刷配线板、BGA用基板、增层基板等)、接着剂(导电性接着剂等)或以CFRP为首的各种复合材料用、涂料、3D打印等用途。

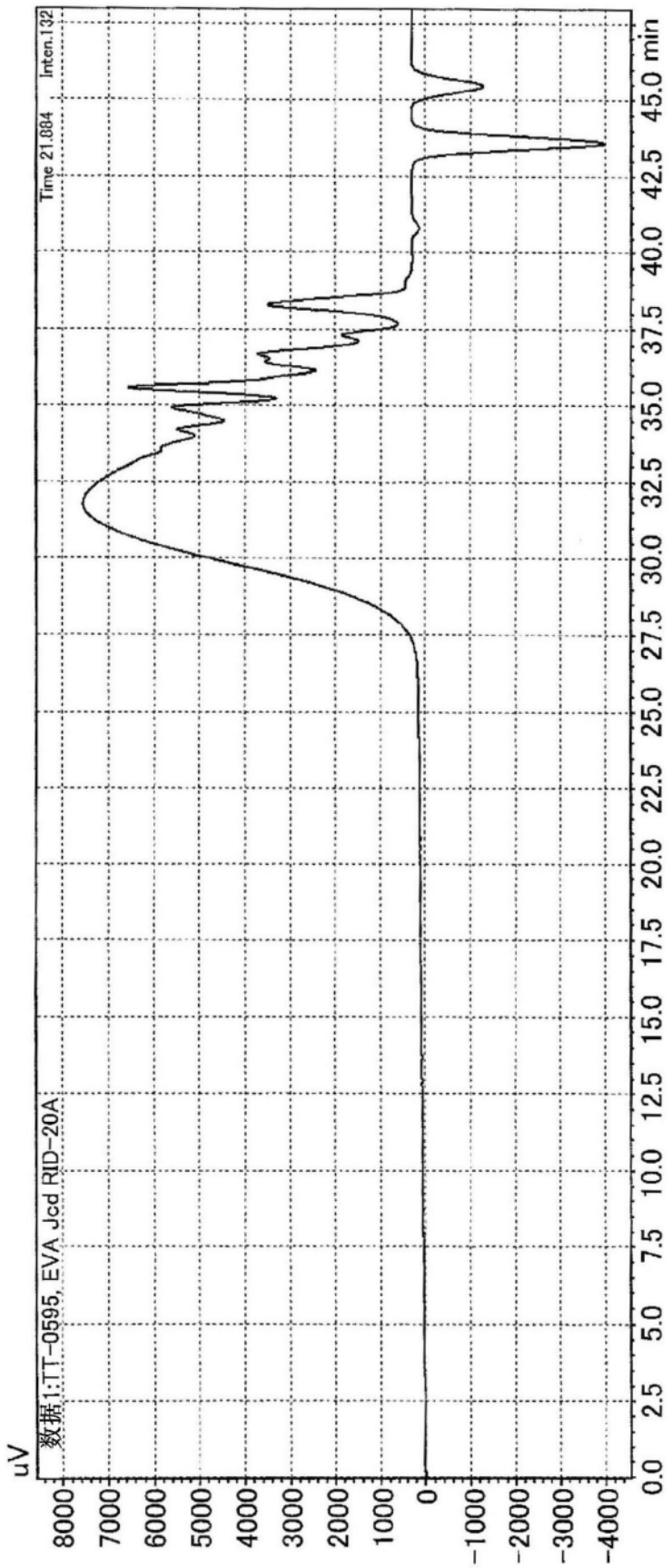

uV
数据1:TT-0595, EVA Jcd RID-20A
Time 21.884 Inten.132
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
-1000
-2000
-3000
-4000
0.0 2.5 5.0 7.5 10.0 12.5 15.0 17.5 20.0 22.5 25.0 27.5 30.0 32.5 35.0 37.5 40.0 42.5 45.0 min

图1

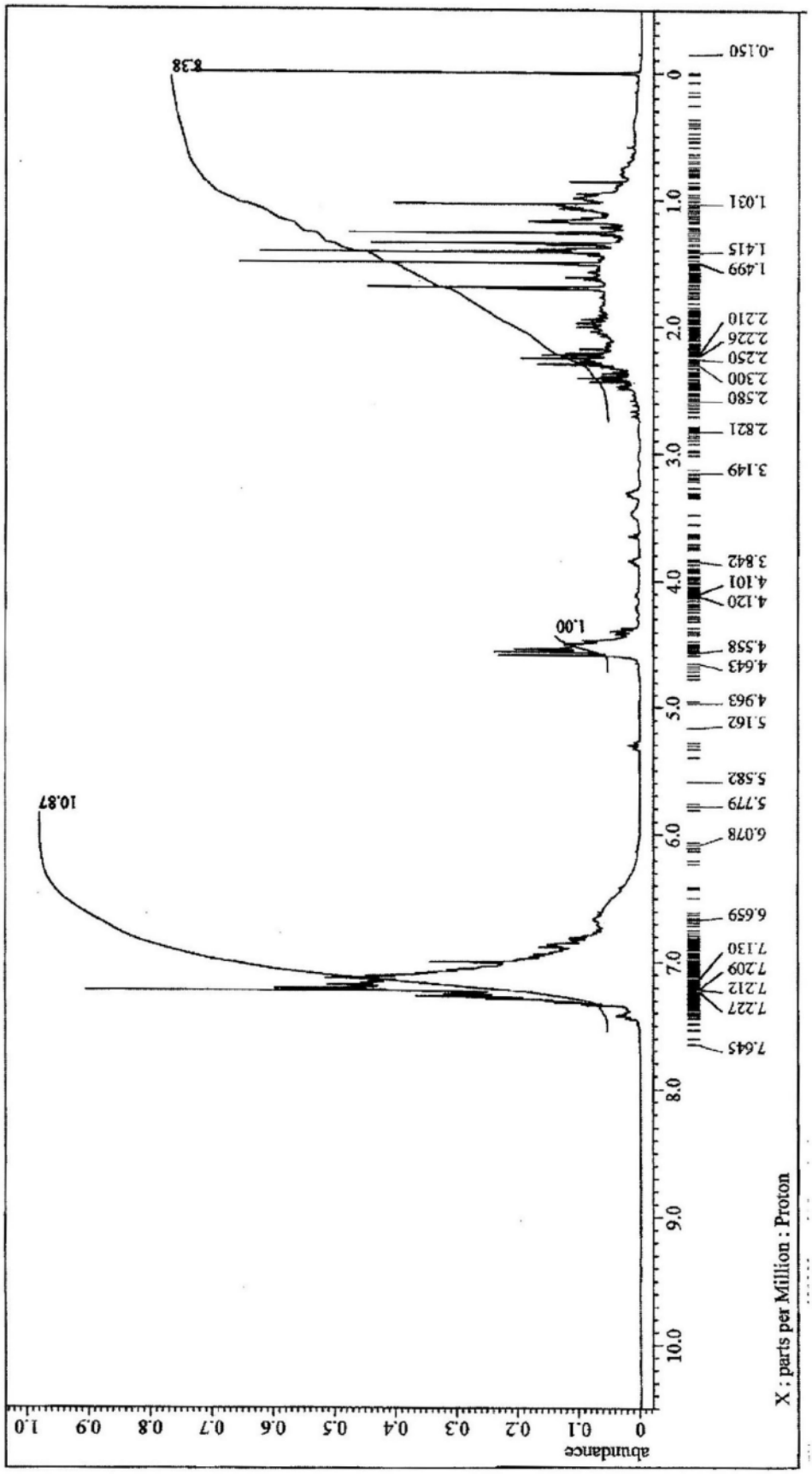

8.38
1.00
10.87
-0.150
1.031
1.415
1.499
2.210
2.226
2.250
2.300
2.580
2.821
3.149
3.842
4.101
4.120
4.558
4.643
4.963
5.162
5.582
5.779
6.078
6.659
7.130
7.209
7.212
7.227
7.645
abundance
X : parts per Million : Proton

图2

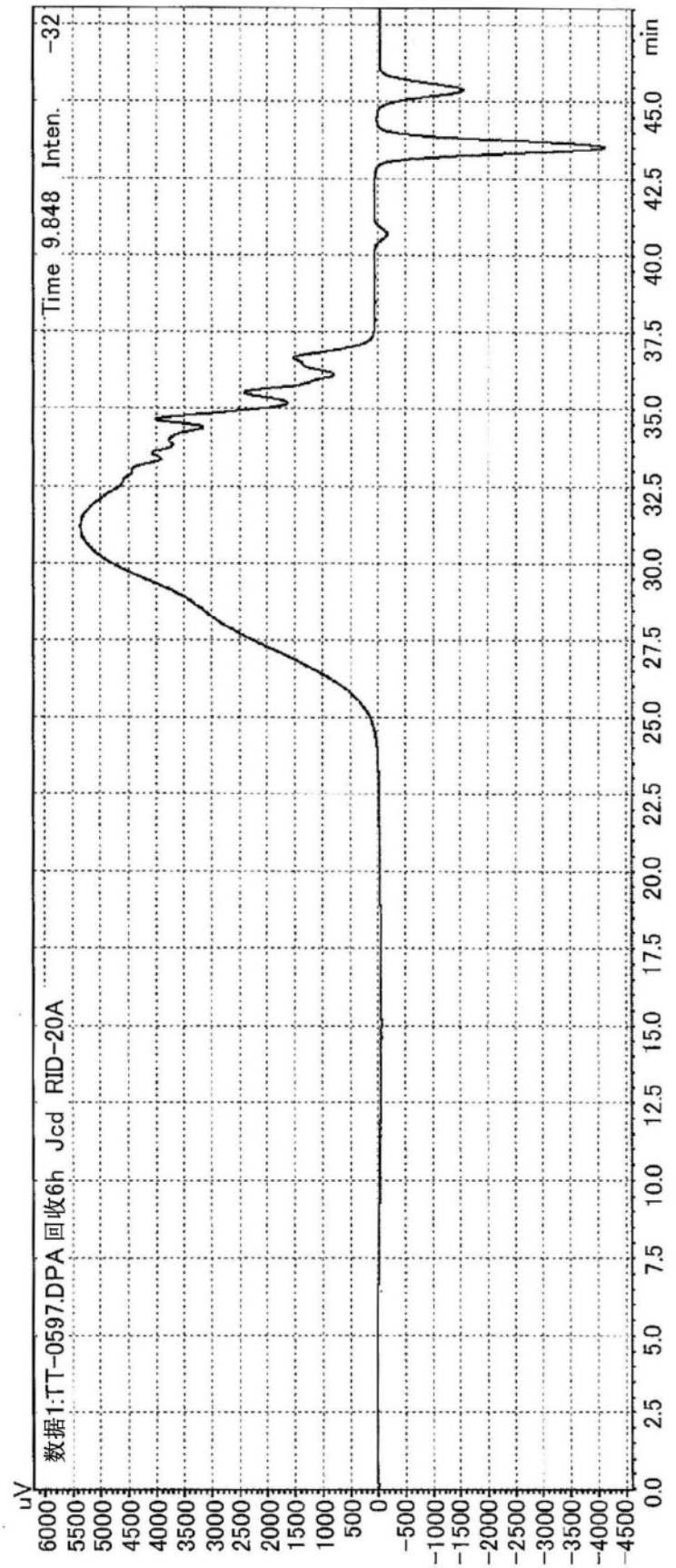

数据1:TT-0597.DPA 回收6h Jcd RID-20A
Time 9.848 Inten. -32
uV
min
6000
5500
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
-1500
-2000
-2500
-3000
-3500
-4000
-4500
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0
22.5
25.0
27.5
30.0
32.5
35.0
37.5
40.0
42.5
45.0

图3

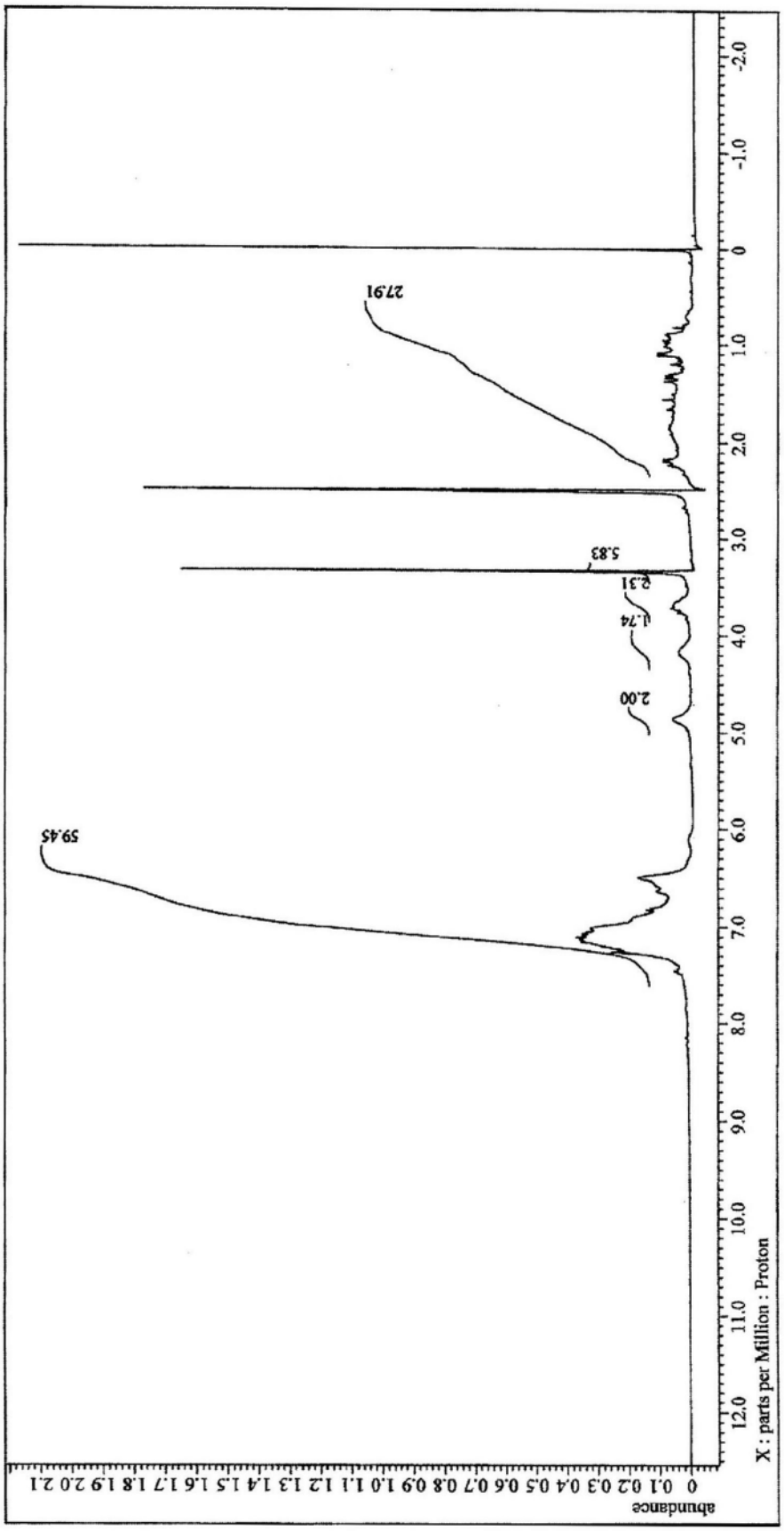

27.91
5.83
2.31
1.74
2.00
59.45
X : parts per Million : Proton
abundance

图4

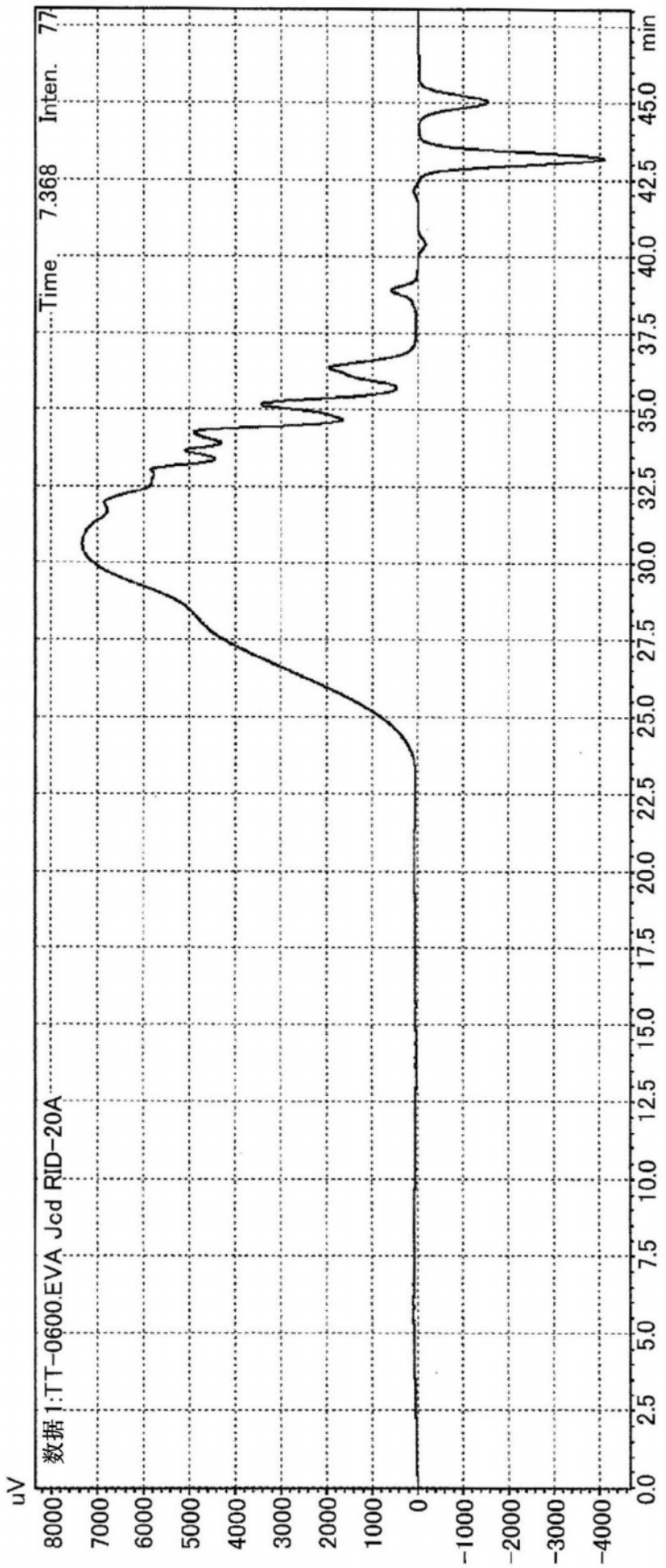

数据1:TT-0600.EVA Jcd RID-20A
Time 7.368 Inten. 77
uV
min
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
-1000
-2000
-3000
-4000
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0
22.5
25.0
27.5
30.0
32.5
35.0
37.5
40.0
42.5
45.0

图5

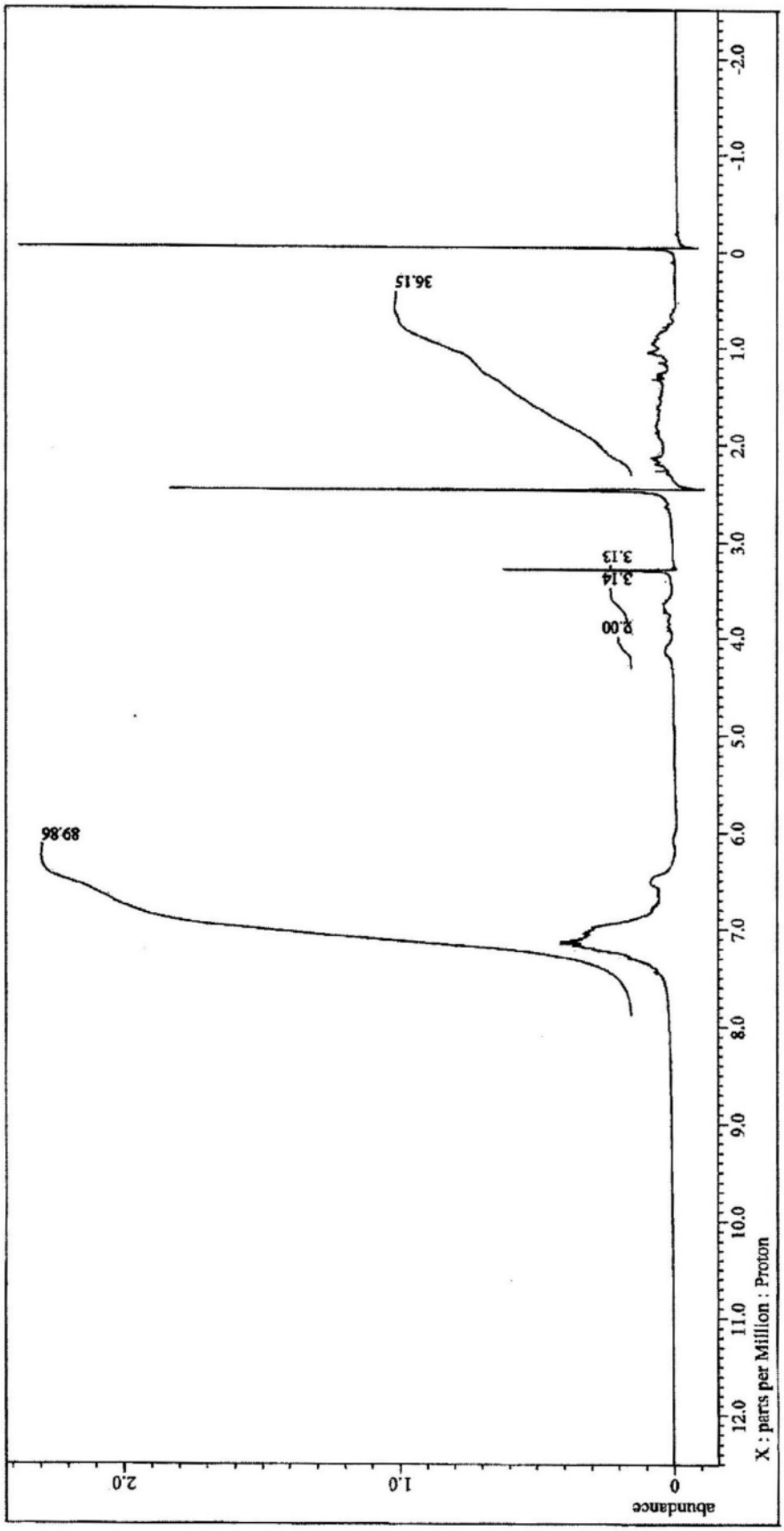


图6

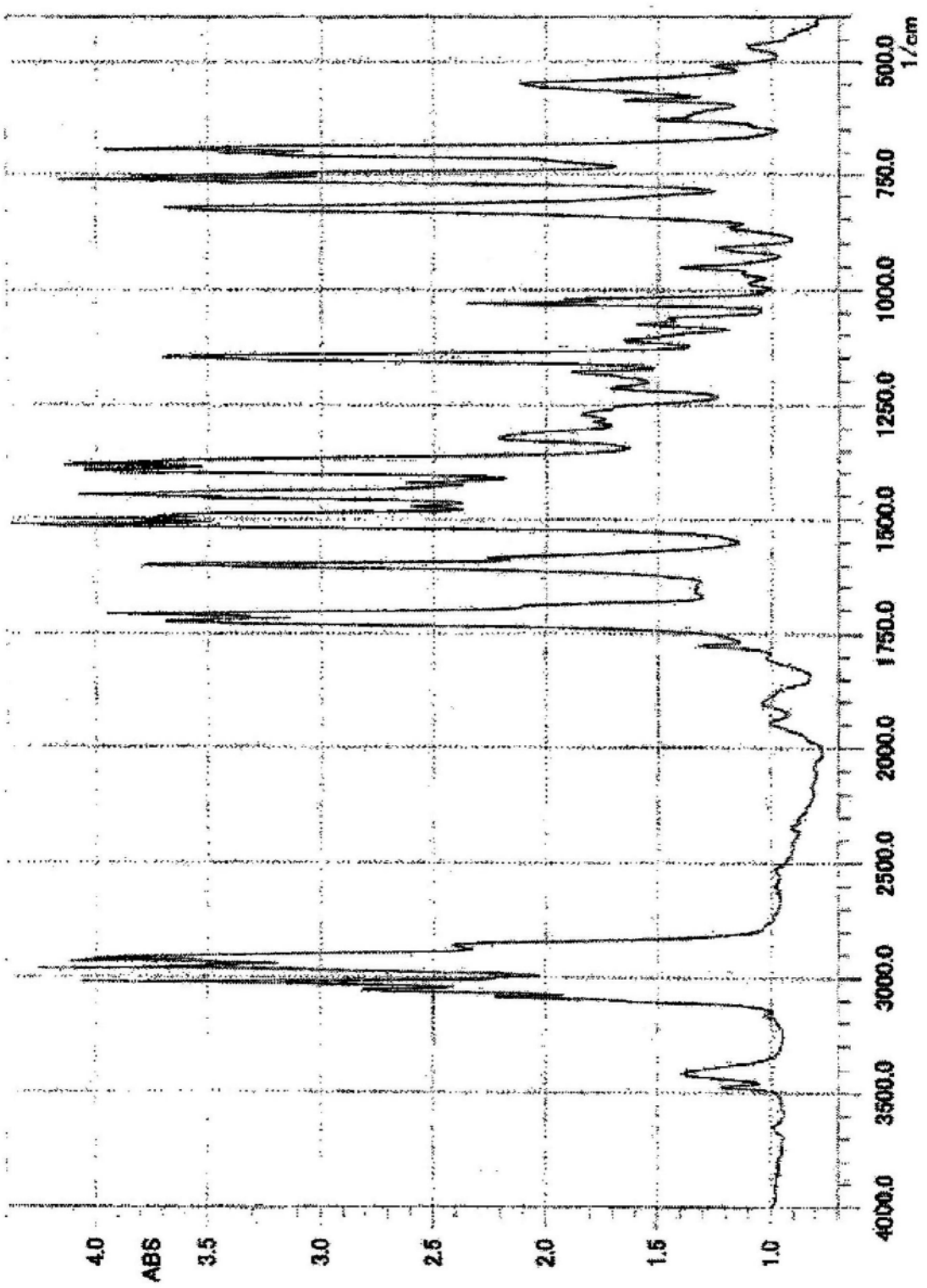

4.0
ABS
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
4000.0
3500.0
3000.0
2500.0
2000.0
1750.0
1500.0
1250.0
1000.0
750.0
500.0
1/cm

图7

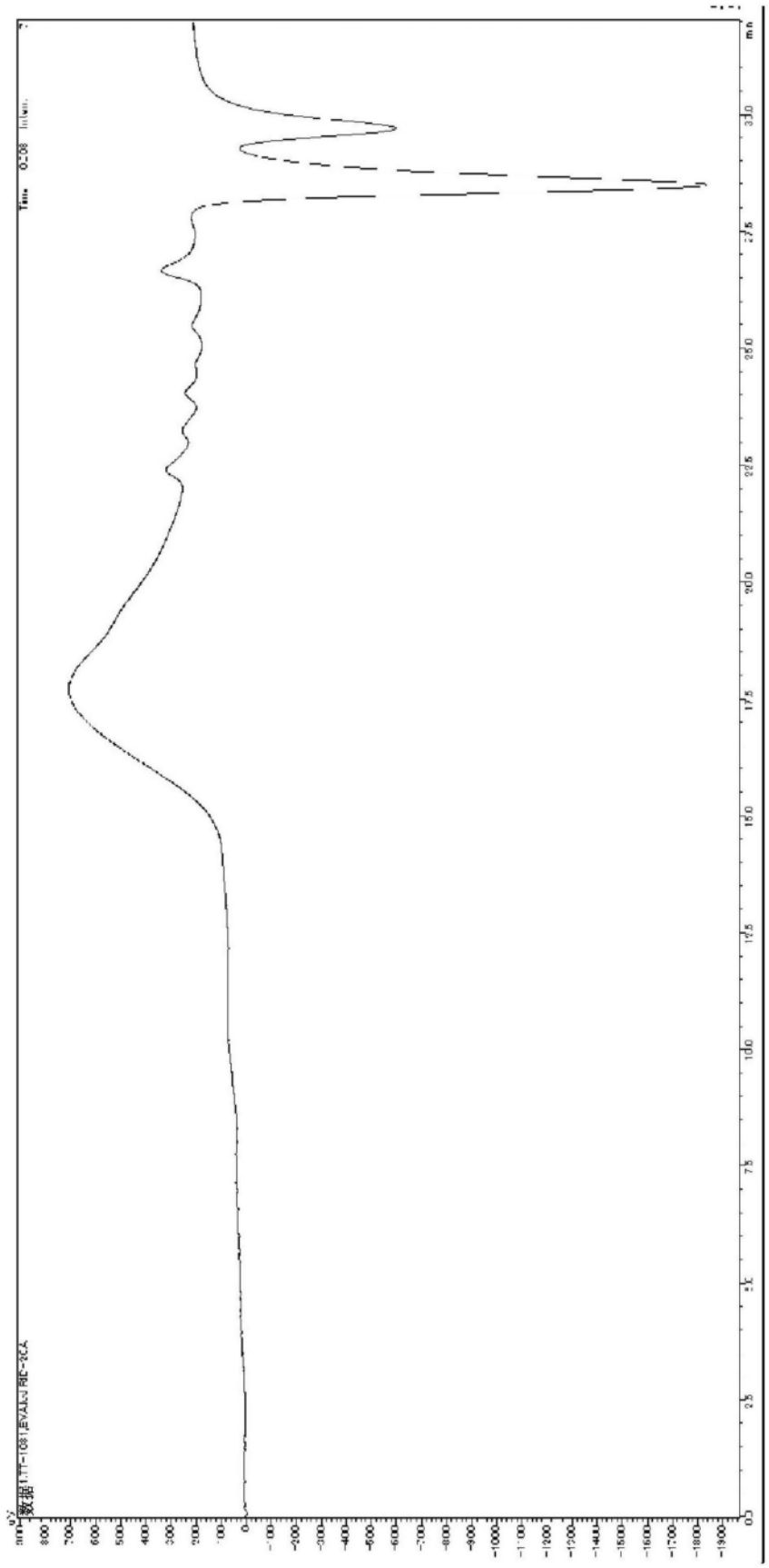


图8

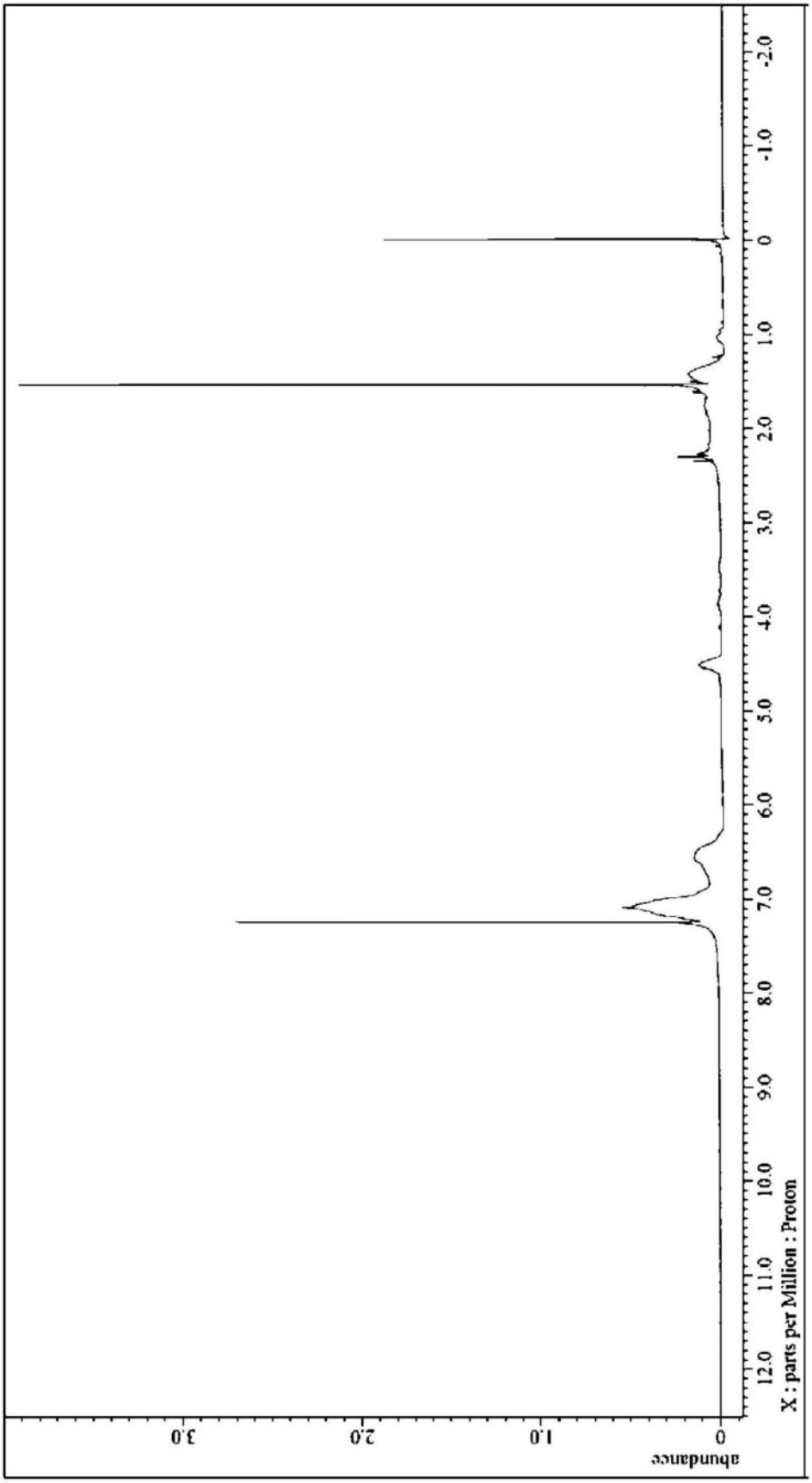

abundance
0
1.0
2.0
3.0
X : parts per Million : Proton
12.0
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
-1.0
-2.0

图9



图10

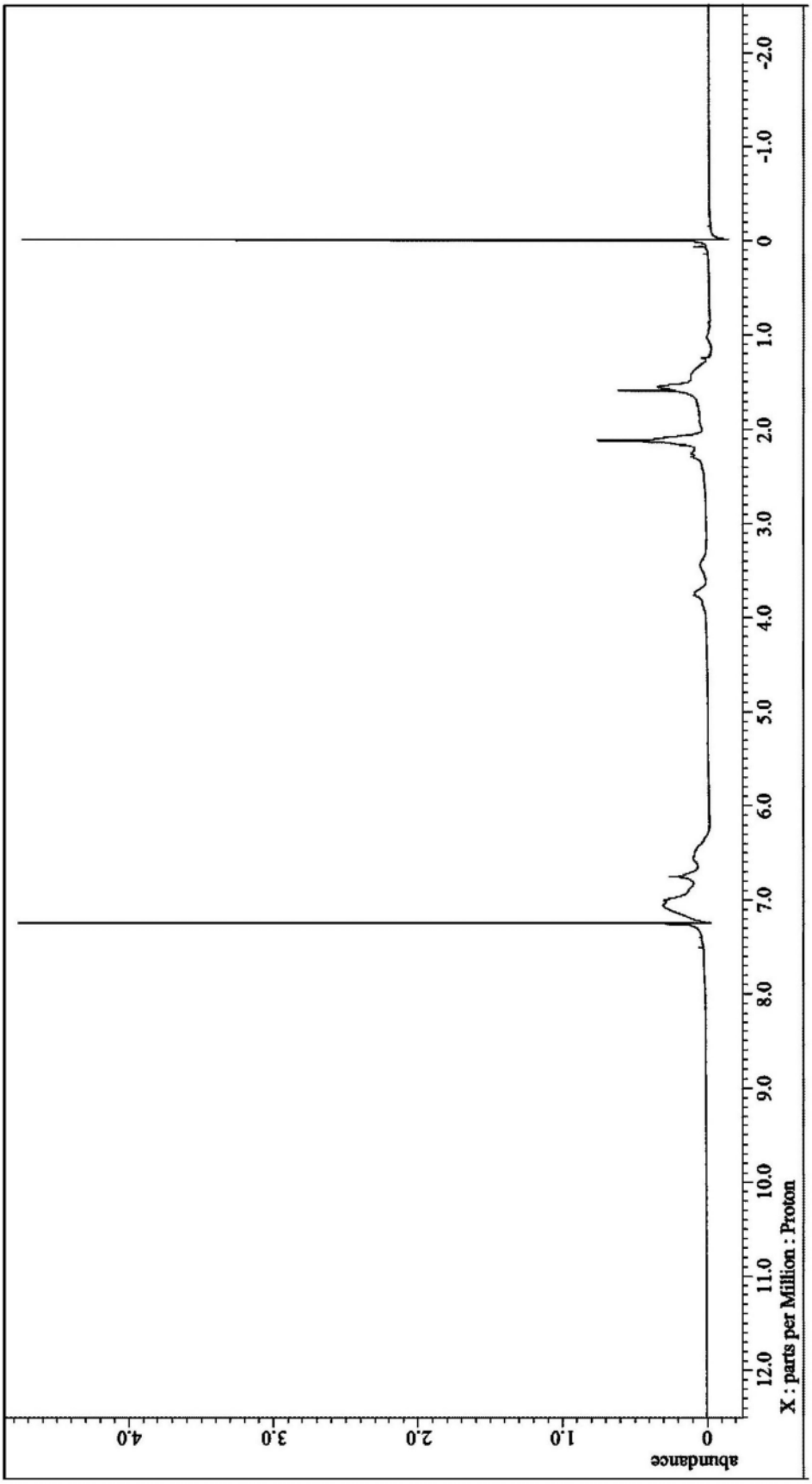

abundance
0
1.0
2.0
3.0
4.0
X : parts per Million : Proton
12.0
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
-1.0
-2.0

图11

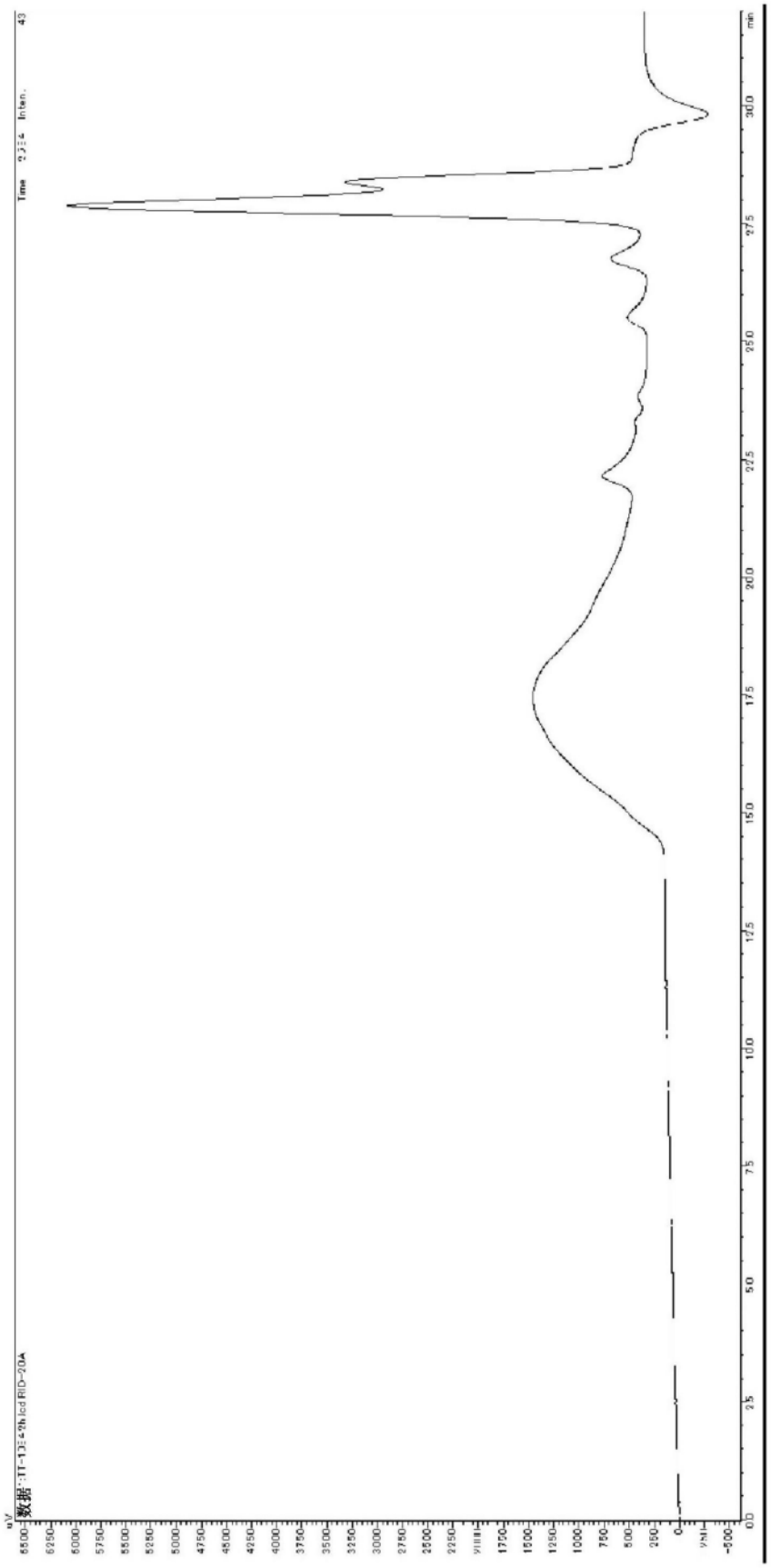


图12

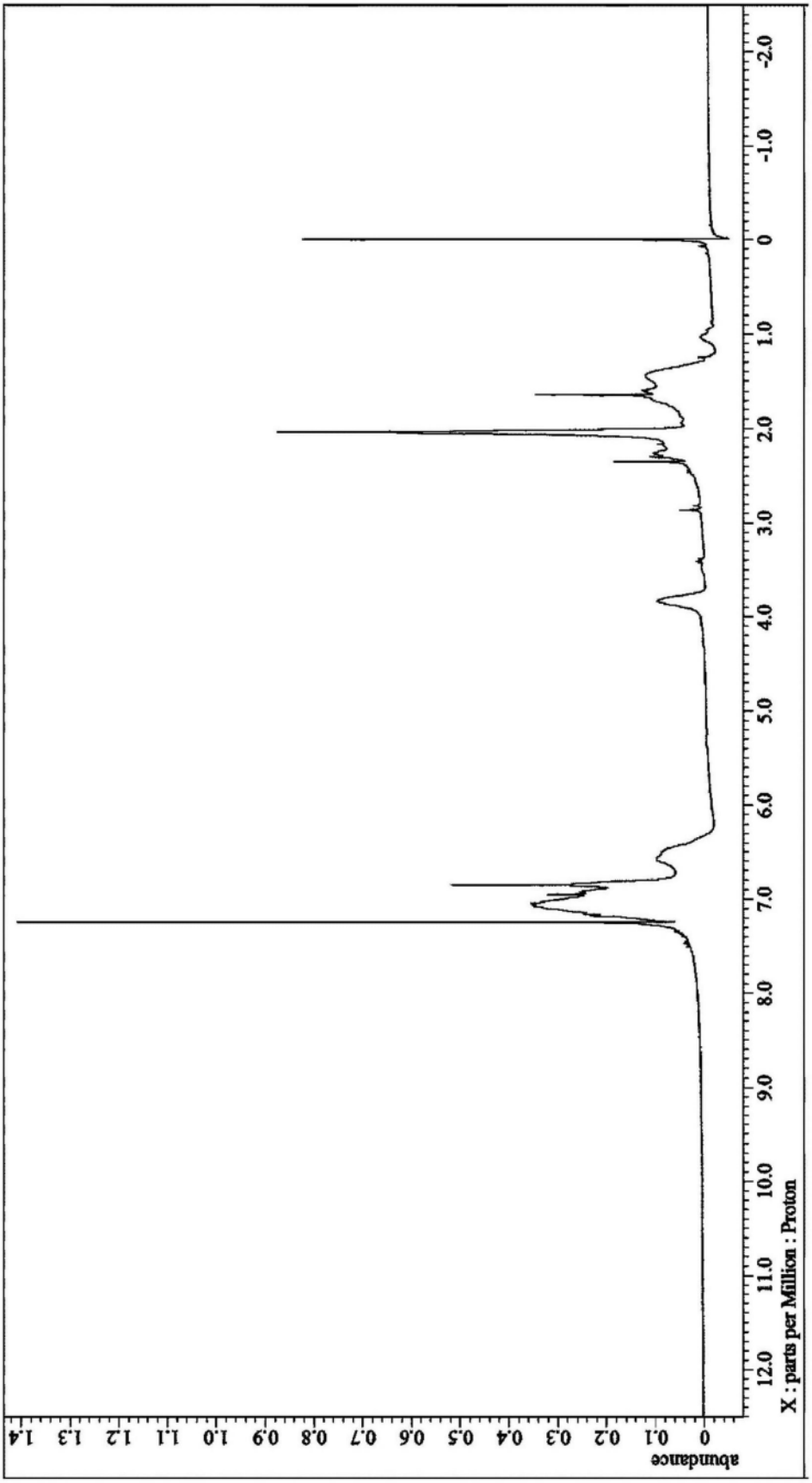

abundance
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2 1.3 1.4
X : parts per Million : Proton
12.0 11.0 10.0 9.0 8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0 -1.0 -2.0

图13

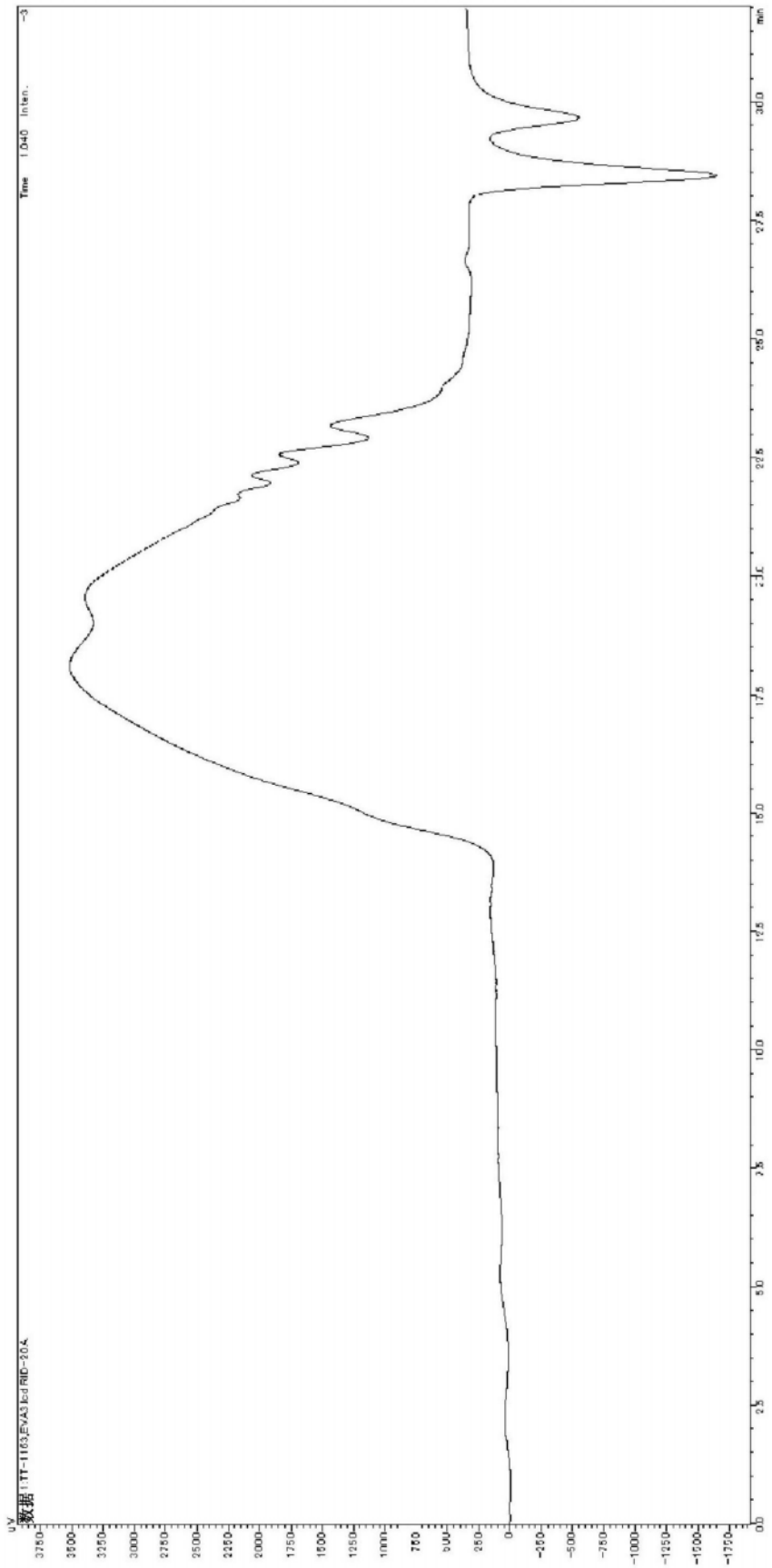


图14

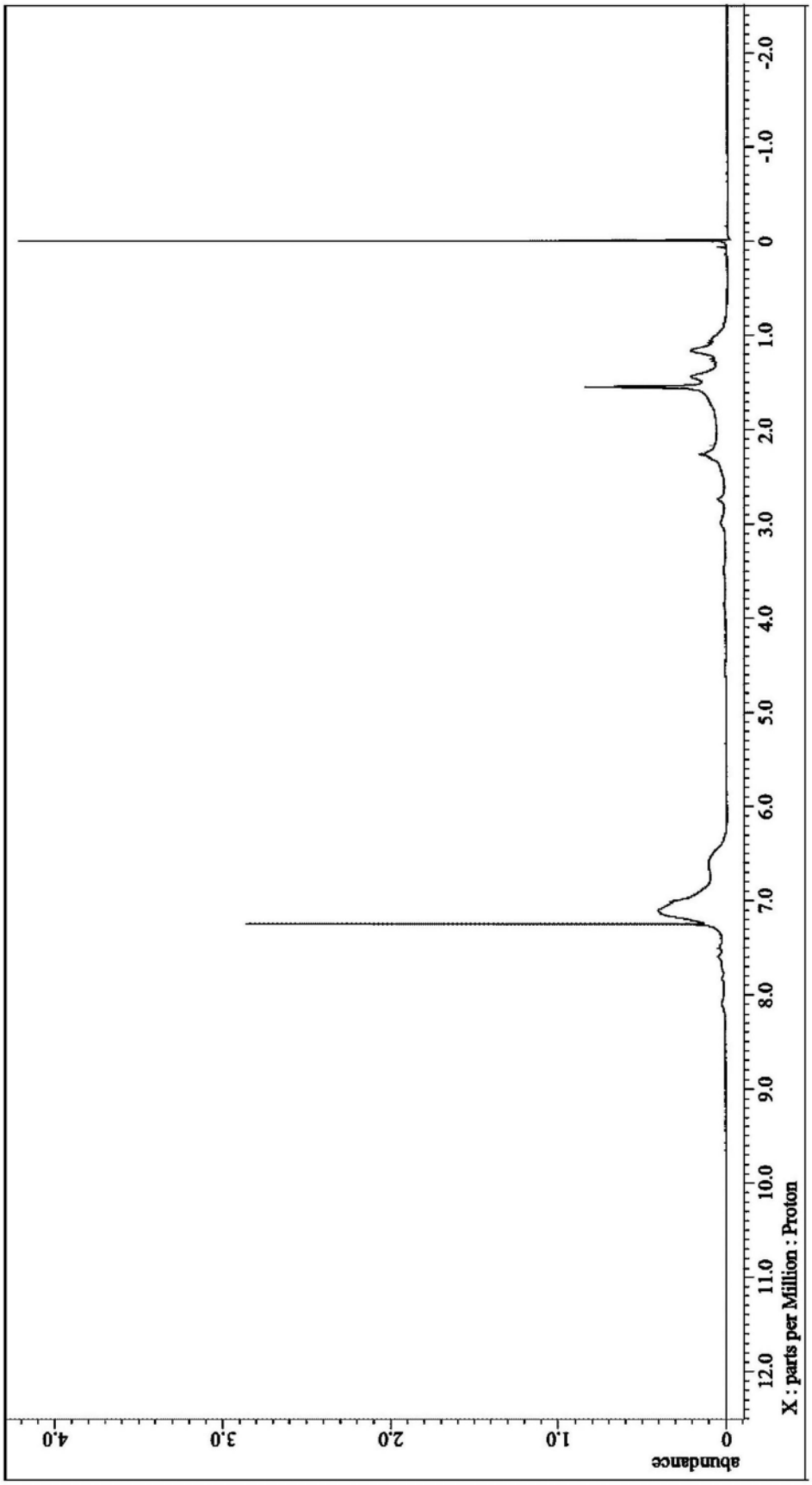

abundance
0
1.0
2.0
3.0
4.0
X : parts per Million : Proton
12.0
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
-1.0
-2.0

图15

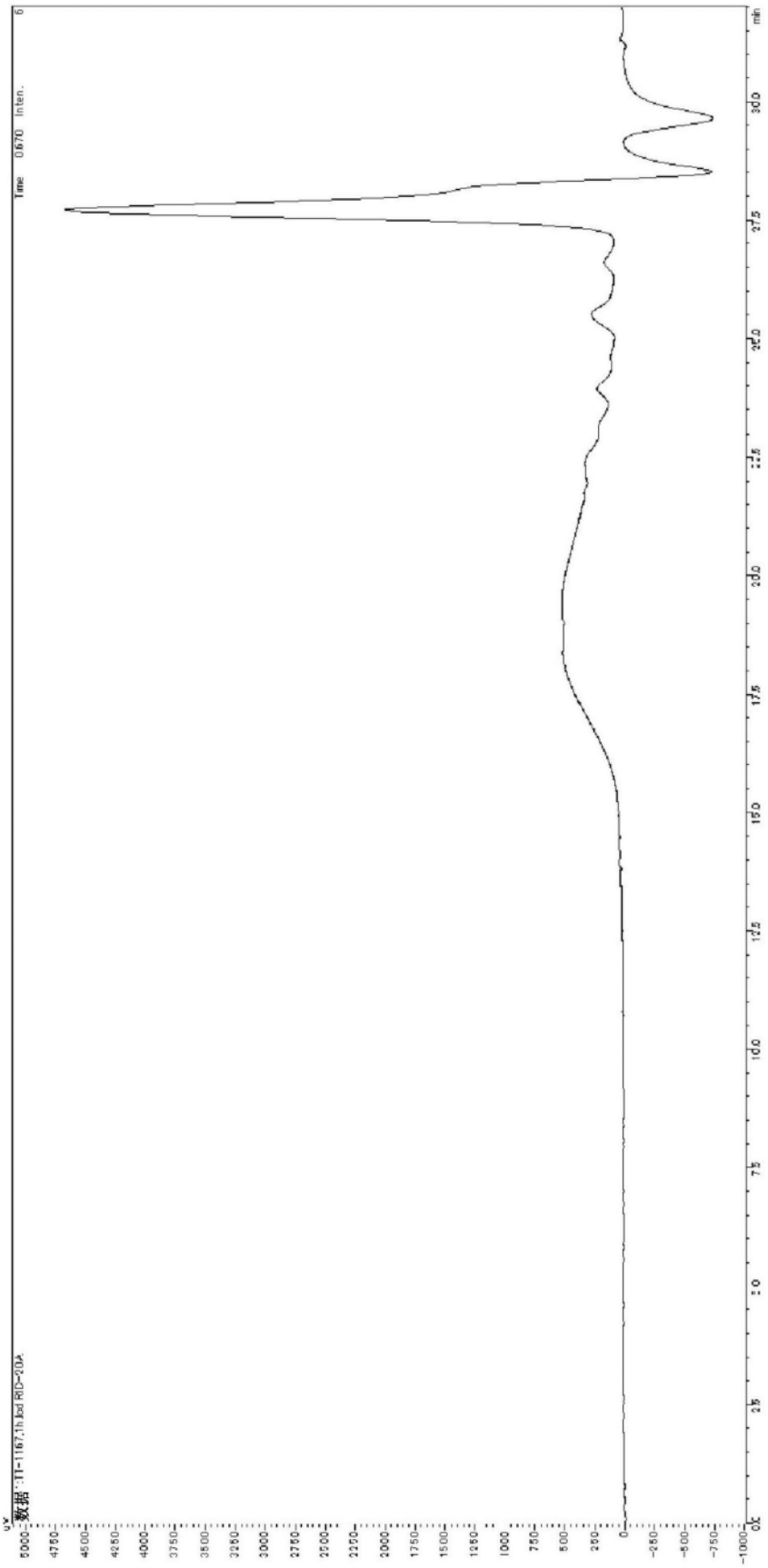


图16

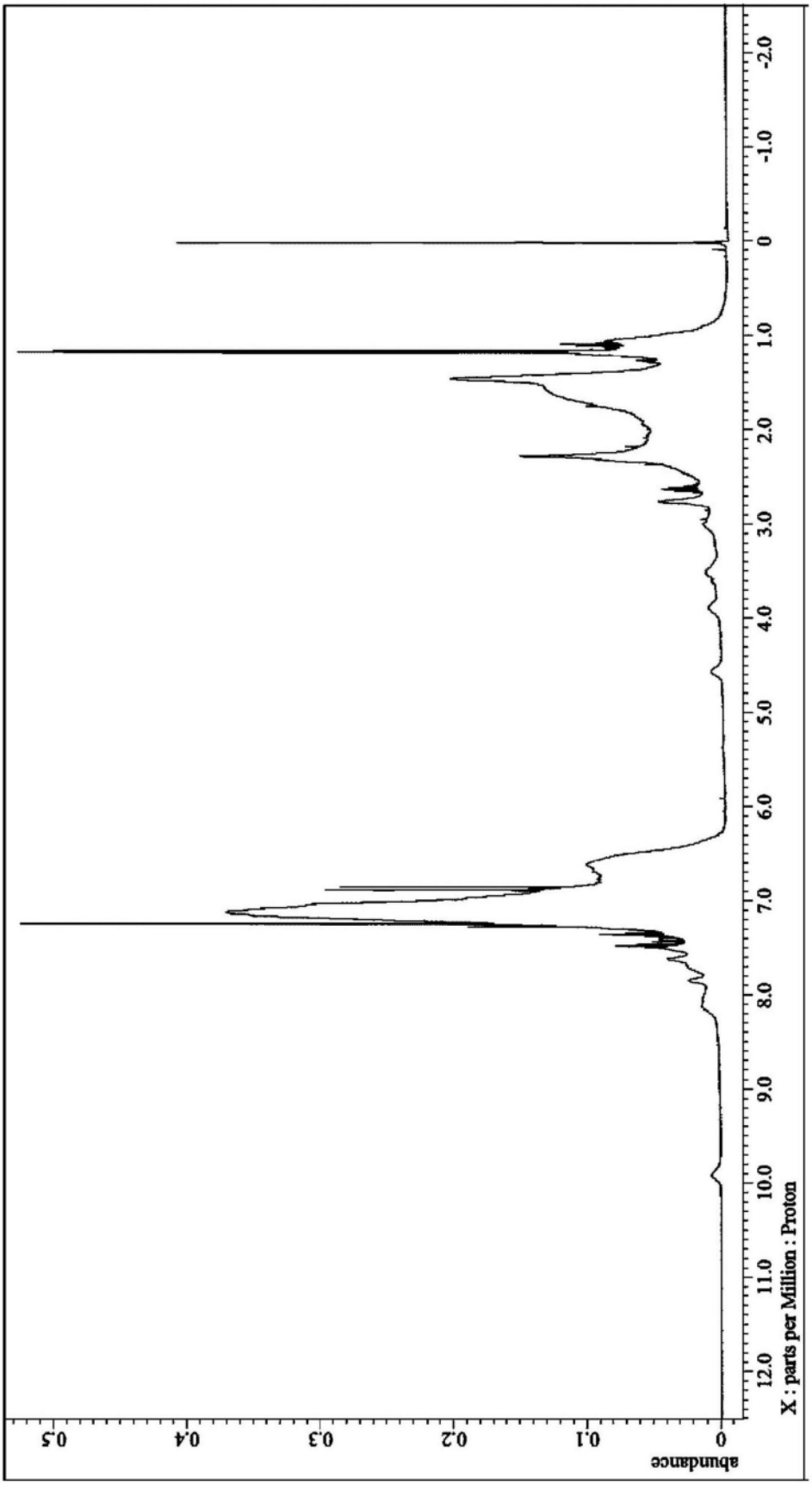

abundance
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
X : parts per Million : Proton
12.0
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
-1.0
-2.0

图17