



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103168074 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201180050239. 4

H01L 23/29(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 11. 09

H01L 23/31(2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-267355 2010. 11. 30 JP

(56) 对比文件

CN 101050295 A, 2007. 10. 10,

CN 101050295 A, 2007. 10. 10,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 18

审查员 王远洋

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/075816 2011. 11. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/073666 JA 2012. 06. 07

(73) 专利权人 株式会社大赛璐

地址 日本大阪府

(72) 发明人 坂根正宪

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 张平元

(51) Int. Cl.

C08L 63/00(2006. 01)

C08G 59/24(2006. 01)

权利要求书4页 说明书13页

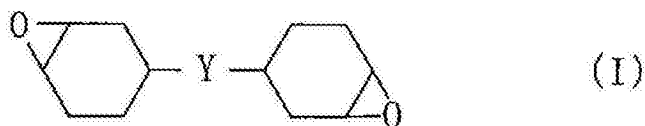
(54) 发明名称

固化性环氧树脂组合物

(57) 摘要

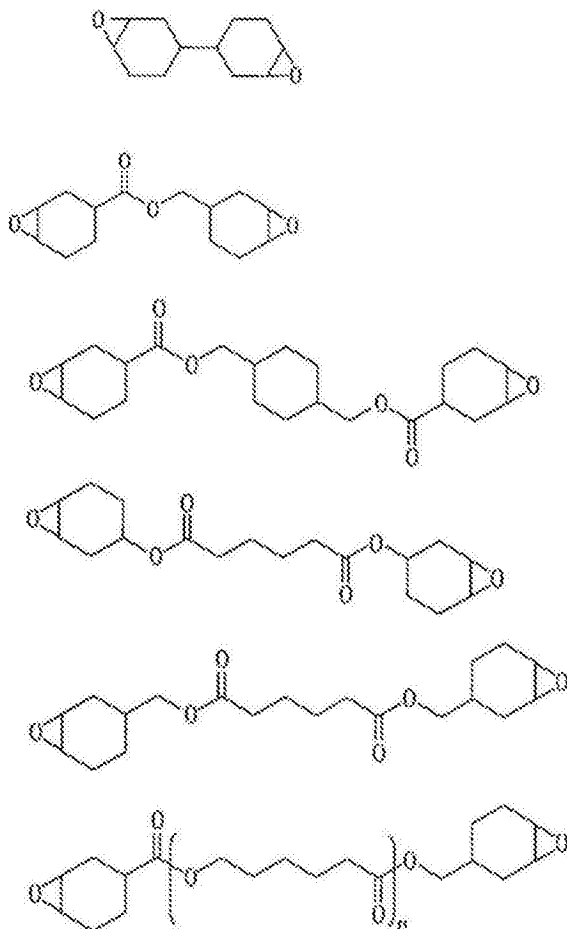
本发明的液态固化性环氧树脂组合物包含分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A)、二氧化硅 (B) 和亚磷酸酯 (C)。优选上述液态固化性环氧树脂组合物是例如由如下物质混合而获得的组合物: 5 ~ 80 重量份的分子内具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A)、20 ~ 95 重量份的二氧化硅 (B)、0. 001 ~ 5. 0 重量份的亚磷酸酯 (C) (成分 (A) 和成分 (B) 的总量为 100 重量份)。

1. 液态固化性环氧树脂组合物,其包含分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A)、二氧化硅 (B) 和亚磷酸酯 (C),其中,分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A) 为下述式 (I) 表示的脂环族环氧化合物,



式 (I) 中, Y 表示单键或连接基团。

2. 根据权利要求 1 所述的液态固化性环氧树脂组合物,其中,分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A) 为选自下述式表示的化合物的至少一个,



式中, n 表示 1 ~ 30 的整数。

3. 根据权利要求 1 所述的液态固化性环氧树脂组合物,其中,二氧化硅 (B) 为选自熔融二氧化硅、结晶二氧化硅和高纯度合成二氧化硅中的至少一种二氧化硅。

4. 根据权利要求 2 所述的液态固化性环氧树脂组合物,其中,二氧化硅 (B) 为选自熔融二氧化硅、结晶二氧化硅和高纯度合成二氧化硅中的至少一种二氧化硅。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的液态固化性环氧树脂组合物,其中,二氧化硅 (B) 的平均粒径为 0.1 ~ 50 μm 。

6. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的液态固化性环氧树脂组合物,其中,亚磷酸酯 (C) 为选自 9, 10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷菲 -10- 氧化物、双 (2, 6- 二叔丁基 -4- 甲基苯基) 季戊四醇 - 二亚磷酸酯、双 (2, 4- 二叔丁基苯基) 季戊四醇 - 二亚磷酸酯、三 (2, 4- 二叔丁基

基苯基)亚磷酸酯、三(单、二壬基苯基)亚磷酸酯、三(2-乙基己基)亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、三(单壬基苯基)亚磷酸酯和三异癸基亚磷酸酯中的至少一种。

7. 根据权利要求5所述的液态固化性环氧树脂组合物,其中,亚磷酸酯(C)为选自9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(单、二壬基苯基)亚磷酸酯、三(2-乙基己基)亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、三(单壬基苯基)亚磷酸酯和三异癸基亚磷酸酯中的至少一种。

8. 根据权利要求1~4或7中任一项所述的液态固化性环氧树脂组合物,其由下述物质混合而成:

分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物

(A):5~80重量份,

二氧化硅(B):20~95重量份,

亚磷酸酯(C):0.001~5.0重量份,

且成分(A)和成分(B)的总量为100重量份。

9. 根据权利要求5所述的液态固化性环氧树脂组合物,其由下述物质混合而成:

分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物

(A):5~80重量份,

二氧化硅(B):20~95重量份,

亚磷酸酯(C):0.001~5.0重量份,

且成分(A)和成分(B)的总量为100重量份。

10. 根据权利要求6所述的液态固化性环氧树脂组合物,其由下述物质混合而成:

分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物

(A):5~80重量份,

二氧化硅(B):20~95重量份,

亚磷酸酯(C):0.001~5.0重量份,

且成分(A)和成分(B)的总量为100重量份。

11. 根据权利要求1~4、7、9或10中任一项所述的液态固化性环氧树脂组合物,其还包含固化剂(D)和固化促进剂(E)、或者包含固化催化剂(F)。

12. 根据权利要求5所述的液态固化性环氧树脂组合物,其还包含固化剂(D)和固化促进剂(E)、或者包含固化催化剂(F)。

13. 根据权利要求6所述的液态固化性环氧树脂组合物,其还包含固化剂(D)和固化促进剂(E)、或者包含固化催化剂(F)。

14. 根据权利要求8所述的液态固化性环氧树脂组合物,其还包含固化剂(D)和固化促进剂(E)、或者包含固化催化剂(F)。

15. 根据权利要求11所述的液态固化性环氧树脂组合物,其中,固化剂(D)为选自甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐和甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐中的至少一种。

16. 根据权利要求12~14中任一项所述的液态固化性环氧树脂组合物,其中,固化剂(D)为选自甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐和甲基内

亚甲基四氢邻苯二甲酸酐中的至少一种。

17. 根据权利要求 11 所述的液态固化性环氧树脂组合物, 其中, 固化促进剂 (E) 为选自叔胺、叔胺盐、咪唑类、有机磷类化合物、季铵盐、季磷盐、有机金属盐和硼化合物中的至少一种。

18. 根据权利要求 12 ~ 15 中任一项所述的液态固化性环氧树脂组合物, 其中, 固化促进剂 (E) 为选自叔胺、叔胺盐、咪唑类、有机磷类化合物、季铵盐、季磷盐、有机金属盐和硼化合物中的至少一种。

19. 根据权利要求 16 所述的液态固化性环氧树脂组合物, 其中, 固化促进剂 (E) 为选自叔胺、叔胺盐、咪唑类、有机磷类化合物、季铵盐、季磷盐、有机金属盐和硼化合物中的至少一种。

20. 根据权利要求 11 所述的液态固化性环氧树脂组合物, 其中, 固化催化剂 (F) 为芳基重氮盐、芳基碘鎓盐、芳基铈盐、丙二烯 - 离子配位化合物、六氟锑酸盐、五氟羟基锑酸盐、六氟磷酸盐或六氟砷酸盐。

21. 根据权利要求 12 ~ 15、17 或 19 中任一项所述的液态固化性环氧树脂组合物, 其中, 固化催化剂 (F) 为芳基重氮盐、芳基碘鎓盐、芳基铈盐、丙二烯 - 离子配位化合物、六氟锑酸盐、五氟羟基锑酸盐、六氟磷酸盐或六氟砷酸盐。

22. 根据权利要求 16 所述的液态固化性环氧树脂组合物, 其中, 固化催化剂 (F) 为芳基重氮盐、芳基碘鎓盐、芳基铈盐、丙二烯 - 离子配位化合物、六氟锑酸盐、五氟羟基锑酸盐、六氟磷酸盐或六氟砷酸盐。

23. 根据权利要求 18 所述的液态固化性环氧树脂组合物, 其中, 固化催化剂 (F) 为芳基重氮盐、芳基碘鎓盐、芳基铈盐、丙二烯 - 离子配位化合物、六氟锑酸盐、五氟羟基锑酸盐、六氟磷酸盐或六氟砷酸盐。

24. 根据权利要求 11 所述的液态固化性环氧树脂组合物, 其是将下述各组分配合而成的:

固化剂 (D): 相对于分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A) 100 重量份, 为 50 ~ 150 重量份,

固化促进剂 (E): 相对于固化剂 (D) 100 重量份, 为 0.05 ~ 5 重量份,

固化催化剂 (F): 相对于分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A) 100 重量份, 为 0.01 ~ 15 重量份。

25. 根据权利要求 12 ~ 15、17、19、20、22 或 23 中任一项所述的液态固化性环氧树脂组合物, 其是将下述各组分配合而成的:

固化剂 (D): 相对于分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A) 100 重量份, 为 50 ~ 150 重量份,

固化促进剂 (E): 相对于固化剂 (D) 100 重量份, 为 0.05 ~ 5 重量份,

固化催化剂 (F): 相对于分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A) 100 重量份, 为 0.01 ~ 15 重量份。

26. 根据权利要求 16 所述的液态固化性环氧树脂组合物, 其是将下述各组分配合而成

的：

固化剂 (D)：相对于分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A) 100 重量份，为 50 ~ 150 重量份，

固化促进剂 (E)：相对于固化剂 (D) 100 重量份，为 0.05 ~ 5 重量份，

固化催化剂 (F)：相对于分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A) 100 重量份，为 0.01 ~ 15 重量份。

27. 根据权利要求 18 所述的液态固化性环氧树脂组合物，其是将下述各组分配合而成的：

固化剂 (D)：相对于分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A) 100 重量份，为 50 ~ 150 重量份，

固化促进剂 (E)：相对于固化剂 (D) 100 重量份，为 0.05 ~ 5 重量份，

固化催化剂 (F)：相对于分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A) 100 重量份，为 0.01 ~ 15 重量份。

28. 根据权利要求 21 所述的液态固化性环氧树脂组合物，其是将下述各组分配合而成的：

固化剂 (D)：相对于分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A) 100 重量份，为 50 ~ 150 重量份，

固化促进剂 (E)：相对于固化剂 (D) 100 重量份，为 0.05 ~ 5 重量份，

固化催化剂 (F)：相对于分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A) 100 重量份，为 0.01 ~ 15 重量份。

29. 根据权利要求 1 ~ 28 中任一项所述的液态固化性环氧树脂组合物，其用于半导体密封。

30. 树脂固化物，其是将权利要求 1 ~ 29 中任一项所述的液态固化性环氧树脂组合物固化而得到。

31. 半导体装置，其通过用权利要求 30 所述的半导体密封用液态固化性环氧树脂组合物对半导体元件进行密封而形成。

固化性环氧树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及环氧树脂组合物。更具体地,涉及粘度低且保存性良好的液态固化性环氧树脂组合物。该组合物可通过利用热的酸酐固化或阳离子固化、光阳离子固化来获得固化物。

背景技术

[0002] 半导体用液态密封材料,从涂布操作性方面来看,要求如下性能:低粘度,为防止在使基板和热膨胀率相符而施加热压力时发生界面剥离,要求低热膨胀、翘曲少,从 IC 芯片的腐蚀性方面来看离子性杂质少,保存性(贮藏稳定性)良好等。作为这种半导体用液态密封材料,可使用低粘度、且包含如下物质的组合物:由于原料中不使用表氯醇而实际上不含有氯的脂环族环氧化合物、以及用于抑制热膨胀率的二氧化硅。

[0003] 上述脂环族环氧化合物具有良好的阳离子固化性。然而,在使用上述脂环族环氧化合物和二氧化硅的组合物的情况下,由于其良好的阳离子固化性,因此存在如下缺点:通过二氧化硅中的硅烷醇基进行反应,因此上述组合物保存性差。具体而言,包含上述脂环族环氧化合物和二氧化硅的组合物,具有粘度容易随时间而上升(即,粘度稳定性低)、保存性差的问题。

[0004] 作为解决该保存性差的问题的方法,提出了使用金属螯合物催化剂的方法(参照专利文献 1)。然而,由于该方法混合有金属,因此存在对固化物的电特性造成影响的担忧。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:日本特开平 11-92549 号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 因此,本发明的目的在于提供液态固化性环氧树脂组合物,其是含有二氧化硅的环氧树脂组合物,并且粘度低、保存性优异。

[0010] 解决问题的方法

[0011] 本发明人发现通过在脂环族环氧化合物和二氧化硅的混合物中添加亚磷酸酯,可改善保存性差的问题,从而完成了本发明。

[0012] 即,本发明提供液态固化性环氧树脂组合物,其包含分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物(A)、二氧化硅(B)与亚磷酸酯(C)。

[0013] 另外,提供上述液态固化性环氧树脂组合物,所述组合物通过下述物质混合而成:5~80重量份的分子中具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物(A)、20~95重量份的二氧化硅(B)、0.001~5.0重量份的亚磷酸酯(C)(成分(A)和成分(B)的总量为100重量份)。

[0014] 另外,提供上述液态固化性环氧树脂组合物,其包含固化剂(D)和固化促进剂

(E)、或者固化催化剂 (F)。

[0015] 另外,提供上述液态固化性环氧树脂组合物,其用于半导体密封。

[0016] 另外,本发明提供树脂固化物,其通过使上述液态固化性环氧树脂组合物固化而得到。

[0017] 另外,本发明提供半导体装置,其通过用上述半导体密封用液态固化性环氧树脂组合物对半导体元件进行密封而形成。

[0018] 发明效果

[0019] 本发明的液态固化性环氧树脂组合物具有上述构成,因此粘度低且保存性(贮藏稳定性)优异。具体而言,本发明的液态固化性环氧树脂组合物可抑制粘度随时间上升,并具有高粘度稳定性。需要说明的是,本发明的液态固化性环氧树脂组合物是含有二氧化硅的组合物,因此具有由该组合物固化得到的树脂固化物热膨胀率低等特性,可优选作为半导体密封用树脂组合物使用。

具体实施方式

[0020] 对于本发明的液态固化性环氧树脂组合物而言,从密封半导体时的加工性的观点来看,为液态、粘度(25℃)优选为 150,000mPa·s 以下,更优选为 100,000mPa·s 以下。需要说明的是,在本发明中,“液态”是指在常温(25℃)下为液态。

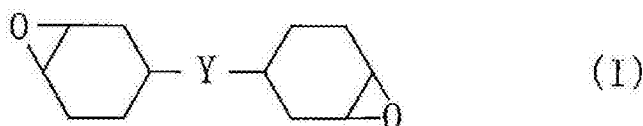
[0021] 本发明的液态固化性环氧树脂组合物是包含脂环族环氧化合物(A)、二氧化硅(B)和亚磷酸酯(C)的液态固化性环氧树脂组合物。即,本发明的液态固化性环氧树脂组合物是至少包含脂环族环氧化合物(A)、二氧化硅(B)和亚磷酸酯(C)的液态固化性环氧树脂组合物。下文中,将对本发明中的成分(A)~(C)进行说明。

[0022] [脂环族环氧化合物(A)]

[0023] 本发明的液态固化性环氧树脂组合物中使用的脂环族环氧化合物(A)只要是分子内具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的化合物即可,没有特别限制,但优选环氧基是由包含构成环状脂肪族骨架的相邻2个碳原子而形成的物质。作为这种脂环族环氧化合物(A),可列举如下化合物。

[0024] [化学式1]

[0025]



[0026] 由上述通式(I)表示的脂环族环氧化合物,通过用脂肪族过氧酸等使相应的脂环族烯烃化合物氧化而制得,使用基本上无水的脂肪族过氧酸制得的产物具有高环氧化率,因此优选(日本特开2002-275169号公报等)。

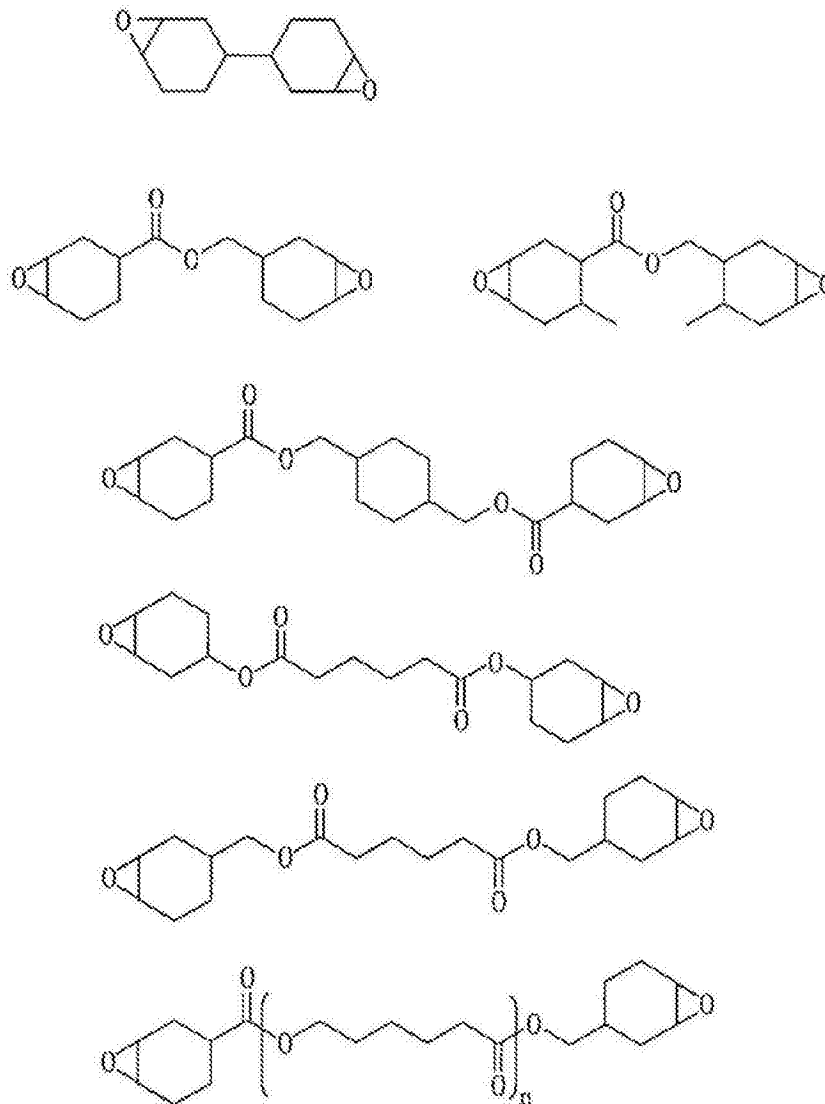
[0027] 在上述通式(I)中,Y表示单键或连接基团,作为连接基团,可例举例如二价烃基、羰基(-CO-)、醚键(-O-)、酯键(-COO-)、酰胺键(-CONH-)、碳酸酯键(-OCOO-)、和由多个上述基团连接而成的基团等。作为上述二价烃基,优选例示碳原子数为1~18(特别是1~6)的直链或支链状亚烷基或二价脂环族烃基(特别是二价亚环烷基)等。另外,作为直链或支链亚烷基,可例举亚甲基、甲基亚甲基、二甲基亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基等。另

外,作为二价脂环族烃基,可例举 1,2-亚环戊基、1,3-亚环戊基、环戊叉、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基、1,4-亚环己基、环己叉基等。

[0028] 作为上述化合物,具体而言,可例示如下所述的化合物。

[0029] [化学式 2]

[0030]

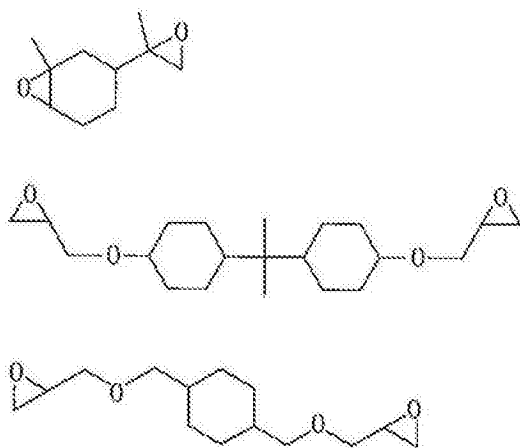


[0031] 上述 n 为 1 ~ 30 的整数。

[0032] 除了上述之外,作为本发明成分(A)的脂环族环氧化合物,还可使用两个环氧基中仅一个由含有构成环状脂肪族骨架的相邻两个碳原子而形成的化合物,例如柠檬烯二环氧化物、环氧基不含构成环状脂肪族骨架的碳原子的缩水甘油醚化合物(例如,具有环状脂肪族骨架和缩水甘油醚基的缩水甘油醚型环氧化合物等)。对于上述化合物,具体而言,例示如下所示的化合物。

[0033] [化学式 3]

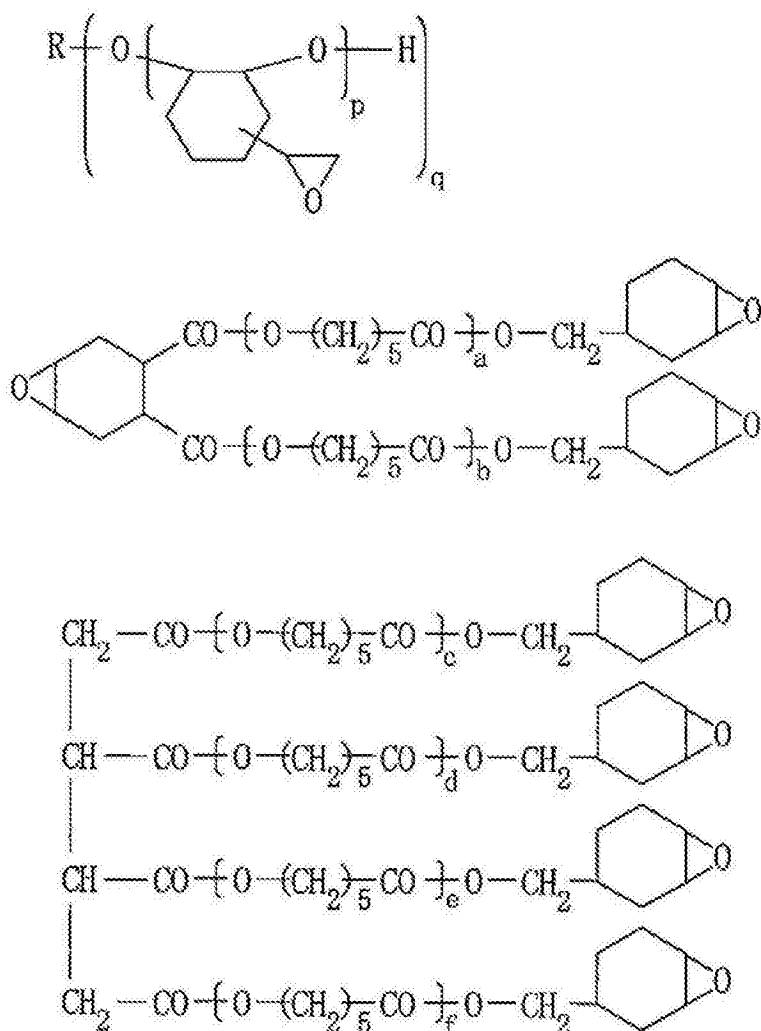
[0034]



[0035] 另外,除此之外,作为本发明成分(A)的脂环族环氧化合物还可使用含有三个以上环氧基的多官能环氧化合物。具体而言,例示如下所述的化合物。

[0036] [化学式 4]

[0037]



[0038] 上式中, a、b、c、d、e、f 是 0 ~ 30 的整数。在上式中, R 为从 q 元醇 [R - (OH)_q] 中除去 q 个 OH 后的基团, p 表示 1 ~ 50 的整数, q 表示 1 ~ 10 的整数。在 q 个括号内的基团中, p 任选分别相同或不同。作为 q 元醇 [R - (OH)_q], 可例举例如甲醇、乙醇、1- 丙醇、异丙醇、1- 丁醇等一元醇; 乙二醇、1, 2- 丙二醇、1, 3- 丙二醇、1, 4- 丁二醇、新戊二醇、1, 6- 己

二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇等二元醇；丙三醇、二丙三醇、赤藓醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、山梨糖醇等三元以上的醇等。上述醇也可以为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚烯烃多元醇等。其中，对于上述醇，优选碳原子数为 1 ~ 10 的脂肪族醇（尤其是，三羟甲基丙烷等脂肪族多元醇）。

[0039] 需要说明的是，分子内具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A) 可以单独使用一种，或者两种以上组合使用。

[0040] 作为成分 (A) 的脂环族环氧化合物的混合量，没有特别限制，但相对于成分 (A) 和后述成分 (B) 的总量 (100 重量份)，优选为 5 ~ 80 重量份，更优选为 10 ~ 75 重量份，进一步优选 20 ~ 65 重量份。如果脂环族环氧化合物的混合量超过 80 重量份，则存在不能发挥后述成分 (B) 的添加效果的情况。另一方面，如果小于 5 重量份，则存在较脆而不耐使用的固化物的情况。

[0041] 在用作成分 (A) 的脂环族环氧化合物中，对于低粘度的化合物，例如 25℃ 的粘度为 500mPa · s 以下的低粘度亚环烷基二醇二缩水甘油醚等，通过与除此之外的成分 (A) 一起使用，可作为活性稀释剂发挥作用。作为这种亚环烷基二醇二缩水甘油醚，可列举例如环己烷二甲醇二缩水甘油醚、环己二醇二缩水甘油醚、氢化双酚 A 型环氧树脂等。

[0042] 另外，作为活性稀释剂，除成分 (A) 之外，还可使用液态双酚 A 型、液态双酚 F 型等具有芳香族环的缩水甘油型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂等。在使用除成分 (A) 之外的活性稀释剂的情况下，相对于作为成分 (A) 的脂环族环氧化合物 100 重量份，该活性稀释剂的混合量优选为 20 重量份以下，更优选 15 重量份以下。如果上述活性稀释剂的混合量超过 20 重量份，则难以获得期望的性能。

[0043] 从提高混合时、铸模时的作业性的观点来看，用作本发明成分 (A) 的脂环族环氧化合物优选为液态。但是，即使作为单体是固态的环氧化合物，只要如上所述将各成分混合后的液态固化性环氧树脂组合物的粘度例如在 25℃ 为 150,000mPa · s 以下即可。另外，对于除成分 (A) 之外的环氧化合物也同样适用。作为可使用的固态环氧化合物，可例举例如固态双酚型环氧化合物、酚醛清漆型环氧化合物、缩水甘油酯、异氰脲酸三缩水甘油酯、商品名 [EHPE-3150]（大赛璐化学工业(株) 制造的环氧化环己烷聚醚）等。这些固态环氧化合物，可以单独使用一种，或可以两种以上组合使用。固态环氧化合物的混合量为使得液态固化性环氧树脂组合物的粘度例如在 25℃ 不超过 150,000mPa · s 的量。

[0044] [二氧化硅 (B)]

[0045] 本发明的液态固化性环氧树脂组合物中所使用的二氧化硅 (B)，没有特别限制，可使用公知及常用的二氧化硅。具体而言，可列举例如熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、高纯度合成二氧化硅等。其中，作为上述二氧化硅 (B)，从环氧树脂组合物的粘度稳定性、树脂固化物的热膨胀率、电特性等观点来看，优选熔融二氧化硅、高纯度合成二氧化硅。需要说明的是，二氧化硅 (B) 可以单独使用一种，或两种以上组合使用。

[0046] 二氧化硅 (B) 的形状没有特别限制，可例举球状、粉碎状、纤维状、针状、鳞片状、晶须状等。其中，从高填充率时质量稳定性的观点来看，优选球状。

[0047] 二氧化硅 (B) 的平均粒径没有特别限制，但从高填充率时质量稳定性的观点来看，优选 0.1 ~ 50 μm，更优选 0.2 ~ 35 μm。需要说明的是，上述平均粒径是指用激光衍射、散射法所测定的粒度分布中 50% 累计值的粒径（也称为“中值粒径”）。

[0048] 作为上述二氧化硅 (B), 可使用例如商品名“FUSELEX RD-8”((株) 龙森制造)、商品名“HPS-0500”(东亚合成(株) 制造) 等市售品。

[0049] 作为成分 (B) 的二氧化硅的混合量没有特别限制, 但相对于成分 (A) 和成分 (B) 的总量 (100 重量份), 优选 20 ~ 95 重量份, 更优选 25 ~ 90 重量份, 进一步优选 30 ~ 85 重量份。如果二氧化硅的混合量超过 95 重量份, 则存在形成较脆且不耐用的固化物的情况。另一方面, 如果小于 20 重量份, 则存在树脂固化物的热膨胀率过大的情况。

[0050] [亚磷酸酯 (C)]

[0051] 接着, 对在本发明中作为成分 (C) 的亚磷酸酯 (亚磷酸酯化合物) 进行说明。

[0052] 作为亚磷酸酯 (C) 的优选实例, 可列举 9, 10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷菲 -10- 氧化物、双 (2, 6- 二叔丁基 -4- 甲基苯基) 季戊四醇 - 二亚磷酸酯、双 (2, 4- 二叔丁基苯基) 季戊四醇 - 二亚磷酸酯、三 (2, 4- 二叔丁基苯基) 亚磷酸酯、三 (单、二壬基苯基) 亚磷酸酯、三 (2- 乙基己基) 亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、三 (单壬基苯基) 亚磷酸酯、三异癸基亚磷酸酯等。需要说明的是, 亚磷酸酯 (C) 可以单独使用一种, 或两种以上组合使用。

[0053] 作为亚磷酸酯 (C), 可例举例如商品名“JP-360”、“JP-308E”(以上, 由城北化学工业(株) 制造)、商品名“IRGA FOS168”(由 Ciba Speciality Chemicals (株) 制造)、商品名“Sanko Epoclean”(三光(株) 制造)、商品名“ADK STAB3010”、“ADK STAB PEP-36”(以上, 由 ADEKA (株) 制造) 等。

[0054] 作为成分 (C) 的亚磷酸酯的混合量没有特别限制, 但相对于成分 (A) 和成分 (B) 的总量 100 重量份, 优选 0.001 ~ 5.0 重量份, 更优选 0.005 ~ 1.0 重量分, 进一步优选 0.01 ~ 0.5 重量份。如果亚磷酸酯 (C) 的混合量超过 5.0 重量份, 则存在耐水解性劣化的情况。另一方面, 在小于 0.001 重量份时, 存在液态固化性环氧树脂组合物的粘度稳定性不充分, 保存性降低的情况。

[0055] 对于本发明的液态固化性环氧树脂组合物, 除了例如包含上述成分 (A)、成分 (B)、以及成分 (C) 的主剂之外, 还可包含其它成分。具体而言, 除上述主剂之外, 本发明的液态固化性环氧树脂组合物还可包含例如固化剂 (D) 和固化促进剂 (E)、或者包含固化催化剂 (F)。

[0056] [固化剂 (D)]

[0057] 上述固化剂 (D) 具有通过与脂环族环氧化合物 (A) 反应而使环氧树脂组合物固化的功能。作为固化剂 (D), 可使用通常作为环氧树脂组合物用固化剂所公知常用的固化剂。其中, 作为固化剂 (D), 优选 25℃ 为液态的酸酐, 可例举例如甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐、甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐等。固化剂 (D) 可单独使用, 或两种以上组合使用。此外, 优选使例如邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基环己烯二羧酸酐等在常温 (约 25℃) 为固态的酸酐溶解于在常温 (约 25℃) 为液态的酸酐中, 作为液态混合物使用。

[0058] 需要说明的是, 在使用上述酸酐作为固化剂 (D) 的情况下, 可通过利用本发明的液态固化性环氧树脂组合物经热发生酸酐固化, 从而获得树脂固化物。

[0059] 作为固化剂 (D), 可使用商品名“RIKACID MH”(新日本理化(株) 制造)、商品名“RIKACID MH-700”(新日本理化(株) 制造)、商品名“HN-5500”(日立化成工业(株) 制造) 等市售品。

[0060] 固化剂 (D) 的混合量没有特别限制,但优选相对于上述成分 (A) 100 重量份为 50 ~ 150 重量份,更优选 52 ~ 145 重量份,进一步优选 55 ~ 140 重量份。更具体地,优选以可发挥固化剂效果的有效量,即,相对于作为上述成分 (A) 的脂环族环氧化合物以及任意添加的其它环氧化合物中的环氧基 1 当量,通常为 0.5 ~ 1.5 的酸酐当量的比例使用固化剂 (D)。

[0061] [固化促进剂 (E)]

[0062] 作为上述固化促进剂 (E),只要是为了促进环氧化合物固化而常用的固化促进剂即可,没有特别限制,可使用例如,叔胺、叔胺盐、咪唑类、有机磷类化合物、季铵盐、季磷盐、有机金属盐、硼化合物等。固化促进剂 (E) 可单独使用,或两种以上组合使用。

[0063] 作为叔胺,可列举例如,月桂基二甲基胺、N,N-二甲基环己基胺、N,N-二甲基苄基胺、N,N-二甲基苯胺、(N,N-二甲基氨基甲基)苯酚、2,4,6-三(N,N-二甲基氨基甲基)苯酚、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬烯-5(DBN)等。

[0064] 作为叔胺盐,可列举例如,上述叔胺的羧酸盐、磺酸盐、无机酸盐等。作为羧酸盐,可例举辛酸盐等碳原子数为 1 ~ 30(特别是,碳原子数 1 ~ 10)的羧酸的盐(特别是,脂肪酸盐)等。作为磺酸盐,可例举对甲苯磺酸盐、苯磺酸盐、甲烷磺酸盐、乙烷磺酸盐等。作为叔胺盐的代表例,可例举 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7(DBU)的盐(例如,对甲苯磺酸盐、辛酸盐)等。

[0065] 作为咪唑类,可列举例如,2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2,4-二氨基-6-(2-甲基咪唑基乙基)-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-(2-十一烷基咪唑基乙基)-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-(2-乙基-4-甲基咪唑基乙基)-1,3,5-三嗪、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑等。

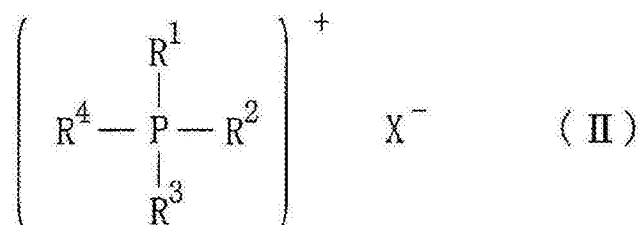
[0066] 作为有机磷类化合物,可例举例如三苯基膦等。

[0067] 作为季铵盐,可例举例如,溴化四乙基铵、溴化四丁基铵等。

[0068] 作为季磷盐,可例举例如,由下述通式 (II) 所表示的化合物等,

[0069] [化学式 5]

[0070]



[0071] (式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 为相同或不同,表示碳原子数为 1 ~ 16 的烃基。X 为羧酸或有机磺酸的阴离子残基。)

[0072] 对于上述碳原子数为 1 ~ 16 的烃基,可例举例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、

异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基等直链或支链烷基；乙烯基、烯丙基、丁烯基等直链或支链烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基、菲基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基等。其中，优选碳原子数为 1～6 的直链或支链烷基，特别优选丁基。

[0073] 作为上述“羧酸或有机磺酸的阴离子残基”中的“羧酸”，可例举例如，辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸等碳原子数为 1～20 的脂肪族单羧酸；1, 2, 4, 5- 环己烷四羧酸、双环 [2. 2. 1] 庚烷 -2, 3- 二羧酸、甲基双环 [2. 2. 1] 庚烷 -2, 3- 二羧酸等脂环族羧酸（单环脂环族单羧酸或多羧酸、交联环状单羧酸或多羧酸）等。需要说明的是，脂环族羧酸的脂环中，还可键合甲基等碳原子数为 1～4 的直链或支链烷基、甲氧基等碳原子数为 1～4 的烷氧基、氯原子等卤素原子等的取代基。作为上述羧酸，其中优选碳原子数为 10～18 的脂肪族单羧酸、碳原子数为 8～18 的脂环族多羧酸。

[0074] 作为上述“羧酸或有机磺酸的阴离子残基”中的“有机磺酸”，可列举例如，甲烷磺酸、乙烷磺酸、1- 丙烷磺酸、2- 丙烷磺酸、1- 丁烷磺酸、1- 戊烷磺酸、1- 己烷磺酸、1- 辛烷磺酸、1- 癸烷磺酸、1- 十二烷基磺酸等脂肪族磺酸（例如，碳原子数为 1～16 的脂肪族磺酸等）；苯磺酸、对甲苯磺酸、4- 乙基苯磺酸、3-（直链或支链辛基）苯磺酸、4-（直链或支链辛基）苯磺酸、3-（直链或支链十二烷基）苯磺酸、4-（直链或支链十二烷基）苯磺酸、2, 4- 二甲基苯磺酸、2, 5- 二甲基苯磺酸、4- 甲氧基苯磺酸、4- 乙氧基苯磺酸、4- 氯苯磺酸等。

[0075] 作为季磷盐的代表例，可例举四丁基磷癸酸盐、四丁基磷月桂酸盐、四丁基磷肉豆蔻酸盐、四丁基磷棕榈酸盐、四丁基磷阳离子与双环 [2. 2. 1] 庚烷 -2, 3- 二羧酸和 / 或甲基双环 [2. 2. 1] 庚烷 -2, 3- 二羧酸的阴离子所成的盐、四丁基磷阳离子与 1, 2, 4, 5- 环己烷四羧酸的阴离子所成的盐、四丁基磷阳离子与甲烷磺酸的阴离子所成的盐、四丁基磷阳离子与苯磺酸的阴离子所成的盐、四丁基磷阳离子与对甲苯磺酸的阴离子所成的盐、四丁基磷阳离子与 4- 氯苯磺酸的阴离子所成的盐、四丁基磷阳离子与十二烷基苯磺酸的阴离子所成的盐等。

[0076] 作为有机金属盐，可例举例如，辛酸锡、辛酸锌、二月桂酸二丁基锡、乙酰丙酮铝配位化合物等。

[0077] 作为硼化合物，可例举例如，三氟化硼、三苯基硼酸酯等。

[0078] 作为固化促进剂 (E)，还可使用商品名“U-CAT SA-506”、“U-CAT SA-102”、“U-CAT5003”（以上，由 SAN APPO（株）制造）等的市售品。

[0079] 固化促进剂 (E) 的混合量没有特别限制，但优选相对于固化剂 (D) 100 重量份为 0.05～5 重量份，更优选 0.1～3 重量份，进一步优选 0.2～3 重量份，特别优选 0.25～2.5 重量份。固化促进剂 (E) 的混合量小于 0.05 重量份时，存在固化促进的效果不充分的情况。另一方面，如果固化促进剂 (E) 的混合量超过 5 重量份，则存在固化物的色调变差的情况。固化促进剂 (E) 是指在通过酸酐来固化环氧化合物时，具有促进固化反应的功能的化合物。

[0080] [固化催化剂 (F)]

[0081] 上述固化催化剂 (F) 是阳离子聚合引发剂（阳离子催化剂）。上述阳离子聚合引发剂是释放由加热或光照而引发阳离子聚合的物质的引发剂。

[0082] 在固化催化剂 (F) 中, 作为由加热产生阳离子种的阳离子聚合引发剂, 可列举例如芳基重氮盐、芳基碘鎓盐、芳基铊盐、丙二烯-离子配位化合物等, 可优选使用 PP-33、CP-66、CP-77 (ADEKA (株) 制造)、FC-509 (3M 制造)、UVE1014 (G.E. 制造)、San Aid SI-60L、San Aid SI-80L、San Aid SI-100L、San Aid SI-110L (三新化学工业(株) 制造)、CG-24-61 (Ciba • Japan (株) 制造) 等市售品。进一步地, 还可以为铝或钛等金属与乙酰乙酸或二酮类的螯合物、和三苯基硅烷醇等硅烷醇所形成的化合物, 或铝或钛等金属与乙酰乙酸或二酮类的螯合物、和双酚 S 等酚类所形成的化合物。

[0083] 在固化催化剂 (F) 中, 作为由紫外线照射产生阳离子种的阳离子聚合引发剂, 可列举例如, 六氟锑酸盐、五氟羟基锑酸盐、六氟磷酸盐、六氟砷酸盐等, 可优选使用商品名“CPI-100P” (SAN APRO (株) 制造)、商品名“CD-1010”、“CD-1011”、“CD-1012” (以上, 由美国 SATOMER 制造)、商品名“Irgacure264” (Ciba • Japan (株) 制造)、商品名“CIT-1682” (日本曹达(株) 制造) 等市售品。

[0084] 需要说明的是, 在使用固化催化剂 (F) 的情况下, 由本发明液态固化性环氧树脂组合物通过热或光而发生阳离子固化, 可获得树脂组合物。

[0085] 固化催化剂 (F) 的混合量没有特别限制, 但优选相对于上述成分 (A) 100 重量份为 0.01 ~ 15 重量份, 更优选 0.05 ~ 12 重量份, 进一步优选 0.1 ~ 10 重量份。通过在上述范围内混合, 可获得耐热性、透明性、耐候性等良好的固化物。

[0086] [各种添加剂]

[0087] 根据需要, 本发明的液态固化性环氧树脂组合物还可包含分子中具有两个以上末端羟基的聚酯多元醇和 / 或聚碳酸酯多元醇。通过含有上述聚酯多元醇和 / 或聚碳酸酯多元醇, 可维持树脂固化物的耐热性, 同时提高耐热循环性。需要说明的是, 上述羟基可为醇性羟基, 也可以是酚性羟基。上述聚酯多元醇或者聚碳酸酯多元醇只要在与成分 (A) 等混合后能够形成液态的固化性环氧树脂组合物即可, 没有特别限制, 但优选上述聚酯多元醇或者聚碳酸酯多元醇本身为液态。上述聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇的数均分子量优选为 200 ~ 10000, 更优选 300 ~ 5000, 进一步优选 400 ~ 4000。在分子量小于 200 时, 存在降低弹性模量、提高弯曲强度的效果会降低的情况, 而分子量超过 10000 时, 则存在常温 (25℃) 下不能成为液态的情况。相对于 100 重量份成分 (A), 聚酯多元醇和 / 或聚碳酸酯多元醇的混合量 (总量) 优选为 5 ~ 50 重量份, 更优选 10 ~ 45 重量份, 进一步优选 20 ~ 40 重量份。如果上述聚酯多元醇和 / 或聚碳酸酯多元醇的混合量超过 50 重量份, 则存在虽然弯曲强度提高但耐热性、透明性降低的情况。另一方面, 小于 5 重量份时, 存在通过加入上述聚酯多元醇和 / 或聚碳酸酯多元醇而获得的效果变小的情况。

[0088] 上述聚酯多元醇和 / 或聚碳酸酯多元醇可由直链多元醇、支链多元醇中的任意种构成, 还可由两种以上的直链、支链多元醇构成, 或者也可由直链多元醇和支链多元醇构成。

[0089] 上述聚酯多元醇是在分子内具有酯骨架的聚酯多元醇, 与常规的制造聚酯多元醇的方法相同, 其通过酯交换反应、内酯的开环聚合等来合成。作为上述聚酯多元醇的合成中所使用的多元醇, 可列举乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,12-十二烷基二醇、聚丁二烯二醇、新戊二醇、四亚甲基二醇、丙二醇、二丙二醇、丙三醇、

三羟甲基丙烷、1, 3-二羟基丙酮、己二醇、1, 2, 6-己三醇、双三羟甲基丙烷、季戊四醇等。作为上述聚酯多元醇合成中所使用的羧酸,可例举草酸、己二酸、癸二酸、富马酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、壬二酸、柠檬酸、2, 6-萘二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、柠康酸、1, 10-癸烷基二羧酸、甲基六氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、均苯四酸酐、偏苯三酸酐、乳酸、苹果酸、羟基乙酸、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸等。此外,作为内酯开环聚合时的内酯类,可例举 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、 γ -丁内酯等。

[0090] 作为上述聚酯多元醇的市售品,可例举商品名 PLACCEL205U、L205AL、L208AL、L212AL、L220AL、L230AL、220ED、220EC、220EB、303、305、308、312、L312AL、320、L320AL、410、410D、P3403、E227、DC2009、DC2016、DC2209(以上,由大赛璐化学工业(株)制造)等。

[0091] 上述聚碳酸酯多元醇是具有碳酸酯骨架的聚碳酸酯多元醇,与常规的制造聚碳酸酯多元醇的方法相同,其可通过光气法,或者通过使用碳酸二甲酯、碳酸二乙酯的碳酸二烷基酯或碳酸二苯基酯的碳酸酯交换反应(日本特开昭 62-187725 号公报、日本特开平 2-175721 号公报、日本特开平 2-49025 号公报、日本特开平 3-220233 号公报、日本特开平 3-252420 号公报)等来合成。因为碳酸酯键不易受热分解,因此由聚碳酸酯多元醇形成的树脂固化物即使在高温高湿下也示出优异的稳定性。

[0092] 作为与碳酸二烷基酯一起用于碳酸酯交换反应的多元醇,可例举 1, 6-己二醇、乙二醇、二乙二醇、1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇、1, 3-丁二醇、2, 3-丁二醇、1, 5-戊二醇、3-甲基-1, 5-戊二醇、1, 4-环己烷二甲醇、1, 12-十二烷基二醇、丁二烯二醇、新戊二醇、四亚甲基二醇、丙二醇、二丙二醇等。

[0093] 上述聚碳酸酯多元醇的数均分子量没有特别限制,但优选 200 ~ 10000,更优选 300 ~ 5000,进一步优选 400 ~ 4000。当数均分子量小于 200 时,存在弹性模量降低、弯曲强度提高的效果发生降低的情况,如果数均分子量超过 10000,则存在常温(25℃)下不能成为液态的情况。

[0094] 作为上述聚碳酸酯多元醇的市售品,可例举 PLACCEL CD205、CD210、CD220、CD205PL、CD205HL、CD210PL、CD210HL、CD220PL、CD220HL、CD220EC、CD221T(以上,由大赛璐化学工业(株)制造)、ETERNACOLL UH-CARB50、UH-CARB100、UH-CARB300、UH-CARB90(1/3)、UH-CARB90(1/1)、UH-CARB100(以上,由宇部兴产(株)制造)、DURANOL T6002、T5652、T4672、T4692、G3452(以上,由旭化成 Chemicals(株)制造)等。

[0095] 上述聚碳酸酯多元醇的混合量没有特别限制,但相对于成分(A)100重量份,优选 5 ~ 50 重量份、更优选 10 ~ 45 重量份,进一步优选 20 ~ 40 重量份。如果上述聚碳酸酯多元醇的混合量超过 50 重量份,则存在虽然弯曲强度提高但透明性降低的情况,相反地,小于 5 重量份时,存在通过加入上述聚碳酸酯多元醇而获得的效果变小的情况。

[0096] 另外,本发明的液态固化性环氧树脂组合物还可根据需要包含具有羟基的低分子量化合物。由于含有上述具有羟基的低分子量化合物,可使固化反应温和地进行。作为具有羟基的低分子量化合物,可列举例如乙二醇、二乙二醇、丙三醇等。需要说明的是,上述具有羟基的低分子量化合物为低分子量物质,并且不同于上述聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇。

[0097] 另外,除此之外,在不对粘度或电特性等造成不良影响的范围内,可在本发明的液态固化性环氧树脂组合物中混合各种添加剂。作为这些添加剂,可列举例如有机硅类或氟

类消泡剂、 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂、填料、抗氧剂、阻燃剂、着色剂等。上述各种添加剂的混合量没有特别限制,但基于树脂组合物的重量计,优选 5% 以下。

[0098] 因为本发明的液态固化性环氧树脂组合物粘度低、作为树脂固化物时的玻璃化转变温度高、吸水率低,因此可优选用于半导体密封用途,光半导体等的密封用途,电子零件的粘合用途,密封剂、线圈铸塑用途、基板材料用途等。其中,特别优选用作半导体密封用树脂组合物。

[0099] 本发明的液态固化性环氧树脂组合物没有特别限制,可通过加热、和 / 或通过照射紫外线等光 (活性能量线),使本发明的液态固化性环氧树脂组合物固化成树脂固化物。

[0100] [树脂固化物]

[0101] 本发明的树脂固化物,通过使本发明液态固化性环氧树脂组合物固化而获得。本发明的树脂固化物至少包含来自分子内具有环状脂肪族骨架和两个以上环氧基的脂环族环氧化合物 (A) 的部位、和二氧化硅 (B)。

[0102] [半导体装置]

[0103] 本发明的半导体装置,通过用于半导体密封用的本发明的液态固化性环氧树脂组合物对半导体元件进行密封而形成。

[0104] 需要说明的是,本发明的液态固化性环氧树脂组合物,通过将主剂 (成分 (A)、成分 (B)、以及成分 (C) 的混合物)、固化剂、以及固化促进剂等,或者主剂以及固化催化剂等混合而获得。另外,即使是上述主剂的单体,也可用作本发明的液态固化性环氧树脂组合物。在这种情况下,优选将本发明的液态固化性环氧树脂组合物用于热固化性树脂组合物、光 (活性能量线) 固化性树脂组合物用途等。

[0105] 制造本发明的液态固化性环氧树脂组合物可使用公知的方法。例如,通过将给定量的各成分 (A)、成分 (B)、成分 (C) 的主剂、以及任选使用的添加剂等 (例如,成分 (D)、成分 (E)、成分 (F) 等) 混合,优选在真空加热下消除气泡并且搅拌混合而制备。通常,优选将搅拌混合时的温度设定为 10 ~ 150℃。在制备时设定温度小于 10℃ 时,则粘度过高并且难以进行均匀的搅拌混合操作,相反地,当制备时温度超过 150℃,则发生固化反应而不能获得正常的液态固化性环氧树脂组合物,因此不优选。在搅拌混合时,使用通用机器例如配备减压装置的单螺杆或多螺杆挤压机、捏合机、溶解器,例如进行 10 分钟左右的搅拌混合而制备。

[0106] 将由此制备的液态固化性环氧树脂组合物注入给定的成形模具内,在给定条件下固化 (加热固化或光固化) 后进行半导体密封等。例如,在将本发明的液态固化性环氧树脂组合物加热固化 (通过热而酸酐固化、阳离子固化) 时的固化温度没有特别限制,但优选 100 ~ 200℃、更优选 100 ~ 190℃、进一步优选 100 ~ 180℃。另外,固化时间例如优选 30 ~ 600 分钟,更优选 45 ~ 540 分钟,进一步优选 60 ~ 480 分钟。在固化温度和固化时间比上述范围的下限值低 (短) 的情况下,固化不充分,相反地,在比上述范围的上限值高 (长) 的情况下,则存在导致树脂成分分解的情况,因此均不优选。固化条件可根据各种条件进行适当调整,例如固化温度高时固化时间短、固化温度低时固化时间长等。需要说明的是,固化可多步进行。

[0107] 另一方面,对于使本发明液态固化性环氧树脂组合物进行光固化 (光阳离子固化) 时所照射的活性能量线 (光) 没有特别限制,但是可列举例如紫外线或电子束等,其中优

选使用紫外线。上述紫外线的波长,可根据固化催化剂的种类等进行适当选择。另外,活性能量线的照射条件没有特别限制,可根据环氧树脂组合物的种类或膜厚、固化催化剂的种类或量等进行适当选择,但例如在使用紫外线的情况下,该照射量(剂量)优选为 $10 \sim 10,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、更优选 $50 \sim 5,000 \text{ J/cm}^2$ 。作为上述紫外线的照射源,可列举例如高压汞灯、超高压汞灯、氙灯、碳弧灯、金属卤化物灯、太阳光、LED 灯等。

[0108] 如上所述,对本发明的液态固化性环氧树脂组合物照射活性能量线使其光固化之后,可根据需要进一步加热。通过施加这种加热,可获得减少树脂固化物中的未反应物、提高树脂固化物的固化度、释放应力等的效果。另外,有时可以获得提高树脂固化物的硬度和粘着性的效果。上述加热通常在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 的气体氛围温度、 $1 \sim 300$ 分钟的条件下进行。

[0109] 实施例

[0110] 以下,通过实施例对本发明进行具体地说明,但本发明不限于这些实施例。需要说明的是,各实施例中的液态固化性环氧树脂组合物的物性根据以下所示方法测定。

[0111] [粘度稳定性]

[0112] 测定将液态固化性环氧树脂组合物在 120°C 搅拌 1 小时时的、加热(加热搅拌)前后的粘度。所述粘度用 E 型粘度计(东机产业(株)制造)“TVE-22H”测定(25°C)。

[0113] 实施例 1

[0114] 将作为成分(A)的 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己羧酸酯 60 重量份和作为成分(B)的二氧化硅 40 重量份混合而成的树脂组合物(NANO RESIN 公司制造,商品名“NANOPOX E600”)100 重量份,与作为成分(C)的双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯((株)ADEKA 制造,商品名“ADK STAB PEP-36”)0.5 重量份作为主剂。

[0115] 用 THINKY (株)制造的“あわとり練太郎”,将其在室温搅拌 20 分钟并使其混合,以获得液态固化性环氧树脂组合物。

[0116] 确定所得液态固化性环氧树脂组合物的粘度稳定性,加热搅拌后的粘度为 $2,940 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (主剂混合后(加热搅拌前)的粘度: $2,360 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)。

[0117] 实施例 2

[0118] 将作为成分(A)的 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己羧酸酯(大赛璐化学工业(株)制造,商品名“CELLOXIDE2021P”)60 重量份、作为成分(B)的熔融二氧化硅(龙森(株)制造,商品名“FUSELEX RD-8”)40 重量份,与作为成分(C)的双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯((株)ADEKA 制造,商品名“ADK STAB PEP-36”)0.5 重量份用作主剂。

[0119] 将其在 80°C 搅拌 90 分钟并使其混合,以获得液态固化性环氧树脂组合物。

[0120] 确定所得液态固化性环氧树脂组合物的粘度稳定性,加热搅拌后的粘度为 $900 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (主剂混合后的粘度: $870 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)。

[0121] 比较例 1

[0122] 确定作为成分(A)的 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己羧酸酯 60 重量份、作为成分(B)的二氧化硅 40 重量份混合而成的树脂组合物(NANO RESIN 公司制造,商品名“NANOPOX E600”)的粘度稳定性,加热搅拌后的粘度为 $3,380 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (加热搅拌前的粘度: $2,360 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)。

[0123] 比较例 2

[0124] 除了不使用成分 (C) 双 (2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯 ((株)ADEKA 制造,商品名“ADK STAB PEP-36”)之外,以与实施例 2 相同的方式进行混合,获得液态固化性环氧树脂组合物。

[0125] 确定所得液态固化性环氧树脂组合物的粘度稳定性,加热搅拌后的粘度为 5,700mPa·s(主剂混合后的粘度:2,000mPa·s)。

[0126] 如上所述,混合了上述成分 (A)、成分 (B)、以及成分 (C) 的液态固化性环氧树脂组合物(实施例)粘度稳定性高,保存性(贮藏稳定性)优异。另一方面,未混合成分 (C) 的树脂组合物(比较例)粘度稳定性低,保存性差。

[0127] 工业实用性

[0128] 本发明的液态固化性环氧树脂组合物是含有二氧化硅的环氧树脂组合物,其粘度低且保存性(贮藏稳定性)优异。本发明的液态固化性环氧树脂组合物含有二氧化硅,因此将该组合物固化而得到的树脂固化物热膨胀率低,特别是可优选用作半导体密封用树脂组合物。