



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119585336 A

(43) 申请公布日 2025.03.07

(21) 申请号 202380054282.0

(22) 申请日 2023.07.27

(30) 优先权数据

2022-121296 2022.07.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/027516 2023.07.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/024881 JA 2024.02.01

(71) 申请人 三键有限公司

地址 日本东京

(72) 发明人 岩泽淳也 今井雄介 三桥向辉

(74) 专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理有限公司 11291

专利代理师 黄志华 洪秀川

(51) Int.Cl.

C08G 59/20 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

环氧树脂组合物

(57) 摘要

以往,若出于提高操作性的目的而添加分子量低的成分,则分子量低的成分容易挥发,难以抑制以排气形式的排出,但本发明即使出于提高操作性的目的而添加分子量低的成分,也能够抑制固化时的排气产生,并且能够在低温下进行固化。本发明的环氧树脂组合物包含(A)~(D)成分,其中,相对于(A)成分的合计,1分子中不包含芳香环的环氧树脂为9.5质量%以下,所述环氧树脂组合物相对于组合物整体而言包含25质量%以下的(D)成分。(A)成分:环氧树脂、(B)成分:1分子中具有2个以上硫醇基的化合物、(C)成分:固化促进剂、(D)成分:填充剂。

1. 一种环氧树脂组合物,其包含(A)~(D)成分,  
(A)成分:环氧树脂、  
(B)成分:1分子中具有2个以上硫醇基的化合物、  
(C)成分:固化促进剂、  
(D)成分:填充剂,  
其中,相对于(A)成分的合计,1分子中不包含芳香环的环氧树脂为9.5质量%以下,相对于组合物整体,包含25质量%以下的(D)成分。
2. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,所述(A)成分包含1分子中具有1个环氧基的化合物和1分子中具有2个以上环氧基的化合物。
3. 根据权利要求2所述的环氧树脂组合物,其中,相对于(A)成分的合计,包含0.1质量%~30质量%的所述1分子中具有1个环氧基的化合物。
4. 根据权利要求2所述的环氧树脂组合物,其中,所述1分子中具有2个以上环氧基的化合物包含1分子中不包含芳香环的环氧树脂和1分子中包含芳香环的环氧树脂。
5. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,所述(C)成分为环氧加成型胺化合物。
6. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,所述(D)成分为利用苯基氨基硅烷进行了表面处理的无机填充剂。
7. 根据权利要求6所述的环氧树脂组合物,其中,所述无机填充剂为二氧化硅。
8. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,所述(D)成分的50%平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 。
9. 一种非接触型喷射分配用环氧树脂组合物,其包含权利要求1所述的环氧树脂组合物。
10. 一种固化物,其是使权利要求1所述的环氧树脂组合物加热固化而得到的固化物。
11. 根据权利要求10所述的固化物,其固化时的加热减量为0.40质量%以下。
12. 根据权利要求10所述的固化物,其固化时的表面固化时间为950秒以内。
13. 一种环氧树脂组合物,其基于热重差热分析装置测得的固化时的加热减量为0.40质量%以下,其基于刚体摆型物性试验器测得的表面固化时间为950秒以内。
14. 根据权利要求13所述的环氧树脂组合物,其包含以下的(A)~(D)成分,  
(A)成分:环氧树脂、  
(B)成分:1分子中具有2个以上硫醇基的化合物、  
(C)成分:固化促进剂、  
(D)成分:填充剂。

## 环氧树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及固化时的排气的产生少的环氧树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 在半导体等电子部件的组装中,存在因从粘接剂、粘合剂产生的排气而造成影响的例子。在日本特再公表2020-184199号公报(对应于EP3 940 764A1)中,为了减少排气,采取的是:通过对粘合剂进行预烘焙(预加热)而事先使排气排出的工序。但是,成为因工序为多阶段而导致运行成本增大的情形。另一方面,在粘接剂中,出于提高操作性的目的,有时添加分子量低的成分,但分子量低的成分容易挥发,有可能以排气的形式排出。

### 发明内容

[0003] 以往,若出于提高操作性的目的而添加分子量低的成分,则分子量低的成分容易挥发,难以抑制以排气的形式的排出。

[0004] 因此,本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种(特别是即使添加分子量低的成分,也)能够抑制固化时的排气产生的技术。另外,本发明的另一目的在于提供一种能够在低温下进行固化的环氧树脂组合物。

[0005] 本发明人等为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现了涉及固化时的排气的产生少的环氧树脂组合物的方法,从而完成了本发明。

[0006] 下面对本发明的主旨进行说明。本发明的第一实施方式为一种环氧树脂组合物,其包含(A)~(D)成分,

[0007] (A)成分:环氧树脂、

[0008] (B)成分:1分子中具有2个以上硫醇基的化合物、

[0009] (C)成分:固化促进剂、

[0010] (D)成分:填充剂,

[0011] 其中,相对于上述(A)成分的合计,1分子中不包含芳香环的环氧树脂的含量为9.5质量%以下,相对于上述组合物整体,上述(D)成分的含量为25质量%以下。

[0012] 本发明的第二实施方式为第一实施方式所述的环氧树脂组合物,其中,上述(A)成分包含:1分子中具有1个环氧基的化合物(包含1分子中具有芳香环且1分子中仅具有1个环氧基的化合物)和1分子中具有2个以上环氧基的化合物(包含1分子中具有芳香环且1分子中具有2个以上环氧基的化合物)。

[0013] 本发明的第三实施方式为第二实施方式所述的环氧树脂组合物,其中,相对于上述(A)成分的合计,以0.1~30质量%的比例包含上述1分子中具有1个环氧基的化合物。

[0014] 本发明的第四实施方式为第二实施方式或第三实施方式所述的环氧树脂组合物,其中,上述1分子中具有2个以上环氧基的化合物包含:1分子中不包含芳香环的环氧树脂和1分子中包含芳香环的环氧树脂。

[0015] 本发明的第五实施方式为第一实施方式~第四实施方式中任一项所述的环氧树

脂组合物,其中,上述(C)成分为环氧加成型胺化合物。

[0016] 本发明的第六实施方式为第一实施方式~第五实施方式中任一项所述的环氧树脂组合物,其中,上述(D)成分为用苯基氨基硅烷进行了表面处理的无机填充剂。

[0017] 本发明的第七实施方式为第六实施方式所述的环氧树脂组合物,其中,上述无机填充剂为二氧化硅。

[0018] 本发明的第八实施方式为第一实施方式~第七实施方式中任一项所述的环氧树脂组合物,其中,上述(D)成分的50%平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 。

[0019] 本发明的第九实施方式为一种非接触型喷射分配用环氧树脂组合物,其包含第一实施方式~第八实施方式中任一项所述的环氧树脂组合物。

[0020] 本发明的第十实施方式为一种固化物,其是使第一实施方式~第八实施方式中任一项所述的环氧树脂组合物加热固化而得的固化物。

[0021] 本发明的第十一实施方式为第十实施方式所述的固化物,其固化时的加热减量 $0.40$ 质量%以下。

[0022] 本发明的第十二实施方式为第十实施方式或第十一实施方式所述的固化物,其固化时的表面固化时间为 $950$ 秒以内。

[0023] 本发明的第十三实施方式为一种环氧树脂组合物,其基于热重差热分析装置测得的固化时的加热减量 $0.40$ 质量%以下,其基于刚体摆型物性试验器测得的表面固化时间为 $950$ 秒以内。

[0024] 本发明的第十四实施方式为第十三实施方式所述的环氧树脂组合物,其包含下述的(A)~(D)成分,

[0025] (A)成分:环氧树脂、

[0026] (B)成分:1分子中具有2个以上硫醇基的化合物、

[0027] (C)成分:固化促进剂、

[0028] (D)成分:填充剂。

### 具体实施方式

[0029] 本发明涉及一种环氧树脂组合物,其包含下述(A)~(D)成分,

[0030] (A)成分:环氧树脂、

[0031] (B)成分:1分子中具有2个以上硫醇基的化合物、

[0032] (C)成分:固化促进剂、

[0033] (D)成分:填充剂,

[0034] 其中,相对于(A)成分的合计,1分子中不包含芳香环的环氧树脂的含量为 $9.5$ 质量%以下,相对于组合物整体,(D)成分的含量为 $25$ 质量%以下。

[0035] 对于本发明所述的环氧树脂组合物而言,即使出于提高操作性的目的而添加分子量低的成分(例如分子量为 $225$ 以下的成分)(即使是低粘度的组合物),也能够抑制固化时的排气产生,并且能够在低温下进行固化(特别是 $80^{\circ}\text{C}$ 下的表面固化时间为 $950$ 秒以内,特别是小于 $900$ 秒)。此处,“表面固化时间”按照下述实施例中进行记载的方法进行测定。

[0036] 环氧树脂组合物的粘度小于 $1200$  ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ),优选为 $1000$  ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )以下,更优选为 $800$  ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )以下。环氧树脂组合物的粘度的下限越低越优选,因此没有特别限制,例如为

100(mPa·s)以上。“粘度”按照下述实施例记载的方法测定。

[0037] 另外,在本发明中,“抑制固化时的排气产生”可以利用热重差热分析装置(TG/DTA)以固化时的加热减量(质量%)作为指标来进行评价。具体而言,如果按照下述实施例中记载的[固化时加热减量测定]所测得的固化时加热减量小于0.42质量%,则判断出能够抑制固化时的排气产生。按照下述实施例中记载的[固化时加热减量测定]所测得的固化时加热减量优选为0.40质量%以下,更优选为0.35质量%以下,特别优选为0.30质量%以下。

[0038] 接着,对本发明的详细情况进行说明。需要说明的是,本发明并不限定于以下的实施方式,能够在技术方案的范围进行各种改变。另外,本说明书所记载的实施方式能够通过任意地组合而成为其他实施方式。

[0039] 在整个本说明书中,就单数形式的表述而言,只要没有特别说明,则应当理解为单数形式的表述也包括其复数形式的概念。因此,只要没有特别说明,则应当理解为单数形式的冠词(例如,在英语的情况下为“a”、“an”、“the”等)也包括其复数形式的概念。另外,对于本说明书中使用的术语而言,只要没有特别说明,则应当理解为以该领域中通常使用的含义来使用。因此,除非另有定义,否则本说明书中使用的所有专业术语和科技术语具有与本发明所属领域的本领域技术人员通常所理解的含义相同的含义。在相矛盾的情况下,本说明书(包括定义在内)优先。

[0040] 在本说明书中,表示范围的“X~Y”包括X和Y,是指“X以上且Y以下”。

[0041] 作为本发明中可以使用的(A)成分,是1分子中具有1个以上环氧基的化合物,也将(A)成分称为环氧树脂。进而,为了减少固化时的排气产生,相对于(A)成分的合计,1分子中不包含芳香环的环氧树脂的含量为9.5质量%以下。若相对于(A)成分的合计而言1分子中不包含芳香环的环氧树脂的含量超过9.5质量%,则1分子中包含芳香环的环氧树脂的比例变得过少,无法充分抑制固化时的排气产生。从进一步有效地减少固化时的排气产生的观点考虑,相对于(A)成分的合计,1分子中不包含芳香环的环氧树脂的含量优选为9.0质量%以下,更优选为8.0质量%以下。1分子中不包含芳香环的环氧树脂的含量相对于(A)成分的合计而言优选为5.0质量%以上,更优选超过6.0质量%,特别优选为6.5质量%以上。为了低粘度化及维持固化物的强度,(A)成分优选包含:1分子中具有1个环氧基的化合物和1分子中具有2个以上环氧基的化合物。另外,相对于(A)成分的合计,优选以0.1~30质量%的比例包含1分子中具有1个环氧基的化合物,更优选以5~30质量%的比例包含1分子中具有1个环氧基的化合物,特别优选以10~20质量%的比例包含1分子中具有1个环氧基的化合物。

[0042] 进而,为了减少固化时的排气,优选1分子中具有2个以上环氧基的化合物包含:1分子中不包含芳香环的环氧树脂和1分子中包含芳香环的环氧树脂。虽然不知晓明确的理由,但分别地,1分子中包含芳香环的环氧树脂能够发挥出抑制以排气成分的形式向组合物外的挥发的功能,另外,1分子中不具有芳香环的环氧树脂能够发挥出降低组合物的粘度的功能。需要说明的是,上述为推定,本发明并不受上述机限制定。

[0043] 作为1分子中包含芳香环且1分子中具有2个以上环氧基的化合物,可举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、酞型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、联苯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂及它们的氧化烯改性体等,但并不限定于这些。它们在25°C下可以为液体、半固

体、固体。另外,可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。作为具体例,作为Mitsubishi Chemical Corporation制的jER系列,可举出825、827、828、828EL、828XA、828US、806、806H、807、152、871、872、YL980、YL983U、YX8000、YX8034、834等,作为DIC株式会社制的EPICLON系列,可举出840、840S、850、850S、850CRP、850-LC、830、835、EXA-830LVP、EXA-830LVP、EXA-835LV、N-730A等,作为ADEKA Corporation制的EP系列,可举出4100、4100G、4100E、4300E、4530、4901、4901E、4000L等,作为Nagase ChemteX Corporation制的DENACOL系列,可举出EX-810、EX-811、EX-850、EX-821、EXA-920、EX-201、EX-212等,但并不限于这些。

[0044] 作为1分子中包含芳香环且1分子中仅具有1个环氧基的化合物,可举出甲基苯基缩水甘油醚、乙基苯基缩水甘油醚、丙基苯基缩水甘油醚、丁基苯基缩水甘油醚、戊基苯基缩水甘油醚、己基苯基缩水甘油醚、庚基苯基缩水甘油醚、辛基苯基缩水甘油醚、壬基苯基缩水甘油醚、癸基苯基缩水甘油醚、4-叔丁基苯基缩水甘油醚、4-仲丁基苯基缩水甘油醚等,但并不限于这些。优选在25℃下为液体。具体而言,作为Nagase ChemteX Corporation制的DENACOL系列,可举出EX-141、EX-142-IM、EX-145、EX-146等,作为ADEKA Corporation制的ADEKA GLYCIROL系列,可举出ED-509E、ED-509S、ED-529等,但并不限于这些。它们在25℃下可以为液体、半固体、固体。另外,可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0045] 作为1分子中不包含芳香环且1分子中具有2个以上环氧基的化合物,可举出山梨糖醇聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、双甘油聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、氢化双酚A二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、1,3-双(2,3-环氧丙氧基)-2,2-二甲基丙烷等,但并不限于这些。优选在25℃下为液体。具体而言,作为Nagase ChemteX Corporation制的DENACOL系列,可举出EX-612、EX-614、EX-614B、EX-313、EX-314、EX-421、EX-512、EX-521、EX-1610、EX-321、EX-321L、EX-622、EX-810、EX-810P、EX-811、EX-850、EX-851、EX-821、EX-830、EX-832、EX-841、EX-861、EX-214L、EX-920、EX-201、EX-201-IM、EX-211、EX-212、EX-212L、EX-252、EX-931、EX-991L等,作为ADEKA Corporation制的ADEKA GLYCIROL系列,可举出ED-503、ED-503G、ED-506、ED-523T、ED-523L、ED-505等,但并不限于这些。它们在25℃下可以为液体、半固体、固体。另外,可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0046] 为了提高固化物的可靠性,(A)成分优选组合使用25℃下的液体和25℃下的半固体或固体。半固体或固体的(A)成分的软化点优选为40℃~200℃,进一步优选为50℃~150℃,最优选为55℃~130℃。若为40℃~200℃,则与(A)成分的相容性良好,可以获得低粘度的环氧树脂组合物。在此,半固体特别是利用Gardner/Holtz法测定的P~U的区域。所谓利用Gardner/Holtz法的粘度测定法是指下述测定方法:以与标准粘度进行比较的A~Z、Z1~10来表述恒定温度下的标准玻璃管中的泡的上升速度,进而,在为各个指标的前后的情况下,则附加+、-。另外,在添加半固体或固体的(A)成分的情况下,从初始固化性的观点出

发,优选相对于(A)成分的合计而言以5质量%~20质量%的比例包含半固体或固体的(A)成分,更优选相对于(A)成分的合计而言以8质量%~15质量%的比例包含半固体或固体的(A)成分。

[0047] 本发明中可以使用的(B)成分是1分子中具有2个以上硫醇基的化合物。可以仅使用1种,也可以并用2种以上。作为(B)成分的具体例,可举出脂肪族多硫醇化合物、芳香族多硫醇化合物、具有硫醚键的多硫醇化合物等,但并不限定于这些。

[0048] 作为具有2个硫醇基的脂肪族多硫醇化合物,可举出1,2-乙二硫醇、1,2-丙二硫醇、1,3-丙二硫醇、1,4-丁二硫醇、1,6-己二硫醇、1,7-庚二硫醇、1,8-辛二硫醇、1,9-壬二硫醇、1,10-癸二硫醇、1,12-十二烷二硫醇、2,2-二甲基-1,3-丙二硫醇、3-甲基-1,5-戊二硫醇、2-甲基-1,8-辛二硫醇、1,4-环己烷二硫醇、1,4-双(巯基甲基)环己烷、1,1-环己烷二硫醇、1,2-环己烷二硫醇、双环[2,2,1]庚-外型-顺-2,3-二硫醇(bicyclo[2,2,1]heptaxo-cis-2,3-dithiol)、1,1-双(巯基甲基)环己烷、双(2-巯基乙基)醚、乙二醇双(2-巯基乙酸酯)、及乙二醇双(3-巯基丙酸酯)等,但并不限定于这些。

[0049] 作为具有3个硫醇基的脂肪族多硫醇化合物,可举出1,1,1-三(巯基甲基)乙烷、2-乙基-2-巯基甲基-1,3-丙二硫醇、1,2,3-丙三硫醇、三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、及三[(巯基丙酰氧基)-乙基]异氰脲酸酯等,但并不限定于这些。

[0050] 作为具有4个以上硫醇基的脂肪族多硫醇化合物,可举出季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、及二季戊四醇六-3-巯基丙酸酯等,但并不限定于这些。

[0051] 作为芳香族多硫醇化合物,可举出1,2-二巯基苯、1,3-二巯基苯、1,4-二巯基苯、1,2-双(巯基甲基)苯、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯、1,2-双(2-巯基乙基)苯、1,3-双(2-巯基乙基)苯、1,4-双(2-巯基乙基)苯、1,2-双(2-巯基亚乙基氧基)苯、1,3-双(2-巯基亚乙基氧基)苯、1,4-双(2-巯基亚乙基氧基)苯、1,2,3-三巯基苯、1,2,4-三巯基苯、1,3,5-三巯基苯、1,2,3-三(巯基甲基)苯、1,2,4-三(巯基甲基)苯、1,3,5-三(巯基甲基)苯、1,2,3-三(2-巯基乙基)苯、1,2,4-三(2-巯基乙基)苯、1,3,5-三(2-巯基乙基)苯、1,2,3-三(2-巯基亚乙基氧基)苯、1,2,4-三(2-巯基亚乙基氧基)苯、1,3,5-三(2-巯基亚乙基氧基)苯、1,2,3,4-四巯基苯、1,2,3,5-四巯基苯、1,2,4,5-四巯基苯、1,2,3,4-四(巯基甲基)苯、1,2,3,5-四(巯基甲基)苯、1,2,4,5-四(巯基甲基)苯、1,2,3,4-四(2-巯基乙基)苯、1,2,3,5-四(2-巯基乙基)苯、1,2,4,5-四(2-巯基乙基)苯、1,2,3,4-四(2-巯基亚乙基氧基)苯、1,2,3,5-四(2-巯基亚乙基氧基)苯、1,2,4,5-四(2-巯基亚乙基氧基)苯、2,2'-巯基联苯、4,4'-硫代双-苯硫醇、4,4'-二巯基联苯、4,4'-二巯基联苯、2,5-甲苯二硫醇、3,4-甲苯二硫醇、1,4-萘二硫醇、1,5-萘二硫醇、2,6-萘二硫醇、2,7-萘二硫醇、2,4-二甲基苯-1,3-二硫醇、4,5-二甲基苯-1,3-二硫醇、9,10-蒽二甲烷硫醇、1,3-双(2-巯基乙硫基)苯、1,4-双(2-巯基乙硫基)苯、1,2-双(2-巯基乙硫基甲基)苯、1,3-双(2-巯基乙硫基甲基)苯、1,4-双(2-巯基乙硫基甲基)苯、1,2,3-三(2-巯基乙硫基)苯、1,2,4-三(2-巯基乙硫基)苯、1,3,5-三(2-巯基乙硫基)苯、1,2,3,4-四(2-巯基乙硫基)苯、1,2,3,5-四(2-巯基乙硫基)苯、以及1,2,4,5-四(2-巯基乙硫基)苯等,但并不限定于这些。

[0052] 作为具有硫醚键的多硫醇化合物,可举出双(2-巯基乙基)硫醚、双(2-巯基乙硫

基) 甲烷、1,2-双(2-巯基乙硫基) 乙烷、1,3-双(2-巯基乙硫基) 丙烷、1,2,3-三(2-巯基乙硫基) 丙烷、四(2-巯基乙硫基甲基) 甲烷、1,2-双(2-巯基乙硫基) 丙硫醇、2,5-二巯基-1,4-二噻烷、双(2-巯基乙基) 二硫醚、3,4-噻吩二硫醇、1,2-双(2-巯基乙基) 硫代-3-巯基丙烷、及双-(2-巯基乙硫基-3-巯基丙烷) 硫醚等,但并不限于这些。

[0053] 作为具有二级硫醇基的(B)成分的具体例,可举出季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、1,4-双(3-巯基丁酰氧基) 丁烷、1,3,5-三(3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基乙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基乙烷三(3-巯基丁酸酯)等,但并不限于这些。作为商品,可举出SC有机化学株式会社制的PEMP等、昭和电工株式会社制的Karenc MT(注册商标)系列的PE1、BD1、NR1等,但并不限于这些。

[0054] 相对于(A)成分100质量份,优选含有10~90质量份的(B)成分。相对于(A)成分100质量份,(B)成分更优选为20质量份~80质量份,特别优选为40质量份~80质量份。通过含有10质量份以上的(B)成分,从而维持低温固化性,而在90质量份以下时保存稳定性提高。

[0055] 本发明中可以使用的(C)成分为固化促进剂。作为(C)成分,只要是促进(A)成分和(B)成分的聚合的成分,就可以使用。特别是,若使用纯度高的(B)成分,则即使长时间加热,(A)成分和(B)成分自身也不会固化,但通过添加(C)成分,从而表现出固化性。作为(C)成分,可举出脂肪族胺化合物、脂环式胺化合物、芳香族胺化合物、尿素化合物、咪唑、聚酰胺化合物、酰肼化合物、双氰胺、环氧加成型胺化合物及它们的衍生物。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,从低温固化的观点考虑,优选使用将环氧加成型胺化合物粉碎而得的固化促进剂,所述环氧加成型胺化合物通过在中途将使环氧树脂加成于1~3级胺的反应停止而制造。即,(C)成分优选包含环氧加成型胺化合物,(C)成分更优选为环氧加成型胺化合物。例如,作为(C)成分,可以使用作为环氧化合物改性胺类与尿素改性胺类的混合物的固化剂。作为上述的1~3级胺,可使用咪唑、尿素、胺化合物等。另外,作为(C)成分,从在组合物中的分散的观点出发,50%平均粒径优选为0.1~20 $\mu\text{m}$ ,更优选为5.0~10.0 $\mu\text{m}$ 。需要说明的是,作为粒径的确认方法,可举出激光衍射散射式或微拣选控制方式的粒度/形状分布测定器、光学显微镜、电子显微镜等的图像解析。50%平均粒径是指激光衍射散射式的粒度分布中的累积值为50%时的粒径,以下也简称为平均粒径。

[0056] 作为环氧加成型胺化合物的粉体的具体例,作为Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc制的Amicure系列,可举出PN-23、PN-23J、PN-31、PN-31J、PN-40J、PN-H、PN-R、MY-24、MY-R,作为T&K TOKA Corporation制的Fujicure系列,可举出FXE-1000、FXR-1030、FXR-1081等,但并不限于这些。另外,作为咪唑的具体例,作为四国化成工业株式会社制的CUREZOL系列,可举出SIZ、2MZ-H、C11Z、C17Z、2PZ、2PZ-PW、2P4MZ等,但并不限于这些。

[0057] 相对于(A)成分100质量份,优选含有1~20质量份的(C)成分。相对于(A)成分100质量份,(C)成分更优选为1~10质量份,特别优选为3~6质量份。通过含有1质量份以上的(C)成分,从而低温固化性提高,而在20质量份以下时,可维持保存稳定性。

[0058] 另外,相对于(A)成分和(B)成分的合计100质量份,优选含有0.5~15质量份的(C)成分,更优选含有3~7质量份的(C)成分,特别优选含有3.0~5.0质量份的(C)成分。通过含有0.5质量份以上的(C)成分,从而低温固化性提高,而在15质量份以下时,可维持保存稳定性。

[0059] 本发明中使用的(D)成分为填充剂,相对于组合物整体而言,包含25质量%以下的(D)成分。通常,具有下述趋势:在组合物中愈多地添加(D)成分,则产生的排气愈加减少。虽然不清楚明确的原因,但可知:关于固化时产生的排气,在(D)成分少时得到抑制。虽然仍是一种推测,但可认为:如果大量添加(D)成分,则阻碍(A)~(C)成分的有机成分的聚合反应而难以进行网络形成,由于在该状态下被加热,所以低分子量成分挥发。从进一步减少固化时的排气的观点出发,相对于组合物整体,(D)成分的含量优选小于19.3质量%、更优选为19.0质量%以下。另外,相对于组合物整体,(D)成分的含量通常为5质量%以上,从进一步减少固化时的排气的观点考虑,优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上。从减少固化时的排气的观点出发,相对于(A)成分的合计每100质量份,(D)成分的添加量(含量)优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下。相对于(A)成分的合计每100质量份,(D)成分的添加量(含量)例如为20质量份以上,从减少固化时的排气的观点出发,优选为30质量份以上。另外,相对于(A)成分与(B)成分的合计每100质量份,(D)成分的添加量(含量)为35质量份以下,从减少固化时的排气的观点出发,更优选小于30质量份,特别优选小于25.0质量份。相对于(A)成分与(B)成分的合计每100质量份,(D)成分的添加量(含量)例如为15质量份以上,从减少固化时的排气的观点出发,优选为20.0质量份以上,更优选为23.0质量份以上。

[0060] 填充剂中特别优选无机填充剂,可举出二氧化硅粉、气相二氧化硅粉、氧化铝粉、碳酸钙粉、滑石粉、镍粉、钨粉、碳粉、钨粉、镀敷粉等,但不仅限于此。其中,无机填充剂优选为二氧化硅粉、气相二氧化硅粉、氧化铝粉,更优选为二氧化硅。作为填充剂的1个粒子的形状,可举出球状、无定形、针状等,从对间隙的渗透性的观点出发,优选为球状。同样地,从提高渗透性的观点出发,50%平均粒径优选为0.1~50 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.1~5 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为0.1~3 $\mu\text{m}$ ,最优选为0.1~1 $\mu\text{m}$ 。比表面积优选为1.0~10.0 $\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选为3.0~8.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0061] 若考虑与(A)成分、(B)成分相容,则优选对粒子进行了表面处理的填充剂。特别优选为利用苯基氨基硅烷进行了表面处理的填充剂。即,(D)成分优选为用苯基氨基硅烷进行了表面处理的无机填充剂,此时,无机填充剂更优选为二氧化硅。可以通过使存在于无机填充剂的表面的羟基与苯基氨基硅烷反应而得到。本发明中所说的苯基氨基硅烷是指具有苯基氨基的烷氧基硅烷。例如可举出N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、3-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-苯基氨基丙基三乙氧基硅烷等,其中,从渗透性的观点出发,优选为N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷,更优选为N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0062] 作为二氧化硅粉的具体例,可举出株式会社龙森制的FUSELEX E-1、Admafine Co.,Ltd.制的A0-802等,作为无定形二氧化硅,可举出NIPPON AEROSIL CO.,LTD.制的AEROSIL系列200(无处理)、R972(二甲基二氯硅烷处理)、R976(二甲基二氯硅烷处理)、RY200(二甲基硅酮处理)、RX200(六甲基二硅氮烷处理)、R800(辛基硅烷处理)等、Admatechs Company Limited制的SXJ2500-SXJ(N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷处理)等,但并不限于这些。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0063] 本发明中,在不损害本发明的特性的范围内,可以适量配合偶联剂、有机填充剂、保存稳定剂、颜料、染料等着色剂(不包括(D)成分)(例如炭黑)、抗氧化剂、阻聚剂、消泡剂、流平剂、表面活性剂、流变控制剂等添加剂。通过添加这些,可得到树脂强度、粘接强度、操作性、保存稳定性等优异的组合物或其固化物。

[0064] 在本发明中,可以在不损害本发明的特性的范围内添加偶联剂。偶联剂可举出兼具环氧基、乙烯基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基与水解性硅烷基的硅烷系偶联剂、具有苯基和水解性甲硅烷基的聚有机硅氧烷、和/或具有环氧基和水解性甲硅烷基的聚有机硅氧烷等,但并不限于这些。作为硅烷系偶联剂的具体例,可举出烯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷等,但并不限于这些。

[0065] 本发明中,可以在不损害本发明的特性的范围内添加有机填充剂。通过添加填充剂,从而不仅能够调整粘性、触变性,还能够调整固化性、强韧性。作为有机填充剂,可举出苯乙烯填料、橡胶填料、核壳丙烯酸类填料等,但并不限于这些。

[0066] 本发明中,可以在不损害本发明的特性的范围内添加保存稳定剂。作为保存稳定剂,可以使用硼酸酯、磷酸、烷基磷酸酯、对甲苯磺酸。作为硼酸酯,可举出硼酸三丁酯、三甲氧基环硼氧烷、硼酸乙酯等,但并不限于这些。作为烷基磷酸酯,可以使用磷酸三甲酯、磷酸三丁酯等,但并不限于这些。保存稳定剂可以单独使用,也可以混合多种使用。考虑到对固化收缩的影响,优选为选自磷酸、烷基磷酸酯、硼酸酯、三甲氧基环硼氧烷和对甲苯磺酸甲酯中的1种以上,最优选为磷酸、硼酸酯。从维持固化性和保存稳定性的观点出发,保存稳定剂的优选配合量相对于(A)成分100质量份为0.1~10质量份。

[0067] 若考虑减少固化时的排气产生,则本发明所述的环氧树脂组合物优选为以(A)成分~(D)成分、保存稳定剂、表面活性剂和着色剂为必需成分且不含除此以外的成分的环氧树脂组合物。

[0068] 即,在本发明的优选方式中,环氧树脂组合物实质上由上述(A)~(D)成分构成,相对于(A)成分的合计,1分子中不包含芳香环的环氧树脂为9.5质量%以下,相对于组合物整体,包含25质量%以下的(D)成分。在本发明的优选方式中,环氧树脂组合物由上述(A)~(D)成分构成,相对于(A)成分的合计,1分子中不包含芳香环的环氧树脂为9.5质量%以下,相对于组合物整体,包含25质量%以下的(D)成分。

[0069] 另外,本发明的优选方式中,环氧树脂组合物实质上由上述(A)~(D)成分、以及选自由保存稳定剂、表面活性剂和着色剂组成的组中的至少一种构成,相对于(A)成分的合计,1分子中不包含芳香环的环氧树脂为9.5质量%以下,相对于组合物整体,包含25质量%以下的(D)成分。本发明的优选方式中,环氧树脂组合物由上述(A)~(D)成分、以及选自由保存稳定剂、表面活性剂和着色剂组成的组中的至少一种构成,相对于(A)成分的合计,1分子中不包含芳香环的环氧树脂为9.5质量%以下,相对于组合物整体,包含25质量%以下的(D)成分。

[0070] 本说明书中,“实质上由X1、X2、...Xn构成”是指环氧树脂组合物中的X1、X2、...Xn的合计含量超过95质量%,优选环氧树脂组合物中的X1、X2、...Xn的合计含量为99质量%以上(上限:100质量%)。另外,在本说明书中,“由X1、X2、...Xn构成”是指环氧树脂组合物中的X1、X2、...Xn的合计含量为100质量%。

[0071] 作为将本发明涂布于被粘物的方法,可以使用公知的密封剂、粘接剂的方法。例如,可以采用:使用针的涂布、非接触型喷射分配、喷雾、丝网印刷、凹版印刷、浸渍、旋涂等方法。若考虑操作性或生产性,则本发明的环氧树脂组合物的粘度(25°C)优选为100mPa·s~1000mPa·s,若为该粘度,则可在非接触型喷射分配中使用。即,本发明还提供一种非接

触型喷射分配用环氧树脂组合物,其包含本发明所述的环氧树脂组合物。

[0072] 本发明的固化条件中,作为加热温度,优选为50°C ~ 200°C,更优选为70°C ~ 150°C。另外,作为加热时间,优选为5分钟 ~ 180分钟,更优选为10分钟 ~ 90分钟。

[0073] 如上所述,本发明所述的环氧树脂组合物进行固化,成为固化物。即,本发明还提供一种固化物,其是使本发明所述的环氧树脂组合物加热固化而得的固化物。

[0074] 另外,利用本发明所述的环氧树脂组合物,可以抑制固化时的排气产生,具体而言,加热时的加热减量小于0.42质量% (优选为0.4质量%以下,更优选为0.35质量%以下,特别优选为0.30质量%以下)。即,上述方式所述的固化物中,固化时的加热减量优选为0.40质量%以下。

[0075] 另外,利用本发明所述的环氧树脂组合物,能够在短时间内使表面固化。具体而言,固化时的表面固化时间为950秒以内,优选小于900秒。即,上述方式所述的固化物中,固化时的表面固化时间优选为950秒以内。本说明书中,“表面固化时间”或“固化时的表面固化时间”是按照下述实施例的[刚体摆型物性测定]中记载的方法所测得的值。

[0076] 另外,本发明还提供一种环氧树脂组合物,其基于热重差热分析装置测得的固化时的加热减量为0.40质量%以下,其基于刚体摆型物性试验器测得的表面固化时间为950秒以内。

[0077] 上述方式中,环氧树脂组合物包含以下的(A) ~ (D)成分。需要说明的是,下述(A) ~ (D)成分与上述环氧树脂组合物中的成分相同,因此,在此省略说明。

[0078] (A)成分:环氧树脂、

[0079] (B)成分:1分子中具有2个以上硫醇基的化合物、

[0080] (C)成分:固化促进剂、

[0081] (D)成分:填充剂。

[0082] 在固化时的加热中,利用热重差热分析装置(TG/DTA)测定排气而作为加热减量。另外,通过刚体摆型物性试验器判明出:排气量还取决于加热时的表面固化的速度。特别是通过使上述(D)成分相对于组合物整体而言为25质量%以下,从而可观察到排气减少的趋势。更优选为5 ~ 25质量%,最优选为10 ~ 20质量%。虽然不清楚明确的原因,但可推测到:若(D)成分的含量多于25质量%,则(D)成分会物理性地遮挡树脂的交联(聚合)而难以推进交联。可推测到:若挥发性高的低分子量化合物或不具有环氧基等官能团的溶剂残留在组合物内,则在交联几乎未推进的状态下,通过固化时的加热而从组合物中放出排气。需要说明的是,上述为推测,本发明并不限定于上述内容。特别是,由于具有脂肪族烃结构的化合物、有机氟化合物(PFAS)等容易以排气的形式排出,因此优选不被包含在组合物内。

[0083] 实施例

[0084] 接下来,列举实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不限定于这些实施例。(以下,也将环氧树脂组合物简称为组合物。)

[0085] [实施例1 ~ 7及比较例1 ~ 3]

[0086] 为了制备组合物而准备下述成分。

[0087] (A)成分:1分子中具有1个以上环氧基的化合物

[0088] • 双酚A型环氧树脂与双酚F型环氧树脂的混合物(DIC株式会社制、EPICLON(注册商标)EXA-835LV)

[0089] • 25°C下为半固体的双酚A型环氧树脂(Mitsubishi Chemical Corporation制、jER(注册商标)834)

[0090] • E0改性双酚A型二缩水甘油醚(ADEKA Corporation制、ADEKA RESIN EP-4000L)

[0091] • 1,3-双(2,3-环氧丙氧基)-2,2-二甲基丙烷(ADEKA Corporation制、ADEKA GLYCIROL ED-523L、分子量=216)

[0092] • 叔丁基苯基缩水甘油醚(ADEKA Corporation制、ADEKA GLYCIROL ED-509S、分子量=206)

[0093] (B)成分:1分子中具有2个以上硫醇基的化合物

[0094] • 季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)(昭和电工株式会社制、Karencz MT PE1)

[0095] (C)成分:固化促进剂

[0096] • 作为环氧化合物改性胺类与尿素改性胺类的混合物的固化剂(50%平均粒径6.0 $\mu\text{m}$ )(T&K TOKA Corporation制、Fujicure FXR-1081)

[0097] (D)成分:填充剂

[0098] • 50%平均粒径:0.5 $\mu\text{m}$ 、比表面积:6.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 的利用苯基氨基硅烷(N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷)进行了表面处理的球状二氧化硅(Admatechs Company Limited制、SXJ2500-SXJ)

[0099] 其他成分

[0100] • 炭黑(Mitsubishi Chemical Corporation制、Mitsubishi Carbon Black MA100)

[0101] 在搅拌釜中称量(A)成分、(B)成分、(D)成分及其他成分,然后一边进行30分钟真空脱泡一边进行搅拌。最后,称量(C)成分并添加到搅拌釜中进行30分钟搅拌。详细的制备量根据表1,数值全部以质量份表示。另外,表1中还一并记载了(A)成分的合计、(A)成分中的不包含芳香环的(A)成分的比例(质量%)、相对于(A)成分的合计每100质量份而言的(D)成分、(A)成分与(B)成分的合计、相对于(A)成分与(B)成分的合计每100质量份而言的(D)成分、(D)成分相对于组合物整体而言的比例(质量%)。

[0102] [表1]

[0103] 表1

[0104]

表1

成分	原料	芳香环	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2	比较例3
(A) 成分	EXA-835LV	包含	31.5	41.0	29.7	26.6	29.7	31.5	31.5	30.8	31.5	31.5
	JER834	包含	11.8	10.2	16.9	10.0	11.1	11.8	11.8	11.6	11.8	11.8
	EP-4000L	包含	35.4	30.5	33.4	45.4	33.4	35.4	35.4	34.7	35.4	35.4
	ED-523L	不包含	7.9	6.8	7.4	6.7	7.4	7.9	7.9	9.9	7.9	7.9
	ED-509S	包含	13.4	11.5	12.6	11.3	18.4	13.4	13.4	13.1	13.4	13.4
(B) 成分	PE1	-	55.1	47.4	52.0	46.6	52.0	55.1	79.0	53.9	55.1	55.1
(C) 成分	FXR-1081	-	5.9	5.1	5.6	5.0	5.6	9.0	5.9	5.8	5.9	5.9
(D) 成分	SC2500-SXJ	-	39.4	33.9	37.1	33.3	37.1	39.4	39.3	38.5	59.6	79.8
其他成分	MA100	-	1.2	1.0	1.1	1.0	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	合计		201.6	187.4	195.8	185.9	195.8	204.6	225.3	199.3	221.8	241.9
	(A) 成分的合计		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(A) 成分中的不包含芳香环的 (A) 成分的比例			7.9	6.8	7.4	6.7	7.4	7.9	7.9	9.9	7.9	7.9
相对于 (A) 成分的合计每100 质量份而言的 (D) 成分			39.4	33.9	37.1	33.3	37.1	39.4	39.3	38.5	59.6	79.8
(A) 成分与 (B) 成分的合计			155.1	147.4	152.0	146.6	152.0	155.1	179.0	153.9	155.1	155.1
相对于 (A) 成分与 (B) 成分的合计 每100质量份而言的 (D) 成分			25.4	23.0	24.4	22.7	24.4	25.4	22.0	25.0	38.4	51.4
(D) 成分相对于组合物整体而言的比例			19.5	18.1	19.0	17.9	19.0	19.2	17.4	19.3	26.9	33.0

[0105] 对于实施例1~7及比较例1~3,按照下述方法实施粘度及固化时加热减量测定。将其结果汇总于表2。

[0106] [粘度测定]

[0107] 用聚四氟乙烯制的棒进行搅拌,然后计量2.0cc组合物,在通过调温装置设定为25°C的状态下,使用布氏数字粘度计(型号:DV-2+Pro)测定粘度。作为测定条件,锥形转子使用CPE-52(3°×R1.2),以76.8(1/s)的剪切速度进行。将3分钟后的粘度作为“粘度(mPa·s)”。

[0108] [固化时加热减量测定]

[0109] 在铝制容器中称量10mg组合物,并安置于Seiko Instruments Inc.制的热重差热分析装置TG/DTA220。以升温速度10°C/分钟升温至80°C并维持70分钟。通过(初始的质量-测定结束时的质量)/初始的质量×100而计算出“固化时加热减量(质量%)”(排气)。作为固化时加热减量,只要小于0.42质量%,就可以允许,优选为0.40质量%以下,更优选为0.35质量%以下,特别优选为0.30质量%以下。

[0110] [表2]

[0111] 表2

试验项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2	比较例3
[0112] 粘度(mPa·s)	700	800	1000	650	400	800	600	650	1200	2000
固化时加热减量(质量%)	0.33	0.27	0.34	0.39	0.29	0.34	0.28	0.46	0.59	0.42

[0113] 通常,在组合物中添加(D)成分越多,则预期固化时的加热减量(排气)变得越少。然而,若将实施例1~7与比较例2及比较例3加以比较,则判明出:(D)成分少的组合物一方的加热减量少。虽然不清楚明确的原因,但可推测出:若大量添加(D)成分,则阻碍(A)~(C)成分的有机成分的聚合反应而难以推进网络的形成,由于在该状态下被加热,所以低分子量成分挥发。另外,若将实施例1~7与比较例1加以比较,则可知:通过相对于(A)成分的合计而言1分子中不包含芳香环的环氧树脂为9.5质量%以下,从而固化时的加热减量少。

[0114] 对于实施例1、实施例4、实施例6、实施例7及比较例1~3,按照下述方法追加实施刚体摆型测定。将上述固化时加热减量测定的结果一并汇总于表3。

[0115] [刚体摆型物性测定]

[0116] 作为测定器,使用A&D Company制的刚体摆型物性试验器RPT-3000W。将宽度20mm×长度50mm×厚度0.3mm的冷轧钢板制的试验片脱脂后,隔着宽度10mm的间隔在试验片上形成厚度100μm的间隔物。涂布组合物并刮平后,剥离间隔物而在试验片上形成涂膜。将该试验片安置在测定器的热板上,从而利用安置有平型刀刃RBE160的刚体摆FRB300,在测定开始时刻使刀刃与试验片涂膜上的规定位置接触。对于摆控制条件而言,测定间隔设为10秒,摆吸附时间设为2秒,温度调整至25°C并放置1分钟,然后开始测定。在测定开始后,在热板以升温速度10°C/分钟从25°C升温至80°C并在80°C下保持60分钟的程序中测定对数衰减率。当组合物通过加热而开始固化时,测定摆的振幅的衰减,将从测定开始至对数衰减率达到峰(极大值)时为止的经过时间作为“表面固化时间(秒)”。表面固化时间优选为950秒以内,更优选小于900秒。

[0117] [表3]

[0118] 表3

	表面固化时间 (秒)	固化时加热减量 (质量%)
实施例1	553	0.33
实施例4	903	0.39
[0119] 实施例6	592	0.34
实施例7	843	0.28
比较例1	1023	0.46
比较例2	952	0.59
比较例3	1033	0.42

[0120] 关于上述表2中亦记载了的固化时加热减量和基于刚体摆型物性测定器测得的表面固化时间,将实施例1、实施例4、实施例6、实施例7与比较例1~3进行了比较,结果发现:表面固化时间较耗费时间的例子存在固化时加热减量较多的趋势。特别是,若将相对于组合物整体而言(D)成分为25质量%以下的实施例1与相对于组合物整体而言(D)成分多于25质量%的比较例2、3加以比较,则可知:在实施例1中,表面固化时间为950秒以内,与此同时,固化时的加热减量为0.40质量%以下。

[0121] 工业实用性

[0122] 在半导体等电子部件的组装中,如果使用本发明,则能够抑制产生的排气和实现低粘度化,能够实现工序的简化、操作性的提高。

[0123] 本申请基于在2022年7月29日申请的日本专利申请号2022-121296,其公开内容被参照并以整体的形式引用在本说明书中。