



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201925331 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：107137938

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C08L61/34 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08G14/073 (2006.01)

C08G59/20 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

C08J3/12 (2006.01)

C08J5/00 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

H01L23/31 (2006.01)

(30)優先權：2017/10/27 日本

2017-208606

(71)申請人：日商 J X T G 能源股份有限公司 (日本) JXTG NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：西谷佳典 NISHITANI, YOSHINORI (JP)；南昌樹 MINAMI, MASAKI (JP)；佐藤樹生 SATO, TATSUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

硬化樹脂用組合物、該組合物之硬化物、該組合物及該硬化物之製造方法、與半導體裝置

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種用以獲得耐熱性與高溫穩定性優異之硬化物之硬化樹脂用組合物、其硬化物、與該硬化樹脂用組合物及該硬化物之製造方法。又，本發明之課題在於提供一種將上述硬化物用作密封材之半導體裝置。

本發明為一種硬化樹脂用組合物、其硬化物、與該硬化樹脂用組合物及該硬化物之製造方法，該硬化樹脂用組合物含有(A)具有兩個以上之苯并噁吡環之多官能苯并噁吡化合物、(B)具有至少一個降萘烷結構、及至少兩個環氧基之環氧化合物、(C)仲羧基醚型環氧化合物、(D)硬化劑及任意含有(E)無機填充劑、(F)硬化促進劑。又，本發明設為一種半導體裝置，其於使含有成分(A)~(D)且任意含有(E)、(F)之硬化樹脂用組合物硬化而成之硬化物中設置有半導體元件。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

硬化樹脂用組合物、該組合物之硬化物、該組合物及該硬化物之製造方法、與半導體裝置

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種用以獲得高耐熱性硬化物之硬化樹脂用組合物、其硬化物、與該硬化樹脂用組合物及該硬化物之製造方法。進而，本發明係關於一種將上述硬化物用作密封材之半導體裝置。

【先前技術】

【0002】

硬化樹脂被用於半導體密封材、纖維強化塑膠等各種用途，且使用苯并噁吡化合物作為其一種原料。

所謂苯并噁吡化合物，係指包含具有苯骨架及噁吡骨架之苯并噁吡環之化合物，作為其硬化物(聚合物)之苯并噁吡樹脂之耐熱性、機械強度等物性優異，於多種用途中被用作高性能材料。

【0003】

專利文獻1揭示一種特定結構之新穎之苯并噁吡化合物及其製造方法，且記載有該苯并噁吡化合物具有較高之導熱率、以及可藉由該苯并噁吡化合物製造具有較高之導熱率之苯并噁吡樹脂硬化物。

【0004】

專利文獻2揭示一種將主鏈中具有特定之苯并噁吡環結構之聚苯并噁吡樹脂之反應性末端之一部分或全部密封而成之熱硬化性樹脂，且記載有

該熱硬化性樹脂溶解於溶劑中時之保存穩定性優異。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開2013-60407號公報

[專利文獻2]日本專利特開2012-36318號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】

於接著劑、密封材、塗料、面向複合材之基質樹脂等用途中，依然要求耐熱性、高溫穩定性更優異之樹脂硬化物使得能夠適合更嚴苛之使用條件。尤其是於如半導體裝置等要求更高之可靠性之用途中，要求用以獲得高溫穩定性優異之硬化物之硬化樹脂用組合物。

然而，尚未獲得用以獲得高耐熱性並且高溫穩定性優異之硬化物之硬化樹脂用組合物。

【0007】

因此，本發明之課題在於提供一種用以獲得高耐熱性並且高溫穩定性優異之硬化物之硬化樹脂用組合物。又，本發明之另一課題在於提供一種使上述硬化樹脂用組合物硬化而成之硬化物、與上述硬化樹脂用組合物及該硬化物之製造方法。又，本發明之另一課題在於提供一種將上述硬化物用作密封材之半導體裝置。

[解決問題之技術手段]

【0008】

本發明者等人為了解決上述課題而進行了努力研究，結果開發出含有多官能苯并呋喃化合物及特定2種環氧化合物之硬化樹脂用組合物，且發現該硬化樹脂用組合物之硬化物之耐熱性及高溫穩定性優異，從而完成了本發明。

【0009】

即，根據本發明，提供以下之發明。

[1]一種硬化樹脂用組合物，其含有：

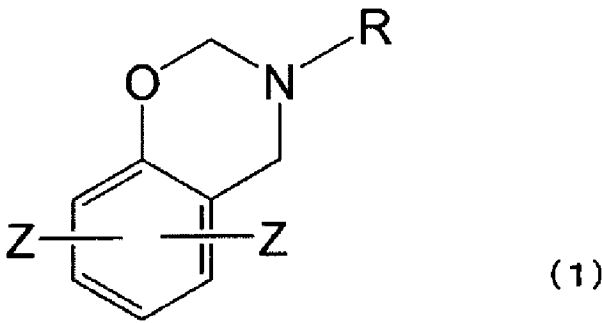
(A)選自具有式(1)之結構單元之多官能苯并呋喃化合物、及式(2)之結構所示之多官能苯并呋喃化合物中之至少1種多官能苯并呋喃化合物，其具有至少兩個苯并呋喃環；

(B)環氧化合物，其具有至少一個降萜烷結構、及至少兩個環氧基；

(C)伸蔡基醚型環氧化合物；及

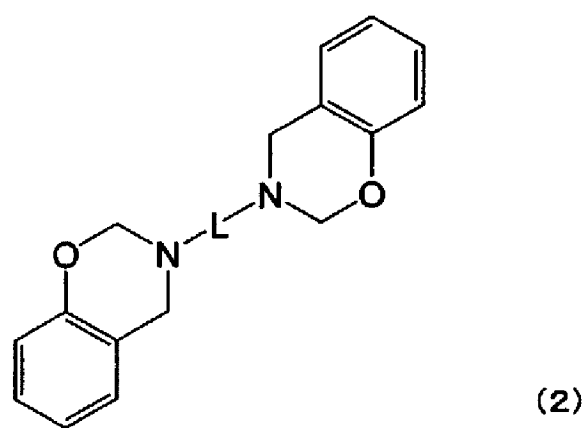
(D)硬化劑。

[化1]



[式(1)中，R表示碳數1～12之鏈狀烷基、碳數3～8之環狀烷基或碳數6～14之芳基，該芳基可具有鹵素或碳數1～12之鏈狀烷基作為取代基；Z表示氫、碳數1～8之烴基及/或連結基，可分別相同，亦可不同，且至少一個為連結基，並藉由該連結基將苯并呋喃環彼此連結]

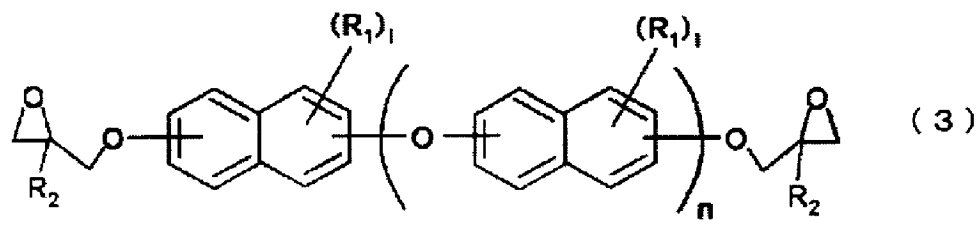
[化2]



[式(2)中，L為具有1～5個芳香環之2價有機基或碳數2～10之伸烷基，並且該有機基及伸烷基可包含氧及/或硫]

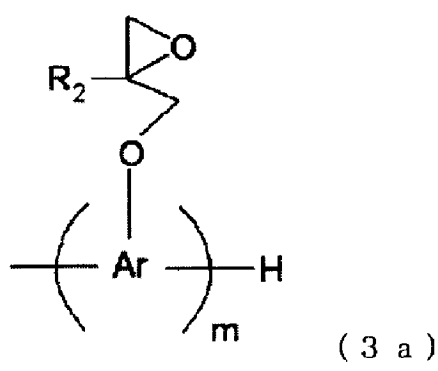
[2]如[1]之硬化樹脂用組合物，其中上述(C)伸萘基醚型環氧化合物係式(3)之結構所示之環氧化合物。

[化3]



[式(3)中，n為1以上且20以下之整數，1為0～2之整數，取代基R₁分別獨立地為苄基、烷基或式(3a)所表示之結構，R₂分別獨立地為氫原子或甲基]

[化4]



[式(3a)中，Ar分別獨立地為伸苯基或伸萘基，R₂分別獨立地為氫原子或甲基，m為1或2之整數]

[3]如[1]或[2]之硬化樹脂用組合物，其進而含有(E)無機填充劑。

[4]如[1]至[3]中任一項之硬化樹脂用組合物，其進而含有(F)硬化促進劑。

[5]一種硬化物，其係使如[1]至[4]中任一項之硬化樹脂用組合物硬化而成。

[6]一種半導體裝置，其於使如[1]至[4]中任一項之硬化樹脂用組合物硬化而成之硬化物中設置有半導體元件。

[7]一種硬化樹脂用組合物之製造方法，其具有如下步驟：

將(A)具有至少兩個苯并噁吡環並且選自具有式(1)之結構單元之多官能苯并噁吡化合物、及式(2)之結構所示之多官能苯并噁吡化合物中之至少1種多官能苯并噁吡化合物、

(B)具有至少一個降萘烷結構、及至少兩個環氧基之環氧化合物、

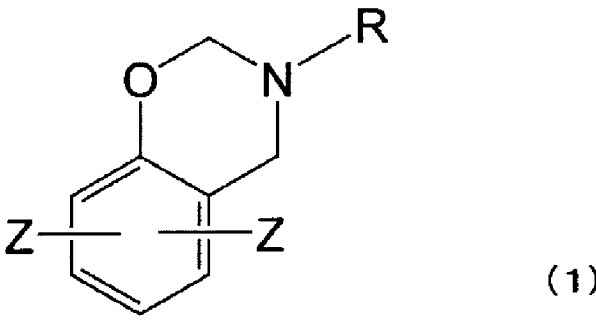
(C)伸萘基醚型環氧化合物、

(D)硬化劑

進行混合而獲得混合物；及

將該混合物加工成粉體狀、丸狀或顆粒狀之硬化樹脂用組合物。

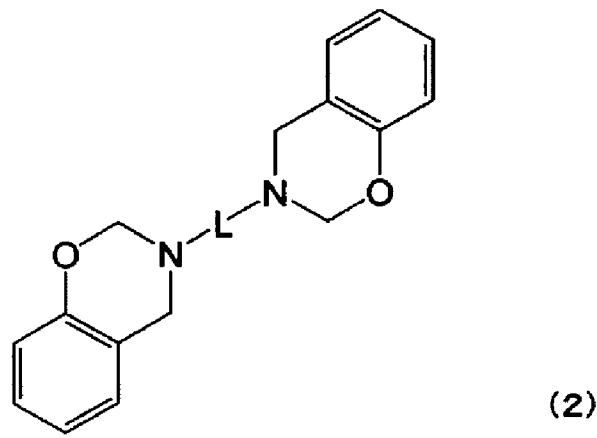
[化5]



[式(1)中，R表示碳數1~12之鏈狀烷基、碳數3~8之環狀烷基或碳數6~14之芳基，該芳基可具有鹵素或碳數1~12之鏈狀烷基作為取代基；Z表示氫、碳數1~8之烴基及/或連結基，可分別相同，亦可不同，且

至少一個為連結基，並藉由該連結基將苯并呋喃環彼此連結]

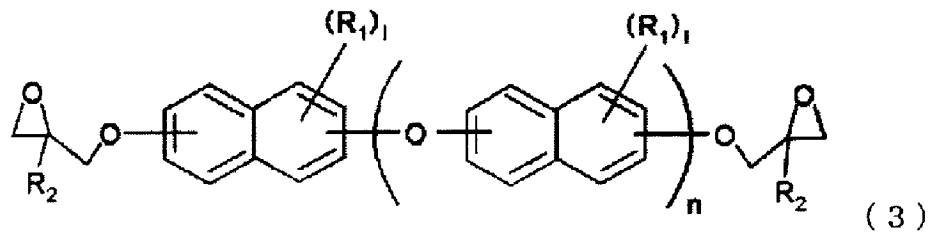
[化6]



[式(2)中，L為具有1～5個芳香環之2價有機基或碳數2～10之伸烷基，並且該有機基及伸烷基可包含氧及/或硫]

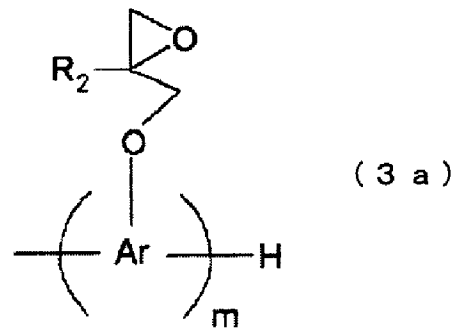
[8]如[7]之製造方法，其中上述(C)伸萘基醚型環氧化合物係式(3)之結構所示之環氧化合物。

[化7]



[式(3)中，n為1以上且20以下之整數，1為0～2之整數，取代基R₁分別獨立地為苄基、烷基或式(3a)所表示之結構，R₂分別獨立地為氫原子或甲基]

[化8]



[式(3a)中，Ar分別獨立地為伸苯基或伸萘基，R₂分別獨立地為氫原子或甲基，m為1或2之整數]

[9]如[7]或[8]之製造方法，其中於上述獲得混合物之步驟中，進而將(E)無機填充劑及/或(F)硬化促進劑進行混合而獲得混合物。

[10]一種硬化物之製造方法，其具有如下步驟：將藉由如[7]至[9]中任一項之方法而製造之上述硬化樹脂用組合物於150～300℃下加熱20秒～1小時而使之硬化。

[發明之效果]

【0010】

本發明之硬化樹脂用組合物係含有成分(A)～(D)、進而視需要含有成分(E)、(F)之新穎之硬化樹脂用組合物，該組合物之硬化物具有高耐熱性及高溫穩定性優異之特徵。進而，上述硬化樹脂用組合物亦具有尺寸穩定性優異之特徵。因此，本發明之硬化樹脂用組合物可使用於必需高耐熱性、高溫穩定性及視需要必需尺寸穩定性之用途例如接著劑、密封材、塗料、面向複合材之基質樹脂等用途。尤其是可作為半導體元件密封材發揮優異之密封性能，並且有助於半導體裝置之高可靠性。

【實施方式】

【0011】

[硬化樹脂用組合物]

以下，對本發明詳細地進行說明。再者，本發明之成分(A)～(C)中之「化合物」並非為各式所示之單體，亦包含該單體少量聚合而成之低聚物即形成硬化樹脂之前之預聚物。

【0012】

(成分A)

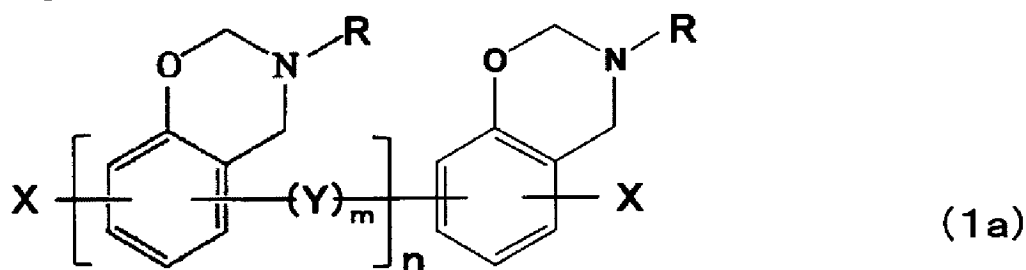
構成硬化樹脂用組合物之成分(A)係選自具有式(1)之結構單元之多官能苯并呋喃化合物、及式(2)之結構所示之多官能苯并呋喃化合物中之至少1種的具有至少兩個苯并呋喃環之多官能苯并呋喃化合物。再者，上述式(1)之Z表示氫、取代基及/或連結基(間隔基)，可分別相同，亦可不同，且至少一個為連結基，藉由該連結基而將苯并呋喃環彼此連結。再者，此處，所謂連結基，亦包含兩個苯并呋喃環未經由其他基而直接鍵結者。又，所謂上述取代基，例如可列舉碳數1~8之烴基。

因此，上述式(1)係關於成分(A)之選擇項中於苯環部分連結有兩個以上之苯并呋喃環之化合物表示其結構單元者。

【0013】

若具體地表示式(1)之多官能苯并呋喃化合物，可表示成式(1a)所示之結構。

[化9]



[式(1a)中，R表示碳數1~12之鏈狀烷基、碳數3~8之環狀烷基或碳數6~14之芳基，該芳基可具有鹵素或碳數1~12之鏈狀烷基作為取代基；R可分別相同，亦可不同；X為氫或碳數1~8之烴基，可分別相同，亦可不同；Y為碳數1~6之伸烷基、氧、硫、SO₂基或羰基；m為0或1；n為1~10之整數]

【0014】

作為式(1)及(1a)之R之具體例，可例示以下之基。

作為碳數1～12之鏈狀烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基。

作為碳數3～8之環狀烷基，例如可列舉：環戊基、環己基。

作為碳數6～14之芳基，例如可列舉：苯基、1-萘基、2-萘基、菲基、聯苯基。

6～14之芳基可經取代，作為其取代基，可列舉碳數1～12之鏈狀烷基或鹵素。作為經碳數1～12之鏈狀烷基或者鹵素取代之碳數6～14之芳基，例如可列舉：鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、二甲苯基、鄰乙基苯基、間乙基苯基、對乙基苯基、鄰第三丁基苯基、間第三丁基苯基、對第三丁基苯基、鄰氯苯基、鄰溴苯基。

就操作性良好之方面而言，R較佳為選自甲基、乙基、丙基、苯基、及對甲苯基。

進而，成分(A)亦可為R分別不同之複數種式(1)或(1a)所示之化合物之混合物。

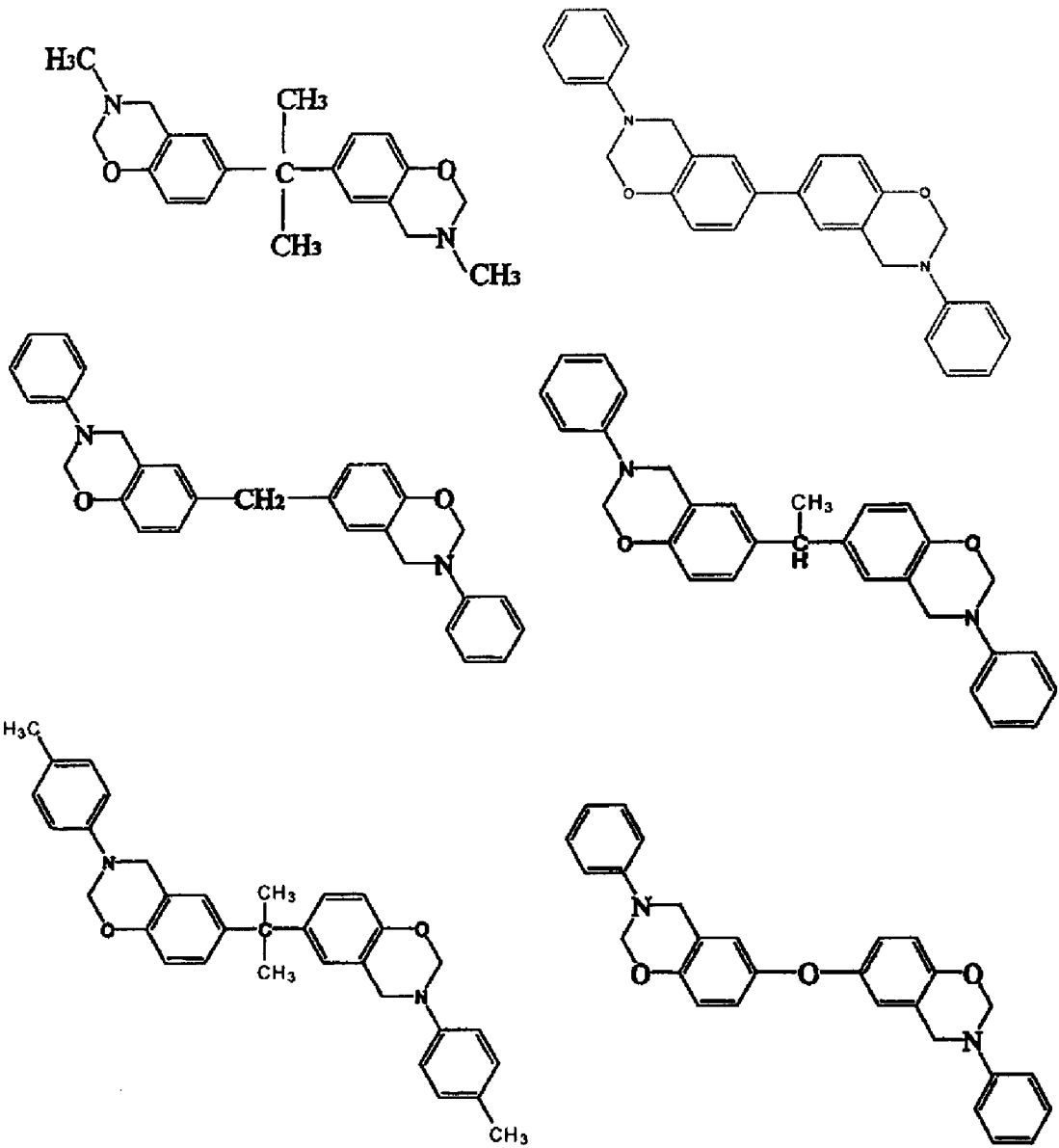
【0015】

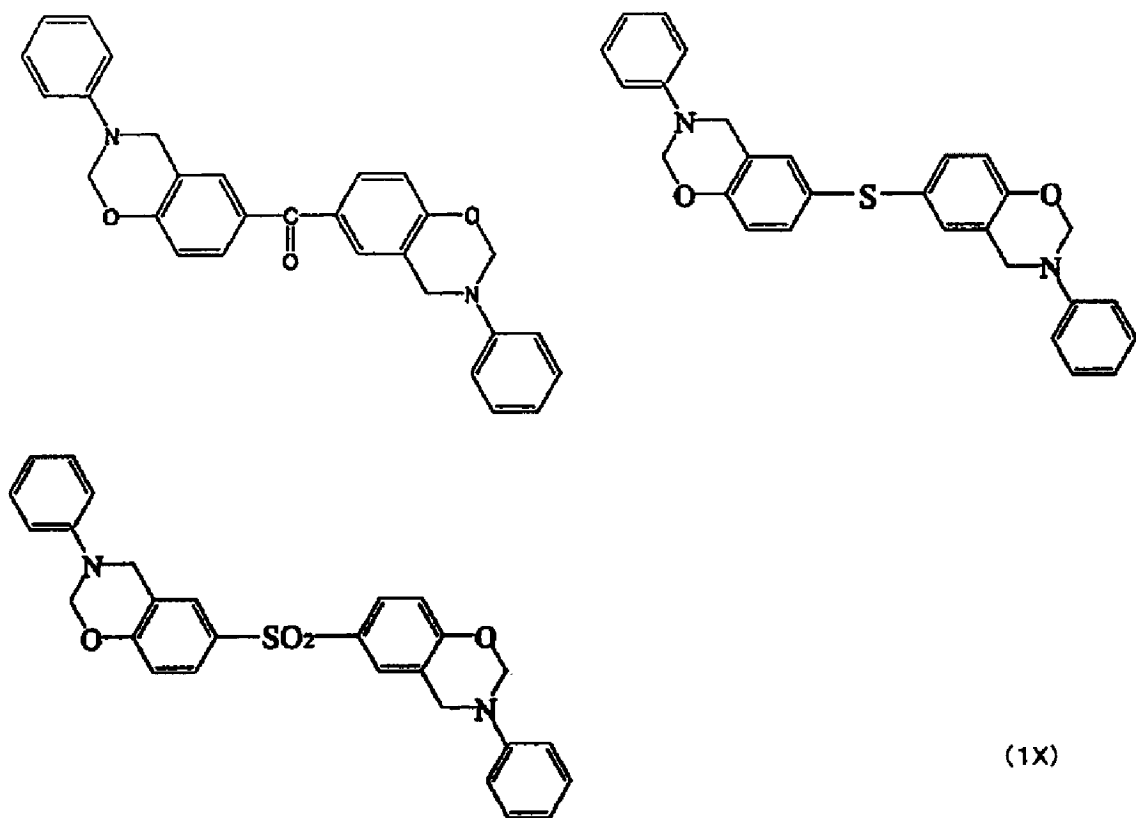
作為式(1)及(1a)之X中之碳數1～8之烴基，例如可列舉：烷基、芳基、芳烷基等；較佳為芳基。

【0016】

作為式(1)或(1a)所示之多官能苯并噁吡化合物，可例示下述式(1X)所表示之化合物、及該化合物少量聚合而成之低聚物。

[化10]

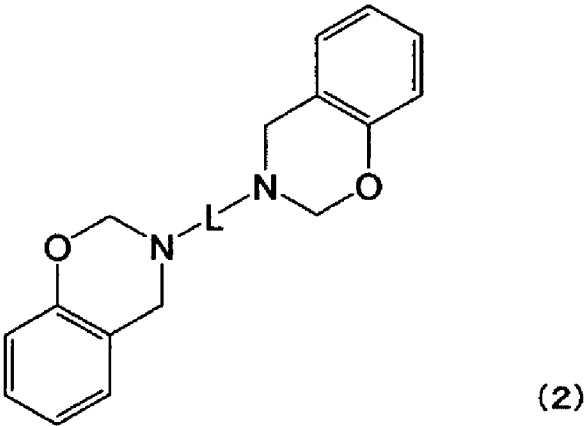




【0017】

作為成分(A)之其他選擇項之式(2)之多官能苯并噁吡化合物係兩個苯并噁吡環之氮原子(N原子)彼此經由連結基L鍵結之化合物。

[化11]



[式(2)中，L為具有1～5個芳香環之2價有機基或碳數2～10之伸烷基，並且該有機基及伸烷基可包含氧及/或硫]

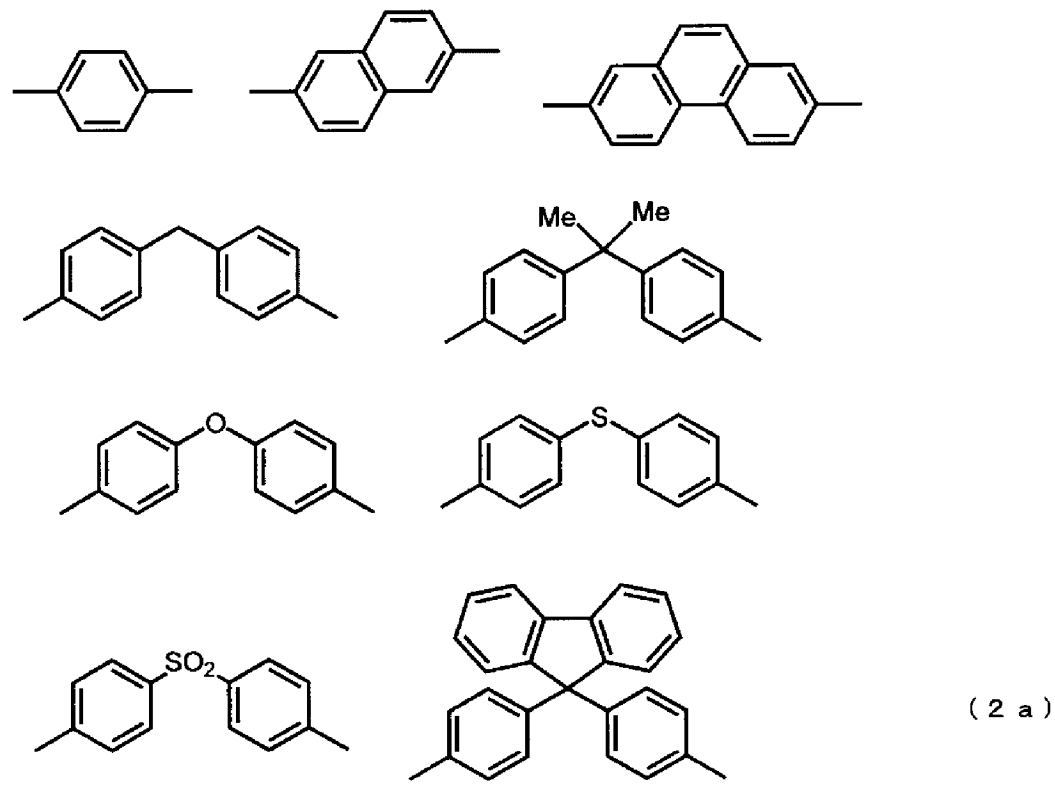
本發明之組合物可含有式(2)所示且L不同之複數種多官能苯并噁吡化合物作為成分(A)。

【0018】

於式(2)之L為具有芳香環之基之情形時，芳香環之數量為1～5個，例如可列舉：單環化合物、多環化合物、及縮合環化合物。又，L中亦可包含選自由氧及硫所組成之群中之至少一種。

作為具體例，可列舉下述式(2a)所示之基。

[化12]



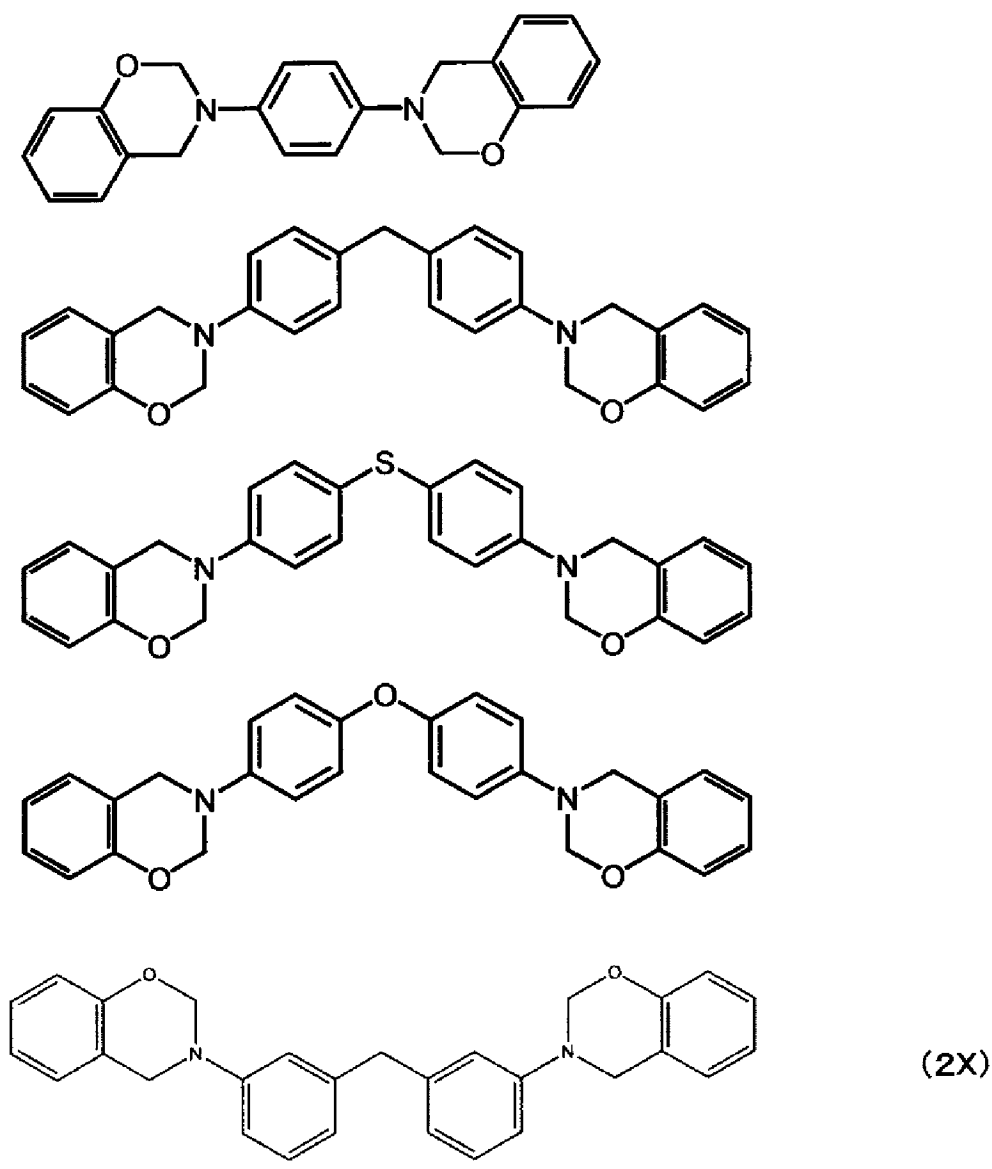
【0019】

於式(2)之L為伸烷基之情形時，其碳數可列舉1～10，較佳為1～6。作為上述伸烷基之具體例，可列舉：亞甲基、伸乙基、亞異丙基等；較佳為亞甲基。

【0020】

作為式(2)之多官能苯并噁吡啶化合物，可例示：下述式(2X)所表示之化合物、及該化合物聚合而成之低聚物例如少量聚合而成之低聚物。

[化13]



【0021】

作為成分(A)之多官能苯并噁吡化合物，亦可使用市售品。

作為市售品，可例示：雙酚F-苯胺(F-a)型苯并噁吡、苯酚-二胺基二苯甲烷(P-d)型苯并噁吡(均為四國化成股份有限公司製造)等。

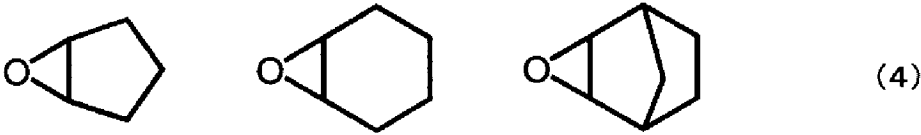
【0022】

(成分B)

構成硬化樹脂用組合物之成分(B)係具有至少一個降萆烷結構、及至少兩個環氧基之環氧化合物(以下，亦簡稱為「多官能環氧化合物」)。本發明之組合物可含有複數種多官能環氧化合物作為成分(B)。作為上述環

氧化合物，較佳為脂環式環氧化合物，更佳為具有下述式(4)所示之鍵結於5員環、6員環或降萜烷環之環氧結構。

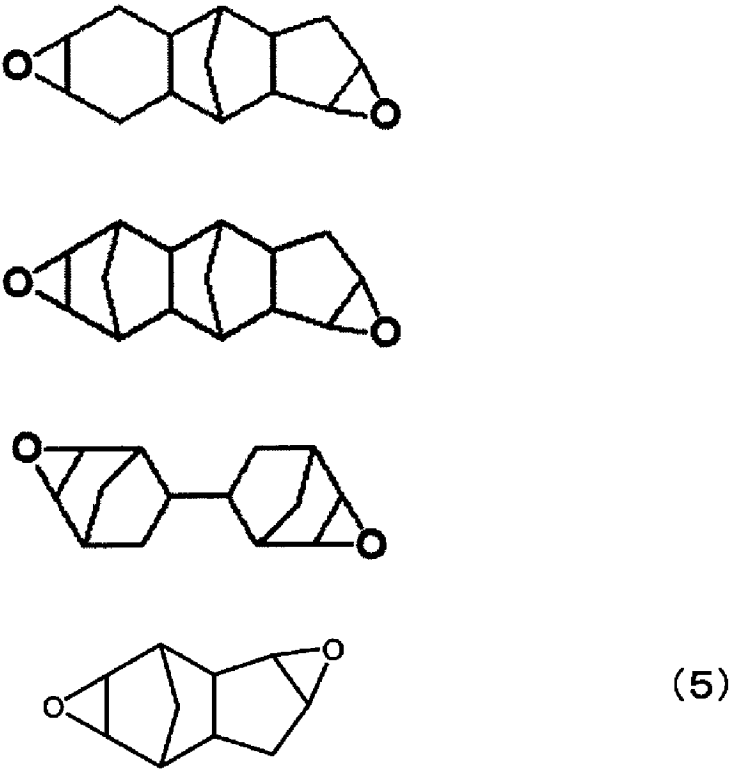
[化14]



【0023】

作為具體之脂環式環氧化合物，可例示下述式(5)所表示之化合物。

[化15]

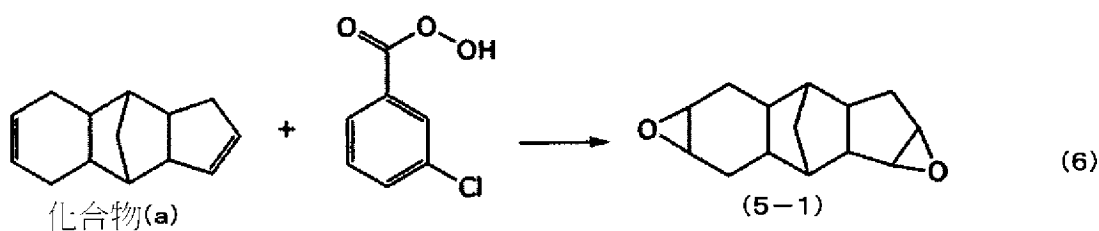


【0024】

對成分(B)之多官能環氧化合物之製造例進行說明。

下述式(5-1)之化合物例如可藉由如下方式製造：藉由丁二烯與二環戊二烯之狄耳士-阿德爾反應合成下述具有降萜烷結構之化合物(a)，繼而，如下述式(6)所示般使化合物(a)與間氯過苯甲酸反應。

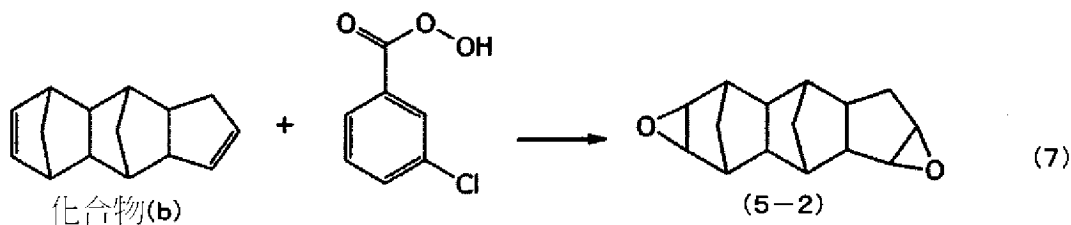
[化16]



【0025】

下述式(5-2)之化合物例如可藉由如下方式製造：藉由環戊二烯與二環戊二烯之狄耳士-阿德爾反應合成下述具有降萜烷結構之化合物(b)(三環戊二烯)，繼而，如下述式(7)所示般使化合物(b)與間氯過苯甲酸反應。

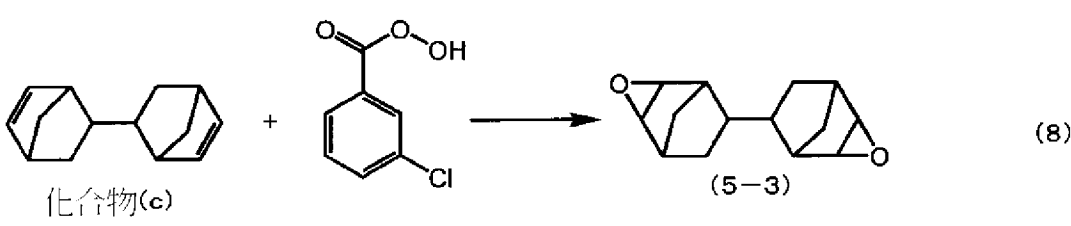
[化17]



【0026】

下述式(5-3)之化合物例如可藉由如下方式製造：藉由丁二烯與環戊二烯之狄耳士-阿德爾反應合成下述具有降萜烷結構之化合物(c)，繼而，如下述式(8)所示般使化合物(c)與間氯過苯甲酸反應。

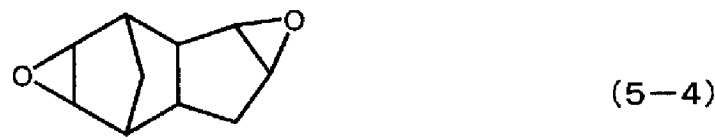
[化18]



【0027】

下述式(5-4)之化合物例如可藉由使二環戊二烯與過氧化硫酸鉀(Oxone)反應而製造。作為式(5-4)之化合物之二環戊二烯二環氧化物可為市售品，作為市售品，可例示SHANDONG QIHUAN BIOCHEMICAL CO., LTD. 製造之二環戊二烯二環氧化物。

[化19]

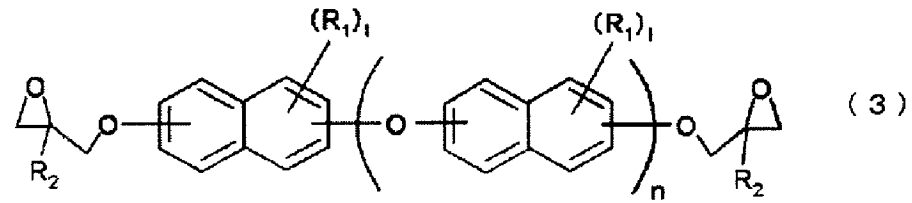


【0028】

(成分C)

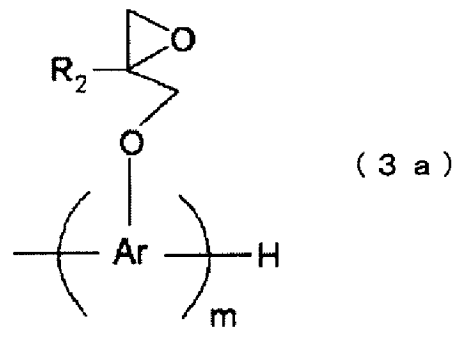
構成硬化樹脂用組合物之成分(C)係伸萘基醚型環氧化合物。伸萘基醚型環氧化合物較佳為下述式(3)之結構所示之環氧化合物。

[化20]



[式(3)中，n為1以上且20以下之整數，1為0～2之整數，R₁為取代基，並且分別獨立地為苄基、烷基或式(3a)所表示之結構，R₂分別獨立地為氫原子或甲基]

[化21]



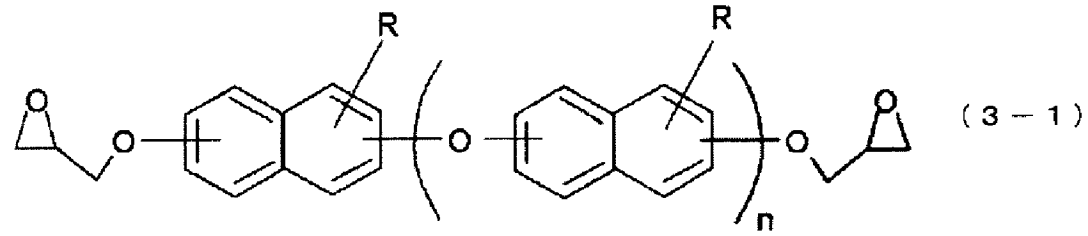
[式(3a)中，Ar分別獨立地為伸苯基或伸萘基，R₂分別獨立地為氫原子或甲基，m為1或2之整數]

進而，成分(C)亦可為R₁、R₂、1、n分別不同之式(3)所示之化合物之混合物。

【0029】

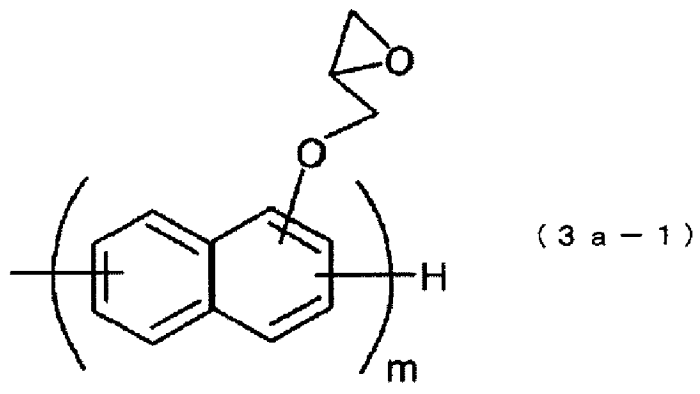
作為上述通式(3)所表示之伸萘基醚型環氧化合物，可列舉式(3-1)所表示者作為例子。

[化22]



(於式(3-1)中， n 為1以上且20以下之整數，較佳為1以上且10以下之整數，更佳為1以上且8以下之整數； R 為取代基，並且分別獨立地為苄基、烷基或下述通式(3a-1)所表示之結構或者不存在，較佳為不存在取代基 R)

[化23]

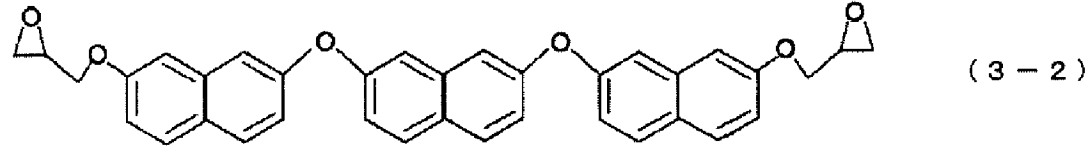


(於上述通式(3a-1)式中， m 為1或2之整數)

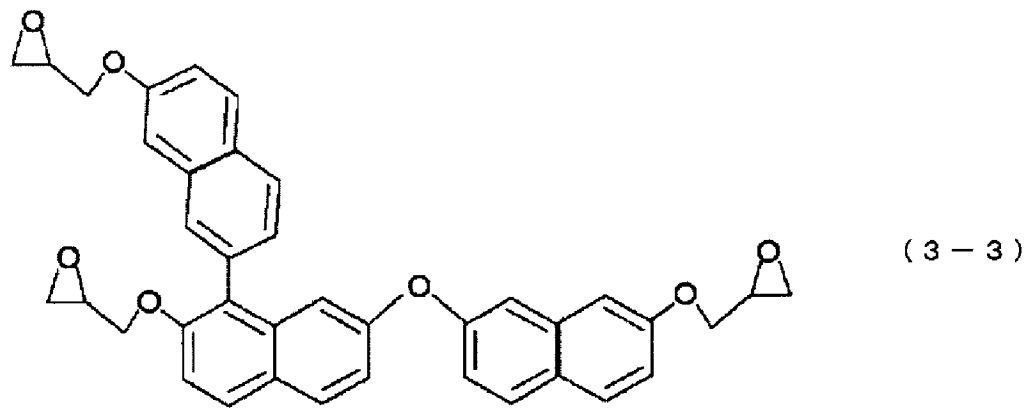
【0030】

式(3-1)所表示之伸萘基醚型環氧化合物例如可列舉式(3-2)～(3-6)所表示者。

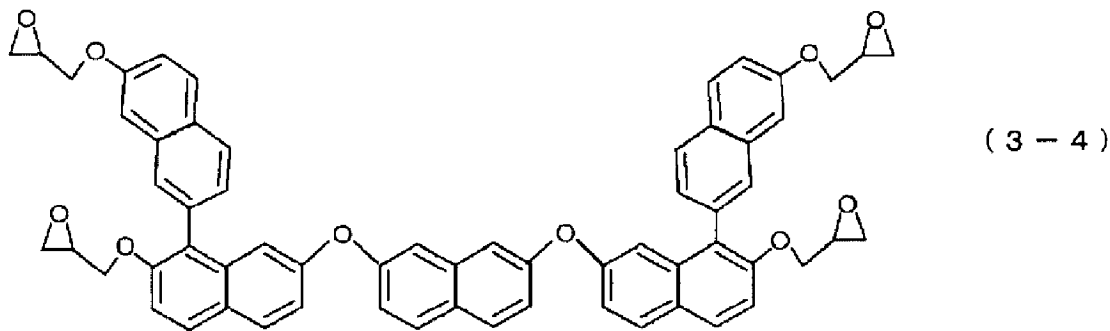
[化24]



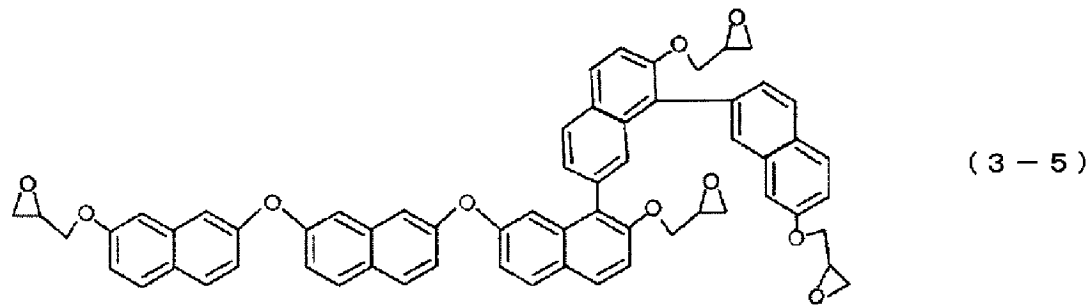
[化25]



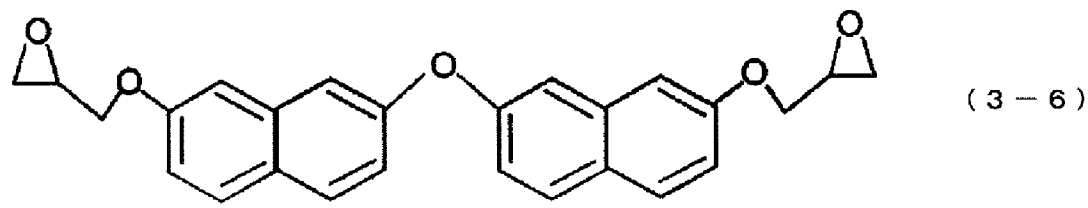
[化26]



[化27]



[化28]



【0031】

作為成分(C)之仲蔡基醚型環氧化合物，亦可使用市售品。作為成分(C)之環氧化合物之市售品，可列舉：HP-6000(商品名，DIC股份有限公

司，環氧基當量235～255 g/eq)、EXA-7310(商品名，DIC股份有限公司，環氧基當量237～257 g/eq)、EXA-7311(商品名，DIC股份有限公司，環氧基當量267～287 g/eq)、EXA-7311L(商品名，DIC股份有限公司，環氧基當量252～272 g/eq)、EXA-7311-G3(商品名，DIC股份有限公司，環氧基當量240～260 g/eq)等。可使用該等之1種或將2種以上組合使用。

【0032】

關於成分(A)多官能苯并噁吡化合物、與成分(B)多官能環氧化合物及成分(C)伸萘基醚型環氧化合物之合計的調配比率，相對於成分(A)100質量份，成分(B)及(C)之合計為5質量份以上，較佳為180質量份以下，更佳為30質量份以上、160質量份以下。

若成分(A)與(B)及(C)之合計的調配比率處於該範圍內，則可獲得耐熱性、尺寸穩定性及高溫穩定性更優異之硬化物。

再者，於本發明之組合物含有複數種多官能苯并噁吡化合物作為成分(A)之情形時，將該等化合物之合計視作100質量份。於本發明之組合物含有複數種多官能環氧化合物作為成分(B)之情形時，上述「成分(B)之調配比率」意指複數種化合物之合計比率。進而，於本發明之組合物含有複數種伸萘基醚型環氧化合物作為成分(C)之情形時，上述「成分(C)之調配比率」意指複數種化合物之合計比率。

【0033】

成分(B)多官能環氧化合物與成分(C)伸萘基醚型環氧化合物之調配比(質量比)較佳為95：5～5：95，更佳為90：10～10：90，進而較佳為90：10～50：50。若成分(B)與(C)之調配比處於該範圍內，則可獲得耐

熱性、尺寸穩定性、及高溫穩定性更優異之硬化物。

再者，於本發明之組合物含有複數種多官能環氧化合物作為成分(B)之情形時，上述成分(B)之調配量意指複數種化合物之合計調配量。進而，於本發明之組合物含有複數種仲萘基醚型環氧化合物作為成分(C)之情形時，上述成分(C)之調配量意指複數種化合物之合計調配量。

【0034】

(成分D)

構成硬化樹脂用組合物之成分(D)係硬化劑。

成分(D)之具體例例如可列舉：芳香族胺類(例如二乙基甲苯二胺、間苯二胺、二胺基二苯甲烷、二胺基二苯基砒、間苯二甲胺、該等之衍生物等)、脂肪族胺類(例如三仲乙基四胺、異佛爾酮二胺等)、咪唑類(例如咪唑、咪唑衍生物等)、雙氰胺、四甲基胍、羧酸酐(例如甲基六氫鄰苯二甲酸酐等)、羧醯肼(例如己二醯肼等)、羧醯胺、單官能酚、多官能酚化合物(例如雙酚A、雙酚F、二羥基萘、雙酚硫醚(例如雙(4-羥基苯基)硫醚等)、多酚化合物(例如鄰苯三酚等)等)、聚硫醇、羧酸鹽、以及路易斯酸錯合物(例如三氟化硼乙基胺錯合物等)等。成分(D)較佳為選自咪唑類、芳香族胺類及多官能酚化合物等中之至少1種。該等可單獨使用，亦可作為2種以上之混合物使用。

【0035】

作為成分(D)之調配比率，相對於成分(A)、(B)、及(C)之合計100質量份，較佳為將成分(D)設為1質量份以上、30質量份以下之範圍，更佳為5質量份以上、25質量份以下。藉由於該範圍內含有成分(D)，可更有效率地推進硬化反應，從而可獲得耐熱性更優異之硬化物。

【0036】

於本發明中，所謂硬化樹脂用組合物中之「環氧基當量比」，表示[成分(B)及(C)之總環氧基數]/[成分(A)之氰酸基數+成分(D)之羟基數]。

硬化樹脂用組合物中之環氧基當量比較佳為0.5以上且1.5以下，更佳為0.7以上且1.2以下。若環氧基當量比處於該範圍內，則可獲得耐熱性、尺寸穩定性及高溫穩定性更優異之硬化物。

【0037】

(成分E)

本發明之硬化樹脂用組合物亦可視需要進而含有(E)無機填充劑。

例如，於將本發明之硬化樹脂用組合物用於半導體元件等密封材用途之情形時，較佳為含有成分(E)。本發明中所使用之無機填充劑並無特別限定，可考慮硬化樹脂用組合物或者其硬化物之用途或者欲賦予之性狀後來選擇。以下，將該無機填充劑稱為成分(E)。

作為成分(E)之例，可列舉：二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、氧化鈾、氧化釷、氧化鈣、三氧化銻、氧化鋅、氧化鐵等氧化物；碳酸鈣、碳酸鎂、碳酸鋇、碳酸鋇等碳酸鹽；硫酸鋇、硫酸鋁、硫酸鈣等硫酸鹽；氮化鋁、氮化矽、氮化鈦、氮化硼、氮化鎂等氮化物；矽酸鈣、矽酸鎂、矽酸鋁等矽化合物；硼酸鋁等硼化合物；鋯酸鋇、鋯酸鈣等鋯化合物；磷酸鋯、磷酸鎂等磷化合物；鈦酸鋇、鈦酸鈣、鈦酸鎂、鈦酸鋁、鈦酸鋇、鈦酸鉀等鈦化合物；雲母、滑石、高嶺土、高嶺土黏土、高嶺石、多水高嶺土、堇青石、葉蠟石、蒙脫石、絹雲母、鎂綠泥石、膨潤土、石綿、矽灰石、海泡石、硬矽鈣石、沸石、鋁碳酸鎂、水合石膏、明礬、矽藻土、軟水鋁石等礦物類；飛灰、脫水污泥、玻璃珠粒、玻璃纖

維、矽砂、鹼式硫酸鎂、矽氧化物、碳化矽等；銅、鐵、鈷、鎳等金屬或者包含其中任一者之合金；鐵矽鋁合金、鋁鎳鈷磁鐵、鐵氧體等磁性材料；石墨、焦炭等。成分(E)較佳為二氧化矽或氧化鋁。作為二氧化矽之例，可列舉：熔融二氧化矽、球狀二氧化矽、晶質二氧化矽、無定形二氧化矽、合成二氧化矽、中空二氧化矽等；較佳為球狀二氧化矽、晶質二氧化矽。成分(E)可單獨使用1種，亦可將2種以上組合使用。

【0038】

成分(E)可為粒狀，該情形時之平均粒徑並無特別限定，例如可列舉0.01 μm 以上、150 μm 以下，較佳為0.1 μm 以上、120 μm 以下，更佳為0.5 μm 以上、75 μm 以下。若為該範圍，則例如於將本發明之組合物用於半導體元件之密封材用途之情形時，對模具空腔之填充性變得更良好。成分(E)之平均粒徑可藉由雷射繞射/散射法進行測定。具體而言，可藉由如下方式進行測定：藉由雷射繞射式粒度分佈測定裝置以體積基準製作無機填充劑之粒度分佈，並將其中值徑設為平均粒徑。測定樣品可較佳地使用藉由超音波使無機填充劑分散於水中而成者。作為雷射繞射式粒度分佈測定裝置，可使用堀場製作所(股)製造之「LA-500」、「LA-750」、「LA-950」、「LA-960」等。

【0039】

作為成分(E)之調配比率，只要可獲得硬化樹脂用組合物之高耐熱性之硬化物，則並無特別限定，可根據用途適當設定。例如，於將組合物用於半導體密封用途之情形時，較佳為以下所示之調配比率。

成分(E)之調配比率之下限值相對於成分(A)、(B)、(C)及(D)之合計100質量份，例如可列舉150質量份以上，較佳為400質量份以上，更佳為

500質量份以上。又，成分(E)之調配比率之上限值可列舉1300質量份以下，較佳為1150質量份以下，更佳為950質量份以下。若成分(E)之調配比率之下限值為400質量份以上，則可進一步抑制硬化樹脂用組合物之硬化所伴隨之吸濕量之增加或強度之降低，因此，可獲得具有更良好之耐焊裂性之硬化物。又，若成分(F)之調配比率之上限值為1300質量份以下，則硬化樹脂用組合物之流動性變得更佳，容易填充至模具中，而硬化物發揮更良好之密封性能。

【0040】

(成分F)

本發明之硬化樹脂用組合物亦可視需要進而含有(F)硬化促進劑。

作為硬化促進劑，可使用公知之硬化促進劑，可列舉：三丁基胺、1,8-二氮雜雙環(5,4,0)十一碳烯-7等胺系化合物；2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、1,2-二甲基咪唑等咪唑系化合物；三苯基膦等僅於共價鍵鍵結有磷之有機磷化合物；四苯基硼酸四苯基鎂等於共價鍵及離子鍵鍵結有磷之鹽類有機磷化合物等有機磷化合物等；但並不限定於該等。又，上述硬化促進劑可單獨使用，亦可將2種以上併用使用。該等之中，三苯基膦、四苯基硼酸四苯基鎂等有機磷化合物之硬化速度提高之效果較大而較佳。

上述有機磷化合物如日本專利特開昭55-157594號公報所記載般發揮促進環氧基與酚性羥基之交聯反應之功能。進而，上述有機磷化合物亦發揮促進(A)多官能苯并呋喃化合物於高溫下進行裂解反應時所產生之羥基與環氧基之反應的功能。只要本發明之有機磷化合物為具有上述功能者，則並無特別限定。

作為成分(F)之調配比率，相對於成分(A)、(B)及(C)之合計100質量

份，較佳為將成分(F)設為0.01質量份以上、10質量份以下之範圍，更佳為設為0.1質量份以上、7質量份以下之範圍。若於該範圍內含有成分(F)，則可製成具有更良好之速硬化性之硬化樹脂用組合物。

【0041】

(其他成分)

本發明之組合物亦可於無損本發明之效果之範圍內含有成分(A)以外之苯并呋喃化合物。例如，於欲降低組合物之黏度之情形時，亦可將苯并呋喃環為1個之單官能苯并呋喃化合物添加至組合物中。

【0042】

又，可於本發明之硬化樹脂用組合物中，於無損其性能之範圍內調配例如奈米碳或阻燃劑、脫模劑、著色劑、低應力添加劑、金屬氫氧化物等。

作為奈米碳，例如可列舉：奈米碳管、富勒烯或各者之衍生物。

作為阻燃劑，例如可列舉：赤磷、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯基)酯、磷酸甲苯基酯二苯酯、磷酸二甲苯基酯二苯酯、間苯二酚雙苯基磷酸酯、雙酚A雙(二苯基磷酸酯)等磷酸酯或硼酸酯、膦腈等。

作為脫模劑，例如可列舉：硬脂酸酯、巴西棕櫚蠟等天然蠟、氧化聚乙烯蠟等合成蠟、硬脂酸等高級脂肪酸或其酯、硬脂酸鋅等金屬鹽類、石蠟、及聚矽氧油等。

作為著色劑，可列舉：碳黑、鐵丹、及氧化鈦等。

作為低應力添加劑，可列舉：聚矽氧油、及聚矽氧橡膠等。

作為金屬氫氧化物，可列舉：氫氧化鈣、氫氧化鋁、及氫氧化鎂等

氫氧化物。

於包含成分(E)無機填充劑之情形時，亦可調配矽烷偶合劑。

【0043】

作為其他成分之調配比率，相對於成分(A)、(B)及(C)之合計100質量份，較佳為將其他成分設為0.01質量份以上、10質量份以下之範圍，更佳為設為0.1質量份以上、7質量份以下之範圍。

【0044】

[硬化樹脂用組合物之製造方法]

繼而，對本發明之硬化樹脂用組合物之製造方法進行說明。

藉由將成分(A)～(D)、進而視需要適當追加成分(E)～(F)、其他添加劑等其他成分、及溶劑後進行混練或混合，可製造本發明之硬化樹脂用組合物。

混練或混合方法並無特別限定，例如可使用行星式混合機、雙軸擠出機、熱輥或捏合機等混合裝置或混練機等進行混合。又，於成分(A)、(B)、(C)於室溫下為高黏度之液狀或固體狀之情形或含有成分(E)之情形等時，可視需要加熱並進行混練，或進而於加壓或減壓條件下進行混練。作為加熱溫度，較佳為80～120℃。

由於包含成分(E)之硬化樹脂用組合物於室溫下為固體狀，因此可於加熱混練後冷卻、粉碎而製成粉體狀，亦可對該粉體進行打錠成形而製成丸狀。又，亦可對粉體進行造粒而製成顆粒狀。

【0045】

於本發明之硬化樹脂用組合物不含成分(E)且用於FRP(Fiber Reinforced Plastics，纖維強化塑膠)用預浸體用途等之情形時，硬化樹脂

用組合物較佳為於50℃下具有10~3000 Pa·s之黏度。更佳為10~2500 Pa·s，進而較佳為100~2000 Pa·s。於用於密封材、塗佈用途之情形時，只要不對密封、塗佈等作業造成妨礙，則黏度並無特別限定。

【0046】

[硬化物]

本發明之硬化樹脂用組合物之硬化物具有玻璃轉移溫度較高、耐熱性優異、高溫穩定性及尺寸穩定性優異之特徵。作為本發明之硬化樹脂用組合物形成此種優異之硬化物之原因，考慮到如下原因。

首先，於苯并呋喃之單獨聚合中，藉由聚合生成酚性羥基。認為由於該酚性羥基於高溫例如200℃以上之溫度下，經由酮烯醇互變異構物，藉此高分子鏈被切斷，故而耐熱性變低，玻璃轉移溫度亦變低。

相對於此，認為本發明之具有降萘烷結構且具有兩個以上之環氧基之多官能環氧化合物不易單獨聚合，而是與源自上述苯并呋喃之酚性羥基反應，藉此防止上述高分子鏈之切斷。因此，認為可獲得高耐熱性之硬化物。

又，認為藉由併用仲萘基醚型環氧化合物，導入高分子交聯內之剛直且穩定之結構，從而獲得高溫穩定性及尺寸穩定性優異之硬化物。

【0047】

(硬化物之特性)

本發明之硬化物之耐熱性可藉由測定玻璃轉移溫度而進行評價。玻璃轉移溫度可列舉200℃以上，較佳為設為205℃以上，更佳為設為210℃以上。玻璃轉移溫度可藉由示差掃描熱量測定(DSC)進行測定。此種測定可藉由使用市售之示差掃描熱量計(例如日立高新技術股份有限公司製造)簡

便地進行。

【0048】

本發明之硬化物之尺寸穩定性可藉由測定線膨脹率來進行評價。線膨脹率可列舉7.5 ppm/K以下，較佳為設為7.3 ppm/K以下，更佳為設為7.0 ppm/K以下。線膨脹率可依據基於JIS K7197塑膠之熱機械分析之線膨脹率試驗方法進行測定。此種測定可藉由使用市售之熱機械性分析裝置(例如日立高新技術(股)製造，商品名：TMA7000)，並依據基於JIS K7197塑膠之熱機械分析之線膨脹率試驗方法簡便地進行。

【0049】

本發明之硬化物之高溫穩定性可藉由測定硬化物之熱重量減少率為10%時之溫度來進行評價。硬化物之熱重量減少率為10%時之溫度可列舉580℃以上，較佳為設為590℃以上，更佳為設為600℃以上。此處，所謂熱重量減少率為10%時之溫度，係使用示差熱熱量同時測定裝置於乾燥空氣下以10℃/分鐘自室溫等速升溫至650℃，與測定開始時相比硬化物之重量減少10%時之溫度。此種測定可藉由使用市售之示差熱熱量同時測定裝置(例如SII NanoTechnology，商品名：TG/DTA7200)簡便地進行。

【0050】

[硬化物之製造方法]

本發明之硬化物可藉由於與公知之苯并呋喃化合物及/或環氧化合物相同之硬化條件下進行開環聚合而進行硬化來製造。例如，可列舉以下之方法。

首先，藉由上述方法製造本發明之硬化樹脂用組合物。繼而，將所獲得之硬化樹脂用組合物於例如150～300℃下加熱作為硬化時間之例如

20秒～5小時、較佳為20秒～1小時，藉此可獲得硬化物。於連續生產硬化物之情形時，硬化時間為1～3分鐘足夠，但為了獲得更高之強度，較佳為進而加熱5分鐘～5小時左右作為後硬化。

又，亦可於無損本發明之效果之範圍內調配成分(A)以外之苯并噁吡化合物及/或成分(B)、(C)以外之環氧化合物而獲得硬化物。

【0051】

於獲得膜狀成形物作為硬化物之情形時，亦可進而調配溶劑而製成具有適合形成薄膜之溶液黏度之組合物。只要為可溶解成分(A)～(D)及(F)之溶劑，則並無特別限定，例如可列舉：烴類、醚類、酯類、含鹵素類等。

如此，於溶解於溶劑中之溶液狀之硬化樹脂用組合物之情形時，可藉由於將該溶液狀之硬化樹脂用組合物塗佈於基材等後使溶劑揮發，然後進行熱硬化而獲得硬化物。

【0052】

[半導體裝置]

本發明之半導體裝置係於使含有成分(A)～(D)且視需要含有(E)、(F)、其他成分之本發明之硬化樹脂用組合物硬化而成之硬化物中設置有半導體元件之半導體裝置。此處，通常半導體元件係藉由作為金屬素材之薄板之引線框架支持固定。所謂「於硬化物中設置有半導體元件」，意指半導體元件由上述硬化樹脂用組合物之硬化物密封，表示半導體元件由該硬化物被覆之狀態。於該情形時，可為半導體元件整體經被覆，亦可為設置於基板上之半導體元件之表面經被覆。

【0053】

於使用本發明之硬化物將半導體元件等各種電子零件密封而製造半導體裝置之情形時，可藉由利用轉移成形、壓縮成形或者射出成形等先前以來之成形方法實施密封步驟來製造半導體裝置。

[實施例]

【0054】

以下列舉實施例及比較例對本發明具體地進行說明，但本發明並不限定於該等實施例。

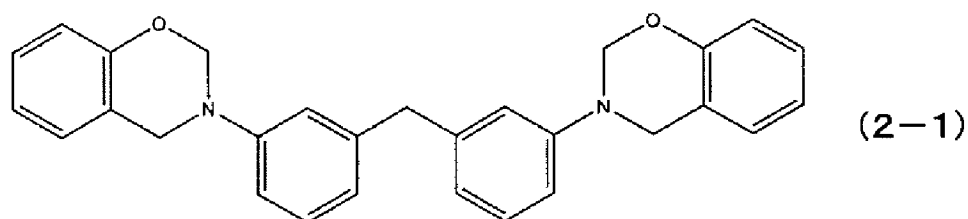
【0055】

<成分(A)；多官能苯并噁吡啶化合物>

使用下述(A1)～(A2)作為成分(A)。

(A1)；下述式(2-1)所示之苯酚-二胺基二苯甲烷(P-d)型苯并噁吡啶(四國化成股份有限公司製造)

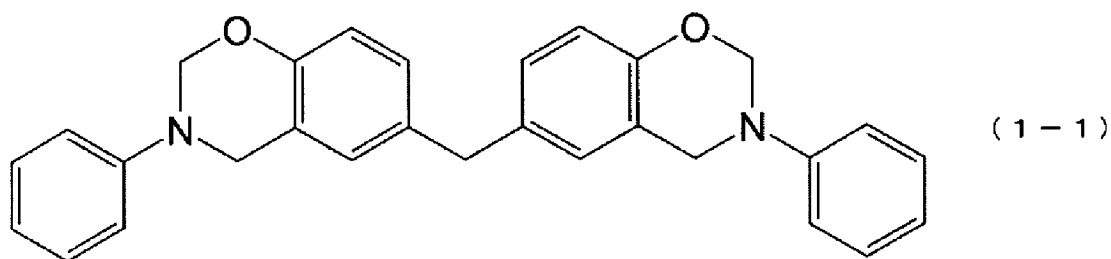
[化29]



【0056】

(A2)；下述式(1-1)所示之雙酚F-苯胺(F-a)型苯并噁吡啶(四國化成股份有限公司製造)

[化30]



【0057】

<成分(B)；脂環式環氧化合物>

使用下述(B1)～(B3)作為成分(B)。

(B1)脂環式環氧化合物1；式(5-1)之化合物

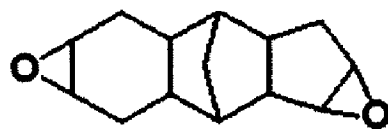
依據『土田詔一等人，「丁二烯與環戊二烯之Diels-Alder(狄耳士-阿德爾)反應-三聚物之確定-」，石油學會刊，1972年、第15卷、3號、p189-192』所記載之方法合成上述式(6)所示之化合物(a)。

繼而，以如下方式進行上述式(6)之反應。向反應容器中投入氯仿23.5 kg及化合物(a)1.6 kg，一面於0℃下進行攪拌，一面滴加間氯過苯甲酸4.5 kg。升溫至室溫，進行12小時反應。

繼而，藉由過濾將副產生之間氯苯甲酸去除後，利用1N氫氧化鈉水溶液將濾液洗淨3次，然後利用飽和食鹽水洗淨。利用硫酸鎂將有機層乾燥後，藉由過濾將硫酸鎂去除並對濾液進行濃縮，獲得粗體。

向粗體中添加甲苯2 kg，並於室溫下溶解。向其中滴加庚烷6 kg進行晶析，並於5℃下熟化1小時。濾取晶析物並藉由己烷洗淨。於35℃下減壓乾燥24小時，藉此以白色固體之形式獲得下述式(5-1)所示之化合物1.4 kg。

[化31]



(5-1)

【0058】

(B2)脂環式環氧化合物2；式(5-2)之化合物(三環戊二烯二環氧化物)

與化合物(a)同樣地，依據上述文獻所記載之方法合成化合物(b)。

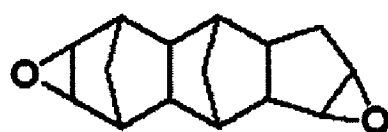
繼而，以如下方式進行上述式(7)之反應。向反應容器中投入氯仿

59.2 kg及化合物(b)4.0 kg，一面於-10℃下進行攪拌，一面滴加間氯過苯甲酸10.6 kg。升溫至室溫，進行12小時反應。

繼而，藉由過濾將副產生之間氯苯甲酸去除後，利用5%亞硫酸鈉水溶液42.0 kg將濾液洗淨。進而利用1N氫氧化鈉水溶液41.6 kg將有機層洗淨4次後，利用飽和食鹽水48.0 kg洗淨。利用硫酸鎂將有機層乾燥後，藉由過濾將硫酸鎂去除並對濾液進行濃縮，獲得粗體5.1 kg。

向粗體中添加甲苯3.5 kg，並於室溫下溶解。向其中滴加庚烷13.7 kg進行晶析，並於5℃下熟化1小時。濾取晶析物並藉由庚烷洗淨。於35℃下減壓乾燥12小時，藉此以白色固體之形式獲得下述式(5-2)所示之化合物2.8 kg。

[化32]



(5-2)

【0059】

(B3)脂環式環氧化合物3；式(5-4)之化合物(二環戊二烯二環氧化物)

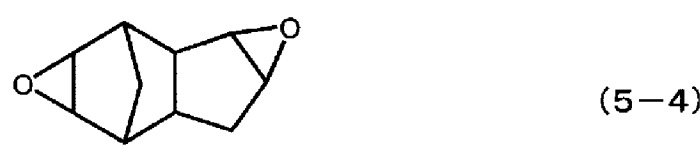
向反應容器中添加二環戊二烯10 kg、碳酸氫鈉68 kg、丙酮100 L及離子交換水130 L，冷卻至10℃以下後，以將反應液之溫度維持為30℃以下之方式控制冷卻，緩慢添加Oxone 84 kg，一面攪拌，一面進行10小時反應。

繼而，藉由乙酸乙酯100 L進行2次反應產物之萃取，分取所獲得之有機層並合併。繼而，利用食鹽及硫代硫酸鈉之混合水溶液(食鹽20 wt% + 硫代硫酸鈉20 wt%)100 L將上述有機層洗淨後，進而利用離子交換水100 L洗淨2次。

利用硫酸鎂將洗淨後之有機層乾燥後，藉由過濾將硫酸鎂去除，自

濾液中將有機溶劑蒸餾去除，以白色固體之形式獲得下述式(5-4)所示之化合物11 kg。

[化33]



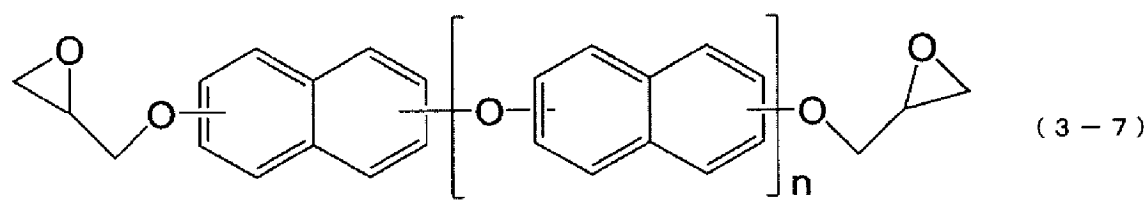
【0060】

<成分(C)；伸萘基醚型環氧化合物>

使用下述作為成分(C)。

(C)；下述式(3-7)所示之伸萘基醚型環氧化合物(HP-6000，環氧基當量(g/eq)：235～255，DIC公司製造)

[化34]



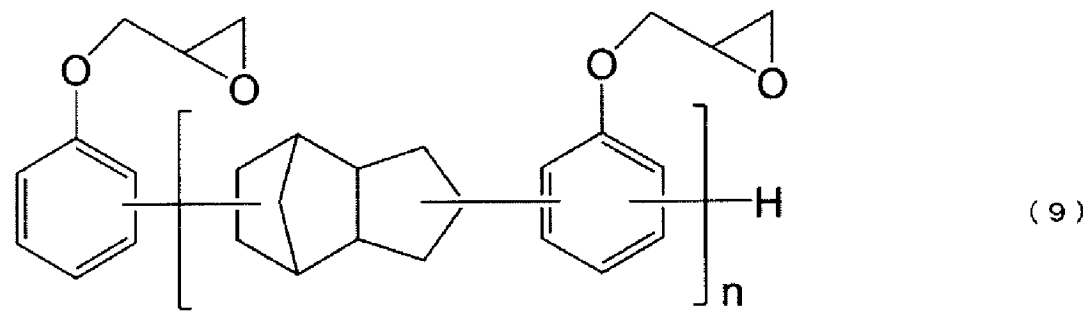
(式(3-7)中之n = 1之成分與n = 2之成分之混合物)

【0061】

使用下述(CC1)～(CC2)作為比較例用之環氧化合物。

(CC1)；下述式(9)所示之環氧化合物(HP-7200，環氧基當量(g/eq)：254～264，DIC股份有限公司製造)

[化35]

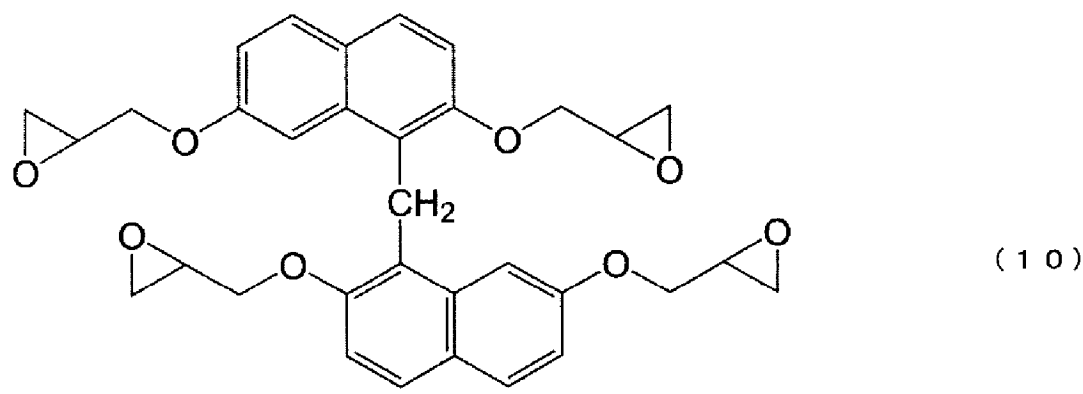


(式(9)中，n為平均值，且為1.41)

【0062】

(CC2)；下述式(10)所示之環氧化合物(HP-4710，環氧基當量(g/eq)：160~180，DIC股份有限公司製造)

[化36]



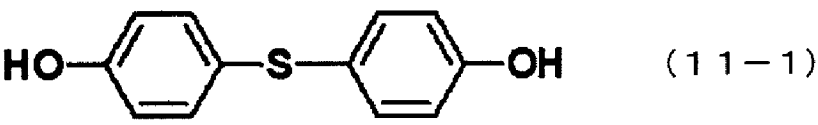
【0063】

<成分(D)；硬化劑>

使用下述(D1)~(D4)作為成分(D)。

(D1)；下述式(11-1)所示之雙(4-羥基苯基)硫醚(TDP)(東京化成工業股份有限公司製造)

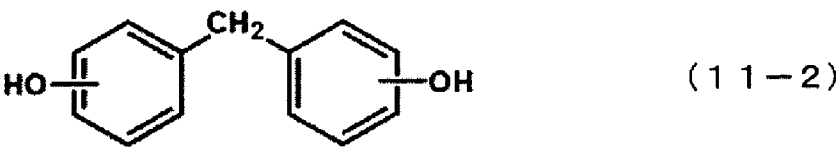
[化37]



【0064】

(D2)；下述式(11-2)所示之雙酚F(本州化學工業股份有限公司製造)

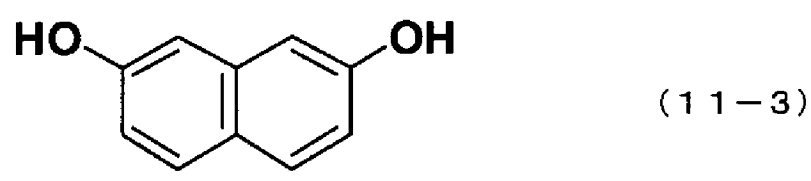
[化38]



【0065】

(D3)；下述式(11-3)所示之2,7-二羟基萘(東京化成工業股份有限公司製造)

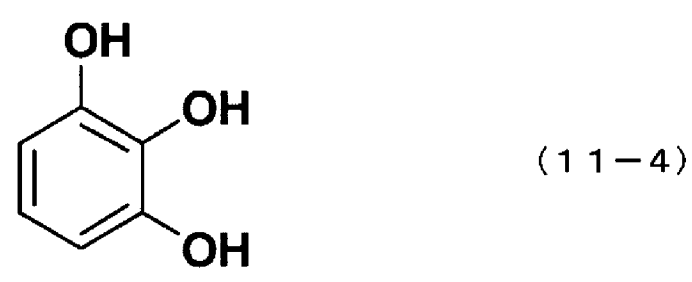
[化39]



【0066】

(D4)；下述式(11-4)所示之鄰苯三酚(東京化成工業股份有限公司製造)

[化40]



【0067】

<成分(E)；無機填充劑>

使用平均粒徑D50為22 μm之熔融球狀二氧化矽(FB-820，DENKA股份有限公司製造)作為成分(E)。

【0068】

<成分(F)；硬化促進劑>

使用下述作為成分(F)。

(F)；三苯基膦(TPP)(北興化學工業股份有限公司製造)

【0069】

<其他成分>

使用巴西棕櫚蠟(Clariant Japan股份有限公司製造)作為脫模劑，使

用碳黑(MA600，三菱化學股份有限公司製造)作為著色劑。

【0070】

(實施例1)

以如下方式製備硬化樹脂用組合物(以下亦簡稱為組合物)及硬化物，測定作為耐熱性評價之玻璃轉移溫度、作為尺寸穩定性之評價之線膨脹率、作為高溫穩定性之評價之熱重量減少率為10%時之溫度。

使用具有表面溫度為90℃及100℃之雙輥之熱輥混練機(BR-150HCV，AIMEX股份有限公司)，於大氣壓下將(A1)、(B1)、(C)、(D1)、(E)、(F)、巴西棕櫚蠟、及碳黑以表1所示之調配比率混練10分鐘後，冷卻至室溫而獲得混合物。藉由Mini Speed Mill MS-09(Labonect股份有限公司製造)，以可良好地進行對模具之填充之方式將該混合物粉碎成粉末狀而獲得組合物。

【0071】

<玻璃轉移溫度；T_g>

使用轉移成形機於模具溫度200℃、注入壓力4 MPa、硬化時間3分鐘之條件下使所製備之組合物硬化，進而，於烘箱中於240℃下加熱4小時作為後硬化處理，藉此製作縱3 mm×橫3 mm×長15 mm之硬化物。使用將該硬化物切斷成縱3 mm×橫3 mm×長2 mm之大小所得之試片，藉由DSC並根據下述條件測定T_g。將結果示於表1。

裝置：X-DSC-7000(日立高新技術股份有限公司製造)

測定條件：N₂流量；20mL/min，升溫速度；20℃/分鐘

【0072】

<線膨脹率>

使用轉移成形機於模具溫度200℃、注入壓力4 MPa、硬化時間3分鐘之條件下使所製備之組合物硬化，進而於烘箱中於240℃下加熱4小時作為後硬化處理，藉此製作縱3 mm×橫3 mm×長10 mm之硬化物(試片)。

依據基於JIS K7197塑膠之熱機械分析之線膨脹率試驗方法，於壓縮負載20 mN、升溫速度10℃/分鐘之條件下，使用熱機械性分析裝置(日立高新技術(股)製造，商品名：TMA7000)測定該試片之30～150℃之線膨脹率。將結果示於表1。

【0073】

<熱重量減少率>

使用轉移成形機於模具溫度200℃、注入壓力4 MPa、硬化時間3分鐘之條件下使所製備之組合物硬化，進而，於烘箱中於240℃下加熱4小時作為後硬化處理，藉此製作縱3 mm×橫3 mm×長15 mm之硬化物。將該硬化物切斷成縱3 mm×橫3 mm×長2 mm之大小而獲得試片。針對所獲得之試片，使用示差熱熱量同時測定裝置(SII NanoTechnology，商品名：TG/DTA7200)於乾燥空氣下以10℃/分鐘自室溫等速升溫至650℃，測定與測定開始時相比試片之重量減少10%時之溫度。

【0074】

(實施例2～20)

將各成分之調配比率設為如表1所示，除此以外，以與實施例1相同之方式製備各實施例之組合物。針對各組合物，以與實施例1相同之方式測定耐熱性(玻璃轉移溫度)、尺寸穩定性(線膨脹率)、及高溫穩定性(熱重量減少率為10%時之溫度)。將結果示於表1。

【0075】

(比較例1～9)

將各成分之調配比率設為如表2所示，除此以外，以與實施例1相同之方式製備各比較例之組合物。針對各組合物，以與實施例1相同之方式測定耐熱性(玻璃轉移溫度)、尺寸穩定性(線膨脹率)、及高溫穩定性(熱重量減少率為10%時之溫度)。將結果示於表2。

【0076】

[表1]

			實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11
成分 (質量份)	多官能苯并噁吡化合物1	(A1)	6.4	6.0	5.7	5.4	6.0	6.7	4.7	5.9	5.5	6.9	6.5
	多官能苯并噁吡化合物2	(A2)											
	脂環式環氧化合物1	(B1)	5.0	4.4	3.7	3.3	1.5	2.6	3.6				
	脂環式環氧化合物2	(B2)								4.5	3.8		
	脂環式環氧化合物3	(B3)										3.7	3.2
	伸萆基醯型環氧化合物	(C)	0.6	1.5	2.5	3.3	4.4	2.6	3.6	1.5	2.6	1.2	2.2
	環氧化合物1	(CC1)											
	環氧化合物2	(CC2)											
	硬化劑1	(D1)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	硬化劑2	(D2)											
	硬化劑3	(D3)											
	硬化劑4	(D4)											
	無機填充劑	(E)	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
	硬化促進劑	(F)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
環氧基當量比			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.7	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0
性能評價	耐熱性(玻璃轉移溫度)[℃]		239	232	225	221	210	226	219	224	216	212	202
	尺寸穩定性(線膨脹率)[ppm/K]		7.1	6.8	7.1	7.1	6.9	6.8	6.7	6.6	6.8	7.3	7.5
	高溫穩定性(熱重量減少率-10%)[℃]		581	596	608	617	639	610	625	599	611	587	597

			實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	實施例18	實施例19	實施例20
成分 (質量份)	多官能苯并噁吡化合物1	(A1)				6.3	6.9	6.6	6.6	6.1	5.9
	多官能苯并噁吡化合物2	(A2)	6.0	5.4	6.0						
	脂環式環氧化合物1	(B1)	4.4	3.3	1.5	3.2		1.5		3.3	3.4
	脂環式環氧化合物2	(B2)							1.5		
	脂環式環氧化合物3	(B3)					2.8	1.5			
	伸萆基醯型環氧化合物	(C)	1.5	3.3	4.4	3.2	2.8	3.0	3.0	3.3	3.4
	環氧化合物1	(CC1)									
	環氧化合物2	(CC2)									
	硬化劑1	(D1)	2.0	2.0	2.0						
	硬化劑2	(D2)				1.3	1.4	1.3	1.3		
	硬化劑3	(D3)								1.2	
	硬化劑4	(D4)									1.2
	無機填充劑	(E)	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
	硬化促進劑	(F)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
環氧基當量比			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
性能評價	耐熱性(玻璃轉移溫度)[℃]		214	207	203	225	220	224	219	220	223
	尺寸穩定性(線膨脹率)[ppm/K]		7.0	6.9	6.7	6.8	7.0	6.8	6.9	6.8	6.9
	高溫穩定性(熱重量減少率-10%)[℃]		593	617	636	638	601	636	615	635	629

【0077】

[表2]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
成分(質 量份)	多官能苯并噁吡化合物1	(A1)	6.6	6.4	7.5	3.5	3.3	4.2	6.0	5.3	
	多官能苯并噁吡化合物2	(A2)									6.6
	脂環式環氧化合物1	(B1)	5.3						4.4	3.3	5.3
	脂環式環氧化合物2	(B2)		5.5							
	脂環式環氧化合物3	(B3)			4.4						
	伸萘基醚型環氧化合物	(C)				8.4					
	環氧化合物1	(CC1)					8.6		1.5	3.3	
	環氧化合物2	(CC2)						7.7			
	硬化劑1	(D1)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	無機填充劑	(E)	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
	硬化促進劑	(F)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	巴西棕櫚蠟		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	碳黑		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
環氧基當量比			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
性能評價	耐熱性(玻璃轉移溫度)[℃]		257	248	223	199	175	189	231	219	217
	尺寸穩定性(線膨脹率)[ppm/K]		6.9	6.5	7.3	7.3	8.9	8.1	7.8	8.2	6.7
	高溫穩定性(熱重量減少率-10%)[℃]		573	578	565	644	571	583	574	579	570

【0078】

得知各實施例之硬化樹脂用組合物之硬化物之 T_g 為 200°C 以上而為高耐熱性，線膨脹率為 7.5 ppm/K 以下而尺寸穩定性優異，且熱重量減少率為 10% 時之溫度為 580°C 以上而高溫穩定性優異。另一方面，比較例1~3之硬化樹脂用組合物之硬化物之高溫穩定性較差，比較例4之硬化樹脂用組合物之硬化物之耐熱性較低，比較例5之硬化樹脂用組合物之硬化物之耐熱性、尺寸穩定性、高溫穩定性均較差，比較例6之硬化樹脂用組合物之硬化物之耐熱性及尺寸穩定性較差，比較例7及8之硬化物之尺寸穩定性及高溫穩定性較差，比較例9之硬化樹脂用組合物之硬化物之高溫穩定性較差。

根據以上之結果得知，本發明之實施形態之硬化樹脂用組合物之硬化物之耐熱性、尺寸穩定性、高溫穩定性均優異。

[相關申請案之參照]

【0079】

本專利申請案基於在2017年10月27日提出申請之日本專利申請案2017-208606號，主張優先權，該先前之專利申請案中之全部揭示內容藉由引用而成為本說明書之一部分。



201925331

【發明摘要】

【中文發明名稱】

硬化樹脂用組合物、該組合物之硬化物、該組合物及該硬化物之製造方法、與半導體裝置

【中文】

本發明之課題在於提供一種用以獲得耐熱性與高溫穩定性優異之硬化物之硬化樹脂用組合物、其硬化物、與該硬化樹脂用組合物及該硬化物之製造方法。又，本發明之課題在於提供一種將上述硬化物用作密封材之半導體裝置。

本發明為一種硬化樹脂用組合物、其硬化物、與該硬化樹脂用組合物及該硬化物之製造方法，該硬化樹脂用組合物含有(A)具有兩個以上之苯并呋喃環之多官能苯并呋喃化合物、(B)具有至少一個降萘烷結構、及至少兩個環氧基之環氧化合物、(C)仲蔡基醚型環氧化合物、(D)硬化劑及任意含有(E)無機填充劑、(F)硬化促進劑。又，本發明設為一種半導體裝置，其於使含有成分(A)~(D)且任意含有(E)、(F)之硬化樹脂用組合物硬化而成之硬化物中設置有半導體元件。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種硬化樹脂用組合物，其含有：

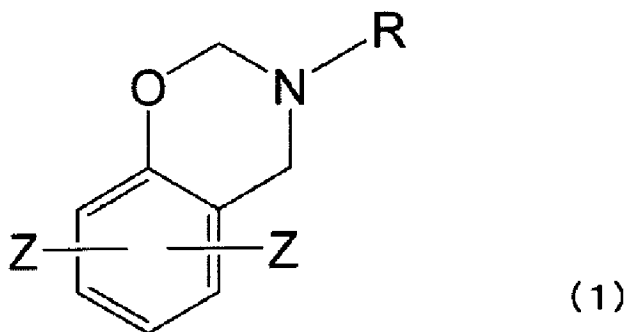
(A)選自具有式(1)之結構單元之多官能苯并呋喃化合物、及式(2)之結構所示之多官能苯并呋喃化合物中之至少1種多官能苯并呋喃化合物，其具有至少兩個苯并呋喃環；

(B)環氧化合物，其具有至少一個降萜烷結構、及至少兩個環氧基；

(C)仲蔡基醚型環氧化合物；及

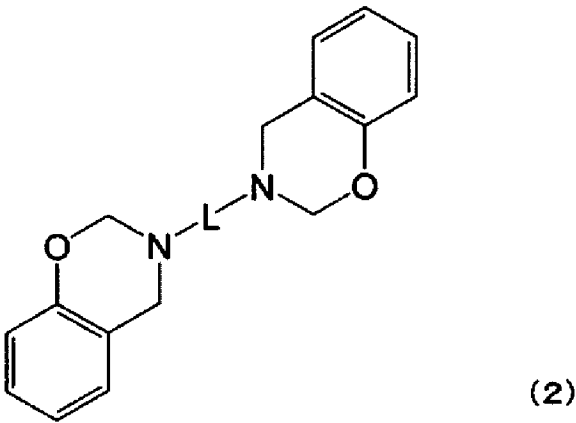
(D)硬化劑；

[化1]



[式(1)中，R表示碳數1～12之鏈狀烷基、碳數3～8之環狀烷基或碳數6～14之芳基，該芳基可具有鹵素或碳數1～12之鏈狀烷基作為取代基；Z表示氫、碳數1～8之烴基及/或連結基，可分別相同，亦可不同，且至少一個為連結基，並藉由該連結基將苯并呋喃環彼此連結]

[化2]

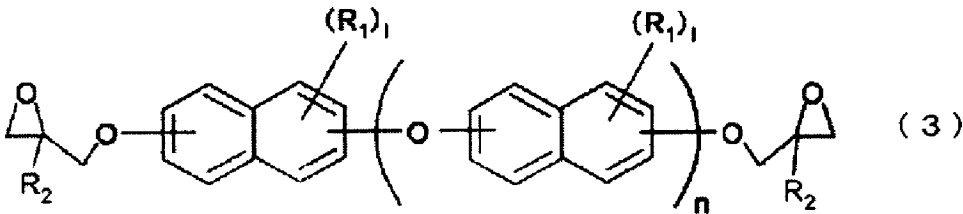


[式(2)中，L為具有1～5個芳香環之2價有機基或碳數2～10之伸烷基，並且該有機基及伸烷基可包含氧及/或硫]。

【第2項】

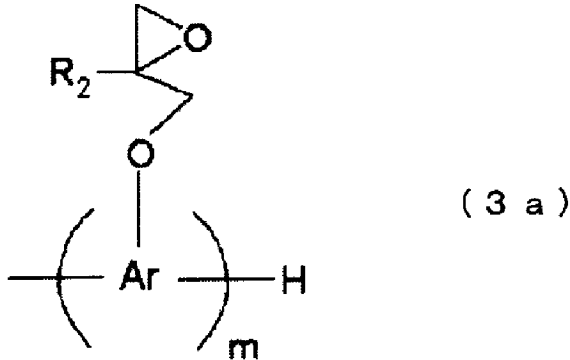
如請求項1之硬化樹脂用組合物，其中上述(C)伸萘基醚型環氧化合物係式(3)之結構所示之環氧化合物，

[化3]



[式(3)中，n為1以上且20以下之整數，1為0～2之整數，取代基R₁分別獨立地為苄基、烷基或下述通式(3a)所表示之結構，R₂分別獨立地為氫原子或甲基]

[化4]



[式(3a)中，Ar分別獨立地為伸苯基或伸萘基，R₂分別獨立地為氫原

子或甲基， m 為1或2之整數]。

【第3項】

如請求項1或2之硬化樹脂用組合物，其進而含有(E)無機填充劑。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之硬化樹脂用組合物，其進而含有(F)硬化促進劑。

【第5項】

一種硬化物，其係使如請求項1至4中任一項之硬化樹脂用組合物硬化而成。

【第6項】

一種半導體裝置，其於使如請求項1至4中任一項之硬化樹脂用組合物硬化而成之硬化物中設置有半導體元件。

【第7項】

一種硬化樹脂用組合物之製造方法，其具有如下步驟：

將(A)具有至少兩個苯并噁吡環並且選自具有式(1)之結構單元之多官能苯并噁吡化合物、及式(2)之結構所示之多官能苯并噁吡化合物中之至少1種多官能苯并噁吡化合物、

(B)具有至少一個降萜烷結構、及至少兩個環氧基之環氧化合物、

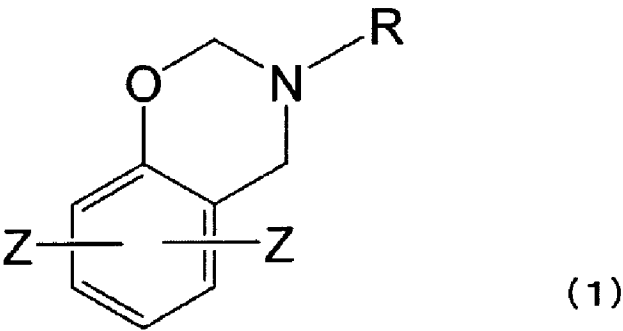
(C)伸蔡基醚型環氧化合物、

(D)硬化劑

進行混合而獲得混合物；及

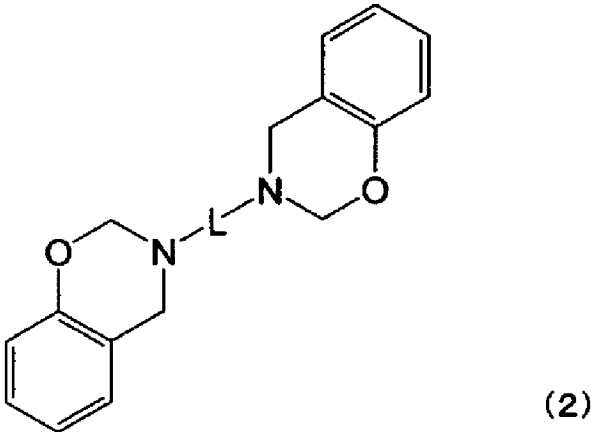
將該混合物加工成粉體狀、丸狀或顆粒狀之硬化樹脂用組合物；

[化5]



[式(1)中，R表示碳數1～12之鏈狀烷基、碳數3～8之環狀烷基或碳數6～14之芳基，該芳基可具有鹵素或碳數1～12之鏈狀烷基作為取代基；Z表示氫、碳數1～8之烴基及/或連結基，可分別相同，亦可不同，且至少一個為連結基，並藉由該連結基將苯并呋喃環彼此連結]

[化6]

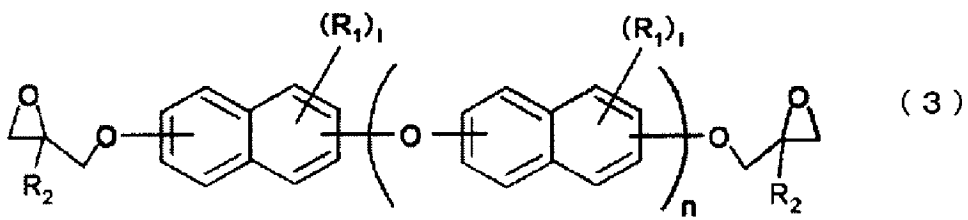


[式(2)中，L為具有1～5個芳香環之2價有機基或碳數2～10之伸烷基，並且該有機基及伸烷基可包含氧及/或硫]。

【第8項】

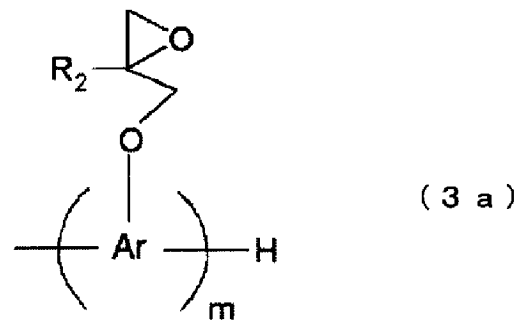
如請求項7之製造方法，其中上述(C)伸萘基醚型環氧化合物係式(3)所示之環氧化合物，

[化7]



[式(3)中， n 為1以上且20以下之整數， l 為0~2之整數，取代基 R_1 分別獨立地為苄基、烷基或式(3a)所表示之結構， R_2 分別獨立地為氫原子或甲基]

[化8]



[式(3a)中，Ar分別獨立地為仲苯基或仲萘基， R_2 分別獨立地為氫原子或甲基， m 為1或2之整數]。

【第9項】

如請求項7或8之製造方法，其中於上述獲得混合物之步驟中，進而混合(E)無機填充劑及/或(F)硬化促進劑而獲得混合物。

【第10項】

一種硬化物之製造方法，其具有如下步驟：將藉由如請求項7至9中任一項之方法而製造之上述硬化樹脂用組合物於150~300℃下加熱20秒~1小時而使之硬化。