

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6436263号
(P6436263)

(45) 発行日 平成30年12月12日 (2018. 12. 12)

(24) 登録日 平成30年11月22日 (2018. 11. 22)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L	63/00	(2006.01)	CO8L 63/00
CO8K	3/00	(2018.01)	CO8K 3/00
CO8K	3/36	(2006.01)	CO8K 3/36
CO8K	5/3445	(2006.01)	CO8K 5/3445
CO8L	61/06	(2006.01)	CO8L 61/06

請求項の数 18 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2018-500809 (P2018-500809)	(73) 特許権者	000002141
(86) (22) 出願日	平成29年9月12日 (2017. 9. 12)		住友ベークライト株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/032806		東京都品川区東品川2丁目5番8号
(87) 国際公開番号	W02018/083885	(74) 代理人	100110928
(87) 国際公開日	平成30年5月11日 (2018. 5. 11)		弁理士 速水 進治
審査請求日	平成30年1月10日 (2018. 1. 10)	(72) 発明者	前田 重之
(31) 優先権主張番号	特願2016-214890 (P2016-214890)		東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
(32) 優先日	平成28年11月2日 (2016. 11. 2)		ベークライト株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
早期審査対象出願		審査官	久保 道弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物および構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ樹脂と、
硬化剤と、
無機充填材と、
硬化促進剤と、を含む、エポキシ樹脂組成物であって、
前記硬化促進剤が、イミダゾール系硬化促進剤を含み、
前記エポキシ樹脂の含有量が、当該エポキシ樹脂組成物の全固形分に対して、8質量%以上20質量%以下であり、

前記イミダゾール系硬化促進剤の含有量が、前記エポキシ樹脂の全固形分に対して、4.0質量%以上12.0質量%以下であり、
示差走査熱量計を用いて昇温速度10 /分の条件下で30 から200 まで昇温した際に得られる当該エポキシ樹脂組成物のDSC曲線における最大発熱ピーク温度が、80 以上145 以下である、エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物であって、
当該エポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が、140 以上250 以下である、エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記 D S C 曲線における発熱開始温度が、70 以上 110 以下の範囲内にある、エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記 D S C 曲線における、70 における発熱量高さ H1 と最大発熱ピーク温度における発熱量高さ H_{MAX} との差を表す H1 の 30% を超える発熱ピークは、1 つである、エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

120 においてキュラストメーターで測定したトルク値が、測定開始から 2 N・m に到達するまでの時間が、30 秒以上 300 秒以下である、エポキシ樹脂組成物。 10

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

120 かつ荷重 40 kgf で測定した高化式フローテスタの最低熔融粘度が、20 Pa・s 以上 100 Pa・s 以下である、エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

70 における発熱量と最大発熱ピーク温度における発熱量との発熱量差が、120 マイクロ W / m g 以上 400 マイクロ W / m g 以下である、エポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記イミダゾール系硬化促進剤が、2 - フェニルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール、および 2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾールからなる群から選択される一種以上を含む、エポキシ樹脂組成物。 20

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記イミダゾール系硬化促進剤の官能基数は、3 個以下である、エポキシ樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記硬化促進剤が、異なる種類の前記イミダゾール系硬化促進剤を含む、エポキシ樹脂組成物。 30

【請求項 11】

請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記硬化剤が、フェノール樹脂系硬化剤を含む、エポキシ樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記無機充填材は、平均粒径 D₅₀ が 1 μm 以上 50 μm 以下の充填材を含む、エポキシ樹脂組成物。

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記無機充填材が、異なる平均粒径 D₅₀ を有する充填材を含む、エポキシ樹脂組成物。 40

【請求項 14】

請求項 1 から 13 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記無機充填材が、熔融シリカを含む、エポキシ樹脂組成物。

【請求項 15】

請求項 1 から 14 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

粉粒状、顆粒状、タブレット状、またはシート状である、エポキシ樹脂組成物。

【請求項 16】

請求項 1 から 1 5 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物であって、
封止用樹脂組成物または固定用樹脂組成物に用いる、エポキシ樹脂組成物。

【請求項 1 7】

請求項 1 から 1 6 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物であって、
前記無機充填材の含有量は、当該エポキシ樹脂組成物の全固形分に対して、70 質量%
以上 95 質量% 以下である、エポキシ樹脂組成物。

【請求項 1 8】

請求項 1 から 1 7 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物を備える、構造
体。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ樹脂組成物および構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

これまでエポキシ樹脂の硬化を促進させる目的で様々な検討が行われてきた。この種
の技術としては、例えば、特許文献 1 に記載の技術が挙げられる。同文献によれば、ホスホ
ニウム系化合物を使用することにより、エポキシ樹脂の硬化を促進でき、モールドイング
時の流動性に優れ、高い硬化強度を示し、短い硬化時間でも硬化が可能となる、と記載さ
れている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2016 - 084342 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、本願発明者が検討した結果、上記文献に記載のホスホニウム系化合物を
使用したエポキシ樹脂組成物においては、低温硬化性の点で改善の余地を有していること
が判明した。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、

エポキシ樹脂と、

硬化剤と、

無機充填材と、

硬化促進剤と、を含む、エポキシ樹脂組成物であって、

前記硬化促進剤が、イミダゾール系硬化促進剤を含み、

前記エポキシ樹脂の含有量が、当該エポキシ樹脂組成物の全固形分に対して、8 質量%
以上 20 質量% 以下であり、

40

前記イミダゾール系硬化促進剤の含有量が、前記エポキシ樹脂の全固形分に対して、4
.0 質量% 以上 12 .0 質量% 以下であり、

示差走査熱量計を用いて昇温速度 10 /分の条件下で 30 から 200 まで昇温し
た際に得られる当該エポキシ樹脂組成物の DSC 曲線における最大発熱ピーク温度が、8
0 以上 145 以下である、エポキシ樹脂組成物が提供される。

【0006】

また、本発明によれば、上記エポキシ樹脂組成物の硬化物を備える、構造体が提供され
る。

【発明の効果】

【0007】

50

本発明によれば、低温硬化性に優れたエポキシ樹脂組成物およびそれを用いた構造体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

【0009】

【図1】半導体装置の一例を示す断面図である。

【図2】半導体装置の一例を示す断面図である。

【図3】構造体の一例を示す断面図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、実施の形態について、適宜図面を用いて説明する。尚、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

【0011】

[エポキシ樹脂組成物]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、無機充填材と、硬化促進剤と、を含むことができる。本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、示差走査熱量計を用いて昇温速度10 /分の条件下で30 から200 まで昇温した際に得られる当該エポキシ樹脂組成物のDSC曲線における最大発熱ピーク温度が、80 以上145 以下とすることができる。

20

【0012】

本発明者は、エポキシ樹脂組成物における低温硬化性に着眼し、さらに検討したところ、DSC曲線における最大発熱ピーク温度を指標とすることにより、安定的に低温硬化性を評価できることを見出した。このような知見に基づきさらに鋭意研究したところ、最大発熱ピーク温度を所定値以下とすることにより、エポキシ樹脂組成物の低温硬化性を向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

本実施形態によれば、120 以下の低温条件下で硬化させたときでも硬化性が良好であるエポキシ樹脂組成物を実現することができる。

30

【0014】

本実施形態のエポキシ樹脂組成物の組成について説明する。

【0015】

[エポキシ樹脂]

本実施形態におけるエポキシ樹脂としては、1分子内にエポキシ基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般であり、その分子量、分子構造を特に限定するものではない。

上記エポキシ樹脂としては、たとえば、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂等の2官能性または結晶性エポキシ樹脂；クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；フェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビスフェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、フェニレン骨格含有ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等のフェノールアラルキル型エポキシ樹脂；トリフェノールメタン型エポキシ樹脂およびアルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂等の3官能型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂、テルペン変性フェノール型エポキシ樹脂等の変性フェノール型エポキシ樹脂；トリアジン核含有エポキシ樹脂等の複素環含有エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0016】

50

本実施形態のエポキシ樹脂組成物中におけるエポキシ樹脂の含有量の下限値は、エポキシ樹脂組成物の全固形分に対して、例えば8質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、12質量%以上とすることが特に好ましい。エポキシ樹脂の含有量を上記下限値以上とすることにより、エポキシ樹脂組成物の流動性を向上させ、成形性のさらなる向上を図ることができる。

一方で、エポキシ樹脂の含有量の上限値は、エポキシ樹脂組成物の全固形分に対して、例えば30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。エポキシ樹脂の含有量を上記上限値以下とすることにより、エポキシ樹脂組成物を用いて形成される硬化物を備える半導体装置およびその他の構造体について、耐湿信頼性や耐リフロー性、耐温度サイクル性を向上させることができる。

10

【0017】

本実施形態において、エポキシ樹脂組成物の全固形分とは、エポキシ樹脂組成物中における不揮発分を指し、水や溶媒等の揮発成分を除いた残部を指す。また、本実施形態において、エポキシ樹脂組成物全体に対する含有量とは、溶媒を含む場合には、樹脂組成物のうちの溶媒を除く固形分全体に対する含有量を指す。

【0018】

[硬化剤]

本実施形態における硬化剤は、エポキシ樹脂組成物に一般に使用されているものであれば特に制限はないが、例えば、フェノール樹脂系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、メルカプタン系硬化剤等、が挙げられる。これらの中でも、耐燃性、耐湿性、電気特性、硬化性、保存安定性等のバランスの点からフェノール樹脂系硬化剤が好ましい。

20

【0019】

<フェノール樹脂系硬化剤>

上記フェノール樹脂系硬化剤としては、エポキシ樹脂組成物に一般に使用されているものであれば特に制限はないが、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェニルフェノール、アミノフェノール、*p*-ナフトール、*m*-ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のフェノール類とホルムアルデヒドやケトン類とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂、上記したフェノール類とジメトキシパラキシレン又はビス(メトキシメチル)ピフェニルから合成されるフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂、ピフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂などのフェノールアラルキル樹脂、トリスフェニルメタン骨格を有するフェノール樹脂、などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0020】

<アミン系硬化剤>

上記アミン系硬化剤としては、ジエチレントリアミン(DETA)やトリエチレントトラミン(TETA)やメタキシリレンジアミン(MXDA)などの脂肪族ポリアミン、ジアミノジフェニルメタン(DDM)や*m*-フェニレンジアミン(MPDA)やジアミノジフェニルスルホン(DDS)などの芳香族ポリアミンのほか、ジシアンジアミド(DICY)や有機酸ジヒドララジドなどを含むポリアミン化合物などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0021】

<酸無水物系硬化剤>

上記酸無水物系硬化剤としては、ヘキサヒドロ無水フタル酸(HHPA)やメチルテトラヒドロ無水フタル酸(MTHPA)や無水マレイン酸などの脂環族酸無水物、無水トリメリット酸(TMA)や無水ピロメリット酸(PMDA)やベンゾフェノンテトラカルボン酸(BTDA)、無水フタル酸などの芳香族酸無水物などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0022】

50

<メルカプタン系硬化剤>

メルカプタン系硬化剤としては、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトブチレート)などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】

<その他硬化剤>

その他の硬化剤としては、イソシアネートプレポリマーやブロック化イソシアネートなどのイソシアネート化合物、カルボン酸含有ポリエステル樹脂などの有機酸類などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、上記のうち異なる系の硬化剤の2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0024】

硬化剤がフェノール樹脂系硬化剤の場合、エポキシ樹脂と硬化剤との当量比、すなわち、エポキシ樹脂中のエポキシ基モル数/フェノール樹脂系硬化剤中のフェノール性水酸基モル数の比は、特に制限はないが、成形性と信頼性に優れるエポキシ樹脂組成物を得るために、例えば0.5以上2以下の範囲が好ましく、0.6以上1.8以下の範囲がより好ましく、0.8以上1.5以下の範囲が最も好ましい。

【0025】

[無機充填材]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、無機充填材を含有することができる。

上記無機充填材としては、たとえば、熔融破碎シリカ及び熔融球状シリカ等の熔融シリカ、結晶シリカ等のシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、窒化珪素、および窒化アルミ等が挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。この中でも、好ましくは、熔融破碎シリカ、熔融球状シリカ、結晶シリカ等のシリカであり、より好ましくは熔融球状シリカを使用することができる。

20

【0026】

無機充填材の平均粒径(D50)の下限値は、例えば、0.01 μm 以上でもよく、1 μm 以上でもよく、5 μm 以上でもよい。これにより、エポキシ樹脂組成物の流動性を良好なものとし、成形性をより効果的に向上させることが可能となる。また、無機充填材の平均粒径(D50)の上限値は、例えば、50 μm 以下であり、好ましくは40 μm 以下である。これにより、未充填等が生じることを確実に抑制できる。また、本実施形態の無機充填材は、平均粒径(D50)が1 μm 以上50 μm 以下の無機充填材を少なくとも含むことができる。これにより、流動性をより優れたものとするすることができる。

30

【0027】

本実施形態において、無機充填材の平均粒径(D50)は、市販のレーザー回折式粒度分布測定装置(例えば、島津製作所社製、SALD-7000)を用いて粒子の粒度分布を体積基準で測定し、そのメディアン径(D50)を平均粒径とすることができる。

【0028】

また、無機充填材は、たとえば異なる平均粒径(D50)の充填材を二種以上併用してもよい。これにより、エポキシ樹脂組成物の全固形分に対する無機充填材の充填性をより効果的に高めることができる。また、本実施形態においては、平均粒径0.01 μm 以上1 μm 以下の充填材と、平均粒径1 μm より大きく50 μm 以下の充填材とを含むことが、エポキシ樹脂組成物の充填性を向上させる観点から、一例として用いてもよい。

40

また、本実施形態の無機充填材の一例としては、エポキシ樹脂組成物の充填性をさらに向上させる観点から、たとえば、平均粒径0.01 μm 以上1 μm 以下の第一充填材と、平均粒径1 μm より大きく15 μm 以下の第二充填材、平均粒径15 μm より大きく50 μm 以下の第三充填材を含むことができる。

【0029】

上記無機充填材の含有量の下限値は、エポキシ樹脂組成物の全固形分に対して、例えば、70質量%以上であることが好ましく、73質量%以上であることがより好ましく、75質量%以上であることがとくに好ましい。これにより、低吸湿性および低熱膨張性を向

50

上させ、半導体装置及びその他の構造体の耐温度サイクル性や耐リフロー性をより効果的に向上させることができる。一方で、無機充填材の含有量の上限値は、エポキシ樹脂組成物の全固形分に対して、例えば、95質量%以下であることが好ましく、93質量%以下であることがより好ましく、90質量%以下であることがとくに好ましい。これにより、エポキシ樹脂組成物の成形時における流動性や充填性をより効果的に向上させることが可能となる。

【0030】

[硬化促進剤]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、たとえば硬化促進剤をさらに含むことができる。硬化促進剤は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、の架橋反応を促進させるものであればよく、一般のエポキシ樹脂組成物に使用するものを用いることができる。

10

【0031】

本実施形態において、上記硬化促進剤は、イミダゾール系硬化促進剤を含むことができる。

上記イミダゾール系硬化促進剤としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4-メチルイミダゾリル(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル(1')] -エチル-s-トリアジンのイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールのイソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールのイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールなどが挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

30

この中でも、低温硬化性と充填性の向上の観点から、2-フェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、および2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールからなる群から選択される一種以上を含むことが好ましい。より好ましくは、2-フェニルイミダゾール及び/または2-メチルイミダゾールを用いることが好ましい。

また、低温硬化性と充填性のバランスの観点から、イミダゾール系硬化促進剤の官能基は、例えば、3個以下が好ましく、1個以下がより好ましい。

【0032】

本実施形態において、硬化促進剤の含有量の下限値は、例えば、エポキシ樹脂組成物の全固形分に対して0.20質量%以上であることが好ましく、0.40質量%以上であることがより好ましく、0.70質量%以上であることがとくに好ましい。硬化促進剤の含有量を上記下限値以上とすることにより、成形時における硬化性を効果的に向上させることができる。一方で、硬化促進剤の含有量の上限値は、例えば、エポキシ樹脂組成物の全固形分に対して3.0質量%以下であることが好ましく、2.0質量%以下であることがより好ましい。硬化促進剤の含有量を上記上限値以下とすることにより、成形時における流動性の向上を図ることができる。

40

【0033】

また、上記硬化促進剤の含有量の下限値は、例えば、エポキシ樹脂の全固形分に対して、3.5質量%以上であることが好ましく、4.0質量%以上であることがより好ましく

50

、5.0質量%以上であることがとくに好ましい。硬化促進剤の含有量を上記下限値以上とすることにより、成形時における低温硬化性を効果的に向上させることができる。一方で、硬化促進剤の含有量の上限値は、例えば、エポキシ樹脂の全固形分に対して12.0質量%以下でもよく、11.0質量%以下でもよく、10.0質量%以下でもよい。硬化促進剤の含有量を上記上限値以下とすることにより、成形時における流動性の向上を図ることができる。

【0034】

[カップリング剤]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、たとえばカップリング剤を含むことができる。カップリング剤としては、たとえばエポキシシラン、メルカプトシラン、アミノシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン、メタクリルシラン等の各種シラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウムキレート類、アルミニウム/ジルコニウム系化合物等の公知のカップリング剤を用いることができる。これらを例示すると、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 -アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 - [ビス(-ヒドロキシエチル)]アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、 - (-アミノエチル)アミノプロピルジメトキシメチルシラン、N - (トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N - (ジメトキシメチルシリルイソプロピル)エチレンジアミン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、N - (N - ビニルベンジルアミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、 -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、ビニルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - トリエトキシシリル - N - (1, 3 - ジメチル - ブチリデン)プロピルアミンの加水分解物等のシラン系カップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N - アミノエチル - アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2 - ジアリルオキシメチル - 1 - ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート等のチタネート系カップリング剤が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、エポキシシラン、メルカプトシラン、アミノシラン、アルキルシラン、ウレイドシランまたはビニルシランのシラン系化合物がより好ましい。また、充填性や成形性をより効果的に向上させる観点からは、フェニルアミノプロピルトリメトキシシランに代表される2級アミノシランを用いることが特に好ましい。

【0035】

10

20

30

40

50

上記カップリング剤の含有量の下限値は、エポキシ樹脂組成物の全固形分に対して0.1質量%以上であることが好ましく、0.15質量%以上であることがより好ましい。カップリング剤の含有量を上記下限値以上とすることにより、エポキシ樹脂組成物の流動性を良好なものとすることができる。一方で、カップリング剤の含有量の上限値は、エポキシ樹脂組成物の全固形分に対して1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましい。カップリング剤の含有量を上記上限値以下とすることにより、エポキシ樹脂組成物の硬化物における機械的強度の向上を図ることができる。

【0036】

[その他の成分]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物には、さらに必要に応じて、ハイドロタルサイト等のイオン捕捉剤；カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤；カルナバワックス等の天然ワックス、モンタン酸エステルワックス等の合成ワックス、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸およびその金属塩類もしくはパラフィン等の離型剤；酸化防止剤等の各種添加剤を適宜配合してもよい。

【0037】

また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、たとえば低応力剤を含むことができる。低応力剤は、たとえばシリコンオイル、シリコンゴム、ポリイソブレン、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン等のポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ポリクロロブレン、ポリ(オキシプロピレン)、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリオレフィングリコール、ポリ- -カプロラクトン等の熱可塑性エラストマー、ポリスルフィドゴム、およびフッ素ゴムから選択される一種または二種以上を含むことができる。これらの中でも、シリコンゴム、シリコンオイル、およびアクリロニトリル-ブタジエンゴムのうちの少なくとも一方を含むことが、弾性率を所望の範囲に制御して、得られる半導体パッケージ及びその他の構造体の耐温度サイクル性、耐リフロー性を向上させる観点から、とくに好ましい態様として選択し得る。

【0038】

上記低応力剤を用いる場合、低応力剤全体の含有量は、エポキシ樹脂組成物の全固形分に対して0.05質量%以上であることが好ましく、0.10質量%以上であることがより好ましい。一方で、低応力剤の含有量は、エポキシ樹脂組成物の全固形分に対して2質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましい。低応力剤の含有量をこのような範囲に制御することにより、得られる半導体パッケージ及びその他の構造体の耐温度サイクル性、耐リフロー性をより確実に向上させることができる。

【0039】

本実施形態のエポキシ樹脂組成物の製造方法について説明する。たとえば、まず、前述の各原料成分を、公知の手段で混合することにより混合物を得る。さらに、混合物を熔融混練することにより、混練物を得る。混練方法としては、例えば、1軸型混練押出機、2軸型混練押出機等の押出混練機や、ミキシングロール等のロール式混練機を用いることができるが、2軸型混練押出機を用いることが好ましい。冷却した後、混練物を粉粒状、顆粒状、タブレット状、またはシート状とすることができる。

【0040】

粉粒状の樹脂組成物を得る方法としては、例えば、粉碎装置により、混練物を粉碎する方法が挙げられる。混練物をシートに成形したものを粉碎してもよい。粉碎装置としては、例えば、ハンマーミル、石臼式磨砕機、ロールクラッシャー等を用いることができる。

【0041】

顆粒状または粉末状の樹脂組成物を得る方法としては、例えば、混練装置の出口に小径を有するダイスを設置して、ダイスから吐出される熔融状態の混練物を、カッター等で所定の長さ切断するというホットカット法に代表される造粒法等を用いることもできる。この場合、ホットカット法等の造粒法により顆粒状または粉末状の樹脂組成物を得た後、樹脂組成物の温度があまり下がらないうちに脱気を行うことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0042】

本実施形態のエポキシ樹脂組成物の特性について説明する。

【0043】

本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、当該エポキシ樹脂組成物のDSC曲線における最大発熱ピーク温度の上限値は、例えば、145以下であり、好ましくは140以下であり、より好ましくは138以下であり、さらに好ましくは135以下である。これにより、エポキシ樹脂組成物の低温硬化性を向上させることができる。例えば、120以下の低温で硬化させたときの硬化時間を短くすることができる。一方で、最大発熱ピーク温度の下限値は、特に限定されないが、例えば、80以上としてもよく、90以上でもよく、100以上でもよい。これにより、低温硬化時において、エポキシ樹脂組成物の粘度が低い状態を維持することができる。このため、エポキシ樹脂組成物の充填性を向上させることができる。

10

【0044】

本実施形態において、DSC曲線は、示差走査熱量計を用いて、昇温速度10/分の条件下で30から200まで昇温した条件で、エポキシ樹脂組成物について測定することにより得られる。

【0045】

本実施形態において、上記DSC曲線における発熱開始温度の上限値は、例えば、110以下であり、好ましくは105以下であり、より好ましくは95以下であり、さらに好ましくは92以下である。これにより、低温硬化性を向上させることができる。一方で、上記DSC曲線における発熱開始温度の下限値は、例えば、70以上であり、好ましくは75以上であり、より好ましくは80以上である。これにより、混練時の粘度上昇を抑え、低温硬化時において、エポキシ樹脂組成物の粘度が低い状態を維持することができる。

20

【0046】

本実施形態において、発熱開始温度とは、70における発熱量高さH1と最大発熱ピーク温度における発熱量高さ H_{MAX} との差をH1とし、発熱量高さH1を基準にしたときに発熱量高さが、H1の10%に達した時の温度とする。

【0047】

また、本実施形態のDSC曲線におけるH1の30%を超える発熱ピークは、1つである。これにより、製造安定性に優れたエポキシ樹脂組成物を実現できる。

30

【0048】

また、本実施形態において、最大発熱ピーク温度におけるピーク高さは、70における発熱量と最大発熱ピーク温度における発熱量との発熱量差で表す。

上記発熱量差の下限値は、例えば、120マイクロW/mg以上であり、好ましくは140マイクロW/mg以上であり、より好ましくは160マイクロW/mg以上である。これにより、エポキシ樹脂組成物の硬化性を向上させることができる。一方で、上記発熱量差の上限値は、特に限定されないが、例えば、400マイクロW/mg以下としてもよい。

【0049】

本実施形態では、たとえばエポキシ樹脂組成物中に含まれる各成分の種類や配合量、エポキシ樹脂組成物の調製方法等を適切に選択することにより、上記DSC曲線における最大発熱ピーク温度や発熱開始温度を制御することが可能である。これらの中でも、たとえば、硬化促進剤として、熱硬化性樹脂の3次元架橋構造内に取り込まれるイミダゾール系硬化促進剤を使用することや、イミダゾール系硬化促進剤の中でも、低温時の反応性を高めるため、官能基の立体障害が小さいものを適切に選択すること、また硬化促進剤の分散性や含有量を高めること、エポキシ樹脂組成物の製造工程において硬化反応が進みすぎないように混練温度を低くすること等が、上記DSC曲線における最大発熱ピーク温度や発熱開始温度を所望の数値範囲とするための要素として挙げられる。

40

【0050】

50

また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を140℃、3分で加圧成形した後、140℃、4時間で後硬化することにより得られる硬化物のガラス転移温度の下限値は、例えば、140℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましく、160℃以上がさらに好ましい。これにより、エポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱性を向上させることができる。一方、当該硬化物のガラス転移温度の上限値は、特に限定されないが、たとえば、250℃以下としてもよく、230℃以下としてもよい。

【0051】

本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、120℃においてキュラストメーターで測定したトルク値が、測定開始から2N・mに到達するまでの時間の上限値は、例えば、300秒以下であり、好ましくは280秒以下であり、より好ましくは200秒以下である。これにより、低温硬化特性に優れたエポキシ樹脂組成物を実現できる。一方で、上記時間の下限値は、特に限定されないが、例えば、30秒以上としてもよく、50秒以上としてもよく、100秒以上としてもよい。これにより、成形時における流動性を向上させることができる。

10

【0052】

本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、120℃かつ荷重40kgfで測定した高化式フローテストの最低溶融粘度の上限値は、例えば、100Pa・s以下であり、好ましくは90Pa・s以下であり、より好ましくは80Pa・s以下である。これにより、成形時における流動性を向上させることができる。一方で、高化式フローテストの最低溶融粘度の下限値は、特に限定されないが、例えば、20Pa・s以上でもよい。

20

【0053】

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、様々な用途に用いることができる。例えば、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、封止用樹脂組成物または固定用樹脂組成物に用いることができる。本実施形態に係る封止用樹脂組成物としては、半導体チップなどの電子部品を封止することができ、上記半導体パッケージに用いられる半導体封止用樹脂組成物、電子部品等を搭載した基板を封止した電子制御ユニット封止用樹脂組成物、またはセンサー用、センサーモジュール用、カメラ用、カメラモジュール用、表示体付きモジュール、乾電池・コイン電池付きモジュール封止用樹脂組成物等に適用可能である。なお、一般的な電子装置に限らず、部品の耐熱性が低いために低温封止が求められる用途に適宜使用することができる。また、本実施形態に係る固定用樹脂組成物としては、モータ部品の固定にも使用することができ、例えば、ロータコア磁石固定用、ステータ固定用樹脂組成物等に適用できる。

30

【0054】

本実施形態の構造体は、上記エポキシ樹脂組成物の硬化物を備えるものである。上記構造体としては、例えば、半導体パッケージ、電子部品等を搭載した基板を封止した電子制御ユニット、センサー、センサーモジュール、カメラ、カメラモジュール、表示体付きモジュール、乾電池・コイン電池付きモジュール、モータなどが挙げられる。

【0055】

図1は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を用いた半導体装置の一例について、断面構造を示した図である。ダイパッド3上に、ダイボンダ材硬化体2を介して半導体素子1が固定されている。半導体素子1の電極パッドとリードフレーム5との間はボンディングワイヤ4によって接続されている。半導体素子1は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化体6によって封止されている。

40

【0056】

図2は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を用いた片面封止型の半導体装置の一例について、断面構造を示した図である。基板8の表面に、ソルダーレジスト7の層が形成された積層体のソルダーレジスト7上にダイボンダ材硬化体2を介して半導体素子1が固定されている。半導体素子1と基板8との導通をとるため、基板8の電極パッドが露出するよう、電極パッド上のソルダーレジスト7は、現像法により除去されている。半導体素子1の電極パッドと基板8の電極パッドとの間はボンディングワイヤ4によって接続されてい

50

る。本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化体 6 によって、基板 8 の半導体素子 1 が搭載された片面側のみが封止されている。基板 8 上の電極パッドは基板 8 上の非封止面側の半田ボール 9 と内部で接合されている。

【 0 0 5 7 】

図 3 は、本実施形態の構造体（車載用電子制御ユニット 1 0）の一例を示す断面模式図である。

車載用電子制御ユニット 1 0 は、エンジンや各種車載機器等を制御するために用いられる。図 3 に示すように、車載用電子制御ユニット 1 0 は、たとえば基板 1 2 と、基板 1 2 上に搭載された電子部品 1 6 と、基板 1 2 および電子部品 1 6 を封止する封止樹脂層 1 4 と、を備えている。基板 1 2 は、少なくとも一辺において、外部と接続するための接続端子 1 8 を有している。本実施形態の一例に係る車載用電子制御ユニット 1 0 は、接続端子 1 8 と相手方コネクタを嵌合することによって、接続端子 1 8 を介して上記相手方コネクタに電氣的に接続されることとなる。

【 0 0 5 8 】

基板 1 2 は、たとえば一面および当該一面とは反対の他面のうちの一方または双方に回路配線が設けられた配線基板である。図 3 に示すように、基板 1 2 は、たとえば平板状の形状を有している。本実施形態においては、たとえばポリイミド等の有機材料により形成された有機基板を基板 1 2 として採用することができる。また、基板 1 2 の厚さは、とくに限定されないが、たとえば 0 . 1 mm 以上 5 mm 以下としてもよく、好ましくは 0 . 5 mm 以上 3 mm 以下としてもよい。

【 0 0 5 9 】

本実施形態においては、基板 1 2 に、たとえば基板 1 2 を貫通して、一面と他面を接続するスルーホール 1 2 0 が設けられていてもよい。この場合、基板 1 2 のうちの一面に設けられた配線と、他面に設けられた配線と、がスルーホール 1 2 0 内に設けられた導体パターンを介して電氣的に接続される。導電パターンは、スルーホール 1 2 0 の壁面上に沿って形成される。すなわち、スルーホール 1 2 0 内における導電パターンは、筒形状に形成されている。封止工程後のスルーホール 1 2 0 内において、導電パターンの内壁面で構成された空隙孔には、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化物（封止樹脂層 1 4）が充填している。

【 0 0 6 0 】

基板 1 2 の一面および他面のうちの一方または双方には、たとえば電子部品 1 6 が搭載されている。電子部品 1 6 としては、車載用電子制御ユニットに搭載され得るものであればとくに限定されないが、たとえばマイクロコンピュータが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

本実施形態に係る車載用電子制御ユニット 1 0 において、基板 1 2 は、たとえば金属ベース上に搭載されていてもよい。金属ベースは、たとえば電子部品 1 6 から発生する熱を放熱するためのヒートシンクとして機能することができる。本実施形態においては、たとえば金属ベースと、金属ベース上に搭載された基板 1 2 と、をエポキシ樹脂組成物により一体的に封止成形することにより車載用電子制御ユニット 1 0 を形成することができる。金属ベースを構成する金属材料としては、とくに限定されないが、たとえば鉄、銅、およびアルミ、ならびにこれらの一種または二種以上を含む合金等を含むことができる。なお、車載用電子制御ユニット 1 0 は、金属ベースを有していなくともよい。

【 0 0 6 2 】

以上、実施形態に基づき、本発明を説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲でその構成を変更することもできる。

以下、参考形態の例を付記する。

- 1 . エポキシ樹脂と、
硬化剤と、
無機充填材と、
硬化促進剤と、を含む、エポキシ樹脂組成物であって、

10

20

30

40

50

示差走査熱量計を用いて昇温速度 10 /分の条件下で 30 から 200 まで昇温した際に得られる当該エポキシ樹脂組成物の DSC 曲線における最大発熱ピーク温度が、80 以上 145 以下である、エポキシ樹脂組成物。

2. 1. に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

当該エポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が、140 以上 250 以下である、エポキシ樹脂組成物。

3. 1. または 2. に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記 DSC 曲線における発熱開始温度が、70 以上 110 以下の範囲内にある、エポキシ樹脂組成物。

4. 1. から 3. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記 DSC 曲線における、70 における発熱量高さ H1 と最大発熱ピーク温度における発熱量高さ H_{MAX} との差を表す H1 の 30% を超える発熱ピークは、1 つである、エポキシ樹脂組成物。

5. 1. から 4. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物であって、

120 においてキュラストメーターで測定したトルク値が、測定開始から 2 N・m に到達するまでの時間が、30 秒以上 300 秒以下である、エポキシ樹脂組成物。

6. 1. から 5. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物であって、

120 かつ荷重 40 kgf で測定した高化式フローテストの最低熔融粘度が、20 Pa・s 以上 100 Pa・s 以下である、エポキシ樹脂組成物。

7. 1. から 6. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物であって、

70 における発熱量と最大発熱ピーク温度における発熱量との発熱量差が、120 マイクロ W/mg 以上 400 マイクロ W/mg 以下である、エポキシ樹脂組成物。

8. 1. から 7. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記エポキシ樹脂の含有量が、当該エポキシ樹脂組成物の全固形分に対して、8 質量% 以上 30 質量% 以下である、エポキシ樹脂組成物。

9. 1. から 8. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記硬化促進剤が、イミダゾール系硬化促進剤を含む、エポキシ樹脂組成物。

10. 9. に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記イミダゾール系硬化促進剤が、2 - フェニルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール、および 2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾールからなる群から選択される一種以上を含む、エポキシ樹脂組成物。

11. 9. または 10. に記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記イミダゾール系硬化促進剤の官能基数は、3 個以下である、エポキシ樹脂組成物。

12. 9. から 11. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記硬化促進剤が、異なる種類の前記イミダゾール系硬化促進剤を含む、エポキシ樹脂組成物。

13. 1. から 12. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記硬化促進剤の含有量が、前記エポキシ樹脂の全固形分に対して、3.5 質量% 以上 12.0 質量% 以下である、エポキシ樹脂組成物。

14. 1. から 13. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記硬化剤が、フェノール樹脂系硬化剤を含む、エポキシ樹脂組成物。

15. 1. から 14. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記無機充填材は、平均粒径 D50 が 1 μm 以上 50 μm 以下の充填材を含む、エポキシ樹脂組成物。

16. 1. から 15. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記無機充填材が、異なる平均粒径 D50 を有する充填材を含む、エポキシ樹脂組成物。

17. 1. から 16. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物であって、

前記無機充填材が、溶融シリカを含む、エポキシ樹脂組成物。

10

20

30

40

50

18. 1. から 17. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物であって、
粉粒状、顆粒状、タブレット状、またはシート状である、エポキシ樹脂組成物。

19. 1. から 18. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物であって、
封止用樹脂組成物に用いる、エポキシ樹脂組成物。

20. 1. から 19. のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物を備える、
構造体。

【実施例】

【0063】

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の記載に何
ら限定されるものではない。

【0064】

各実施例、各比較例で用いた成分について、以下に示す。

(エポキシ樹脂組成物の調製)

まず、表 1 に従い配合された各原材料を常温でミキサーを用いて混合した後、70～90
でロール混練した。次いで、得られた混練物を冷却した後、これを粉碎してエポキシ
樹脂組成物を得た。表 1 中における各成分の詳細は下記のとおりである。また、表 1 中
の単位は、質量%である。

【0065】

(エポキシ樹脂)

エポキシ樹脂 1：オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、EO
CN-1020-55、エポキシ当量 196 g/eq、軟化点 55）

エポキシ樹脂 2：オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、EO
CN-1020-62、エポキシ当量 198 g/eq、軟化点 62）

エポキシ樹脂 3：ピフェニル型エポキシ樹脂（三菱化学（株）製、YX-4000K、エ
ポキシ当量 185 g/eq、融点 108）

エポキシ樹脂 4：トリフェノールメタン型エポキシ樹脂（三菱化学（株）製、1032H
60、エポキシ当量 171 g/eq、軟化点 59）

エポキシ樹脂 5：ナフタレン型エポキシ樹脂（DIC（株）製、HP-4770、エポキ
シ当量 205 g/eq、軟化点 72）

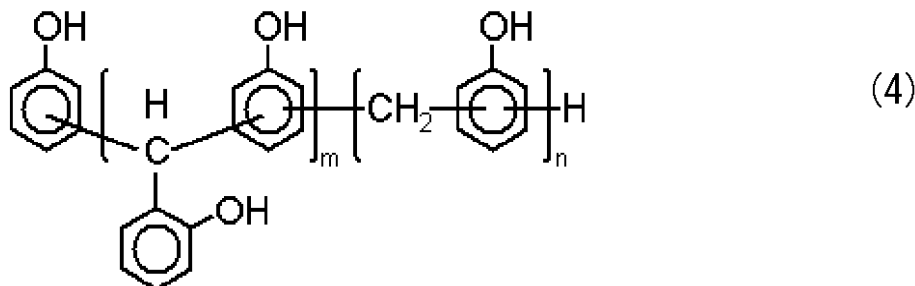
【0066】

(硬化剤)

硬化剤 1：フェノールノボラック樹脂（住友ペークライト（株）製、PR-55617、
水酸基当量 104、軟化点 74）

硬化剤 2：：下記一般式（4）で表されるトリスフェニルメタン骨格を有するフェノール
樹脂（エア・ウォーター（株）製、HE910-20、水酸基当量 101、軟化点 88
）

【化 1】



硬化剤 3：ピフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（明和化成（株）製、M
EHC-7800-4S、水酸基当量 168、軟化点 62）

【0067】

(無機充填材)

無機充填材 1 : 熔融球状シリカ (デンカ (株) 製、FB - 950、平均粒径 23 μm)

無機充填材 2 : 熔融球状シリカ (デンカ (株) 製、FB - 105、平均粒径 11 μm)

無機充填材 3 : 熔融球状シリカ ((株) アドマテックス製、SO - 25R、平均粒径 0.5 μm)

【0068】

(硬化促進剤)

硬化促進剤 1 : 2 - フェニルイミダゾール (四国化成工業 (株) 製)

硬化促進剤 2 : 2 - メチルイミダゾール (四国化成工業 (株) 製)

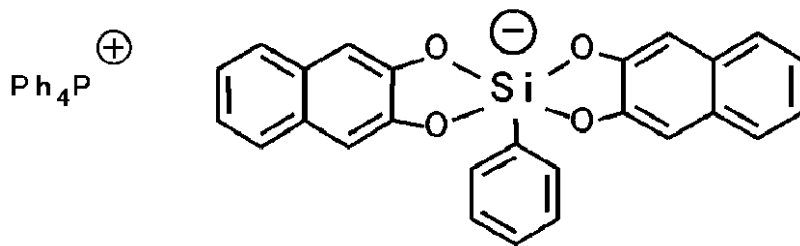
硬化促進剤 3 : 2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール (四国化成工業 (株) 製)

硬化促進剤 4 : 2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール (四国化成工業 (株) 製)

硬化促進剤 5 : トリフェニルホスフィン (PP - 360、ケイ・アイ化成 (株) 製)

硬化促進剤 6 : 下記式で表される硬化促進剤 6

【化 2】



[硬化促進剤 6 の合成方法]

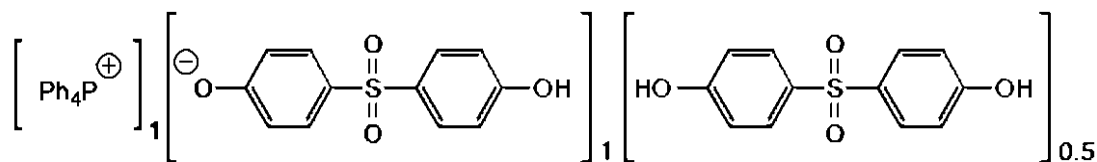
メタノール 1800 g を入れたフラスコに、フェニルトリメトキシシラン 249.5 g、2,3 - ジヒドロキシナフタレン 384.0 g を加えて溶かし、次に室温攪拌下 28% ナトリウムメトキシド - メタノール溶液 231.5 g を滴下した。さらにそこへ予め用意したテトラフェニルホスホニウムブロマイド 503.0 g をメタノール 600 g に溶かした溶液を室温攪拌下滴下すると結晶が析出した。析出した結晶を濾過、水洗、真空乾燥し、桃白色結晶の上記硬化促進剤 6 を得た。

【0069】

硬化促進剤 7 : 下記式で表される硬化促進剤 7

【0070】

【化 3】



【0071】

[硬化促進剤 7 の合成方法]

攪拌装置付きのセパラブルフラスコに 4,4' - ビスフェノール S 37.5 g (0.15 モル)、メタノール 100 ml を仕込み、室温で攪拌溶解し、更に攪拌しながら予め 50 ml のメタノールに水酸化ナトリウム 4.0 g (0.1 モル) を溶解した溶液を添加した。次いで予め 150 ml のメタノールにテトラフェニルホスホニウムブロマイド 41.9 g (0.1 モル) を溶解した溶液を加えた。しばらく攪拌を継続し、300 ml のメタノールを追加した後、フラスコ内の溶液を大量の水に攪拌しながら滴下し、白色沈殿を得た。沈殿を濾過、乾燥し、白色結晶の上記硬化促進剤 7 を得た。

【0072】

硬化促進剤 8 : 下記式で表される硬化促進剤 8

10

20

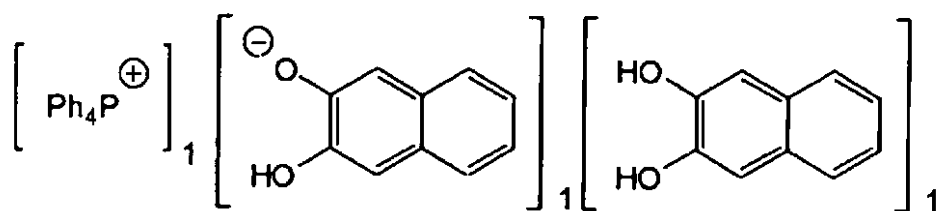
30

40

50

【 0 0 7 3 】

【化 4】



【 0 0 7 4 】

10

[硬化促進剤 8 の合成方法]

冷却管及び攪拌装置付きのセパラブルフラスコに 2, 3 - ジヒドロキシナフタレン 12.81 g (0.080 mol)、テトラフェニルホスホニウムブロミド 16.77 g (0.040 mol) 及びメタノール 100 ml を仕込み攪拌し、均一に溶解させた。予め水酸化ナトリウム 1.60 g (0.04 ml) を 10 ml のメタノールに溶解した水酸化ナトリウム溶液をフラスコ内に徐々に滴下すると結晶が析出した。析出した結晶をろ過、水洗、真空乾燥し、上記式で表される硬化促進剤 8 を得た。

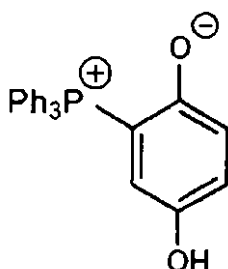
【 0 0 7 5 】

硬化促進剤 9 : 下記式で表される硬化促進剤 9 (1, 4 - ベンゾキノンとトリフェニルホスフィン を付加させた化合物)

20

【 0 0 7 6 】

【化 5】



30

【 0 0 7 7 】

[硬化促進剤 9 の合成方法]

冷却管及び攪拌装置付きのセパラブルフラスコにベンゾキノン 6.49 g (0.060 mol)、トリフェニルホスフィン 17.3 g (0.066 mol) およびアセトン 40 ml を仕込み、攪拌下、室温で反応した。析出した結晶をアセトンで洗浄後、ろ過、乾燥し暗緑色結晶の 1, 4 - ベンゾキノンとトリフェニルホスフィン を付加させた化合物 (硬化促進剤 9) を得た。

【 0 0 7 8 】

(カップリング剤)

カップリング剤 1 : N - フェニル - アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学 (株) 製、K B M - 5 7 3)

40

【 0 0 7 9 】

(添加剤)

離型剤 1 : カルナバワックス (東亜化成 (株) 製、C - W A X)

着色剤 1 : カーボンブラック (三菱化学 (株) 製、# 5)

【 0 0 8 0 】

【表 1】

表1		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂1		13.71	13.98	14.12	14.12	13.22	10.23	13.85			12.92	14.34	14.21	14.24	14.24
	エポキシ樹脂2															
	エポキシ樹脂3			14.03												
	エポキシ樹脂4							3.41		12.97						
	エポキシ樹脂5										13.88					
硬化剤	硬化剤1		7.27	7.42	7.37	7.28	5.82	7.34	7.35	7.89	7.04	4.85	7.61	7.54	7.56	7.56
	硬化剤2															
	硬化剤3						1.94					3.23				
無機充填材	無機充填材1		50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	60.00	50.00	50.00	50.00	50.00
	無機充填材2		17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00
	無機充填材3		10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
カップリング剤	カップリング剤1	質量%	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	硬化促進剤1		1.00	0.80	0.80	0.80	1.00	1.00		1.00	1.00	0.25				
	硬化促進剤2		0.22				0.22	0.22		0.34	0.28					
	硬化促進剤3								1.00							
	硬化促進剤4											0.95				
	硬化促進剤5												0.25			
	硬化促進剤6													0.40		
	硬化促進剤7														0.05	
	硬化促進剤8															0.40
添加剤	離型剤1															
	着色剤1															
合計																
D	高化式フロー粘度(120℃、荷重40kgf)	Pa・s	80	69	79	81	76	62	63	93	63	70	62	60	61	60
	キュラストルク2N・m到達時間(120℃)	s	120	195	185	176	132	190	280	280	69	82	226	>300	>300	>300
S	発熱ピーク数	個	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	最大発熱ピーク温度	℃	126	135	133	131	130	135	140	120	120	140	152	166	166	166
C	発熱開始温度	℃	88	92	92	90	89	92	96	79	79	105	108	136	134	132
	70℃における発熱量と最大発熱ピーク温度における発熱量との発熱量差	マイクrow/mg	163	188	186	182	170	185	197	184	154	215	210	297	280	274
	ガラス転移温度	℃	170	166	170	176	152	144	166	185	180	170	162	157	157	157

10

20

30

40

【0081】

得られたエポキシ樹脂組成物について、以下の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0082】

50

(高化式フロー粘度)

高化式フローテスター(島津製作所(株)製、CFT-500D)を用いて、温度120、荷重40kgf(ピストン面積1cm²)、ダイ穴直径0.50mm、ダイ長さ1.00mmの試験条件で、得られたエポキシ樹脂組成物のみかけの粘度を測定した。粘度は、以下の計算式より算出した。計算式中、Qは単位時間あたりに流れるエポキシ樹脂組成物の流量である。表1中の単位はPa・sである。

$$= (D^4 P / 128 L Q) \times 10^{-3} \text{ (Pa} \cdot \text{s)}$$

: みかけの粘度

D: ダイ穴直径(mm)

P: 試験圧力(Pa)

L: ダイ長さ(mm)

Q: フローレート(cm³/s)

【0083】

(キュラスト)

キュラストメーター((株)エー・アンド・デイ製、キュラストメーターMODEL7)を用い、金型温度120、振幅角度±0.25度にて、得られたエポキシ樹脂組成物のトルク値を経時的に測定した。測定結果に基づいて、測定開始から、トルク値が2N・mに達する時間(s)を算出した。

【0084】

(DSC)

示差走査熱量計(SII製、DSC7020)を用い、窒素気流下で、昇温速度を10/分で30から200の温度範囲条件にて、10mgの上記エポキシ樹脂組成物について測定した。70における発熱量高さH1と最大発熱ピーク温度における発熱量高さH_{MAX}との差をHとし、発熱量高さH1を基準にしたときに発熱量高さが、H1の10%に達した時の温度を、発熱開始温度とした。発熱ピークは、H1の30%を超えるものとした。

【0085】

(ガラス転移温度)

得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度を次のように測定した。まず、トランスファー成形機を用いて金型温度140(各実施例)および175(各比較例)、注入圧力9.8MPa、硬化時間3分でエポキシ樹脂組成物を注入成形し、15mm×4mm×4mmの試験片を得た。次いで、得られた試験片を140(各実施例)および175(各比較例)、4時間で後硬化した後、熱機械分析装置(SII製、TMA/SS6100)を用いて、測定温度範囲0~320、昇温速度5/分の条件下で測定を行った。この測定結果から、ガラス転移温度を算出した。結果を表1に示す。

【0086】

実施例1から実施例10のエポキシ樹脂組成物は、比較例1~4のエポキシ樹脂組成物と比べて、低温領域におけるキュラストトルク値の上昇速度が早いため、低温硬化性に優れることが判明した。また、実施例1から実施例10のエポキシ樹脂組成物は、発熱開始温度が比較的高温に存在するため、エポキシ樹脂組成物の粘度が低い状態を維持することができ、成形時における充填性を高められることが判明した。また、実施例1から実施例10のエポキシ樹脂組成物は、ガラス転移温度が比較的高いことから、耐温度サイクル性を向上できることが期待される。

【0087】

この出願は、2016年11月2日に出願された日本出願特願2016-214890号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

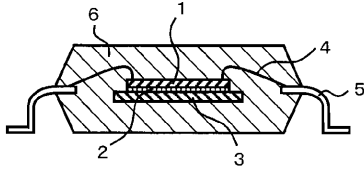
10

20

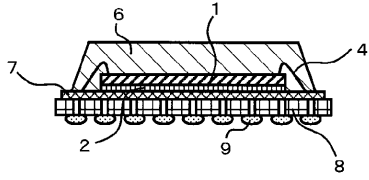
30

40

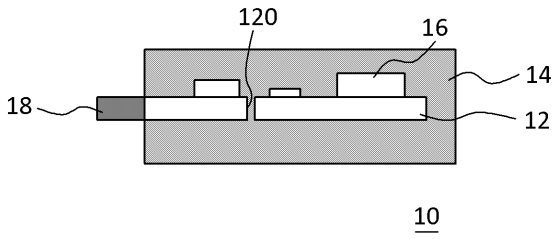
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-226463(JP,A)
特開平08-164532(JP,A)
特開2008-081684(JP,A)
特開2008-081685(JP,A)
特開2015-086359(JP,A)
特開2015-137344(JP,A)
特開2009-235211(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 3/40
C08K 5/00 - 5/59
CAplus/REGISTRY(STN)