



(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 201726801 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：105124618

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 03 日

(51) Int. Cl. :

*C08L63/00 (2006.01)**C08G59/62 (2006.01)**C08G59/42 (2006.01)**C08G59/50 (2006.01)**C08G59/68 (2006.01)*

(30) 優先權：2015/08/04 日本

2015-153809

(71) 申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：串原直行 KUSHIHARA, NAOYUKI (JP)；隅田和昌 SUMITA, KAZUAKI (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：1 共 29 頁

(54) 名稱

熱硬化性環氧樹脂組成物

(57) 摘要

本發明係提供一種具有優良的作業性，所得之硬化物兼備耐熱膨脹性、耐熱性、接著性、低吸水性之硬化性環氧樹脂組成物。

一種該熱硬化性環氧樹脂組成物，係包含(A)環氧樹脂(B)不含羧基之硬化劑及(C)環狀碳二醯亞胺化合物的熱硬化性樹脂組成物，(A)環氧樹脂與(B)硬化劑的當量比為 0.5~2.0，(C)環狀碳二醯亞胺相對於(A)環氧樹脂及(B)不含羧基之硬化劑的合計 100 質量份，為 2~50 質量份。

發明摘要

※申請案號：105124618

※申請日：105年08月03日

※IPC分類：

G08L 63/00 (2006.01)

G08G 59/62 (2006.01)

G08G 59/42 (2006.01)

G08G 59/50 (2006.01)

G08G 59/68 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

熱硬化性環氧樹脂組成物

【中文】

本發明係提供一種具有優良的作業性，所得之硬化物兼備耐熱膨脹性、耐熱性、接著性、低吸水性的硬化性環氧樹脂組成物。

一種該熱硬化性環氧樹脂組成物，係包含

(A)環氧樹脂

(B)不含羧基之硬化劑及

(C)環狀碳二醯亞胺化合物

的熱硬化性樹脂組成物，

(A)環氧樹脂與(B)硬化劑的當量比為 0.5~2.0，(C)環狀碳二醯亞胺相對於(A)環氧樹脂及(B)不含羧基之硬化劑的合計 100 質量份，為 2~50 質量份。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熱硬化性環氧樹脂組成物

【技術領域】

[0001] 本發明係有關於熱硬化性環氧樹脂組成物。

【先前技術】

[0002] 近年來，行動電話或智慧型手機、超薄型液晶或電漿電視、輕量筆記型電腦等的電子設備持續朝小型化演進。此等電子設備所使用的電子零件係朝高密度積體化，甚而高密度組裝化等演進。而且，此等電子零件所使用的樹脂材料，因製造時及使用時之熱應力的關係而要求低膨脹。又，隨著高積體化，從電子零件的放熱亦增大，因此，樹脂材料也要求耐熱性。

[0003] 以往，氰酸酯樹脂係屬耐熱性優良，且為低介電率、低介電損失的熱硬化性樹脂廣為人知。然而，使用日本特開平 11-124433 號公報(專利文獻 1)所記載之酚醛型氰酸酯樹脂的硬化物其熱膨脹性雖優良，但另一方面吸水率較大，有吸濕耐熱性降低的情形。

[0004] 專利文獻 2 中揭露一種樹脂組成物，其係作為可獲得機械強度、與被黏物之接著強度、成膜性、耐熱性、耐壓性優良之硬化物的樹脂組成物，其中包含聚醯胺

醯亞胺樹脂(東洋紡織股份有限公司製 VYLOMAX HR16NN)與二苯基乙烷雙馬來醯亞胺(K·I Chemical Industry 股份有限公司製 BMI-70)與烯丙基酚樹脂(昭和化成工業股份有限公司製 MEH-8000H)。該樹脂組成物由於使用了熱塑性之高分子量的聚醯胺醯亞胺樹脂，低溫熔融性較差，而且與馬來醯亞胺化合物的相溶性較差。因此，該樹脂組成物在塗膜硬化時有時會發生相分離，而不易獲得均勻的塗膜。又，由於其使用了 NMP 等的高沸點溶劑，而有在 B 階段(未硬化階段)殘留溶劑的問題。

[0005] 專利文獻 3 中揭露一種方法，其係藉由將環狀碳二醯亞胺化合物添加於聚乳酸而將末端封閉，來抑制游離之異氰酸酯的產生，並提升耐水解性。

[0006] 專利文獻 4 中揭露一種藉由導入羧基作為硬化劑而使耐熱性及硬化性提升的樹脂組成物。然而，因添加具有羧基之化合物，樹脂的耐濕性變差，而且有對使用期限帶來不良影響的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0007]

[專利文獻 1]日本特開平 11-124433 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2004-168894 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2010-285557 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2003-261651 號公報

【發明內容】**[發明所欲解決之課題]**

[0008] 從而，本發明係以提供一種具有優良的作業性，所得之硬化物兼備耐熱膨脹性、耐熱性、接著性、低吸水性之硬化性環氧樹脂組成物為目的。

[解決課題之手段]

[0009] 本案發明人等為解決上述課題而致力反覆研究的結果發現，下述之包含環氧樹脂、不含羧基之硬化劑及環狀碳二醯亞胺化合物的熱硬化性環氧樹脂組成物係具有優良的作業性，且其硬化物顯示出耐熱膨脹性、耐熱性、接著性及低吸水性，而完成本發明。

[0010] 亦即，本發明係提供下述之熱硬化性環氧樹脂組成物。

[0011] [1]

一種熱硬化性環氧樹脂組成物，其係包含

(A)環氧樹脂、

(B)不含羧基之硬化劑及

(C)環狀碳二醯亞胺化合物

的熱硬化性樹脂組成物，

(A)環氧樹脂與(B)硬化劑的當量比為 0.5~2.0，(C)環狀碳二醯亞胺相對於(A)環氧樹脂及(B)不含羧基之硬化劑的合計 100 質量份，為 2~50 質量份。

[2]

如〔1〕之熱硬化性環氧樹脂組成物，其中(B)成分為酚系硬化劑。

〔3〕

如〔1〕或〔2〕之熱硬化性環氧樹脂組成物，其係進一步包含(D)硬化促進劑。

〔4〕

如〔1〕～〔3〕中任一項之熱硬化性環氧樹脂組成物，其形態為液狀。

[發明之效果]

[0012] 由於本發明之熱硬化性環氧樹脂組成物具有優良的作業性，且其硬化物顯示出耐熱膨脹性、耐熱性、接著性及低吸水性，因此作業性良好，且使用期限長。

【圖式簡單說明】

[0013] 第 1 圖為表示玻璃轉移溫度之決定方法的圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

[0014] 以下，就本發明詳細加以說明。

[0015]

(A)環氧樹脂

本發明所使用的(A)成分之環氧樹脂為本發明之主成

分，可使用周知之環氧樹脂。作為(A)成分之環氧樹脂，可舉出例如雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、苯酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、雙酚 A 酚醛型環氧樹脂、雙酚 F 酚醛型環氧樹脂、二苯乙烯型環氧樹脂、含有三吡啶骨架之環氧樹脂、含有萸骨架之環氧樹脂、三酚烷烴型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、二甲苯型環氧樹脂、聯苯芳烷基型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、多官能酚類及蔥等的多環芳香族類之二環氧丙基醚化合物以及對此等導入磷化合物之含磷環氧樹脂等。此等可單獨使用 1 種或併用 2 種以上使用。

[0016] 本發明之組成物，在該組成物中佳含有 10~90 質量%的(A)成分，較佳含有 20~80 質量%，更佳含有 30~70 質量%。

[0017]

(B)不含羧基之硬化劑

本發明所使用的(B)成分之硬化劑，只要是分子中不具有羧基的硬化劑就不特別限定。該硬化劑係為了獲得使該硬化劑之分子中的反應性官能基(胺基、酚性羥基、酸酐基等)、與(A)成分之環氧樹脂中的環氧基反應，形成三維交聯結構的硬化物而添加者。

[0018] (B)成分之硬化劑，可舉出例如胺系硬化劑、酚系硬化劑、酸酐系硬化劑等，其中佳為胺系硬化劑。

[0019] 胺系硬化劑，可舉出 3,3'-二乙基-4,4'-二胺基

苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基苯基甲烷、3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二胺基苯基甲烷等的芳香族二胺基二甲基甲烷化合物、2,4-二胺基甲苯、1,4-二胺基苯、1,3-二胺基苯等，此等可單獨使用 1 種或併用 2 種以上使用。

[0020] 胺系硬化劑中之總胺基相對於(A)成分中之總環氧基的莫耳比佳為 0.7~1.2，較佳為 0.7~1.1，更佳為 0.85~1.05。前述莫耳比若未達 0.7，會殘留未反應的環氧基，而有玻璃轉移溫度降低、或密接性降低之虞。另一方面，前述莫耳比若超過 1.2 時硬化物變硬而脆化，而有回流時或溫度循環時產生裂痕之虞。

[0021] 酚系硬化劑，可舉出例如苯酚酚醛樹脂、含有萘環之酚樹脂、芳烷基型酚樹脂、三酚烷烴型酚樹脂、含有聯苯骨架之芳烷基型酚樹脂、聯苯型酚樹脂、脂環式酚樹脂、雜環型酚樹脂、含有萘環之酚樹脂、間苯二酚型酚樹脂、含有烯丙基之酚樹脂、雙酚 A 型樹脂、雙酚 F 型樹脂等的雙酚型酚樹脂等，此等可單獨使用 1 種或併用 2 種以上使用。

[0022] 使用酚樹脂作為硬化劑時，相對於環氧樹脂中所含的環氧基 1 莫耳，硬化劑中所含之酚性羥基的莫耳比佳為 0.5~1.5，更佳為 0.8~1.2。

[0023] 酸酐系硬化劑，可舉出例如 3,4-二甲基-6-(2-甲基-1-丙烯基)-1,2,3,6-四氫鄰苯二甲酸酐、1-異丙基-4-甲基-雙環〔2.2.2〕辛-5-烯-2,3-二羧酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、

甲基腐植酸酐、苯均四酸二酐、馬來酸化別羅勒烯、二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四雙二苯甲酮四羧酸二酐、(3,4-二羧基苯基)醚二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐等，此等可單獨使用 1 種或併用 2 種以上使用。

[0024] 使用酸酐系硬化劑時，硬化劑中之酸酐基(-CO-O-CO-)相對於(A)環氧樹脂中之環氧基的當量比係佳為 0.5~1.5。前述當量比未達 0.5 時，因殘留有未反應的環氧基，而有玻璃轉移溫度降低，甚而密接性亦降低之虞。前述當量比超過 1.5 時，則因硬化物變硬而脆化，而有回流時或溫度循環試驗時產生裂痕之虞。

[0025]

(C)環狀碳二醯亞胺化合物

本發明所使用的(C)成分之環狀碳二醯亞胺化合物係於分子內具有 1 個以上之環狀結構，且在 1 個環狀結構中僅具有 1 個碳二醯亞胺基者。透過添加該環狀碳二醯亞胺化合物，可獲得耐熱性之提升、硬化收縮之降低、對基材的接著性之提升、韌性之提升等的作用效果。環狀結構係具有 1 個碳二醯亞胺基(-N=C=N-)，其第一氮與第二氮係經由鍵結基鍵結。環狀結構中的原子數佳為 8~50，較佳為 10~30，更佳為 10~20。

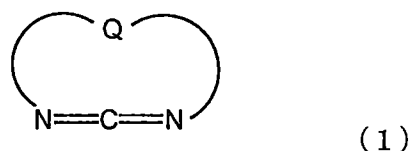
[0026] 於本說明書中，環狀結構中的原子數係指，直接構成環結構的原子的個數，例如，若為 8 員環時為 8，若為 50 員環則為 50。環狀結構中的原子數若小於 8，

則環狀碳二醯亞胺化合物的穩定性會降低，而有不易保存及使用的情形。又，基於反應性觀點，環員數的上限值不特別限制，惟原子數超過 50 的環狀碳二醯亞胺化合物係不易合成，且成本亦增大。從而，環狀結構中的原子數佳為 10~30，較佳為 10~20。

[0027] (C)成分之環狀碳二醯亞胺化合物為下述式(1)所示之結構。

[0028]

【化1】

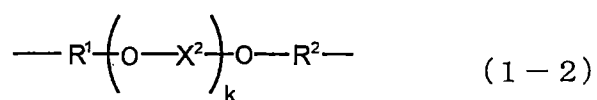
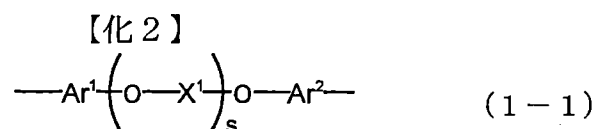


[0029] 式(1)中，Q 為可包含雜原子及取代基之脂肪族烴基、脂環式烴基、芳香族烴基或屬此等之組合的 2~4 價之鍵結基。前述雜原子，具體而言係指 O、N、S 及 P。該鍵結基之價數當中的 2 個價數係為了形成環狀結構而使用。當 Q 為 3 價或 4 價之鍵結基時，Q 係介由單鍵、雙鍵、原子、原子團與聚合物或其他的環狀結構鍵結。

[0030] 具體而言，鍵結基(Q)為可包含雜原子及取代基之 2~4 價之碳數 1~20 的脂肪族烴基、2~4 價之碳數 3~20 的脂環式烴基、2~4 價之碳數 5~15 的芳香族烴基或此等之組合。鍵結基係由具有為了形成上述所規定之環狀結構而需要之碳數者之中選出。組合之實例，可舉出伸烷基與伸芳基鍵結而成之伸烷基-伸芳基等。

[0031] 鍵結基(Q)係佳為下述式(1-1)、(1-2)或(1-3)所示之 2~4 價之鍵結基。

[0032]



[0033] 式(1-1)中， Ar^1 及 Ar^2 各自獨立地為可包含雜原子及取代基之 2~4 價之碳數 5~15 的芳香族烴基。

[0034] 芳香族烴基，可舉出可分別包含雜原子且具有雜環結構之碳數 5~15 的伸芳基、碳數 5~15 的芳三基、碳數 5~15 的芳四基。其中伸芳基(2 價)，可舉出伸苯基、萘二基等。芳三基(3 價)，可舉出苯三基、萘三基等。芳四基(4 價)，可舉出苯四基、萘四基等。此等芳香族烴基亦可經取代。該取代基，可舉出碳數 1~20 之烷基、碳數 6~15 之芳基、鹵素原子、硝基、醯胺基、羥基、酯基、醚基、醛基等。

[0035] Ar^1 及 Ar^2 ，較佳為伸苯基、萘二基、苯三基、苯四基，其中特佳為伸苯基、萘三基。

[0036] 式(1-2)中， R^1 及 R^2 各自獨立地為可包含雜原子及取代基之 2~4 價之碳數 1~20 的脂肪族烴基、2~4 價之碳數 3~20 的脂環式烴基及此等之組合、或此等脂肪

族烴基、脂環式烴基及 2~4 價之碳數 5~15 的芳香族烴之組合。

[0037] 脂肪族烴基，可舉出碳數 1~20 的伸烷基、碳數 1~20 的烷三基、碳數 1~20 的烷四基等。伸烷基，可舉出伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基、伸十二基、伸十六基等。烷三基，可舉出甲烷三基、乙烷三基、丙烷三基、丁烷三基、戊烷三基、己烷三基、庚烷三基、辛烷三基、壬烷三基、癸烷三基、十二烷三基、十六烷三基等。烷四基，可舉出甲烷四基、乙烷四基、丙烷四基、丁烷四基、戊烷四基、己烷四基、庚烷四基、辛烷四基、壬烷四基、癸烷四基、十二烷四基、十六烷四基等。此等脂肪族烴基亦可經取代。取代基，可舉出碳數 1~20 之烷基、碳數 6~15 之芳基、鹵素原子、硝基、醯胺基、羥基、酯基、醚基、醛基等。

[0038] 脂環式烴基，可舉出碳數 3~20 的伸環烷基、碳數 3~20 的環烷三基、碳數 3~20 的環烷四基。伸環烷基，可舉出伸環丙基、伸環丁基、伸環戊基、伸環己基、伸環庚基、伸環辛基、伸環壬基、伸環癸基、伸環十二基、伸環十六基等。環烷三基，可舉出環丙烷三基、環丁烷三基、環戊烷三基、環己烷三基、環庚烷三基、環辛烷三基、環壬烷三基、環癸烷三基、環十二烷三基、環十六烷三基等。環烷四基，可舉出環丙烷四基、環丁烷四基、環戊烷四基、環己烷四基、環庚烷四基、環辛烷四

基、環壬烷四基、環癸烷四基、環十二烷四基、環十六烷四基等。此等脂環式烴基亦可經取代。取代基，可舉出碳數 1~20 之烷基、碳數 6~15 之芳基、鹵素原子、硝基、醯胺基、羥基、酯基、醚基、醛基等。

[0039] 芳香族烴基，可舉出可包含雜原子且具有雜環結構之碳數 5~15 的伸芳基、碳數 5~15 的芳三基、碳數 5~15 的芳四基。伸芳基，可舉出伸苯基、萘二基等。芳三基(3 價)，可舉出苯三基、萘三基等。芳四基(4 價)，可舉出苯四基、萘四基等。此等芳香族烴基亦可經取代。取代基，可舉出碳數 1~20 之烷基、碳數 6~15 之芳基、鹵素原子、硝基、醯胺基、羥基、酯基、醚基、醛基等。

[0040] R^1 及 R^2 ，較佳為甲基、乙基、乙烯基、苯基及醚基，其中較佳為甲基、苯基及醚基。

[0041] 式(1-3)中， X^1 及 X^2 各自獨立為可包含雜原子及取代基之 2~4 價之碳數 1~20 的脂肪族烴基、2~4 價之碳數 3~20 的脂環式烴基、2~4 價之碳數 5~15 的芳香族烴基或此等之組合。

[0042] 脂肪族烴基、脂環式烴基及芳香族烴基之實例，可使用與前述 R^1 及 R^2 所例示者相同者。 X^1 及 X^2 ，為甲基、乙基、乙烯基、醚基，其中較佳為甲基及醚基。

[0043] 式(1-1)及(1-2)中， s 及 k 分別佳為 0~10，較佳為 0~3，更佳為 0~1。 s 及 k 各超過 10 時，環狀碳二醯亞胺化合物不易合成，且成本亦增大。此外，當 s 或 k 為 2 以上時，重複單元的 X^1 或 X^2 亦可與其他的 X^1 或 X^2

不同。

[0044] 式(1-3)中， X^3 為可包含雜原子以及取代基之 2~4 價之碳數 1~20 的脂肪族烴基、2~4 價之碳數 3~20 的脂環式烴基、2~4 價之碳數 5~15 的芳香族烴基或此等之組合。

[0045] 脂肪族烴基、脂環式烴基及芳香族烴基之實例，可使用與上述之 R^1 、 R^2 、 X^1 及 X^2 所例示者相同者。 X^3 ，佳為甲基、乙基、乙烯基及醚基，其中較佳為甲基及醚基。

[0046] 又， Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 及 X^3 亦可具有選自 O 原子、N 原子、S 原子及 P 原子中的雜原子(惟，具有 N 原子作為雜原子時，N 原子係以硝基及/或醯胺基存在)。

[0047] 再者，當 Q 為 2 價之鍵結基時， Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 及 X^3 全為 2 價之基。當 Q 為 3 價之鍵結基時， Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 及 X^3 當中的 1 個為 3 價之基。當 Q 為 4 價之鍵結基時， Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 及 X^3 當中的 1 個為 4 價之基、或 2 個為 3 價之基。

[0048]

(D)硬化促進劑

本發明所使用的(D)成分之硬化促進劑係為了促進環氧樹脂與硬化劑的硬化反應而使用，只要是可促進硬化反應者就不特別限制。(D)成分之硬化促進劑，可舉出例如

三苯基膦、三丁基膦、三(對甲基苯基)膦、三(壬基苯基)膦、三苯基膦·三苯基硼烷、四苯基膦·四苯基硼酸酯等的磷系化合物、三乙胺、苯甲基二甲胺、 α -甲基苯甲基二甲胺、1,8-二氮雜雙環〔5.4.0〕十一烯-7 等的三級胺化合物、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑等的咪唑化合物等。

[0049]

(E)其他的添加劑

本發明的不含羧基之熱硬化性樹脂組成物可藉由摻混上述(A)~(D)成分的規定量而得，惟可視需求在不損及本發明之目的、效果的範圍內添加作為(E)成分之其他的添加劑。所述添加劑，可舉出無機填充材、脫模劑、難燃劑、離子捕獲劑、抗氧化劑、增黏劑、低應力劑、著色劑、偶合劑等。

[0050] 前述無機填充材係以降低不含羧基之熱硬化性樹脂組成物的熱膨脹率及提升耐濕可靠性為目的而添加者。該無機填充材，可舉出例如熔融二氧化矽、結晶性二氧化矽、方英石等的二氧化矽類、氧化鋁、氮化矽、氮化鋁、氮化硼、氧化鈦、玻璃纖維、氧化鎂等。此等無機填充材的平均粒徑及形狀可視用途而選擇。

[0051] 無機填充材，為了增強樹脂與無機填充材的結合強度，為以矽烷偶合劑、鈦酸酯偶合劑等的偶合劑預先實施過表面處理。此類偶合劑，可舉出 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、

β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等的環氧矽烷、N- β (胺乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、咪唑與 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷之反應物、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等的胺基矽烷、 γ -巰基矽烷、 γ -環硫氧基丙基三甲氧基矽烷等的巰基矽烷等的矽烷偶合劑。此外，就表面處理所使用之偶合劑的摻混量及表面處理方法係不特別限制。

[0052] 前述脫模劑係以提升從模具之脫模性為目的而添加者，可使用所有的周知品項。該脫模劑，可舉出例如棕櫚蠟、米糠蠟、小燭樹蠟、聚乙烯、氧化聚乙烯、聚丙烯、褐煤酸、褐煤酸與飽和醇之混合物、2-(2-羥基乙基胺基)乙醇、乙二醇、與甘油等之酯化合物(褐煤蠟)、硬脂酸、硬脂酸酯、硬脂酸醯胺等。

[0053] 前述難燃劑係以賦予難燃性為目的而添加者，可不特別限制地使用所有的周知品項。該難燃劑，可舉出例如磷腈化合物、聚矽氧化合物、載持鉬酸鋅之滑石、載持鉬酸鋅之氧化鋅、氫氧化鋁、氫氧化鎂、氧化鋁等。

[0054] 前述離子捕獲劑係以捕捉液狀樹脂組成物中所含的離子雜質，防止熱劣化及吸濕劣化為目的而添加者，可不特別限制地使用所有的周知品項。離子捕獲劑，可舉出例如水滑石類、氫氧化鋇化合物、稀土類氧化物等。

[0055] (E)成分的摻混量係因本發明之熱硬化性樹脂

組成物的用途而異，惟通常為組成物全體的 98 質量%以下的量。

[0056]

熱硬化性環氧樹脂組成物之製造方法

本發明之熱硬化性環氧樹脂組成物能以例如如下所示之方法製造。

例如藉由將(A)環氧樹脂與(B)不含羧基之硬化劑與(C)環狀碳二醯亞胺化合物，一面同時或個別地視需求進行加熱處理一面予以混合、攪拌、溶解及/或分散，而得到(A)~(C)成分的混合物。又，亦可藉由對(A)~(C)成分的混合物添加(D)硬化促進劑，並予以攪拌、溶解及/或分散，而獲得(A)~(D)成分的混合物。甚而，亦可視用途，對(A)~(C)成分的混合物、或(A)~(D)成分的混合物添加無機填充材、脫模劑、難燃劑及離子捕獲劑之(E)成分之其他的添加劑當中的至少 1 種並予以混合。(A)~(E)之各成分可單獨使用一種，亦可併用 2 種以上。

[0057] 就組成物之製造方法、以及進行混合、攪拌及分散的裝置，不特別限定。具體而言，可使用例如具備攪拌及加熱裝置的播潰機、二輥研磨機、三輥研磨機、球磨機、行星式混合機、或微粒磨碎機等，亦可適宜組合此等裝置而使用。

[0058]

成形方法

使用本發明之熱硬化性環氧樹脂組成物來製造半導體

裝置等時的成形方法，可舉出轉移成形法或壓縮成形法。就轉移成形法，係使用轉移成形機，以成形壓力 5~20N/mm²、成形溫度 120~190℃、成形時間 30~500 秒，佳以成形溫度 150~185℃、成形時間 30~180 秒進行。又，就壓縮成形法，係使用壓縮成形機，以成形溫度為 120~190℃、成形時間 30~600 秒，佳以成形溫度 130~160℃、成形時間 120~300 秒進行。再者，在任一種成形法中，均能以 150~185℃、0.5~20 小時進行後硬化。

[實施例]

[0059] 以下，舉出實施例及比較例對本發明更具體地加以說明。本發明不限定於下述之實施例。

對於實施例 1~30 及比較例 1~13，係以表 1~3 所示組成摻混下述所示之各成分而調製成熟硬化性環氧樹脂組成物。此外，表 1~3 中，(A)~(E)成分的量係表示質量份。

[0060]

(A)環氧樹脂

(A1)環氧樹脂：雙酚 A 型環氧樹脂 (YD-8125：三菱化學公司製)

(A2)環氧樹脂：萘型環氧樹脂 (HP4032D：DIC 公司製)

(A3)環氧樹脂：3 官能型環氧樹脂 (EP630：三菱化學公司製)

(A4)環氧樹脂：聯苯型環氧樹脂(YX4000HK：YUKA SHELL 公司製)

(A5)環氧樹脂：鄰甲酚酚醛型環氧樹脂(EOCN-1020-80：日本化藥公司製)

(A6)環氧樹脂：多官能型環氧樹脂(EPPN501：日本化藥公司製)

(A7)環氧樹脂：聯苯芳烷基型環氧樹脂(NC3000：日本化藥(股)製)

[0061]

(B)不含羧基之硬化劑

(B1)不含羧基之硬化劑：烯丙基酚型酚樹脂(MEH-8000H：明和化成公司製)

(B2)不含羧基之硬化劑：間苯二酚型酚樹脂(MEH-8400：明和化成公司製)

(B3)不含羧基之硬化劑：酚醛型酚樹脂(TD-2131：DIC 製)

(B4)不含羧基之硬化劑：三酚烷烴型酚樹脂(MEH7500：明和化成公司製)

(B5)不含羧基之硬化劑：聯苯芳烷基型酚樹脂(MEH7851SS：明和化成公司製)

(B6)不含羧基之硬化劑：酸酐硬化劑(RIKACID MH：新日本理化公司製)

(B7)不含羧基之硬化劑：3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷(KAYAHARD AA，日本化藥股份有限公司製)

(B8)含有羧基之硬化劑：水楊酸(東京化成公司製)

[0062]

(C)(環狀)碳二醯亞胺化合物

(C1)平均粒徑 $50\mu\text{m}$ 之環狀碳二醯亞胺化合物(TCC，
帝人公司製)

(C2)非環狀碳二醯亞胺化合物 1：V-05(日清紡公司
製)

(C3)非環狀碳二醯亞胺化合物 2：10M-SP(日清紡公
司製)

(C4)雙馬來醯亞胺化合物：4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯
亞胺(K·I Chemical Industry 公司製)

[0063]

(D)硬化促進劑

(D1)硬化促進劑：2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成公司
製)

(D2)硬化促進劑：三苯基膦(北興化學公司製)

[0064]

(E)其他的添加劑

(E1)熔融二氧化矽：平均粒徑 $14\mu\text{m}$ 之熔融球狀二氧
化矽(龍森公司製)

(E2)矽烷偶合劑： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷
(KBM-403：信越化學公司製)

[0065]

評估

對所得組成物及其硬化物，根據以下所示評估方法進行試驗。將其結果(黏度、玻璃轉移溫度、熱膨脹係數(CTE1)、接著力及彎曲強度)示於表 1(實施例)及表 2(比較例)。

[0066]

黏度的測定

對於實施例 1~24 及比較例 1~10、12 及 13，由於所得組成物在 25°C 下為液狀，因此，依據 JIS Z8803：2011，在 25°C 的測定溫度下，使用 E 型黏度計測定設置試料後 2 分鐘後的值。

對於實施例 25~30 及比較例 11，由於所得組成物在 25°C 下為固體狀而能藉由加熱而軟化、熔融，因此，以島津製作所(股)製之高化式流動性測試儀，使用 1mm ϕ \times 10mm 的模具，求出在 175°C 施加 98N 的負載進行測定時的最低熔融黏度。

[0067]

硬化物試樣的製作

如下製作實施例 1~30 及比較例 1~13 之試片。

對於實施例 1~24 及比較例 1~10、12 及 13，由於硬化前的組成物在 25°C 下為液狀，因此，將該熱硬化性環氧樹脂組成物以 120°C \times 1 小時，進而以 165°C \times 2 小時進行成型，製成供予下述試驗用的試片。

對於實施例 25~30 及比較例 11，由於硬化前的組成物在 25°C 下為固體狀，因此，將該熱硬化性環氧樹脂組成

物在溫度 175°C 、壓力 $6.9\text{N}/\text{mm}^2$ 、成形時間 60 秒的條件下進行成形後，以 $180^{\circ}\text{C}\times 4$ 小時進行後硬化而製成供予下述試驗用的試片。

[0068]

玻璃轉移溫度(T_g)的測定

將實施例及比較例中所製作的硬化物分別加工成 $5\times 5\times 15\text{mm}$ 的試片後，將這些試片固定於熱膨脹計 TMA8140C(Rigaku 股份有限公司製)。然後，將昇溫程式設定為昇溫 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ ，並設定成施加 19.6mN 的一定負載後，在 25°C 至 300°C 之間測定試片的尺寸變化。將該尺寸變化與溫度的關係繪成圖表。由如此所得之尺寸變化與溫度的圖表，根據下述所說明之玻璃轉移溫度之決定方法，求出實施例及比較例中的玻璃轉移溫度並予以示於表 1~3。

[0069]

玻璃轉移溫度之決定方法

於第 1 圖中，將在反曲點的溫度以下得到尺寸變化-溫度曲線之切線的任意之溫度 2 點設為 T_1 及 T_2 ，並將在反曲點的溫度以上得到同樣的切線的任意之溫度 2 點設為 T_1' 及 T_2' 。將 T_1 及 T_2 下的尺寸變化分別設為 D_1 及 D_2 、將 T_1' 及 T_2' 下的尺寸變化分別設為 D_1' 及 D_2' ，以連接點 (T_1, D_1) 與點 (T_2, D_2) 的直線和連接點 (T_1', D_1') 與點 (T_2', D_2') 的直線之交點作為玻璃轉移溫度(T_g)。

[0070]

熱膨脹係數(CTE1)的算出

由玻璃轉移溫度的測定時所得之溫度與試片之尺寸變化的測定數據的關係，算出熱膨脹係數。

[0071] 接著力的測定

使用 10×10mm 大小的 Cu 導線架，以上述硬化條件製作接著試驗用試片。對試片使用 BONDTESTER DAGE-SERIES-4000PXY(DAGE 公司製)，測定室溫(25℃)下的剪切接著力。此外，試片之導線架與樹脂的接著面積為 10mm²。

[0072]

吸水率的測定

將以上述硬化條件製作之直徑 50×3mm 的圓盤，以壓力鍋在 121℃、 2.03×10^5 Pa 的飽和水蒸氣下曝露 96 小時後，以該圓盤的重量增加率作為吸水率。

[0073]

彎曲強度的測定

依據 JIS K6911：2006，使用以上述硬化條件製作的硬化物進行測定。

[0074]

【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	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15
(A)	環氧樹脂(A1)	55	55	55	51	73			55	55	55	51	73		
	環氧樹脂(A2)													52	52
	環氧樹脂(A3)						41	41							
	環氧樹脂(A4)														
	環氧樹脂(A5)														
	環氧樹脂(A6)														
	環氧樹脂(A7)														
(B)	不含羧基之硬化劑(B1)	45	45	45		52	52	52	45	45				48	48
	不含羧基之硬化劑(B2)														
	不含羧基之硬化劑(B3)														
	不含羧基之硬化劑(B4)														
	不含羧基之硬化劑(B5)														
	不含羧基之硬化劑(B6)											49			
	不含羧基之硬化劑(B7)												27		
(C)	不含羧基之硬化劑(B8)														
	環狀二羧亞胺化合物(G1)	5	10	30	10	10	10	30	2	10	30	10	10	2	5
	線二羧亞胺化合物1(G2)														
	線二羧亞胺化合物2(G3)														
(D)	雙馬來醯亞胺化合物(G4)														
	硬化促進劑(D1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硬化促進劑(D2)														
(E)	熔融二氰化硫(E1)								240	260	305	260	260	240	250
	矽烷偶合劑(E2)														
黏度(Pa·s)		3	5	7	0.5	4	2	4	60	70	100	30	50	170	200
Tg(°C)		65	70	85	140	125	70	78	63	70	85	140	125	68	75
CTE1(ppm/°C)		58	54	50	55	56	57	53	32	30	26	21	22	30	27
對Cu之接著力(MPa)		5.6	6.4	7.1	6.2	10.1	6.7	7.0	5.4	6.0	6.5	4.8	8.1	6.0	6.2
吸水率(%)		0.8	0.8	0.8	0.7	1.2	0.9	0.9	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.4	0.4
彎曲強度(MPa)		110	110	110	130	140	110	120	90	100	100	150	150	90	100

[0075]

【表 2】

	實施例16	實施例17	實施例18	實施例19	實施例20	實施例21	實施例22	實施例23	實施例24	實施例25	實施例26	實施例27	實施例28	實施例29	實施例30
(A)	環氧樹脂(A1) 52	47	41	41	41	48	48	48	37	63	63	63	65	63	58
	環氧樹脂(A2)														
	環氧樹脂(A3)														
	環氧樹脂(A4)														
	環氧樹脂(A5)														
	環氧樹脂(A6)														
	環氧樹脂(A7)														
(B)	不含羧基之硬化劑(B1) 48	52	52	52	52	52	52	52							
	不含羧基之硬化劑(B2)														
	不含羧基之硬化劑(B3)														
	不含羧基之硬化劑(B4)														
	不含羧基之硬化劑(B5)														
	不含羧基之硬化劑(B6)														
	不含羧基之硬化劑(B7)														
	不含羧基之硬化劑(B8)														
(C)	環狀碳二醴亞胺化合物(C1) 10	10	2	10	30	2	10	30	10	2	30	50	10	10	10
	碳二醴亞胺化合物1(C2)														
	碳二醴亞胺化合物2(C3)														
	雙馬來醴亞胺化合物(C4)														
(D)	硬化促進劑(D1) 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硬化促進劑(D2)														
(E)	熔融二氯化矽(E1) 260	260	240	260	305	240	260	305	280	410	520	600	440	440	440
	矽烷偶合劑(E2)														
	黏度(Pa·s)	270	120	50	80	110	100	160	30	7	9	11	15	16	8
	Tg(°C)	80	145	65	73	85	140	160	160	125	140	155	190	200	130
	CTEI(ppm/°C)	24	17	35	33	30	31	25	17	16	15	13	15	17	15
	對Cu之接著力(MPa)	6.2	5.4	6.2	6.5	6.9	6.4	6.8	7.1	6.4	6.2	6.5	6.5	6.7	4.8
	吸水率(%)	0.4	0.7	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.7	0.4	0.4	0.4	0.5	0.7	0.4
	彎曲強度(MPa)	100	160	100	115	120	110	120	165	150	160	160	155	130	160

[0076]

【表 3】

	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	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
	55	51	55	55	55	55	55	55				90	90
(A)	環氧樹脂(A1)												
	環氧樹脂(A2)												
	環氧樹脂(A3)								41	48			
	環氧樹脂(A4)												
	環氧樹脂(A5)												
	環氧樹脂(A6)												
	環氧樹脂(A7)										58		
	45		45	45	45	45	45	45	52				
(B)	不含羧基之硬化劑(B1)												
	不含羧基之硬化劑(B2)									52			
	不含羧基之硬化劑(B3)												
	不含羧基之硬化劑(B4)												
	不含羧基之硬化劑(B5)										42		
	49												
	不含羧基之硬化劑(B6)												
	不含羧基之硬化劑(B7)												
	不含羧基之硬化劑(B8)												
(C)	環狀脲二醌亞胺化合物(G1)											10	10
	環二醌亞胺化合物1(G2)		10	30								10	10
	環二醌亞胺化合物2(G3)				10	30							
	雙馬來醌亞胺化合物(G4)						10	30					
(D)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硬化促進劑(D1)												
	硬化促進劑(D2)												
(E)	235	235	260	305	260	305	260	305	235	235	405	260	260
	熔融二氣(化)物(E1)												
	矽烷偶合劑(E2)								1	1	1	1	1
	60	30	150	350	120	280	140	300	50	60	8		
	黏度(Pa·s)												
	60	130	60		60		65		65	100	110		
	Tg(°C)												
	35	20	35		35		35		35	35	16		
	CTE1(ppm/°C)												
	5.0	4.2	4.1	成型不良	4.2	成型不良	4.3	成型不良	6.0	6.4	4.1		
	對Cu之接著力(MPa)								0.4	0.4	0.4		
	0.3	0.3	0.5		0.6		0.8		0.4	0.4	0.4		
	吸水率(%)								80	70	160		
	彎曲強度(MPa)	80	150	60	50		40						

[0077] 顯然包含環氧樹脂、不含羧基之硬化劑及環狀碳二醯亞胺化合物的本發明之熱硬化性環氧樹脂組成物係具有優良的作業性，且其硬化物顯示出耐熱膨脹性、耐熱性、接著性及低吸水性。

申請專利範圍

1. 一種熱硬化性環氧樹脂組成物，其係包含

(A)環氧樹脂、

(B)不含羧基之硬化劑及

(C)環狀碳二醯亞胺化合物

的熱硬化性樹脂組成物，

(A)環氧樹脂與(B)硬化劑的當量比為 0.5~2.0，(C)環狀碳二醯亞胺相對於(A)環氧樹脂及(B)不含羧基之硬化劑的合計 100 質量份，為 2~50 質量份。

2. 如請求項 1 之熱硬化性環氧樹脂組成物，其中(B)成分為酚系硬化劑。

3. 如請求項 1 或 2 之熱硬化性環氧樹脂組成物，其係進一步包含(D)硬化促進劑。

4. 如請求項 1 或 2 之熱硬化性環氧樹脂組成物，其形態為液狀。

圖式

第 1 圖

