

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 565**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/24 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.11.2011 PCT/JP2011/075816**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2012 WO12073666**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2011 E 11844984 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 2647667**

54 Título: **Composición de resina epoxi curable**

30 Prioridad:

30.11.2010 JP 2010267355

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.03.2020

73 Titular/es:

**DAICEL CORPORATION (100.0%)
3-1, Ofuka-cho, Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-0011, JP**

72 Inventor/es:

SAKANE, MASANORI

74 Agente/Representante:

MILTENYI , Peter

ES 2 750 565 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de resina epoxi curable

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de resina epoxi curable líquida que tiene una baja viscosidad y puede almacenarse satisfactoriamente de manera estable. La composición puede dar un producto curado mediante curado térmico con un anhídrido ácido, curado catiónico, o curado catiónico fotoinducido.

10

Técnica anterior

Los encapsulantes líquidos o los compuestos de moldeo para el uso de semiconductores requieren varias propiedades como sigue. Específicamente, deben tener una baja viscosidad para una buena trabajabilidad del recubrimiento. Deben tener un bajo coeficiente de expansión térmica y experimentar menos deformación para tener un coeficiente de expansión térmica similar al del sustrato para evitar de ese modo el pelado interfacial (deslaminación interfacial) tras la aplicación de estrés térmico. Deben contener pequeñas cantidades de impurezas iónicas para evitar la corrosión en los chips IC. Además, deben almacenarse satisfactoriamente de manera estable (deben tener buena estabilidad de almacenamiento (larga vida útil)). Como tales encapsulantes líquidos para uso de semiconductores, se ha usado una composición que incluye un compuesto epoxi cicloalifático y una sílice. El compuesto epoxi cicloalifático tiene una baja viscosidad y no contiene sustancialmente ningún componente de cloro debido a que no utiliza epíclorhidrina como material de partida. La sílice ayuda a que la composición tenga un coeficiente de expansión térmica más bajo.

15

20

25

30

El compuesto epoxi cicloalifático tiene buena curabilidad catiónica. Sin embargo, cuando el compuesto epoxi cicloalifático se usa como composición con una sílice, la composición tiene desventajosamente una pobre estabilidad de almacenamiento porque el compuesto epoxi cicloalifático, ya que tiene buena curabilidad catiónica, experimenta una reacción con grupos silanol en la sílice. Específicamente, la composición que incluye el compuesto epoxi cicloalifático y la sílice tiene desventajosamente pobre estabilidad de almacenamiento, en donde la composición puede tener una viscosidad creciente con el tiempo (es decir, tiene una estabilidad de viscosidad pobre).

35

Como una posible solución para resolver la pobre estabilidad de almacenamiento, se ha propuesto una técnica de uso de un catalizador de quelato metálico en una composición (véase el documento JP H11-92549). Esta técnica, sin embargo, emplea un metal, y el metal probablemente puede afectar negativamente las propiedades eléctricas de un producto curado obtenido a partir de la composición.

Listado de citas

40

El documento US 2010/120965 A1 desvela un material compuesto orgánico-inorgánico óptico que comprende partículas inorgánicas que comprenden un óxido compuesto en donde se incorporan al menos dos tipos de óxidos metálicos, las partículas inorgánicas dispersadas en una resina en un estado de partículas primarias o en un estado donde se coagula el número plural de partículas primarias, en donde las partículas inorgánicas tienen un diámetro medio de partícula de 1 a 50 nm.

45

El documento JP 2008/038017 A se refiere a una composición de resina epoxi flexible para fundición, que comprende una resina epoxi, un producto de reacción de un anhídrido alquencilzuquínico con polibutadieno que tiene un grupo hidroxilo primario de tipo alilo reactivo, además una carga inorgánica, un acelerador de reacción y un antioxidante como componentes esenciales.

50

El documento JP H09 278869 A se refiere a una resina endurecedora que contiene un compuesto epoxi insaturado. La composición de resina puede usarse para, por ejemplo, formar resistencias en una placa de circuito impreso.

55

El documento JP 2009/114390 A se refiere a una composición de resina epoxi que comprende una mezcla de resina epoxi alicíclica que contiene una resina epoxi alicíclica (A) que tiene una viscosidad de ≤ 1.000 mPa·s a 25 °C y una resina epoxi alicíclica (B) siendo sólida a 25 °C en una relación en peso de A/B = 35/65 a 95/5 y teniendo una viscosidad de ≤ 60.000 mPa·s a 45 °C; un anhídrido de ácido que tiene una viscosidad de ≤ 500 mPa·s a 25 °C; y un ácido dicarboxílico.

60

Sumario de la invención**Problema técnico**

En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina epoxi curable líquida como una composición de resina epoxi que contiene sílice, que tiene una baja viscosidad y puede almacenarse satisfactoriamente de forma estable.

65

Solución al problema

Los presentes inventores han descubierto que la pobre estabilidad de almacenamiento puede remediarse añadiendo un éster de fosfito a una composición que incluye un compuesto epoxi cicloalifático y una sílice. La presente invención se ha realizado en base a estos descubrimientos.

Específicamente, la presente invención proporciona una composición de resina epoxi curable líquida que comprende un compuesto epoxi cicloalifático (A); una sílice (B); y un éster de fosfito (C), en donde el compuesto epoxi cicloalifático (A) tiene al menos un esqueleto alicíclico y dos o más grupos epoxi por molécula, en donde el éster de fosfito (C) se selecciona del grupo que consiste en difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritriol, tris(2-etilhexil)fosfito y triisodecil fosfito.

La composición de resina epoxi curable líquida puede incluir de 5 a 80 partes en peso del compuesto epoxi cicloalifático (A) que tiene al menos un esqueleto alicíclico y dos o más grupos epoxi por molécula; de 20 a 95 partes en peso de sílice (B); y 0,001 a 5,0 partes en peso del éster de fosfito (C), por 100 partes en peso de los componentes (A) y (B).

La composición de resina epoxi curable líquida puede incluir además un catalizador de curado (F), o una combinación de un agente de curado (D) con un acelerador de curado (E).

La composición de resina epoxi curable líquida puede usarse para la encapsulación de semiconductores.

La presente invención proporciona además un producto curado con resina curado a partir de la composición de resina epoxi curable líquida.

Además y ventajosamente, la presente invención proporciona un dispositivo semiconductor que incluye un elemento semiconductor encapsulado con la composición de resina epoxi curable líquida para la encapsulación de semiconductores.

Efectos ventajosos de la invención

La composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención tiene la configuración, por lo tanto tiene una baja viscosidad y puede almacenarse satisfactoriamente de manera estable (tiene una larga vida útil). Específicamente, la composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención es resistente al aumento de la viscosidad con el tiempo y es altamente estable en viscosidad. La composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención es una composición que contiene sílice y, cuando se cura, da un producto curado con resina que tiene propiedades ventajosas tales como un bajo coeficiente de expansión térmica y es preferentemente utilizable como composición de resina para encapsulación de semiconductores.

Descripción de las realizaciones

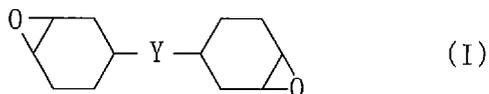
Para una trabajabilidad satisfactoria en la encapsulación de semiconductores, una composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con una realización de la presente invención es líquida y tiene una viscosidad (25 °C) preferentemente de 150.000 mPa·s o menos y más preferentemente 100.000 mPa·s o menos. Como se usa en el presente documento, el término "líquido" se refiere a ser líquido a temperatura ambiente (25 °C).

La composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención incluye un compuesto epoxi cicloalifático (A); una sílice (B); y un éster de fosfito (C), en donde el éster de fosfito (C) se selecciona del grupo que consiste en difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritriol, tris(2-etilhexil)fosfito y triisodecil fosfito. Específicamente, la composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención es una composición de resina epoxi curable líquida que incluye al menos un compuesto epoxi cicloalifático (A); una sílice (B); y un éster de fosfito (C), en donde el éster de fosfito (C) se selecciona del grupo que consiste en difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritriol, tris(2-etilhexil)fosfito y triisodecil fosfito. Los componentes (A), (B) y (C) para su uso en la presente invención se ilustrarán a continuación.

[Compuesto de epoxi cicloalifático (A)]

El compuesto epoxi cicloalifático (A) para usar en la composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención no está limitado siempre que sea un compuesto que tenga al menos un esqueleto alicíclico y dos o más grupos epoxi por molécula, pero es preferentemente uno en donde los grupos epoxi incluyen cada uno dos átomos de carbono adyacentes que constituyen un esqueleto alicíclico. Los ejemplos de tales compuestos epoxi cicloalifáticos (A) incluyen compuestos expresados como sigue:

[Quím. 1]

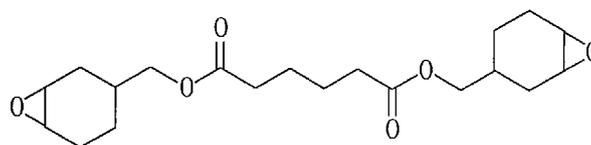
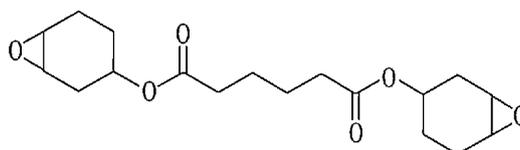
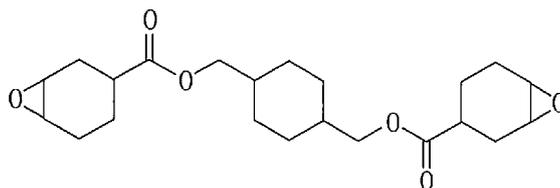
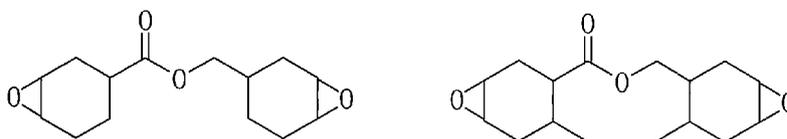
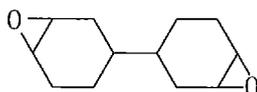


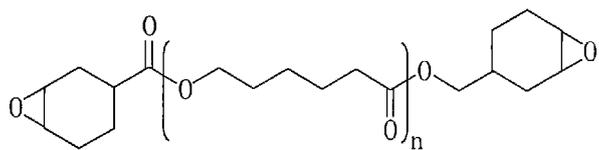
De los compuestos epoxi cicloalifáticos representados por la Fórmula General (I), se prefieren aquellos preparados oxidando un compuesto olefínico alicíclico correspondiente típicamente con un ácido peroxicarboxílico alifático, cuyo ácido alifático peroxicarboxílico es sustancialmente anhídrido (por ejemplo, documento JP-A N.º 2002-275169). Esto se debe a que los compuestos epoxi cicloalifáticos resultantes tienen altos grados de epoxidación.

En la Fórmula General (I), Y representa un enlace sencillo o un grupo de enlace. El grupo de enlace está ejemplificado por grupos de hidrocarburo divalentes, grupo carbonilo (-CO-), enlace éter (-O-), enlace éster (-COO-), enlace amida (-CONH-), enlace de carbonato (-OCO-) y grupos cada uno incluyendo dos o más de estos enlazados entre sí. Los grupos de hidrocarburo divalentes se ejemplifican preferentemente por grupos alquileo de cadena recta o ramificada que tienen de 1 a 18 átomos de carbono (de los cuales son más preferidos aquellos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono); y grupos hidrocarbonados alicíclicos divalentes (de los cuales los grupos cicloalquileo divalentes son más preferidos). Los grupos alquileo de cadena recta o ramificada están tipificados por grupos metileno, metilmetileno, dimetilmetileno, etileno, propileno y trimetileno. Los grupos hidrocarbonados alicíclicos divalentes están tipificados por grupos 1,2-ciclopentileno, 1,3-ciclopentileno, ciclopentilideno 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno y ciclohexilideno.

Los compuestos se ejemplifican específicamente por compuestos como sigue.

[Quím. 2]

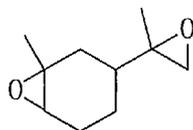




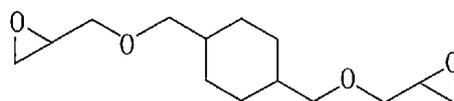
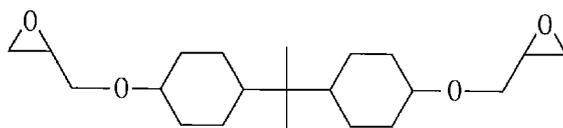
El número n denota un número entero de 1 a 30.

- 5 Los compuestos epoxi cicloalifáticos ejemplares que pueden usarse en el presente documento como componente (A) incluyen adicionalmente, además de los compuestos anteriores, diepóxido de limoneno y otros compuestos epoxi cicloalifáticos en donde solo uno de los dos grupos epoxi incluye dos átomos de carbono adyacentes que constituyen un esqueleto alicíclico; y compuestos de éter de glicidilo en donde los grupos epoxi no incluyen átomos de carbono que constituyen un esqueleto alicíclico (por ejemplo, compuestos epoxi de glicidil éter que tienen cada uno al menos un esqueleto alicíclico y grupos de éter de glicidilo). Estos compuestos se ejemplifican específicamente por compuestos como sigue.

[Quím. 3]



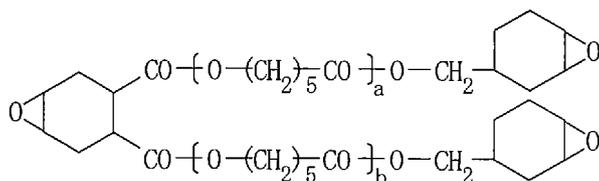
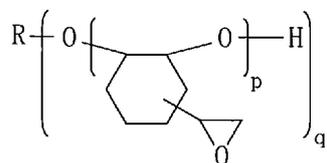
15



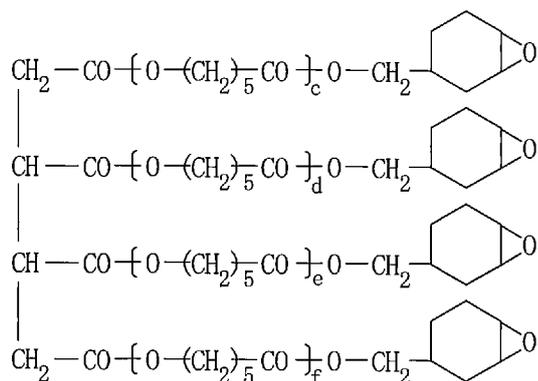
20

Los ejemplos de compuestos epoxi cicloalifáticos que pueden usarse en el presente documento como componente (A) incluyen además compuestos epoxi multifuncionales que tienen tres o más grupos epoxi, que se ejemplifican por compuestos como sigue.

25 [Quím. 4]



30



En las fórmulas, a, b, c, d, e, y f son cada uno independientemente un número entero de 0 a 30. En la fórmula, R representa un grupo que corresponde a un alcohol q-hídrico [R-(OH)_q], excepto por retirar OH en una cantidad de q del mismo; p denota un número entero de 1 a 50; y q denota un número entero de 1 a 10. Los números de repetición p en los grupos entre paréntesis en un número de q pueden ser iguales o diferentes entre sí. El alcohol q-hídrico [R-(OH)_q] se ejemplifica con alcoholes monohídricos tales como metanol, etanol, 1-propanol, alcohol isopropílico y 1-butanol; alcoholes dihidricos tales como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilen glicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol y polipropilenglicoles; y alcoholes trihídricos o superiores tales como glicerol, diglicerol, eritritol, trimetiloletano, trimetilopropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol. El alcohol también puede ser cualquiera de los polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de policarbonato y polioles de poliolefina. Entre ellos, el alcohol es preferentemente cualquiera de los alcoholes alifáticos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono (de los cuales se prefieren trimetilopropano y otros alcoholes polihídricos alifáticos).

Cada uno de los diferentes compuestos epoxi cicloalifáticos (A) que tienen al menos un esqueleto alicíclico y dos o más grupos epoxi por molécula pueden usarse solos o en combinación.

La composición de resina epoxi puede contener compuesto o compuestos epoxi cicloalifáticos como componente (A) en una cantidad no crítica, pero preferentemente de 5 a 80 partes en peso, más preferentemente de 10 a 75 partes en peso, y además preferentemente de 20 a 65 partes en peso, por 100 partes en peso de la cantidad total del componente (A) y el componente (B) mencionado anteriormente. La composición de resina epoxi, si contiene compuesto o compuestos epoxi cicloalifáticos en una cantidad de más de 80 partes en peso, puede no disfrutar de los efectos del componente (B) conforme se añade. Por el contrario, la composición de resina epoxi, si contiene compuesto o compuestos epoxi cicloalifáticos en una cantidad inferior a 5 partes en peso, puede dar un producto curado el cual es demasiado frágil para su uso.

De compuestos epoxi cicloalifáticos para su uso como componente (A), un compuesto de baja viscosidad puede desempeñar un papel también como diluyente reactivo cuando se usa en combinación con otro componente (A). El compuesto de baja viscosidad se ejemplifica con éteres de diglicidilo de cicloalquilenglicol de baja viscosidad que tienen una viscosidad de 500 mPa·s o menos a 25 °C. Tales éteres de diglicidilo de cicloalquilenglicol se ejemplifican por éter de diglicidilo de ciclohexanodimetanol, éter de diglicidilo de ciclohexanodiol y resinas epoxi de bisfenol-A hidrogenadas.

También pueden usarse otros diluyentes reactivos distintos de los componentes (A). Dichos diluyentes reactivos están ejemplificados por resinas líquidas de epoxi de glicidilo que tienen un anillo aromático, tales como resinas de glicidil epoxi bisfenol-A y bisfenol-F; y resinas epoxi de glicidilamina líquida. La composición de resina epoxi puede contener un diluyente reactivo distinto de los componentes (A), cuando se emplea, en una cantidad de preferentemente 20 partes en peso o menos y más preferentemente 15 partes en peso o menos, por 100 partes en peso de compuesto o compuestos epoxi cicloalifáticos como componente (A). La composición de resina epoxi, si contiene el diluyente o diluyentes reactivos en una cantidad de más de 20 partes en peso, puede ser difícil que tenga el rendimiento deseado.

Dicho compuesto epoxi cicloalifático para su uso como el componente (A) en la presente invención es preferentemente líquido para una mejor trabajabilidad después de la preparación y moldeo por vaciado. Sin embargo, incluso un compuesto epoxi que es sólido cuando está presente solo es utilizable, siempre que dé, mezclando los componentes respectivos, una composición de resina epoxi curable líquida que tenga una viscosidad de 150.000 mPa·s o menos a 25 °C. Esto también es cierto para otros compuestos epoxi distintos del componente (A). Los ejemplos de compuestos epoxi sólidos utilizables incluyen compuestos epoxi de bisfenol, compuestos epoxi novolak, éteres de glicidilo, isocianurato de triglicidilo y un producto disponible con el nombre comercial "EHPE-3150" (ciclohexano poliéter epoxidado, de Daicel Chemical Industries Ltd.), cada uno de los cuales es sólido. Cada

uno de los diferentes compuestos epoxi sólidos puede usarse solo o en combinación, junto con otros componentes. La composición de resina epoxi curable líquida puede contener un compuesto epoxi sólido en una cantidad tal que la composición de resina epoxi curable líquida tenga una viscosidad de típicamente 150.000 mPa·s o menos a 25 °C.

5 [Sílice (B)]

La sílice (B) para su uso en la composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención no está limitada y puede ser una sílice conocida o habitual, que se ejemplifica específicamente con sílice fundida, sílice cristalina y sílice sintética de alta pureza. Entre ellas, la sílice fundida y la sílice sintética de alta pureza se prefieren como la sílice (B) para permitir que la composición de resina epoxi tenga una estabilidad de viscosidad satisfactoria y para dar un producto curado con resina que tenga un coeficiente de expansión térmica y propiedades eléctricas a niveles satisfactorios. Cada una de las sílices (B) diferentes puede usarse sola o en combinación.

La sílice (B) puede tener cualquier forma no crítica, tales como esferoide, aplastada, fibrosa, parecida a una aguja, en copos o con forma de bigote. Entre tales formas, la sílice (B) preferentemente tiene una forma esferoide para una estabilidad de calidad satisfactoria incluso cuando la sílice (B) se usa en una gran proporción (a una alta velocidad de carga).

La sílice (B) puede tener un diámetro medio de partícula no crítico, pero preferentemente de 0,1 a 50 µm y más preferentemente de 0,2 a 35 µm, para una estabilidad de calidad satisfactoria incluso cuando la sílice (B) se usa en una gran proporción. Como se usa en el presente documento, la frase "diámetro de partícula promedio" se refiere a un valor del diámetro de partícula al 50 % en una distribución acumulativa medida por un método de difracción/dispersión láser. Este diámetro también se denomina "diámetro medio".

La sílice (B) también puede estar disponible como productos comerciales típicamente bajo el nombre comercial "FUSELEX RD-8" (de Tatsumori Ltd.); y el nombre comercial "HPS-0500" (de Toagosei Co., Ltd.).

La composición de resina epoxi puede contener una sílice como componente (B) en una cantidad no crítica, pero preferentemente de 20 a 95 partes en peso, más preferentemente de 25 a 90 partes en peso y además preferentemente de 30 a 85 partes en peso, por 100 partes en peso de la cantidad total de los componentes (A) y (B). La composición de resina epoxi, si contiene sílice o sílices en una cantidad de más de 95 partes en peso, puede dar un producto curado que es demasiado frágil para su uso. Por el contrario, la composición de resina epoxi, si contiene sílice o sílices en una cantidad de menos de 20 partes en peso, puede dar un producto curado con resina que tiene un coeficiente de expansión térmica excesivamente alto.

35 [Éster de fosfito (C)]

A continuación, se ilustrará el éster de fosfito (éster fosforoso; compuesto de éster de fosfito) para su uso como el componente (C) en la presente invención.

El éster de fosfito (C) es difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, tris(2-etilhexil) fosfito o trisisodecil fosfito. Cada uno de los diferentes ésteres de fosfito (C) puede usarse solo o en combinación.

Tales ésteres de fosfito (C) también están disponibles en el mercado, por ejemplo, como productos con el nombre comercial "ADK STAB PEP-36" (de ADEKA CORPORATION).

La composición de resina epoxi puede contener un éster o ésteres de fosfito como componente (C) en una cantidad no crítica, pero preferentemente de 0,001 a 5,0 partes en peso, más preferentemente de 0,005 a 1,0 partes en peso, y además preferentemente de 0,01 a 0,5 partes en peso, por 100 partes en peso de la cantidad total de los componentes (A) y (B). La composición de resina epoxi curable líquida, si contiene el éster o ésteres de fosfito (C) en una cantidad de más de 5,0 partes en peso, puede tener resistencia insuficiente a la hidrólisis. Por el contrario, la composición de resina epoxi curable líquida, si contiene los ésteres de fosfito (C) en una cantidad inferior a 0,001 partes en peso, puede tener una estabilidad de viscosidad insuficiente y por lo tanto puede tener una estabilidad de almacenamiento inferior.

La composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención puede incluir además uno o más componentes distintos además de la resina base que típicamente incluye los componentes (A), (B) y (C). Específicamente, la composición de resina epoxi curable líquida según la presente invención puede incluir además, por ejemplo, un catalizador de curado (F) o una combinación de un agente de curado (D) con un acelerador de curado (E) además de la resina base.

[Agente de curado (D)]

El agente de curado (D) reacciona con el compuesto epoxi cicloalifático (A) para curar la composición de resina epoxi. El agente de curado (D) puede ser cualquiera de los agentes de curado bien conocidos o utilizados habitualmente como agentes de curado de resina epoxi. Entre ellas, los anhídridos de ácido que son líquidos a 25 °C

se prefieren como el agente de curado (D). Dichos anhídridos de ácido se ejemplifican por anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido dodecenilsuccínico y anhídrido metil-endometileno-tetrahidroftálico. Cada uno de los diferentes agentes de curado (D) puede usarse solo o en combinación. Un anhídrido ácido que es sólido a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), cuando se emplea, se usa preferentemente como una mezcla líquida preparada disolviendo la misma en un anhídrido ácido que es líquido a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). El anhídrido ácido que es sólido a temperatura ambiente se ejemplifica por anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico y anhídrido metilciclohexanodicarboxílico.

10 Tal anhídrido de ácido, cuando se usa como agente de curado (D), ayuda a la composición de resina epoxi curable líquida según la presente invención para dar un producto curado con resina mediante curado térmico con el anhídrido ácido.

15 El agente de curado (D) para su uso en el presente documento también está disponible como productos comerciales típicamente bajo el nombre comercial "RIKACID MH" (de New Japan Chemical Co., Ltd.); el nombre comercial "RIKACID MH-700" (de New Japan Chemical Co., Ltd.); y el nombre comercial "HN-5500" (de Hitachi Chemical Company, Ltd.).

20 Aunque no es crítico, la composición de resina epoxi puede incluir el agente o agentes de curado (D) en una cantidad preferentemente de 50 a 150 partes en peso, más preferentemente de 52 a 145 partes en peso y además preferentemente de 55 a 140 partes en peso, por 100 partes en peso del componente (A). Más específicamente, la composición de resina epoxi incluye preferentemente el agente o agentes de curado (D) en una cantidad eficaz de manera que exhiba efectos como agente de curado, concretamente, de forma general en una cantidad correspondiente a 0,5 a 1,5 equivalentes de anhídrido ácido por 1 equivalente de grupos epoxi en el compuesto epoxi cicloalifático como componente (A) y otros compuestos epoxi opcionales.

[Acelerador de curado (E)]

30 El acelerador de curado (E) para uso en este documento no se limita, siempre que sea un acelerador de curado generalmente usado para la aceleración del curado de compuestos epoxi, y se ejemplifica con aminas terciarias, sales de aminas terciarias, imidazoles, compuestos de organofósforo, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales organometálicas y compuestos de boro. Cada uno de los diferentes aceleradores de curado (E) puede usarse solo o en combinación.

35 Las aminas terciarias se ejemplifican por laurildimetilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilanilina, (N,N-dimetilaminometil)fenol, 2,4,6-tris(N, N-dimetilaminometil)fenol, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7 (DBU) y 1,5-diazabicyclo [4.3.0] noneno-5 (DBN).

40 Las sales de aminas terciarias están ejemplificadas por sales de ácido carboxílico, sales de ácido sulfónico y sales de ácido inorgánico de las aminas terciarias. Las sales de ácido carboxílico están tipificadas por sales de ácido octílico y otras sales de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono (preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono), de las cuales se prefieren particularmente las sales de ácidos grasos. Las sales de ácido sulfónico están tipificadas por sales de ácido p-toluenosulfónico, sales de ácido bencenosulfónico, sales de ácido metanosulfónico y sales de ácido etanosulfónico. Algunos ejemplos representativos de tales sales de aminas terciarias incluyen sales (por ejemplo, sal de ácido p-toluenosulfónico y sal de ácido octílico) de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7 (DBU).

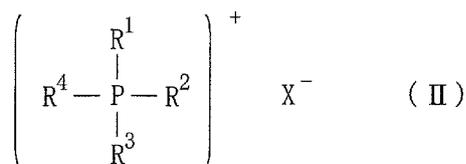
50 Los imidazoles están ejemplificados por 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-bencil-2-fenilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-undecilimidazol, 1-cianoetil-2-fenilimidazol, 2,4-diamino-6-(2-metilimidazoliletíl)-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-6-(2-undecilimidazoliletíl)-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-6-(2-etil-4-metilimidazoliletíl)-1,3,5-triazina, 2-fenil-4,5-dihidroximetilimidazol y 2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol.

55 Los compuestos organofosforados están ejemplificados por trifenilfosfina.

Las sales de amonio cuaternario se ejemplifican por bromuro de tetraetilamonio y bromuro de tetrabutilamonio.

60 Las sales de fosfonio cuaternario se ejemplifican mediante compuestos representados por la siguiente Fórmula General (II):

[Quím. 5]



en donde R¹, R², R³ y R⁴ son iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 16 átomos de carbono; y X representa un resto aniónico de un ácido carboxílico o ácido sulfónico orgánico.

5 El grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 16 átomos de carbono está ejemplificado por grupos alquilo de cadena lineal o ramificada tales como grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo y dodecilo; grupos alqueno de cadena lineal o ramificada tales como grupos vinilo, alilo y crotilo; grupos arilo tales como grupos fenilo, toluilo, xililo, naftilo, antrilo y fenantrilo; y grupos aralquilo tales como grupos bencilo y fenetilo. Entre ellos, se prefieren grupos alquilo de cadena recta o ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, de los cuales el grupo butilo es más preferido.

15 El "ácido carboxílico" en el "resto aniónico de un ácido carboxílico o ácido sulfónico orgánico" se ejemplifica por ácidos monocarboxílicos alifáticos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico y ácido palmítico; y ácidos carboxílicos alicíclicos (por ejemplo, ácidos mono o policarboxílicos alicíclicos monocíclicos y ácidos mono o policarboxílicos puenteados), tales como ácido 1,2,4,5-ciclohexanetetracarboxílico, ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y ácido metilbiciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico. Un aliciclo que constituye dicho ácido carboxílico alicíclico puede tener uno o más sustituyentes unidos al mismo. Los sustituyentes están ejemplificados por grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como grupo metilo; grupos alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como el grupo metoxi; y átomos de halógeno como los átomos de cloro. Entre ellos, el ácido carboxílico es preferentemente un ácido monocarboxílico alifático que tiene de 10 a 18 átomos de carbono o un ácido policarboxílico alicíclico que tiene de 8 a 18 átomos de carbono.

25 El "ácido sulfónico orgánico" en el "resto aniónico de un ácido carboxílico o ácido sulfónico orgánico" está ejemplificado por los ácidos sulfónicos alifáticos (incluyendo los ácidos sulfónicos alifáticos que tienen de 1 a 16 átomos de carbono), tales como ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido 1-propanosulfónico, ácido 2-propanosulfónico, ácido 1-butanosulfónico, ácido 1-pentanosulfónico, ácido 1-hexanosulfónico, ácido 1-octanosulfónico, ácido 1-decanosulfónico y ácido 1-dodecanosulfónico; así como el ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido 4-etilbencenosulfónico, ácido 3-(octil de cadena recta o ramificada)bencenosulfónico, ácido 4-(octil de cadena recta o ramificada)bencenosulfónico, ácido 3-(dodecil de cadena recta o ramificada)bencenosulfónico, ácido 4-(dodecil de cadena recta o ramificada)bencenosulfónico, ácido 2,4-dimetilbencenosulfónico, ácido 2,5-dimetilbencenosulfónico, ácido 4-metoxibencenosulfónico, ácido 4-etoxibencenosulfónico y ácido 4-clorobencenosulfónico.

35 Las sales de fosfonio cuaternario están representadas por decanoato de tetrabutilfosfonio, laurato de tetrabutilfosfonio, miristato de tetrabutilfosfonio, palmitato de tetrabutilfosfonio, una sal de catión tetrabutilfosfonio con ácido biciclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxílico y/o anión metilbiciclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxílico, una sal de catión tetrabutilfosfonio con anión de ácido 1,2,4,5-ciclohexanetetracarboxílico, una sal de catión tetrabutilfosfonio con anión ácido metanosulfónico, una sal de catión tetrabutilfosfonio con anión ácido bencenosulfónico, una sal de catión tetrabutilfosfonio con anión ácido p-toluenosulfónico, una sal de catión tetrabutilfosfonio con anión ácido 4-clorobencenosulfónico y una sal de catión tetrabutilfosfonio con anión ácido dodecilbencenosulfónico.

45 Las sales organometálicas están ejemplificadas por octilato de estaño, octilato de zinc, dilaurato de dibutilestaño y complejo de aluminio de acetilacetona.

Los compuestos de boro se ejemplifican por trifluoruro de boro y borato de trifenilo.

50 El acelerador de curado (E) también puede estar disponible como productos comerciales típicamente bajo los nombres comerciales "U-CAT SA-506", "U-CAT SA-102", y "U-CAT 5003" (cada uno de SanApro Ltd.).

55 La composición de resina epoxi puede incluir el acelerador o aceleradores de curado (E) en una cantidad no crítica, pero preferentemente de 0,05 a 5 partes en peso, más preferentemente de 0,1 a 3 partes en peso, además preferentemente de 0,2 a 3 partes en peso y en particular preferentemente de 0,25 a 2,5 partes en peso, por 100 partes en peso del agente de curado (D). El acelerador o aceleradores de curado (E), si está contenido en una cantidad de menos de 0,05 partes en peso, puede que no acelere suficientemente el curado. Por el contrario, el acelerador o aceleradores de curado (E), si están contenidos en una cantidad de más de 5 partes en peso, pueden

provocar que el producto curado tenga un tono inferior. El acelerador de curado (E) es un compuesto que acelera funcionalmente una reacción de curado al curar un compuesto epoxi con un anhídrido ácido.

[Catalizador de curado (F)]

5 El catalizador de curado (F) es un iniciador de polimerización catiónica (catalizador catiónico). El iniciador de polimerización catiónica es un iniciador que libera una sustancia que inicia la polimerización catiónica tras la aplicación de calor o luz.

10 De los catalizadores de curado (F), los ejemplos de iniciadores de polimerización catiónica que generan una especie catiónica tras la aplicación de calor incluyen sales de arildiazonio, sales de ariliodonio, sales de arilsulfonio y complejos de iones aleno. Entre ellos, son preferentemente utilizables los productos comerciales típicamente como PP-33, CP-66 y CP-77 (de ADEKA CORPORATION); FC-509 (de 3M Company); UVE 1014 (de General Electric Company); San-Aid SI-60L, San-Aid SI-80L, San-Aid SI-100L y San-Aid SI-110L (de Sanshin Chemical Industry Co., Ltd.); y CG-24-61 (de Ciba Japan KK). Tales catalizadores de curado que pueden usarse en el presente documento incluyen además un compuesto de un silanol (por ejemplo, trifeniilsilanol) con un compuesto quelante entre un metal (por ejemplo, aluminio o titanio) y ácido acetoacético o una dicetona; o un compuesto de un fenol (por ejemplo, bisfenol-S) con un compuesto quelante entre un metal (por ejemplo, aluminio o titanio) y ácido acetoacético o una dicetona.

20 De los catalizadores de curado (F), Los ejemplos de iniciadores de polimerización catiónica que generan una especie catiónica tras la aplicación de un rayo ultravioleta incluyen sales de hexafluoroantimonato, sales de pentafluorohidroxiantimonato, sales de hexafluorofosfato y sales de hexafluoroarsenato. Entre ellos, son preferentemente utilizables productos comerciales disponibles típicamente bajo el nombre comercial "CPI-100P" (de San-Apro Ltd.), los nombres comerciales "CD-1010", "CD-1011", y "CD-1012" (cada uno de Sartomer Company Inc., EE.UU.); el nombre comercial "IRGACURE 264" (de Ciba Japan K.K.); y el nombre comercial "CIT-1682" (de Nippon Soda Co., Ltd.).

30 El catalizador de curado (F), cuando se usa, ayuda a la composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención a dar una composición de resina mediante curado catiónico por la acción del calor o la luz.

35 La composición de resina epoxi puede contener los catalizadores de curado (F) en una cantidad no crítica, pero preferentemente de 0,01 a 15 partes en peso, más preferentemente de 0,05 a 12 partes en peso y además preferentemente de 0,1 a 10 partes en peso, por 100 partes en peso del componente (A). La composición de resina epoxi, cuando contiene los catalizadores de curado (F) en una cantidad dentro de este intervalo, puede dar un producto curado que tenga propiedades satisfactorias como estabilidad térmica, transparencia y resistencia a la intemperie.

[Aditivos]

40 La composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención puede incluir, donde sea necesario, un poliol de poliéster y/o un poliol de policarbonato que tienen cada uno dos o más grupos hidroxilo terminales por molécula. La composición de resina epoxi, cuando se incluye el poliol de poliéster y/o el poliol de policarbonato, puede proporcionar un producto curado de resina que tenga una mejor resistencia al ciclo térmico mientras que mantiene la estabilidad térmica. Los grupos hidroxilo pueden ser cada uno un grupo hidroxilo alcohólico o un grupo hidroxilo fenólico. El poliol de poliéster o poliol de policarbonato no está limitado, siempre que sea capaz de formar una composición de resina epoxi curable líquida después de mezclarse con otros componentes tales como el componente (A). Sin embargo, el poliol de poliéster o poliol de policarbonato es preferentemente líquido por sí mismo. El poliol de poliéster o poliol de policarbonato puede tener un peso molecular promedio en número de preferentemente 200 a 10000, más preferentemente de 300 a 5000 y además preferentemente de 400 a 4000. El poliol de poliéster o poliol de policarbonato, si tiene un peso molecular inferior a 200, puede no ayudar satisfactoria y eficazmente al producto curado a tener un módulo elástico más bajo y una mayor resistencia a la flexión (resistencia a la flexión); y, si tiene un peso molecular de más de 10000, puede no volverse líquido a temperatura ambiente (25 °C). La composición de resina epoxi puede incluir el poliol de poliéster y/o el poliol de policarbonato en una cantidad preferentemente de 5 a 50 partes en peso, más preferentemente de 10 a 45 partes en peso, y además preferentemente de 20 a 40 partes en peso, por 100 partes en peso del componente (A). La composición de resina epoxi, si contiene el poliol de poliéster y/o el poliol de policarbonato en una cantidad de más de 50 partes en peso, puede dar un producto curado que tenga menor estabilidad térmica y/o menor transparencia aunque tenga una mejor resistencia a la flexión. Por el contrario, la composición de resina epoxi, si contiene el poliol de poliéster y/o el poliol de policarbonato en una cantidad de menos de 5 partes en peso, puede no disfrutar de suficientes efectos del poliol de poliéster y/o poliol de policarbonato como se añade.

65 El poliol de poliéster y/o poliol de policarbonato puede incluir cualquiera de los polioles de cadena recta y polioles de cadena ramificada, puede incluir dos o más polioles de cadena recta o ramificada diferentes o puede incluir tanto un poliol de cadena recta como un poliol de cadena ramificada.

El poliol de poliéster tiene al menos un esqueleto de éster por molécula y puede prepararse sintéticamente mediante un procedimiento para la preparación de poliol de poliésteres regulares, tales como transesterificación o polimerización de apertura de anillo de una lactona. Un poliol para su uso en la síntesis del poliol de poliéster se ejemplifica por etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,12-dodecanodiol, polibutadiendioles, neopentilglicol, tetrametilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, 1,3-dihidroxiacetona, hexilenglicol, 1,2,6-hexanotriol, ditrimetilolpropano y pentaeritritol. Un ácido carboxílico para su uso en la síntesis del poliol de poliéster se ejemplifica por ácido oxálico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido cítrico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isotálico, ácido tereftálico, ácido citracónico, ácido 1,10-decanedicarboxílico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahydroftálico, anhídrido tetrahydroftálico, anhídrido piromelítico, anhídrido trimelítico, ácido láctico, ácido málico, ácido glicólico, ácido dimetilolpropiónico y ácido dimetilolbutanoico. La lactona para su uso en la polimerización de apertura de anillo de lactona se ejemplifica por ϵ -caprolactona, δ -valerolactona y γ -butirolactona.

Los productos comerciales ejemplares como el poliol de poliéster incluyen los disponibles con los nombres comerciales PLACCEL 205U, L205AL, L208AL, L212AL, L220AL, L230AL, 220ED, 220EC, 220EB, 303, 305, 308, 312, L312AL, 320, L320AL, 410, 410D, P3403, E227, DC2009, DC2016 y DC2209 (cada uno de Daicel Chemical Industries Ltd.).

El poliol de policarbonato tiene un esqueleto de carbonato y puede prepararse sintéticamente mediante un procedimiento para la preparación de polioles de policarbonato regulares, tales como un proceso de fosgeno o una reacción de intercambio de carbonato usando un carbonato de dialquilo (por ejemplo, carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo) o carbonato de difenilo (por ejemplo, documento JP-A N.º S62-187725, documento JP-A N.º H02-175721, documento JP-A N.º H02-49025, documento JP-A N.º H03-220233 y documento JP-A N.º H03-252420). Un producto curado de resina derivado de una composición que incluye dicho poliol de policarbonato es altamente estable incluso en condiciones calientes y húmedas debido a que tiene enlaces de policarbonato resistentes a la descomposición térmica.

Un poliol para su uso en combinación con el carbonato de dialquilo en la reacción de intercambio de carbonato se ejemplifica por 1,6-hexanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,12-dodecanodiol, butadiendiol, neopentilglicol, tetrametilenglicol, propilenglicol y dipropilenglicol.

El poliol de policarbonato puede tener un peso molecular promedio en número no crítico, pero preferentemente de 200 a 10000, más preferentemente de 300 a 5000 y además preferentemente de 400 a 4000. El poliol de policarbonato, si tiene un peso molecular promedio en número de menos de 200, puede no ayudar suficientemente de forma eficaz a la composición de resina epoxi a dar un producto curado que tenga un módulo elástico más bajo y una mayor resistencia a la flexión; y, si tiene un peso molecular promedio en número de más de 10000, puede provocar que la composición de resina epoxi no sea líquida a temperatura ambiente (25 °C).

El poliol de policarbonato también está disponible como productos comerciales como PLACCEL CD 205, CD 210, CD 220, CD 205PL, CD 205HL, CD 210PL, CD 210HL, CD 220PL, CD 220HL, CD 220EC y CD 221T (cada uno de Daicel Chemical Industries Ltd.); ETERNACOLL UH-CARB50, UH-CARB100, UH-CARB300, UH-CARB90 (1/3), UH-CARB90 (1/1) y UH-CARB100 (cada uno de Ube Industries, Ltd.); y DURANOL T6002, T5652, T4672, T4692 y G3452 (cada uno de Asahi Kasei Chemicals Corporation).

La composición de resina epoxi puede incluir el poliol de policarbonato en una cantidad no crítica, pero preferentemente de 5 a 50 partes en peso, más preferentemente de 10 a 45 partes en peso, y además preferentemente de 20 a 40 partes en peso, por 100 partes en peso del componente (A). La composición de resina epoxi, si incluye el poliol de policarbonato en una cantidad de más de 50 partes en peso, puede dar un producto curado que tenga menor transparencia aunque tenga una mayor resistencia a la flexión. Por el contrario, la composición de resina epoxi, si incluye el poliol de policarbonato en una cantidad de menos de 5 partes en peso, puede no disfrutar de suficientes efectos del poliol de policarbonato como se añade.

La composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención puede incluir un compuesto de bajo peso molecular que contiene hidroxilo de acuerdo con la necesidad. El compuesto de bajo peso molecular que contiene hidroxilo, cuando está presente en la composición, permite que la reacción de curado avance suavemente. El compuesto de bajo peso molecular que contiene hidroxilo se ejemplifica por etilenglicol, dietilenglicol y glicerol. El compuesto de bajo peso molecular que contiene hidroxilo es una sustancia de bajo peso molecular y se distingue de los polioles de poliéster y polioles de policarbonato.

Además, la composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención puede incluir cualquiera de diversos aditivos dentro de intervalos que no afectan negativamente a propiedades tales como la viscosidad y las propiedades eléctricas. Tales aditivos están ejemplificados por agentes antiespumantes que contienen silicona o flúor; agentes de acoplamiento de silano tales como γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano; cargas;

antioxidantes; retardantes de la llama; y colorantes. Estos aditivos pueden estar contenidos en una cantidad de preferentemente, pero no de forma limitante, un 5 % o menos en porcentaje en peso basado en el peso total de la composición de resina.

5 La composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención tiene una baja viscosidad, da un producto curado de resina que tiene una alta temperatura de transición vítrea y un bajo porcentaje de absorción de agua, y es preferentemente utilizable típicamente para la encapsulación de semiconductores, para la encapsulación típicamente de semiconductores ópticos, para la unión de componentes electrónicos, tales como selladores, para colada de bobinas y como materiales de sustrato. Sobre todo, la composición de resina epoxi curable líquida se usa particularmente como composición de resina para la encapsulación de semiconductores (composición de resina de encapsulación de semiconductores).

10 La composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención puede curarse mediante cualquier procedimiento no crítico, tales como la aplicación de calor y/o luz (rayos de energía activa) tales como un rayo ultravioleta, para dar un producto curado de resina.

[Artículo curado de resina]

20 Un producto curado de resina de acuerdo con una realización de la presente invención se obtiene curando la composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención. El producto curado de resina de acuerdo con la presente invención incluye al menos una sílice (B); y un resto (unidad) derivado de un compuesto epoxi cicloalifático (A) que tiene al menos un esqueleto alicíclico y dos o más grupos epoxi por molécula.

[Dispositivo semiconductor]

25 Un dispositivo semiconductor de acuerdo con una realización de la presente invención incluye un elemento semiconductor encapsulado con la composición de resina epoxi curable líquida para la encapsulación de semiconductores de acuerdo con la presente invención.

30 La composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención puede obtenerse mezclando una resina base (una mezcla de los componentes (A), (B) y (C)), un agente de curado, un acelerador de curado y otros componentes opcionales o mezclando la resina base con un catalizador de curado y otros componentes opcionales. La resina base por sí misma es utilizable como una composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención. En este caso, la composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención se usa preferentemente como o en una composición de resina térmicamente curable o composición de resina fotocurable (curable por rayos de energía activa).

35 La composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención puede prepararse mediante un proceso conocido. Típicamente, la composición de resina epoxi puede prepararse mezclando una resina base que incluye los componentes (A), (B) y (C) con aditivos opcionales (por ejemplo, el componente (F) o una combinación del componente (D) con el componente (E)) en cantidades predeterminadas; y agitándolos y mezclándolos preferentemente con desgasificación (desubicación) y calentamiento al vacío. La mezcla/agitación generalmente se realiza preferentemente a una temperatura preestablecida de 10 °C a 150 °C. Una composición de resina epoxi, si se prepara a una temperatura preestablecida de menos de 10 °C, desventajosamente puede tener una viscosidad demasiado alta para ser agitarse y mezclarse homogéneamente. Por el contrario, una composición de resina epoxi, si se prepara a una temperatura preestablecida superior a 150 °C, puede experimentar de manera desventajosa una reacción de curado al no proporcionar una composición de resina epoxi curable líquida normal. La composición de resina epoxi puede prepararse mezclando y agitando componentes usando un aparato de uso general tal como una extrusora de tornillo único o multi-tornillo equipada con un dispositivo de descompresión; una amasadora; o un disolvente, durante una duración típicamente de aproximadamente 10 minutos.

40 La composición de resina epoxi curable líquida preparada se vierte en un molde de formación predeterminada, se cura (curado térmicamente o fotocurado) en condiciones predeterminadas para realizar, por ejemplo, encapsulación de semiconductores. Típicamente, cuando la composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención se somete a curado térmico (curado térmico con un anhídrido ácido; curado catiónico), el curado puede realizarse a una temperatura (temperatura de curado) de preferentemente, pero no de forma limitante, 100 °C a 200 °C, más preferentemente de 100 °C a 190 °C y además preferentemente de 100 °C a 180 °C durante un tiempo (tiempo de curado) típicamente preferentemente de 30 a 600 minutos, más preferentemente de 45 a 540 minutos, y además preferentemente de 60 a 480 minutos. La composición de resina, si se cura a una temperatura durante un tiempo inferior (más corto) que los límites inferiores de los intervalos especificados anteriormente, puede estar de forma desventajosa insuficientemente curado. Por el contrario, la composición de resina, si se cura a una temperatura durante un tiempo superior (más largo) que los límites superiores de los rangos especificados anteriormente, puede sufrir desventajosamente la descomposición de los componentes de resina. Aunque depende de diversos factores, las condiciones de curado pueden ajustarse de forma adecuada típicamente de modo que el tiempo de curado se acorte a una temperatura de curado alta; y el tiempo de curado se extienda a una temperatura de curado baja. El curado también puede realizarse en dos o más etapas.

5 Cuando la composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención se somete a fotocurado (curado catiónico fotoinducido), el rayo de energía activa (luz) usado para curar se ejemplifica por, pero no se limitan a, rayos ultravioleta y haces de electrones, de los cuales es preferible utilizar un rayo ultravioleta. El rayo ultravioleta puede tener una longitud de onda adecuadamente elegible de acuerdo con el tipo de catalizador de curado. El rayo de energía activa puede aplicarse en condiciones que no son críticas y que se pueden elegir adecuadamente según el tipo de composición de resina epoxi, el grosor de un producto curado resultante, así como el tipo y la cantidad del catalizador de curado. Un rayo ultravioleta, cuando se usa como el rayo de energía activa, puede aplicarse a un nivel (dosis) de irradiación de preferentemente 10 a 10.000 mJ/cm² y más preferentemente de 50 a 5.000 mJ/cm². Una fuente de irradiación para el rayo ultravioleta se ejemplifica con lámparas de mercurio de alta presión, lámparas de mercurio de ultra alta presión, lámparas de xenón, arco de carbono, lámparas de halogenuros metálicos, luz solar y lámparas LED.

15 La composición de resina epoxi curable líquida de acuerdo con la presente invención, cuando se fotocura por la aplicación de un rayo de energía activa, puede calentarse de acuerdo con la necesidad después del fotocurado. El calentamiento ayuda al producto curado con resina a contener menos cantidades de componentes sin reaccionar, tener un mayor grado de curado y tener menos tensión (tener tensión) aliviada. El calentamiento también puede ayudar al producto curado con resina a tener una mayor dureza y/o una mejor adhesión. El calentamiento generalmente puede realizarse en condiciones a una temperatura ambiente de 100 °C a 200 °C durante 1 a 300 minutos.

Ejemplos

25 La presente invención se ilustrará con detalle adicional con referencia a varios ejemplos a continuación, que de ninguna manera pretenden limitar el alcance de la invención. Las propiedades de las composiciones de resina epoxi curables líquidas de acuerdo con los ejemplos se midieron por los métodos como sigue.

[Estabilidad de viscosidad]

30 Se agitó una muestra de composición de resina epoxi curable líquida a 120 °C durante una hora, y se midieron las viscosidades de la composición antes y después del calentamiento (calentamiento con agitación). Las viscosidades se midieron a 25 °C usando un viscosímetro de tipo E ["TVE-22H" suministrado por Toki Sangyo Co., Ltd.].

Ejemplo 1

35 Como resina base, se usaron 100 partes en peso de una composición de resina (el nombre comercial "NANOPOX E600" suministrado por nanoresins AG (Evonik Nanoresins)); y 0,5 partes en peso de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito (el nombre comercial "ADK STAB PEP-36" suministrado por ADEKA CORPORATION) como componente (C). La composición de resina incluía 60 partes en peso de 3,4-epoxiciclohexilmetil 3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato como componente (A); y 40 partes en peso de una sílice como componente (B).

45 Estos se mezclaron mediante agitación/mezcla usando un "AWATORIRENTARO (Thinky Mixer)" suministrado por THINKY CORPORATION a temperatura ambiente durante 20 minutos y produjo una composición de resina epoxi curable líquida.

50 La composición de resina epoxi curable líquida resultante se examinó en cuanto a la estabilidad de la viscosidad y se encontró que tenía una viscosidad de 2.940 mPa·s después de calentar con agitación, mientras que tenía una viscosidad de 2.360 mPa·s antes de calentar con agitación (después de mezclar la resina base).

Ejemplo 2

55 Como resina base, se usaron 60 partes en peso de 3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo (el nombre comercial "CELLOXIDE 2021P" suministrado por Daicel Chemical Industries Ltd.) como componente (A); 40 partes en peso de una sílice fundida (el nombre comercial "FUSELEX RD-8" suministrado por Tatsumori Ltd.) como componente (B); y 0,5 partes en peso de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito (el nombre comercial "ADK STAB PEP-36" suministrado por ADEKA CORPORATION) como componente (C).

60 Estos se combinaron mezclando/agitando a 80 °C durante 90 minutos y produjeron una composición de resina epoxi curable líquida.

65 La composición de resina epoxi curable líquida resultante se examinó en cuanto a la estabilidad de la viscosidad y se encontró que tenía una viscosidad de 900 mPa·s después de calentar con agitación mientras que tenía una viscosidad de 870 mPa·s después de mezclar la resina base.

Ejemplo comparativo 1

5 Una composición de resina usada en el presente documento fue una composición de resina (el nombre comercial "NANOPOX E600" suministrado por nanoresins AG (Evonik Nanoresins)) que incluye 60 partes en peso de 3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo como componente (A); y 40 partes en peso de una sílice como componente (B). La composición de la resina se examinó en cuanto a la estabilidad de la viscosidad y se encontró que tenía una viscosidad de 3.380 mPa·s después de calentar con agitación mientras que tenía una viscosidad de 2.360 mPa·s antes de calentar con agitación.

Ejemplo comparativo 2

10 Se preparó una composición de resina epoxi curable líquida por el procedimiento del Ejemplo 2, excepto por no usar bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeeritrol difosfito (el nombre comercial "ADK STAB PEP-36" suministrado por ADEKA CORPORATION) como componente (C).

15 La composición de resina epoxi curable líquida resultante se examinó en cuanto a la estabilidad de la viscosidad y se encontró que tenía una viscosidad de 5.700 mPa·s después de calentar con agitación mientras que tenía una viscosidad de 2.000 mPa·s después de mezclar la resina base.

20 Como se demostró anteriormente, las composiciones de resina epoxi curables líquidas que emplean los componentes (A), (B) y (C) (Ejemplos) tenían una estabilidad de viscosidad satisfactoria y podían almacenarse satisfactoriamente de forma estable (tenían una larga vida útil). Por el contrario, las composiciones de resina que no usan ningún componente (C) (Ejemplos Comparativos) tenían una estabilidad de viscosidad pobre y no pudieron almacenarse de manera estable.

25 Aplicabilidad industrial

30 Las composiciones de resina epoxi curables líquidas de acuerdo con las realizaciones de la presente invención son composiciones de resina epoxi que contienen sílice, tienen bajas viscosidades y pueden almacenarse satisfactoriamente de manera estable (tienen una larga vida útil). Las composiciones de resina epoxi curables líquidas de acuerdo con la presente invención contienen una sílice, y de este modo dan, a través del curado, productos curados de resina que tienen bajos coeficientes de expansión térmica y que pueden usarse particularmente como composiciones de resina para encapsulación de semiconductores.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina epoxi curable líquida que comprende un compuesto epoxi cicloalifático (A); una sílice (B); y un éster de fosfito (C), teniendo el compuesto epoxi cicloalifático (A) al menos un esqueleto alicíclico y dos o más grupos epoxi por molécula, en donde el éster de fosfito (C) se selecciona del grupo que consiste en difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritriol, tris(2-etilhexil)fosfito y triisodecil fosfito.
2. La composición de resina epoxi curable líquida de la reivindicación 1, que comprende: de 5 a 80 partes en peso del compuesto epoxi cicloalifático (A) que tiene al menos un esqueleto alicíclico y dos o más grupos epoxi por molécula; de 20 a 95 partes en peso de sílice (B); y hasta 5,0 partes en peso del éster de fosfito (C), por 100 partes en peso del componente (A) y el componente (B).
3. La composición de resina epoxi curable líquida de una de las reivindicaciones 1 y 2, que comprende además un catalizador de curado (F) o una combinación de un agente de curado (D) con un acelerador de curado (E).
4. La composición de resina epoxi curable líquida de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, como una composición de resina epoxi curable líquida encapsulante de semiconductores.
5. Un producto curado con resina curado a partir de la composición de resina epoxi curable líquida de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Un dispositivo semiconductor que comprende un elemento semiconductor encapsulado con la composición de resina epoxi curable líquida encapsulante de semiconductores de la reivindicación 4.