



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119923425 A

(43) 申请公布日 2025.05.02

(21) 申请号 202380070892.X

(22) 申请日 2023.10.16

(30) 优先权数据

2022-173403 2022.10.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/037344 2023.10.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/090259 JA 2024.05.02

(71) 申请人 纳美仕有限公司

地址 日本

(72) 发明人 目黑健斗 齐藤笃志

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.

C08G 59/66 (2006.01)

C09J 4/02 (2006.01)

C09J 4/06 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书23页

(54) 发明名称

树脂组合物、粘接剂、密封材料、固化物、半
导体装置及电子部件

(57) 摘要

本发明的课题在于,提供供给反应性优异、
并且具有优异的应力缓解性的固化物的树脂组
合物及粘接剂。提供一种树脂组合物,其包含:
(A) 环氧当量小于215g/eq的多官能环氧化合物、
(B) 环氧当量为215g/eq以上的多官能环氧化合
物、(C) 多官能硫醇化合物、(D) 固化催化剂以及
(E) 在分子中具有1个包含不饱和双键和与之相
邻的吸电子性基团的基团(e)的单官能化合物。

1. 一种树脂组合物,其包含:
 - A: 环氧当量小于215g/eq的多官能环氧化合物、
 - B: 环氧当量为215g/eq以上的多官能环氧化合物、
 - C: 多官能硫醇化合物、
 - D: 固化催化剂、以及
 - E: 在分子中具有1个包含不饱和双键和与之相邻的吸电子性基团的基团e的单官能化合物。
2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,成分E在25°C为液状。
3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,成分E选自单官能马来酰亚胺化合物及单官能(甲基)丙烯酸酯化合物。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂组合物,其中,所述成分B的含量相对于所述成分A 100质量份为1质量份~100质量份。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的树脂组合物,其中,成分A的环氧基当量数与成分B的环氧基当量数的合计相对于成分C的硫醇基当量数的比即 $[\text{成分A的环氧基当量数}] + [\text{成分B的环氧基当量数}] / [\text{成分C的硫醇基当量数}]$ 为0.4~0.95。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物,其中,成分A的环氧基当量数与成分B的环氧基当量数与成分E的基团e当量数的合计相对于成分C的硫醇基当量数的比即 $[\text{成分A的环氧基当量数}] + [\text{成分B的环氧基当量数}] + [\text{成分E的基团e当量数}] / [\text{成分C的硫醇基当量数}]$ 为0.7~1.5。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的树脂组合物,其中,成分E的基团e当量数相对于成分C的硫醇基当量数的比即 $[\text{成分E的基团e当量数}] / [\text{成分C的硫醇基当量数}]$ 为0.05~0.7。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于热固性化合物总质量100质量份,成分A与成分B的合计量为51质量份以上。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的树脂组合物,其中,成分A及成分B包含在25°C为液状的多官能环氧化合物,在25°C为液状的多官能环氧化合物的量相对于成分A与成分B的合计总质量100质量份为50质量份以上。
10. 一种粘接剂或密封材料,其包含权利要求1~9中任一项所述的树脂组合物。
11. 一种固化物,其是将权利要求1~9中任一项所述的树脂组合物或权利要求10所述的粘接剂或密封材料固化而得的。
12. 一种半导体装置或电子部件,其包含权利要求11所述的固化物。
13. 用于仅利用热的固化的权利要求1~9中任一项所述的树脂组合物或权利要求10所述的粘接剂或密封材料。
14. 权利要求1~9中任一项所述的树脂组合物或权利要求10所述的粘接剂或密封材料在仅利用热的固化中的应用。

树脂组合物、粘接剂、密封材料、固化物、半导体装置及电子部件

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂性组合物、包含它的粘接剂或密封材料、其固化物、包含该固化物的半导体装置及电子部件。

背景技术

[0002] 目前,在半导体装置、电子部件中使用的部件、例如半导体芯片的组装、安装中,出于可靠性的保持等目的,经常使用包含固化性树脂组合物、特别是包含环氧树脂组合物的粘接剂、密封材料等。特别是,在包含在高温条件下劣化的部件的半导体装置、电子部件的情况下,其制造工序均需要在低温条件下进行。因而,对于这样的装置、部件的制造中使用的粘接剂、密封材料,要求即使在低温条件下也显示出充分的固化性。作为这样的低温固化性的环氧树脂组合物,已知有使用硫醇系固化剂作为固化剂的固化性组合物(例如专利文献1或2)。

[0003] 当各自以不同的材料制成的2个部件由粘接剂相互接合而成的组装物的周围温度发生变化时(例如使用中的温度变化、加热固化后的冷却过程的温度变化),就会在这些部件中分别与该材料的热膨胀系数对应地产生热应力。该热应力因热膨胀系数的差别而不均匀,因此不被相互抵消,而是导致组装物的变形。伴随着该变形的应力特别地作用于部件的接合部、即粘接剂的固化物,在某种情况下会产生接合部的剥离、在固化物中产生裂纹等。这样的剥离、裂纹特别易于在固化物易碎、缺乏柔软性时产生。因而,用于将以不同的材料制成的部件接合的粘接剂在固化后需要能够追随部件的热应力所致的组装物的变形的程度的柔软性、即应力缓解特性。

[0004] 专利文献3中,作为能够提供可以追随基板的变形的固化物的环氧树脂组合物,公开过一种环氧树脂组合物,其包含:(A1)在25℃为液状、环氧当量为250~1000的第1环氧树脂;(A2)具有比上述第1环氧树脂低的环氧当量的第2环氧树脂;(B)在分子内具有2个以上的硫醇基的硫醇化合物以及(C)无机填充材料。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平6-211969号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平6-211970号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2019-143134号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 专利文献3中记载的环氧树脂组合物中,通过并用环氧当量小的环氧化合物和环氧当量大的环氧化合物,对其固化物赋予应力缓解特性。然而发现,在这样的并用不同环氧当量的环氧化合物的情况下,树脂组合物的固化反应的开始变慢。对此认为是因为,由于使

用环氧当量大的环氧化合物,与使用当量小的环氧物的情况相比分子运动受到限制,反应概率变低。由此,在固化反应开始前产生的伴随着升温的树脂组合物的粘度降低的时间变长,从而可能产生滴液、意图之外的浸润展开的问题。

[0012] 因而,本发明的课题在于,提供即使使用环氧当量大的环氧化合物其反应性也优异的树脂组合物及粘接剂。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 用于解决上述课题的具体的手段如下所示。

[0015] 本发明的第一实施方式为以下的树脂组合物。

[0016] (1) 一种树脂组合物,其包含:

[0017] (A) 环氧当量小于215g/eq的多官能环氧化合物、

[0018] (B) 环氧当量为215g/eq以上的多官能环氧化合物、

[0019] (C) 多官能硫醇化合物、

[0020] (D) 固化催化剂、以及

[0021] (E) 在分子中具有1个包含不饱和双键和与之相邻的吸电子性基团的基团(e)的单官能化合物。

[0022] (2) 根据上述(1)中记载的树脂组合物,其中,成分(E)在25℃为液状。

[0023] (3) 根据上述(1)或(2)中记载的树脂组合物,其中,成分(E)选自单官能马来酰亚胺化合物及单官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0024] (4) 根据上述(1)~(3)中任一项记载的树脂组合物,其中,上述成分(B)的含量相对于上述成分(A)100质量份为1~100质量份。

[0025] (5) 根据上述(1)~(4)中任一项记载的树脂组合物,其中,成分(A)的环氧基当量数与成分(B)的环氧基当量数的合计相对于成分(C)的硫醇基当量数的比($([\text{成分(A)的环氧基当量数}] + [\text{成分(B)的环氧基当量数}]) / [\text{成分(C)的硫醇基当量数}]$)为0.4~0.95。

[0026] (6) 根据上述(1)~(5)中任一项记载的树脂组合物,其中,成分(A)的环氧基当量数与成分(B)的环氧基当量数与成分(E)的基团(e)当量数的合计相对于成分(C)的硫醇基当量数的比($([\text{成分(A)的环氧基当量数}] + [\text{成分(B)的环氧基当量数}] + [\text{成分(E)的基团(e)当量数}]) / [\text{成分(C)的硫醇基当量数}]$)为0.7~1.5。

[0027] (7) 根据上述(1)~(6)中任一项记载的树脂组合物,其中,成分(E)的基团(e)当量数相对于成分(C)的硫醇基当量数的比($([\text{成分(E)的基团(e)当量数}]) / [\text{成分(C)的硫醇基当量数}]$)为0.05~0.7。

[0028] (8) 根据上述(1)~(7)中任一项记载的树脂组合物,其中,相对于热固性化合物总质量100质量份,成分(A)与成分(B)的合计量为51质量份以上。

[0029] (9) 根据上述(1)~(8)中任一项记载的树脂组合物,其中,成分(A)及成分(B)包含在25℃为液状的多官能环氧化合物,在25℃为液状的多官能环氧化合物的量相对于成分(A)与成分(B)的合计总质量100质量份为50质量份以上。

[0030] 本发明的第二实施方式为(10)一种粘接剂或密封材料,其包含上述(1)~(9)中任一项记载的树脂组合物。

[0031] 本发明的第三实施方式为(11)一种固化物,其是使上述(1)~(9)中任一项记载的树脂组合物或上述(10)中记载的粘接剂或密封材料固化而得的。

[0032] 本发明的第四实施方式为(12)一种半导体装置或电子部件,其包含上述(11)中记载的固化物。

[0033] 上述树脂组合物或粘接剂或密封材料的一个方式为(13)用于仅利用热的固化的、上述(1)~(9)中任一项记载的树脂组合物或上述(10)中记载的粘接剂或密封材料。

[0034] 本发明的另一实施方式为(14)上述(1)~(9)中任一项记载的树脂组合物或上述(10)中记载的粘接剂或密封材料在仅利用热的固化中的应用。

[0035] 发明效果

[0036] 根据本发明的第一实施方式,能够得到反应性优异的树脂组合物。此外,该树脂组合物的固化反应中的总放热量小,能够抑制短时间固化中的被粘物及其周边构件的过热。另外,根据本发明的第二实施方式,能够得到反应性优异的粘接剂或密封材料。此外,根据本发明的第三实施方式,能够得到具有优异的应力缓解性的固化物。根据本发明的第四实施方式,由于包含具有优异的应力缓解性的固化物,因此能够得到可靠性优异的半导体装置及电子部件。

具体实施方式

[0037] 本说明书中,依照合成树脂的领域中的惯例,对于构成固化前的固化性树脂组合物的成分,有时尽管其成分并非高分子,也使用包含通常是指高分子(特别是合成高分子)的术语“树脂”的名称。

[0038] 本说明书中,所谓“具有优异的应力缓解性的固化物”,是指具有能够追随部件的热应力所致的组装物的变形的程度的柔软性的固化物。

[0039] 本说明书中,所谓“反应性优异的树脂组合物”,是指固化反应的反应开始温度低的树脂组合物。

[0040] [树脂组合物]

[0041] 作为本发明的第一实施方式的树脂组合物包含:

[0042] (A) 环氧当量小于215g/eq的多官能环氧化合物、

[0043] (B) 环氧当量为215g/eq以上的多官能环氧化合物、

[0044] (C) 多官能硫醇化合物、

[0045] (D) 固化催化剂、以及

[0046] (E) 在分子中具有1个包含不饱和双键和与之相邻的吸电子性基团的基团(e)的单官能化合物。根据本实施方式,能够得到反应性优异的树脂组合物。

[0047] (A) 环氧当量小于215g/eq的多官能环氧化合物及(B) 环氧当量为215g/eq以上的多官能环氧化合物

[0048] 本实施方式的树脂组合物组合地包含(A) 环氧当量小于215g/eq的多官能环氧化合物(以下也称作“成分(A)”)和(B) 环氧当量为215g/eq以上的多官能环氧化合物(以下也称作“成分(B)”)。通过并用成分(A)和成分(B),能够实现树脂组合物的优异的粘接强度和固化物的优异的应力缓解性的兼顾。另外,能够得到具有适于操作性的粘度的树脂组合物。

[0049] 作为成分(A)及成分(B)的多官能环氧化合物,只要是具有至少2个环氧基的化合物,就没有特别限定,可以使用以往常用的环氧树脂作为成分(A)及成分(B)。需要说明的是,所谓环氧树脂,是能够通过利用存在于分子内的环氧基进行交联网络化而固化的热固

性树脂的总称,包含固化前的预聚物化合物。若考虑确保耐热性这一点,则作为成分(A)及成分(B)更优选具有2~6个环氧基的化合物,进一步优选具有2个环氧基的化合物。

[0050] 成分(A)的环氧当量小于215g/eq,优选为50g/eq以上且小于215g/eq,更优选为100g/eq以上且小于215g/eq,进一步优选为130g/eq以上且小于185g/eq。

[0051] 成分(B)的环氧当量为215g/eq以上,优选为215~1000g/eq,更优选为230~700g/eq,进一步优选为280~7000g/eq,特别优选为280~440g/eq。

[0052] 成分(A)的分子量优选为100~600,更优选为200~600,进一步优选为260~400。成分(B)的分子量优选为400~3000,更优选为460~1500,进一步优选为560~1000。

[0053] 成分(A)及成分(B)在25℃可以为液状也可以为固体,然而优选在25℃为液状。在一个方式中,在25℃为液状的成分(A)及成分(B)的量相对于成分(A)与成分(B)的合计总质量100质量份优选为50质量份以上,例如为60质量份以上,例如为70质量份以上,例如为80质量份以上,例如为90质量份以上,例如为100质量份。在一个方式中,成分(A)及成分(B)包含在25℃为液状的多官能环氧化合物及在25℃为固体的多官能环氧化合物,在25℃为液状的成分(A)及成分(B)的量相对于成分(A)与成分(B)的合计总质量100质量份优选为50质量份以上,例如为60质量份以上,例如为70质量份以上,例如为80质量份以上,例如为90质量份以上。

[0054] 作为成分(A)及成分(B)的多官能环氧化合物大致上分为芳香族多官能环氧化合物和不具有芳香环的多官能环氧化合物。

[0055] 芳香族多官能环氧化合物是具有包含苯环等芳香环的结构的多官能环氧化合物。双酚A型环氧化合物等以往常用的环氧树脂中此种化合物多。作为芳香族多官能环氧化合物的例子,可以举出:

[0056] -双酚A型环氧化合物;

[0057] -对缩水甘油基氧基苯基二甲基三双酚A二缩水甘油醚之类的支链状多官能双酚A型环氧化合物;

[0058] -双酚F型环氧化合物;

[0059] -线型酚醛型环氧化合物;

[0060] -四溴双酚A型环氧化合物;

[0061] -芴型环氧化合物;

[0062] -联苯芳烷基环氧化合物;

[0063] -1,4-苯基二甲醇二缩水甘油醚之类的二环氧化合物;

[0064] -3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二缩水甘油基氧基联苯之类的联苯型环氧化合物;

[0065] -二缩水甘油基苯胺、二缩水甘油基甲苯胺、三缩水甘油基-对氨基苯酚、四缩水甘油基-间苯二甲胺之类的缩水甘油胺型环氧化合物;以及

[0066] -含有萘环的环氧化合物等,然而并不限于它们。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。从与(C)多官能硫醇化合物的相容性的观点出发,成分(A)及成分(B)优选包含芳香族多官能环氧化合物。作为芳香族多官能环氧化合物,优选双酚F型环氧化合物、双酚A型环氧化合物及缩水甘油胺型环氧化合物。另外,芳香族多官能环氧化合物可以被进行E0(环氧乙烷)改性、P0(环氧丙烷)改性等氧化烯改性。另外,芳香族多官能环氧化合物优选在25℃为液状。另外,25℃时的粘度优选为0.1~100Pa·s,更优选为0.5~100Pa·s,特

别优选为1~100Pa·s。

[0067] 本说明书中,只要没有特别指出,粘度即以依照日本工业标准JIS K6833测定的值来表述。具体而言,可以通过使用E型粘度计以转速10rpm进行测定而求出。所使用的设备、转子、测定范围没有特别限制。

[0068] 不具有芳香环的多官能环氧化合物例如包括脂肪族多官能环氧化合物、具有杂环的多官能环氧化合物。

[0069] 作为脂肪族多官能环氧化合物的例子,可以举出:

[0070] - (聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)丙二醇二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷二缩水甘油醚、聚四亚甲基醚二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、环己烷型二缩水甘油醚、二聚环戊二烯型二缩水甘油醚之类的二环氧化合物;

[0071] - 三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚之类的三环氧化合物;

[0072] - 乙烯基(3,4-环己烯)二氧化物、2-(3,4-环氧环己基)-5,1-螺-(3,4-环氧环己基)-1,3-二氧六环之类的脂环式环氧化合物;

[0073] - 氢化双酚A二缩水甘油醚之类的氢化双酚A型二环氧化合物;

[0074] - 四缩水甘油基双(氨基甲基)环己烷之类的缩水甘油胺型环氧化合物;

[0075] - 1,3-二缩水甘油基-5-甲基-5-乙基乙内酰脲之类的乙内酰脲型环氧化合物;以及

[0076] - 1,3-双(3-环氧丙氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷之类的具有硅酮骨架的环氧化合物等,然而并不限于它们。

[0077] 脂肪族多官能环氧化合物优选在25℃为液状。另外,25℃时的粘度优选为10~10000mPa·s,更优选为10~5000mPa·s。

[0078] 作为具有杂环的多官能环氧化合物,可以举出异氰脲酸型环氧树脂(日产化学株式会社制:TEPIC-S、TEPIC-L、TEPIC-PAS、TEPIC-VL、TEPIC-FL、TEPIC-UC)、甘脲型环氧树脂(四国化成株式会社制:TG-G)。从操作性的观点出发,具有杂环的多官能环氧化合物优选在25℃为液状。另外,优选25℃时的粘度为100~50000mPa·s,更优选为100~5000mPa·s。另一方面,从密合性的观点出发,优选在25℃为固体。

[0079] 作为包含成分(A)的多官能环氧化合物的市售品,例如可以举出jER(注册商标)825、827、828、828EL、828XA、828US、806、806H、807、152、871、872、YL980、YL983U、YX8000、YX8034(三菱化学株式会社制)、EPICLON(注册商标)840、840S、850、850S、850CRP、850-LC、830、835、EXA-830LVP、EXA-830LVP、EXA-835LV、N-730A(DIC株式会社制)、DENACOL(注册商标)EP-4100、EP-4100G、EP-4100E、EP-4300E、EP-4530、EP-4901、EP-4901E(株式会社ADEKA制)、EX-810、EX-811、EX-850、EX-821、EXA-920、EX-201、EX-212(Nagase ChemteX株式会社制)等,然而并不限于它们。

[0080] 作为包含成分(B)的多官能环氧化合物的市售品,可以举出jER(注册商标)834、1001、1002、1003、1055、1004、1004AF、4005P、4007P、YX4000H(三菱化学株式会社制)、EPICLON(注册商标)860、1050、1055、2050、3050、4050、7050、HM-091、HP-7200L、HP-7200、HP-7200H、HP-4700、HP-4770(DIC株式会社制)等,然而并不限于它们。

[0081] 成分(B)的含量相对于成分(A)100质量份优选为1~1000质量份,更优选为1~100

质量份。从应力缓解性的观点出发,成分(B)的含量相对于成分(A)100质量份优选为10~1000质量份,更优选为25~1000质量份,进一步优选为50~1000质量份。另外,从反应性提高的观点出发,成分(B)的含量相对于成分(A)100质量份优选为1质量份以上且小于100质量份,更优选为10质量份以上且小于50质量份。

[0082] (C)多官能硫醇化合物

[0083] 本实施方式的树脂组合物包含(C)多官能硫醇化合物(以下也称作“成分(C)”)。本实施方式中,(C)多官能硫醇化合物是包含2个以上的硫醇基的化合物,该硫醇基与成分(A)及成分(B)中的环氧基、以及(E)在分子中具有1个包含不饱和双键和与之相邻的吸电子性基团的基团(e)的单官能化合物中的基团(e)发生反应。本实施方式中,(C)多官能硫醇化合物优选具有3个以上的硫醇基。(C)多官能硫醇化合物更优选包含3官能硫醇化合物和/或4官能硫醇化合物。所谓3官能及4官能的硫醇化合物,分别是具有3个及4个硫醇基的硫醇化合物。(C)多官能硫醇化合物的硫醇当量优选为90~200g/eq,更优选为90~150g/eq,进一步优选为90~140g/eq,特别优选为90~130g/eq。

[0084] 多官能硫醇化合物大致上分为在分子中具有酯键等水解性的部分结构的(即水解性的)硫醇化合物和不具有这样的部分结构的(即非水解性的)硫醇化合物。

[0085] 作为水解性的多官能硫醇化合物的例子,可以举出三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(SC有机化学株式会社制:TMMP)、三-[3-巯基丙酰氧基]-乙基]-异氰脲酸酯(SC有机化学株式会社制:TEMPIC)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(SC有机化学株式会社制:PEMP)、四乙二醇双(3-巯基丙酸酯)(SC有机化学株式会社制:EGMP-4)、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)(SC有机化学株式会社制:DPMP)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)(昭和电工株式会社制:KARENZ MT(注册商标)PE1)、1,3,5-三(3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(昭和电工株式会社制:KARENZ MT(注册商标)NR1)等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0086] 另一方面,作为非水解性的多官能硫醇化合物的例子,可以举出1,3,4,6-四(2-巯基乙基)甘脲(四国化成工业株式会社制:TS-G)、1,3,4,6-四(3-巯基丙基)甘脲(四国化成工业株式会社制:C3 TS-G)、1,3,4,6-四(巯基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(巯基甲基)-3a-甲基甘脲、1,3,4,6-四(2-巯基乙基)-3a-甲基甘脲、1,3,4,6-四(3-巯基丙基)-3a-甲基甘脲、1,3,4,6-四(巯基甲基)-3a,6a-二甲基甘脲、1,3,4,6-四(2-巯基乙基)-3a,6a-二甲基甘脲、1,3,4,6-四(3-巯基丙基)-3a,6a-二甲基甘脲、1,3,4,6-四(巯基甲基)-3a,6a-二苯基甘脲、1,3,4,6-四(2-巯基乙基)-3a,6a-二苯基甘脲、1,3,4,6-四(3-巯基丙基)-3a,6a-二苯基甘脲、三(3-巯基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三[3-(2-巯基乙基硫基)丙基]异氰脲酸酯、1,3,5-三[2-(3-巯基丙氧基)乙基]异氰脲酸酯、季戊四醇三丙硫醇(SC有机化学株式会社制:PEPT)、3-[2,3-双(3-巯烷基丙氧基)丙氧基]丙烷-1-硫醇、3-[2,2-双[(3-巯基丙氧基)甲基]丁氧基]-1-丙硫醇、季戊四醇四丙硫醇、1,2,3-三(巯基甲硫基)丙烷、1,2,3-三(2-巯基乙硫基)丙烷、1,2,3-三(3-巯基丙硫基)丙烷、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫代辛烷、5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫代十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫代十一烷、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫代十一烷、四(巯基甲硫基)甲烷、四(2-巯基乙硫基)甲烷、四(3-巯基丙硫基)甲烷、1,1,3,3-四(巯基甲硫基)丙烷、1,1,2,2-四(巯基甲硫基)乙烷、1,1,5,5-四(巯基甲硫基)-3-硫代戊烷、1,1,6,6-

四(巯基甲硫基)-3,4-二硫代己烷、2,2-双(巯基甲硫基)乙硫醇、3-巯基甲硫基-1,7-二巯基-2,6-二硫代庚烷、3,6-双(巯基甲硫基)-1,9-二巯基-2,5,8-三硫代壬烷、3-巯基甲硫基-1,6-二巯基-2,5-二硫代己烷、1,1,9,9-四(巯基甲硫基)-5-(3,3-双(巯基甲硫基)-1-硫代丙基)3,7-二硫代壬烷、三(2,2-双(巯基甲硫基)乙基)甲烷、三(4,4-双(巯基甲硫基)-2-硫代丁基)甲烷、四(2,2-双(巯基甲硫基)乙基)甲烷、四(4,4-双(巯基甲硫基)-2-硫代丁基)甲烷、3,5,9,11-四(巯基甲硫基)-1,13-二巯基-2,6,8,12-四硫代十三烷、3,5,9,11,15,17-六(巯基甲硫基)-1,19-二巯基-2,6,8,12,14,18-六硫代十九烷、9-(2,2-双(巯基甲硫基)乙基)-3,5,13,15-四(巯基甲硫基)-1,17-二巯基-2,6,8,10,12,16-六硫代十七烷、3,4,8,9-四(巯基甲硫基)-1,11-二巯基-2,5,7,10-四硫代十一烷、3,4,8,9,13,14-六(巯基甲硫基)-1,16-二巯基-2,5,7,10,12,15-六硫代十六烷、8-[双(巯基甲硫基)甲基]-3,4,12,13-四(巯基甲硫基)-1,15-二巯基-2,5,7,9,11,14-六硫代十五烷、4,6-双[3,5-双(巯基甲硫基)-7-巯基-2,6-二硫代庚硫基]-1,3-二噻烷、4-[3,5-双(巯基甲硫基)-7-巯基-2,6-二硫代庚硫基]-6-巯基甲硫基-1,3-二噻烷、1,1-双[4-(6-巯基甲硫基)-1,3-二噻烷基硫基]-1,3-双(巯基甲硫基)丙烷、1-[4-(6-巯基甲硫基)-1,3-二噻烷基硫基]-3-[2,2-双(巯基甲硫基)乙基]-7,9-双(巯基甲硫基)-2,4,6,10-四硫代十一烷、3-[2-(1,3-二硫杂环丁基)]甲基-7,9-双(巯基甲硫基)-1,11-二巯基-2,4,6,10-四硫代十一烷、9-[2-(1,3-二硫杂环丁基)]甲基-3,5,13,15-四(巯基甲硫基)-1,17-二巯基-2,6,8,10,12,16-六硫代十七烷、3-[2-(1,3-二硫杂环丁基)]甲基-7,9,13,15-四(巯基甲硫基)-1,17-二巯基-2,4,6,10,12,16-六硫代十七烷、4,6-双[4-(6-巯基甲硫基)-1,3-二噻烷基硫基]-6-[4-(6-巯基甲硫基)-1,3-二噻烷基硫基]-1,3-二噻烷、4-[3,4,8,9-四(巯基甲硫基)-11-巯基-2,5,7,10-四硫代十一烷基]-5-巯基甲硫基-1,3-二硫杂环戊烷、4,5-双[3,4-双(巯基甲硫基)-6-巯基-2,5-二硫代己硫基]-1,3-二硫杂环戊烷、4-[3,4-双(巯基甲硫基)-6-巯基-2,5-二硫代己硫基]-5-巯基甲硫基-1,3-二硫杂环戊烷、4-[3-双(巯基甲硫基)甲基]-5,6-双(巯基甲硫基)-8-巯基-2,4,7-三硫代辛基]-5-巯基甲硫基-1,3-二硫杂环戊烷、2-{双[3,4-双(巯基甲硫基)-6-巯基-2,5-二硫代己硫基]甲基}-1,3-二硫杂环丁烷、2-[3,4-双(巯基甲硫基)-6-巯基-2,5-二硫代己硫基]巯基甲硫基甲基-1,3-二硫杂环丁烷、2-[3,4,8,9-四(巯基甲硫基)-11-巯基-2,5,7,10-四硫代十一烷基硫基]巯基甲硫基甲基-1,3-二硫杂环丁烷、2-[3-双(巯基甲硫基)甲基]-5,6-双(巯基甲硫基)-8-巯基-2,4,7-三硫代辛基]巯基甲硫基甲基-1,3-二硫杂环丁烷、4-{1-[2-(1,3-二硫杂环丁基)]-3-巯基-2-硫代丙硫基}-5-[1,2-双(巯基甲硫基)-4-巯基-3-硫代丁基硫基]-1,3-二硫杂环戊烷等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0087] (D) 固化催化剂

[0088] 本实施方式的树脂组合物包含(D)固化催化剂(以下也称作“成分(D)”)。通过使用成分(D),即使在低温条件下也能够使本实施方式的树脂组合物在短时间固化。本实施方式中使用的固化催化剂只要是成分(A)及成分(B)的多官能环氧化合物的固化催化剂就没有特别限定,可以使用公知的催化剂。

[0089] 成分(D)优选为潜伏性固化催化剂。所谓潜伏性固化催化剂,是在室温下为非活性的状态、且通过进行加热而被活化从而作为固化催化剂发挥作用的化合物,例如可以举出常温下为固体的咪唑化合物;胺化合物与环氧化合物的反应产物(胺-环氧加合物系)等固

体分散型胺加合物系潜伏性固化催化剂;胺化合物与异氰酸酯化合物或脲化合物的反应产物(脲型加合物系)等。作为成分(D),从可使用时间、固化性的观点出发,优选固体分散型胺加合物系潜伏性固化催化剂。

[0090] 作为常温下为固体的咪唑化合物,例如可以举出2-十七烷基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羟基甲基咪唑、2,4-二氨基-6-(2-甲基-1-咪唑基-(1))-乙基-S-三嗪、2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1)')-乙基-S-三嗪·异氰脲酸加成物、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑-偏苯三酸盐、1-氰基乙基-2-苯基咪唑-偏苯三酸盐、N-(2-甲基咪唑基-1-乙基)-脲、N,N'-(2-甲基咪唑基-(1)-乙基)-己二酰二胺等,然而并不限于它们。

[0091] 作为用作固体分散型胺加合物系潜伏性固化催化剂(胺-环氧加合物系)的制造原料之一的环氧化合物,例如可以举出使双酚A、双酚F、邻苯二酚、间苯二酚等多元酚或甘油、聚乙二醇之类的多元醇与表氯醇反应而得的聚缩水甘油醚;使对羟基苯甲酸、 β -羟基萘甲酸之类的羟基羧酸与表氯醇反应而得的缩水甘油醚酯;使邻苯二甲酸、对苯二甲酸之类的多羧酸与表氯醇反应而得的聚缩水甘油酯;使4,4'-二氨基二苯基甲烷、间氨基苯酚等与表氯醇反应而得的缩水甘油胺化合物;以及环氧化苯酚线型酚醛树脂、环氧化甲酚线型酚醛树脂、环氧化聚烯烃等多官能性环氧化合物、丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯等单官能性环氧化合物等,然而并不限于它们。

[0092] 用作固体分散型胺加合物系潜伏性固化催化剂的另一制造原料的胺化合物只要在分子内具有1个以上的能够与环氧基加成反应的活性氢、并且至少在分子内具有1个以上的选自伯氨基、仲氨基及叔氨基中的官能团即可。以下给出这样的胺化合物的例子,然而并不限于它们。例如可以举出二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、正丙胺、2-羟基乙基氨基丙胺、环己胺、4,4'-二氨基-二环己基甲烷之类的脂肪族胺类;4,4'-二氨基二苯基甲烷、2-甲基苯胺等芳香族胺化合物;2-乙基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑啉、2,4-二甲基咪唑啉、哌啶、哌嗪等含有氮原子的杂环化合物;等,然而并不限于它们。

[0093] 另外,其中特别是在分子内具有叔氨基的化合物是供给具有优异的固化促进能力的潜伏性固化催化剂的原料,作为这样的化合物的例子,例如可以举出二甲基氨基丙胺、二乙基氨基丙胺、二正丙基氨基丙胺、二丁基氨基丙胺、二甲基氨基乙胺、二乙基氨基乙胺、N-甲基哌嗪等胺化合物、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑等咪唑化合物之类的在分子内具有叔氨基的伯胺或仲胺类;2-二甲基氨基乙醇、1-甲基-2-二甲基氨基乙醇、1-苯氧基甲基-2-二甲基氨基乙醇、2-二乙基氨基乙醇、1-丁氧基甲基-2-二甲基氨基乙醇、1-(2-羟基-3-苯氧基丙基)-2-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-苯氧基丙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-丁氧基丙基)-2-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-丁氧基丙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-苯氧基丙基)-2-苯基咪唑啉、1-(2-羟基-3-丁氧基丙基)-2-甲基咪唑啉、2-(二甲基氨基甲基)苯酚、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、N- β -羟基乙基吗啉、2-二甲基氨基乙硫醇、2-巯基吡啶、2-苯并咪唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑、4-巯基吡啶、N,N-二甲基氨基苯甲酸、N,N-二甲基甘氨酸、烟酸、异烟酸、吡啶甲酸、N,N-二甲基甘氨酸酰肼、N,N-二甲基丙酸酰肼、烟酸酰肼、异烟酸酰肼等之类的在分子内具有叔氨基的醇类、酚类、硫醇类、羧酸类及酰肼类等,然而并不限于它们。

[0094] 另外,在固体分散型胺加合物系潜伏性固化催化剂中,作为用作另一个制造原料的异氰酸酯化合物,例如也可以使用正丁基异氰酸酯、异丙基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、苄基异氰酸酯等单官能异氰酸酯化合物;六亚甲基二异氰酸酯、甲苯撑二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、二环庚烷三异氰酸酯等多官能异氰酸酯化合物;以及利用这些多官能异氰酸酯化合物与活性氢化合物的反应得到的含有末端异氰酸酯基的化合物等。作为这样的含有末端异氰酸酯基的化合物的例子,可以举出利用甲苯撑二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的反应得到的具有末端异氰酸酯基的加成化合物、利用甲苯撑二异氰酸酯与季戊四醇的反应得到的具有末端异氰酸酯基的加成化合物等,然而并不限于它们。

[0095] 另外,作为脲化合物,例如可以举出脲、硫脲等,然而并不限于它们。

[0096] 本实施方式中可以使用的固体分散型潜伏性固化催化剂例如为上述的(a)胺化合物与环氧化合物的2成分、(b)该2成分与活性氢化合物的3成分、或(c)胺化合物与异氰酸酯化合物和/或脲化合物的2成分或3成分的组合。它们可以通过如下操作而容易地制作,即,采集各成分并混合,在室温到200℃的温度进行反应后,冷却固化后进行粉碎,或者在甲乙酮、二噁烷、四氢呋喃等溶剂中反应,脱溶剂后,将固体成分粉碎。

[0097] 作为潜伏性固化催化剂的市售品的代表例,就胺-环氧加合物系(胺加合物系)而言,可以举出“AMICURE PN-23”(Ajinomoto Fine-Techno(株)商品名)、“AMICURE PN-40”(Ajinomoto Fine-Techno(株)商品名)、“AMICURE PN-50”(Ajinomoto Fine-Techno(株)商品名)、“Hardener X-3661S”(ACR(株)商品名)、“Hardener X-3670S”(ACR(株)商品名)、“NOVACURE HX-3742”(旭化成(株)商品名)、“NOVACURE HX-3721”(旭化成(株)商品名)、“NOVACURE HXA9322HP”(旭化成(株)商品名)、“NOVACURE HXA3922HP”(旭化成(株)商品名)、“NOVACURE HXA3932HP”(旭化成(株)商品名)、“NOVACURE HXA5945HP”(旭化成(株)商品名)、“NOVACURE HXA5911HP”(旭化成(株)商品名)、“NOVACURE HXA9382HP”(旭化成(株)商品名)等,另外,就脲型加合物系而言,可以举出“FUJICURE FXE-1000”(T&K TOKA(株)商品名)、“FUJICURE FXR 1020”(T&K TOKA(株)商品名)、“FUJICURE FXR-1030”(T&K TOKA(株)商品名)、“FUJICURE FXR1121”(T&K TOKA(株)商品名)、“FUJICURE FXR1081”(T&K TOKA(株)商品名)、“FUJICURE FXR1061”(T&K TOKA(株)商品名)、“FUJICURE FXR1171”(T&K TOKA(株)商品名)等,然而并不限于它们。成分(D)可以使用任意1种,也可以并用2种以上。

[0098] 关于成分(D),相对于树脂组合物的总质量优选含有0.1~30质量%,更优选含有0.5~20质量%。

[0099] 需要说明的是,在成分(D)中,有以分散于环氧化合物中的分散液的形态提供的成分(D)。应当注意的是,在使用这样的形态的成分(D)的情况下,分散有该成分(D)的环氧化合物的量也包含于本实施方式的树脂组合物中的成分(A)或成分(B)的量中。

[0100] (E)在分子中具有1个包含不饱和双键和与之相邻的吸电子性基团的基团(e)的单官能化合物

[0101] 本实施方式的树脂组合物包含(E)在分子中具有1个包含不饱和双键和与之相邻的吸电子性基团的基团(e)(以下也简称为“基团(e)”)的单官能化合物(以下也称作“成分

(E)”)。本实施方式中,成分(E)中的基团(e)、更具体而言是基团(e)中的不饱和双键与(C)多官能硫醇化合物中的硫醇基发生反应。本说明书中,对于成分(E),因意味着在分子中具有1个与硫醇基发生反应的基团(e)而使用“单官能”这样的术语。作为吸电子性基团的例子,可以举出羰基、氰基,优选羰基。

[0102] 当对本实施方式的树脂组合物进行DSC测定时,与不包含成分(E)的组合物相比,在低温侧观察到放热峰的起始温度。此处,起始温度可以定义为固化反应开始温度。可以认为,成分(E)中的基团(e)的不饱和双键由于相邻吸电子性基团从而反应性高,与成分(A)及成分(B)的多官能环氧化合物中的环氧基相比先与(C)多官能硫醇化合物中的硫醇基发生反应,因此固化反应开始温度降低。由此,在固化反应开始前产生的、伴随着升温的树脂组合物的粘度降低时间得到缩短,滴液、意图之外的浸润展开得到抑制,涂布物的形状保持性优异。

[0103] 另外,当对本实施方式的树脂组合物例如在80℃的固化反应条件下进行DSC测定时,则与不包含成分(E)的组合物相比,总放热量小。可以认为,环氧-硫醇的反应产生由环氧的开环反应引起的反应热,而成分(E)的反应由于不伴随开环,因此放热量降低。由此,能够抑制短时间固化中的被粘物及其周边构件的过热。

[0104] 另外,由于成分(E)为单官能,因此不形成交联,能够抑制交联密度过高所致的固化物的内部应力上升,能够对所得的树脂组合物的固化物赋予柔软性。

[0105] 从树脂组合物的粘度的观点出发,成分(E)优选在25℃为液状。

[0106] 作为成分(E)的例子,可以举出单官能马来酰亚胺化合物、单官能(甲基)丙烯酸酯化合物、单官能丙烯酰胺化合物等。作为基团(e),可以举出马来酰亚胺基、(甲基)丙烯酰基。本实施方式中,成分(E)优选选自单官能马来酰亚胺化合物及单官能(甲基)丙烯酸酯化合物,更优选为单官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0107] 单官能马来酰亚胺化合物是作为基团(e)具有1个马来酰亚胺基的化合物,作为其例子,可以举出马来酰亚胺;甲基马来酰亚胺、乙基马来酰亚胺、丙基马来酰亚胺、丁基马来酰亚胺、己基马来酰亚胺、辛基马来酰亚胺、十二烷基马来酰亚胺、硬脂基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺等含有脂肪族烃基的马来酰亚胺;苯基马来酰亚胺等含有芳香环的马来酰亚胺等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0108] 单官能(甲基)丙烯酸酯化合物是作为基团(e)具有1个(甲基)丙烯酰基的化合物。作为单官能(甲基)丙烯酸酯化合物的例子,可以举出:

[0109] (甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丁氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸4-叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸3-苯氧基苄酯等一元醇与(甲基)丙烯酸的酯;(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-

羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、环状三羟甲基丙烷甲缩醛丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸1-萘甲酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环己酯、(甲基)丙烯酸1-甲基环己酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环戊酯、(甲基)丙烯酸1-甲基环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊二烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊二烯基氧乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢二环戊二烯酯、(甲基)丙烯酸2-(邻苯基苯氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片基环己酯、(甲基)丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧杂环戊烷-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸3-羟基-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-异丙基金刚烷-2-基酯、(甲基)丙烯酸3-羟基-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸(金刚烷-1-基氧基)甲酯、2-异丙基-2-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、1-甲基-1-乙基-1-金刚烷基甲醇(甲基)丙烯酸酯、1,1-二乙基-1-金刚烷基甲醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-环己基丙烷-2-基酯、(甲基)丙烯酸1-异丙基环己酯、(甲基)丙烯酸1-甲基环己酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环戊酯、(甲基)丙烯酸1-甲基环己酯、(甲基)丙烯酸四氢吡喃酯、(甲基)丙烯酸四氢-2-呋喃酯、(甲基)丙烯酸2-氧代四氢呋喃-3-基酯、(甲基)丙烯酸(5-氧代四氢呋喃-2-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(2-氧代-1,3-二氧杂环戊烷-4-基)甲酯、N-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺、 α -丙烯酰基- ω -甲氧基聚(氧乙烯)、(甲基)丙烯酸1-乙氧基乙基酯等多元醇的单(甲基)丙烯酸酯或一元醇与(甲基)丙烯酸的酯等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。从固化物的应力缓解性的观点出发,单官能(甲基)丙烯酸酯化合物的分子量优选为450以下,更优选为400以下,进一步优选为380以下,进一步优选为350以下,特别优选为300以下。另外,为了防止挥发所致的周边构件的污染,单官能(甲基)丙烯酸酯化合物优选为低挥发性,其分子量优选为100以上,更优选为120以上,进一步优选为140以上,特别优选为160以上。在某个方式中,单官能(甲基)丙烯酸酯化合物的分子量优选为100~450,更优选为120~400,进一步优选为140~380,特别优选为180~350,最优选为200~320。

[0110] 成分(E)可以在基团(e)以外还具有环氧基等能够与硫醇基反应的基团。但是,从所得的固化物的柔软性的观点出发,成分(E)有时优选不包含环氧基等能够与硫醇基反应的基团。

[0111] 本实施方式中,从兼顾柔软性和粘接强度的观点出发,成分(A)的环氧基当量数与成分(B)的环氧基当量数的合计相对于成分(C)的硫醇基当量数的比($[\text{成分(A)的环氧基当量数}] + [\text{成分(B)的环氧基当量数}] / [\text{成分(C)的硫醇基当量数}]$)优选为0.4~0.95,更优选为0.4~0.9,进一步优选为0.45~0.9,进一步优选为0.5~0.9,特别优选为0.55~0.9。

[0112] 本实施方式中,成分(A)的环氧基当量数相对于成分(C)的硫醇基当量数的比($[\text{成分(A)的环氧基当量数}] / [\text{成分(C)的硫醇基当量数}]$)优选为0.1~0.9,更优选为0.15~0.85,进一步优选为0.15~0.80,特别优选为0.2~0.8。

[0113] 本实施方式中,成分(A)的环氧基当量数与成分(B)的环氧基当量数与成分(E)的基团(e)当量数的合计相对于成分(C)的硫醇基当量数的比($[\text{成分(A)的环氧基当量数}] + [\text{成分(B)的环氧基当量数}] + [\text{成分(E)的基团(e)当量数}] / [\text{成分(C)的硫醇基当量数}]$)优选为0.7~1.5,更优选为0.75~1.4,进一步优选为0.8~1.3,最优选为0.8~1.1。特别是

通过对于成分(A)、成分(B)及成分(E)配合一定量的成分(C),能够抑制无法与硫醇基反应的未反应成分的残存,能够抑制未反应成分所致的渗溢。另外,还可以期待抑制挥发成分。需要说明的是,本说明书中,所谓渗溢,是在部件的固定、粘接中使用包含固化性树脂组合物的粘接剂时未反应成分随着时间的经过从粘接剂涂布物或固化物中渗出的现象,有时也将渗出的成分本身称作“渗溢”。

[0114] 本实施方式中,成分(E)的基团(e)当量数相对于成分(C)的硫醇基当量数的比([成分(E)的基团(e)当量数]/[成分(C)的硫醇基当量数])优选为0.05~0.7,更优选为0.1~0.6,进一步优选为0.15~0.55。

[0115] 需要说明的是,在成分(E)包含环氧基的情况下,优选设为在将成分(E)的环氧基当量数加在成分(A)及成分(B)的环氧基当量数上后满足上述当量数的关系式。

[0116] 本说明书中,所谓硫醇当量、环氧当量、(甲基)丙烯酰基当量等官能团当量,表示每1个官能团的化合物的分子量,所谓硫醇基当量数、环氧基当量数、(甲基)丙烯酰基当量数等官能团当量数,表示每单位化合物质量(投料量)的官能团的个数(当量数)。

[0117] 成分(A)及成分(B)的各自的环氧当量在理论上是用成分(A)及成分(B)的各自的分子量除以1个分子中的环氧基的个数而得的数。实际的环氧当量可以利用JIS K7236中记载的方法求出。成分(A)及成分(B)的各自的环氧基当量数是成分(A)及成分(B)的各自的每单位质量(投料量)的环氧基的个数(当量数),是用成分(A)及成分(B)的各自的环氧化合物的质量(g)除以该环氧化合物的环氧当量而得的商(在包含多种环氧化合物的情况下是针对各环氧化合物的这样的商的合计)。需要说明的是,在成分(E)包含环氧基的情况下,其环氧当量及环氧基当量数同样地求出。

[0118] 成分(C)的硫醇当量在理论上是用成分(C)的分子量除以1个分子中的硫醇基的个数而得的数。实际的硫醇当量例如可以通过利用电位差测定求出硫醇值而确定。该方法广为人知,例如公开于日本特开2012-153794号的0079段中。成分(C)的硫醇基当量数是成分(C)的每单位质量(投料量)的硫醇基的个数(当量数),是用(C)多硫醇化合物的质量(g)除以该多硫醇化合物的硫醇当量而得的商(在包含多种多硫醇化合物的情况下是针对各多硫醇化合物的这样的商的合计)。

[0119] 在基团(e)为(甲基)丙烯酰基的情况下,成分(E)的(甲基)丙烯酰基当量在理论上等于用(甲基)丙烯酸酯化合物的分子量除以1个分子中的丙烯酰基(或甲基丙烯酰基)的个数而得的数。实际的(甲基)丙烯酰基当量例如可以利用NMR来测定。成分(E)的(甲基)丙烯酰基当量数是成分(E)的每单位质量(投料量)的(甲基)丙烯酰基的个数(当量数),是用成分(E)的(甲基)丙烯酸酯化合物的质量(g)除以该(甲基)丙烯酸酯化合物的(甲基)丙烯酰基当量而得的商(在包含多种(甲基)丙烯酸酯化合物的情况下是针对各(甲基)丙烯酸酯化合物的这样的商的合计)。

[0120] 在基团(e)为马来酰亚胺基的情况下,成分(E)的马来酰亚胺当量在理论上等于用马来酰亚胺化合物的分子量除以1个分子中的马来酰亚胺基的个数而得的数。实际的马来酰亚胺当量例如可以利用NMR来测定。成分(E)的马来酰亚胺基当量数是成分(E)的每单位质量(投料量)的马来酰亚胺基的个数(当量数),是用成分(E)的马来酰亚胺化合物的质量(g)除以该马来酰亚胺化合物的马来酰亚胺当量而得的商(在包含多种马来酰亚胺化合物的情况下是针对各马来酰亚胺化合物的这样的商的合计)。

[0121] 如果需要,则本实施方式的树脂组合物也可以根据需要含有上述成分(A)~(E)以外的任意成分,例如含有以下所述的成分。

[0122] 本实施方式的树脂组合物可以在不损害本发明的效果的范围中含有成分(A)及成分(B)以外的热固性化合物。本说明书中,所谓“成分(A)及成分(B)以外的热固性化合物”,是指成分(A)及成分(B)以外的能够与成分(C)的硫醇基发生反应的多官能热固性化合物,不包含成分(C)。作为成分(A)及成分(B)以外的热固性化合物,例如可以举出(F)多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、酚化合物、双马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、环硫化合物等。所谓环硫化合物,是指环氧化合物的环氧乙烷环的氧原子的全部或一部分被置换为硫原子的、包含环硫乙烷环的化合物。作为环硫化合物的例子,可以举出在分子内包含2个以上的环硫乙烷环的化合物、在分子内包含1个以上的环硫乙烷环和环氧乙烷环这两者的化合物。但是,本实施方式的树脂组合物中,相对于热固性化合物(除去成分(C)以外)总质量100质量份,成分(A)与成分(B)的合计量优选为50质量份以上,例如为51质量份以上,例如为55质量份以上,例如为60质量份以上,例如为65质量份以上,例如为70质量份以上,例如为75质量份以上,例如为80质量份以上,例如为85质量份以上,例如为90质量份以上。

[0123] (F)多官能(甲基)丙烯酸酯化合物

[0124] 本实施方式的树脂组合物可以在不损害本发明的效果的范围中含有(F)多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(以下也称作“成分(F)”)。

[0125] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的例子,可以举出三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯;三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯和/或三甲基丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和/或三甲基丙烯酸酯、或其低聚物;季戊四醇三丙烯酸酯和/或三甲基丙烯酸酯、或其低聚物;二季戊四醇的多丙烯酸酯和/或多甲基丙烯酸酯;三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯;己内酯改性三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯;己内酯改性三(甲基丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯;烷基改性二季戊四醇的多丙烯酸酯和/或多甲基丙烯酸酯;己内酯改性二季戊四醇的多丙烯酸酯和/或多甲基丙烯酸酯;乙氧基化双酚A二丙烯酸酯和/或乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯;丙烯酸二氢环戊二烯酯和/或甲基丙烯酸二氢环戊二烯酯、以及聚酯丙烯酸酯和/或聚酯甲基丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯、双(三羟甲基)丙烷的多(甲基)丙烯酸酯、在1个分子中具有2个以上的(甲基)丙烯酰基的聚氨酯、在1个分子中具有2个以上的(甲基)丙烯酰基的聚酯等。

[0126] 多官能(甲基)丙烯酸酯化合物可以使用上述的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的任意1种,也可以并用2种以上。

[0127] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的市售品,例如可以举出Daicel Allnex株式会社制聚酯丙烯酸酯(商品名:EBECRYL810)、Daicel Allnex株式会社制双(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯(商品名:EBECRYL140)、东亚合成株式会社制聚酯丙烯酸酯(商品名:M7100)、共荣社化学株式会社制二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯(商品名:Light Acrylate DCP-A)、日本化药公司制新戊二醇改性三羟甲基丙烷二丙烯酸酯(商品名:KAYARAD R-604)等。

[0128] (G)填料

[0129] 本实施方式的树脂组合物可以在不损害本发明的效果的范围中含有(G)填料(以下也称作“成分(G)”)。通过在树脂组合物中含有(G)填料,能够降低使树脂组合物固化而得的固化物的线膨胀系数,耐热循环性提高。另外,若为低弹性模量的填料,则能够缓解固化

物中产生的应力,长期可靠性提高。(G)填料大致上分为无机填料及有机填料。

[0130] 无机填料包含以无机材料形成的粒状体,只要是通过添加而具有降低线膨胀系数的效果的无机填料,就没有特别限定。作为无机材料,可以使用二氧化硅、滑石、氧化铝、氮化铝、碳酸钙、硅酸铝、硅酸镁、碳酸镁、硫酸钡、碳酸钡、硫酸钙、氢氧化铝、硅酸钙、钛酸钾、氧化钛、氧化锌、碳化硅、氮化硅、氮化硼等。无机填料可以使用任意1种,也可以并用2种以上。作为无机填料,从能够提高填充量的方面出发,优选使用二氧化硅填料。二氧化硅优选非晶二氧化硅。无机填料的表面可以由硅烷偶联剂等偶联剂进行表面处理。

[0131] 作为有机填料的例子,可以举出聚四氟乙烯(PTFE)填料、硅酮填料、丙烯酸类填料、具有氨基甲酸酯骨架的填料、具有丁二烯骨架的填料、苯乙烯填料等。有机填料可以被进行表面处理。

[0132] 填料的形状没有特别限定,可以为球状、鳞片状、针状、不定形等的任一者。

[0133] 填料的平均粒径优选为 $6.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $4.0\mu\text{m}$ 以下。本说明书中,所谓平均粒径,只要没有特别指出,就是指依照ISO-13320(2009)利用激光衍射法测定的体积基准的中值直径(d_{50})。通过将填料的平均粒径设为上限以下,能够抑制填料的沉降,另外,能够抑制粗粒的形成,抑制喷射施胶机的喷嘴的磨损、从喷射施胶机的喷嘴喷出的树脂组合物向所期望的区域外的飞散。填料的平均粒径的下限没有特别限定,然而从树脂组合物的粘度的观点出发,优选为 $0.005\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上。在本实施方式的某个方式中,(F)填料的平均粒径优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$,更优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 。也可以组合使用平均粒径不同的填料。例如可以组合使用平均粒径 $0.005\mu\text{m}$ 以上且小于 $0.1\mu\text{m}$ 的填料和平均粒径 $0.1\mu\text{m}\sim 6.0\mu\text{m}$ 的填料。

[0134] 本实施方式的树脂组合物中的填料的含量相对于树脂组合物的总质量优选为15~50质量%,更优选为20~45质量%,进一步优选为20~40质量%。通过将填料的含量设为上述范围,耐热循环性提高,另外,将树脂组合物的粘度设为恰当的范围,施胶中的应用性提高。

[0135] (H)光自由基引发剂

[0136] 本实施方式的树脂组合物可以在不损害本发明的效果的范围中含有(H)光自由基引发剂(以下也称作“成分(H)”)。通过包含(H)光自由基引发剂,成分(C)与成分(E)及任意的成分(F)的基于光照射的反应得到促进。

[0137] 作为(H)光自由基引发剂,例如可以举出烷基苯酮系化合物、酰基氧化膦系化合物等。

[0138] 作为烷基苯酮系化合物的例子,可以举出2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(作为市售品是IGM Resins B.V.公司制Omnirad 651)等联苯酰二甲基缩酮;2-甲基-2-吗啉代(4-甲硫基苯基)丙烷-1-酮(作为市售品是IGM Resins B.V.公司制Omnirad 907)等 α -氨基烷基苯酮;1-羟基-环己基-苯基-酮(作为市售品是IGM Resins B.V.公司制Omnirad 184)等 α -羟基烷基苯酮;2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-1-丁酮(作为市售品是IGM Resins B.V.公司制Omnirad 379EG)、2-苄基-2-(二甲基氨基)-4'-吗啉代苯基-丁酮(作为市售品是IGM Resins B.V.公司制Omnirad 369)等。

[0139] 作为酰基氧化膦系化合物的例子,可以举出2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦(作为市售品是IGM Resins B.V.公司制Omnirad TPO H)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-

苯基氧化膦(作为市售品是IGM Resins B.V.公司制Omnirad 819)等。

[0140] 作为(H)光自由基引发剂,在上述的光自由基引发剂以外,例如还可以举出2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、二乙氧基苯乙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、4-(2-羟基乙氧基)-苯基(2-羟基-2-丙基)酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻正丁醚、苯偶姻苯醚、联苯酰二甲基缩酮、二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮、丙烯酸化二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯甲酰甲酸甲酯、联苯酰、樟脑醌等。

[0141] 关于(H)光自由基引发剂的含量,从光照射反应性的观点出发,相对于单官能(甲基)丙烯酸酯化合物及多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的合计100质量份,优选为0.1~10质量份,更优选为0.2~8质量份。

[0142] (I)稳定化剂

[0143] 如果需要,则本实施方式的树脂组合物可以在不损害本发明的效果的范围中包含(I)稳定化剂(以下也称作“成分(I)”)。稳定化剂能够使本实施方式的树脂组合物提高其贮藏稳定性,延长可使用时间。作为稳定化剂可以使用公知的各种稳定化剂,然而从提高贮藏稳定性的效果高度出发,优选选自液状硼酸酯化合物、铝螯合物及有机酸中的至少1种。

[0144] 作为液状硼酸酯化合物的例子,可以举出2,2'-氧基双(5,5'-二甲基-1,3,2-氧杂硼杂环己烷)、硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三异丙酯、硼酸三正丁酯、硼酸三戊酯、硼酸三烯丙酯、硼酸三己酯、硼酸三环己酯、硼酸三辛酯、硼酸三壬酯、硼酸三癸酯、硼酸三(十二烷基)酯、硼酸三(十六烷基)酯、硼酸三(十八烷基)酯、三(2-乙基己氧基)硼烷、双(1,4,7,10-四氧杂十一烷基)(1,4,7,10,13-五氧杂十四烷基)(1,4,7-三氧杂十一烷基)硼烷、硼酸三苄酯、硼酸三苯酯、硼酸三邻甲苯酯、硼酸三间甲苯酯、三乙醇胺硼酸酯等。由于液状硼酸酯化合物在常温(25℃)下为液状,因此能够压低配合物粘度,所以优选。作为铝螯合物,例如可以使用铝螯合物A(川研Fine Chemical株式会社制)。作为有机酸,例如可以使用巴比妥酸。

[0145] 稳定化剂可以使用任意1种,也可以并用2种以上。

[0146] 在添加稳定化剂的情况下,其添加量相对于树脂组合物的总质量优选为0.01~30质量%,更优选为0.05~25质量%,进一步优选为0.1~20质量%。

[0147] (J)偶联剂

[0148] 如果需要,则本实施方式的树脂组合物可以在不损害本发明的效果的范围中包含(J)偶联剂(以下也称作“成分(J)”)。偶联剂在分子中具有2个以上的不同的官能团,其一为与无机质材料化学键合的官能团,另一为与有机质材料化学键合的官能团。通过使树脂组合物含有偶联剂,树脂组合物向基板等的粘接强度提高。

[0149] 作为(J)偶联剂的例子,可以根据与无机质材料化学键合的官能团的种类举出硅烷偶联剂、铝偶联剂、钛偶联剂等,然而并不限于它们。

[0150] 作为偶联剂的例子,根据与有机质材料化学键合的官能团的种类,可以举出环氧系、氨基系、乙烯基系、甲基丙烯酸系、丙烯酸系、巯基系等各种偶联剂,然而并不限于它

们。它们当中,从耐湿可靠性的观点出发,优选包含环氧基的环氧系偶联剂。

[0151] 作为环氧系硅烷偶联剂的具体例,可以举出3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名:KBM403、信越化学株式会社制)、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷(商品名:KBE-403、信越化学株式会社制)、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷(商品名:KBE-402、信越化学株式会社制)、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(商品名:KBM402、信越化学株式会社制)、8-环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-4803、信越化学工业株式会社)、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-303、信越化学工业株式会社)等。

[0152] 作为甲基丙烯酸系硅烷偶联剂的具体例,可以举出3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名:KBM503、信越化学株式会社制)、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(商品名:KBM502、信越化学株式会社制)、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷(商品名:KBE502、信越化学株式会社制)、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷(商品名:KBE503、信越化学株式会社制)等。

[0153] 作为丙烯酸系硅烷偶联剂的具体例,可以举出3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名:KBM-5103、信越化学株式会社制)等。

[0154] 需要说明的是,本实施方式中,甲基丙烯酸系硅烷偶联剂及丙烯酸系硅烷偶联剂在具有与无机质材料化学键合的官能团这一点上与成分(E)不同,不包含于成分(E)中。

[0155] 作为巯基系硅烷偶联剂的具体例,可以举出3-巯基丙基三甲氧基硅烷(商品名KBM803、信越化学工业株式会社制)、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷(商品名KBM802、信越化学工业株式会社制)。

[0156] 偶联剂可以使用任意1种,也可以并用2种以上。

[0157] 在添加偶联剂的情况下,关于偶联剂的添加量,从粘接强度提高的观点出发,相对于树脂组合物的总质量优选为0.01质量%~30质量%,更优选为0.1质量%~10质量%。

[0158] (K)其他添加剂

[0159] 如果需要,则本实施方式的树脂组合物可以在不损害本实施方式的主旨的范围内进一步包含其他添加剂,例如炭黑、钛黑、离子捕获剂、流平剂、抗氧化剂、消泡剂、粘度调节剂、阻燃剂、着色剂、溶剂等。各添加剂的种类、添加量如常法所示。

[0160] 制造本实施方式的树脂组合物的方法没有特别限定。例如将成分(A)~成分(E)以及根据需要使用的成分(F)、成分(G)、成分(H)、成分(I)、成分(J)、(K)其他添加剂等同时地、或者分别地导入恰当的混合机,如果需要则一边利用加热进行熔融一边搅拌混合,制成均匀的组合物,由此可以得到本实施方式的树脂组合物。该混合机没有特别限定,可以使用具备搅拌装置及加热装置的擂溃机、亨舍尔混合机、三辊磨机、球磨机、行星式混合机以及珠磨机等。另外,也可以恰当地组合使用这些装置。

[0161] 如此得到的树脂组合物为热固性,优选在温度80°C的条件下在5小时以内固化,更优选在3小时以内固化,进一步优选在1小时以内固化。在包含在高温条件下劣化的部件的半导体模块的制造中使用本实施方式的固化性组合物的情况下,优选使该组合物在50~90°C的温度热固化30~120分钟。在一个方式中,本实施方式的树脂组合物是用于仅利用热的固化的树脂组合物。另外,仅利用热的固化中的上述的树脂组合物的应用也是本发明的一个实施方式。

[0162] 在本实施方式的树脂组合物包含成分(F)及成分(H)的情况下,也可以利用光(UV)

使树脂组合物固化。例如在通过利用光(UV)的固化进行预固化后,通过利用热的固化使之正式固化。

[0163] 本实施方式的树脂组合物例如可以作为用于将构成半导体装置或电子部件的部件之间固定、接合或保护的粘接剂或密封材料或其原料使用。

[0164] [粘接剂或密封材料]

[0165] 作为本发明的第二实施方式的粘接剂或密封材料包含上述的第一实施方式的树脂组合物。该粘接剂或密封材料可以对工程塑料(例如为LCP(液晶聚合物)、聚酰胺、聚碳酸酯等)、陶瓷以及金属(例如铜、镍等)实现良好的固定、接合或保护,能够用于将构成半导体装置或电子部件的部件之间固定、接合或保护。作为半导体装置或电子部件,例如可以举出HDD、半导体元件、图像传感器模块等传感器模块、相机模块、半导体模块、集成电路等,然而并不限定于它们。

[0166] 本实施方式的粘接剂或密封材料由于能够供给反应性高、并且具有优异的应力缓解性的固化物,因此生产率高,例如适于将由不同的材料制作的多个部件接合后组装的半导体装置、电子部件制造时的使用。另外,本实施方式的粘接剂或密封材料由于固化反应中的总放热量小,因此例如适于具备经过小型化的电子部件的半导体模块制造时的使用。

[0167] 在一个方式中,本实施方式的粘接剂或密封材料是用于仅利用热的固化的粘接剂或密封材料。另外,仅利用热的固化中的上述的粘接剂或密封材料的应用也是本发明的一个实施方式。

[0168] [树脂组合物或粘接剂或密封材料的固化物]

[0169] 本发明的第三实施方式的固化物是将上述的第一实施方式的树脂组合物或第二实施方式的粘接剂或密封材料固化而得的固化物。该固化物具有优异的应力缓解性。

[0170] [半导体装置、电子部件]

[0171] 本发明的第四实施方式的半导体装置或电子部件由于包含上述的第三实施方式的固化物,因此特别是在将由不同的材料制作的多个部件接合后组装的半导体装置或电子部件中具有高可靠性。此处,所谓半导体装置,是指能够通过利用半导体特性而发挥作用的全部装置,包括电子部件、半导体电路、组装有它们的模块、电子设备等。半导体装置或电子部件例如可以举出HDD、半导体元件、图像传感器模块等传感器模块、相机模块、半导体模块、集成电路等,然而并不限定于它们。

[0172] 实施例

[0173] 以下,对本发明利用实施例及比较例进一步详细说明,然而本发明并不限定于这些实施例。需要说明的是,以下的实施例中,份、%只要没有指出,则表示质量份、质量%。

[0174] [实施例1~20、比较例1~3]

[0175] 依照表1所示的配合,使用三辊磨机将给定的量的各成分混合,由此制备出树脂组合物。表1中,各成分的量以质量份(单位:g)表示。实施例及比较例中使用的成分如下所示。

[0176] • (A) 环氧当量小于215g/eq的环氧化合物(成分(A))

[0177] (A-1) 双酚F型环氧树脂/双酚A型环氧树脂混合物(商品名:EXA-835LV、DIC株式会社制、环氧当量:165g/eq)

[0178] (A-2):成分(D-1)中的环氧树脂(双酚A型环氧树脂与双酚F型环氧树脂的混合物、环氧当量:180g/eq)

- [0179] • (B) 环氧当量为215g/eq以上的环氧化合物(成分(B))
- [0180] (B-1) 聚醚型环氧化合物(商品名:AER-9000、旭化成株式会社制、环氧当量:380g/eq、25°C时为液体、粘度:1Pa·s)
- [0181] (B-2) 液状环氧化合物(商品名:jER YX7400、三菱化学株式会社制、环氧当量:450g/eq、25°C时为液体、粘度:170mPa·s)
- [0182] (B-3) 双酚A型环氧树脂(商品名:jER 1002、三菱化学株式会社制、环氧当量:250g/eq、25°C时为固体)
- [0183] • (C) 多官能硫醇化合物(成分(C))
- [0184] (C-1): 季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(商品名:PEMP、SC有机化学制、硫醇当量:122g/eq)
- [0185] (C-2): 1,3,4,6-四(2-巯基乙基)甘脲(商品名:TS-G、四国化成工业株式会社制、硫醇当量:100g/eq)
- [0186] (C-3): 季戊四醇三丙硫醇(商品名:PEPT、SC有机化学制、硫醇当量:124g/eq)
- [0187] (C-4): 三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(商品名:TMMP、SC有机化学制、硫醇当量:133g/eq)
- [0188] • (D) 固化催化剂(成分(D))
- [0189] (D-1): 胺-环氧加合物系潜伏性固化催化剂(商品名:NOVACURE HXA9322HP、旭化成株式会社制)
- [0190] (D-2): 脲型加合物系潜伏性固化催化剂(商品名:FUJICURE FXR1121、T&K TOKA株式会社制)
- [0191] 上述潜伏性固化催化剂(D-1)以将微粒状的潜伏性固化催化剂分散于环氧树脂(双酚A型环氧树脂与双酚F型环氧树脂的混合物(环氧当量:180g/eq))中而成的分散液(潜伏性固化催化剂/双酚A型环氧树脂与双酚F型环氧树脂的混合物=33/67(质量比))的形态提供。构成该分散液的环氧树脂被作为构成成分(A)的一部分的物质对待。因此,表1中,仅将(D-1)中的潜伏性固化催化剂的量表示于成分(D)的一栏中,(D-1)中的环氧树脂的量作为成分(A-2)表示于成分(A)的一栏中。
- [0192] • (E) 在分子中具有1个包含不饱和双键和与之相邻的吸电子性基团的基团(e)的单官能化合物(成分(E))
- [0193] (E-1): 丙烯酸正辛酯(商品名:NOAA、大阪有机化学工业株式会社制、(甲基)丙烯酸酯当量:184g/eq)
- [0194] (E-2): 丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧杂环戊烷-4-基)甲酯(商品名:MEDOL-10、大阪有机化学工业株式会社制、(甲基)丙烯酸酯当量:200g/eq)
- [0195] (E-3): 环状三羟甲基丙烷甲缩醛丙烯酸酯(商品名:VISCOAT # 200、大阪有机化学工业株式会社制、(甲基)丙烯酸酯当量:200g/eq)
- [0196] (E-4): 丙烯酸二环戊基酯(商品名:FA513AS、昭和电工材料株式会社制、(甲基)丙烯酸酯当量:206g/eq)
- [0197] (E-5): 丙烯酸异冰片酯(商品名:IBXA、共荣社化学株式会社制、(甲基)丙烯酸酯当量:208g/eq)
- [0198] (E-6): 3-苯氧基苄基丙烯酸酯(商品名:Light Acrylate POB-A、共荣社化学株式

会社制、(甲基)丙烯酸酯当量:254g/eq)

[0199] (E-7):丙烯酸2-(邻苯基苯氧基)乙酯(商品名:HRD-01、日触Techno Fine Chemicals株式会社制、(甲基)丙烯酸酯当量:268g/eq)

[0200] • (E')单官能环氧化合物(成分(E'))

[0201] (E'-1):对叔丁基苯基缩水甘油醚(商品名:ED509S、株式会社ADEKA制、环氧当量:205g/eq)

[0202] • (G)填料(成分(G))

[0203] (G-1):二氧化硅填料(商品名:SE2300、株式会社Admatechs制、平均粒径:0.6 μ m)

[0204] 表1中,“当量数计算”的一栏的记号表示以下的含义。

[0205] “((A)+(B)+(E))/(C)”表示成分(A)的环氧基当量数与成分(B)的环氧基当量数与成分(E)的基团(e)当量数的合计相对于成分(C)的硫醇基当量数的比((成分(A)的环氧基当量数)+[成分(B)的环氧基当量数]+[成分(E)的基团(e)当量数])/[成分(C)的硫醇基当量数])。

[0206] “((A)+(B))/(C)”表示成分(A)的环氧基当量数与成分(B)的环氧基当量数的合计相对于成分(C)的硫醇基当量数的比((成分(A)的环氧基当量数)+[成分(B)的环氧基当量数])/[成分(C)的硫醇基当量数])。

[0207] “(A)/(C)”表示成分(A)的环氧基当量数相对于成分(C)的硫醇基当量数的比([成分(A)的环氧基当量数]/[成分(C)的硫醇基当量数])。

[0208] “(B)/(C)”表示成分(B)的环氧基当量数相对于成分(C)的硫醇基当量数的比([成分(B)的环氧基当量数]/[成分(C)的硫醇基当量数])。

[0209] “(E)/(C)”表示成分(E)的基团(e)当量数相对于成分(C)的硫醇基当量数的比([成分(E)的基团(e)当量数]/[成分(C)的硫醇基当量数])。

[0210] “(E')/(C)”表示成分(E')的环氧当量数相对于成分(C)的硫醇基当量数的比([成分(E')的环氧当量数]/[成分(C)的硫醇基当量数])。

[0211] 在实施例及比较例中,如下所示地测定出树脂组合物的特性。

[0212] [DSC测定]

[0213] (1)起始温度

[0214] 将各树脂组合物向DSC用铝盘中放入5mg,盖上盖子后,在盖子开孔,利用差式扫描量热计(DSC、NETZSCH制:DSC204 F1 Phoenix(注册商标))求出在氮气气氛下、以5 $^{\circ}$ C/min从25 $^{\circ}$ C升温到250 $^{\circ}$ C的过程的DSC曲线。在所得的DSC曲线中观察到多个起始温度的情况下,将低温侧的值设为起始温度。将其表示于表1中。

[0215] 利用上述试验得到的起始温度显示反应性,反应性越高则起始温度越低。与比较例1~3相比实施例1~20的起始温度低,可知反应性高。起始温度优选为85 $^{\circ}$ C以下,更优选为83 $^{\circ}$ C以下,进一步优选为80 $^{\circ}$ C以下。

[0216] (2)放热峰面积

[0217] 根据求出上述(1)起始温度时得到的DSC曲线的数据,使用分析软件(NETZSCH Proteus-Thermal Analysis 版本8.0.2)算出放热峰面积。将其表示于表1中。

[0218] 利用上述试验得到的DSC曲线中的放热峰面积表示树脂组合物在固化中所放出的热量,面积越小则放热量越小,能够抑制短时间固化中的周边构件的过热。DSC曲线中的放

热峰面积优选为420J/g以下,更优选为350J/g以下,进一步优选为300J/g。

[表1-1]

[0219]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
(A)环氧当量小于215g/eq的多官能环氧化合物	(A-1)	20.03	19.83	19.83	19.71	19.67	18.76	18.49	3.71
	(A-2)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
(B)环氧当量为215g/eq以上的多官能环氧化合物	(B-1)	22.03	21.85	21.85	21.73	21.69	20.86	20.61	43.72
	(B-2)								
	(B-3)								
(C)多官能硫醇化合物	(C-1)		35.07	35.07	34.89	34.83	33.48	33.09	28.07
	(C-2)								
	(C-3)	35.94							
	(C-4)								
(D) 固化催化剂	(D-1)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	(D-2)								
(E) 在分子中具有1个包含不饱和双键和与之相邻的吸电子性基团的基团(e)的单官能化合物	(E-1)	16.00							
	(E-2)		17.25						
	(E-3)			17.25					
	(E-4)				17.67				
	(E-5)					17.81			
	(E-6)						20.91		
	(E-7)							21.81	18.50
(E')单官能环氧化合物	(E'-1)								
(G) 填料	(G-1)								
合计		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
当量数计算	$((A)+(B)+(E))/(C)$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99
	$((A)+(B))/(C)$	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.69
	$(A)/(C)$	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.19
	$(B)/(C)$	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.50
	$(E)/(C)$	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	$(E')/(C)$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
DSC 起始温度 [°C]		76.6	74.1	69.4	72.5	76.7	69.2	79.0	81.7
DSC 放热峰面积 [J/g]		238	256	269	296	279	269	266	254

[表1-2]

[0220]

		实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16
(A) 环氧当量小于 215g/eq 的多官能环氧化合物	(A-1)	28.06	2.46	14.86	7.48	17.80	19.60	23.19	16.38
	(A-2)	4.00	4.00	4.00	4.00	6.67	6.67	4.00	5.33
(B) 环氧当量为 215g/eq 以上的多官能环氧化合物	(B-1)	5.66	27.41	5.26	52.35			17.00	19.86
	(B-2)					18.00			
	(B-3)						17.11		
(C) 多官能硫醇化合物	(C-1)	36.34	29.33	33.79	28.01	32.69	32.12		
	(C-2)							29.83	
	(C-3)								
	(C-4)								34.75
(D) 固化催化剂	(D-1)	2.00	2.00	2.00	2.00	3.33	3.33	2.00	2.67
	(D-2)								
(E) 在分子中具有1个包含不饱和双键和与之相邻的吸电子性基团的基团 (e) 的单官能化合物	(E-1)								
	(E-2)								
	(E-3)								
	(E-4)								
	(E-5)								
	(E-6)								
	(E-7)	23.95	34.79	40.09	6.15	21.51	21.17	23.98	21.01
(E') 单官能环氧化合物	(E'-1)								
(G) 填料	(G-1)								
合计		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
当量数计算	((A)+(B)+(E))/(C)	1.00	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99	1.00	0.99
	((A)+(B))/(C)	0.70	0.45	0.46	0.89	0.69	0.69	0.70	0.69
	(A)/(C)	0.65	0.15	0.41	0.29	0.54	0.59	0.55	0.49
	(B)/(C)	0.05	0.30	0.05	0.60	0.15	0.10	0.15	0.20
	(E)/(C)	0.30	0.54	0.54	0.10	0.30	0.30	0.30	0.30
	(E')/(C)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
DSC 起始温度 [°C]		74.3	80.5	75.7	81.3	72.3	72.4	77.3	74.9
DSC 放热峰面积 [J/g]		319	243	227	279	271	284	315	272

[表1-3]

		实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	比较例1	比较例2	比较例3
(A) 环氧当量小于 215g/eq的多官能环氧化合物	(A-1)	32.54	22.17	20.80	20.84	52.39	33.90	19.71
	(A-2)	3.20		4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
(B) 环氧当量为 215g/eq以上的多官能环氧化合物	(B-1)	4.83	20.43	18.95	30.66			21.73
	(B-2)							
	(B-3)							
(C)多官能硫醇化合物	(C-1)	31.01	32.79	40.56	28.12	41.61	39.89	34.89
	(C-2)							
	(C-3)							
	(C-4)							
(D) 固化催化剂	(D-1)	1.60		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	(D-2)		3.00					
[0221] (E) 在分子中具有1个包含不饱和双键和与之相邻的吸电子性基团的基团 (e) 的单官能化合物	(E-1)							
	(E-2)							
	(E-3)							
	(E-4)			13.70				
	(E-5)				14.38			
	(E-6)							
	(E-7)	6.81	21.61					
(E')单官能环氧化合物	(E'-1)					20.21	17.67	
(G) 填料	(G-1)	20.00						
合计		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
当量数计算	((A)+(B)+(E'))/(C)	1.00	1.00	0.80	1.29	1.00	1.00	1.00
	((A)+(B))/(C)	0.90	0.70	0.60	0.99	1.00	0.70	0.70
	(A)/(C)	0.85	0.50	0.45	0.64	1.00	0.70	0.50
	(B)/(C)	0.05	0.20	0.15	0.35	0.00	0.00	0.20
	(E)/(C)	0.10	0.30	0.20	0.30	0.00	0.00	0.00
	(E')/(C)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.30
DSC 起始温度 [°C]		70.6	74.3	78.7	77.1	87.1	83.8	88.4
DSC 放热峰面积 [J/g]		313	229	246	284	430	452	309

[0222] 根据实施例1~20的树脂组合物与不包含成分(B)及成分(E)的比较例1的树脂组合物与包含成分(B)并且取代成分(E)而包含成分(E')的比较例3的树脂组合物的比较可知,因包含成分(B)而使起始温度变高,通过包含成分(E)能够降低起始温度,成分(E')无法像成分(E)那种程度地降低起始温度。

[0223] 另外,根据实施例1~20的树脂组合物与不包含成分(B)及成分(E)的比较例1的树脂组合物与不包含成分(B)并且取代成分(E)而包含成分(E')的比较例2的树脂组合物的比较可知,通过包含成分(E'),放热峰面积变大,而通过包含成分(E),放热峰面积变小。

[0224] 产业上的可利用性

[0225] 本发明是供给反应性优异、并且具有优异的应力缓解性的固化物的树脂组合物,作为适于在将由不同的材料制作的多个部件接合后组装的半导体装置、电子部件制造时使用的粘接剂或密封材料而言非常有用。

[0226] 将日本专利申请2022-173403号(申请日:2022年10月28日)的公开的全部内容通过参照引入到本说明书中。

[0227] 本说明书中记载的所有文献、专利申请及技术标准被以与具体且分别记载通过参照引入各个文献、专利申请及技术标准的情况相同的程度通过参照引入到本说明书中。