



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0052965
(43) 공개일자 2023년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/50 (2006.01) C08K 5/05 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
C09J 7/35 (2018.01) H01L 23/29 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 59/50 (2013.01)
C08K 5/05 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-7009513

(22) 출원일자(국제) 2021년12월14일
심사청구일자 2023년03월20일

(85) 번역문제출일자 2023년03월20일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/046127

(87) 국제공개번호 WO 2022/138343
국제공개일자 2022년06월30일

(30) 우선권주장
JP-P-2020-212769 2020년12월22일 일본(JP)
JP-P-2021-005649 2021년01월18일 일본(JP)

(71) 출원인
아사히 가세이 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고

(72) 발명자
오니즈카, 겐조
일본 1000006 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키키가이샤 내
가미무라, 나오야
일본 1000006 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키키가이샤 내
요시다, 마사노리
일본 1000006 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키키가이샤 내

(74) 대리인
장수길, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **에폭시 수지 조성물, 접착 필름, 프린트 배선판, 반도체 칩 패키지, 반도체 장치, 및 접착 필름의 사용 방법**

(57) 요약

에폭시 수지 (A)와 잠재성 경화제 (B)를 함유하고, 상기 잠재성 경화제 (B)는 25℃에서 고체인 에폭시 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

C09J 11/08 (2013.01)

C09J 163/00 (2013.01)

C09J 7/35 (2018.01)

H01L 23/293 (2013.01)

명세서

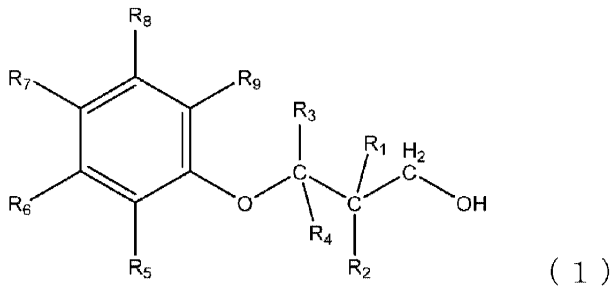
청구범위

청구항 1

에폭시 수지 (A)와
 잠재성 경화제 (B)
 를 함유하고,
 상기 잠재성 경화제 (B)는 25℃에서 고체인 에폭시 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 식 (1)로 나타내지는 알코올 (C)를 더 포함하는,
 에폭시 수지 조성물.



(상기 식 (1) 중, R₁ 내지 R₉는, 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록실기, 알킬기, 방향족기, 헤테로 원자를 포함하는 치환기, 및 할로젠 원자를 포함하는 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종이며, R₁ 내지 R₉는, 각각 동일하여도 달라도 되고, 또한 R₅ 내지 R₉에서 선택되는 어느 것이 서로 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 되고, 해당 환 구조는 식 중에 나타내져 있는 벤젠환과의 축합환이어도 된다.)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 잠재성 경화제 (B)가 아민 부위를 갖는 아민계 경화제인,
 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 잠재성 경화제 (B)는,
 체하 적산 분율 50%의 입경 D50이 0.3μm를 초과하고 10μm 이하이며,
 체하 적산 분율 99%의 입경 D99와 상기 체하 적산 분율 50%의 상기 입경 D50의 비율(D99/D50)로 표시되는 입도 분포가 6 이하인,
 에폭시 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 잠재성 경화제 (B)는,
 비표면적값(=Y(m²/g))과 상기 체하 적산 분율 50%의 상기 입경 D50(=X(μm))이, 하기 식 (2)로 표시되는 관계를 충족시키는,
 에폭시 수지 조성물.

$$4.0X-1 \leq Y \leq 8.3X-1 \quad (2)$$

(상기 잠재성 경화제 (B)가 캡슐화제로 경화제 성분을 캡슐화한 것인 경우, 캡슐화 전의 상기 경화제 성분이 상기 식 (2)를 충족시킨다.)

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 잠재성 경화제 (B)는, 경화제 성분인 코어 (c)와, 상기 코어 (c)를 피복하는 셸 (s)를 갖고, 상기 셸 (s)는 적어도, 파수 1630cm^{-1} 이상 1680cm^{-1} 이하의 적외선을 흡수하는 결합기 (x)와, 파수 1680cm^{-1} 이상 1725cm^{-1} 이하의 적외선을 흡수하는 결합기 (y)와, 파수 1730cm^{-1} 이상 1755cm^{-1} 이하의 적외선을 흡수하는 결합기 (z)를 갖는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 식 (1) 중의 R_1 이 히드록실기인, 에폭시 수지 조성물.

청구항 8

제2항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알코올 (C)를, 상기 에폭시 수지 (A)와 상기 잠재성 경화제 (B)의 합계 100질량부에 대하여, 0.001질량부 이상 20질량부 이하 함유하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 9

제2항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알코올 (C)를, 상기 에폭시 수지 (A)와 상기 잠재성 경화제 (B)의 합계 100질량부에 대하여, 0.1질량부 이상 20질량부 이하 함유하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 잠재성 경화제 (B) 이외에도, 페놀계 경화제, 활성 에스테르 경화제, 아민계 경화제, 산무수물계 경화제 및 티올계 경화제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 경화제를 더 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 필름 형성성 폴리머 (D)를 더 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 충전제 (E)를 더 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 충전제 (E)가 무기 충전제인, 에폭시 수지 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 첨가제 (F)를 더 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 15

지지체와,
상기 지지체 상에 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 포함하는 수지층을 갖는
접착 필름.

청구항 16

제15항에 있어서, 두께가 20 μ m 이하인,
접착 필름.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 프린트 배선판의 빌드업층 형성용의 접착 필름인,
접착 필름.

청구항 18

제15항 또는 제16항에 있어서, 반도체 칩 패키지의 절연층용의 접착 필름인,
접착 필름.

청구항 19

제15항 또는 제16항에 기재된 접착 필름을 경화한 층을 포함하는, 프린트 배선판.

청구항 20

제15항 또는 제16항에 기재된 접착 필름을 경화한 층을 포함하는, 반도체 칩 패키지.

청구항 21

제19항에 기재된 프린트 배선판 및/또는 제20항에 기재된 반도체 칩 패키지를 구비하는, 반도체 장치.

청구항 22

제15항 또는 제16항에 기재된 접착 필름을, 압착 압력 40MPa 이하의 조건 하에서 라미네이팅하고, 그 후, 온도 220 $^{\circ}$ C 이하의 가열 조건 하에서 적층재, 또는 반도체 칩 패키지를 제조하는,
접착 필름의 사용 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 에폭시 수지 조성물, 접착 필름, 프린트 배선판, 반도체 칩 패키지, 반도체 장치, 및 접착 필름의 사용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 종래, 반도체 소자의 접착제나 프린트 배선판의 접착제로서는, 접착성이 우수하고, 또한 높은 신뢰성을 나타내는 에폭시 수지 등을 포함하는 열경화성 수지 조성물이 사용되고 있다. 상기 열경화성 수지 조성물의 구성 성분으로서, 에폭시 수지, 상기 에폭시 수지와 반응성을 갖는 페놀 수지 등의 경화제, 및 상기 에폭시 수지와 상기 경화제의 반응을 촉진시키는 경화 촉매가 일반적으로 사용되고 있다.
- [0003] 근년, 반도체 소자나 프린트 배선판의 고성능화가 진행되고, 이들은 빌드업층이 사용되며, 또한 다층화되어 있으며, 배선의 미세화 및 고밀도화, 나아가 저유전 정접화가 요구되고 있다. 또한, 반도체 소자나 프린트 배선판의 다층화 실장에 수반하여, 저온 조건 하에서 경화 가능한 접착제가 요구되고 있다.
- [0004] 이에 대해, 각종 대처가 행해지고 있다.
- [0005] 예를 들어, 특허문헌 1에는, (A) 에폭시 수지, (B) 에폭시 수지의 경화제로서의 활성 에스테르 화합물, (C) 트리아진 함유 크레졸노볼락 수지, 및 (D) 평균 입경이 1 μ m 이하인 무기 충전재를 함유하는 에폭시 수지 조성물이 개시되어 있다. 이러한 특허문헌 1에는, 상기 에폭시 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 한 경우, (D) 평균 입경이 1 μ m 이하인 무기 충전재의 함유량이 48질량% 이상 85질량% 이하인, 다층 프린트 배선판의 절연층 형성용 에폭시 수지 조성물이 개시되어 있다. 이러한 특허문헌 1에는, 상기 에폭시 수지 조성물이, 도금 도체에 대하여 높은 밀착력을 나타내고, 또한 절연층의 저선팡창률화, 저유전 정접화를 달성할 수 있는 것이 기재되어 있다.
- [0006] 또한, 특허문헌 2에는, 프린트 배선판이 박형이어도, 부품의 실장 공정에 있어서 양호한 리플로우 거동을 나타내는 프린트 배선용의 수지 조성물로서, (A) 에폭시 수지, (B) 경화제, 및 (C) 특정한 표면 처리제로 표면 처리된 무기 충전재를 함유하는 에폭시 수지 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 제6190092호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2020-045501호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

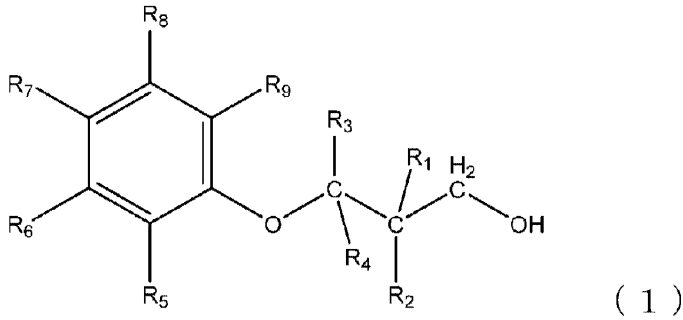
- [0008] 그러나, 특허문헌 1 및 2에 개시되어 있는 에폭시 수지 조성물은, 필름화 후의 보존 안정성이 불충분하고, 미세 배선의 매립성이 나쁘며, 또한 경화 시에 고온이 필요하기 때문에 기관의 휨성이 나쁘고, 경화 성능이 실용상 불충분하여, 이들 특성에 개선의 여지가 있다는 문제점을 갖고 있다.
- [0009] 그래서, 본 발명은, 필름화 후의 보존 안정성이 양호하고, 미세 배선의 매립성 및 기관의 휨성이 양호하며, 경화 성능이 우수한 에폭시 수지 조성물, 상기 에폭시 수지 조성물을 포함하는 수지층을 갖는 접착 필름, 프린트 배선판, 반도체 칩 패키지 및 반도체 장치 등을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자는 상술한 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 에폭시 수지 (A)와 잠재성 경화제 (B)를 함유하는 수지 조성물에 있어서, 특정한 조건을 충족시키는 잠재성 경화제 (B)를 채용함으로써, 상술한 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0011] 즉, 본 발명은 이하와 같다.
- [0012] [1]
- [0013] 에폭시 수지 (A)와
- [0014] 잠재성 경화제 (B)
- [0015] 를 함유하고,
- [0016] 상기 잠재성 경화제 (B)는 25 $^{\circ}$ C에서 고체인 에폭시 수지 조성물.

[0017] [2]

[0018] 하기 식 (1)로 나타내지는 알코올 (C)를 더 포함하는, 상기 [1]에 기재된 에폭시 수지 조성물.



[0019]

[0020] 상기 식 (1) 중, R₁ 내지 R₉는, 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록실기, 알킬기, 방향족기, 헤테로 원자를 포함하는 치환기, 및 할로젠 원자를 포함하는 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종이며, R₁ 내지 R₉는, 각각 동일하여도 달라도 되고, 또한 R₅ 내지 R₉에서 선택되는 어느 것이 서로 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 되고, 해당 환 구조는 식 중에 나타내져 있는 벤젠환과의 축합환이어도 된다.

[0021] [3]

[0022] 상기 잠재성 경화제 (B)가 아민 부위를 갖는 아민계 경화제인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 에폭시 수지 조성물.

[0023] [4]

[0024] 상기 잠재성 경화제 (B)는,

[0025] 체하 적산 분율 50%의 입경 D50이 0.3 μ m를 초과하고 10 μ m 이하이며,

[0026] 체하 적산 분율 99%의 입경 D99와 상기 체하 적산 분율 50%의 상기 입경 D50의 비율(D99/D50)로 표시되는 입도 분포가 6 이하인, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.

[0027] [5]

[0028] 상기 잠재성 경화제 (B)는,

[0029] 비표면적값(=Y(m²/g))과 상기 체하 적산 분율 50%의 상기 입경 D50(=X(μ m))이, 하기 식 (2)로 표시되는 관계를 충족시키는,

[0030] 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.

[0031] $4.0X-1 \leq Y \leq 8.3X-1$ (2)

[0032] (상기 잠재성 경화제 (B)가 캡슐화제로 경화제 성분을 캡슐화한 것인 경우, 캡슐화 전의 상기 경화제 성분이 상기 식 (2)를 충족시킨다.)

[0033] [6]

[0034] 상기 잠재성 경화제 (B)는,

[0035] 경화제 성분인 코어 (c)와, 상기 코어 (c)를 피복하는 셸 (s)를 갖고,

[0036] 상기 셸 (s)는 적어도, 파수 1630cm⁻¹ 이상 1680cm⁻¹ 이하의 적외선을 흡수하는 결합기 (x)와, 파수 1680cm⁻¹ 이상 1725cm⁻¹ 이하의 적외선을 흡수하는 결합기 (y)와, 파수 1730cm⁻¹ 이상 1755cm⁻¹ 이하의 적외선을 흡수하는 결합기 (z)를 갖는

[0037] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.

[0038] [7]

- [0039] 상기 식 (1) 중의 R₁이 히드록실기인, 상기 [2] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0040] [8]
- [0041] 상기 알코올 (C)를,
- [0042] 상기 에폭시 수지 (A)와 상기 잠재성 경화제 (B)의 합계 100질량부에 대하여,
- [0043] 0.001질량부 이상 20질량부 이하 함유하는,
- [0044] 상기 [2] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0045] [9]
- [0046] 상기 알코올 (C)를,
- [0047] 상기 에폭시 수지 (A)와 상기 잠재성 경화제 (B)의 합계 100질량부에 대하여,
- [0048] 0.1질량부 이상 20질량부 이하 함유하는,
- [0049] 상기 [2] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0050] [10]
- [0051] 상기 잠재성 경화제 (B) 이외에도, 페놀계 경화제, 활성 에스테르 경화제, 아민계 경화제, 산무수물계 경화제 및 티올계 경화제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 경화제를 더 포함하는, 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0052] [11]
- [0053] 필름 형성성 폴리머 (D)를 더 포함하는, 상기 [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0054] [12]
- [0055] 충전제 (E)를 더 포함하는, 상기 [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0056] [13]
- [0057] 상기 충전제 (E)가 무기 충전제인, 상기 [1] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0058] [14]
- [0059] 첨가제 (F)를 더 포함하는, 상기 [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0060] [15]
- [0061] 지지체와,
- [0062] 상기 지지체 상에, 상기 [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물을 포함하는 수지층
- [0063] 을 갖는
- [0064] 접착 필름.
- [0065] [16]
- [0066] 두께가 20 μ m 이하인, 상기 [15]에 기재된 접착 필름.
- [0067] [17]
- [0068] 프린트 배선판의 빌드업층 형성용의 접착 필름인, 상기 [15] 또는 [16]에 기재된 접착 필름.
- [0069] [18]
- [0070] 반도체 칩 패키지의 절연층용의 접착 필름인, 상기 [15] 또는 [16]에 기재된 접착 필름.
- [0071] [19]
- [0072] 상기 [15] 또는 [16]에 기재된 접착 필름을 경화한 층을 포함하는, 프린트 배선판.

- [0073] [20]
- [0074] 상기 [15] 또는 [16]에 기재된 접착 필름을 경화한 층을 포함하는, 반도체 칩 패키지.
- [0075] [21]
- [0076] 상기 [19]에 기재된 프린트 배선판 및/또는 상기 [20]에 기재된 반도체 칩 패키지를 구비하는, 반도체 장치.
- [0077] [22]
- [0078] 상기 [15] 또는 [16]에 기재된 접착 필름을, 압착 압력 40MPa 이하의 조건 하에서 라미네이팅하고, 그 후, 온도 220℃ 이하의 가열 조건 하에서 적층재, 또는 반도체 칩 패키지를 제조하는, 접착 필름의 사용 방법.

발명의 효과

- [0079] 본 발명에 따르면, 필름화 후의 보존 안정성이 양호하고, 미세 배선의 매립성이나 경화 성능이 우수하며, 보존 안정성과 반응성의 양립이 가능한, 에폭시 수지 조성물이 얻어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0080] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 간단히 「본 실시 형태」라고도 함)에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0081] 본 실시 형태는 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명이 그 본 실시 형태에만 한정되는 것은 아니다. 즉, 본 발명은 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능하다.
- [0082] 또한, 본 명세서에 있어서, 「내지」를 사용하여 그 전후에 수지 또는 물성값을 사이에 두고 표현하는 경우, 그 전후의 값을 포함하는 것으로서 사용한다.
- [0083] [에폭시 수지 조성물]
- [0084] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은,
- [0085] 에폭시 수지 (A)와
- [0086] 잠재성 경화제 (B)를 함유하고,
- [0087] 상기 잠재성 경화제 (B)는 25℃에서 고체이다.
- [0088] 상기 구성을 가짐으로써, 필름화 후의 보존 안정성이 양호하고, 미세 배선의 매립성이나 경화 성능이 우수하며, 보존 안정성 및 반응성이 우수한 에폭시 수지 조성물이 얻어진다.
- [0089] 또한, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 사용함으로써, 다층화, 배선의 미세화 및 고밀도화, 저유전 정접화 등이 요구되는 접착 필름, 프린트 배선판, 반도체 칩 패키지 및 반도체 장치 등에 있어서, 신뢰성을 높일 수 있다.
- [0090] (에폭시 수지 (A))
- [0091] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지 (A)를 함유한다.
- [0092] 에폭시 수지 (A)는 특별히 한정되는 것은 아니며, 각종 공지된 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0093] 에폭시 수지 (A)는 1종 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0094] 에폭시 수지 (A)로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 비스페놀 AF형 에폭시 수지, 테트라브로모비스페놀 A형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지, 테트라플루오로비페닐형 에폭시 수지, 테트라브로모비페닐형 에폭시 수지, 디페닐에테르형 에폭시 수지, 벤조페논형 에폭시 수지, 페닐벤조에이트형 에폭시 수지, 디페닐술폰형 에폭시 수지, 디페닐술폰피드형 에폭시 수지, 디페닐술폰피드형 에폭시 수지, 디페닐술폰형 에폭시 수지, 디페닐디술폰피드형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 히드로퀴논형 에폭시 수지, 메틸히드로퀴논형 에폭시 수지, 디부틸히드로퀴논형 에폭시 수지, 레조르신형 에폭시 수지, 메틸레조르신형 에폭시 수지, 카테콜형 에폭시 수지, N,N-디글리시딜아닐린형 에폭시 수지 등의 2관능형 에폭시 수지류를 들 수 있다.
- [0095] 또한, 에폭시 수지 (A)로서는, 예를 들어 N,N-디글리시딜아미노벤젠형 에폭시 수지, o-(N,N-디글리시딜아미노)톨루엔형 에폭시 수지, 트리아진형 에폭시 수지 등의 3관능형 에폭시 수지류; 테트라글리시딜디아미노디페닐메

탄형 에폭시 수지, 디아미노벤젠형 에폭시 수지 등의 4관능형 에폭시 수지류; 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 테트라페닐에탄형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 나프톨아르알킬형 에폭시 수지, 브로모화페놀노볼락형 에폭시 수지 등의 다관능형 에폭시 수지류를 들 수 있다.

[0096] 또한, 에폭시 수지 (A)로서는, 예를 들어 (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 부탄디올디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 시클로헥산형 디글리시딜에테르, 디시클로펜타디엔형 디글리시딜에테르와 같은 디에폭시 수지; 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르와 같은 트리에폭시 수지를 들 수 있다.

[0097] 또한, 에폭시 수지 (A)로서는, 예를 들어 비닐(3,4-시클로헥센)디옥시드, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)-5,1-스피로-(3,4-에폭시시클로헥실)-m-디옥산과 같은 지환식 에폭시 수지; 1,3-디글리시딜-5-메틸-5-에틸히단토인과 같은 히단토인형 에폭시 수지; 및 1,3-비스(3-글리시독시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산과 같은 실리콘 골격을 갖는 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0098] 또한, 에폭시 수지 (A)로서는, 예를 들어 2-에틸헥실글리시딜에테르, 시클로헥산디메탄올디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 실리콘 변성 에폭시 수지, (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 부탄디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 시클로헥산형 디글리시딜에테르, 디시클로펜타디엔형 디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 비닐(3,4-시클로헥센)디옥시드, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)-5,1-스피로-(3,4-에폭시시클로헥실)-m-디옥산, 테트라글리시딜비스(아미노메틸)시클로헥산과 같은 글리시딜아민형 에폭시 수지, 1,3-디글리시딜-5-메틸-5-에틸히단토인형 에폭시 수지, 1,3-비스(3-글리시독시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산형 에폭시 수지, 페닐글리시딜에테르, 크레실글리시딜에테르, p-s-부틸페닐글리시딜에테르, 스티렌옥시드, p-tert-부틸페닐글리시딜에테르, o-페닐페놀글리시딜에테르, p-페닐페놀글리시딜에테르, N-글리시딜프탈이미드, n-부틸글리시딜에테르, 2-에틸헥실글리시딜에테르, α-피넨옥시드, 알릴글리시딜에테르, 1-비닐-3,4-에폭시시클로헥산, 1,2-에폭시-4-(2-메틸옥시라닐)-1-메틸시클로헥산, 1,3-비스(3-글리시독시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 네오데칸산글리시딜에스테르 등의, 반응성 희석제로서도 사용할 수 있는 각종 에폭시 수지류; 등을 들 수 있다.

[0099] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지 (A)로서, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 병용할 수 있다.

[0100] 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 병용하는 경우, 그들의 질량비(액상 에폭시 수지:고체상 에폭시 수지)는 특별히 한정되지 않지만, 1:0.1 내지 1:6의 범위가 바람직하다. 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지의 질량비를 상기 범위로 함으로써, (i) 지지체와 수지층을 갖는 접착 필름이며, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 수지층에 사용한 접착 필름에 있어서, 적당한 점착성이 얻어지는, (ii) 상기 접착 필름의 형태로 사용하는 경우에 충분한 가요성이 얻어지고, 취급성이 향상되며, 그리고 (iii) 충분한 파단 강도를 갖는 경화물을 얻을 수 있는 등의 효과가 얻어진다.

[0101] 상기 (i) 내지 (iii)의 효과의 관점에서, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지의 질량비(액상 에폭시 수지:고체상 에폭시 수지)는, 1:0.3 내지 1:5의 범위가 보다 바람직하고, 1:0.6 내지 1:4의 범위가 더욱 바람직하다.

[0102] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서의, 에폭시 수지 (A)의 함유량은, 본 실시 형태의 에폭시 수지에 대한 원하는 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 경화성의 관점에서, 2.5질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 10질량% 이상이다. 또한, 성막성의 관점에서, 99질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 95질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 90질량% 이하이다.

[0103] (잠재성 경화제 (B))

[0104] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 잠재성 경화제 (B)를 함유한다.

[0105] 잠재성 경화제 (B)는 상온(25℃)에서 고체이다.

- [0106] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물이, 상온(25℃)에서 고체인 잠재성 경화제 (B)를 포함함으로써, 실온에서의 안정성이 향상되고, 상기 에폭시 수지 (A)와의 반응성이 양호해진다. 또한, 잠재성 경화제 (B) 이외의 기타 경화제를 병용한 경우에, 경화 촉매가 될 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0107] 상온(25℃)에서 고체인 잠재성 경화제 (B)로서는, 아민 부위를 갖는 아민계 경화제가 바람직하다.
- [0108] 「아민 부위」란, 암모니아의 유기 유도체이며, 염기로서 거동하는 관능기이다.
- [0109] 잠재성 경화제 (B)로서, 아민 부위를 갖는 아민계 경화제를 사용함으로써, 소정 온도에서 높은 반응성이 얻어진다는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0110] 잠재성 경화제 (B)로서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 이미다졸류, 이미다졸계 어덕트나 아민 어덕트 및 이들을 캡슐화한 것 등을 들 수 있다.
- [0111] 구체적으로는, 아지큐어 PN-23J, PN-40J, MY-24(아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤제), 후지큐어 FXR-1020, FXR-1030(후지 가세이 고교 가부시키가이샤제) 등을 들 수 있다.
- [0112] 잠재성 경화제 (B)는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 병용해도 된다.
- [0113] 또한, 잠재성 경화제 (B)는, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 균질한 경화물을 얻는 관점, 및 잠재성 경화제 (B)의 입자끼리의 응집을 방지하여 에폭시 수지 조성물의 경화물의 양호한 물성을 확보하는 관점에서, 체하 적산 분율 50%의 입경 D50이, 0.3 μ m를 초과하고 10 μ m 이하인 입자를 포함하는 것인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 μ m 이상 8 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 μ m 이상 5 μ m 이하이다. 잠재성 경화제 (B)의 입경 D50이 10 μ m 이하이면, 에폭시 수지 조성물에 있어서 균질한 경화물을 얻을 수 있는 경향이 있고, 입경 D50이 0.3 μ m 초과이면, 잠재성 경화제간에서의 응집을 억제할 수 있어, 경화 불균일이 발생하지 않고, 경화물의 내열성이 향상되는 경향이 있다.
- [0114] 잠재성 경화제 (B)의 입경 D50을 0.3 μ m 초과 10 μ m 이하로 하는 방법으로서, 역학적인 분쇄를 행하는 방법, 용매 중에서의 입자 성장을 행하는 방법을 들 수 있다.
- [0115] 잠재성 경화제 (B)는, 체하 적산 분율 50%의 입경 D50에 대한 체하 적산 분율 99%의 입경 D99의 비율(이하, 간단히 「D99/D50」이라고 기재하는 경우가 있다.)로 표시되는 입도 분포가, 입자끼리의 응집을 방지하는 관점에서, 6.0 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5.5 이하이며, 더욱 바람직하게는 5.0 이하이다.
- [0116] D99/D50이 6.0 이하임으로써, 잠재성 경화제 (B)의 분체 입자 중의 조대 입자가 적고, 응집물의 생성을 억제하여, 에폭시 수지 조성물의 경화물의 물성이 손상되는 것을 억제하는 경향이 있다.
- [0117] D99/D50의 값이 작을수록, 잠재성 경화제 (B)의 입도의 분포가 샤프한 것을 의미하고, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서 균질한 경화물을 얻기 쉬워, 양호한 경화 성능이 얻어지는 경향이 있다.
- [0118] 또한, D99/D50의 값이 6.0 이하임으로써, 잠재성 경화제 (B)의 입도 분포가 좁아, 입경이 비교적 큰 입자가 존재하기 어려워지기 때문에, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 필름화했을 때, 당해 필름의 소정의 간극에의 침투성이 우수한 것이 되는 경향이 있다.
- [0119] 또한, D99/D50은 1.2 이상인 것이 바람직하다.
- [0120] D99/D50이 1.2 이상임으로써, 잠재성 경화제 (B)의 입자간에, 많은 간극이 생기는 것을 억제하는 경향이 있다. D99/D50은 보다 바람직하게는 1.5 이상이며, 더욱 바람직하게는 1.7 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 2.0 이상이다.
- [0121] 잠재성 경화제 (B)의 D99/D50은, 조대 입자나 미립계 입자의 제거와 같은 분급 조작에 의해, 6 이하로 제어할 수 있다.
- [0122] 또한, 잠재성 경화제 (B)는 단층의 입자여도 되지만, 경화제 성분의 코어와 상기 코어를 피복하는 셸을 갖는 코어셸형의 경화제 입자여도 된다.
- [0123] 상기 코어로서 사용하는 에폭시 수지용 경화제 입자(경화제 성분)를, 「에폭시 수지용 경화제 입자 (H)」, 「경화제 입자 (H)」, 또는 「경화제 (H)」라고 한다.
- [0124] 잠재성 경화제 (B)로서의 코어셸형의 경화제 입자는, 에폭시 수지용 경화제 입자 (H) 등으로 형성되는 코어(이하, 「코어 (c)」라고도 함)와, 상기 코어 (c)를 피복하는 셸(이하, 「셸 (s)」라고도 함)을 갖고, 상기 셸

(s)이 파수 1630cm^{-1} 이상 1680cm^{-1} 이하의 적외선을 흡수하는 결합기(이하, 「결합기 (x)」라고도 한다.)와, 파수 1680cm^{-1} 이상 1725cm^{-1} 이하의 적외선을 흡수하는 결합기(이하, 「결합기 (y)」라고도 함)와, 파수 1730cm^{-1} 이상 1755cm^{-1} 이하의 적외선을 흡수하는 결합기(이하, 「결합기 (z)」라고도 함)를, 적어도 그 표면에 갖는 것이 바람직하다.

[0125] 이렇게 구성되어 있으면, 잠재성 경화제 (B)의 입자끼리의 응집 비율이 저감되어, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 경화성, 저장 안정성 및 간극 침투성 모두가 우수한 것이 되는 경향이 있다.

[0126] 상술한 바와 같은 코어셀형의 경화제 입자이며 상기 셀 (s)가 상술한 소정의 결합기 (x), 결합기 (y), 결합기 (z)를 갖는 것인 잠재성 경화제 (B)를 얻는 방법으로서, 코어의 경화제 성분에, 소정의 캡슐화제를 선택하여 이들을 반응시키는 방법을 들 수 있다.

[0127] 또한, 잠재성 경화제 (B)는, 비표면적값(= $Y(\text{m}^2/\text{g})$)과 상기 체하 적산 분율 50%의 상기 입경 $D50(=X(\mu\text{m}))$ 이, 하기 식 (2)로 표시되는 관계를 충족시키는 것이 바람직하다.

[0128] $4.0X-1 \leq Y \leq 8.3X-1$ (2)

[0129] 하기 식 (2) 중, X는 잠재성 경화제 (B)의 체하 적산 분율 50%의 입경 $D50(\mu\text{m})$ 을 나타내고, Y는 비표면적값 (m^2/g)을 나타낸다.

[0130] 비표면적값과 입경 D50을 상기 식 (2)의 관계를 충족시키도록 하는 방법으로서, 예를 들어 잠재성 경화제 (B)의 표면을 개질하는 방법을 들 수 있다.

[0131] 또한, Y가 $4.0X-1$ 이상임으로써, 잠재성 경화제 (B)의 입자끼리의 응집을 억제할 수 있고, Y가 $8.3X-1$ 이하임으로써, 잠재성 경화제 (B)와 에폭시 수지 (A)를 혼합한 후의 안정성을 향상시킬 수 있다.

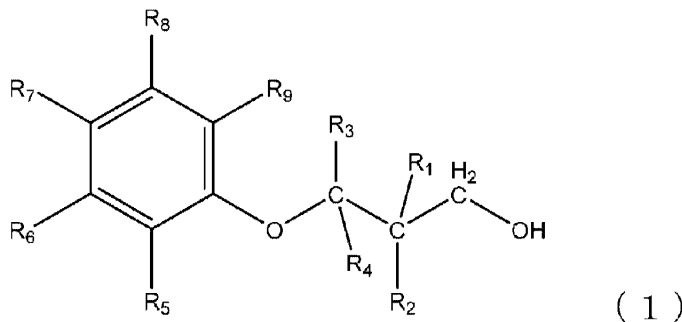
[0132] 또한, 잠재성 경화제 (B)가 경화제 성분의 코어와 상기 코어를 피복하는 셀을 갖는 코어셀형의 경화제 입자인 경우, 예를 들어 캡슐화제로 경화제 성분을 캡슐화한 것인 경우, 캡슐화 전의 상기 경화제 성분이, 상기 식 (2)를 충족시키면 된다.

[0133] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서, 잠재성 경화제 (B)의 함유량은, 소망 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 반응성의 관점에서, 0.2질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 2.0질량% 이상이다. 또한, 안정성의 관점에서, 50질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 40질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 30질량% 이하이다.

[0134] (알코올 (C))

[0135] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 하기 일반식 (1)로 표시되는 알코올 (C)를 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0136] 알코올 (C)를 함유함으로써, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 안정성을 유지하면서 반응성이 향상되는 경향이 있다.



[0137]

[0138] 상기 식 (1) 중, R_1 내지 R_9 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록실기, 알킬기, 방향족기, 헤테로 원자를 포함하는 치환기, 및 할로젠 원자를 포함하는 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종이며, R_1 내지 R_9 는, 각각 동

일하여도 달라도 되고, 또한 R₅ 내지 R₉에서 선택되는 어느 것이 서로 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 되고, 해당 환 구조는 식 중에 나타내져 있는 벤젠환과의 축합환이어도 된다.

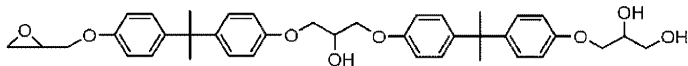
[0139] 상기 식 (1)로 나타내지는 알코올 (C)는, 상술한 잠재성 경화제 (B)에 대한 우수한 배위성과, 방향환을 갖는 것에 의한 에폭시 수지 (A)와의 상용성을 겸비하고, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 경화성을 향상시키는 기능을 갖는다.

[0140] 잠재성 경화제 (B)가 25℃에서 고체인 아민계 경화제인 경우, 알코올 (C)는 실온 조건 하에서는 잠재성 경화제 (B)에 작용을 하지 않는다. 그러나, 소정의 온도 이상의 조건 하가 되면, 알코올 (C)는 에폭시 수지 (A)에 대한 용해성이 향상되고, 용해 파라미터인 SP값이 아민계 경화제인 잠재성 경화제 (B)에 가까워지고, 잠재성 경화제 (B)를 에폭시 수지 (A)에 용해되기 쉽게 하는 작용에 의해 경화성이 향상되게 된다. 그 때문에, 25℃에서 고체인 아민계 경화제인 잠재성 경화제 (B)의 존재 하에, 알코올 (C)를 첨가함으로써, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서의 실온 안정성과, 가온 시의 경화성의 양립을 달성할 수 있다. 이 효과는 잠재성 경화제 (B)가 캡슐형이면 보다 현저하게 나타난다.

[0141] 또한, 잠재성 경화제 (B)에 대한 배위성을 높이고, 보다 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 경화성을 향상시키는 관점에서, 상기 알코올 (C)를 나타내는 식 (1) 중의 R₁이 히드록실기인 것이 바람직하다.

[0142] 또한, 히드록실기의 배위성을 입체 장애에 의해 저해하지 않는 관점에서, 상기 식 (1) 중의 R₂, R₃ 및 R₄가 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0143] 상기 식 (1)로 나타내지는 알코올 (C)로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 3-페녹시-1-프로판올, 3-페녹시-1,2-프로판디올, 3-페녹시-1,3-프로판디올, 메페네신(3-(2-메틸페녹시)-1,2-프로판디올), 구아이페네신(3-(2-메톡시페녹시)프로판-1,2-디올), 비스페놀 A(3-히드록시프로필)글리시딜에테르, 비스페놀 A(2,3-디히드록시프로필)글리시딜에테르, 및 하기 식 (1-1)로 표시되는 화합물(이하 「화합물 1」이라고도 함)을 들 수 있다.



3-(4-(2-(4-(2-히드록시-3-(4-(2-(4-(옥시란-2-일메톡시)페닐)프로판-2-일)페녹시)프로판-2-일)페놀)프로판-2-일)페녹시)프로판-1,2-디올 (1 - 1)

[0144]

[0145] 또한, 상기 식 (1)로 나타내지는 알코올 (C)로서는, 예를 들어 비스페놀 F형 에폭시 수지의 말단 에폭시기가 개환함으로써 생성되는 1-프로판올 구조를 갖는 화합물, 비스페놀 F형 에폭시 수지의 말단 에폭시기가 개환함으로써 생성되는 1,2-프로판디올 구조를 갖는 화합물(예를 들어 비스페놀 F 글리시딜2,3-디히드록시프로필에테르), 나프탈렌형 에폭시 수지 말단 에폭시기가 개환함으로써 생성되는 1-프로판올 구조를 갖는 화합물, 나프탈렌형 에폭시 수지 말단 에폭시기가 개환함으로써 생성되는 1,2-프로판디올 구조를 갖는 화합물, 페놀노블락형 에폭시 수지 말단 에폭시기가 개환함으로써 생성되는 1-프로판올 구조를 갖는 화합물, 페놀노블락형 에폭시 수지 말단 에폭시기가 개환함으로써 생성되는 1,2-프로판디올 구조를 갖는 화합물, 크레졸노블락형 에폭시 수지 말단 에폭시기가 개환함으로써 생성되는 1-프로판올 구조를 갖는 화합물, 크레졸노블락형 에폭시 수지 말단 에폭시기가 개환함으로써 생성되는 1,2-프로판디올 구조를 갖는 화합물 등을 들 수 있다.

[0146] 특히, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 증점 개시 온도를 저하시키는 효과가 높고, 에폭시 수지 (A)와의 상용성이 양호하기 때문에 균일한 에폭시 수지 조성물이 얻어지는 관점에서, 알코올 (C)로서는, 3-페녹시-1-프로판올, 3-페녹시-1,2-프로판디올, 비스페놀 A(3-히드록시프로필)글리시딜에테르, 비스페놀 A(2,3-디히드록시프로필)글리시딜에테르, 상기 화합물 1이 바람직하다.

[0147] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서의, 알코올 (C)의 함유량은, 소망 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 반응성을 향상시키는 관점에서, 에폭시 수지 (A)와 잠재성 경화제 (B)의 합계 100질량부에 대하여, 0.001질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005질량부 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.01질량부 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 0.1질량부 이상이다.

[0148] 또한, 안정성이나 경화 후의 물성의 관점에서, 20질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15질량부 이하이며, 더욱 바람직하게는 10질량부 이하이다.

[0149] (다른 경화제 성분)

- [0150] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 상술한 잠재성 경화제 (B) 이외의 다른 경화제 성분으로서, 페놀계 경화제, 활성 에스테르 경화제, 아민계 경화제, 산무수물계 경화제 및 티올계 경화제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 경화제를 포함하고 있어도 된다.
- [0151] <페놀계 경화제>
- [0152] 페놀 수지계 경화제로서는, 에폭시 수지 (A)를 경화할 수 있는 것이면, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 페놀노볼락, 비스페놀 A 노볼락, 크레졸노볼락, 나프톨 노볼락, 트리아진환 함유 페놀노볼락 등을 들 수 있다.
- [0153] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 유전 정점을 향상시키는 관점에서, 페놀계 경화제로서는, 트리아진환 함유 페놀노볼락이 바람직하다. 구체적으로는 LA3018, LA3018-50P, EXB9808, EXB9829(DIC(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0154] <활성 에스테르 경화제>
- [0155] 활성 에스테르 경화제로서는, 에폭시 수지 (A)의 경화제로서 기능하고, 활성 에스테르를 갖는 것이면, 특별히 한정되지 않지만, 1 분자 중에 2개 이상의 활성 에스테르기를 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0156] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 내열성 등의 관점에서, 활성 에스테르 경화제는, 카르복실산 화합물 및/또는 티오펜카르복실산 화합물과, 히드록시 화합물 및/또는 티올 화합물을 반응시킨 것으로부터 얻어지는 활성 에스테르 화합물이 보다 바람직하고, 카르복실산 화합물과, 페놀 화합물, 나프톨 화합물 및 티올 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 반응시킨 것으로부터 얻어지는 활성 에스테르 화합물이 더욱 바람직하다. 그리고, 카르복실산 화합물과 페놀성 수산기를 갖는 방향족 화합물을 반응시킨 것으로부터 얻어지는 1 분자 중에 2개 이상의 활성 에스테르기를 갖는 방향족 화합물이 보다 더욱 바람직하다. 그리고, 적어도 2개 이상의 카르복실산을 1 분자 중에 갖는 화합물과, 페놀성 수산기를 갖는 방향족 화합물을 반응시킨 것으로부터 얻어지는 방향족 화합물이며, 또한 상기 방향족 화합물의 1 분자 중에 2개 이상의 활성 에스테르기를 갖는 방향족 화합물이 보다 더욱 바람직하다.
- [0157] 활성 에스테르 경화제는 직쇄상 또는 분지상이어도 된다. 또한, 상기 「적어도 2개 이상의 카르복실산을 1 분자 중에 갖는 화합물」이, 지방족쇄를 포함하는 화합물인 경우, 당해 「적어도 2개 이상의 카르복실산을 1 분자 중에 갖는 화합물」을 사용하여 얻어지는 활성 에스테르 경화제는, 에폭시 수지 (A)와의 상용성이 높아진다. 또한, 이러한 활성 에스테르 경화제가 방향족환을 갖는 화합물이면, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 내열성을 높일 수 있다.
- [0158] 여기서, 활성 에스테르 경화제의 생성에 사용하는 카르복실산 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 벤조산, 아세트산, 숙신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 등을 들 수 있다. 특히, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 내열성의 관점에서, 숙신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산이 바람직하고, 이소프탈산, 테레프탈산이 보다 바람직하다.
- [0159] 활성 에스테르 경화제의 생성에 사용하는 티오펜카르복실산 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 티오아세트산, 티오벤조산 등을 들 수 있다.
- [0160] 활성 에스테르 경화제의 생성에 사용하는 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 하이드로퀴논, 레조르신, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 페놀프탈린, 메틸화비스페놀 A, 메틸화비스페놀 F, 메틸화비스페놀 S, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물로부터 얻어진 경화물의 내열성, 활성 에스테르 경화제의 용해성의 관점에서, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 메틸화비스페놀 A, 메틸화비스페놀 F, 메틸화비스페놀 S, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락이 보다 바람직하고, 카테콜, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락이 보다 바람직하고, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락이 더욱 바람직하고, 디

히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락이 보다 더욱 바람직하고, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락이 특히 바람직하고, 디시클로펜타디에닐디페놀이 보다 더욱 바람직하다.

[0161] 활성 에스테르 경화제의 생성에 사용하는 티올 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 벤젠디티올, 트리아진디티올 등을 들 수 있다.

[0162] 상기 활성 에스테르 경화제로서는, 일본 특허 공개 제2004-277460호 공보에 개시되어 있는 활성 에스테르 화합물을 사용해도 되고, 또한 시판되는 것을 사용할 수도 있다. 시판되고 있는 활성 에스테르 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 디시클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 것, 페놀노볼락의 아세틸화물, 페놀노볼락의 벤조일화물이 바람직하고, 특히 디시클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 디시클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 것으로서는, 예를 들어 EXB9451, EXB9460, EXB9460S(DIC(주)제), 페놀노볼락의 아세틸화물로서 DC808(미쓰비시 케미컬(주)제), 페놀노볼락의 벤조일화물로서 YLH1026(미쓰비시 케미컬(주)제) 등을 들 수 있다.

[0163] <아민계 경화제>

[0164] 아민계 경화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 디시안디아미드, 디시안디아미드-아닐린 부가물, 디시안디아미드-메틸아닐린 부가물, 디시안디아미드-디아미노디페닐메탄 부가물, 디시안디아미드-디아미노디페닐에테르 부가물 등의 디시안디아미드 유도체, 질산구아니딘, 탄산구아니딘, 인산구아니딘, 술폰산구아니딘, 중탄산아미노구아니딘 등의 구아니딘염, 아세틸구아니딘, 디아세틸구아니딘, 프로피오닐구아니딘, 디프로피오닐구아니딘, 시아노아세틸구아니딘, 숙신산구아니딘, 디에틸시아노아세틸구아니딘, 디시안디아미드, N-옥시메틸-N'-시아노구아니딘, N,N'-디카르보에톡시구아니딘, 메타페닐렌디아민, 파라페닐렌디아민, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르 등을 들 수 있다.

[0165] 또한, 상술한 잠재성 경화제 (B)가 아민 부위를 갖는 아민계 경화제인 경우, 이들 (B) 성분 이외의 아민계 경화제와는, 잠재성을 갖는지 여부에 의해 구별할 수 있다.

[0166] <산무수물계 경화제>

[0167] 산무수물계 경화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 무수프탈산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 무수말레산, 테트라히드로무수프탈산, 메틸테트라히드로무수프탈산, 무수메틸나드산, 헥사히드로무수프탈산, 메틸헥사히드로무수프탈산 등을 들 수 있다.

[0168] <티올계 경화제>

[0169] 티올계 경화제로서는, 1 분자 중에 2개 이상의 티올기를 함유하는 것이면 되고, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 3,3'-디티오디프로피온산, 트리메틸올프로판트리스(티오글리콜레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(티오글리콜레이트), 에틸렌글리콜디티오글리콜레이트, 1,4-비스(3-머캅토부틸옥시)부탄, 트리스[(3-머캅토프로피오닐옥시)-에틸]-이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3-머캅토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-머캅토프로피오네이트), 1,3,4,6-테트라키스(2-머캅토에틸)글리콜우릴, 4-부탄디티올, 1,6-헥산디티올, 1,10-데칸디티올 등을 들 수 있다. 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물로부터 얻어진 경화물의 내충격성의 관점에서, 1,4-비스(3-머캅토부틸옥시)부탄, 1,3,5-트리스(3-머캅토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트)가 바람직하고, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 저온 경화성의 관점에서, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트)가 보다 바람직하다.

[0170] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서의, 상기 잠재성 경화제 (B) 이외의 다른 경화제 성분의 함유량은, 원하는 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 반응성의 관점에서, 0.01질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 1.0질량% 이상이다. 또한, 안정성의 관점에서, 50질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 45질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 40질량% 이하이다.

[0171] (필름 형성성 폴리머 (D))

- [0172] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 필름 형성성 폴리머 (D)를 함유해도 된다.
- [0173] 필름 형성성 폴리머 (D)로서는, 캐스팅 또는 어느 일정의 두께로 도포 건조시킴으로써 필름상으로 형성한 경우에, 금이나 균열의 발생을 방지할 수 있어, 필름 형상을 유지할 수 있는 기능을 갖는 폴리머 전반을 사용할 수 있다.
- [0174] 필름 형성성 폴리머 (D)로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 페녹시 수지, 폴리비닐부티랄 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 그리고 카르복실기, 히드록실기, 비닐기 및 아미노기 등의 관능기를 갖는 엘라스토머류 등을 들 수 있다.
- [0175] 필름 형성성 폴리머 (D)는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0176] 필름 형성성 폴리머 (D)로서는, 장기 접촉 신뢰성이 우수한 페녹시 수지가 바람직하다. 페녹시 수지로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 비스페놀 A형 페녹시 수지, 비스페놀 F형 페녹시 수지, 비스페놀 A 비스페놀 F 혼합형 페녹시 수지, 비스페놀 A 비페닐 혼합형 페녹시 수지, 비스페놀 A 비스페놀 S 혼합형 페녹시 수지, 플루오렌환 함유 페녹시 수지, 카프로락톤 변성 비스페놀 A형 페녹시 수지 등을 들 수 있다.
- [0177] 필름 형성성 폴리머 (D)의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 수평균 분자량이 9,000 이상 23,000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 9,500 이상 21,000 이하이며, 더욱 바람직하게는 10,000 이상 20,000 이하이다. 여기서 수평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(이하 GPC라고 칭한다.)에 의한 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량이며, 폴리스티렌 환산 분자량이 728 이상인 영역에 대하여 평균값을 산출한 값이다.
- [0178] 필름 형성성 폴리머 (D)의 수평균 분자량이 9,000 이상임으로써, 경화된 에폭시 수지 (A)의 가교 구조로부터의 필름 형성성 폴리머 (D)의 빠져나감을 억제할 수 있어, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 경화물의 응집력의 저하를 억제할 수 있고, 따라서 프린트 배선판 내의 기관끼리나, 프린트 배선판과 반도체 패키지의 접촉 신뢰성의 저하를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0179] 한편, 필름 형성성 폴리머 (D)의 수평균 분자량이 23,000 이하임으로써, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 접착층의 재료로서 사용한 접착 필름이, 소정의 기관 또는 IC 칩 등의 피접착물과 높은 밀착성을 유지할 수 있고, 또한 접촉 시에 국소적인 경화 불량 발생을 억제할 수 있어, 배선 및 전극의 부식 발생이 일어나기 어렵고, 높은 절연 신뢰성이 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0180] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서의, 필름 형성용 폴리머 (D)의 함유량은, 원하는 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 필름화한 후의 균열 방지의 관점에서, 5질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 15질량% 이상이다. 또한, 바니시의 취급성이나 필름의 제작 용이성의 관점에서, 90질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 80질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 70질량% 이하이다.
- [0181] 필름 형성용 폴리머 (D)의 함유량을 상기 수치 범위로 함으로써, 필름화했을 때의 보존 안정성이 양호하고, 맵성이나 경화 성능이 우수한 에폭시 수지 조성물이 얻어진다.
- [0182] (충전제 (E))
- [0183] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 충전제 (E)를 더 포함하고 있는 것이 바람직하다.
- [0184] 충전제 (E)로서는, 특별히 한정되지 않지만, 열팽창 계수나 열전도성의 관점에서, 무기 충전제, 무기 충전제를 실란 커플링제로 처리한 무기 충전제, 그리고 접착 강도 향상 및 내크랙성 향상의 관점에서, 유기 충전제 등을 들 수 있다.
- [0185] 충전제 (E)는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 병용해도 된다. 또한, 충전제 (E)의 형상은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 부정형상, 구상, 인편상 중 어느 형태여도 된다.
- [0186] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물이 무기 충전제를 함유함으로써, 열팽창 계수를 조정할 수 있어, 내열성 및 내습성이 향상되는 경향이 있다.
- [0187] 무기 충전제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 탈크, 소성 클레이, 미소성 클레이, 마이카, 유리 등의 규산염; 산화티타늄, 산화알루미늄(알루미나), 용융 실리카(용융 구상 실리카, 용융 파쇄 실리카), 합성 실리카, 결정 실리카 등의 산화실리카 등의 산화물; 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 하이드로탈사이트 등의 탄산염; 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘 등의 수산화물; 황산바륨, 황산칼슘 등의 황산염; 아황산칼슘 등

아황산염; 붕산아연, 메타붕산바륨, 붕산알루미늄, 붕산칼슘, 붕산나트륨 등의 붕산염; 질화알루미늄, 질화붕소, 질화규소 등의 질화물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물의 내열성, 내습성 및 강도를 향상시킬 수 있는 관점에서, 용융 실리카, 결정 실리카 및 합성 실리카 분말이 바람직하고, 또한 산화규소, 산화알루미늄 및 질화붕소 중 어느 것이 바람직하다. 이들을 사용함으로써, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물의 열팽창 계수를 억제할 수 있기 때문에, 냉열 사이클 시험의 개선 등이 예상된다.

- [0188] 충전제 (E)로서 무기 충전제를 사용하는 경우, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물 중의 무기 충전제의 함유량은, 소망 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 에폭시 수지 조성물의 총량에 대하여 바람직하게는 10질량% 이상 90질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 20질량% 이상 85질량% 이하이다.
- [0189] 무기 충전제의 함유량을 10질량% 이상으로 함으로써, 우수한 저열팽창 계수를 실현할 수 있는 경향이 있다. 무기 충전제의 함유량을 90질량% 이하로 함으로써, 탄성률의 상승을 보다 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0190] 무기 충전제는, 실란 커플링제로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다.
- [0191] 실란 커플링제는, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물 중에 함유시킴으로써, 그 성능은 발휘되지만, 실란 커플링제로 무기 충전제의 표면 처리를 행함으로써, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서, 더한층 저점도화를 실현할 수 있는 경향이 있다.
- [0192] 실란 커플링제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 3-글리시옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시옥시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, N-페닐-γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)3-아미노프로필메틸트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, N-(2-(비닐벤질아미노)에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란염산염, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란 등의 실란 커플링제를 들 수 있다.
- [0193] 이들 중에서도, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 경화 후의 접착 강도의 관점에서, 종합성 판능기를 갖는 실란 커플링제가 바람직하다.
- [0194] 유기 충전제는, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서, 응력 완화성을 갖는 내충격 완화제로서의 기능을 갖는다.
- [0195] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 유기 충전제를 함유함으로써, 각종 접속 부재와의 접착성이 한층 더 향상된다. 또한, 크랙의 발생 및 진전을 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0196] 유기 충전제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 아크릴 수지, 실리콘 수지, 부타디엔 고무, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리비닐부티랄, 폴리아릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 아크릴 고무, 폴리스티렌, NBR, SBR, 실리콘 변성 수지, 및 이들을 성분으로서 포함하는 공중합체의 유기 미립자 등을 들 수 있다.
- [0197] 접착성 향상의 관점에서, 상기 유기 미립자로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산알킬-부타디엔-스티렌 공중합체, (메트)아크릴산알킬-실리콘 공중합체, 실리콘-(메트)아크릴 공중합체, 실리콘과 (메트)아크릴산의 복합체, (메트)아크릴산알킬-부타디엔-스티렌과 실리콘의 복합체 및 (메트)아크릴산알킬과 실리콘의 복합체가 바람직하다.
- [0198] 상기 유기 충전제로서는, 코어셸형의 구조를 갖고, 코어층과 셸층에서 조성이 다른 유기 미립자를 사용할 수도 있다.
- [0199] 코어셸형의 유기 미립자로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 실리콘-아크릴 고무를 코어로 하여 아크릴 수지를 그래프트한 입자, 및 아크릴 공중합체에 아크릴 수지를 그래프트한 입자 등을 들 수 있다.
- [0200] 코어셸형의 유기 미립자의 함유에 의한 저탄성률화에 의해, 필렛부에 발생하는 응력이 저감되어, 크랙의 발생을 억제할 수 있는 경향이 있다. 또한, 크랙이 발생한 경우에는, 함유시킨 코어셸형의 유기 미립자가 응력 완화제로서 작용하여, 크랙의 진전을 억제하는 경향이 있다.
- [0201] 상기 코어층의 구성 재료로서는, 유연성이 우수한 재료가 사용되는 것이 바람직하다. 코어층의 구성 재료로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 실리콘계 엘라스토머, 부타디엔계 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 아크릴계 엘라스토머, 폴리올레핀계 엘라스토머 및 실리콘/아크릴계 복합계 엘라스토머 등을 들 수 있다.
- [0202] 한편, 상기 셸층의 구성 재료로서는, 반도체 수지 밀봉재의 다른 성분에 대한 친화성, 특히 에폭시 수지에 대한

친화성이 우수한 재료가 바람직하다. 셀층의 구성 재료로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 아크릴 수지 및 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴 수지가, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물 중의 다른 성분에 대한 친화성, 특히 에폭시 수지 (A)에 대한 친화성의 관점에서 특히 바람직하다.

- [0203] 충전제 (E)로서 유기 충전제를 사용하는 경우, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물 중의 유기 충전제의 함유량은, 원하는 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 에폭시 수지 조성물의 총량에 대하여 바람직하게는 1질량% 이상 20질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 2질량% 이상 18질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 3질량% 이상 16질량% 이하이다.
- [0204] 유기 충전제의 함유량이 1질량% 이상임으로써, 응력 완화가 작용하여, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 접착력이 향상되는 효과가 얻어진다. 유기 충전제의 함유량이 20질량% 이하임으로써, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서 내열 리플로우성이 향상되는 효과가 얻어진다.
- [0205] (첨가제 (F))
- [0206] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 상술한 알코올 (C), 필름 형성성 폴리머 (D) 및 충전제 (E) 이외의, 다른 첨가제 (F)를 더 포함해도 된다.
- [0207] 첨가제 (F)로서는, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 점도 조정 등의 관점에서, 예를 들어 반응성 희석제, 용제, 열가소성 폴리머, 안정화제, 액상 저응력제, 난연제 및 레벨링제 등을 사용할 수 있다.
- [0208] 첨가제 (F)는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0209] 첨가제 (F)의 함유량은, 원하는 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물 전체에 대하여, 0.00001질량% 이상이 바람직하고, 0.0001질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.001질량% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 첨가제 (F)의 함유량은, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물 전체에 대하여 20질량% 미만인 바람직하고, 15질량% 미만이 보다 바람직하고, 10질량% 미만이 더욱 바람직하고, 8질량% 미만이 보다 더욱 바람직하고, 7질량% 미만이 보다 더욱 바람직하고, 6질량% 미만이 특히 바람직하고, 5질량% 미만이 한층 더 바람직하고, 3질량% 미만이 매우 더 바람직하고, 2질량% 미만이 매우 특히 바람직하다.
- [0210] <반응성 희석제>
- [0211] 반응성 희석제는, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 점도를 낮춤과 함께, 잠재성 경화제 (B)와 반응하여 경화물의 일부가 될 수 있는 것이다.
- [0212] 반응성 희석제는, 그 분자 내에 글리시딜기를 1개 이상 함유하는 화합물을 사용할 수 있다. 반응성 희석제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 부틸글리시딜에테르, 디글리시딜아닐린, N,N'-글리시딜-o-톨루이딘, 페닐글리시딜에테르, 스티렌옥사이드, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르 및 1,6-헥산디올디글리시딜에테르 등을 들 수 있다.
- [0213] 또한, 앞에서 설명한 반응성 희석제로서 사용할 수 있는 에폭시 수지를 들 수 있다. 즉, 반응 희석제로서는, 예를 들어 2-에틸헥실글리시딜에테르, 시클로헥산디메탄올디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 실리콘 변성 에폭시 수지, (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 부탄디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 시클로헥산형 디글리시딜에테르, 디시클로펜타디엔형 디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 비닐(3,4-시클로헥센)디옥시드, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)-5,1-스피로-(3,4-에폭시시클로헥실)-m-디옥산, 테트라글리시딜비스(아미노메틸)시클로헥산과 같은 글리시딜아민형 에폭시 수지, 1,3-디글리시딜-5-메틸-5-에틸히단토인형 에폭시 수지, 1,3-비스(3-글리시독시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산형 에폭시 수지, 페닐글리시딜에테르, 크레실글리시딜에테르, p-s-부틸페닐글리시딜에테르, p-tert-부틸페닐글리시딜에테르, o-페닐페놀글리시딜에테르, p-페닐페놀글리시딜에테르, N-글리시딜프탈이미드, n-부틸글리시딜에테르, 2-에틸헥실글리시딜에테르, α-피넨옥시드, 알릴글리시딜에테르, 1-비닐-3,4-에폭시시클로헥산, 1,2-에폭시-4-(2-메틸옥시라닐)-1-메틸시클로헥산, 1,3-비스(3-글리시독시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 네오데칸산글리시딜에스테르 등의 각종 에폭시 수지류 등도 들 수 있다.
- [0214] 또한, 반응성 희석제로서, 각종 모노에폭시 화합물이나 다가 알코올의 글리시딜에테르 화합물도 사용할 수 있지만, 이들은, 잠재성 경화제 (B)와의 반응에 기여하는 관능기(에폭시기, 글리시딜기)가 1 분자 중에 1개만이며,

경화 시에 삼차원적인 가교를 형성할 수 없기 때문에, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 경화물의 유리 전이 온도(Tg)나 강인성을 충분한 것으로 할 수 없는 경향이 있다. 따라서, 반응성 희석제로서는, 1 분자 중에 2 이상의 글리시딜기를 포함하는 화합물이, 경화 시에 3차원적으로 가교를 형성할 수 있기 때문에, 바람직하다. 이에 의해, 경화 시에 있어서의 유리 전이 온도(Tg)나 강인성의 저하를 억제하는 경향이 있다.

- [0215] 반응성 희석제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0216] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물 중의 반응성 희석제의 함유량은, 원하는 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 에폭시 수지 (A) 100질량부에 대하여 1.0질량부 이상 30질량부 이하가 바람직하다. 반응성 희석제의 함유량이 1.0질량부 이상임으로써, 상온에서의 에폭시 수지 조성물의 점도 상승을 억제하여, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 배선 매립용 필름으로서 사용하는 경우에, 양호한 매립성이 얻어지는 경향이 있다. 또한, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 경화 시에 있어서의 유리 전이 온도(Tg)나 강인성의 저하를 억제하여, 필름 크랙의 발생 및 진전을 억제하는 경향이 있다.
- [0217] 한편, 반응성 희석제의 함유량이, 에폭시 수지 (A) 100질량부에 대하여 30질량부 이하임으로써, 피착체와의 밀착성의 저하를 억제하여, 흡습 리플로우 시험 시의 박리를 억제하는 경향이 있다.
- [0218] 또한, 충전제 (E)를 고충전화했을 때에 발생하는 에폭시 수지 조성물의 점도 상승을 억제할 목적으로 반응성 희석제의 함유량을 많게 조정해도 된다.
- [0219] <용제>
- [0220] 용제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 디클로로메탄, 클로로포름 등의 할로겐계 용제; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 등의 방향족계 용제; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 지방족 케톤, 아세토페논 등의 방향족 케톤 등의 케톤류 용제; 등을 들 수 있다.
- [0221] 또한, 아세트산에틸, 디메틸포름아미드, 메틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 용제를, 상기 용제와 조합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서도, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 용해성과 비점의 관점에서, 에스테르류로서 아세트산에틸을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0222] 아세트산에틸과 조합하는 상기 용제로서는, 톨루엔과 같은 비점이 120℃ 이하인 방향족계 용제가 바람직하다. 또한, 용제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0223] <열가소성 폴리머>
- [0224] 열가소성 폴리머로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리아미드 수지, 폴리아미드, 폴리에스테르 수지, 폴리아우레탄 수지, 아크릴 수지, 카르복실산비닐에스테르 및 폴리에테르 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴 수지가 바람직하고, 카르복실산비닐에스테르가 보다 바람직하다. 또한, 열가소성 폴리머는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0225] 또한, 아크릴 수지로서는, 유리 전이 온도(Tg)가 25℃ 이하인 아크릴 수지가 바람직하고, 히드록시기 함유 아크릴 수지, 카르복시기 함유 아크릴 수지, 산무수물기 함유 아크릴 수지, 에폭시기 함유 아크릴 수지, 이소시아네이트기 함유 아크릴 수지 및 우레탄기 함유 아크릴 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 수지가 보다 바람직하고, 페놀성 수산기 함유 아크릴 수지가 더욱 바람직하다. 여기서, 「아크릴 수지」란, (메트)아크릴레이트 구조를 함유하는 수지를 말하고, 이들 수지에 있어서 (메트)아크릴레이트 구조는 주쇄에 포함되어 있어도 측쇄에 포함되어 있어도 된다.
- [0226] 아크릴 수지의 수평균 분자량(Mn)은 바람직하게는 10,000 이상 1,000,000 이하, 보다 바람직하게는 30,000 이상 900,000 이하이다. 여기서, 아크릴 수지의 수평균 분자량(Mn)은 GPC(겔 투과 크로마토그래피)를 사용하여 측정되는 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량이다.
- [0227] 또한, 아크릴 수지가 관능기를 갖는 경우의 관능기 당량은, 바람직하게는 1000 이상 50000 이하, 보다 바람직하게는 2500 이상 30000 이하이다.
- [0228] 카르복실산비닐에스테르는, 상기 카르복실산비닐에스테르와 공중합 가능한 모노머를 모노머 단위로서 포함하고 있어도 된다. 이러한 모노머로서는, 예를 들어 카르복실산알릴에스테르, (메트)아크릴산알킬에스테르를 들 수 있고, 구체적으로는 아세트산알릴, (메트)아크릴산메틸 및 (메트)아크릴산에틸을 들 수 있다.
- [0229] <안정화제>

- [0230] 안정화제로서는, 저장 안정성을 향상시키는 재료를 사용할 수 있고, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 봉산 및 환상 봉산에스테르 화합물 등을 들 수 있다.
- [0231] 환상 봉산에스테르 화합물이란, 봉소가 환식 구조에 포함되어 있는 것이다. 환상 봉산에스테르 화합물로서는, 2,2'-옥시비스(5,5'-디메틸-1,3,2-옥사보리난)이 바람직하다.
- [0232] 또한, 안정화제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0233] <액상 저응력제>
- [0234] 액상 저응력제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리알킬렌글리콜류 및 그 아민 변성체, 폴리부타디엔, 아크릴로니트릴 등의 유기 고무; 디메틸실록산 등의 실리콘 고무; 실리콘 오일 등을 들 수 있다.
- [0235] 또한, 액상 저응력제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0236] 액상 저응력제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 예폭시 수지 (A)의 질량(100질량부)에 대하여 바람직하게는 5.0질량부 이상 40질량부 이하이며, 보다 바람직하게는 10질량부 이상 20질량부 이하이다.
- [0237] <난연제>
- [0238] 난연제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 브롬계 난연제, 인계 난연제 및 무기계 난연제 등을 들 수 있다.
- [0239] 브롬계 난연제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 테트라브로모페놀 등을 들 수 있다.
- [0240] 인계 난연제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파난스텐-10-옥사이드 및 그 에폭시 유도체, 트리페닐포스핀이나 그의 유도체, 인산에스테르, 축합 인산에스테르, 포스파젠 화합물 등을 들 수 있다.
- [0241] 질소계 난연제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 구아니딘계 난연제, 트리아진 구조 함유 페놀, 폴리인산멜라민 및 이소시아누르산 등을 들 수 있다.
- [0242] 무기계 난연 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 수산화마그네슘 및 수산화알루미늄 등을 들 수 있다. 무기계 난연 화합물은, 내열성의 관점에서 수산화마그네슘이 바람직하다.
- [0243] 또한, 난연제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0244] 난연제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 예폭시 수지 (A)의 질량(100질량부)에 대하여 바람직하게는 5.0질량부 이상 200질량부 이하이며, 보다 바람직하게는 10질량부 이상 100질량부 이하이다.
- [0245] <레벨링제>
- [0246] 레벨링제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 실리콘계 레벨링제 및 아크릴계 레벨링제 등을 들 수 있다.
- [0247] 또한, 레벨링제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0248] [접착 필름]
- [0249] 본 실시 형태의 접착 필름은, 지지체와 상기 지지체 상에 본 실시 형태의 예폭시 수지 조성물을 포함하는 수지층을 갖는다.
- [0250] 지지체로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하 「PET」라고 약칭하는 경우가 있다.), 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 나아가 이형지나 구리박, 알루미늄박 등의 금속박 등을 들 수 있고, 이들을 매트 처리, 코로나 처리 외에도, 이형 처리를 실시하여도 된다. 지지체의 두께는 바람직하게는 10 μ m 이상 150 μ m 이하이다.
- [0251] 수지층은, 본 실시 형태의 예폭시 수지 조성물을 50질량% 이상 100질량% 이하 함유하는 것이 신뢰성의 관점에서 바람직하다. 수지층은 그 밖에도 도전 입자를 함유해도 된다.
- [0252] 본 실시 형태의 접착 필름은, 프린트 배선판의 빌드업층 형성용의 접착 필름이나, 반도체 칩 패키지의 절연층용의 접착 필름으로 할 수 있다.

- [0253] 본 실시 형태의 프린트 배선판은, 상기 접착 필름의 경화물을 구비하는 것이며, 본 실시 형태의 반도체 칩 패키지는, 상기 접착 필름의 경화물을 구비한다.
- [0254] 본 실시 형태의 반도체 장치는, 상기 프린트 배선판 및/또는 반도체 칩 패키지를 구비한다.
- [0255] [에폭시 수지 조성물의 제조 방법]
- [0256] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 상술한 에폭시 수지 (A)와 잠재성 경화제 (B)와, 필요에 따라서 상기 잠재성 경화제 (B) 이외의 다른 경화제, 알코올 (C), 필름 형성용 폴리머 (D), 충전제 (E), 첨가제 (F) 등을 혼합함으로써 제조할 수 있다. 혼합 방법은 당업계에서 공지된 방법을 적용할 수 있다. 예를 들어, 경화되지 않을 정도의 온도까지 가온하여 혼합하거나, 유기 용매에 각 수지 조성물을 용해시키거나 분산시키거나 하여 바니시화하거나 하는 방법을 들 수 있다.
- [0257] [접착 필름의 제작 방법]
- [0258] 접착 필름의 제조 방법으로서, 예를 들어 에폭시 수지 (A), 잠재성 경화제 (B) 및 필요에 따라서, 상기 잠재성 경화제 이외의 다른 경화제, 알코올 (C), 필름 형성용 폴리머 (D), 충전제 (E) 및 첨가제 (F) 등을 가온에 의해 용제에 용해시키거나 또는 균일하게 분산시킨 후, 필요에 따라서 50℃ 이하로 냉각시켜, 에폭시 수지 조성물의 바니시를 얻는다. 바니시 중의 고형분 농도는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 30질량% 이상 80질량% 이하이다.
- [0259] 용제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 디클로로메탄, 클로로포름 등의 할로젠계 용제; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 등의 방향족계 용제; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 지방족 케톤, 아세토페논 등의 방향족 케톤 등의 케톤류 용제; 등을 들 수 있다. 또한, 아세트산에틸, 디메틸포름아미드, 메틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 기타 용제를 함께 사용할 수도 있다. 이들 중에서도, 에폭시 수지 조성물의 용해성과 비점의 관점에서, 기타 용제로서 아세트산에틸을 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 아세트산에틸과 조합하는 상술한 용제로서는, 톨루엔과 같은 비점이 120℃ 이하인 방향족계 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 용제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0260] 본 실시 형태의 접착 필름의 제조 공정에 있어서는, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을, 아세트산에틸류를 포함하는 혼합 용제에 실온에서 용해시키는 것이 바람직하다. 여기에서 말하는 실온에서 용해시킨다는 것은, 고형분 농도가 10질량%로 혼합했을 때, 실온에서 용액 상태가 얻어지는 것을 의미하고, 실질적으로 고형분이 존재하지 않는 상태가 1일 이상, 바람직하게는 30일 이상 유지되는 상태를 말한다.
- [0261] 본 실시 형태의 접착 필름은, 상기 에폭시 수지 조성물의 바니시를 지지 필름 상에 도포하고, 가열 건조시킴으로써 용제를 제거하여 필름화함으로써 제조할 수 있다. 이에 의해, 반경화상의 접착 필름이 얻어진다. 상술한 바와 같이 가열 건조시킨 후의 접착 필름의 두께는, 5 μ m 이상 200 μ m 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 μ m 이상 120 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 7 μ m 이상 70 μ m 이하이며, 보다 더욱 바람직하게는 10 μ m 이상 20 μ m 이하이다.
- [0262] 본 실시 형태의 접착 필름은, 사용 부재를 작게 할 수 있는 관점에서, 두께가 200 μ m 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 120 μ m 이하이며, 더욱 바람직하게는 70 μ m 이하이며, 더욱 바람직하게는 20 μ m 이하이다. 또한, 매립성, 절연성 확보의 관점에서, 두께가 5 μ m 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 7 μ m 이상이며, 더욱 바람직하게는 10 μ m 이상이다.
- [0263] 상기 가열 건조 조건으로서, 가열 온도가 60℃ 이상 150℃ 이하, 바람직하게는 90℃ 이상 120℃ 이하이고, 가열 시간이 1분 이상 20분 이하, 바람직하게는 2분 이상 10분 이하이다.
- [0264] 가열 건조 조건이 이 범위 내이면, 얻어지는 접착 필름 중에 잔류하는 용제가 충분히 제거되어, 접착 필름 중의 휘발분을 1질량% 이하로 할 수 있다. 또한, 성막에 의한 접착 필름의 경화를 억제할 수 있어, 본 실시 형태의 접착 필름을, 소정의 내층 회로 기판 상에 적층하여 사용하는 경우, 배선간의 매립성을 확보할 수 있다.
- [0265] 접착 필름의 제조 공정에 있어서, 지지체에, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 함유하는 바니시를 도공하는 방법으로서, 공지된 방법을 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 바 코터, 립 코터, 다이 코터, 롤 코터, 닥터 블레이드 코터 등을 들 수 있다.
- [0266] [프린트 배선판]

- [0267] 본 실시 형태의 프린트 배선판은, 상기한 본 실시 형태의 접착 필름을 경화한 층을 포함한다. 접착 필름을 사용하여 프린트 배선판을 제조하는 경우에는, 상기 방법으로 제조한 접착 필름을 패턴 가공된 내층 회로 기판에 접합하고, 지지체층에서 가압, 가열하면서 라미네이팅한다. 내층 회로 표면은 미리 조화 처리되어 있어도 된다. 라미네이팅은 상압 또는 감압 하에서, 배치식 또는 롤에서의 연속식으로 행하지만, 양면 동시에 라미네이팅하는 것이 바람직하다. 이 때의 라미네이팅 조건은, 압착 온도가 70℃ 내지 150℃, 압착 압력이 0.1 내지 60MPa의 범위가 바람직하다. 또한, 보이드 삭감의 관점에서 2KPa 이하의 감압 하에 라미네이팅하는 것이 바람직하다. 압착 후의 접착 필름의 두께를 유지하는 관점에서, 압착 압력은 40MPa 이하가 바람직하다.
- [0268] 라미네이팅 후, 실온까지 냉각시키고 나서, 접착 필름으로부터 지지체를 박리한 후, 내층 회로 기판에 적층된 수지층을 가열 경화시킨다. 경화의 조건으로서는, 경화 온도가 130 내지 250℃, 경화 시간이 30분 내지 180분의 범위 내가 바람직하다.
- [0269] 이어서, 바이아 홀이 되는 개소를 탄산 가스 레이저 등의 레이저로 형성한 후, 스미어의 제거와 도금의 밀착성 향상을 목적으로 하여, 과망간산염, 중크롬산염, 오존 등의 산화제로 조면화 처리를 행한다. 그 후, 무전해 도금, 전해 도금에 의해 테두리층의 수지층 상에 선택적으로 도체 회로를 형성하고, 동시에 바이아 홀의 내벽에 도체층을 형성함으로써 외층 회로를 형성한다. 그 후, 150 내지 250℃의 범위의 온도에서, 30분 내지 60분의 범위의 시간 어닐 처리함으로써, 도체층과 수지층의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 이와 같이 하여 얻어진 도체 회로층 상에, 또한 본 실시 형태의 접착 필름을 사용하여 상기 제조 방법을 반복함으로써, 다단의 빌드업층을 형성하여 다층 프린트 배선판을 제조할 수 있다.
- [0270] 가열 경화 시에는, 유기 화합물을 휘발시키며, 또한 분해를 억제하는 관점에서, 220℃ 이하의 조건 하에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0271] [반도체 칩 패키지, 반도체 장치]
- [0272] 본 실시 형태의 반도체 칩 패키지는, 상기 접착 필름의 경화물을 구비한다.
- [0273] 본 실시 형태의 반도체 장치는, 상기 프린트 배선판 및/또는 반도체 칩 패키지를 구비한다.
- [0274] [접착 필름의 사용 방법]
- [0275] 본 실시 형태의 접착 필름은, 상기 [프린트 배선판]에 기재한 바와 같이, 압착 압력 40MPa 이하의 조건 하에서 라미네이팅하고, 그 후, 온도 220℃ 이하의 가열 조건 하에서 가열 경화를 행하여, 소정의 적층재나 반도체 칩 패키지를 제작하는 것이 바람직하다.
- [0276] 압착 압력은, 보다 바람직하게는 20MPa 이하이며, 더욱 바람직하게는 10MPa 이하이다.
- [0277] 가열 경화의 온도는, 보다 바람직하게는 200℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 180℃ 이하이다.
- [0278] 압착 압력을 40MPa 이하로 함으로써, 압착 후에 있어서, 실용상 충분한 두께를 확보할 수 있다.
- [0279] 또한, 가열 경화의 온도를 220℃ 이하로 함으로써, 유기 화합물을 충분히 휘발할 수 있으며, 나아가 접착 필름의 수지층의 분해를 방지할 수 있다.
- [0280] **실시예**
- [0281] 이하, 실시예 및 비교예를 들어, 본 실시 형태를 더욱 상세하게 설명하지만, 이들은 예시적인 것이며, 본 발명은 이하의 실시예 및 비교예에 의해 한정되는 것은 아니다. 즉, 당업자는 이하에 나타내는 실시예에 다양한 변경을 가하여 본 발명을 실시할 수 있다.
- [0282] 또한, 이하에 있어서 특별히 언급하지 않는 한, 「부」는 질량 기준이다.
- [0283] 또한, 이하의 실시예에 있어서의 각종 제조 조건이나 평가 결과의 값은, 본 발명의 실시 양태에 있어서의 상한 또는 하한의 바람직한 값으로서의 의미를 갖는다. 바람직한 범위는 상기한 상한 또는 하한의 바람직한 값으로서의 의미를 갖는 것이며, 바람직한 범위는 상기한 상한 또는 하한의 값과, 하기 실시예의 값 또는 실시예끼리의 값의 조합으로 규정되는 범위여도 된다.
- [0284] [에폭시 수지 조성물의 구성 재료의 제조]
- [0285] 이하, 후술하는 실시예 및 비교예의 에폭시 수지 조성물에 사용하는 구성 재료의 제조예를 나타낸다.

- [0286] ((제조예 1) 에폭시 수지용 경화제 1의 제조)
- [0287] 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쓰비시 케미컬(주)제: 상품명 「jER828EL」) 1 당량과, 2-에틸-4-메틸이미다졸 1 당량(활성 수소 환산)을, n-부탄올과 톨루엔의 1:1 혼합 용매 중, 80℃에서 반응시켰다. 그 후, 감압 하에서 과잉의 아민을 용제와 함께 증류 제거하여, 25℃에서 고체인 블록상 에폭시 수지용 경화제를 얻었다.
- [0288] 이어서, 상기 블록상 에폭시 수지 경화제를 제트 밀로 분쇄하고, 나아가 분급기에 의한 분급 조작을 실시하여, 비표면적값이 3.63m²/g, 체하 평균 입경 D50이 2.50μm, D99/D50이 5.4인 분포를 갖는 에폭시 수지용 경화제인, 에폭시 수지용 경화제 1을 얻었다.
- [0289] ((제조예 2) 캡슐화된 에폭시 수지용 경화제 2의 제조)
- [0290] 헥산 200질량부 중에, 상기 에폭시 수지용 경화제 1을 100질량부, 균일 분산시키고, 캡슐화제(도소(주)제: 상품명 「MR-400」) 30질량부를 첨가하고, 50℃에서 교반하면서 3시간 반응을 행하여, 25℃에서 고체인 캡슐화된 에폭시 수지용 경화제 2를 얻었다.
- [0291] 얻어진 에폭시 수지용 경화제 2의 IR 측정을 행한 바, 셀에 있어서, 파수 1630cm⁻¹ 이상 1680cm⁻¹ 이하의 적외선을 흡수하는 결합기 (x), 파수 1680cm⁻¹ 이상 1725cm⁻¹ 이하의 적외선을 흡수하는 결합기 (y), 파수 1730cm⁻¹ 이상 1755cm⁻¹ 이하의 적외선을 흡수하는 결합기 (z)에서 기인하는 피크가 확인되었다.
- [0292] ((제조예 3) 에폭시 수지용 경화제 3의 제조)
- [0293] 상기 (제조예 1)에서 얻은 에폭시 수지용 경화제 1을 사용하여, 어스테크니카 가부시키가이샤제의 크립톤오르브를 사용하고, 온도 10℃, 습도 30%의 환경 하, 회전 속도 13500rpm, 공급 속도 10kg/hr, 풍량 3m³/min으로, 형상 보정 처치를 행하였다. 분급기에 사이클론식 포집기, 백 필터를 부착시키고, 분급 조작을 행하여, 비표면적값이 2.67m²/g, D50이 3.1μm, D99/D50이 4.5가 되는 입도의 분포를 갖는 에폭시 수지용 경화제인 에폭시 수지용 경화제 3을 얻었다.
- [0294] ((제조예 4) 캡슐화된 에폭시 수지용 경화제 4의 제조)
- [0295] 헥산 200질량부 중에, 상기 에폭시 수지용 경화제 3을 100질량부, 균일 분산시키고, 캡슐화제(도소(주)제: 상품명 「코로네이트 T100」) 20질량부를 첨가하고, 50℃에서 교반하면서 3시간 반응을 계속하여, 25℃에서 고체인 캡슐화된 에폭시 수지용 경화제 4를 얻었다.
- [0296] 얻어진 에폭시 수지용 경화제 4의 IR 측정을 행한 바, 셀에 있어서, 파수 1630cm⁻¹ 이상 1680cm⁻¹ 이하의 적외선을 흡수하는 결합기 (x), 파수 1680cm⁻¹ 이상 1725cm⁻¹ 이하의 적외선을 흡수하는 결합기 (y), 파수 1730cm⁻¹ 이상 1755cm⁻¹ 이하의 적외선을 흡수하는 결합기 (z)에서 기인하는 피크가 확인되었다.
- [0297] ((제조예 5) 에폭시 수지용 경화제 5의 제조)
- [0298] 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쓰비시 케미컬(주)제: 상품명 「jER828EL」) 1 당량과, 2-메틸이미다졸 1 당량(활성 수소 환산)을, n-부탄올과 톨루엔의 1:1 혼합 용매 중, 80℃에서 반응시켰다. 그 후, 감압 하에서 과잉의 이미다졸과 용제를 모두 증류 제거하여, 25℃에서 고체인 블록상 에폭시 수지용 경화제를 얻었다. 얻어진 에폭시 수지용 경화제에 대하여 터보 밀로 분쇄를 행하여, 비표면적값이 0.36m²/g, 체하 평균 입경 D50이 9.80μm, D99/D50이 4.2가 되는 에폭시 수지용 경화제 5를 얻었다.
- [0299] ((제조예 6) 필름 형성용 폴리머 D-1의 제조)
- [0300] 비페닐형 에폭시 수지(미쓰비시 케미컬(주)제: 상품명 「YX4000」) 170질량부, 비페놀: 110질량부, 크실렌: 30질량부 및 트리에틸아민: 0.05질량부를 혼합하고, 질소 분위기 하에 교반하면서 170℃에서 2시간 반응을 행하였다. 반응 종료 후, 크실렌을 계 외로 제거하면서 200℃까지 3시간에 걸쳐 승온하고, 200℃에서 또한 7시간 반응을 계속하여, 수평균 분자량: 22,500의 필름 형성 폴리머 D-1을 얻었다.
- [0301] ((제조예 7) 알코올 C-1의 제조)
- [0302] 비스페놀 A 디글리시딜에테르(BADGE, Aldrich 시약, 에폭시 당량 172g/eq): 50질량부, 메탄올: 10질량부, 물:

1질량부 및 트리메틸암모늄클로라이드: 0.005질량부를 혼합하고, 질소 분위기 하에 교반하면서 60℃에서 2시간 반응을 행하였다.

- [0303] 반응 종료 후, 감압 하 140℃에서 메탄올 및 남은 물을 증류 제거하여, 알코올성 수산기 당량이 약 20000g/eq인 알코올 C-1을 얻었다.
- [0304] [특성의 평가 방법]
- [0305] 이하, 후술하는 실시예 및 비교예의 수지 조성물의 특성의 평가 방법을 나타낸다.
- [0306] ((1) 필름 보존 안정성의 평가)
- [0307] 실시예 및 비교예의 에폭시 수지 조성물의 50% MEK(메틸에틸케톤) 용액을 제작하여 바니시로 하였다. 바니시 조제 직후에 도공기를 사용하여, PET 필름 상에 두께 약 50 μ m로 도공한 후, 오븐에서 100℃로 5분간 건조를 행하여, 접착 필름을 얻었다.
- [0308] 얻어진 접착 필름에 대하여, FT-IR 측정을 행하여, 에폭시기 유래의 926 cm^{-1} 의 피크 (P1)과 페닐기 유래의 1510 cm^{-1} 의 피크 (P2)의 피크 비율 F1(P1/P2)을 산출하였다.
- [0309] 또한 이 접착 필름을 9℃에서 30일간 보존한 후에 마찬가지로의 방법으로 FT-IR 측정을 행하여, 보존 후의 피크 비율 F2(P1/P2)를 산출하였다.
- [0310] 상기 F1과 F2를 비교하기 위해서, 에폭시기의 피크 비율 잔존량((F2/F1) \times 100)을 산출하였다. 에폭시기의 피크 비율 잔존량이 90% 이상 99% 이상이면 「◎」, 70% 이상 90% 미만이면 「○」, 50% 이상 70% 미만이면 「△」, 50% 미만이면 「×」라고 평가하였다.
- [0311] ((2) 매립성의 평가)
- [0312] 드라이 필름 레지스트를 사용한 다이렉트 이미징 처리에 의해 묘사된 배선의 라인/스페이스가 10 μ m/10 μ m, 배선 두께 7 μ m의 배선 라인을 실시한 FR-5 기판(17cm \times 34cm, 두께 0.4mm) 상에, 몰식 라미네이터를 사용하여, 압착 온도 90℃, 압착 압력 0.3 내지 0.5MPa, 라미네이팅 속도 0.4m/분의 조건에서, 상기 (1)에 있어서 제작한, 접착 필름을, PET 필름을 붙인 그대로의 상태에서 기판의 편면에 라미네이팅하였다.
- [0313] 배선간에 수지가 들어가지 않은 간극을 기포라고 판단하고, 기포의 존재를 눈으로 봐서 조사하여, 기포가 존재하지 않는 경우에는 「○」, 존재하는 경우에는 「×」라고 평가하였다.
- [0314] ((3) 휨성의 평가)
- [0315] 상기 ((2) 매립성)의 시험에서 라미네이팅한 후, 접착 필름으로부터 PET 필름을 박리하고, 또한 175℃ \times 45분, 40MPa로 압착 경화시켜, 시험편을 얻었다. 경화 후, 실온에서 아래로 볼록한 상태로 두고, 시험편의 17cm의 1번을 책상 위에 압박했을 때, 다른 1번이 책상으로부터 뜯 높이를 측정하였다.
- [0316] 이 때의 책상으로부터의 높이가 1.0cm 미만은 「◎」, 1.0cm 이상 1.5cm 미만은 「○」, 1.5 이상 3cm 미만은 「△」, 3cm 이상을 「×」라고 평가하였다.
- [0317] ((4) 내열성의 평가)
- [0318] 상기 ((3) 휨성)에서 제작한 시험편에 있어서, 기포가 존재하지 않는 부분을 0.5cm \times 0.5cm의 크기로 절단하고, 측정 기기 TMAQ400(TA 인스트루멘탈사제)을 사용하여 288℃ 일정하게 가열하고, 팽창이 발생할 때까지의 시간을 측정하였다.
- [0319] 팽창이 발생할 때까지의 시간이 60분 이상인 것을 「○」, 45분 이상 60분 미만인 것을 「△」, 45분 이하인 것을 「×」라고 평가하였다.
- [0320] ((5) 필 강도의 평가)
- [0321] PET 필름을 박리한 필름상 접착제를, FR-5 기판과 박 두께 1/2oz의 구리박 사이에 끼우고, 165℃, 30분간, 40MPa로 압착하였다. 이어서, 기판 상의 구리박에 대하여, 폭 10mm, 길이 150mm의 부분에 절입을 넣고, 90도 필 강도 측정을 실시하였다.
- [0322] 필 강도: 1.0kgf/cm 이상을 「◎」, 0.8 이상 1.0 kgf/cm 미만은 「○」, 0.6 이상 0.8 미만은 「△」, 0.4 이

상 0.6 미만을 「×」, 0.4 미만을 「××」라고 평가하였다.

- [0323] ((6) 유전율, 유전 정접의 측정)
- [0324] PET 필름을 박리한 필름상 접착제를 40매 겹치고, 감압 하에서 180℃, 60분간 경화하여, 경화물을 얻었다.
- [0325] 얻어진 경화물을, 폭 2mm, 길이 80mm로 절단하여 시험편을 얻었다. 이 시험편에 대하여, 간토 응용 전자 개발(주)제 공동 공진기 접동법 유전율 측정 장치 및 아질렌트 테크놀로지(주)제 네트워크 애널리저 E8362B를 사용하여, 공동 공진법으로 측정 주파수 1.0GHz에서 유전율(ϵ), 유전 정접($\tan \delta$)의 측정을 행하였다.
- [0326] 5개의 시험편에 대하여 측정을 행하여, 평균값을 산출하고, $\sqrt{\epsilon \times \tan \delta}$ 의 값이 0.01 미만을 「◎」, 0.01 이상 0.012 미만을 「○」, 0.012 이상 0.015 미만을 「△」, 0.015 이상을 「×」라고 평가하였다.
- [0327] [실시에 1 내지 10], [비교예 1, 2]
- [0328] 표 1 및 표 2에 기재된 배합 비율로, (A) 성분, (B) 성분, (D) 성분, 기타 경화제 성분, 충전제 (E) 및 첨가제 (F)를, 60℃로 가온한 용제에 용해 또는 균일하게 분산시키고, 그 후, 30℃까지 냉각시키고, 또한 (C) 성분을 혼합하여 균일하게 분산시킴으로써, 에폭시 수지 조성물을 얻었다.
- [0329] 또한, 상기 에폭시 수지 조성물을, PET 필름 상에 두께 약 50 μ m로 다이 코터로 도공한 후, 오븐에서 100℃로 5분간 건조를 행함으로써, 상기 평가에 사용한 접착 필름을 제작하였다.
- [0330] [에폭시 수지 조성물의 구성 재료]
- [0331] 하기 표 1, 표 2에 기재하는 각 성분을 이하에 나타낸다.
- [0332] ((A) 에폭시 수지)
- [0333] A-1: 에피클론 850CRP(비스페놀 A형 에폭시 수지, DIC(주)제, 에폭시 당량 175g/eq)
- [0334] A-2: YX4000(비페닐형 에폭시 수지, 미쓰비시 케미컬(주)제, 에폭시 당량 170g/eq)
- [0335] A-3: NC3000H(비페닐아르알킬형 에폭시 수지, 닛폰 가야쿠(주)제, 에폭시 당량 269g/eq)
- [0336] A-4: HP4710(나프탈렌형 에폭시 수지, DIC(주)제, 에폭시 당량 170g/eq)
- [0337] A-5: YX7760(불소 함유 에폭시 수지, 미쓰비시 케미컬(주)제, 에폭시 당량 235g/eq)
- [0338] ((B) 성분)
- [0339] B-1: 제조예 1의 에폭시 수지용 경화제 1
- [0340] B-2: 제조예 2의 에폭시 수지용 경화제 2
- [0341] B-3: 제조예 3의 에폭시 수지용 경화제 3
- [0342] B-4: 제조예 4의 에폭시 수지용 경화제 4
- [0343] B-5: 제조예 5의 에폭시 수지용 경화제 5
- [0344] (기타 경화제 성분)
- [0345] DMAP: 4-디메틸아미노피리딘(고에이 가가쿠(주)제, 수분량이 1.7%, 비표면적값 0.1m²/g, 체하 평균 입경 D50이 15.4 μ m, D99/D50이 6.4)
- [0346] LA7054: (페놀노블락형 수지, DIC(주)제, 수산기 당량 125g/eq)
- [0347] LA3018: (페놀노블락형 수지, DIC(주)제, 수산기 당량 150g/eq)
- [0348] EXB9460S: (활성 에스테르 수지, DIC(주)제, 에스테르 당량 223g/eq)
- [0349] HPC8000: (활성 에스테르 수지, DIC(주)제, 에스테르 당량 223g/eq)
- [0350] ((C) 성분)
- [0351] C-1: 제조예 7의 알코올

- [0352] C-2: 3-페녹시-1-프로판올(시약, 도쿄 카세이(주)제)
- [0353] C-3: 3-페녹시-1,2-프로판디올(시약, 도쿄 카세이(주)제)
- [0354] ((D) 필름 형성 폴리머)
- [0355] D-1: 제조예 6의 필름 형성 폴리머
- [0356] D-2: YP50(페녹시 수지(닛테츠 케미컬&머티리얼(주)사제))
- [0357] ((E) 성분)
- [0358] E-1: 아미노실란 처리 합성 구상 실리카 SO-C2((주)에드마텍스제)
- [0359] ((F) 성분)
- [0360] F-1: YED216L(1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 미쓰비시 케미컬(주)제)
- [0361] F-2: CDMDG(1,4-시클로헥산디메탄올디글리시딜에테르, 쇼와 덴코(주)제)

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
A-1	검량부										
A-2	검량부	15	5	5	20	8	15	5	5	5	5
A-3	검량부	10	10	10		7	10	10	10	5	5
A-4	검량부	5		5	5	10	5			5	5
A-5	검량부					5	10			10	10
B-1	검량부	4						15	15		
B-2	검량부		5				5				
B-3	검량부			4				3		3	3
B-4	검량부				5						
B-5	검량부					10					
DMAP	검량부										
LA704	검량부	20		7		10					
LA3018	검량부		6		6		6	10	10	6	6
EXB9400S	검량부		20		20		20	20	20	20	20
HP08000	검량부			20						20	20
C-1	검량부	1	1	1	1						
C-2	검량부					1		0.001	0.0005	10	12
C-3	검량부										
D-1	검량부	10	10		10					20	20
D-2	검량부			10		10	10	20	20	20	20
E-1	검량부	90	90	120	130	120	90	140	140	120	120
F-1	검량부			5	6			5	5	5	5
F-2	검량부										
합계		155.0	162.0	192.0	203.0	181.0	161.0	228.0	228.0	209.0	211.0
필름 보호 안경성		△	○	○	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎
패턴성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
흰색		△	○	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
비열성		○	△	△	○	△	△	○	○	△	△
필경도		○	○	◎	◎	◎	x	△	x	△	△
무전용		3.6	3.7	3.6	3.5	3.6	3.7	3.3	3.3	3.8	3.7
유전 계절		0.007	0.006	0.005	0.0045	0.007	0.006	0.004	0.004	0.007	0.008
△ extend		△	○	◎	◎	△	○	◎	◎	△	x

[0362]

표 2

		비교예 1	비교예 2
A-1	질량부		
A-2	질량부	10	
A-3	질량부	20	20
A-4	질량부		10
A-5	질량부		
B-1	질량부		
B-2	질량부		
B-3	질량부		
B-4	질량부		
B-5	질량부		
DMAP	질량부	1	
LA7054	질량부		
LA3018	질량부	8	7
EXB9460S	질량부	15	20
HPC8000	질량부		
C-1	질량부		
C-2	질량부		
C-3	질량부		
D-1	질량부	10	
D-2	질량부		10
E-1	질량부	70	90
F-1	질량부		
F-2	질량부		
합계		134.0	157.0
필름 보존 안정성		×	◎
매립성		×	×
힘성		△	○
내열성		△	×
필 강도		×	××
유전율		3.5	3.7
유전 정접		0.009	0.009
$\sqrt{\varepsilon \times \tan \delta}$		×	×

[0363]

[0364]

표 1 및 표 2에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 내지 10에 있어서는, 필름화 후의 보존 안정성이 양호하고, 미세 배선의 매립성이나 경화 성능이 우수하며, 보존 안정성과 반응성의 양립이 가능한, 에폭시 수지 조성물이 얻어졌다.

[0365]

본 출원은, 2020년 12월 22일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2020-212769호) 및 2021년 1월 18일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2021-005649호)에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

산업상 이용가능성

[0366]

본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 다층화, 배선의 미세화 및 고밀도화, 저유전 정접화 등이 요구되는 집적 필름, 프린트 배선판, 반도체 칩 패키지 및 반도체 장치 등의 분야에 있어서, 산업상 이용 가능성을 갖고 있다.