



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0048792
(43) 공개일자 2025년04월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) *C08G 59/40* (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01) *C08G 59/62* (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
C08K 5/3445 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01) *C09J 7/30* (2018.01)
H05K 1/03 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
C08G 59/4014 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7008827
- (22) 출원일자(국제) 2024년06월13일
 심사청구일자 2025년03월18일
- (85) 번역문제출일자 2025년03월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2024/021552
- (87) 국제공개번호 WO 2025/009354
 국제공개일자 2025년01월09일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2023-109093 2023년07월03일 일본(JP)

- (71) 출원인
아사히 가세이 가부시키가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠초 1초메 1방 2고
- (72) 발명자
고바야시, 나오히로
 일본 1000006 도쿄도 치요다쿠 유라쿠초 1초메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키가이샤 내
- 요시다, 마사노리**
 일본 1000006 도쿄도 치요다쿠 유라쿠초 1초메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키가이샤 내
- (74) 대리인
한상욱, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **에폭시 수지 조성물, 수지 페이스트, 필름형 접착제, 프린트 배선판, 반도체 칩 패키지 및 전자 장치**

(57) 요약

성분 (A): 에폭시 수지와, 성분 (B): 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제, 활성 에스테르계 경화제 및 시아네이트 에스테르계 경화제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 경화제와, 성분 (C): 소정의 화학식에 의해 표시되는, 바람직하게는 이미다졸계의 화합물을 포함하는 에폭시 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

C08G 59/42 (2013.01)
C08G 59/621 (2013.01)
C08G 59/686 (2013.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 5/3445 (2013.01)
C09J 11/06 (2013.01)
C09J 163/00 (2013.01)
C09J 7/30 (2018.01)
H05K 1/0373 (2013.01)

명세서

청구범위

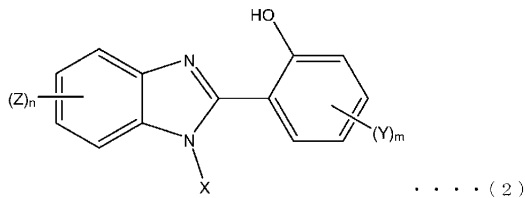
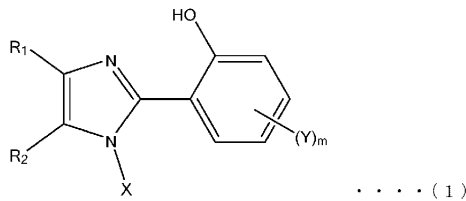
청구항 1

성분 (A): 에폭시 수지와,

성분 (B): 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제, 활성 에스테르계 경화제 및 시아네이트에스테르계 경화제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 경화제와,

성분 (C): 하기 식 (1)로 표시되는 화합물, 및/또는 하기 식 (2)로 표시되는 화합물

을 포함하는 에폭시 수지 조성물.



(식 (1), (2) 중, R₁, R₂는, 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 할로젠 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 시클로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종이다. R₁, R₂는, 각각 동일하거나, 상이해도 되고, R₁, R₂가 결합해서 방향족성을 갖지 않는 축합환을 형성하고 있어도 된다.

X는 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종이다.

Y, Z는 수소 원자, 할로젠 원자, 수산기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 아실기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종이다. Y, Z는 각각 동일하거나, 상이해도 되고, 2개 이상의 Y, 2개 이상의 Z가 각각 결합하여, 단환 또는 축합환을 형성하고 있어도 된다. m, n은 1 내지 4의 정수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (D): 필러를 더 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 성분 (C)에 있어서,

Y, Z가 수소 원자, 수산기, 카르복시기, 치환기를 갖지 않는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환기로서

수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기 및 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 1 내지 20의 아실기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종인, 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 성분 (C)에 있어서,

상기 식 (1)로 표시되는 화합물이,

2-(2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 4-에틸-(2-히드록시페닐)-5-메틸이미다졸, (2-히드록시페닐)-4-이소프로필-5-메틸이미다졸, 4-부틸-(2-히드록시페닐)-5-메틸이미다졸 및 2-(2-히드록시-3(5)-메톡시페닐)이미다졸로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이고/이거나,

상기 식 (2)로 표시되는 화합물이,

2-(2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시-3(5)-메톡시페닐)벤조이미다졸, 2-(1-히드록시나프탈렌-2-일)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시나프탈렌-1-일)벤조이미다졸 및 2-(2-히드록시페닐)벤조이미다졸-6-카르복실산으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것인, 에폭시 수지 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 성분 (D): 필러를 더 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 포함하는, 수지 페이스트.

청구항 7

지지체와,

상기 지지체 상에, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 포함하는 수지층을 갖는,

필름형 접착제.

청구항 8

지지체와,

상기 지지체 상에, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 포함하는 수지층과, 상기 수지층 상에 보호층

을 갖는,

필름형 접착제.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물의 경화물층을 갖는,

프린트 배선판.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물의 경화물층을 갖는,

반도체 칩 패키지.

청구항 11

제9항에 기재된 프린트 배선판을 갖는, 전자 장치.

청구항 12

제10항에 기재된 반도체 칩 패키지를 갖는, 전자 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에폭시 수지 조성물, 수지 페이스트, 필름형 접착제, 프린트 배선판, 반도체 칩 패키지 및 전자 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 에폭시 수지는 반도체 소자를 비롯했던 전기 전자 부품의 절연 재료, 밀봉 재료, 접착제, 도전성 재료나 섬유 강화 플라스틱의 매트릭스 수지, 모터 코일의 합침 고착제 등의, 폭넓은 용도에 이용되고 있다.

[0003] 그 중에서도 반도체 소자의 접착제나 프린트 배선판의 접착제로서는, 접착성이 우수하고, 또한 높은 신뢰성을 나타내는 에폭시 수지 조성물이 사용되고 있다. 상기 에폭시 수지 조성물의 구성 성분으로서는, 에폭시 수지, 상기 에폭시 수지와 반응성을 갖는 페놀 수지 등의 경화제, 상기 에폭시 수지와 상기 경화제와의 반응을 촉진하는 경화 촉진제가 일반적으로 사용되고 있다.

[0004] 근년, 전자 장치의 고성능화에 수반하여, 프린트 배선판 등의 전자 회로 기판 재료에 있어서는, 빌드 업층이 사용되며, 또한 다층화되고, 배선의 미세화 및 고밀도화, 전송 손실을 저감하기 위한 저유전 정접화, 나아가 기판의 저휨화가 요구되고 있다.

[0005] 또한, 상기 에폭시 수지 조성물을 사용한 반도체 칩의 패키징에 있어서는, 높은 생산성이나 저비용화를 도모하기 위해, 웨이퍼 레벨 패키지나 패널 레벨 패키지가 주목받고 있다. 이러한 패키지에 있어서는, 대형의 기판에 대하여 상기 에폭시 수지 조성물을 적용해서 경화시키기 위해서, 저휨화가 특히 요구되고 있다.

[0006] 또한, 어느 용도로도 공통되게, 상기 에폭시 수지 조성물의 보관 시의 안정성, 그리고 가열 시의 속경화성이 요구되고 있고, 또한 전자 부품의 고밀도화나 취급하는 전자 정보의 대용량화에 수반하여, 전자 장치의 발열량이 크게 되어 있기 때문에, 상기 에폭시 수지 조성물에 대하여 내열성도 요구되고 있다.

[0007] 웨이퍼 레벨 패키지나 프린트 배선판에 적용되는 절연 수지 재료로서의 에폭시 수지 조성물에 관해서는, 종래부터, 열경화성 수지, 무기 충전제 및 유리 전이 온도가 30℃ 이하 또한 부타디엔 골격, 카르보네이트 골격, 아크릴 골격 및 실록산 골격에서 선택되는 1종 이상의 골격을 갖고, 또한 아미드 골격, 이미드 골격 및 우레탄 골격으로 선택되는 1종 이상의 골격을 갖는 고분자 수지를 함유하는 절연 수지 재료가 개시되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조). 이러한 절연 수지 재료는, 상기 무기 충전제의 함유량이 상기 절연 수지 재료의 불휘발 성분 100질량%에 대하여 80 내지 95질량%이고, 상기 무기 충전제의 평균 입경이 5 μ m 이하이고, 상기 절연 수지 재료의 경화물의 25℃ 내지 150℃에 있어서의 선 열팽창 계수가 3 내지 30ppm/℃인 것에 의해, 치수 안정성이 높고, 휨이 작다고 하는 효과를 갖는 것이 개시되어 있다.

[0008] 또한, 에폭시 수지 조성물의 안정성과 속경화성에 관해서는, 이미다졸환 2위치에 치환 페닐기를 갖는 이미다졸계 화합물을 포함하는 음이온 경화성 화합물용 경화제를 포함하는 경화성 조성물이 개시되어 있다(예를 들어, 특허문헌 2 참조). 이러한 경화성 조성물은, 150℃ 부근의 고온 영역으로 선택적으로 에폭시 수지의 경화 반응을 행할 수 있고, 보존 안정성도 우수한 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 제7188486호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2016-29152호 공보

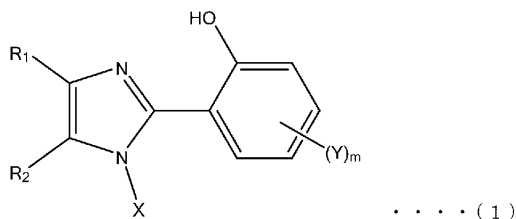
발명의 내용

해결하려는 과제

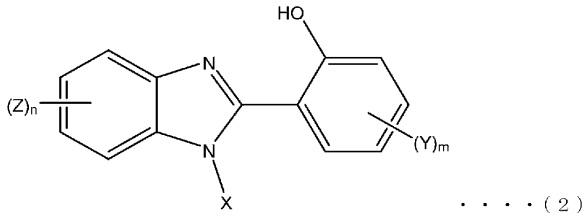
- [0010] 종래부터, 기관의 저휘화에 대해서는, 에폭시 수지 조성물의 대부분을 차지하는 에폭시 수지나 고분자 수지와 같은 수지 성분의 분자 중에 유연 골격을 도입함으로써, 휨의 원인이 되는 응력을 완화시키는 것이나, 고농도로 무기 충전제를 배합함으로써, 기관 재료와 에폭시 수지 조성물의 선팅창 계수를 접근해서 휨을 억제하는 방법에 행해지고 있다.
- [0011] 그러나, 특허문헌 1에 개시되어 있는 바와 같이, 유리 전이 온도가 낮은 유연 골격을 갖는 고분자 수지가, 일정량, 에폭시 수지 조성물 중에 포함되어 있는 경우, 그 경화물의 유리 전이 온도가 저하하기 때문에, 충분한 내열성이 얻어지지 않는다고 하는 문제점을 갖고 있다. 또한, 무기 충전제가 에폭시 수지 조성물 중에 고농도로 포함되어 있는 경우, 배합의 자유도가 제한된다고 하는 문제점이나, 에폭시 수지 조성물의 점도가 상승하고, 취급이 어려워진다고 한 문제점을 갖고 있다.
- [0012] 또한, 특허문헌 1에 개시되어 있는 에폭시 수지 조성물에서는, 보관 시의 안정성과 가열 시의 경화성의 양립에 있어서 개선의 여지가 있다고 하는 문제점을 갖고 있다.
- [0013] 한편으로, 특허문헌 2에 개시되어 있는 에폭시 수지 조성물로는, 보관 시의 안정성과 150℃ 부근의 고온 영역에서의 경화성을 양립할 수 있는 것이 나타나 있지만, 프린트 배선판이나 웨이퍼 레벨 패키지 및 패널 레벨 패키지 등의 용도에 있어서 요구되는 저휘화나 내열성, 강도 등의 물성을 모두 충족하는 조성에 대해서는 전혀 명시되어 있지 않고, 아직 검토의 여지가 있다고 하는 문제점을 갖고 있다.
- [0014] 그래서 본 발명에 있어서는, 상술한 종래 기술의 문제점을 감안하여, 보관 시의 안정성과 가열 시의 경화성을 양립시키면서, 휨을 저감하고, 또한 높은 내열성, 고강도도 발휘하는 에폭시 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명자는, 예의 검토한 결과, 종래의 수지 골격이나 무기 충전제의 배합량을 조절해서 휨을 저감하는 방법과는 전혀 다른 방법으로서, 특정한 경화제에 대하여, 특정한 구조를 갖는 이미다졸 화합물을 촉매로서 첨가함으로써, 보관 시의 안정성과 가열 시의 경화성을 양립시키면서, 휨을 저감하고, 또한 높은 내열성과 고강도도 발휘할 수 있는 에폭시 수지 조성물이 얻어지는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0016] 즉, 본 발명은, 이하와 같다.
- [0017] [1]
- [0018] 성분 (A): 에폭시 수지와,
- [0019] 성분 (B): 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제, 활성 에스테르계 경화제 및 시아네이트에스테르계 경화제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 경화제와,
- [0020] 성분 (C): 하기 식 (1)로 표시되는 화합물, 및/또는 하기 식 (2)로 표시되는 화합물
- [0021] 을 포함하는 에폭시 수지 조성물.



[0022]



- [0023]
- [0024] 식 (1), (2) 중, R₁, R₂는, 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 할로젠 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 시클로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종이다. R₁, R₂는, 각각 동일하거나, 상이해도 되고, R₁, R₂가 결합해서 방향족성을 갖지 않는 축합환을 형성하고 있어도 된다.
- [0025] X는 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종이다.
- [0026] Y, Z는 수소 원자, 할로젠 원자, 수산기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 아실기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종이다. Y, Z는 각각 동일하거나, 상이해도 되고, 2개 이상의 Y, 2개 이상의 Z가 각각 결합하여, 단환 또는 축합환을 형성하고 있어도 된다. m, n은 1 내지 4의 정수이다.
- [0027] [2]
- [0028] 성분 (D): 필러를 더 포함하는, 상기 [1] 에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0029] [3]
- [0030] 상기 성분 (C)에 있어서,
- [0031] Y, Z가 수소 원자, 수산기, 카르복시기, 치환기를 갖지 않는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기 및 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 1 내지 20의 아실기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종인,
- [0032] 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0033] [4]
- [0034] 상기 성분 (C)에 있어서,
- [0035] 상기 식 (1)로 표시되는 화합물이,
- [0036] 2-(2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 4-에틸-(2-히드록시페닐)-5-메틸이미다졸, (2-히드록시페닐)-4-이소프로필-5-메틸이미다졸, 4-부틸-(2-히드록시페닐)-5-메틸이미다졸 및 2-(2-히드록시-3(5)-메톡시페닐)이미다졸로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이고/이거나,
- [0037] 상기 식 (2)로 표시되는 화합물이,
- [0038] 2-(2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시-3(5)-메톡시페닐)벤조이미다졸, 2-(1-히드록시나프탈렌-2-일)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시나프탈렌-1-일)벤조이미다졸 및 2-(2-히드록시페닐)벤조이미다졸-6-카르복실산으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것인,
- [0039] 상기 [1] 내지 [3] 의 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0040] [5]

- [0041] 성분 (D): 필러를 더 포함하는, 상기 [4] 에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0042] [6]
- [0043] 상기 [1] 내지 [5] 의 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물을 포함하는,
- [0044] 수지 페이스트.
- [0045] [7]
- [0046] 지지체와,
- [0047] 상기 지지체 상에, 상기 [1] 내지 [5] 의 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물을 포함하는 수지층
- [0048] 을 갖는,
- [0049] 필름형 접착제.
- [0050] [8]
- [0051] 지지체와,
- [0052] 상기 지지체 상에, 상기 [1] 내지 [5] 의 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물을 포함하는 수지층과, 상
- [0053] 기 수지층 상에 보호층
- [0054] 을 갖는,
- [0055] 필름형 접착제.
- [0056] [9]
- [0057] 상기 [1] 내지 [5] 의 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물의 경화물층을 갖는,
- [0058] 프린트 배선판.
- [0059] [10]
- [0060] 상기 [1] 내지 [5] 의 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물의 경화물층을 갖는,
- [0061] 반도체 칩 패키지.
- [0062] [11]
- [0063] 상기 [9] 에 기재된 프린트 배선판을 갖는, 전자 장치.
- [0064] [12]
- [0065] 상기 [10] 에 기재된 반도체 칩 패키지를 갖는, 전자 장치.

발명의 효과

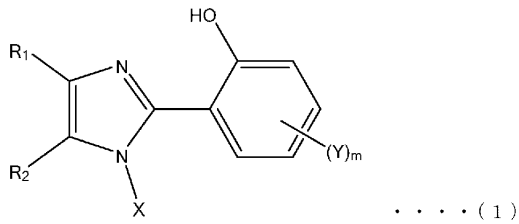
- [0065] 본 발명에 따르면, 보관 시의 안정성과 가열 시의 경화성을 양립시키면서, 힘을 저감하고, 또한 높은 내열성과 고강도도 발휘하는 에폭시 수지 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

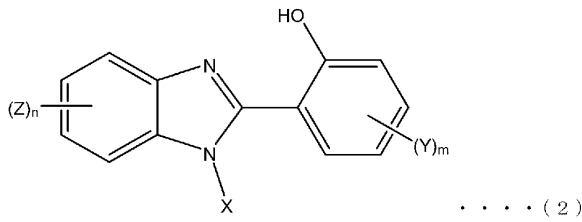
- [0066] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 「본 실시 형태」라고 한다.)에 대해서 상세히 설명한다.
- [0067] 이하의 본 실시 형태는, 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명을 이하의 내용에 한정하는 취지가 아니다. 본 발명은, 그 요지의 범위 내에서 적절히 변형해서 실시할 수 있다.
- [0068] [에폭시 수지 조성물]
- [0069] 본 실시 형태에 관계되는 에폭시 수지 조성물은,
- [0070] 성분 (A): 에폭시 수지와,
- [0071] 성분 (B): 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제, 활성 에스테르계 경화제 및 시아네이트에스테르계 경화제로 이루

어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 경화제와,

[0072] 성분 (C): 하기 식 (1)로 표시되는 화합물, 및/또는 하기 식 (2)로 표시되는 화합물을 포함한다.



[0073]



[0074]

[0075] 식 (1), (2) 중, R₁, R₂는, 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 할로젠 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 시클로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종이다. R₁, R₂는, 각각 동일하거나, 상이해도 되고, R₁, R₂가 결합해서 방향족성을 갖지 않는 축합환을 형성하고 있어도 된다.

[0076] X는 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종이다.

[0077] Y, Z는 수소 원자, 할로젠 원자, 수산기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 아실기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종이다. Y, Z는 각각 동일하거나, 상이해도 되고, 2개 이상의 Y, 2개 이상의 Z가 각각 결합하여, 단환 또는 축합환을 형성하고 있어도 된다.

[0078] m, n은 1 내지 4의 정수이다.

[0079] (성분 (A): 에폭시 수지)

[0080] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지(이하, 에폭시 수지 (A), 성분 (A)와 기재하는 경우가 있다.)를 포함한다.

[0081] 에폭시 수지 (A)는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 E형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 비스페놀 AF형 에폭시 수지, 테트라브로모 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지, 테트라브로모비페닐형 에폭시 수지, 디페닐 에테르형 에폭시 수지, 벤조페논형 에폭시 수지, 페닐벤조에이트형 에폭시 수지, 디페닐술폰형 에폭시 수지, 디페닐술폰형 에폭시 수지, 디페닐디술폰형 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.

[0082] 또한, N,N-디글리시딜아미노벤젠형 에폭시 수지, o-(N,N-디글리시딜아미노)톨루엔형 에폭시 수지, 트리아진형 에폭시 수지 등의 3관능형 에폭시 수지류를 들 수 있다.

- [0083] 또한, 나프탈렌형 4관능 에폭시 수지, 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄형 에폭시 수지, 디아미노벤젠형 에폭시 수지 등의 4관능형 에폭시 수지류를 들 수 있다.
- [0084] 또한, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 테트라페닐에탄형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 나프톨아르알킬형 에폭시 수지, 브로모화 페놀노볼락형 에폭시 수지 등의 다관능형 에폭시 수지류를 들 수 있다.
- [0085] 또한, (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 부탄디올디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 시클로헥산형 디글리시딜에테르, 디시클로펜타디엔형 디글리시딜에테르 등의 디에폭시 수지를 들 수 있다.
- [0086] 또한, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르 등의 트리에폭시 수지를 들 수 있다.
- [0087] 또한, 비닐(3,4-시클로헥센)디옥시드, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)-5,1-스피로-(3,4-에폭시시클로헥실)-m-디옥산 등의 지환식 에폭시 수지를 들 수 있다.
- [0088] 또한, 테트라글리시딜비스(아미노메틸)시클로헥산 등의 글리시딜아민형 에폭시 수지를 들 수 있다.
- [0089] 또한, 1,3-디글리시딜-5-메틸-5-에틸히단토인 등의 히단토인형 에폭시 수지; 및 1,3-비스(3-글리시독시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 등의 실리콘 골격을 갖는 에폭시 수지를 들 수 있다.
- [0090] 또한, 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)시클로헥산 등의 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, 알틸글리시딜에테르, 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 지방족 에폭시 수지 및 지환식 에폭시 수지류 등을 들 수 있다.
- [0091] 에폭시 수지 (A)는, 상온 하에서 고형이어도 되고, 액상이어도 된다. 에폭시 수지 (A)로서, 상온 하에서 액상의 에폭시 수지를 포함함으로써, 발생하는 응력을 적절하게 완화할 수 있기 때문에, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서 힘을 저감할 수 있는 경향이 있고, 또한 필름형 점착제로 했을 때의 적당한 점착성, 밀착성, 가요성을 부여할 수 있어, 바람직하다.
- [0092] 이러한 액상 에폭시 수지로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 비스페놀 A형 구조, 비스페놀 F형 구조, 비스페놀 AF형 구조, 나프탈렌 구조, 글리시딜에스테르 구조, 글리시딜아민 구조, 페놀노볼락 구조, 시클로헥산 구조, 시클로헥산디메탄올 구조, 부타디엔 구조를 갖는 액상 에폭시 수지나, 에스테르 골격을 갖는 지환식 액상 에폭시 수지가 보다 바람직하다.
- [0093] 상기 액상 에폭시 수지는, 구체적으로는, DIC사제 상품명: EXA850CRP(BisA형 에폭시 수지), EXA830CRP(BisF형 에폭시 수지), HP4032, HP4032D, HP4032SS(나프탈렌형 에폭시 수지), 미쓰비시 케미컬사제 상품명: jER828US, jER828EL, jER825(비스페놀 A형 에폭시 수지), jER807, jER1750(비스페놀 F형 에폭시 수지), jER152(페놀노볼락형 에폭시 수지), jER630, jER630LSD(글리시딜아민형 에폭시 수지), 닛테츠 케미컬 & 머티리얼사제 상품명: ZX1059(비스페놀 A형 에폭시 수지와 비스페놀 F형 에폭시 수지의 혼합품), 「ZX1658」, 「ZX1658GS」(액상1,4-글리시딜시클로헥산형 에폭시 수지), 나가세 쉐택스사제 상품명: EX-721(글리시딜에스테르형 에폭시 수지), 다이셀사제 상품명: 셀록사이드 2021P(에스테르 골격을 갖는 지환식 에폭시 수지), 에폴리드 PB-3600(부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지), 닛폰 소다사제 상품명: JP-100, JP-200(부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지), 아사히

가세이사제 상품명: AER9000(특수유연 골격 함유 에폭시 수지) 등을 들 수 있다.

- [0094] 이들은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0095] 또한, 에폭시 수지 (A)는, 고품 에폭시 수지를 포함함으로써, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 경화물층의 내열성이나 경화물 강도를 향상시킬 수 있어, 바람직하다.
- [0096] 이러한 에폭시 수지로서는, 예를 들어 비페닐형 구조, 비크실레놀 구조, 나프탈렌 구조, 크레졸 노블락 구조, 디시클로펜타디엔 구조, 트리스페놀 구조, 나프톨 구조, 나프틸렌에테르 구조, 안트라센 구조, 비스페놀 A형 구조, 비스페놀 AF형 구조, 테트라페닐에탄 구조, 비스페놀 아세토페논 구조, 플루오렌 구조를 갖는 고품 에폭시 수지가 보다 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0097] 고품 에폭시 수지는, 구체적으로는, DIC사제 상품명: HP-4700, HP-4710(나프탈렌형 4관능 에폭시 수지), N-690, N-695(크레졸 노블락형 에폭시 수지), HP-7200, HP-7200H, HP-7200HH(디시클로펜타디엔형 에폭시 수지), HP-6000, HP-6000L, EXA-7311, EXA-7311-G3, EXA-7311-G4, EXA-7311-G4S(나프틸렌에테르형 에폭시 수지), 닛폰 가야쿠사제 상품명: EPPN-502H(트리스페놀형 에폭시 수지), NC3000, NC3000H, NC3000L, NC3100(비페닐형 에폭시 수지), NC-7000L(나프톨 노블락형 에폭시 수지), 신닛테츠스미킨 가가쿠사제 상품명: ESN475V, ESN485(나프톨형 에폭시 수지), 미쓰비시 케미컬사제 상품명: YX4000, YX4000H, YX4000HS, YL6121(비페닐형 에폭시 수지), YX4000HK(비크실레놀형 에폭시 수지), YX8800(안트라센형 에폭시 수지), YX7700(크실렌 구조 함유 노블락형 에폭시 수지), YL7760(비스페놀 AF형 에폭시 수지), YL7800(플루오렌형 에폭시 수지), jER1010(비스페놀 A형 고품 에폭시 수지), jER1031S(테트라페닐에탄형 에폭시 수지), 오사카 가스 케미컬사제 상품명: 오그솔PG-100, CG-500(플루오렌형 에폭시 수지) 등을 들 수 있다.
- [0098] 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0099] 에폭시 수지 (A)로서는, 상술한 효과를 밸런스있게 부여할 수 있는 관점에서, 액상 에폭시 수지와 고품 에폭시 수지를 병용하는 것이 바람직하다.
- [0100] 액상 에폭시 수지와 고품 에폭시 수지를 병용하는 경우, 그들의 질량비(액상 에폭시 수지: 고품 에폭시 수지)은, 특별히 한정되지 않지만, 1:0.1 내지 1:6의 범위가 바람직하다.
- [0101] 액상 에폭시 수지와 고품 에폭시 수지의 질량비를 상기 범위로 함으로써, (i) 필름형 접착제의 형태로 사용하는 경우의 점착성, 밀착성이 보다 양호해진다, (ii) 필름형 접착제의 형태로 사용하는 경우에 충분한 가요성이 얻어지고, 취급성이 향상된다, 그리고 (iii) 충분한 파단 강도를 갖는 경화물을 얻을 수 있고, 프린트 배선판이나 반도체 칩 패키지, 및 그들을 사용한 전자 장치의 신뢰성을 향상할 수 있다는 등의 효과가 얻어진다.
- [0102] 상기 (i) 내지 (iii)의 효과의 관점에서, 액상 에폭시 수지와 고품 에폭시 수지의 질량비(액상 에폭시 수지: 고품 에폭시 수지)은, 1:0.3 내지 1:5의 범위가 보다 바람직하고, 1:0.6 내지 1:4의 범위가 더욱 바람직하다.
- [0103] 에폭시 수지 (A)는, 에폭시 당량이, 바람직하게는 50g/eq. 내지 5000g/eq., 보다 바람직하게는 50g/eq. 내지 3000g/eq., 더욱 바람직하게는 80g/eq. 내지 2000g/eq., 더욱 보다 바람직하게는 100g/eq. 내지 1000g/eq., 보다 더욱 바람직하게는 120 내지 900g/eq.이다.
- [0104] 에폭시 당량이 상기 수치 범위인 것으로, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 경화물 가교 밀도가 충분해지고, 파단 강도가 우수한 경화물층이 얻어지는 경향이 있다.
- [0105] 에폭시 당량은 1당량의 에폭시기를 포함하는 수지의 질량이다.
- [0106] 에폭시 당량은 JIS K7236에 따라서 측정할 수 있다.
- [0107] 에폭시 수지 (A)는, 상기 에폭시 수지에 함유되는 전체 염소량이, 우수한 전기 특성을 가짐과 함께 경화성과 보관 안정성의 밸런스가 우수한 에폭시 수지 조성물을 얻는 관점에서, 2500ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2000ppm 이하이고, 더욱 바람직하게는 1500ppm 이하이고, 더욱 보다 바람직하게는 900ppm 이하이다.
- [0108] 또한, 에폭시 수지 (A)에 포함되는 전체 염소량은, 과잉의 저감을 억제하는 관점에서, 0.01ppm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02ppm 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.05ppm 이상이고, 더욱 보다 바람직하게는 0.1ppm 이상이고, 보다 더욱 바람직하게는 0.2ppm 이상이고, 특히 바람직하게는 0.5ppm 이상이다.
- [0109] 여기서, 전체 염소량이란, 에폭시 수지 (A) 중에 포함되는 유기 염소 및 무기 염소의 총량을 나타내고, 에폭시 수지 (A)에 대한 질량 기준의 값이다.

- [0110] 에폭시 수지 (A)의 전체 염소량은, 이하의 방법에 의해 측정된다.
- [0111] 에폭시 수지 (A)를, 크실렌을 사용하여, 세정액인 크실렌 중에 에폭시 수지가 없어질 때까지 세정과 여과를 반복한다. 이어서, 여액을 100℃ 이하에서 감압 증류 제거하고, 에폭시 수지를 얻는다. 얻어진 에폭시 수지 시료 1 내지 10g을, 적정량이 3 내지 7mL가 되도록 정칭하고, 25mL의 에틸렌글리콜모노부틸에테르에 용해하고, 이것에 1규정 KOH의 프로필렌글리콜 용액 25mL를 더해서 20분간 자비한 후, 질산은 수용액으로 적정한 적정량으로부터 계산한다.
- [0112] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서의, 에폭시 수지 (A)의 함유량은, 소망 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 경화성의 관점에서, 용제를 제외한 전체 불휘발 성분 중 5질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 7.5질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 10질량% 이상이고, 더욱 보다 바람직하게는 12질량% 이상이고, 보다 더욱 바람직하게는 14질량% 이상이다.
- [0113] 또한, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물 및 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 사용한 필름형 접착제의 취급성 관점에서, 전체 불휘발 성분 중 80질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 70질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 60질량% 이하이고, 더욱 보다 바람직하게는 55질량% 이하이고, 보다 더욱 바람직하게는 50질량% 이하이다.
- [0114] (성분 (B): 특정한 경화제)
- [0115] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 특정한 경화제로서, 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제, 활성 에스테르계 경화제 및 시아네이트에스테르계 경화제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 경화제(이하, 경화제 (B), 성분 (B)와 기재하는 경우가 있다.)를 포함한다.
- [0116] 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제란, 에폭시 수지의 경화제로서 기능하고, 트리아진 골격과 페놀계 화합물에서 유래하는 구조를 하나의 분자 중에 겸비하는 것이며, 일반적으로 페놀계 화합물과 멜라민, 벤조구아나민 등의 트리아진환을 갖는 화합물과 포름알데히드의 축합에 의해 제조된다.
- [0117] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물이, 성분 (B)로서 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제를 포함함으로써, 트리아진 골격에서 유래하여, 선펡창 계수를 낮게 억제할 수 있기 위해서, 힘을 작게 할 수 있고, 또한 내열성, 강도, 기재에의 밀착성에 관해서 양호해지는 경향이 있다.
- [0118] 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제 중에 포함되는 질소 함유량으로서는, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 내열성, 강도, 기재에의 밀착성을 보다 향상시키는 관점에서, 2질량% 이상이 바람직하고, 4질량% 이상이 보다 바람직하고, 5질량% 이상이 더욱 바람직하고, 6질량% 이상이 더욱 보다 바람직하고, 7질량% 이상이 보다 더욱 바람직하다.
- [0119] 한편으로, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 보관 시의 안정성 및 경화물의 가교 밀도를 적절한 범위로 유지하는 관점에서는, 질소 함유량은, 50질량% 이하가 바람직하고, 40질량% 이하가 보다 바람직하고, 30질량% 이하가 더욱 바람직하고, 25질량% 이하가 더욱 보다 바람직하고, 20질량% 이하가 보다 더욱 바람직하다.
- [0120] 또한, 가교 밀도를 보다 높이는 관점에서, 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제는, 페놀노블락 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 페놀노블락 구조를 포함하는 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 DIC사제 상품명: LA3018, LA3018-50P, LA7052, LA7054, LA1356 등을 들 수 있다.
- [0121] 활성 에스테르계 경화제란, 에폭시 수지의 경화제로서 기능하고, 분자 중에 활성 에스테르를 갖는 것이다.
- [0122] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물이, 성분 (B)로서 활성 에스테르계 경화제를 포함함으로써, 활성 에스테르와 에폭시기의 반응에서 유래하여, 에폭시 수지 조성물 중에 고유전 정접화의 요인인 수산기를 발생하지 않기 때문에, 유전 정접을 낮게 할 수 있는 경향이 있다.
- [0123] 활성 에스테르계 경화제로서는, 특별히 제한은 없지만, 가교 밀도를 확보하는 관점에서, 1분자 중에 2개 이상의 활성 에스테르기를 갖는 화합물이 바람직하다. 또한, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 내열성 등의 관점에서, 카르복실산 화합물 및/또는 티오카르복실산 화합물과, 히드록시 화합물 및/또는 티올 화합물을 반응시킨 것에서 얻어지는 활성 에스테르 화합물이 보다 바람직하고, 카르복실산 화합물과, 페놀 화합물, 나프톨 화합물, 티올 화합물에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 반응시킨 것에서 얻어지는 활성 에스테르 화합물이 더욱 바람직하다. 그리고, 카르복실산 화합물과 페놀성 수산기를 갖는 방향족 화합물을 반응시킨 것에서 얻어지는 1분자 중에 2개 이상의 활성 에스테르기를 갖는 방향족 화합물이 더욱 보다 바람직하다. 그리고, 적어도 2개 이상의

카르복실산을 1분자 중에 갖는 화합물과, 페놀성 수산기를 갖는 방향족 화합물을 반응시킨 것에서 얻어지는 방향족 화합물이며, 또한 상기 방향족 화합물의 1분자 중에 2개 이상의 활성 에스테르기를 갖는 방향족 화합물보다 더욱 바람직하다.

- [0124] 또한, 활성 에스테르계 경화제는, 직쇄상 또는 다분지상이어도 된다. 또한, 적어도 2개 이상의 카르복실산을 1분자 중에 갖는 화합물이 지방족 쇄를 포함하는 화합물이면 에폭시 수지와와의 상용성을 높게 할 수 있고, 방향족 환을 갖는 화합물이면 내열성을 높게 할 수 있는 경향이 있다.
- [0125] 여기서, 활성 에스테르계 경화제의 제작에 사용하는 상기 카르복실산 화합물로서는, 예를 들어 벤조산, 아세트산, 숙신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 등을 들 수 있다. 특히, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 내열성 관점에서 숙신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산이 바람직하고, 이소프탈산, 테레프탈산이 보다 바람직하다.
- [0126] 활성 에스테르계 경화제의 제작에 사용하는 상기 티오카르복실산 화합물로서는, 예를 들어 티오아세트산, 티오벤조산 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다.
- [0127] 활성 에스테르계 경화제의 제작에 사용하는 상기 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물로서는, 예를 들어 하이드로퀴논, 레조르신, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 페놀프탈린, 메틸화 비스페놀 A, 메틸화 비스페놀 F, 메틸화 비스페놀 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 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 이들 중에서도 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 내열성, 에폭시 수지나 용제에 대한 용해성의 관점에서, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 메틸화 비스페놀 A, 메틸화 비스페놀 F, 메틸화 비스페놀 S, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락이 바람직하고, 카테콜, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락이 더욱 바람직하고, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락이 더욱 보다 바람직하고, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락이 보다 더욱 바람직하고, 디시클로펜타디에닐디페놀이 특히 바람직하다.
- [0128] 활성 에스테르계 경화제의 제작에 사용하는 상기 티올 화합물로서는, 예를 들어 벤젠디티올, 트리아진디티올 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다.
- [0129] 활성 에스테르계 경화제인 활성 에스테르 화합물로서는, 일본 특허공개 2004-277460호 공보, 일본 특허공개 2013-40270호 공보에 개시되어 있는 활성 에스테르 화합물을 사용해도 되고, 또한 시판 중인 활성 에스테르 화합물을 사용할 수도 있다. 시판되고 있는 활성 에스테르 화합물로서는, 예를 들어 DIC사제 상품명: EXB9451, EXB9460, EXB9460S, HPC-8000-65T(디시클로펜타디엔형 디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물), EXB9416-70BK(나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물), EXB9050L-62M(인 원자 함유 활성 에스테르 화합물), 미쓰비시 케미컬사제 상품명: DC808(페놀노볼락의 아세틸화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물), YLH1026(페놀노볼락의 벤조일화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물) 등을 들 수 있다.
- [0130] 상기 시아네이트에스테르계 경화제란, 에폭시 수지의 경화제로서 기능하고, 분자 중에 시아네이트기를 갖는 것이다. 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물이 성분 (B)로서 시아네이트에스테르계 경화제를 포함함으로써, 에폭시 수지와의 반응에 의해 옥사졸린환이나 옥사졸리디논환을 생성해서 에폭시 수지 조성물에 가요성을 부여함과 함께, 시아네이트기의 삼량체화에 의한 트리아진 골격 형성이 일어나기 때문에, 힘을 작게 하면서, 특히 내열성을 양호하게 할 수 있는 경향이 있다. 또한, 반응 시에 수산기를 발생하기 어렵기 때문에, 유전 정점을 낮게 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0131] 시아네이트에스테르계 경화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 노볼락형(페놀노볼락형, 알킬페놀노볼락형 등)시아네이트에스테르 수지, 디시클로펜타디엔형 시아네이트에스테르 수지, 비스페놀형(비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 비스페놀 S형 등)시아네이트에스테르 수지 및 이들이 일부 트리아진화한 프리폴리머 등을 들 수 있다. 시아네이트에스테르 수지의 구체예로서는, 비스페놀 A 디시아네이트, 폴리페놀시아네이트(올리고(3-메틸렌

-1,5-페닐렌시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐시아네이트), 4,4'-에틸리덴디페닐디시아네이트, 헥사플루오로 비스페놀 A 디시아네이트, 2,2-비스(4-시아네이트)페닐프로판, 1,1-비스(4-시아네이트페닐메탄), 비스(4-시아네이트-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,3-비스(4-시아네이트페닐-1-(메틸에틸리덴))벤젠, 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르, 비스(4-시아네이트페닐)에테르 등의 2관능 시아네이트 수지, 페놀노블락, 크레졸 노블락, 디스클로펜타디엔 구조 함유 페놀 수지 등에서 유도되는 다관능 시아네이트 수지, 이들 시아네이트 수지가 일부 트리아진화한 프리폴리머 등을 들 수 있다.

[0132] 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0133] 시판되고 있는 시아네이트에스테르 수지로서는, 예를 들어 미쓰비시 가스 가가꾸사제 상품명: CYTESTER(등록상표) TA(비스페놀 A형 시아네이트에스테르 수지) 등을 들 수 있다.

[0134] 상술한 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제, 활성 에스테르계 경화제, 시아네이트에스테르계 경화제는, 1종 단독으로 사용해도 되지만, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 유전 정점과 힘을 작게 억제하면서, 밀착성이나 접착성을 확보하는 관점에서, 2종이상 조합하는 것이 바람직하고, 활성 에스테르계 경화제와 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제, 또는 시아네이트에스테르계 경화제와 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제를 조합하는 것이 보다 바람직하다.

[0135] 상술한 바와 같이, 성분 (B)를 2종 조합할 때의 경화제의 질량비는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 당업자라면 소망 물성에 따라서 적절하게 설정할 수 있는 것이지만, 예를 들어 활성 에스테르계 경화제와 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제를 조합하는 경우에는, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 유전 정점과 힘을 작게 억제하면서, 밀착성이나 접착성을 양호하게 양립시키는 관점에서, 용제를 제외한 불휘발 성분의 질량비에 있어서 활성 에스테르계 경화제를 1로 하여, (활성 에스테르계 경화제: 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제)=1:0.05 내지 1:1.5가 바람직하고, 1:0.05 내지 1:1이 보다 바람직하고, 1:0.07 내지 1:0.8이 더욱 바람직하고, 1:0.1 내지 1:0.6이 더욱 보다 바람직하다.

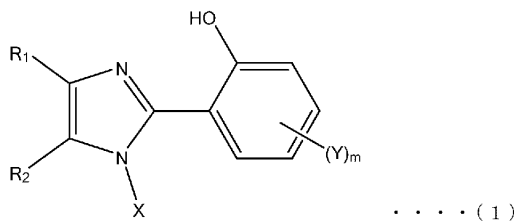
[0136] 또한, 예를 들어 시아네이트에스테르계 경화제와 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제를 조합하는 경우에는, 상기와 마찬가지로 관점에서, 용제를 제외한 불휘발 성분의 질량비에 있어서 시아네이트에스테르계 경화제를 1로서, (시아네이트에스테르계 경화제: 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제)=1:0.05 내지 1:2.0이 바람직하고, 1:0.1 내지 1:1.5가 보다 바람직하고, 1:0.2 내지 1:1.2가 더욱 바람직하고, 1:0.3 내지 1:1이 더욱 보다 바람직하다.

[0137] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서의, 성분 (B)의 함유량은, 원하는 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 에폭시 수지 (A)의 에폭시기 수를 1로 한 경우, 성분 (A)와 성분 (B)의 가교 밀도를 적절한 범위로 해서 미반응 관능기의 잔존을 방지하는 관점에서, 성분 (B)의 반응기수는, 0.1 내지 3이 바람직하고, 0.15 내지 2.5가 보다 바람직하고, 0.2 내지 2가 더욱 바람직하고, 0.3 내지 1.8이 더욱 보다 바람직하고, 0.35 내지 1.5가 보다 더욱 바람직하고, 0.5 내지 1.2가 특히 바람직하다.

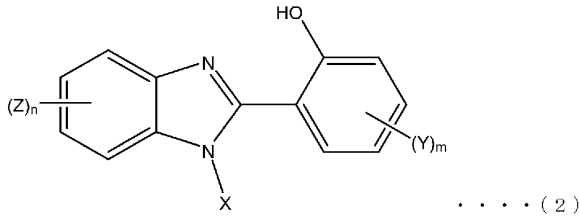
[0138] 여기서, 「에폭시기 수」란, 에폭시 수지 조성물 중에 존재하는 각 에폭시 수지의 질량을 에폭시 당량으로 계산한 값을 모든 에폭시 수지에 대해서 합계한 값이다. 또한, 「반응기」란 에폭시기와 반응할 수 있는 관능기를 의미하고, 에폭시 수지 조성물 중에 존재하는 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제, 활성 에스테르계 경화제, 시아네이트에스테르계 경화제에 대해서 각각 불휘발 성분 질량을 반응기 당량으로 계산한 값을 모두 합계한 값이다.

[0139] (성분 (C): 하기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 화합물)

[0140] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 하기 식 (1)로 표시되는 화합물, 및/또는 하기 식 (2)로 표시되는 화합물(이하, 화합물 (C), 성분 (C)라 기재하는 경우가 있다.)을 포함한다.



[0141]



- [0142]
- [0143] 식 (1), (2) 중, R₁, R₂는, 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 할로젠 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 시클로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종이다. R₁, R₂는, 각각 동일하거나, 상이해도 되고, R₁, R₂가 결합해서 방향족성을 갖지 않는 축합환을 형성하고 있어도 된다.
- [0144] X는 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종이다.
- [0145] Y, Z는 수소 원자, 할로젠 원자, 수산기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 아실기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종이다. Y, Z는 각각 동일하거나, 상이해도 되고, 2개 이상의 Y, 2개 이상의 Z가 각각 결합하여, 단환 또는 축합환을 형성하고 있어도 된다.
- [0146] m, n은 1 내지 4의 정수이다.
- [0147] 상기 일반식 (1) 중의 R₁ 및 R₂는, 상술한 바와 같이, 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 할로젠 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 시클로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종, 또는, R₁, R₂가 방향족성을 갖지 않는 동일 축합 상에 있는 구조이고, R₁, R₂는, 각각 동일하거나, 상이해도 된다.
- [0148] 탄소수 1 내지 20의 알킬기는, 쇠상이거나 분지상이어도 되고, 알킬기의 탄소수로서는, 바람직하게는 1 내지 18, 보다 바람직하게는 1 내지 15, 더욱 바람직하게는 1 내지 10이다. 탄소수 1 내지 20의 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 헥실기, 옥틸기, 2-에틸헥실기 등을 들 수 있다.
- [0149] 탄소수 6 내지 20의 시클로알킬기 탄소수로서는, 바람직하게는 6 내지 18, 보다 바람직하게는 6 내지 15이다. 탄소수 6 내지 20의 시클로알킬기로서는, 예를 들어 시클로헥실기, 시클로헵탄기, 시클로옥탄기 등을 들 수 있다.
- [0150] 상기 R₁, R₂가 방향족성을 갖지 않는 동일 축합 상에 있는 구조로서는, 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산, 디시클로펜타디엔 등을 들 수 있다.
- [0151] 또한, 상기 알킬기, 시클로알킬기 및 R₁, R₂가 방향족성을 갖지 않는 동일 축합환 상에 있는 구조는, 치환기를 갖는 것이어도 되고, 치환기로서는, 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기, 니트로기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 수산기, 알콕시기이다.
- [0152] 상기 식 (1), (2) 중의 X는 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종이다.
- [0153] 상기 X로서의 탄소수 1 내지 20의 알킬기는, 쇠상이거나 분지상이어도 되고, 알킬기의 탄소수로서는, 바람직하게는 1 내지 18, 보다 바람직하게는 1 내지 15이다. 탄소수 1 내지 20의 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 헥실기, 옥틸기 등을 들 수 있다.
- [0154] 상기 X로서의 탄소수 2 내지 20의 알케닐기는, 쇠상이거나 분지상이어도 되고, 알케닐기의 탄소수로서는, 바람

직하계는 2 내지 18, 보다 바람직하게는 2 내지 15이다. 탄소수 2 내지 20의 알케닐기로서는, 예를 들어 비닐기, 아릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 2-페테닐기, 2-헥세닐기 등을 들 수 있다.

- [0155] 상기 X로서의 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기는, 쇠상이거나 분지상이어도 되고, 아르알킬기의 탄소수로서는, 바람직하게는 7 내지 18, 보다 바람직하게는 7 내지 15이다. 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기로서는, 예를 들어 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기 등을 들 수 있다.
- [0156] 상기 X로서의 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴알킬기는, 쇠상이거나 분지상이어도 되고, 헤테로아릴알킬기의 탄소수로서는, 바람직하게는 4 내지 18, 보다 바람직하게는 4 내지 15이다. 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴알킬기로서는, 예를 들어 트리아지닐메틸기, 트리아지닐에틸기, 2-피리딜메틸기, 2-피리딜에틸기, 3-피리딜메틸기, 3-피리딜에틸기, 4-피리딜메틸기, 4-피리딜에틸기 등을 들 수 있다.
- [0157] 또한, 상기 알킬기, 알케닐기, 아르알킬기 또는 헤테로아릴알킬기는, 각각 치환기를 갖는 것이어도 되고, 치환기로서는, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 수산기, 알콕시기, 아미노기, 에스테르기, 아릴술포닐기, 알킬술포닐기, 페닐기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 시아노기, 알콕시기, 아미노기, 에스테르기, 페닐기이다.
- [0158] 상기 일반식 (1), (2) 중의 Y, Z는 수소 원자, 할로젠 원자, 수산기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기 및 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 아실기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1종, 또는, 2개 이상의 Y, 2개 이상의 Z가 각각 결합하여, 단환 또는 축합환을 형성한 구조이고, m, n은 1 내지 4의 정수이다.
- [0159] 상기 Y, Z로서의 탄소수 1 내지 20의 알킬기는, 쇠상이거나 분지상이어도 되고, 알킬기의 탄소수로서는, 바람직하게는 1 내지 18, 보다 바람직하게는 1 내지 15이다. 탄소수 1 내지 20의 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 헥실기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 데실기, 운데실기 등을 들 수 있다.
- [0160] 상기 Y, Z로서의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기는, 쇠상이거나 분지상이어도 되고, 탄소수로서는, 바람직하게는 1 내지 18, 보다 바람직하게는 1 내지 15이고, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기로서는, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 헥실옥시기, 2-에틸헥실옥시기 등을 들 수 있다.
- [0161] 상기 Y, Z로서의 탄소수 2 내지 20의 알케닐기는, 쇠상이거나 분지상이어도 되고, 알케닐기의 탄소수로서는, 바람직하게는 2 내지 18, 보다 바람직하게는 2 내지 15이다. 탄소수 2 내지 20의 알케닐기로서는, 예를 들어 비닐기, 아릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 2-페테닐기, 2-헥세닐기 등을 들 수 있다.
- [0162] 상기 Y, Z로서의 탄소수 6 내지 20의 아릴기 탄소수로서는, 바람직하게는 6 내지 18, 보다 바람직하게는 6 내지 15이다. 탄소수 6 내지 20의 아릴기로서는, 예를 들어 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 비페닐기 등을 들 수 있다.
- [0163] 또한, 2개 이상의 Y 또는 2개 이상의 Z가 결합하여, 단환 또는 축합환을 형성한 구조로서는, 예를 들어 나프틸기, 안트라세닐기 등을 들 수 있다.
- [0164] 상기 Y, Z로서의 탄소수 1 내지 20의 아실기 탄소수로서는, 바람직하게는 1 내지 18, 보다 바람직하게는 1 내지 15이고, 탄소수 1 내지 20의 아실기로서는, 예를 들어 아세틸기, 벤조일기, 피발로일기 등을 들 수 있다.
- [0165] 또한, 상기 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 아릴기, 아릴옥시기 및 아실기는, 치환기를 갖는 것이어도 되고, 치환기로서는, 알킬기, 할로젠 원자, 수산기, 카르복시기, 알콕시기, 니트로기, 에스테르기, 페닐기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알킬기, 수산기, 카르복시기, 알콕시기이다.
- [0166] Y는 이미다졸 2위치의 치환기인 페닐기의 오르토 위치, 메타 위치, 파라 위치의 어느 것이 치환된 것이어도 되지만, 치환기를 갖는 경우에는, 오르토 위치이외가 치환된 것인 것이 바람직하고, 나아가 메타 위치가 적어도 치환된 것인 것이 바람직하고, 메타 위치가, 수산기 또는 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기에서 치환된 것인 것이 보다 바람직하다.
- [0167] 상기한 것 중에서도, 일반식 (1), (2) 중 Y, Z는 수소 원자, 수산기, 카르복시기, 치환기를 갖지 않는 탄소수 1

내지 20의 알콕시기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아틸기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아틸옥시기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 1 내지 20의 아실기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것인 것이 보다 바람직하다.

[0168] Y, Z가 수소 원자인 것에 의해, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 사용해서 얻어지는 경화물을 한층 저유전 정접화할 수 있다.

[0169] 또한, Y, Z가 수산기, 카르복시기, 치환기를 갖지 않는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아틸기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아틸옥시기, 치환기로서 수산기 및/또는 카르복시기를 갖는 탄소수 1 내지 20의 아실기인 경우, 금속 등의 피착체에 대한 배위 결합성이 증가하기 때문에, 밀착성이나 접착 강도를 향상시킬 수 있는 경향이 있다.

[0170] 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 하기의 이미다졸 화합물을 들 수 있다.

[0171] 예를 들어, 2-(2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 4(5)-에틸-2-(2-히드록시페닐)이미다졸, 4,5-디메틸-2-(2-히드록시페닐)이미다졸, 4-에틸-(2-히드록시페닐)-5-메틸이미다졸, (2-히드록시페닐)-4-이소프로필-5-메틸이미다졸, 4-부틸-(2-히드록시페닐)-5-메틸이미다졸, 2-(2-히드록시-3-메틸페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시-3-메틸페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 4(5)-에틸-2-(2-히드록시-3-메틸페닐)이미다졸, 4,5-디메틸-2-(2-히드록시-3-메틸페닐)이미다졸, 4-에틸-(2-히드록시-3-메틸페닐)-5-메틸이미다졸, (2-히드록시-3-메틸페닐)-4-이소프로필-5-메틸이미다졸, 4-부틸-(2-히드록시-3-메틸페닐)-5-메틸이미다졸, 2-(2-히드록시-4-메틸페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시-4-메틸페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 4(5)-에틸-2-(2-히드록시-4-메틸페닐)이미다졸을 들 수 있다.

[0172] 또한, 4,5-디메틸-2-(2-히드록시-4-메틸페닐)이미다졸, 4-에틸-(2-히드록시-4-메틸페닐)-5-메틸이미다졸, (2-히드록시-4-메틸페닐)-4-이소프로필-5-메틸이미다졸, 4-부틸-(2-히드록시-4-메틸페닐)-5-메틸이미다졸, 2-(2-히드록시-5-메틸페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시-5-메틸페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 4(5)-에틸-2-(2-히드록시-5-메틸페닐)이미다졸, 4,5-디메틸-2-(2-히드록시-5-메틸페닐)이미다졸, 4-에틸-(2-히드록시-5-메틸페닐)-5-메틸이미다졸, (2-히드록시-5-메틸페닐)-4-이소프로필-5-메틸이미다졸, 4-부틸-(2-히드록시-5-메틸페닐)-5-메틸이미다졸, 2-(3-t-부틸-2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(3-t-부틸-2-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(3-t-부틸-2-히드록시페닐)-4(5)-에틸이미다졸을 들 수 있다.

[0173] 또한, 2-(3-t-부틸-2-히드록시페닐)-4,5-디메틸이미다졸, 2-(3-t-부틸-2-히드록시페닐)-4-에틸-5-메틸이미다졸, 2-(3-t-부틸-2-히드록시페닐)-4-이소프로필-5-메틸이미다졸, 4-부틸-2-(3-t-부틸-2-히드록시페닐)-5-메틸이미다졸, 2-(4-플루오로-2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(4-플루오로-2-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(4-플루오로-2-히드록시페닐)-4(5)-에틸이미다졸, 2-(4-플루오로-2-히드록시페닐)-4,5-디메틸이미다졸, 4-에틸-2-(4-플루오로-2-히드록시페닐)-5-메틸이미다졸, 2-(4-플루오로-2-히드록시페닐)-4-이소프로필-5-메틸이미다졸, 4-부틸-2-(4-플루오로-2-히드록시페닐)-5-메틸이미다졸, 2-(4-클로로-2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(4-클로로-2-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(4-클로로-2-히드록시페닐)-4(5)-에틸이미다졸을 들 수 있다.

[0174] 또한, 2-(4-클로로-2-히드록시페닐)-4,5-디메틸이미다졸, 2-(4-클로로-2-히드록시페닐)-4-에틸-5-메틸이미다졸, 2-(4-클로로-2-히드록시페닐)-4-이소프로필-5-메틸이미다졸, 4-부틸-2-(4-클로로-2-히드록시페닐)-5-메틸이미다졸, 2-(4-브로모-2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(4-브로모-2-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(4-브로모-2-히드록시페닐)-4(5)-에틸이미다졸, 2-(4-브로모-2-히드록시페닐)-4,5-디메틸이미다졸, 2-(4-브로모-2-히드록시페닐)-4-에틸-5-메틸이미다졸, 2-(4-브로모-2-히드록시페닐)-4-이소프로필-5-메틸이미다졸, 2-(4-브로모-2-히드록시페닐)-4-부틸-5-메틸이미다졸, 2-(2,3-디히드록시페닐)이미다졸을 들 수 있다.

[0175] 또한, 2-(2,3-디히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(2,3-디히드록시페닐)-4(5)-에틸이미다졸, 2-(2,3-디히드록시페닐)-4,5-디메틸이미다졸, 2-(2,3-디히드록시페닐)-4(5)-페닐이미다졸, 2-(2,3-디히드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(2,5-디히드록시페닐)이미다졸, 2-(2,5-디히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(2,5-디히드록시페닐)-4(5)-에틸이미다졸, 2-(2,5-디히드록시페닐)-4,5-디메틸이미다졸, 2-(2,5-디히드록시페닐)-4(5)-페닐이미다졸, 2-(2,5-디히드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(2-히드록시-4-메톡시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시-4-메

톡시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 4(5)-에틸-2-(2-히드록시-4-메톡시페닐)이미다졸, 4,5-디메틸-2-(2-히드록시-4-메톡시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시-4-메톡시페닐)-4(5)-페닐이미다졸, 4,5-디페닐-2-(2-히드록시-4-메톡시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시-3-메톡시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시-3-메톡시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 4(5)-에틸-2-(2-히드록시-3-메톡시페닐)이미다졸을 들 수 있다.

[0176] 또한, 4,5-디메틸-2-(2-히드록시-3-메톡시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시-3-메톡시페닐)-4(5)-페닐이미다졸, 4,5-디페닐-2-(2-히드록시-3-메톡시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시-5-메톡시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시-5-메톡시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 4(5)-에틸-2-(2-히드록시-5-메톡시페닐)이미다졸, 4,5-디메틸-2-(2-히드록시-5-메톡시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시-5-메톡시페닐)-4(5)-페닐이미다졸, 4,5-디페닐-2-(2-히드록시-5-메톡시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시-6-메톡시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시-6-메톡시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 4(5)-에틸-2-(2-히드록시-6-메톡시페닐)이미다졸, 4,5-디메틸-2-(2-히드록시-6-메톡시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시-6-메톡시페닐)-4(5)-페닐이미다졸, 4,5-디페닐-2-(2-히드록시-6-메톡시페닐)이미다졸, 2-(3-에톡시-2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(3-에톡시-2-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(3-에톡시-2-히드록시페닐)-4(5)-에틸이미다졸, 4,5-디메틸-2-(3-에톡시-2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(3-에톡시-2-히드록시페닐)-4(5)-페닐이미다졸을 들 수 있다.

[0177] 또한, 4,5-디페닐-2-(3-에톡시-2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(5-에톡시-2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(5-에톡시-2-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(5-에톡시-2-히드록시페닐)-4(5)-에틸이미다졸, 4,5-디메틸-2-(5-에톡시-2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(5-에톡시-2-히드록시페닐)-4(5)-페닐이미다졸, 4,5-디페닐-2-(5-에톡시-2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(4-알릴-2-히드록시-3-메톡시페닐)이미다졸, 2-(4-알릴-2-히드록시-3-메톡시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(4-알릴-2-히드록시-3-메톡시페닐)-4(5)-에틸이미다졸, 2-(4-알릴-2-히드록시-3-메톡시페닐)-4,5-디메틸이미다졸, 2-(4-알릴-2-히드록시-3-메톡시페닐)-4(5)-페닐이미다졸, 2-(4-알릴-2-히드록시-3-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(4,6-디메톡시-2-히드록시페닐)이미다졸을 들 수 있다.

[0178] 또한, 2-(4,6-디메톡시-2-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(4,6-디메톡시-2-히드록시페닐)-4(5)-에틸이미다졸, 2-(4,6-디메톡시-2-히드록시페닐)-4,5-디메틸이미다졸, 2-(4,6-디메톡시-2-히드록시페닐)-4(5)-페닐이미다졸, 2-(4,6-디메톡시-2-히드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(2-플루오로-5-히드록시페닐)이미다졸, 2-(2-플루오로-5-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(2-플루오로-5-히드록시페닐)-4(5)-에틸이미다졸, 2-(2-플루오로-5-히드록시페닐)-4,5-디메틸이미다졸, 2-(2-플루오로-5-히드록시페닐)-4(5)-페닐이미다졸, 2-(2-플루오로-5-히드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(5-플루오로-2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(5-플루오로-2-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(5-플루오로-2-히드록시페닐)-4(5)-에틸이미다졸을 들 수 있다.

[0179] 또한, 2-(5-플루오로-2-히드록시페닐)-4,5-디메틸이미다졸, 2-(5-플루오로-2-히드록시페닐)-4(5)-페닐이미다졸, 2-(5-플루오로-2-히드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(5-클로로-2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(5-클로로-2-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(5-클로로-2-히드록시페닐)-4(5)-에틸이미다졸, 2-(5-클로로-2-히드록시페닐)-4,5-디메틸이미다졸, 2-(5-클로로-2-히드록시페닐)-4(5)-페닐이미다졸, 2-(5-클로로-2-히드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(5-브로모-2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(5-브로모-2-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(5-브로모-2-히드록시페닐)-4(5)-에틸이미다졸, 2-(5-브로모-2-히드록시페닐)-4,5-디메틸이미다졸, 2-(5-브로모-2-히드록시페닐)-4(5)-페닐이미다졸, 2-(5-브로모-2-히드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(6-플루오로-2-히드록시-3-메톡시페닐)이미다졸을 들 수 있다.

[0180] 또한, 2-(6-플루오로-2-히드록시-3-메톡시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(6-플루오로-2-히드록시-3-메톡시페닐)-4(5)-에틸이미다졸, 2-(6-플루오로-2-히드록시-3-메톡시페닐)-4,5-디메틸이미다졸, 2-(6-플루오로-2-히드록시-3-메톡시페닐)-4(5)-페닐이미다졸, 2-(6-플루오로-2-히드록시-3-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(1-히드록시나프탈렌-2-일)이미다졸, 2-(1-히드록시나프탈렌-2-일)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(1-히드록시나프탈렌-2-일)-4(5)-에틸이미다졸, 4,5-디메틸-2-(1-히드록시나프탈렌-2-일)이미다졸, 2-(1-히드록시나프탈렌-2-일)-4(5)-페닐이미다졸, 4,5-디페닐-2-(1-히드록시나프탈렌-2-일)이미다졸, 2-(2-히드록시나프탈렌-1-일)이미다졸, 2-(2-히드록시나프탈렌-1-일)-4(5)-메틸이미다졸, 2-(2-히드록시나프탈렌-1-일)-4(5)-에틸이미다졸, 4,5-디메틸-2-(2-히드록시나프탈렌-1-일)이미다졸, 2-(2-히드록시나프탈렌-1-일)-4(5)-페닐이미다졸, 4,5-디페닐-2-(2-히드록시나프탈렌-1-일)이미다졸 등을 들 수 있다.

[0181] 상기 일반식 (2)로 표시되는 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 하기의 이미다졸 화합물을 들 수 있다.

[0182] 예를 들어, 2-(2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시-3-메틸페닐)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시-4-메틸페닐)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시-5-메틸페닐)벤조이미다졸, 2-(3-t-부틸-2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(4-플

루오로-2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(4-클로로-2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(4-브로모-2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(2,3-디히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(2,5-디히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시-4-메톡시페닐)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시-3-메톡시페닐)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시-5-메톡시페닐)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시-6-메톡시페닐)벤조이미다졸, 2-(3-에톡시-2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(5-에톡시-2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(4-알릴-2-히드록시-3-메톡시페닐)벤조이미다졸, 2-(4,6-디메톡시-2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(5-플루오로-2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(5-클로로-2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(5-브로모-2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(6-플루오로-2-히드록시-3-메톡시페닐)벤조이미다졸, 2-(1-히드록시나프탈렌-2-일)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시나프탈렌-1-일)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시페닐)벤조이미다졸-6-카르복실산 등을 들 수 있다.

[0183] 이들 중에서도, 에폭시 수지 (A)나, 용제에의 용해성이 우수한 것으로, 균일한 에폭시 수지 조성물이 얻어지고, 또한 경화물의 휨의 저감과 높은 내열성을 양립시키는 관점에서, 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서는, R₁, R₂는 모두 수소 원자이거나, 또는 다른 치환기를 갖는 것이 바람직하고, 예를 들어 2-(2-히드록시페닐)이미다졸, 2-(2-히드록시페닐)-4(5)-메틸이미다졸, 4-에틸-(2-히드록시페닐)-5-메틸이미다졸, (2-히드록시페닐)-4-이소프로필-5-메틸이미다졸, 4-부틸-(2-히드록시페닐)-5-메틸이미다졸, 2-(2-히드록시-3(5)-메톡시페닐)이미다졸이 보다 바람직하고, 2-(2-히드록시페닐)이미다졸이 더욱 바람직하다.

[0184] 또한, 마찬가지로 효과를 얻는 관점에서, 상기 일반식 (2)로 표시되는 화합물로서는, 2-(2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시-3(5)-메톡시페닐)벤조이미다졸, 2-(1-히드록시나프탈렌-2-일)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시나프탈렌-1-일)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시페닐)벤조이미다졸-6-카르복실산이 바람직하고, 2-(2-히드록시페닐)벤조이미다졸, 2-(2-히드록시-3(5)-메톡시페닐)벤조이미다졸이 보다 바람직하다.

[0185] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 성분 (C): 일반식 (1), (2)로 표시되는 화합물을 축매로서 포함함으로써, 놀랍게도, 경화물의 휨을 저감하고, 또한 높은 내열성도 부여할 수 있다. 이러한 효과는, 성분 (C)의 구조로부터 용이하게 추측할 수 있는 것은 아니다. 또한, 본 발명자는 본 발명에 이르는 과정에 있어서, 여러가지 구조를 갖는 이미다졸 화합물에 대해서 효과를 검증했지만, 경화물의 휨을 저감하고, 또한 높은 내열성도 부여할 수 있었던 화합물은, 본 발명의 성분 (C)를 축매로서 포함하는 경우를 제외하고 그 외에는 없으며, 매우 이질적인 효과이다.

[0186] 또한, 성분 (C)는, 성분 (A): 에폭시 수지와 축매적으로 반응하는 성분이며, 에폭시 수지 조성물 중에 첨가하는 것만으로 상기 효과를 발현할 수 있기 때문에, 종래의 휨 저감의 방법과는 다르게, 유연 골격을 갖는 에폭시 수지나 폴리머를 배합하는 것이나 필러를 고농도로 배합하지 않고, 휨 저감의 효과를 초래할 수 있고, 당업자의 배합 자유도를 크게 향상시킬 수 있다고 하는 효과가 얻어진다.

[0187] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서, 상술한 특정한 경화제(성분 (B))에 대하여, 상술한 성분 (C)의 화합물을 첨가함으로써, 안정성과 경화성을 양립시킬 수 있을 뿐만 아니고, 경화물의 휨을 저감하고, 또한 높은 내열성도 발휘할 수 있는 메커니즘으로서, 이하에 한정하는 취지는 없지만, 다음과 같이 생각된다.

[0188] 성분 (C)는, 에폭시기와 반응하는 이미다졸 구조에 대하여, 이미다졸의 2위치에 히드록시페닐기가 치환된 구조라 하는 구조적 특징을 갖고 있다. 안정성과 경화성의 양립에 관해서는, 특허문헌 2에 기재된 바와 같이, 이미다졸의 반응점인 질소와 인접한 히드록시페닐기 사이에서 분자 내 수소 결합을 형성함으로써, 보관 시는 이미다졸 상 질소의 친핵성이 억제되어 안정되지만, 가열 시는 수소 결합이 해리해서 반응한다고 생각된다.

[0189] 계속해서, 경화물에 있어서의 휨 저감, 고내열성에 관해서는, 여러가지 이미다졸 화합물에 대해서 검토한 결과, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 사용하는 성분 (C)에 대해서 현저하게 효과가 보인 것을 확인했다. 이러한 점에서, 성분 (C)는, 그 구조적 특징에서 유래하여, 에폭시기가 이미다졸과 반응해서 개환했을 때에 발생하는 음이온에 대하여, 근접하는 히드록시페닐기가 프로톤 공여해서 안정화된다고 하는 연쇄 이동체로서의 역할을 하고 있는 것으로 생각된다. 이 때문에, 중합 반응 시에, 반응점 주변에 치우친 급격한 고분자량체의 생성 및 국소적인 증점을 억제하여, 계 전체에서 쇠연장 반응을 일으킬 수 있다. 따라서, 경화 중의 증점이 완만하고 또한 균일하게 일어나는 것으로 경화 중에 발생하는 응력을 완화하기 쉽고, 경화물에 있어서 휨이 저감되고, 또한 미반응의 에폭시기가 잔존하기 어렵기 때문에, 고가교 밀도가 되어 고내열성이 되었다고 생각된다.

[0190] 그리고, 상술한 특정한 경화제(성분 (B))에 대하여, 상술한 성분 (C)의 화합물을 축매로서 사용한 경우, 상기의 효과를 한층 얻을 수 있다. 예를 들어, 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제나 시아네이트에스테르계 경화제는,

그 구조에서 유래하여, 촉매가 존재하지 않는 경우에 있어서도, 에폭시기와 반응하는 아민기나 시아네이트기가 존재하기 때문에, 보관 안정성이 악화되는 경향이 있고, 촉매를 배합한 경우에는 그 악화의 정도는 보다 현저해져 버린다. 또한, 활성 에스테르 경화제에 있어서는, 그대로는 에폭시기와 반응성이 낮기 때문에, 촉매를 배합하고, 또한 180℃ 이상의 고온에서 경화하는 것이 물성을 발현시키는 데 있어서 중요하지만, 일반적인 촉매에서는 경화 온도에서 활성 에스테르가 충분히 반응하기 전에, 에폭시기의 자기 중합 반응이 경쟁적으로 일어나기 때문에, 미반응의 활성 에스테르기가 잔존하기 쉽다.

- [0191] 한편으로, 상술한 성분 (C)이면, 그 구조에서 유래하여, 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제나 시아네이트 SL계 경화제를 사용한 경우에도, 보관 안정성을 크게 개선할 수 있다. 또한, 150℃ 이상 또는 180℃ 이상이라고 한 고온에서의 반응 시에도, 연쇄 이동제로서의 기능에 의해, 에폭시기 단독으로의 급격한 자기 중합 반응을 억제하고, 각각의 경화제 (B)와 에폭시기의 반응을 효율적으로 진행시킬 수 있기 때문에, 미반응의 관능기가 남기 어렵고, 조성 본래의 내열성이나 강도를 충분히 인출할 수 있는 경향이 있다. 또한, 성분 (C)가 경화제 (B)와 에폭시기의 반응을 균일하게 촉매하기 때문에, 응력이 국소적으로 집중하지 않고 경화가 진행되고, 경화물의 휨을 저감하는 효과를 한층 발현할 수 있다.
- [0192] 이상의 메커니즘을 근거로 하면, 일반식 (1) 및/또는 (2)로 표시되는 구조적 특징을 갖는 성분 (C)이면, 관능기를 여러가지 치환한 것을 포함해서 널리, 경화제 (B)와 병용해서 본 발명의 효과가 얻어진다.
- [0193] 성분 (C)는 방향환을 갖고, 또한 수산기를 갖기 때문에, 방향환을 갖는 수지류나 극성 용제와의 상용성이 우수하고, 다양한 에폭시 수지나 용제에 대하여 양호하게 용해할 수 있다.
- [0194] 일반적으로 안정성이 높은 이미다졸 화합물로서는, 에폭시 수지와 상용성을 낮춘 고체 분산형의 이미다졸 화합물이 알려져 있지만, 이러한 이미다졸 화합물에서는, 고체이기 때문에 경화 균일성이 저하될 우려가 있는 것 외에, 특히 필름형 접착제와 같이 용제를 배합해서 박막화하는 공정이 있는 경우에, 입자 잔여물에 의해 성막성이 저하된다. 극박막에는 적용할 수 없다. 용제중에 의해서는 고체 분산형이어도 용해해서 안정성이 나오지 않는다는 등의 문제점을 갖고 있다. 따라서, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 사용하는 성분 (C)와 같이, 수지나 용제에 균일하게 용해하면서, 안정성이나 반응성을 양립시킬 수 있는 것은, 특히 필름형 접착제 등의 용제를 사용하는 용도에 적합하다.
- [0195] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서, 상술한 성분 (B)와 성분 (C)의 질량비는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 용제를 제외한 불휘발 성분의 질량비에 있어서, 성분 (B)를 100으로 해서, (성분 (B):성분 (C))=100:0.1 내지 100:40이 바람직하고, 100:0.5 내지 100:30이 보다 바람직하고, 100:1 내지 100:20이 더욱 바람직하고, 100:1.5 내지 100:15가 더욱 보다 바람직하고, 100:1.8 내지 100:12가 보다 더욱 바람직하고, 100:2 내지 100:10이 특히 바람직하다.
- [0196] 이러한 범위를 취하는 것으로, 성분 (C)에 의한 성분 (B)의 반응 촉진 효과를 충분히 얻으면서, 성분 (C)에 의한 쓸데 없는 에폭시 수지의 자기 중합 반응을 방지할 수 있고, 얻어지는 경화물의 가교 밀도가 적절한 범위가 되기 때문에, 보다 내열성이나 강도가 우수한 경화물층을 얻을 수 있는 경향이 있다.
- [0197] 또한, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물 전체에 있어서의, 성분 (C)의 함유량으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 충분한 경화성을 얻는 관점에서, 용제를 제외한 전체 불휘발 성분 중 0.005질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이상이고, 더욱 보다 바람직하게는 0.15질량% 이상이고, 보다 더욱 바람직하게는 0.2질량% 이상이다. 또한, 경화 속도의 적절하게 유지, 경화물층의 균일성을 유지하는 관점에서, 10질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 4질량% 이하이고, 더욱 보다 바람직하게는 3질량% 이하이고, 보다 더욱 바람직하게는 2질량% 이하이다. 단, 성분 (C)는, 성분 (A): 에폭시 수지와 촉매적으로 반응하기 위해서, 당업자라면 사용하는 재료나 조성, 소망 성능을 고려해서 적절한 양을 설정할 수 있다.
- [0198] (성분 (D): 필러)
- [0199] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 필러(이하, 필러 (D), 성분 (D)라 기재하는 경우가 있다.)를 더 포함해도 된다.
- [0200] 필러 (D)로서는, 특별히 한정되지 않지만, 휨을 저감하는 관점에서, 무기 필러(무기 충전제), 무기 필러를 후술하는 실란 커플링제 (H)로 미리 처리한 무기 필러, 그리고, 접착 강도 향상 및 내크랙성 향상의 관점에서, 유기 필러로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.

- [0201] 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0202] 또한, 필러 (D)의 형상은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 부정 형상, 구상, 인편상의 어느 형태여도 된다.
- [0203] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물과 피착 기재와의 선행장 계수를 접근하고, 힘을 저감하는 관점에서는, 무기 필러를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0204] 무기 필러로서는, 이하에 한정되지는 않지만, 예를 들어 실리카, 알루미늄, 유리, 근정석, 실리콘 산화물, 황산 바륨, 탄산바륨, 탈크, 클레이, 운모분, 산화아연, 하이드로탈사이트, 베마이트, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 질화붕소, 질화알루미늄, 질화망간, 붕산알루미늄, 탄산스트론튬, 티타늄산스트론튬, 티타늄산칼슘, 티타늄산마그네슘, 티타늄산비스무트, 산화티타늄, 산화지르코늄, 티타늄산바륨, 티타늄산지르콘산 바륨, 지르콘산바륨, 지르콘산칼슘, 인산지르코늄 및 인산티스텐산 지르코늄 등의 세라믹류, 카본나노튜브, 그래핀 등의 카본류, 금, 은, 구리, 니켈, 알루미늄, 아연, 주석, 납, 땀납, 인듐 및 팔라듐 등의 금속 또는 합금류, 고분자 핵재에 금속 박막을 피복한 입자 등을 들 수 있다.
- [0205] 이들 중에서도, 경화물의 힘을 보다 저감하는 관점에서는, 실리카를 포함하는 것이 바람직하다. 실리카로서는, 예를 들어 무정형 실리카, 용융 실리카, 결정 실리카, 합성 실리카, 중공 실리카 등을 들 수 있고, 충전성이나 에폭시 수지 조성물의 취급성을 양호하게 하는 관점에서, 그 형상은 구상인 것이 보다 바람직하다.
- [0206] 시판되고 있는 구상 용융 실리카로서는, 예를 들어 애드마텍스사제 상품명: S0-C2, S0-C1, S0-E2, S0-E1 등을 들 수 있다.
- [0207] 필러 (D)의 평균 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 상기 성분 (D)를 함유하는 에폭시 수지 조성물을 사용해서 경화물층을 형성하고, 상기 경화물층 상에 미세한 배선을 형성할 수 있도록 하는 관점에서, 3 μm 이하가 바람직하고, 2 μm 이하가 보다 바람직하고, 1 μm 이하, 0.7 μm 이하, 0.5 μm 이하, 0.4 μm 이하, 또는 0.3 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0208] 한편, 에폭시 수지 조성물을 사용해서 수지 페이스트를 형성할 때에, 적당한 점도로서, 취급성이 양호한 수지 페이스트로 하는 관점에서, 성분 (D): 필러의 평균 입경은, 0.01 μm 이상이 바람직하고, 0.03 μm 이상이 보다 바람직하고, 0.05 μm 이상, 0.07 μm 이상, 또는 0.1 μm 이상이 더욱 바람직하다.
- [0209] 필러의 평균 입경은 미(Mie) 산란 이론에 기초한 레이저 회절·산란법에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치에 의해, 필러의 입도 분포를 체적 기준으로 제작하고, 그 메디안 직경을 평균 입경으로 함으로써 측정할 수 있다. 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치로서는, Sympatec사제 상품명: HELOS 등을 사용할 수 있다.
- [0210] 필러 (D)로서, 무기 필러를 사용하는 경우에는, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물 중의 무기 필러의 함유량은, 원하는 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 용제를 제외한 전체 불휘발 성분 중, 바람직하게는 5 내지 98질량%이고, 보다 바람직하게는 10 내지 95질량%이고, 더욱 바람직하게는 15 내지 90질량%이고, 더욱 보다 바람직하게는 20 내지 88질량%이고, 보다 더욱 바람직하게는 25 내지 85질량%이고, 특히 바람직하게는 30 내지 80질량%이다.
- [0211] 이러한 범위로 함으로써, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물 및 필름형 접착제는, (i) 적절한 점도를 유지할 수 있고, 취급성이 우수하다, (ii) 수지 성분과 무기 필러가 과부족 없는 범위가 되고, 접착성이나 밀착성, 치수 안정성이 우수하다, (iii) 수지 조성물을 경화시켰을 때의 힘이 내열성, 파단 강도가 우수하다,와 같은 (i) 내지 (iii)의 효과를 한층 발휘할 수 있다.
- [0212] 유기 필러란, 응력 완화성을 갖는 내충격 완화제로서의 기능을 갖는 것이다. 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 유기 필러를 함유함으로써, 각종 접속 부재와의 접착성을 한층 더 향상할 수 있고, 또한 필렛 크랙의 발생 및 진전을 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0213] 상기 유기 필러로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 아크릴 수지, 실리콘 수지, 부타디엔 고무, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리비닐부티랄, 폴리아릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 아크릴 고무, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(NBR), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 실리콘 변성 수지 및 이들을 성분으로서 포함하는 공중합체의 유기 미립자 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다.
- [0214] 접착성 향상의 관점에서, 상기 유기 미립자로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산알킬-부타디엔-스티렌 공중합체, (메트)아크릴산알킬-실리콘 공중합체, 실리콘-(메트)아크릴 공중합체, 실리콘과 (메트)아크릴산과의 복합체,

(메트)아크릴산알킬-부타디엔-스티렌과 실리콘과의 복합체 및 (메트)아크릴산알킬과 실리콘과의 복합체가 바람직하다.

- [0215] 상기 유기 필러로서는, 코어 셀형의 구조를 갖고, 코어층과 셀층으로 구성이 다른 유기 미립자를 사용할 수도 있다.
- [0216] 코어 셀형의 유기 미립자로서는, 예를 들어 실리콘-아크릴 고무를 코어로 해서 아크릴 수지를 그래프트한 입자 및 아크릴 공중합체에 아크릴 수지를 그래프트로 한 입자 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다.
- [0217] 코어 셀형의 유기 미립자의 함유에 의한 저탄성률화에 의해, 필렛부에 발생하는 응력이 저감되어, 필렛 크랙의 발생을 억제할 수 있는 경향이 있다. 또한, 필렛 크랙이 발생한 경우에는, 함유시킨 코어 셀형의 유기 미립자가 응력 완화제로서 작용하고, 필렛 크랙의 진전을 억제하는 경향이 있다.
- [0218] 상기 코어층의 구성 재료로서는, 유연성이 우수한 재료를 사용하는 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.
- [0219] 한편, 상기 셀층의 구성 재료로서는, 반도체 수지 밀봉재의 다른 성분에 대한 친화성, 특히 에폭시 수지에 대한 친화성이 우수한 재료가 바람직하다. 셀층의 구성 재료로서는, 예를 들어 아크릴 수지 및 에폭시 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 이들 중에서도, 아크릴 수지가, 반도체 수지 밀봉재의 다른 성분 에 대한 친화성, 특히 에폭시 수지에 대한 친화성의 관점에서 특히 바람직하다.
- [0220] 필러 (D)로서 유기 필러를 사용하는 경우, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물 중의 유기 필러의 함유량은, 원하는 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 에폭시 수지 조성물의 총량에 대하여, 바람직하게는 1 내지 20질량%이고, 보다 바람직하게는 2 내지 18질량%이고, 더욱 바람직하게는 3 내지 16질량%이다.
- [0221] 유기 필러의 함유량이 1질량% 이상인 것에 의해, 응력 완화가 작용하고, 접착력의 향상의 효과가 얻어지는 경향이 있다.
- [0222] 유기 필러의 함유량이 20질량% 이하인 것에 의해, 내열 리플로우성의 효과가 얻어지는 경향이 있다.
- [0223] (성분 (E): 용제)
- [0224] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 용제(이하, 용제 (E), 성분 (E)라 기재하는 경우가 있다.)를 더 포함해도 된다.
- [0225] 용제 (E)를 포함함으로써, 상술한 성분 (C)의 화합물을 에폭시 수지 조성물 중에 균일하게 상용시키기 쉬워지는 경향이 있다. 이에 의해, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물보다 되는 경화물층의 경화 균일성을 향상시킬 수 있고, 또한 용제 (E)의 사용과 함께 원하는 반응 온도대나 반응 속도에 맞춰서 여러가지 구조를 갖는 성분 (C)를 선택함으로써, 휨의 저감, 고내열성과 같은 성능을 한층 발전시킬 수 있는 경향이 있다.
- [0226] 용제 (E)로서는, 특별히 제한은 없고, 공지된 것을 사용할 수 있다.
- [0227] 용제 (E)로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 시클로헥산, 미네랄 스피릿, 솔벤트 나프타 등의 탄화수소류; 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 아세토페논 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산-n-부틸, 프로필렌글리콜모노메틸에틸에테르아세테이트, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 부틸셀로솔브, 부틸카르비톨, 2-페녹시 에탄올, 1-메톡시-2-프로판올 등의 알코올류; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드계 용매 등을 들 수 있다.
- [0228] 이들은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0229] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서의, 용제 (E)의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 용제를 배합해서 바니시나 페이스트로서 이용하는 경우에는, 각종 성분을 균일하게 용해시키고, 또한 점도를 적절한 범위로 제어해서 취급성을 양호하게 하는 관점에서, 에폭시 수지 조성물 전체에 대하여, 5 내지 80질량%로 하는 것이 바람직하고, 10 내지 75질량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 15 내지 70질량%로 하는 것이 더욱 바람직하고, 20 내지 65질량%로 하는 것이 더욱 보다 바람직하고, 25 내지 60질량%로 하는 것이 보다 더욱 바람직하다.
- [0230] 또한, 상기 함유량은, 용제로서, 성분 (B)가 용제를 포함하고 있는 경우 등기타 성분에 용제가 포함되는 경우에

는, 그들 용제도 포함하고, 에폭시 수지 조성물 전체중의 용제 비율에 있어서의 바람직한 범위이다.

- [0231] 또한, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 필름형 접착제로 하는 경우에 있어서의 용제 (E)의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 기포 발생을 억제하는 관점에서는, 에폭시 수지 조성물 전체에 대하여, 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 8질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 6질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 과잉의 용제의 저감에 의한 필름형 접착제의 밀착성이나 가요성이 저하되는 것을 방지하는 관점에서는, 에폭시 수지 조성물 전체에 대하여, 0.001질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.01질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.1질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0232] (성분 (F): 기타 경화제)
- [0233] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 상술한 성분 (B): 소정의 경화제 (B) 및 성분 (C): 일반식 (1), (2)의 화합물을 제외한 경화제(이하, 경화제 (F) 성분 (F)라 기재하는 경우가 있다.)를 더 포함해도 된다.
- [0234] 성분 (F)로서는, 에폭시 수지에 사용되고 있는 종래 공지된 경화제이면 널리 사용할 수 있고, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 아민계 경화제, 아미드계 경화제, 페놀계 경화제(단, 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제를 제외한다.), 산 무수물계 경화제, 이미다졸계 경화제(단, 성분 (C)를 제외한다.), 카르보디이미드계 경화제, 벤조옥사진계 경화제, 인계 경화제, 티올계 경화제, 촉매형 경화제 및 이들의 변성물 등을 들 수 있다.
- [0235] 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0236] 아민계 경화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 지방족 아민, 방향족 아민류나, 4-디메틸아미노피리딘, 벤질디메틸아민, 2,4,6,-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 1,8-디아자비시클로(5,4,0)-운데센 등을 들 수 있다.
- [0237] 지방족 아민으로서, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌타민, m-크실렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 이소포론디아민, 1,3-비스아미노메틸시클로hex산, 1,4-비스아미노메틸시클로hex산, 비스(4-아미노시클로hex일)메탄, 노르보르넨 디아민, 1,2-디아미노시클로hex산 등을 들 수 있다.
- [0238] 방향족 아민으로서, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 디아미노디페닐메탄, m-페닐렌디아민, 디아미노디페닐술폰, 디에틸톨루엔디아민, 트리메틸렌비스(4-아미노벤조에이트), 폴리테트라메틸렌옥사이드-디-p-아미노벤조에이트, 닛폰 가야쿠사제 상품명: KAYAHARD A-A, 미쓰이 가가쿠 파인사제 상품명: 에타큐어 100 등을 들 수 있다.
- [0239] 아미드계 경화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 디시안디아미드 및 그의 유도체인 구아니딘 화합물, 또는 아민계 경화제에 산 무수물을 부가시킨 것, 그리고 히드라지드계 화합물을 들 수 있다.
- [0240] 히드라지드계 화합물을 포함하는 히드라지드계 경화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 숙신산디히드라지드, 아디프산디히드라지드, 프탈산디히드라지드, 이소프탈산디히드라지드테레프탈산디히드라지드, p-옥시벤조산히드라지드, 살리실산히드라지드, 페닐아미노프로피온산히드라지드, 말레산디히드라지드 등을 들 수 있다.
- [0241] 구아니딘 화합물을 포함하는 구아니딘계 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, 중 탄산아미노구아니딘 등의 구아니딘염, 메틸구아니딘, 에틸구아니딘, 프로필구아니딘, 부틸구아니딘, 디메틸구아니딘, 트리메틸구아니딘, 테트라메틸구아니딘, 펜타메틸구아니딘, 시클로hex실구아니딘, 페닐구아니딘, 디페닐구아니딘, 톨루일구아니딘, 아세틸구아니딘, 디아세틸구아니딘, 프로피오닐구아니딘, 디프로피오닐구아니딘, 시아노아세틸구아니딘, 숙신산구아니딘, 디에틸시아노아세틸구아니딘, 디시안디아미딘, N-옥시메틸-N'-시아노구아니딘, N,N'-디카르보에톡시구아니딘, 1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데크-5-엔, 7-메틸-1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데크-5-엔, 1-메틸비구아니드, 1-에틸비구아니드, 1-n-부틸비구아니드, 1-n-옥타데실비구아니드, 1,1-디메틸비구아니드, 1,1-디에틸비구아니드, 1-시클로hex실비구아니드, 1-알릴비구아니드, 1-페닐비구아니드, 1-(o-톨릴)비구아니드 등을 들 수 있다.
- [0242] 페놀계 경화제(단, 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제를 제외한다.)로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 페놀노볼락 수지, 비스페놀 A 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 페놀 아르알킬 수지, 크레졸 아르알킬 수지, 나프톨-페놀 공축합 노볼락 수지, 나프톨-크레졸 공축합 노볼락 수지, 알릴 아크릴 페놀 수지, 디시클로펜타디

엔 골격 함유 페놀 수지, 비페닐 골격 함유 페놀 수지, 나프탈렌 골격 함유 페놀 수지 등을 들 수 있다.

- [0243] 시판되고 있는 페놀계 경화제로서는, 예를 들어 DIC사제 상품명: TD2090(페놀노볼락 수지), EXB-9500(나프탈렌 골격 함유 페놀 수지), UBE사제 상품명: HF-1M(페놀노볼락 수지), MEH-7700, MEH-7810, MEH-7851(비페닐 골격 함유 페놀 수지), 닛폰 가야쿠사제 상품명: NHN, CBN, GPH(나프탈렌 골격 함유 페놀 수지), 닛테츠 케미컬 & 머티리얼사제 상품명: SN170, SN180, SN190, SN475, SN485, SN495, SN375, SN395(나프탈렌 골격 함유 페놀 수지) 등을 들 수 있다.
- [0244] 이들 중에서도, 경화물의 내열성이나 강도를 양호하게 하는 관점에서, 비스페놀 A형 구조, 비스페놀 F형 구조, 비스페놀 AF형 구조, 나프탈렌 구조, 페놀노볼락 구조, 시클로hex산 구조, 시클로hex산디메탄올 구조, 부타디엔 구조, 비페닐형 구조, 비크실레놀 구조, 크레졸 노볼락 구조, 디시클로펜타디엔 구조, 트리스페놀 구조, 나프톨 구조, 나프틸렌에테르 구조, 안트라센 구조, 테트라페닐에탄 구조, 비스페놀아세토펜은 구조, 플루오렌 구조를 포함하는 페놀계 경화제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0245] 산 무수물계 경화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 무수 말레산, 테트라히드로 무수 프탈산, 메틸테트라히드로 무수 프탈산, 무수 메틸나프산, 헥사히드로 무수 프탈산, 메틸헥사히드로 무수 프탈산 등을 들 수 있다.
- [0246] 상기 성분 (C)를 제외한 이미다졸계 경화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 2-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헥타데실이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸류 트리멜리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸류 트리멜리테이트, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-운데실이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-에틸-4'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진 이소시아누르산 부가물, 2-페닐이미다졸 이소시아누르산 부가물, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5히드록시메틸이미다졸, 2,3-디히드로-1H-피롤로[1,2-a]벤즈 이미다졸, 1-도데실-2-메틸-3-벤질이미다졸클로라이드, 2-메틸 이미다졸린, 2-페닐이미다졸린 등을 들 수 있다.
- [0247] 카르보다이미드계 경화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 닛신보 케미컬사제 상품명: 카르보딜라이트 V-02B, V-03, V-04K, V-07, V-09, 라인 케미사제 상품명: 스타박솔 P, P400, 하이카실 510 등을 들 수 있다. 또한, 일본 특허 제7226954호에 개시되어 있는 바와 같은 카르보다이미드 화합물의 변성물을 사용해도 된다.
- [0248] 벤조옥사진계 경화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 쇼와 고분시사제 상품명: HFB2006M, 시코쿠 가세이 홀딩스사제 상품명: P-d, F-a, ALP-d 등을 들 수 있다.
- [0249] 인계 경화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 트리페닐포스핀, 포스포늄보레이트 화합물, 테트라페닐포스포늄테트라페닐보레이트, n-부틸포스포늄테트라페닐보레이트, 테트라부틸포스포늄테칸산염, (4-메틸페닐)트리페닐포스포늄티오시아네이트, 테트라페닐포스포늄티오시아네이트, 부틸트리페닐포스포늄티오시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0250] 티올계 경화제로서는, 1분자 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-머캅토부틸레이트), 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 조성물의 경화물 내충격성 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-머캅토부틸레이트)가 바람직하고, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 저온 경화성의 관점에서, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부틸레이트)가 보다 바람직하다.

- [0251] 촉매형 경화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 양이온계 열경화 촉매, BF₃-아민착체 등을 들 수 있다.
- [0252] 변성물인 경화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리아민 화합물, 아민-에폭시 어덕트류, 아민-요소 어덕트류, 이미다졸-에폭시 어덕트류, 아민 이미드 화합물 또는 이들을 피복하여 이루어지는 마이크로 캡슐형 경화제, 다공질체에 흡착시켜 이루어지는 경화제 등을 들 수 있다. 그 구체예로서는, 이하에 한정되지 않지만, 아사히 가세이사제 상품명: 노바큐어 HX-3722, HX-3742, HX-3088, HX-3613, HXA3932HP, HXA9322HP, HXA9382HP, HXA9192HP, 아지노모토 파인테크노사제 상품명: 아지큐어 PN-23J, PN-40J, MY-24, 후지 가세이 고교사제 상품명: 후지큐어 FXR-1020, FXR-1030 등을 들 수 있다.
- [0253] 상기한 것 중에서도, 성분 (F)로서는, 예를 들어 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물과 기관 재료의 밀착성을 향상시키거나, 각종 활성 수소기와 반응해서 가교 밀도를 높여서 경화물 강도를 충분히 발현시키거나 하는 관점에서, 카르보디이미드계 경화제를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 고치수 안정성, 고난연성, 저유전 정접, 저흡수성이 우수한 경화물을 얻는 관점에서, 벤조옥사진계 경화제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0254] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서의, 성분 (F)의 함유량은, 상술한 성분 (B)나 성분 (C)의 반응성이나 원하는 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 양호한 반응성을 얻는 관점에서, 용제를 제외한 전체 불휘발 성분 중 0.01질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 1.0질량% 이상이다. 또한, 양호한 보관 안정성을 얻는 관점에서, 40질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 20질량% 이하이다.
- [0255] (성분 (G): 열가소성 수지)
- [0256] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 열가소성 수지(이하, 열가소성 수지 (G), 성분 (G)라 기재하는 경우가 있다.)를 더 포함해도 된다.
- [0257] 열가소성 수지 (G)을 포함함으로써, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 캐스팅 혹은 어느 일정한 두께로 도포 건조함으로써 필름상으로 성형한 경우에, 금이나 갈라짐을 방지하고, 필름 형상을 유지할 수 있다.
- [0258] 열가소성 수지 (G)로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 페녹시 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 산 무수물기 함유 비닐 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리부타디엔 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 스티렌계 엘라스토머 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리술폰 수지 및 아크릴 수지 등을 들 수 있다.
- [0259] 열가소성 수지 (G)는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0260] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 사용해서 충분한 강도를 갖는 경화물층을 얻는 관점에서, 열가소성 수지 (G)의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 10000 이상, 보다 바람직하게는 15000 이상, 더욱 바람직하게는 20000 이상, 더욱 보다 바람직하게는 25000 이상, 보다 더욱 바람직하게는 30000 이상이다. 양호한 상용성을 얻는 관점에서, 열가소성 수지 (G)의 중량 평균 분자량의 상한은, 바람직하게는 200000 이하, 보다 바람직하게는 180000 이하, 더욱 바람직하게는 160000 이하, 더욱 보다 바람직하게는 150000 이하이다. 열가소성 수지 (G)의 중량 평균 분자량은, 예를 들어 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법으로 측정할 수 있다. 상세히는, 열가소성 수지의 중량 평균 분자량(폴리스티렌 환산)은, 측정 장치로서 도소사제 HLC-8320GPC를, 칼럼으로서 레조낙사제 Shodex KF-804/KF-803/KF-802/KF-802를, 이동상으로서 테트라히드로푸란 등을 사용하여, 칼럼 온도 40℃에서 측정하고, 표준 폴리스티렌의 검량선을 사용해서 산출할 수 있다.
- [0261] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 경화물 가교 밀도를 높이고, 경화물층의 내열성이나 강도를 충분한 것으로 하는 관점에서는, 열가소성 수지 (G)는, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원자 또는 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 관능기로서는, 수산기, 카르복시기, 산 무수물기, 에폭시기, 아미노기, 티올기, 엔올기, 에나민기, 우레아기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오이소시아네이트기, 디이미드기, 알케닐기, 알렌기 및 케텐기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 들 수 있다. 산 무수물기로서는, 카르복실산 무수물기가 바람직하다. 알케닐기가 적합한 예로서는, 비닐기, 알릴기, 스티릴기를 들 수 있다. 열가소성 수지가 걸리는 관능기를 포함하는 경우, 열가소성 수지 (G)의 관능기 당량은, 바람직하게는 100000 이하, 보다 바람직하게는 90000 이하, 80000 이하, 70000 이하, 60000 이하, 50000 이하, 40000 이하, 30000 이하, 20000 이하, 10000 이하, 8000 이하, 6000 이하 또는 5000 이하이다. 상기 관능기 당량의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 통상, 50 이상, 100 이상 등으로 할 수 있다.

- [0262] 이하에, 적합한 열가소성 수지 (G)에 대해서 의해 상세히 설명하지만, 공지된 수순에 따라, 이하에 나타내는 열가소성 수지에 상기의 관능기를 더욱 부가한 열가소성 수지도, 성분 (G)로서, 적합하게 사용할 수 있다.
- [0263] 페녹시 수지로서는, 예를 들어 비스페놀 A 골격, 비스페놀 F 골격, 비스페놀 S 골격, 비스페놀 아세토페논 골격, 페놀노블락 골격, 비페닐 골격, 플루오렌 골격, 디시클로펜타디엔 골격, 노르보르넨 골격, 나프탈렌 골격, 안트라센 골격, 아다만탄 골격, 테르펜 골격 및 트리메틸시클로hex산 골격으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 골격을 갖는 페녹시 수지가 적합한 것으로서 들 수 있고, 페녹시 수지의 말단은, 페놀성 수산기, 에폭시기 등의 어느 관능기여도 된다.
- [0264] 페녹시 수지의 구체예로서는, 미쓰비시 케미컬사제 상품명: 1256, 4250(비스페놀 A 골격 함유 페녹시 수지), YX8100(비스페놀 S 골격 함유 페녹시 수지), YX6954, YX6954BH30(비스페놀아세토페논 골격 함유 페녹시 수지), YX7553, YX7553BH30(비스크레올플루오레논 골격 함유 페녹시 수지), YL6794(테르펜 골격 함유 페녹시 수지), YL7213, YL7290(트리메틸시클로hex산 골격 함유 페녹시 수지), YL7500BH30, YL7769BH30, YL7482, 닛테츠 케미컬 & 머티리얼사제 상품명: FX280, FX293(비스페놀플루오레논 골격 함유 페녹시 수지) 등을 들 수 있다.
- [0265] 폴리비닐아세탈 수지의 구체예로서는, 덴끼 가가꾸 고교사 상품명: 전화 부티랄 4000-2, 5000-A, 6000-C, 6000-EP, 세끼스이 가가꾸 고교사제 상품명: 에스랙BH 시리즈, BX 시리즈, KS 시리즈(예를 들어 KS-1), BL 시리즈, BM 시리즈 등을 들 수 있다.
- [0266] 산 무수물기 함유 비닐 수지로서는, 예를 들어 산 무수물기 함유 모노머 (d1)과 기타 모노머 (d2)의 공중합체를 들 수 있다. 산 무수물기 함유 모노머 (d1)로서는, 예를 들어 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산, 무수 아코니트산을 들 수 있다. 기타 모노머 (d2)로서는, 산 무수물기 함유 모노머 (d1)과 공중합할 수 있는 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 (메트)아크릴산, (메트)아크릴산 에스테르, 스티렌 등의 에틸렌성 불포화 모노머를 들 수 있다. 산 무수물기 함유 비닐 수지의 구체예로서는, 크레이 벨리사제 상품명: EF-30, EF-40, EF-60, EF-80을 들 수 있다.
- [0267] 폴리이미드 수지의 구체예로서는, 신니혼 리카사제 상품명: 리카코트 SN-20, PN-20, DIC사제 상품명: 유니딕 V-8000 등을 들 수 있다.
- [0268] 폴리이미드 수지의 구체예로서는, 또한 2관능성 히드록실모티말단폴리부타디엔, 디이소시아네이트 화합물 및 4염기산 무수물을 반응시켜서 얻어지는 선상 폴리이미드(일본 특허공개 2006-37083호 공보), 폴리실록산 골격 함유 폴리이미드(일본 특허공개 2002-12667호 공보, 일본 특허공개 2000-319386호 공보, 국제 공개 제 2010/53186호 등) 등의 변성 폴리이미드 등도 들 수 있다.
- [0269] 폴리아미드이미드 수지의 구체예로서는, 도요보사제 상품명: 바일로맥스 HR11NN, HR16NN, 레조낙사제 상품명: HPC-5020, HPC-6000, HPC-7200, HPC-9000 등을 들 수 있다.
- [0270] 스티렌계 엘라스토머 수지로서는, 예를 들어 스티렌 혹은 그 유사체의 블록을 적어도 하나의 말단 블록으로서 포함하고, 공액 디엔 혹은 그 수소 첨가물의 엘라스토머 블록을 적어도 하나의 중간 블록으로서 포함하는 블록 공중합체를 들 수 있다. 구체적으로는, 스티렌-부타디엔디블록 코폴리머, 스티렌-부타디엔트리블록 코폴리머, 스티렌-이소프렌디블록 코폴리머, 스티렌-이소프렌트리블록 코폴리머, 수소 첨가 스티렌-부타디엔디블록 코폴리머, 수소 첨가 스티렌-부타디엔트리블록 코폴리머, 수소 첨가 스티렌-이소프렌디블록 코폴리머, 수소 첨가 스티렌-이소프렌트리블록 코폴리머, 수소 첨가 스티렌-부타디엔 랜덤 코폴리머 등을 들 수 있다. 스티렌계 엘라스토머 수지의 구체예로서는, 아사히 가세이사제 상품명: 아사프렌, 터프프렌, 아사플렉스, 쿠라레사제 상품명: 하이브라, 셉톤을 들 수 있다.
- [0271] 폴리에테르술폰 수지의 구체예로서는, 스미토모 가가꾸사제 상품명: PES5003P 등을 들 수 있다.
- [0272] 폴리술폰 수지의 구체예로서는, 솔베이 어드밴스트 폴리머즈사제 상품명: 폴리술폰 P1700, P3500 등을 들 수 있다.
- [0273] 폴리부타디엔 수지의 구체예로서는, 닛폰 소다사제 상품명: G-1000, G-3000, GI-1000, GI-3000, 이데미쓰 세키유 가가꾸사제 상품명: R-45EPI, 다이셀사제 상품명: 에포프렌드 AT501, 크레이 벨리사제 상품명: Ricon130, Ricon142, Ricon150, Ricon657, Ricon130MA 등을 들 수 있다.
- [0274] 아크릴 수지의 구체예로서는, 나가세 캄텍스사제 상품명: SG-P3, SG-600LB, SG-280, SG-790, SG-K2, 네가미 고교사제 상품명: SN-50, AS-3000E, ME-2000 등을 들 수 있다.

- [0275] 그 중에서도, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 사용해서 얻어지는 경화물층의 내열성이나 강도를 충분한 것으로 하고, 장기 접촉 신뢰성을 확보하는 것 및 에폭시 수지 (A)와의 상용성을 적절하게 유지, 경화 균일성을 확보하는 관점에서는, 열가소성 수지 (G)로서, 페녹시 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 산 무수물기 함유 비닐 수지, 폴리이미드 수지, 폴리이미드이미드 수지, 스티렌계 엘라스토퍼 수지 및 아크릴 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0276] 또한, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을, 예를 들어 플렉시블 배선판 등, 절곡해서 전자 장치에 내장되는 재료에 적용하는 경우에는, 열가소성 수지 (G)을 함유함으로써 에폭시 수지 조성물의 경화물층의 저탄성화를 도모할 수 있고, 꺾임이나 박리를 억제할 수 있다. 이러한 저탄성화가 요구되는 용도이면, 열가소성 수지 (G)로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 분자 내에 폴리부타디엔 구조, 폴리실록산 구조, 폴리(메트)아크릴레이트 구조, 폴리알킬렌 구조, 폴리알킬렌옥시 구조, 폴리이소프렌 구조, 폴리이소부틸렌 구조 및 폴리카르보네이트 구조에서 선택되는 1종 이상의 구조를 갖는 수지를 포함하면, 저탄성화의 효과를 얻기 쉽고, 적합하다. 또한, 유리 전이 온도가 25℃ 이하인 또는 25℃에서 액체인 열가소성 수지를 포함해도, 동일하게 저탄성화의 효과를 얻는 관점에서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0277] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서의, 열가소성 수지 (G)의 함유량은, 사용하는 에폭시 수지 (A), 경화제 (B), 기타의 경화제의 함유량 및 이들의 종류, 및 필러 (D)의 함유량, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물이 원하는 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 밀착성이나 가요성을 확보하는 관점에서, 용제를 제외한 전체 불휘발 성분 중, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 1질량% 이상이 보다 바람직하고, 1.2질량% 이상이 더욱 바람직하고, 1.5질량% 이상이 더욱 보다 바람직하다. 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 내열성이나 강도를 양호하게 유지하는 관점에서는, 50질량% 이하가 바람직하고, 40질량% 이하가 보다 바람직하고, 30질량% 이하가 더욱 바람직하고, 20질량% 이하가 더욱 보다 바람직하다.
- [0278] (성분 (H): 실란 커플링제)
- [0279] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 실란 커플링제(이하, 실란 커플링제 (H), 성분 (H)과 기재하는 경우가 있다.)를 더 포함해도 된다.
- [0280] 실란 커플링제 (H)를 포함함으로써, 수지 성분과 필러, 혹은 수지 성분과 피착 기관과의 친화성을 양호하게 할 수 있고, 필러 성분의 균일 분산성이 향상되고, 에폭시 수지 조성물의 접착성이 향상되는 경향이 있고, 바람직하다.
- [0281] 본 실시 형태에 있어서, 실란 커플링제 (H)를 포함한다는 것은, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 얻는 공정에 있어서, 실란 커플링제가 이하 (i) 내지 (iii)의 어느 것의 방법에 의해, 에폭시 수지 조성물의 조성에 내장되어 있는 것을 의미한다.
- [0282] (i)의 방법:
- [0283] 필러 (D)에 대하여 실란 커플링제를 처리해 두고, 처리 완료 필러를 에폭시 수지 조성물에 배합하는 방법.
- [0284] (ii)의 방법:
- [0285] 에폭시 수지 조성물에 직접 실란 커플링제를 첨가하는 방법(인테그럴 블렌드법)
- [0286] (iii)의 방법:
- [0287] 사용하는 에폭시 수지 (A)나 열가소성 수지 (G)에 대하여, 수지 말단 혹은 측쇄에 실란 커플링제를 반응시키는 또는 모노머와 실란 커플링제를 공중합시킨 수지를 사용하는 등의 실릴화 수지로서 배합하는 방법.
- [0288] 상술한 (i) 내지 (iii)의 방법은 어느 것이어도 되고, (i)이면 실란 커플링 반응의 부생성물이 되는 알코올이 계 내에 잔류하기 어렵다고 하는 관점 및 1층 필러의 분산성이 우수한 관점에서 바람직하고, (ii)나 (iii)이면, 수지와 필러간에 더하여, 수지와 피착 기관간에서 친화성을 작용시킬 수 있고, 접착성이나 밀착성을 보다 양호하게 할 수 있는 관점에서 바람직하다.
- [0289] 실란 커플링제 (H)는, 규소 원자에 알콕시기, 아릴옥시기와 같은 가수분해성기가 적어도 하나 결합한 것이며, 이에 더하여, 알킬기, 알케닐기, 아릴기가 결합해도 된다. 또한, 알킬기는, 아미노기, 알콕시기, 에폭시기, (메트)아크릴로일옥시기가 치환한 것이어도 된다.

- [0290] 실란 커플링제 (H)로서는, 이하에 한정되지 않지만, 필러 성분의 균일 분산성 향상, 수지 조성물의 접착성이나 밀착성 향상의 관점에서, 예를 들어 아미노실란계 커플링제, 에폭시실란계 커플링제, 머캅토실란계 커플링제, 스티릴실란계 커플링제, 아크릴레이트실란계 커플링제, 이소시아네이트실란계 커플링제, 술피드실란계 커플링제, 비닐실란계 커플링제, 실란계 커플링제, 오르가노실라잔 화합물 및 티타네이트계 커플링제보다 선택되는 1종 이상의 실란 커플링제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0291] 실란 커플링제 (H)로서는, 구체적으로는, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필디에톡시메틸실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필디메톡시메틸실란 등의 아미노실란계 커플링제, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필(디메톡시)메틸실란, 글리시딜부틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시실란계 커플링제, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 11-머캅토운데실트리메톡시실란 등의 머캅토실란계 커플링제, p-스티릴트리메톡시실란 등의 스티릴실란계 커플링제, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필디에톡시실란 등의 아크릴레이트실란계 커플링제, 3-이소시아네이트 프로필트리메톡시실란 등의 이소시아네이트실란계 커플링제, 비스(트리에톡시실릴프로필)디술피드, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라술피드 등의 술피드실란계 커플링제, 메틸트리메톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메타크록시프로필트리메톡시실란, 이미다졸실란, 트리아진실란, t-부틸트리메톡시실란 등의 실란계 커플링제, 헥사메틸디실라잔, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 헥사페닐디실라잔, 트리실라잔, 시클로트리실라잔, 옥타메틸시클로테트라실라잔, 헥사부틸디실라잔, 헥사옥틸디실라잔, 1,3-디에틸테트라메틸디실라잔, 1,3-디-n-옥틸테트라메틸디실라잔, 1,3-디페닐테트라메틸디실라잔, 1,3-디메틸테트라페닐디실라잔, 1,3-디에틸테트라메틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라페닐-1,3-디메틸디실라잔, 1,3-디프로필테트라메틸디실라잔, 헥사메틸시클로트리실라잔, 디메틸아미노트리메틸실라잔, 테트라메틸디실라잔 등의 오르가노실라잔 화합물, 테트라-n-부틸티타네이트다이머, 티타늄-i-프로폭시옥틸렌글리콜레이트, 테트라-n-부틸티타네이트, 티타늄옥틸렌글리콜레이트, 디이소프로폭시티타늄 비스(트리에탄올아미네이트), 디히드록시티타늄비스락테이트, 디히드록시비스(암모늄클로라이드락테이트)티타늄, 비스(디옥틸파이로포스페이트)에틸렌티타네이트, 비스(디옥틸파이로포스페이트)옥시아세테이트티타네이트, 트리-n-부톡시티타늄모노스테아레이트, 테트라-n-부틸티타네이트, 테트라(2-에틸헥실)티타네이트, 테트라이소프로필비스(디옥틸포스파이트)티타네이트, 테트라옥틸비스(디트리데실포스파이트)티타네이트, 테트라(2,2-디알릴옥시메틸-1-부틸)비스(디트리데실)포스파이트티타네이트, 이소프로필트리아옥타노일티타네이트, 이소프로필트리아옥틸페닐티타네이트, 이소프로필트리아옥스테아로일티타네이트, 이소프로필이소스테아로일디아크릴티타네이트, 이소프로필디메타크릴이소스테아로일티타네이트, 이소프로필트리(디옥틸포스페이트)티타네이트, 이소프로필트리도데실벤젠술폰닐티타네이트, 이소프로필트리스(디옥틸파이로포스페이트)티타네이트, 이소프로필트리(N-아미드에틸·아미노에틸)티타네이트 등의 티타네이트계 커플링제 등을 들 수 있다.
- [0292] 이들 중에서도, 아미노실란계 커플링제, 에폭시실란계 커플링제, 머캅토실란계 커플링제, 오르가노실라잔 화합물이 바람직하고, 아미노실란계 커플링제가 보다 바람직하다.
- [0293] 시판품으로서, 예를 들어 신에쓰 가가꾸 고교사제 상품명: KBM403(3-글리시독시프로필트리메톡시실란), KBM803(3-머캅토프로필트리메톡시실란), KBE903(3-아미노프로필트리에톡시실란), KBM573(N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란), SZ-31(헥사메틸디실라잔) 등을 들 수 있다.
- [0294] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에 있어서의 실란 커플링제 (H)의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 필러 (D)의 분산성, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 접착성이나 밀착성을 양호하게 하면서, 과잉의 부반응을 억제하는 관점에서, 필러 (D) 100질량부에 대하여, 0.1 내지 2.0질량부인 것이 바람직하다.
- [0295] (첨가제)
- [0296] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물에는, 필요에 따라, 상술한 성분 (A) 내지 (H) 이외에, 첨가제로서, 희석제, 반응성 희석제, 안료, 염료, 흐름 조정제, 증점제, 강화제, 이형제, 습윤제, 난연제, 계면 활성제, 안정화제, 밀착 보조제 등을, 더 포함해도 된다.
- [0297] 희석제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 벤질알코올 등을 들

수 있다.

- [0298] 반응성 희석제란, 에폭시기나 아크릴기 등의 경화 구조에 내장되는 것이 가능한 반응성의 관능기를 갖는 화합물이며, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물 중에 첨가함으로써, 에폭시 수지 조성물을 저점도화하는 효과가 있는 화합물이다.
- [0299] 반응성 희석제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 아크릴레이트 화합물이나, 반응성을 손상시키지 않고 저점도화 가능한 에폭시 화합물을 들 수 있다.
- [0300] 반응성 희석제인 아크릴레이트 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리알킬렌옥시드의 양쪽 말단에 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판형 다관능 (메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨형 다관능 (메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨형 다관능 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0301] 반응성 희석제인 에폭시 화합물로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 n-부틸글리시딜에테르, tert-부틸글리시딜에테르, 디글리시딜아닐린, N,N'-글리시딜-o-톨루이딘, 페닐글리시딜에테르, 크레실글리시딜에테르, p-tert-부틸페닐글리시딜에테르, 스티렌옥사이드, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르 및 1,6-헥산디올디글리시딜에테르 등을 들 수 있다.
- [0302] 또한, 반응성 희석제로서, 각종 모노 에폭시 화합물이나 다가 알코올의 글리시딜에테르 화합물도 사용할 수 있지만, 이들 화합물은 성분 (B), 성분 (C) 및 성분 (F)의 반응에 기여하는 관능기(에폭시기, 글리시딜기)이 1분자 중에 1개만이고, 휘발해서 보이드의 요인으로는 되지 않지만, 경화 시에 3차원적인 가교를 형성할 수 없는 것에 기인하여, 에폭시 수지 조성물의 경화물의 내열성이나 강인성을 충분한 것으로 할 수 없는 경향이 있다. 따라서, 반응성 희석제로서는, 경화 시에 3차원적으로 가교를 형성할 수 있고, 경화 시에 있어서의 내열성이나 강인성의 저하를 억제하는 관점에서 1분자 중에 2개 이상의 글리시딜기를 포함하는 화합물이 바람직하다.
- [0303] 또한, 반응성 희석제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0304] 반응성 희석제의 함유량은, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물이 원하는 성능에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 에폭시 수지 (A) 100질량부에 대하여, 1.0질량부 이상 30질량부 이하가 바람직하다. 함유량이 1.0질량부 이상인 것에 의해, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 상온에서의 점도의 상승을 억제하고, 배선 매립용 필름으로서 사용할 때 매립성의 악화를 억제할 수 있는 경향이 있다. 또한, 경화 시에 있어서의 내열성이나 강인성의 저하를 억제하고, 필렛 크랙의 발생 및 진전을 억제할 수 있는 경향이 있다. 한편, 반응성 희석제의 함유량이, 에폭시 수지 (A) 100질량부에 대하여 30질량부 이하인 것에 의해, 밀착성의 저하를 억제하고, 흡습 리플로우 시험시의 박리를 억제하는 경향이 있다. 필러 (D)를 고충전화했을 때에 발생하는 점도의 상승을 억제할 목적으로 반응성 희석제를 더 함유시키는 것도 더욱 바람직하다.
- [0305] 안료로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 카울린, 초크가루, 석고, 삼산화안티몬, 펜톤, 에어로졸, 리토폰, 버라이트, 이산화티타늄 등을 들 수 있다.
- [0306] 염료로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 암적색, 남색 등의 식물 유래의 염료나, 황토, 적토 등의 광물 유래의 염료와 같은 천연 염료, 알리자린, 인디고 등의 합성 염료 외에, 형광 염료 등을 들 수 있다.
- [0307] 흐름 조정제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 티타늄테트라이소프로폭시드나 티타늄디이소프로폭시비스(아세틸아세토네이트)와 같은 유기 티타늄 화합물; 지르코늄테트라노르말부톡시드나 지르코늄테트라아세틸아세토네이트 등의 유기 지르코늄 화합물 등을 들 수 있다.
- [0308] 증점제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 젤라틴과 같은 동물성 증점제; 다당류나 셀룰로오스와 같은 식물성 증점제; 폴리아크릴계, 변성 폴리아크릴계, 폴리에테르계, 우레탄 변성 폴리에테르계, 카르복시메틸셀룰로오스와 같은 화학 합성계 증점제 등을 들 수 있다.
- [0309] 강화제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 스미토모 가가꾸사제의 「스미카엑셀 PES」 등의 폴리에틸렌술폰 파우더; 가네카사제의 「가네에이스 MX」 등의 나노 사이즈의 관능기 변성 코어 셸 고무 입자, 폴리오르가노실록산 등의 실리콘계 강화제 등을 들 수 있다.
- [0310] 이형제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 불소계 이형제, 실리콘계 이형제, (메트)아크릴산 글리시딜과 탄소수 16 내지 22의 직쇄 알킬 (메트)아크릴산 에스테르와의 공중합체를 포함하는 아크릴계 이형제 등을 들 수 있다.

- [0311] 습윤제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 아크릴폴리인산에스테르와 같은, 산성기를 갖는 불포화 폴리 에스테르 코폴리머계 습윤제 등을 들 수 있다.
- [0312] 난연제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 브롬계 난연제, 인계 난연제 및 무기계 난연제 등을 들 수 있다.
- [0313] 브롬계 난연제로서는, 예를 들어 테트라브로모페놀 등을 들 수 있지만, 특히 이들에 한정되지 않는다.
- [0314] 인계 난연제로서는, 예를 들어 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파난트렌-10-옥사이드 및 그 에폭시 유도체, 트리 페닐포스핀이나 그의 유도체, 인산 에스테르, 축합 인산 에스테르, 포스파젠 화합물 등을 들 수 있지만, 특히 이들에 한정되지 않는다.
- [0315] 질소계 난연제로서는, 폴리인산 멜라민, 이소시아누르산, 구아니딘계 난연제 및 트리아진계 난연제 등을 들 수 있지만, 특히 이들에 한정되지 않는다.
- [0316] 무기계 난연 화합물로서는, 예를 들어 수산화마그네슘 및 수산화알루미늄 등을 들 수 있지만, 특히 이들에 한정 되지 않는다.
- [0317] 내열성의 관점에서는 포스파젠 화합물이나 수산화마그네슘이 바람직하다. 또한, 일본 특허 제723041호 홍보에 개시되어 있는 포스파젠 화합물을 사용할 수도 있다.
- [0318] 또한, 난연제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0319] 난연제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 에폭시 수지 (A)의 질량(100질량부)에 대하여, 바람직하게는 5.0 질량부 이상 200질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 10질량부 이상 100질량부 이하이다.
- [0320] 계면 활성제로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 알킬벤젠술폰산염이나 알킬폴리옥시에틸렌 황산염 등의 음이온성 계면 활성제, 알킬디메틸암모늄염 등의 양이온성 계면 활성제, 알킬디메틸아민옥시드나 알킬카르복시 베타인 등의 양성 계면 활성제, 탄소수 25 이상의 직쇄상 알코올이나 지방산 에스테르 등의 비이온성 계면 활성 제 등을 들 수 있다.
- [0321] 안정화제로서는, 에폭시 수지 조성물의 보관 안정성을 향상시키는 것으로서, 예를 들어 붕산 및 환상 붕산 에스 테르 화합물, 이소시아누르산, 바르비투르산, 알루미늄 킬레이트제 등을 적합하게 사용할 수 있지만, 특히 이들 에 한정되지 않는다. 환상 붕산 에스테르 화합물이란, 붕소가 환식 구조에 포함되어 있는 것이다. 환상 붕산 에스테르 화합물은, 수지와와의 상용성 및 경화 균일성의 관점에서, 2,2'-옥시비스(5,5'-디메틸-1,3,2-옥사보리난)이 바람직하다.
- [0322] 또한, 안정화제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0323] 밀착 보조제로서는, 금속이나 기관 재료와의 배위 결합 형성이나 친화성 향상을 목적으로 해서 첨가되는 성분이면, 널리 사용할 수 있지만, 피착체 표면에 양호한 피막을 형성해서 밀착성을 높이는 효과를 보다 한층 얻어지 는 관점에서, 티아졸계 화합물이나 트리아졸계 화합물이 바람직하다.
- [0324] 상술한 첨가제의 첨가량은, 기능적으로 적절한 양으로 첨가할 수 있고, 예를 들어 안료 및/또는 염료는, 본 실 시 형태의 에폭시 수지 조성물에 원하는 색을 부여할 수 있는 양으로 첨가된다. 또한, 당업자라면 배합 내용이 나 소망 성능에 따라서 적절히 적절한 첨가량을 설정할 수 있다.
- [0325] [에폭시 수지 조성물, 그리고 이것을 사용한 수지 페이스트]
- [0326] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물, 그리고 이것을 사용한 수지 페이스트는, 상술한 성분 (A) 내지 (C)를 함유 하고, 필요에 따라 성분 (D) 내지 (H), 및 상술한 첨가제를 첨가하고, 혼합함으로써 얻어진다.
- [0327] 즉, 본 실시 형태의 수지 페이스트는, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 함유한다.
- [0328] 혼합의 방법도 특별히 제한은 없고, 당업자에게 공지된 방법을 적용할 수 있다. 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 3개 롤 등의 믹싱 롤, 디졸버, 플래너터리 믹서, 회전 믹서, 니더, 압출기 등을 사용해서 균일해질 때까지 충분히 혼합함으로써 얻을 수 있다.
- [0329] (에폭시 수지 조성물, 그리고 이것을 사용한 수지 페이스트의 구체적인 양태)
- [0330] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 안정성과 반응성을 양립시키면서, 더욱 저휘이나 고내열성, 고강도도 우 수하기 때문에, 릴레이 밀봉재 등의 전기 전자 부품의 밀봉 재료, 각종 절연성 액상 접착제, 다이 어태치 페이

스트, 도전성 페이스트, 열전도성 페이스트 등의 페이스트 재료, 솔더 레지스트 잉크, 구멍 메꾸 잉크 등의 잉크 재료, 섬유 강화 플라스틱의 매트릭스 수지, 모터 코일의 함침 고착재 등으로서 사용할 수 있다.

- [0331] 특히 페이스트 재료나 잉크 재료에 있어서는, 용제를 첨가하는 경우가 많고, 성분 (C)를 함유하는 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물이면, 성분 (C)가 용제에 균일하게 용해하기 때문에, 페이스트나 잉크를 도포·충전할 때의 입자의 잔여물이 발생하지 않고, 경화 균일성이 높은 경화물이 얻어지기 때문에, 강도나 장기 내구성이 우수하고, 보다 적합하다.
- [0332] 기타 액상 접착제, 섬유 강화 플라스틱의 매트릭스 수지, 모터 코일의 함침 고착 재에 있어서도, 저휘성이나 고내열성, 고강도는 공통되게 요구되는 특성이기 때문에, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은 이들 요구를 충족시키고, 어느 양태에도 적합하다.
- [0333] [필름형 접착제]
- [0334] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은 필름형 접착제로 할 수 있다.
- [0335] 본 실시 형태의 필름형 접착제는, 예를 들어 소정의 지지체와, 상술한 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 포함하는 수지층을 갖고, 필요에 따라, 상기 수지층의 지지체와 반대측의 표면에 보호층을 갖고 있어도 된다.
- [0336] (지지체)
- [0337] 상기 필름형 접착제를 구성하는 지지체로서는, 용제 건조 시의 온도에 견딜 수 있는 재료가 바람직하다.
- [0338] 이러한 지지체로서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리비닐알코올 필름, 폴리염화비닐 필름, 염화비닐 공중합체 필름, 폴리염화비닐리덴 필름, 염화 비닐리덴 공중합 필름, 폴리메타크릴산메틸 공중합체 필름, 폴리스티렌 필름, 폴리아크릴로니트릴 필름, 스티렌 공중합체 필름, 폴리아미드 필름, 셀룰로오스 유도체 필름 등을 들 수 있다.
- [0339] 이들 필름으로서, 필요에 따라 연신된 것도 사용 가능하다.
- [0340] (보호층)
- [0341] 보호층으로서, 상기 필름형 접착제를 구성하는 수지층의 표면 평활성을 충분히 유지할 수 있는 재료가 바람직하다.
- [0342] 이러한 보호층으로서, 이하에 한정되지 않지만, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 박리 용이 처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 오리엔티드 폴리프로필렌 필름 등이 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0343] (필름형 접착제의 제조 방법)
- [0344] 본 실시 형태의 필름형 접착제는, 지지체 및 수지층, 그리고 필요에 따라 보호층을 순차 적층함으로써, 제조할 수 있다.
- [0345] 지지체, 수지층 및 보호층의 적층 방법으로서, 공지된 방법을 채용할 수 있다.
- [0346] 예를 들어, 용제 (E)를 첨가한 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 조제하고, 우선 지지체 상에 애플리케이션, 바 코터, 립 코터, 다이 코터, 롤 코터, 닥터 블레이드 코터 등 공지된 방법을 사용해서 도포해서 건조시키고, 지지체 상에 수지층을 형성한다. 건조 방법으로서 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 오븐이나 열풍 분사 등을 들 수 있다. 또한, 건조 온도나 시간에 대해서도 특별히 제한은 없지만, 충분히 용제를 제거하면서, 과잉의 가열에 의한 지지체의 변형과 건조 시에 있어서의 수지층이 잉여적인 반응을 억제하는 관점에서, 50℃ 내지 160℃의 온도 범위내, 1분 내지 30분의 건조 시간 내에서 건조시키는 것이 바람직하고, 80℃ 내지 150℃, 3분 내지 25분으로 건조시키는 것이 보다 바람직하다. 또한, 건조 온도에 대해서는, 일정 온도여도 되고, 온도 구배를 걸어도 된다. 이어서, 필요에 따라, 형성된 수지층 상에 보호층을 적층함으로써, 필름형 접착제를 제조할 수 있다.
- [0347] (필름형 접착제의 구체적인 양태)
- [0348] 본 실시 형태의 필름형 접착제는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 층간 절연 필름, 필름형 솔더 레지스트, 반도체 패키징용 밀봉 시트, 다이 어태치 필름, 도전성 필름, 이방 도전성 필름, 비도전성 필름, 열전도성 필름 등으로서 이용할 수 있다.
- [0349] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물을 사용한 필름형 접착제에 있어서는, 도공 건조까지의 바니시 보관시 안정

성, 건조 온도에서의 안정성, 필름 보관 안정성과 같은 필름형 접착제의 제조에 있어서 요구되는 각종 안정성을 구비할뿐만 아니고, 경화물층의 저휘, 내열성, 강도도 견비하기 때문에, 특히 필름형 접착제와 같은 휘이 발생하기 쉬운 데다가, 얇은 경화물층 부분에서 높은 강도나 신뢰성을 확보하지 않으면 안되는 재료에 있어서 매우 유효하다. 또한, 성분 (C)는 에폭시 수지 조성물 혹은 용제 중에 균일하게 용해하기 때문에, 본 실시 형태의 필름형 접착제는 표면 평활성이 우수하고, 기재에 간극없이 밀착시킬 수도 있다.

[0350] 이상의 특성은 층간 절연 필름, 필름형 솔더 레지스트, 반도체 패키지용 밀봉 시트, 다이 어태치 필름, 도전성 필름, 이방 도전성 필름, 비도전성 필름, 열전도성 필름 등에 공통되게 요구되는 것이기 때문에, 본 실시 형태의 필름형 접착제는 이들의 양태에 적합하다.

[0351] [프린트 배선판]

[0352] 본 실시 형태의 프린트 배선판은, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 경화물층을 갖는다.

[0353] 상술한 본 실시 형태의 필름형 접착제를 사용해서 프린트 배선판을 제조하는 경우에는, 상기의 방법으로 제조한 필름형 접착제를 패턴 가공된 내층 회로 기관에 접합하고, 지지체층에서 가압, 가열하면서 라미네이트한다. 내층 회로 표면은 미리 조화 처리되어 있어도 된다. 라미네이트는 상압 또는 감압 하에서, 배치식 혹은 롤에서의 연속식으로 행하지만, 양면 동시에 라미네이트하는 것이 바람직하다. 이때의 라미네이트 조건은, 압착 온도가 70℃ 내지 150℃, 압착 압력이 0.1 내지 1MPa인 것이 바람직하다. 또한, 보이드의 발생을 방지하기 위해서, 2kPa 이하의 감압 하에서 라미네이트하는 것이 바람직하다. 라미네이트 후, 실온까지 냉각하고 나서 지지 필름을 박리한 후, 내층 회로 기관에 적층된 접착 필름을 가열 경화시켜서, 경화물층을 형성한다. 경화의 조건으로서, 경화 온도가 130 내지 200℃, 경화 시간이 30분 내지 120분의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0354] 이어서, 비아 홀이 되는 개소를 탄산 가스 레이저 등의 레이저로 펀칭 후, 스미어의 제거와 도금과의 밀착성 향상을 목적으로 하여, 과망간산염, 중크롬산염, 오존 등의 산화제로 조화 처리를 행한다. 그 후, 무전해 도금, 전해 도금에 의해 경화물층 상에 선택적으로 도체 회로를 형성하고, 동시에 비아 홀의 내벽에 도체를 형성함으로써 외층 회로를 형성한다. 그 후, 150 내지 200℃에서, 30분 내지 60분 어닐 처리함으로써, 도체층과 수지층의 밀착성을 향상할 수 있다. 이와 같이 해서 얻어진 도체 회로층의 상에 또한 필름형 접착제를 사용해서 상기의 제조 방법을 반복함으로써, 다단의 빌드 업층을 형성해서 프린트 배선판을 제조할 수 있다.

[0355] 이와 같이, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 경화물은, 휘이 작고, 고내열성, 고강도이기 때문에, 리지드 기관, 플렉시블 기관, 편면 적층 기관, 얇은 기관 등의 프린트 배선판에 널리 사용할 수 있고, 특히 다층 프린트 배선판의 빌드 업층으로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0356] [반도체 칩 패키지]

[0357] 본 실시 형태의 반도체 칩 패키지는, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물의 경화물층을 갖는다.

[0358] 본 실시 형태의 필름형 접착제를 사용함으로써, 저휘, 내열성, 강도가 우수한 반도체 칩 패키지를 제작할 수 있다. 특히 대면적의 기관을 사용하는 점에서, 저휘이 중요해지는 웨이퍼 레벨 패키지나 패널 레벨 패키지에 적합하게 사용할 수 있다. 필름형 접착제는 사용하는 기관의 양면에 적층해도 되고, 편면에 적층해도 된다. 패키지의 제법은 다양하게 고안되어 있지만, 팬인 구조와 팬아웃 구조로 대별할 수 있다.

[0359] 상기와 같이 해서 제조한 필름형 접착제를 사용하여, 팬인 구조의 반도체 칩 패키지를 제조하는 경우에는, 예를 들어 상기의 방법으로 제조한 필름형 접착제를, 회로나 소자, 전극 패드가 형성된 실리콘 웨이퍼 등의 기관 상에 적층해서 경화시켜서, 경화물층을 얻는다. 이 때의 적층 조건이나 경화 조건은, 프린트 배선판을 제조할 때와 마찬가지로 되고, 사용하는 소자의 내열성 등에 따라서 적절히 변경해도 된다.

[0360] 계속해서 경화물층에 대하여, 펀칭 처리, 스미어 제거, 무전해 도금 및 전해 도금에 의해 재배선층을 형성함으로써, 회로층을 얻는다. 또한 필요에 따라 적층과 회로층 형성을 반복함으로써, 다층 회로를 형성할 수 있다. 그 후, 땀납 볼을 회로층과 도통이 잡히도록 배치하고, 다이싱해서 개편화함으로써, 본 발명에 있어서의 팬인 구조의 반도체 칩 패키지를 제조할 수 있다.

[0361] 또한, 필름형 접착제를 기관 상에 적층하기 전에, 전극 패드 상에 주상 전극을 형성시켜 두고, 필름형 접착제를 경화시킨 후, 주상 전극면이 노출될 때까지 경화물층의 상면부로부터 연마함으로써 회로층을 형성해도 된다.

[0362] 상기와 같이 해서 제조한 필름형 접착제를 사용하여, 팬아웃 구조의 반도체 칩 패키지를 제조하는 경우에는, 예를 들어 실리콘 웨이퍼 등의 기관을 다이싱해서 개편화하고, 각 개편을 다이 어태치 필름 등의 필름을

개재하여, 지지체 상에 재배치·고정한 후, 본 실시 형태의 필름형 접착제를 개편측으로부터 적층해서 경화시켜서, 경화물층을 형성한다.

[0363] 계속해서 경화물층에 대하여, 편칭 처리, 스미어 제거, 무전해 도금 및 전해 도금에 의해 재배선층을 형성함으로써, 회로층을 얻는다. 또한 필요에 따라 적층과 회로층 형성을 반복함으로써, 다층 회로를 형성할 수 있다. 그 후 뿔납 볼을 회로층과 도통이 잡히도록 배치함으로써, 팬아웃 구조의 반도체 칩 패키지를 제조할 수 있다.

[0364] 또한, 기판을 다이싱하기 전에 미리 회로나 소자, 전극 패드를 형성해 두어도 된다. 이 경우, 재배열해서 경화물층을 형성한 후, 에칭 처리에 의해 전극 패드 부분에 개구를 형성하고, 도금에 의해 개구부 내에 회로층을 형성할 수 있다. 그 후, 포토레지스트 재료를 사용해서 경화물층 상에 회로 패턴과 전극을 형성하고, 뿔납 볼을 회로와 도통이 잡히도록 배치함으로써도 팬아웃 구조의 반도체 칩 패키지를 제조할 수 있다.

[0365] [전자 장치]

[0366] 본 실시 형태의 전자 장치는, 상술한 본 실시 형태의 프린트 배선판 및/또는 반도체 칩 패키지를 갖는다.

[0367] 본 실시 형태의 프린트 배선판이나 반도체 칩 패키지는, 저휘성, 고내열, 고강도의 경화물층을 갖고 있기 때문에, 미세화, 소형화, 고밀도화된 전자 장치에 실장되는 경우에도, 휨에 의한 접속 불량이나 크랙의 발생을 방지하고, 취급하는 전자 정보의 대용량화에 수반하는 발열에도 내구하는 것이 가능해지기 때문에, 얻어지는 전자 장치는 장기 신뢰성이 우수한 것이 되어, 바람직하다.

[0368] 전자 장치로서는, 전자 부품을 내장되어 기능하는 장치이면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 퍼스널 컴퓨터, 스마트폰, 게임기, 디지털 카메라 및 텔레비전 등의 전기 제품, 오토바이, 자동차, 전차, 선박 및 항공기 등의 탈것 및 고속 통신용 안테나나 서버 등에 사용되는 각종 전자 장치를 들 수 있다.

[0369] 본 실시 형태의 전자 장치는, 프린트 배선판의 회로 접속을 행하는 개소에 각종 반도체 칩을 실장해서 도통을 취함으로써 제조할 수 있다.

[0370] 본 실시 형태의 전자 장치를 제조할 때의 반도체 칩 실장 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 와이어 본딩 실장 방법, 플립 칩 실장 방법, 무범프 빌드 업층(BBUL)에 의한 실장 방법, 이방성 도전 필름에 의한 실장 방법, 비도전성 필름에 의한 실장 방법 등을 들 수 있다.

[0371] 또한, 실장에 있어서는, 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물 및 그것을 사용한 수지 페이스트, 필름형 접착제를 사용하여, 반도체 칩의 밀봉, 접착 등을 행할 수도 있다.

[0372] 실시예

[0373] 이하, 본 실시 형태에 대해서, 구체적인 실시예 및 비교예를 들어 설명하지만, 본 발명은, 이하의 실시예 및 비교예에 한정되는 것이 아니고, 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 적절히 변경 가능하다.

[0374] 또한, 이하에 있어서 「부」 및 「%」는, 특별히 언급이 없는 한 질량 기준이다.

[0375] [에폭시 수지 조성물의 조제]

[0376] 하기 표 1 내지 표 3의 성분에 나타내는 배합 부수가 되도록, 각 성분을 계량하고, 충분히 균일해질 때까지 혼합하고, 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0377] 또한, 표 중, 성분 (B)는, 후술하는 사용한 제품 중에 용제가 포함되는 경우, 그 용제를 포함한 부수로 기재하고 있다.

[0378] [특성의 측정 및 평가 방법]

[0379] (바니시 보관 안정성의 평가: 바니시 증점 배율의 측정)

[0380] 에폭시 수지 조성물을 조제한 직후의 점도(초기 점도)와, 에폭시 수지 조성물을 25℃, 2주일 보관 후 점도를, E형 점도계(IVE-35H, 도끼 산교사제)를 사용해서 실온(25℃)에서 측정하고, 하기 수식 (1)에서 바니시 증점 배율을 산출했다.

[0381] 바니시 증점 배율(배)=25℃, 2주일 보관 후 점도/초기 점도 …… 수식 (1)

[0382] 증점 배율은, 1.5배 이하가 바람직하고, 1.2배 이하가 보다 바람직하고, 1.1배 이하가 더욱 바람직하고, 1.0배가 더욱 보다 바람직한 것으로서 평가했다.

- [0383] 또한, 하기 표 1 내지 표 3 중, 보관 후의 에폭시 수지 조성물의 증점이 현저하고, 점도 측정이 불가능했던 것을 겔화로 표기했다.
- [0384] (경화성의 평가: 외관 검사)
- [0385] 조제한 에폭시 수지 조성물을 사용하여, 세로 15cm, 가로 8cm, 두께 1.7mm의 알루미늄박의 중앙 부분에 대하여, 길이 12cm, 폭 5cm, 건조 막 두께 150 μ m가 되도록 에폭시 수지 조성물층을 도공한 후, 120 $^{\circ}$ C로 예열해 둔 오븐에서 5분간 가열 건조시켜서, 필름을 얻었다.
- [0386] 건조 후의 필름을 실온까지 방랭한 후, 네 코너를 내열성 테이프로 고정된 상태에서, 실시예 1 내지 6 및 비교예 1, 2에 대해서는 150 $^{\circ}$ C의 오븐에서 1시간, 기타 실시예 및 비교예에 대해서는 180 $^{\circ}$ C의 오븐에서 1시간 경화시켜서, 경화물층을 얻었다.
- [0387] 경화 후의 경화물층에 대해서, 표면과 단면에 대해서, 태크가 없고, 경화물층에 색조의 다른 부위가 없는 균일한 경화물층이 얻어지고 있으면, 경화성은 양호하게 해서 평가하고, ○로 표기했다.
- [0388] (휨의 평가: 휨양의 측정)
- [0389] 조제한 에폭시 수지 조성물을 사용하여, 세로 15cm, 가로 8cm, 두께 1.7mm의 알루미늄박의 중앙 부분에 대하여, 길이 12cm, 폭 5cm, 건조 막 두께 150 μ m가 되도록 에폭시 수지 조성물층을 도공한 후, 120 $^{\circ}$ C로 예열해 둔 오븐에서 5분간 가열 건조시켜서, 필름을 얻었다.
- [0390] 건조 후의 필름을 실온까지 방랭한 후, 네 코너를 내열성 테이프로 고정된 상태에서, 실시예 1 내지 6 및 비교예 1, 2에 대해서는 150 $^{\circ}$ C의 오븐에서 1시간, 기타 실시예 및 비교예에 대해서는 180 $^{\circ}$ C의 오븐에서 1시간 경화시켜서, 경화물을 얻었다.
- [0391] 경화 후의 알루미늄박에 대해서, 긴 변 방향으로 편측 단부를 평탄한 면에 고정하고, 반대측의 알루미늄박 단부에 대해서, 평탄한 면으로부터의 알루미늄박 단부의 들뜸 높이를 측정하고, 휨양으로 하였다.
- [0392] 휨양에 따라, 이하의 기준에 의해 평가했다.
- [0393] <평가 기준>
- [0394] 휨양 \leq 5mm \cdots ◎◎
- [0395] 5mm<휨양 \leq 10mm \cdots ◎
- [0396] 10mm<휨양 \leq 25mm \cdots ○
- [0397] 25mm<휨양 \cdots ×
- [0398] (내열성의 평가: 필름 유리 전이 온도의 측정)
- [0399] 상기 (휨의 평가)에 기재한 방법으로 에폭시 수지 조성물을 경화시켜서, 경화물을 얻은 후, 알루미늄박을 박리해서 경화물층을 취출했다.
- [0400] 취출한 경화물층에 대하여, 승온 속도 4 $^{\circ}$ C/분, 25 $^{\circ}$ C 내지 250 $^{\circ}$ C까지 DMA 측정(RSA-G2, TA Instruments, Inc.제)을 행하여, tan δ 가 극댓값을 취하는 온도를 유리 전이 온도로 하였다.
- [0401] 필름 유리 전이 온도는, 160 $^{\circ}$ C 이상이면, 내열성이 양호한 것으로 하였다.
- [0402] (강도의 평가: 필름 인장 강도의 측정)
- [0403] 상기 (휨의 평가)에 기재한 방법으로 에폭시 수지 조성물을 경화시켜서, 경화물을 얻은 후, 알루미늄박을 박리해서 경화물층을 취출했다.
- [0404] 취출한 경화물층을, 폭 5mm, 길이 4cm로 잘라내어, 시험편을 얻었다.
- [0405] 잘라낸 시험편에 대하여, 23 $^{\circ}$ C, 50% RH의 항온항습실에 있어서, 인장 속도 100mm/분으로 인장 시험(AUTOGRAPH AGS-X 5kN, (주)시마즈 세이사쿠쇼제)을 행하여, 파단점으로부터 인장 강도를 산출했다.
- [0406] [성분 기재]
- [0407] 이하, 실시예 및 비교예의 에폭시 수지 조성물에 사용한 성분으로서, 하기의 표 1 내지 표 3 중의 각 성분을 나

타낸다.

- [0408] (성분 (A): 에폭시 수지)
- [0409] · A-1: EXA850CRP(BisA형 액상 에폭시 수지, 에폭시 당량 190g/eq, DIC사제)
- [0410] · A-2: EXA830CRP(BisF형 액상 에폭시 수지, 에폭시 당량 160g/eq, DIC사제)
- [0411] · A-3: HP4032D(나프탈렌형 액상 에폭시 수지, 에폭시 당량 142g/eq, DIC사제)
- [0412] · A-4: NC-3000(비페닐형 고품 에폭시 수지, 에폭시 당량 275g/eq, 닛폰 가야쿠사제)
- [0413] · A-5: YX4000(비페닐형 고품 에폭시 수지, 에폭시 당량 186g/eq, 미쓰비시 케미컬사제)
- [0414] · A-6: HP-4710(나프탈렌형 4관능 고품 에폭시 수지, 에폭시 당량 170g/eq, DIC사제)
- [0415] (성분 (B): 특정한 경화제)
- [0416] · B-1: HPC-8000-65T(활성 에스테르계 경화제의 고품분 65% 톨루엔 용액, 활성기 당량 223g/eq, DIC사제)
- [0417] · B-2: LA-3018-50P(트리아진 골격 함유 페놀계 경화제의 고품분 50% 1-메톡시-2-프로판올 용액, OH기 당량 151g/eq, DIC사제)
- [0418] · B-3: CYTESTER(등록상표)TA(비스페놀 A형 시아네이트에스테르계 경화제, 활성기 당량 139g/eq, 미쓰비시 가스 가가꾸사제)
- [0419] (성분 (C): 일반식 (1), 일반식 (2)로 표시되는 화합물)
- [0420] · C-1: 2-(2-히드록시페닐)이미다졸(Ambeed, Inc제)
- [0421] · C-2: 2-(2-히드록시페닐)벤조이미다졸(도요가세이이고교사사제)
- [0422] · C-3: 2-(2-히드록시페닐-5-메톡시페닐)벤조이미다졸(AOBChemUSA사제)
- [0423] · C-4: 2-(2-히드록시페닐)벤조이미다졸-6-카르복실산(Apollo Scientific Ltd제)
- [0424] (성분 (C)에 해당하지 않는 비교 화합물)
- [0425] · R-1: DMAP(4-디메틸아미노피리딘, 도요가세이이고교사사제)
- [0426] · R-2: 1B2PZ(1-벤질-2-페닐이미다졸, 시코쿠 가세이 홀딩스사제)
- [0427] · R-3: 2P4MZ(2-페닐-4-메틸이미다졸, 시코쿠 가세이 홀딩스사제)
- [0428] · R-4: 2MZ-A(2,4-디아미노-6-[2-(2-메틸-1-이미다졸릴)에틸]-1,3,5-트리아진, 시코쿠 가세이 홀딩스사제)
- [0429] (성분 (D): 필러)
- [0430] · D-1: SO-E2(구상 실리카 필러, 평균 입경 0.5 μ m, 애드마텍스사제)
- [0431] (성분 (E): 용제)
- [0432] · E-1: 메틸에틸케톤(후지 필름 와코준야쿠사제)
- [0433] · E-2: 시클로헥사논(후지 필름 와코준야쿠사제)
- [0434] (성분 (F): 기타 경화제)
- [0435] · F-1: HF-1M(페놀노블락 수지 경화제, OH기 당량 106g/eq, UBE사제)
- [0436] (성분 (G): 열가소성 수지)
- [0437] · G-1: PKHB(페녹시 수지, 중량 평균 분자량 32000, GabrielPhenoxies사제)
- [0438] (성분 (H): 실란 커플링제)
- [0439] · H-1: KBM-573(아미노실란계 커플링제, 신에쓰 가가꾸 고교사제)
- [0440] [실시에 1 내지 22], [비교예 1 내지 7]

[0441] 표 1 내지 표 3에 나타내는 비율(질량부)로 각 성분을 배합하고, 상기 방법에 의해 에폭시 수지 조성물을 조제했다.

[0442] 조제한 에폭시 수지 조성물의 각 특성에 대해서 상기 방법에 의해 측정 및 평가했다.

표 1

종별	성분	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	비교예 1	비교예 2
성분 (A)	A-1	28	28	28	28	28	28	28	28
	A-2	28	28	28	28	28	28	28	28
	A-3								
	A-4	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
	A-5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	A-6	30	30	30	30	30	30	30	30
성분 (B)	B-1								
	B-2	140	140	40	40	40	40	140	40
	B-3								
성분 (C)	C-1		0.5		2				
	C-2	2		2		4			
	C-3								
	C-4						2		
성분 (C)에 해당하지 않는 화합물	R-1								
	R-2								2
	R-3								
	R-4							2	
성분 (D)	D-1	100	100	100	100	100	100	100	100
성분 (E)	E-1	60	100	100	100	100	100	60	100
	E-2	60	100	100	100	100	100	60	100
성분 (F)	F-1			40	40	40	40		40
성분 (G)	G-1	30	30	30	30	30	30	30	30
성분 (H)	H-1	1	1	1	1	1	1	1	1
용제를 제외한 불휘발 성분 총량		319.0	317.5	309.0	309.0	311.0	309.0	319.0	309.0
용제 비율(성분 (B)에 포함되는 용제도 포함한다)		37.3%	46.0%	41.6%	41.6%	41.4%	41.6%	37.3%	41.6%
성분 (A)의 에폭시기수 1에 대한 성분 (B)의 관능기수		0.75	0.75	0.21	0.21	0.21	0.21	0.75	0.21
성분 (B)의 불휘발 성분 100에 대한 성분 (C)의 배합량		2.9	0.7	10.0	10.0	20.0	10.0	-	-
25°C 2주일 보관 후 바니시 증점 배율 /배		1.1	1.0	1.2	1.2	1.3	1.2	6.5	1.6
경화성		○	○	○	○	○	○	○	○
휨		○	○	○	○	○	○	×	×
필름 유리 전이 온도 /°C		166	158	167	167	170	160	135	142
필름 인장 강도 /MPa		42.1	39.0	53.7	50.1	47.8	48.7	37.5	45.5

[0443]

표 2

종별	성분	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	비교예 3	비교예 4	비교예 5
성분 (A)	A-1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	A-2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	A-3	5	5	5	5	5	5	10	10	10	5	5	10
	A-4	30	30	30	30	30	30	22.5	22.5	22.5	30	30	22.5
	A-5	10	10	10	10	10	10	7.5	7.5	7.5	10	10	7.5
	A-6												
성분 (B)	B-1	46	46	46	46	46	23	69	69	69	46	23	69
	B-2	20	20	20	20	20	30				20	30	
	B-3												
	B-4												
성분 (C)	C-1		1		0.75		0.5	1					
	C-2	1				4.5	0.5		10				
	C-3			1									
	C-4												
성분 (D)	D-1	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
	D-2												
	D-3												
	D-4												
성분 (E)	E-1	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
	E-2	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
	E-3												
	E-4												
성분 (F)	F-1												
	F-2												
성분 (G)	G-1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	G-2												
성분 (H)	H-1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
	H-2												
용제들 제외한 분취량 성분 총량		323.1	323.1	323.1	322.9	326.6	308.2	323.1	321.1	321.1	323.1	308.2	323.1
용제 비율(성분 (B)에 포함되는 용제도 포함한다)		37.8%	37.8%	37.8%	37.8%	37.5%	38.5%	37.5%	36.9%	36.5%	37.8%	38.5%	37.5%
성분 (A)의 예측시각수 1에 대한 성분 (B)의 관능기수		0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.75	0.80	0.80	0.80	0.78	0.75	0.80
성분 (B)의 분취량 성분 100에 대한 성분 (C)의 배합량		2.5	2.5	2.5	1.9	11.3	3.3	2.2	22.3	38.4	-	-	-
25°C 2주일 보관 후 비나시 증점 배율 /계		1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1	1.3	1.1	1.1	3.2
경화성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
점		◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	×	○	×
필름 유리 전이 온도 /°C		161	167	163	160	170	168	164	155	157	156	151	133
필름 인장강도 /MPa		33.1	44.4	35.7	30.0	19.7	20.0	32.4	19.0	18.5	15.7	15.3	16.7

[0444]

표 3

종별	성분	실시에 16	실시에 17	실시에 18	실시에 19	실시에 20	실시에 21	실시에 22	비교예 6	비교예 7
성분 (A)	A-1	6	6	6	6	6	2	2	6	2
	A-2	6	6	6	6	6	2	2	6	2
	A-3	6	6	6	6	6	8	8	6	8
	A-4	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	30	30	25.5	30
	A-5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	10	10	8.5	10
	A-6									
성분 (B)	B-1						20	20		20
	B-2	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	B-3	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	B-4									
성분 (C)	C-1				0.45			0.45		
	C-2	0.9		4		0.1	0.9			
	C-3		0.9							
	C-4									
성분 (C)에 해당하지 않는 복합물	R-1								0.9	0.9
	R-2									
	R-3									
	R-4									
성분 (D)	D-1	180	180	180	180	180	180	180	180	180
	D-2	90	90	90	90	90	90	90	90	90
성분 (E)	E-1	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	E-2	90	90	90	90	90	90	90	90	90
성분 (F)	F-1									
	F-2									
성분 (G)	G-1	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	G-2	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
성분 (H)	H-1	270.7	270.7	273.8	270.3	269.9	273.7	273.3	270.7	273.7
	H-2	41.2%	41.2%	41.0%	41.3%	41.3%	40.6%	40.6%	41.2%	40.6%
성분 (A)의 예측시각수 1에 대한 성분 (B)의 관능기수		0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.83	0.83	0.84	0.83
성분 (B)의 불휘발 성분 100에 대한 성분 (C)의 배합량		3.0	3.0	13.3	1.5	0.3	2.7	1.4	-	-
25°C 2주일 보관 후 바니시 증점 배율 /배		1.4	1.0	2.0	1.1	1.0	1.1	1.0	27.9	경화
경화성		○	○	○	○	○	○	○	○	○
필름		○○	○○	○	○○	○○	○	○	○	○
필름 유리 전이 온도 /°C		185	186	190	179	160	173	166	182	192
필름 인장 강도 /MPa		17.1	17.3	15.0	16.5	13.2	19.3	16.1	11.6	11.0

[0445]

[0446]

성분 (B)로서 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제를 사용한 실시예 1 내지 6과 비교예 1 내지 2를 비교하면, 성분 (C)를 포함함으로써, 높은 바니시 보관 안정성, 저휨을 나타내고, 또한 유리 전이 온도는 대략 20 내지 30°C도 높아지고 있어, 매우 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 인장 강도에 대해서는, 경화제종과 배합량이 동일한 실시예 1, 2와 비교예 1, 실시예 3 내지 6과 비교예 2를 비교하면, 실시예 군 쪽이 보다 높은 인장 강도를 나타낸 것을 알 수 있다.

[0447]

성분 (B)로서 활성 에스테르계 경화제만 또는 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제를 병용한 실시예 7 내지 15는, 동일한 배합 계통의 비교예 3 내지 5에 대하여, 휨이 20mm 전후로 작고, 유리 전이 온도는 대략 10 내지 30°C 정도 높으며, 또한 인장 강도는 최대 28MPa 높아지고 있고, 휨, 내열성, 강도 모두가 각 단계에서 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 바니시 보관 안정성에 대해서도 양호한 것을 알 수 있다.

[0448]

성분 (B)로서 시아네이트에스테르계 경화제와 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제 또는 활성 에스테르계 경화제를 사용한 실시예 16 내지 22와 비교예 6 및 7을 비교하면, 모두 유리 전이 온도는 160°C 이상이며 실용상 문제 없었지만, 비교예 6 및 7의 바니시 보관 안정성은 매우 나빠서, 실용적이지 않은 것을 알 수 있다. 한편, 성분 (C)를 사용함으로써 바니시 보관 안정성을 극적으로 개선할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 동일한 배합 계통인 실시예 16 내지 20과 비교예 6, 실시예 21, 22와 비교예 7을 비교하면, 휨 및 필름 인장 강도에 대해서도 각각 실시예 쪽이 우수한 것을 알 수 있다.

[0449] 이상, 특정한 경화제 (B)에 대하여 성분 (C)를 포함하는 실시예 군은, 바니시 보관 안정성, 휨, 유리 전이 온도, 인장 강도의 모두를 양호하게 할 수 있고, 각별한 효과를 발휘하는 것임을 알 수 있다.

[0450] 본 출원은, 2023년 7월 3일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허출원(특원 2023-109093)에 기초한 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

산업상 이용가능성

[0451] 본 실시 형태의 에폭시 수지 조성물은, 안정성과 반응성을 양립시키면서, 또한 저휨이나 고내열성, 고강도도 우수하기 때문에, 릴레이 밀봉재 등의 전기 전자 부품의 밀봉 재료, 각종 절연성 액상 접착제, 다이 어태치 페이스트, 도전성 페이스트, 열전도성 페이스트 등의 페이스트 재료, 솔더 레지스트 잉크, 구멍 메움 잉크 등의 잉크 재료, 섬유 강화 플라스틱의 매트릭스 수지, 모터 코일의 함침 고착 재 등의 수지 재료나, 층간 절연 필름, 필름형 솔더 레지스트, 반도체 패키지용 밀봉 시트, 다이 어태치 필름, 도전성 필름, 이방 도전성 필름, 비도전성 필름, 열전도성 필름 등의 필름재료 분야에 있어서, 산업상 이용가능성을 갖는다.

[0452] 특히, 다층 프린트 배선판, 코어리스 기판 및 고속 서버나 네트워크 서버용 대형 패키지 기판 등에 있어서는 저휨, 고내열성, 고강도일 것이 한층 더 요구되 때문에, 본 발명의 필름형 접착제, 프린트 배선판, 반도체 칩 패키지 및 전자 장치 등을, 유효하게 이용할 수 있다.