(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0153332
(43) 공개일자 2024년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 75/045 (2016.01) *C08G 59/22* (2006.01)
C08G 59/24 (2006.01) *C08G 59/68* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) *C09J 4/00* (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 75/045 (2013.01)
C08G 59/226 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7027992
(22) 출원일자(국제) 2023년02월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/005708
(87) 국제공개번호 WO 2023/167014
국제공개일자 2023년09월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-030685 2022년03월01일 일본(JP)

(71) 출원인
나믹스 가부시끼가이샤
일본국 니가타켄 니가타시 기타쿠 니고리카와 3993반치
(72) 발명자
오츠보 코다이
일본국 니가타켄 니가타시 기타쿠 니고리카와 3993반치 나믹스 가부시끼가이샤 내
스즈키 후미야
일본국 니가타켄 니가타시 기타쿠 니고리카와 3993반치 나믹스 가부시끼가이샤 내
(74) 대리인
채종길

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **수지 조성물, 접착제, 봉지재, 경화물, 반도체 장치 및 전자 부품**

(57) 요 약

UV 경화에 이어지는 열경화 후에 미반응 성분의 잔존이 억제되는 경화물을 제공하는 수지 조성물 및 접착제를 제공하는 것을 과제로 한다. (A) (메트)아크릴레이트 화합물, (B) 다관능 티올 화합물, (C) 광라디칼 중합 개시제, 및 (D) 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물을 포함하는 열경화 촉진제를 포함하는 수지 조성물이 제공된다.

(52) CPC특허분류
C08G 59/245 (2013.01)
C08G 59/686 (2013.01)
C09J 11/06 (2013.01)
C09J 4/00 (2013.01)
H01L 23/293 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) (메트)아크릴레이트 화합물,

(B) 다관능 티올 화합물,

(C) 광라디칼 중합 개시제, 및

(D) 교두위(橋頭位) 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물을 포함하는 열경화 촉진제를 포함하는 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

성분 (B)의 티올기 당량수에 대한 성분 (A)의 (메트)아크릴로일기 당량수의 비([성분 (A)의 (메트)아크릴로일기 당량수] / [성분 (B)의 티올기 당량수])가 0.25 내지 3.0인 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (B) 다관능 티올 화합물이 3관능 이상의 티올 화합물을 포함하는 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

(E) 에폭시 화합물을 더 포함하는 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 수지 조성물을 포함하는 접착제 또는 봉지재.

청구항 6

제5항에 있어서,

이미지 센서 또는 카메라 모듈을 구성하는 부품의 고정, 접착 또는 보호에 사용되는 접착제 또는 봉지재.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 수지 조성물, 혹은 제5항 또는 제6항의 접착제 또는 봉지재가 경화된 경화물.

청구항 8

제7항의 경화물을 포함하는 반도체 장치 또는 전자 부품.

청구항 9

제8항에 있어서,

이미지 센서 또는 카메라 모듈인 반도체 장치 또는 전자 부품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수지성 조성물, 이것을 포함하는 접착제 또는 봉지재, 이 경화물, 이 경화물을 포함하는 반도체 장치 및 전자 부품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 광조사에 의한 가고정이 가능하고, 또한 가열함으로써 본경화시키는 것이 가능한 광 및 열경화성 수지 조성물이 알려져 있다. 보다 구체적으로는 자외선(UV) 조사에 의해 가고정한 후에, 열에 의해 본경화시키는 타입의 접착제가, 많은 분야에서 사용되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 및 2). 이 타입의 접착제는 특히 이미지 센서 모듈 용도로 잘 이용되고 있다.

[0003] 특허문헌 3에는 경화 후에 높은 접착 강도(특히, 높은 필 강도)를 가지고, 또한 경화 후의 내습 시험 후의 접착 강도(특히, 필 강도)의 저하를 억제할 수 있는 광 및 열경화성의 수지 조성물로서, (A) 아크릴 수지, (B) 티올 화합물, (C) 잠재성 경화 촉진제를 함유하는 수지 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 2009-51954호 공보

(특허문헌 0002) 국제공개 제2005/052021호

(특허문헌 0003) 국제공개 제2018/047849호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] UV 조사 경화(1단계째 경화) 후에 열경화(2단계째 경화)의 2단계 경화 프로세스로 경화시키는 광 및 열경화성 수지 조성물 또는 접착제는, 2단계째의 열경화 후라도 적잖게 미반응의 저분자 성분이 경화물 중에 남는 것을 알 수 있었다. 이것은 통상 1단계째의 UV 조사 경화로 경화된 영역은, 대부분의 분자가 고정화되어 있기 때문에, 2단계째의 열경화에 있어서는 분자 운동이 억제되고, 열경화만의 경우와 비교하여 열경화성 성분이 반응하기 위해서는 보다 많은 열에너지가 필요하게 되기 때문이라고 생각된다. 이 경화 영역에 남은 미반응 성분(이하 "잔존 성분"이라고도 한다)은 시간 경과와 함께 블리드아웃(bleed out)이나 아웃가스(outgas)를 일으킨다는 문제가 생길 수 있다. 또한, 경화성 수지 조성물 또는 접착제는 경우에 따라서는 모듈 전체를 쌓아 올릴 때에 3단계째 이후의 추가 가열이 필요하게 되는데, 추가 가열 시에 잔존 성분이 경화되고 경화물이 수축하여 위치 어긋남이나 광축 어긋남을 일으킨다는 문제가 생길 수 있다.

[0006] 그래서, 본 발명은 1단계째의 UV 경화에 이어지는 2단계째의 열경화 후에 미반응 성분이 잔존하기 어려운 경화물을 제공하는 수지 조성물 및 접착제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위한 구체적 수단은 이하와 같다.

[0008] 본 발명의 제1실시형태는 이하의 수지 조성물이다.

[0009] (1) (A) (메트)아크릴레이트 화합물,

[0010] (B) 다관능 티올 화합물,

[0011] (C) 광라디칼 중합 개시제, 및

[0012] (D) 교두위(橋頭位) 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물을 포함하는 열경화 촉진제를 포함하는 수지 조성물.

[0013] (2) 성분 (B)의 티올기 당량수에 대한 성분 (A)의 (메트)아크릴로일기 당량수의 비([성분 (A)의 (메트)아크릴로일기 당량수] / [성분 (B)의 티올기 당량수])가 0.25 내지 3.0인, 상기 (1) 기재의 수지 조성물.

[0014] (3) 상기 (B) 다관능 티올 화합물이 3관능 이상의 티올 화합물을 포함하는, 상기 (1) 또는 (2) 기재의 수지 조성물.

[0015] (4) (E) 에폭시 화합물을 더 포함하는, 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나 기재의 수지 조성물.

[0016] 본 발명의 제2실시형태는 이하의 접착제 또는 봉지재다.

[0017] (5) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나 기재의 수지 조성물을 포함하는 접착제 또는 봉지재.

[0018] (6) 이미지 센서 또는 카메라 모듈을 구성하는 부품의 고정, 접착 또는 보호에 사용되는, 상기 (5) 기재의 접착제 또는 봉지재.

[0019] 본 발명의 제3실시형태는 이하의 경화물이다.

[0020] (7) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나 기재의 수지 조성물, 혹은 상기 (5) 또는 (6) 기재의 접착제 또는 봉지재가 경화된 경화물.

[0021] 본 발명의 제4실시형태는 이하의 반도체 장치 또는 전자 부품이다.

[0022] (8) 상기 (7) 기재의 경화물을 포함하는 반도체 장치 또는 전자 부품.

[0023] (9) 이미지 센서 또는 카메라 모듈인, 상기 (8) 기재의 반도체 장치 또는 전자 부품.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 제1실시형태에 의하면, 1단계째의 UV 경화에 이어지는 2단계째의 열경화 후에 미반응 성분의 잔존을 억제하여, 블리드아웃이나 아웃가스의 발생을 억제하고 또한 추가 가열 시의 치수 안정성이 높은 경화물을 제공하는 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 제2실시형태에 의하면, 1단계째의 UV 경화에 이어지는 2단계째의 열경화 후에 미반응 성분의 잔존을 억제하여, 블리드아웃이나 아웃가스의 발생을 억제하고 또한 추가 가열 시의 치수 안정성이 높은 경화물을 제공하는 접착제 또는 봉지재를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 제3실시형태에 의하면, 블리드아웃이나 아웃가스의 발생을 억제하고 또한 추가 가열 시의 치수 안정성이 높은 경화물을 얻을 수 있다. 본 발명의 제4실시형태에 의하면, 블리드아웃이나 아웃가스의 발생을 억제하고 또한 추가 가열 시의 치수 안정성이 높은 경화물을 포함하는 반도체 장치 또는 전자 부품을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] [수지 조성물]

[0026] 본 발명의 제1실시형태인 수지 조성물은

[0027] (A) (메트)아크릴레이트 화합물,

[0028] (B) 다관능 티올 화합물,

[0029] (C) 광라디칼 중합 개시제, 및

[0030] (D) 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물을 포함하는 열경화 촉진제를 포함한다. 본 실시형태에 의하면, 1단계째의 UV 경화에 이어지는 2단계째의 열경화 후에 미반응 성분의 잔존을 억제하여, 블리드아웃이나 아웃가스의 발생을 억제하고 또한 추가 가열 시의 치수 안정성이 높은 경화물을 제공하는 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0031] (A) (메트)아크릴레이트 화합물

[0032] 본 실시형태의 수지 조성물은 (A) (메트)아크릴레이트 화합물(이하 "성분 (A)"라고도 한다)을 포함한다. (A) (메트)아크릴레이트 화합물은 경화 후의 수지 조성물에 투명성이나 적당한 경도를 부여할 수 있다. 성분 (A)인 (메트)아크릴레이트 화합물은 1 이상의 (메트)아크릴로일기를 가지고 있으면 특별히 제한되지 않는다. 내열성을 확보하는 점을 고려하면, 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이 바람직하고, 2 내지 6개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이 보다 바람직하고, 2개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이 더 바람직하다. 또한, 점도나 경화물 물성(접착 강도나 유연성 등)의 조정을 위해, 2개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물에 부가하여, 1개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 사용할 수도 있다.

[0033] (A) (메트)아크릴레이트 화합물의 예로는, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트의 디아크릴레이트 및/또는 디메타크릴레이트; 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트트리아크릴레이트 및/또는 트리메타크릴레이트; 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 및/또는 트리메타크릴레이트, 또는 그 올리고머; 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 및/또는 트리메타크릴레이트, 또는 그 올리고머; 디펜타에리트리톨의 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트; 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트; 카프롤락톤 변성 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누

레이트; 카프롤락톤 변성 트리스(메타크릴옥시에틸)이소시아누레이트; 알킬 변성 디펜타에리트리톨의 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트; 카프롤락톤 변성 디펜타에리트리톨의 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트; 에톡시화 비스페놀 A 디아크릴레이트 및/또는 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트; 디히드로시클로펜타디에틸아크릴레이트 및/또는 디히드로시클로펜타디에틸메타크릴레이트, 그리고 폴리에스터아크릴레이트 및/또는 폴리에스터메타크릴레이트, 디메틸올트리시클로데칸디아크릴레이트, 디트리메틸올프로판의 폴리(메트)아크릴레이트, 1분자 중에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 폴리우레탄, 1분자 중에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 폴리에스터, 페녹시에틸아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 4-tert-부틸시클로헥실아크릴레이트, 에폭시 수지 하프아크릴레이트 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다. 반응성의 관점에서, 성분 (A)는 실질적으로 메타크릴레이트 화합물을 포함하지 않고, 아크릴레이트 화합물인 것이 바람직하다.

[0034] (A) (메트)아크릴레이트 화합물은 상술한 (메트)아크릴레이트 화합물 중 어느 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0035] 성분 (A)는 0.01 내지 100 Pa·s의 점도를 가지고 있는 것이 수지 조성물의 조제 및 투여성의 관점에서 바람직하다. 또한, 본 명세서 중에 있어서, 점도는 점도 영역에 따라 적절한 점도계를 사용하여 25℃의 측정 온도에서 측정한 값을 말한다.

[0036] 성분 (A)의 시판품으로는, 예를 들면, 다이셀·올넥스주식회사 폴리에스터아크릴레이트(품명: EBECRYL810), 다이셀·올넥스주식회사 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트(품명: EBECRYL140), 토아합성주식회사 폴리에스터아크릴레이트(품명: M7100), 교에이샤화학주식회사 디메틸올트리시클로데칸디아크릴레이트(품명: 라이트아크릴레이트 DCP-A), 일본화약사 네오펜틸글리콜 변성 트리메틸올프로판디아크릴레이트(품명: 카야라드 R-604) 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다. (A) 성분은 어느 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0037] 성분 (A)의 함유량은 수지 조성물의 접착 강도의 관점에서, 수지 조성물의 총질량에 대해 10 내지 70 질량%인 것이 바람직하고, 20 내지 60 질량%인 것이 보다 바람직하다.

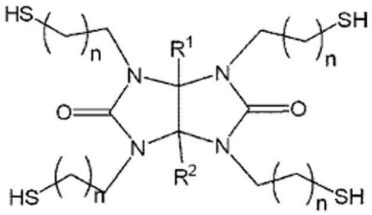
[0038] (B) 다관능 티올 화합물

[0039] 본 실시형태의 수지 조성물은 (B) 다관능 티올 화합물(이하 "성분 (B)"라고도 한다)을 포함한다. (B) 다관능 티올 화합물은 수지 조성물에 높은 광경화성을 부여한다. 성분 (B)는 2관능 이상, 즉 2 이상의 티올기를 가지고 있으면 특별히 제한되지 않는다. (B) 성분은 3관능 이상의 티올 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 3관능 및/또는 4관능의 티올 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 3관능 및 4관능의 티올 화합물이란 각각 티올기를 3개 및 4개 갖는 티올 화합물이다.

[0040] 다관능 티올 화합물로는, 예를 들면, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트), 트리스 [(3-머캅토프로피오닐옥시)-에틸] -이소시아누레이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트), 1, 4-비스(3-머캅토부티릴옥시)부탄, 1, 3, 5-트리스(3-머캅토부티릴옥시에틸)-1, 3, 5-트리아진-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-트리온, 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토부티레이트), 및 트리메틸올에탄트리스(3-머캅토부티레이트) 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0041] 상기 성분 (B)의 시판품으로는, 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트)(SC유기화학주식회사: TMMP), 트리스 [(3-머캅토프로피오닐옥시)-에틸] -이소시아누레이트(SC유기화학주식회사: TEMPIC), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(SC유기화학주식회사: PEMP), 테트라에틸렌글리콜비스(3-머캅토프로피오네이트)(SC유기화학주식회사: EGMP-4), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-머캅토프로피오네이트)(SC유기화학주식회사: DPMP), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트)(쇼와전공주식회사: 카렌즈 MT(등록상표) PE1), 1, 3, 5-트리스(3-머캅토부티릴옥시에틸)-1, 3, 5-트리아진-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-트리온(쇼와전공주식회사: 카렌즈 MT(등록상표) NR1), 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토부티레이트)(쇼와전공주식회사: 카렌즈 MT(등록상표) TPMB) 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0042] 또한, (B) 다관능 티올 화합물로는, 이하의 일반식 (1)로 표시되는 글리콜우릴 화합물을 들 수 있다.

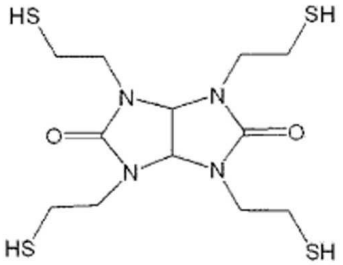


(1)

[0043]

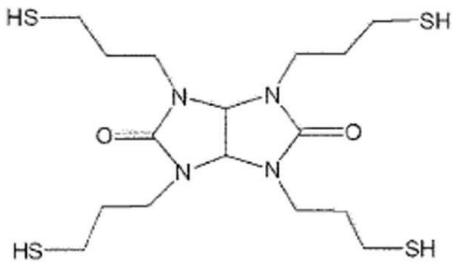
[0044] 일반식 (1) 중 R^1 및 R^2는 각각 독립하여 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 페닐기다. n은 0 내지 10의 정수다.

[0045] 또한, 성분 (B)는 이하의 화학식 (2) 또는 화학식 (3)으로 표시되는 화합물일 수 있다.



(2)

[0046]

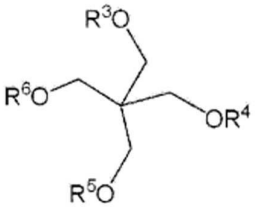


(3)

[0047]

[0048] 화학식 (2) 또는 화학식 (3)으로 표시되는 화합물은 성분 (B)로서 보다 바람직한 화합물이다.

[0049] 또한, (B) 다관능 티올 화합물로는, 일반식 (4)로 표시되는 다관능 티올 화합물을 들 수 있다.



(4)

[0050]

[0051] 일반식 (4) 중 R^3, R^4, R^5 및 R^6는 각각 독립하여 수소 또는 $C_nH_{2n}SH$(n은 2 내지 6)다. 또한 R^3, R^4, R^5 및 R^6의 적어도 하나는 $C_nH_{2n}SH$(n은 2 내지 6)다. 일반식 (4)로 표시되는 성분 (B)의 다관능 티올 화합물의 n은 경화성의 관점에서 2 내지 4인 것이 바람직하다. 또한, 이 다관능 티올 화합물은 경화물 물성과 경화 속도의 밸런스의 관점에서, n이 3인 머캅토프로필기인 것이 보다 바람직하다. 일반식 (4)로 표시되는 성분 (B)는 그 자신이 충분히 유연한 골격을 갖고 있으므로, 경화물의 탄성률을 낮게 하고 싶은 경우에 유효하다. 일반식 (4)로 표시되는 성분 (B)를 가함으로써 경화물의 탄성률을 컨트롤할 수 있으므로, 경화 후의 접착 강도(특히, 필 강도)를 높일 수 있다.

[0052] 상기 성분 (B)의 시판품으로는, 시코쿠화성공업 티올글리콜우릴 유도체(품명 : TS-G(화학식 (2)에 상당, 티올 당량 : 100 g/eq), 품명 : C3 TS-G(화학식 (3)에 상당, 티올 당량 : 114 g/eq)), 및 SC유기화학 티올 화합물(품명 : PEPT(일반식 (4)에 상당, 티올 당량 : 124 g/eq))을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0053] 상기 성분 (B)의 기타 예로는, 1, 3, 4, 6-테트라키스(머캅토메틸)글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(머캅토

메틸)-3a-메틸글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(2-머캅토에틸)-3a-메틸글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(3-머캅토프로필)-3a-메틸글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(머캅토메틸)-3a, 6a-디메틸글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(2-머캅토에틸)-3a, 6a-디메틸글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(3-머캅토프로필)-3a, 6a-디메틸글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(머캅토메틸)-3a, 6a-디페닐글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(2-머캅토에틸)-3a, 6a-디페닐글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(3-머캅토프로필)-3a, 6a-디페닐글리콜우릴, 펜타에리트리톨테트라프로판티올, 1, 2, 3-트리스(머캅토메틸티오)프로판, 1, 2, 3-트리스(2-머캅토에틸티오)프로판, 1, 2, 3-트리스(3-머캅토프로필티오)프로판, 4-머캅토메틸-1, 8-디머캅토-3, 6-디티아옥탄, 5, 7-디머캅토메틸-1, 11-디머캅토-3, 6, 9-트리티아운데칸, 4, 7-디머캅토메틸-1, 11-디머캅토-3, 6, 9-트리티아운데칸, 4, 8-디머캅토메틸-1, 11-디머캅토-3, 6, 9-트리티아운데칸, 테트라키스(머캅토메틸티오메틸)메탄, 테트라키스(2-머캅토에틸티오메틸)메탄, 테트라키스(3-머캅토프로필티오메틸)메탄, 1, 1, 3, 3-테트라키스(머캅토메틸티오)프로판, 1, 1, 2, 2-테트라키스(머캅토메틸티오)에탄, 1, 1, 5, 5-테트라키스(머캅토메틸티오)-3-티아펜탄, 1, 1, 6, 6-테트라키스(머캅토메틸티오)-3, 4-디티아헥산, 2, 2-비스(머캅토메틸티오)에탄티올, 3-머캅토메틸티오-1, 7-디머캅토-2, 6-디티아헵탄, 3, 6-비스(머캅토메틸티오)-1, 9-디머캅토-2, 5, 8-트리티아노난, 3-머캅토메틸티오-1, 6-디머캅토-2, 5-디티아헥산, 1, 1, 9, 9-테트라키스(머캅토메틸티오)-5-(3, 3-비스(머캅토메틸티오)-1-티아프로필) 3, 7-디티아노난, 트리스(2, 2-비스(머캅토메틸티오)에틸)메탄, 트리스(4, 4-비스(머캅토메틸티오)-2-티아부틸)메탄, 테트라키스(2, 2-비스(머캅토메틸티오)에틸)메탄, 테트라키스(4, 4-비스(머캅토메틸티오)-2-티아부틸)메탄, 3, 5, 9, 11-테트라키스(머캅토메틸티오)-1, 13-디머캅토-2, 6, 8, 12-테트라티아트리데칸, 3, 5, 9, 11, 15, 17-헥사 키스(머캅토메틸티오)-1, 19-디머캅토-2, 6, 8, 12, 14, 18-헥사티아노나데칸, 9-(2, 2-비스(머캅토메틸티오)에틸)-3, 5, 13, 15-테트라키스(머캅토메틸티오)-1, 17-디머캅토-2, 6, 8, 10, 12, 16-헥사티아헵타데칸, 3, 4, 8, 9-테트라키스(머캅토메틸티오)-1, 11-디머캅토-2, 5, 7, 10-테트라티아운데칸, 3, 4, 8, 9, 13, 14-헥사키스(머캅토메틸티오)-1, 16-디머캅토-2, 5, 7, 10, 12, 15-헥사티아헥사데칸, 8- [비스(머캅토메틸티오)메틸] -3, 4, 12, 13-테트라키스(머캅토메틸티오)-1, 15-디머캅토-2, 5, 7, 9, 11, 14-헥사티아펜타데칸, 4, 6-비스 [3, 5-비스(머캅토메틸티오)-7-머캅토-2, 6-디티아헵틸티오] -1, 3-디티안, 4- [3, 5-비스(머캅토메틸티오)-7-머캅토-2, 6-디티아헵틸티오] -6-머캅토메틸티오-1, 3-디티안, 1, 1-비스 [4-(6-머캅토메틸티오)-1, 3-디티아닐티오] -1, 3-비스(머캅토메틸티오)프로판, 1- [4-(6-머캅토메틸티오)-1, 3-디티아닐티오] -3- [2, 2-비스(머캅토메틸티오)에틸] -7, 9-비스(머캅토메틸티오)-2, 4, 6, 10-테트라티아운데칸, 3- [2-(1, 3-디티에타닐)] 메틸-7, 9-비스(머캅토메틸티오)-1, 11-디머캅토-2, 4, 6, 10-테트라티아운데칸, 9- [2-(1, 3-디티에타닐)] 메틸-3, 5, 13, 15-테트라키스(머캅토메틸티오)-1, 17-디머캅토-2, 6, 8, 10, 12, 16-헥사티아헵타데칸, 3- [2-(1, 3-디티에타닐)] 메틸-7, 9, 13, 15-테트라키스(머캅토메틸티오)-1, 17-디머캅토-2, 4, 6, 10, 12, 16-헥사티아헵타데칸, 4, 6-비스 [4-(6-머캅토메틸티오)-1, 3-디티아닐티오] -6- [4-(6-머캅토메틸티오)-1, 3-디티아닐티오] -1, 3-디티안, 4- [3, 4, 8, 9-테트라키스(머캅토메틸티오)-11-머캅토-2, 5, 7, 10-테트라티아운데실] -5-머캅토메틸티오-1, 3-디티올란, 4, 5-비스 [3, 4-비스(머캅토메틸티오)-6-머캅토-2, 5-디티아헥실티오] -1, 3-디티올란, 4- [3, 4-비스(머캅토메틸티오)-6-머캅토-2, 5-디티아헥실티오] -5-머캅토메틸티오-1, 3-디티올란, 4- [3-비스(머캅토메틸티오)메틸-5, 6-비스(머캅토메틸티오)-8-머캅토-2, 4, 7-트리티아옥틸] -5-머캅토메틸티오-1, 3-디티올란, 2- {비스 [3, 4-비스(머캅토메틸티오)-6-머캅토-2, 5-디티아헥실티오] 메틸} -1, 3-디티에탄, 2- [3, 4-비스(머캅토메틸티오)-6-머캅토-2, 5-디티아헥실티오] 머캅토메틸티오메틸-1, 3-디티에탄, 2- [3, 4, 8, 9-테트라키스(머캅토메틸티오)-11-머캅토-2, 5, 7, 10-테트라티아운데실티오] 머캅토메틸티오메틸-1, 3-디티에탄, 2- [3-비스(머캅토메틸티오)메틸-5, 6-비스(머캅토메틸티오)-8-머캅토-2, 4, 7-트리티아옥틸] 머캅토메틸티오메틸-1, 3-디티에탄, 4- {1- [2-(1, 3-디티에타닐)] -3-머캅토-2-티아프로필티오} -5- [1, 2-비스(머캅토메틸티오)-4-머캅토-3-티아부틸티오] -1, 3-디티올란 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0054] 성분 (B)로는 어느 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0055] 본 명세서 중에 있어서, 티올 당량이나 (메트)아크릴로일 당량 등의 관능기 당량이란, 관능기 1개당 화합물의 분자량을 나타내고, 티올기 당량수나 (메트)아크릴로일기 당량수 등의 관능기 당량수란, 화합물 질량(투입량)당 관능기의 개수(당량수)를 나타낸다.

[0056] 수지 조성물에서는, 성분 (B)의 티올기 당량수에 대한 성분 (A)의 (메트)아크릴로일기 당량수의 비([성분 (A)의 (메트)아크릴로일기 당량수] / [성분 (B) 티올기 당량수])가 0.25 내지 3.0인 것이 바람직하고, 0.4 내지 2.0인 것이 보다 바람직하고, 0.5 내지 1.5인 것이 더 바람직하다. 성분 (B)의 티올 당량은 이론적으로는 성분

(B)의 분자량을 1분자 중의 티올기의 수로 나눈 수로 된다. 실제의 티올 당량은 예를 들면 전위차 측정에 의해 티올가(價)를 구함으로써 결정할 수 있다. 이 방법은 널리 알려져 있고, 예를 들면, 일본국 특허공개 2012-153794호의 단락 0079에 개시되어 있다. 성분 (B)의 티올기 당량수는 성분 (B)의 질량(투입량)당 티올기의 개수(당량수)이고, (B) 다관능 티올 화합물의 질량(g)을 그 티올 화합물의 티올 당량으로 나눈 몫(티올 화합물이 복수 포함되는 경우는 각 티올 화합물에 대한 이러한 몫의 합계)이다. (A) (메트)아크릴레이트 화합물의 (메트)아크릴로일 당량은 이론적으로는 (메트)아크릴레이트 화합물의 분자량을 1분자 중의 아크릴로일기(혹은 메타크리로일기)의 수로 나눈 수와 동일하다. 실제의 (메트)아크릴로일 당량은 예를 들면 NMR에 의해 측정할 수 있다. 성분 (A)의 (메트)아크릴로일기 당량수는 성분 (A)의 질량(투입량)당 (메트)아크릴로일기의 개수(당량수)이고, (A) (메트)아크릴레이트 화합물의 질량(g)을 그 (메트)아크릴레이트 화합물의 (메트)아크릴로일 당량으로 나눈 몫((메트)아크릴레이트 화합물이 복수 포함되는 경우는 각 (메트)아크릴레이트 화합물에 대한 이러한 몫의 합계)이다. [성분 (A)의 (메트)아크릴로일기 당량수] / [성분 (B) 티올기 당량수] 를 0.25 내지 3.0의 범위로 하는 것은, 이에 따라 (메트)아크릴로일기와 티올기가 일정량 이상 반응하기 때문에, 분자 가교가 충분히 형성되어, 높은 접착 강도를 발현하기 쉽게 하는 것이 가능하게 된다.

[0057] (C) 광라디칼 중합 개시제

[0058] 본 실시형태의 수지 조성물은 (C) 광라디칼 중합 개시제(이하 "성분 (C)"라고도 한다)를 포함한다. (C) 광라디칼 중합 개시제를 포함함으로써 UV 경화가 촉진된다.

[0059] (C) 광라디칼 중합 개시제로는, 예를 들면, 알킬페논계 화합물, 아실포스핀옥사이드계 화합물 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0060] 알킬페논계 화합물의 예로는, 2, 2-디메톡시-1, 2-디페닐에탄-1-온(시판품으로서 IGM Resins B. V.사 Omnirad 651) 등의 벤질디메틸케탈; 2-메틸-2-모폴리노(4-티오메틸페닐)프로판-1-온(시판품으로서 IGM Resins B. V.사 Omnirad 907) 등의 α-아미노알킬페논; 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤(시판품으로서 IGM Resins B. V.사 Omnirad 184) 등의 α-히드록시알킬페논; 2-디메틸아미노-2-(4-메틸-벤질)-1-(4-모폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온(시판품으로서 IGM Resins B. V.사 Omnirad 379EG), 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-모폴리노부티로페논(시판품으로서 IGM Resins B. V.사 Omnirad 369) 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0061] 아실포스핀옥사이드계 화합물의 예로는, 2, 4, 6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드(시판품으로서 IGM Resins B. V.사 Omnirad TPO H), 비스(2, 4, 6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드(시판품으로서 IGM Resins B. V.사 Omnirad 819) 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

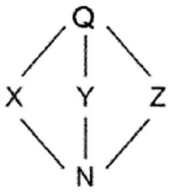
[0062] (C) 광라디칼 중합 개시제로는, 상술의 광라디칼 중합 개시제 외에, 예를 들면, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 디에톡시아세토페논, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)-페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모폴리노프로판-1, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인n-부틸에테르, 벤조인페닐에테르, 벤질디메틸케탈, 벤조페논, 벤조일안식향산, 벤조일안식향산메틸, 4-페닐벤조페논, 히드록시벤조페논, 아크릴화 벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술파이드, 3, 3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 티오잔톤, 2-클로로티오잔톤, 2-메틸티오잔톤, 2, 4-디메틸티오잔톤, 이소프로필티오잔톤, 2, 4-디클로로티오잔톤, 2, 4-디에틸티오잔톤, 2, 4-디이소프로필티오잔톤, 2, 4, 6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 메틸페닐글리옥실레이트, 벤질, 캠퍼퀴논 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0063] 성분 (C)의 함유량은 수지 조성물의 경화 속도 및 포트라이프의 관점에서, 수지 조성물의 총질량에 대해 0.01 내지 40 질량%인 것이 바람직하고, 0.1 내지 20 질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0064] (D) 열경화 촉진제

[0065] 본 실시형태의 수지 조성물은 (D) 교두위(橋頭位) 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물을 포함하는 열경화 촉진제(이하 "성분 (D)"라고도 한다)를 포함한다. (D) 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물을 포함하는 열경화 촉진제를 포함함으로써 1단계째의 UV 경화에 이어지는 2단계째의 열경화 후에 미반응 성분의 잔존을 억제하여, 블리드아웃이나 아웃가스의 발생을 억제하고 또한 추가 가열 시의 치수 안정성이 높은 경화물을 제공하는 수지 조성물을 얻을 수 있다. 이와 같이 블리드아웃이나 아웃가스의 발생이 억제되기 때문에 주변 부재의 오염이 억제된다. 또한, 추가 가열 시의 치수 안정성이 높기 때문에 위치 어긋남이나 광축 어긋남이 억제된다.

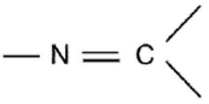
[0066] (D) 열경화 촉진제에 포함되는 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물로는, 예를 들면, 이하의 일반식 (5)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



(5)

[0067]

[0068] 일반식 (5) 중 Q는 CR(여기서, R은 수소 원자(H), 또는 알킬기 등의 탄화수소쇄다), 질소 원자(N) 또는 하기 식 (6):



(6)

[0069]

[0070] (식 (6) 중 탄소 원자의 각 단일 결합수(手)는 식 (5) 기재의 X 및 Y에 각각 결합되고, 질소 원자의 단일 결합수는 식 (5) 기재의 Z에 결합된다)

[0071] 의 골격이고,

[0072] X, Y 및 Z는 각각 독립하여 $-(CH_2)_n-$(n=0 또는 1 이상이다)의 탄화수소쇄이고, 또한 X, Y 및 Z 중 적어도 2개는 n=1 이상이고, 또한 Q, X, Y, Z의 탄화수소쇄 상의 수소 원자는 치환되어 있어도 무방한 알킬기, 히드록시기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 무방하거나, 혹은 산소 원자(O)와 치환되어 탄화수소쇄의 탄소 원자와 하나로 되어 카보닐기를 형성하고 있어도 무방하다. 치환되어 있어도 무방한 알킬기의 치환기로는 알킬기, 히드록시기 또는 아미노기다.

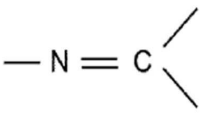
[0073] 어느 실시형태에 있어서, 일반식 (5) 기재의 바람직한 화합물은

[0074] Q가 CR(여기서, R은 수소 원자(H), 또는 알킬기 등의 탄화수소쇄다) 또는 질소 원자(N)이고,

[0075] X, Y 및 Z가 각각 독립하여 $-(CH_2)_n-$(n=2 이상이고, 바람직하게는 n=2이다)의 탄화수소쇄이고, 또한 Q, X, Y, Z의 탄화수소쇄 상의 수소 원자는 치환되어 있어도 무방한 알킬기, 히드록시기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 무방하거나, 혹은 산소 원자(O)와 치환되어 탄화수소쇄의 탄소 원자와 하나로 되어 카보닐기를 형성하고 있어도 무방한, 교두위 질소를 갖는 포화 아자비시클로 화합물이다.

[0076] 어느 실시형태에 있어서, 일반식 (5) 기재의 다른 바람직한 화합물은

[0077] Q가 하기 식 (6):



(6)

[0078]

[0079] (식 (6) 중 탄소 원자의 각 단일 결합수는 식 (5) 기재의 X 및 Y에 각각 결합되고, 질소 원자의 단일 결합수는 식 (5) 기재의 Z에 결합된다)

[0080] 의 골격이고,

[0081] X 및 Z가 각각 독립하여 $-(CH_2)_n-$(n=1 이상이고, 바람직하게는 2 내지 6이다)의 탄화수소쇄이고, Y가 $-(CH_2)_n-$(n=0이다)이고, 또한 Q, X, Z의 탄화수소쇄 상의 수소 원자는 치환되어 있어도 무방한 알킬기, 히드록시기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 무방하거나, 혹은 산소 원자(O)와 치환되어 탄화수소쇄의 탄소 원자와 하나로 되어 카보닐기를 형성하고 있어도 무방한, 교두위 질소를 갖는 불포화 아자비시클로 화합물이다.

[0082] 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물에는 일반식 (5)로 표시되는 부분(moiety)을 포함하는 화합물도

포함된다. 일반식 (5)로 표시되는 부분(moiety)을 포함하는 화합물이란, 공유 결합을 개재하여, 일반식 (5)로 표시되는 화합물이 제2부분(moiety)에 결합 또는 연결되어 있는 화합물을 말한다. 제2부분으로는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 포화 또는 불포화의 고리식 탄화수소, 포화 또는 불포화의 복소고리, 아릴, 헤테로아릴 등을 들 수 있다.

[0083] 식 (5) 화합물로는, 예를 들면, 1, 4-디아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄(DABCO(등록상표)), 1-아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄-3-올(관용명 : 3-퀴누클리디놀), 1, 4-디아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄-2-메탄올, 1-아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄-3-온(관용명 : 3-퀴누클리디논), 1, 4-디아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄-2-올, 1, 8-디아자비시클로 [5. 4. 0] -7-운데센(DBU(등록상표)), 1, 5-디아자비시클로 [4. 3. 0] 논-5-엔(DBN(등록상표))을 들 수 있다. 성분 (D)는 어느 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0084] 열경화성 수지 조성물의 열경화 촉진제로서 널리 사용되고 있는, 이미다졸계 화합물을 포함하는 열경화 촉진제를 사용하는 경우, 열경화만의 경우는 충분한 반응성을 나타내는 데 반해, UV 경화 후의 열경화 시의 반응성이 높지 않고, 적잖게 저분자 성분이 경화물 중에 남는 것을 알 수 있었다. 이것은 통상, 1단계째의 UV 조사 경화로 경화된 영역은 대부분의 분자가 고정화되어 있기 때문에, 2단계째의 열경화에서는 분자 운동이 억제되어, 열경화만의 경우와 비교하여, 열경화성 성분이 반응하기 위해서는 보다 많은 열에너지가 필요하게 되기 때문이라고 생각된다. 본 발명자들은 본 실시형태에서의 (D) 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물을 포함하는 열경화 촉진제를 사용함으로써, UV 경화 후의 열경화 시에도 반응성이 높고, 1단계째의 UV 경화에 이어지는 2단계째의 열경화 후의 경화물에 있어서 미반응 성분의 잔존이 억제된 것을 알아냈다. 그 메카니즘은 제한되는 것은 아니지만, 이하와 같이 추정된다.

[0085] 2단계 경화 프로세스로 경화시키는 광 및 열경화성 수지 조성물 또는 접착제에 있어서, 1단계째의 UV 조사 후에 UV 경화가 불완전한 영역이 존재한다. 이 UV 경화가 불완전한 영역에 잔존하는, 열경화성의 관능기의 열에 의한 경화성은 열경화 촉진제의 종류에 의존한다. 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물은 염기성이 높기 때문에, UV 경화 후의 열경화 공정에서도 반응이 일어나기 쉽다. 특히, 교두위 질소를 갖는 포화 아자비시클로 고리 화합물은 교두위 질소의 입체 장해가 작기 때문에 바람직하다. 또한, 교두위 질소를 갖는 포화 지아자비시클로 고리 화합물은 교두위 질소를 2개 갖기 때문에, 반응 확률이 높아 더 바람직하다. 한편, 이미다졸 화합물과 그 유도체와 같은 일반적으로 사용되는 열경화 촉진제는, 열경화 공정뿐이면 열경화 촉진제로서 충분한 경화성을 갖지만, 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물에 비하면 염기성이 낮기 때문에, UV 경화 후에는 열경화 반응이 일어나기 어렵다.

[0086] 본 발명자들은 또한, (D) 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물을 포함하는 열경화 촉진제를 사용함으로써, 보다 저온에서의 수지 조성물의 열경화가 가능하게 되는 것을 알아냈다. 예를 들면, 이미다졸계 화합물을 포함하는 열경화 촉진제를 사용하는 경우, 수지 조성물의 저온 경화성이 뛰어나지만, 약 80℃에서의 경화가 한계였다. (D) 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물을 포함하는 열경화 촉진제를 사용하는 경우, 80℃ 미만, 예를 들면 50℃ 이상 80℃ 미만의 온도에서 수지 조성물의 열경화가 가능하다. 본 실시형태의 수지 조성물은 80℃ 이상의 온도에서의 열경화도 가능하다. 수지 조성물이 반도체 장치 또는 전자 부품, 특히 이미지 센서 모듈의 제조 공정에 사용되는 경우, (D) 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물을 포함하는 열경화 촉진제를 사용함으로써, 보다 저온에서의 수지 조성물의 열경화가 가능해지기 때문에, 모듈 부품(예를 들면 렌즈 등)에의 열손상을 방지하는 것이 가능하게 된다.

[0087] (D) 열경화 촉진제에 포함되는 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물은 교두위 질소를 갖는 포화 아자비시클로 고리 화합물인 것이 경화성의 관점에서 바람직하다. 교두위 질소를 갖는 포화 아자비시클로 고리 화합물로는, 1, 4-디아자비시클로옥탄 골격을 갖는 화합물, 퀴누클리딘 골격을 갖는 화합물을 들 수 있다. 반응 확률을 높이는 관점에서는 교두위 질소를 2개 갖는 화합물인 1, 4-디아자비시클로옥탄 골격을 갖는 화합물이 바람직하다. 이러한 화합물로서, 구체적으로는, 1, 4-디아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄, 1, 4-디아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄-2-메탄올, 1, 4-디아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄-2-올, 1, 4-디아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄을 들 수 있다. 또한, 수지와의 친화성의 관점에서는 교두위 질소를 1개 갖는 화합물인 퀴누클리딘 골격을 갖는 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 고극성을 갖는 수지와의 친화성의 관점에서는 1-아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄-3-올, 저극성을 갖는 수지와의 친화성의 관점에서는 1-아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄-3-온이 바람직하다.

[0088] 성분 (D)의 함유량은 수지 조성물의 경화 속도 및 포트라이프의 관점에서, 수지 조성물의 총질량에 대해 0.01 내지 40 질량%인 것이 바람직하고, 0.05 내지 20 질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0089] (D) 열경화 촉진제는 잠재화의 관점에서, 열경화 촉진 화합물을 에폭시 화합물 중에 분산시킨 것, 또는 층상 무기 화합물의 층간에 담지시킨 것일 수 있다. 잠재성 경화 촉진제란, 실온에서는 불활성 상태이고, 가열함으로써 활성화하여 경화 촉매로서 기능하는 것이다. 성분 (D)를 포함하는 잠재성 열경화 촉진제의 시판품의 대표적인 예로는, "노바큐어 HXA5945HP"(아사히화성주식회사 품명)를 들 수 있다. 에폭시 화합물로는 이하의 (E) 에폭시 화합물일 수 있다.

[0090] 본 실시형태의 수지 조성물은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 이상 성분 (D) 이외의 열경화 촉진제를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상온에서 고체인 이미다졸 화합물 ; 아민 화합물과 에폭시 화합물의 반응 생성물(아민-에폭시 애덕트계) 등의 고체 분산형 아민 애덕트계 잠재성 경화 촉매 ; 아민 화합물과 이소시아네이트 화합물 또는 요소 화합물의 반응 생성물(요소형 애덕트계) 등을 들 수 있다.

[0091] 성분 (D) 이외의 열경화 촉진제의 시판품의 대표적인 예로는, 아민-에폭시 애덕트계(아민 애덕트계)로는, "아미큐어 PN-23"(아지노모토파인테크노주식회사 품명), "아미큐어 PN-40"(아지노모토파인테크노주식회사 품명), "아미큐어 PN-50"(아지노모토파인테크노주식회사 품명), "하드너 X-3661S"(에이씨알주식회사 품명), "하드너 X-3670S"(에이씨알주식회사 품명), "노바큐어 HX-3742"(아사히화성주식회사 품명), "노바큐어 HX-3721"(아사히화성주식회사 품명), "노바큐어 HXA3922HP"(아사히화성주식회사 품명), "노바큐어 HXA9322HP"(아사히화성이머티리얼즈주식회사 품명), "후지큐어 FXR-1121"(주식회사 T&K TOKA 품명) 등을 들 수 있고, 또한, 요소형 애덕트계로는, "후지큐어 FXE-1000"(주식회사 T&K TOKA 품명), "후지큐어 FXR-1030"(주식회사 T&K TOKA 품명) 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0092] 또한, 성분 (D) 및 성분 (D) 이외의 열경화 촉진제로서, 에폭시 화합물에 분산된 분산액의 형태로 제공되는 것을 사용하는 경우, 이것이 분산되어 있는 에폭시 화합물의 양도 본 실시형태의 수지 조성물에서의 성분 (E)의 양에 포함되는 것에 주의해야 한다.

[0093] (E) 에폭시 화합물

[0094] 본 실시형태의 수지 조성물은 또한, (E) 에폭시 화합물(이하 "성분 (E)"라고도 한다)을 포함할 수 있다. (E) 에폭시 화합물은 2관능 이상, 즉 2 이상의 에폭시기를 갖고 있으면, 특별히 제한되지 않고, 종래 상용되고 있는 에폭시 수지를 성분 (E)로서 사용할 수 있다. 또한, 에폭시 수지란, 분자 내에 존재하는 에폭시기로 가교 네트워크화시킴으로써 경화시키는 것이 가능한 열경화성 수지의 총칭이고, 경화 전의 프리폴리머 화합물을 포함한다. 본 실시형태의 어느 양태에 있어서는, 성분 (E)는 2관능 에폭시 화합물을 포함한다.

[0095] 에폭시 화합물은 (C) 광라디칼 중합 개시제의 여기(勵起)로 가교 반응할 수 없기 때문에, 수지 조성물의 UV 조사 후의 경화된 영역에서는 미반응 상태로 남고, 또한 분자 운동이 억제되어 있다. 그 때문에 2단계째의 열경화에 있어서 에폭시 화합물의 경화 반응이 곤란하게 된다. 본 실시형태의 수지 조성물은 (D) 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물을 포함하는 열경화 촉진제를 포함하고 있기 때문에, 분자 운동이 억제된 상태의 에폭시 화합물의 열경화를 촉진할 수 있다.

[0096] (E) 에폭시 화합물은 지방족 에폭시 화합물과 방향족 에폭시 화합물로 대별된다. 본 실시형태에 있어서, (E) 에폭시 화합물은 방향족 에폭시 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0097] 지방족 에폭시 화합물의 예로는,

[0098] - (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 부탄디올디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1, 6-헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 시클로헥산형 디글리시딜에테르, 디시클로펜타디엔형 디글리시딜에테르와 같은 디에폭시 화합물 ;

[0099] - 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르와 같은 트리에폭시 화합물 ;

[0100] - 비닐(3, 4-시클로헥센)디옥시드, 2-(3, 4-에폭시시클로헥실)-5, 1-스피로-(3, 4-에폭시시클로헥실)-m-디옥산과 같은 지환식 에폭시 화합물 ;

[0101] - 테트라글리시딜비스(아미노메틸)시클로헥산과 같은 글리시딜아민형 에폭시 화합물 ;

[0102] - 1, 3-디글리시딜-5-메틸-5-에틸히단토인과 같은 히단토인형 에폭시 화합물 ; 및

[0103] - 1, 3-비스(3-글리시독시프로필)-1, 1, 3, 3-테트라메틸디실록산과 같은 실리콘 골격을 갖는 에폭시 화합

물

[0104] 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0105] 상기의 예 중 "시클로헥산형 디글리시딜에테르"란, 2개의 글리시딜기가 각각 에테르 결합을 개재하여, 1개의 시클로헥산 고리를 모체 구조로서 갖는 2가의 포화 탄화수소기에 결합된 구조를 갖는 화합물을 의미한다. "디시클로펜타디엔형 디글리시딜에테르"란, 2개의 글리시딜기가 각각 에테르 결합을 개재하여, 디시클로펜타디엔 골격을 모체 구조로서 갖는 2가의 포화 탄화수소기에 결합된 구조를 갖는 화합물을 의미한다. 지방족 다관능 에폭시 화합물은 그 에폭시 당량이 90 내지 450 g/eq인 것이 바람직하다. 또한, 시클로헥산형 디글리시딜에테르로는 시클로헥산디메탄올디글리시딜에테르가 특히 바람직하다.

[0106] 방향족 에폭시 화합물은 벤젠 고리 등의 방향 고리를 포함하는 구조를 갖는 에폭시 화합물이다. 비스페놀 A형 에폭시 수지 등 종래 자주 사용되고 있는 에폭시 수지에는 이 종류의 것이 많다. 방향족 에폭시 화합물의 예로는,

[0107] - 비스페놀 A형 에폭시 화합물 ;

[0108] - p-글리시딜옥시페닐디메틸트리스비스페놀 A 디글리시딜에테르와 같은 분기형 다관능 비스페놀 A형 에폭시 화합물 ;

[0109] - 비스페놀 F형 에폭시 화합물 ;

[0110] - 노볼락형 에폭시 화합물 ;

[0111] - 테트라브로모비스페놀 A형 에폭시 화합물 ;

[0112] - 플루오렌형 에폭시 화합물 ;

[0113] - 비페닐아랄킬에폭시 화합물 ;

[0114] - 1, 4-페닐디메탄올디글리시딜에테르와 같은 디에폭시 화합물 ;

[0115] - 3, 3', 5, 5'-테트라메틸-4, 4'-디글리시딜옥시비페닐과 같은 비페닐형 에폭시 화합물 ;

[0116] - 디글리시딜아닐린, 디글리시딜톨루이딘, 트리글리시딜-p-아미노페놀, 테트라글리시딜-m-자일렌디아민과 같은 글리시딜아민형 에폭시 화합물 ; 및

[0117] - 나프탈렌 고리 함유 에폭시 화합물

[0118] 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다. 본 실시형태에 있어서, 티올 화합물과의 상용성의 관점에서는, 성분 (E)는 지방족 에폭시 화합물보다 방향족 에폭시 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 방향족 에폭시 화합물로는, 비스페놀 F형 에폭시 화합물, 비스페놀 A형 에폭시 화합물 및 글리시딜아민형 에폭시 화합물이 바람직하고, 그중에서 그 에폭시 당량이 90 내지 300 g/eq인 것이 보다 바람직하고, 에폭시 당량이 110 내지 300 g/eq인 것이 특히 바람직하고, 에폭시 당량이 150 내지 220 g/eq인 것이 가장 바람직하다. (E) 에폭시 화합물은 단독으로도 2종 이상을 병용해도 무방하다.

[0119] 수지 조성물이 (E) 에폭시 화합물을 포함하는 경우, 수지 조성물에서는 성분 (B)의 티올기 당량수에 대한 성분 (A)의 (메트)아크릴로일기 당량수와 성분 (E)의 에폭시기 당량수의 합계의 비(([성분 (A)의 (메트)아크릴로일기 당량수] + [성분 (E)의 에폭시기 당량수])/ [성분 (B)의 티올기 당량수])가 0.25 내지 3.0인 것이 바람직하고, 0.4 내지 2.0인 것이 보다 바람직하고, 0.5 내지 1.5인 것이 더 바람직하다.

[0120] 또한, 수지 조성물이 (E) 에폭시 화합물을 포함하는 경우, 수지 조성물에서는 성분 (E)의 에폭시기 당량수에 대한 성분 (A)의 (메트)아크릴로일기 당량수의 비([(A) 성분의 (메트)아크릴로일기 당량수] / [(E) 성분의 에폭시기 당량수])가 1 내지 100인 것이 바람직하고, 2 내지 80인 것이 보다 바람직하고, 3 내지 50인 것이 더 바람직하고, 3 내지 40인 것이 특히 바람직하고, 5 내지 35인 것이 가장 바람직하다.

[0121] 성분 (E)의 에폭시 당량은 이론적으로는 성분 (E)의 분자량을 1분자 중의 에폭시기의 수로 나눈 수로 된다. 실제의 에폭시 당량은 JIS K7236에 기재되어 있는 방법에 의해 구할 수 있다. 성분 (E)의 에폭시기 당량수는 성분 (E)의 질량(투입량)당 에폭시기의 개수(당량수)이고, 성분 (E)의 에폭시 화합물의 질량(g)을 그 에폭시 화합물의 에폭시 당량으로 나눈 몫(에폭시 화합물이 복수 포함되는 경우는 각 에폭시 화합물에 대한 이러한 몫의 합계)이다.

[0122] 혹은, 수지 조성물이 (E) 에폭시 화합물을 포함하는 경우, 수지 조성물의 총질량에 대해 1.5 내지 40 질량%인 것이 바람직하고, 2 내지 30 질량%인 것이 보다 바람직하고, 3 내지 20 질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0123] (F) 필러

[0124] 본 실시형태의 수지 조성물은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 (F) 필러(이하 "성분 (F)"라고도 한다)를 함유할 수도 있다. (F) 필러를 수지 조성물에 함유시킴으로써, 수지 조성물을 경화시킨 경화물의 선팽창계수를 낮출 수 있어 내써멀사이클성이 향상된다. 또한, 저탄성률의 필러이면, 경화물에 생기는 응력을 완화할 수 있어 장기 신뢰성이 향상된다. (F) 필러는 무기 필러 및 유기 필러로 대별된다.

[0125] 무기 필러는 무기 재료에 의해 형성된 입상체로 이루어지고, 첨가에 의해 선팽창계수를 낮추는 효과를 갖는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 무기 재료로는, 실리카, 탈크, 알루미나, 질화알루미늄, 탄산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘, 탄산마그네슘, 황산바륨, 탄산바륨, 황산석회, 수산화알루미늄, 규산칼슘, 티탄산칼륨, 산화티탄, 산화아연, 탄화규소, 질화규소, 질화붕소 등을 사용할 수 있다. 무기 필러는 어느 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 무기 필러로는, 충전량을 높일 수 있기 때문에 실리카 필러를 사용하는 것이 바람직하다. 실리카는 비정질 실리카가 바람직하다.

[0126] 무기 필러는 그 표면이 실란 커플링제 등의 커플링제로 표면 처리된 것이 바람직하다. 이에 따라 수지 조성물의 점도를 적정한 범위로 할 수 있다.

[0127] 유기 필러의 예로는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필러, 실리콘 필러, 아크릴 필러, 스티렌 필러 등을 들 수 있다. 유기 필러는 표면 처리될 수 있다.

[0128] 필러의 형상은 특별히 제한되지 않고, 구형, 인편(鱗片)형, 침형, 부정형 등의 어느 것이라도 무방하다.

[0129] 어느 양태에 있어서, 필러의 평균 입경은 5.0 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 4.0 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 3.0 ㎛ 이하인 것이 더 바람직하다. 본 명세서에 있어서 평균 입경이란, ISO-13320(2009)에 준거하여 레이저 회절법에 따라 측정한 체적 기준의 미디언 직경(d_{50}), 혹은 투과형 전자현미경(TEM) 또는 주사형 전자현미경(SEM)에 의해 취득된 관찰 화상으로부터 임의로 선택한 50개의 측정값의 수평균으로서 구해지는 값을 가리킨다. 필러의 평균 입경을 상한 이하로 함으로써, 필러의 침강을 억제할 수 있고, 또한 조립(粗粒)의 형성을 억제하여, 디스펜서 노즐의 막힘을 억제할 수 있다. 필러의 평균 입경의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 수지 조성물의 점도의 관점에서, 0.005 ㎛ 이상인 것이 바람직하고, 0.1 ㎛ 이상인 것이 보다 바람직하다. 본 실시형태의 어느 양태에 있어서, (F) 필러의 평균 입경은 바람직하게는 0.01 ㎛ 내지 5.0 ㎛이고, 보다 바람직하게는 0.1 ㎛ 내지 3.0 ㎛다. 평균 입경이 다른 필러를 조합하여 사용할 수도 있다. 예를 들면, 평균 입경 0.005 ㎛ 이상 0.1 ㎛ 미만의 필러와 평균 입경 0.1 ㎛ 내지 5.0 ㎛의 필러를 조합하여 사용할 수도 있다.

[0130] 본 실시형태의 수지 조성물에서의 (F) 필러의 함유량은 수지 조성물의 총질량에 대해, 바람직하게는 0.5 내지 80 질량%이고, 보다 바람직하게는 1 내지 70 질량%다. (F) 필러의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 내써멀사이클성이 향상되고, 또한 수지 조성물의 점도를 적절한 범위로 하여 디스펜서에서의 적용성이 향상된다.

[0131] (G) 안정화제

[0132] 본 실시형태의 수지 조성물은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, (G) 안정화제(이하 "성분 (G)"라고도 한다)를 포함할 수 있다. (G) 안정화제는 수지 조성물의 보존 시의 안정성을 높이기 위한 것이고, 의도하지 않는 라디칼이나 염기성 성분에 의한 중합 반응의 발생을 억제하기 위해 첨가된다. 전형적으로는 (G) 안정화제로서 라디칼 중합 금지제 및 음이온 중합 억제제를 들 수 있다.

[0133] 라디칼 중합 금지제로는 공지의 것을 사용 가능하고, 예를 들면, N-니트로소-N-페닐히드록실아민알루미늄, 트리페닐포스핀, p-메톡시페놀, 및 하이드로퀴논 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다. 또한, 일본국 특허공개 2010-117545호 공보, 일본국 특허공개 2008-184514호 공보 등에 개시된 공지의 라디칼 중합 금지제를 사용할 수도 있다. 라디칼 중합 금지제는 어느 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0134] 라디칼 중합 금지제가 포함되는 경우, 라디칼 중합 금지제의 함유량은 포트라이프의 관점에서, 수지 조성물의 총질량에 대해 0.0001 내지 5 질량%인 것이 바람직하고, 0.001 내지 3 질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0135] 음이온 중합 억제제로는 공지의 것을 사용 가능하고, 예를 들면, 붕산에스터 화합물, 강산을 사용할 수 있다. 구체적인 음이온 중합 억제제의 예로는, 트리메틸보레이트, 트리에틸보레이트, 트리-n-프로필보레이트, 트리이소프로필보레이트, 트리플루오로메탄술폰산, 말레산, 메탄술폰산, 바비투르산, 디플루오로초산, 트리클로로초

산, 인산, 디클로로초산 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다. 이 중에서 바람직한 음이온 중합 억제제는 트리-n-프로필보레이트, 트리이소프로필보레이트, 및 바비투르산으로부터 선택되는 적어도 하나다. 또한, 음이온 중합 억제제는 일본국 특허공개 2010-117545호 공보, 일본국 특허공개 2008-184514호 공보, 일본국 특허공개 2017-171804호 공보 등에 개시된 공지의 것을 사용할 수도 있다. 음이온 중합 억제제는 어느 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0136] 음이온 중합 억제제가 포함되는 경우, 음이온 중합 억제제의 함유량은 수지 조성물의 총질량에 대해 바람직하게는 0.001 내지 5 질량%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 3 질량%다.

[0137] (H) 열라디칼 중합 개시제

[0138] 본 실시형태의 수지 조성물은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, (H) 열라디칼 중합 개시제(이하 "성분 (H)"라고도 한다)를 함유할 수 있다. 수지 조성물에 열라디칼 중합 개시제를 함유시킴으로써, 단시간의 가열로 수지 조성물을 경화시키는 것이 가능하게 된다. 사용 가능한 열라디칼 중합 개시제는 특별히 제한되지 않는다. 공지의 재료를 사용하는 것이 가능하다. 열라디칼 중합 개시제의 구체적인 예로는, 디큐밀퍼록시드, t-부틸큐밀퍼록시드, 1, 3-비스(2-t-부틸퍼록시이소프로필)벤젠, 혹은 2, 5-디메틸-2, 5-비스(t-부틸퍼록시)헥산과 같은 디알킬퍼록시드, 1, 1-비스(t-부틸퍼록시)시클로헥산, 1, 1-비스(t-부틸퍼록시)-3, 3, 5-트리메틸시클로헥산, 1, 1-비스(t-아밀퍼록시)시클로헥산, 2, 2-비스(t-부틸퍼록시)부탄, n-부틸4, 4-비스(t-부틸퍼록시)발레레이트, 혹은 에틸3, 3-(t-부틸퍼록시)부티레이트와 같은 퍼록시케탈, 및 t-부틸퍼록시2-에틸헥사노에이트, 1, 1, 3, 3-테트라메틸부틸퍼록시2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼록시이소부티레이트, t-부틸퍼록시말레에이트, 혹은 t-부틸퍼록시벤조에이트와 같은 알킬퍼록시에스터를 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다. 열라디칼 중합 개시제로는, 단독의 물질이 사용될 수도 있고, 2종 이상의 물질이 병용될 수도 있다.

[0139] (H) 열라디칼 중합 개시제가 포함되는 경우, (H) 열라디칼 중합 개시제의 함유량은 수지 조성물의 총질량에 대해 바람직하게는 0.01 내지 5 질량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3 질량%다.

[0140] (I) 기타 첨가제

[0141] 수지 조성물에는 본 실시형태의 수지 조성물의 특성을 손상시키지 않는 범위에서, 또한 필요에 따라, 카본블랙, 티탄블랙, 실란 커플링제, 이온 트랩제, 레벨링제, 산화 방지제, 소포제, 혹은 기타 첨가제 등을 배합시킬 수 있다. 또한, 수지 조성물에 점도 조정제, 난연제, 또는 용제 등을 배합시킬 수 있다. 여기서, 카본블랙 및 티탄블랙은 차광성 부여재로서 사용할 수 있다. 차광성 및 UV 경화성(경화 심도)의 양립을 도모하는 관점에서는 티탄블랙이 적합하게 사용된다. 티탄블랙의 예로는, 티탄블랙 12S(미츠비시머티리얼전자화성주식회사), 티탄블랙 13M(미츠비시머티리얼주식회사), 및 티탄블랙 13M-C(미츠비시머티리얼주식회사), TilackD(아코화성주식회사)를 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다. 티탄블랙 13M이 특히 바람직하다. 각 첨가제의 종류, 첨가량은 통상의 방법과 같다.

[0142] 본 실시형태의 수지 조성물을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 수지 조성물은 예를 들면, 성분 (A) 내지 성분 (D), 필요에 따라 성분 (E), 성분 (F), 성분 (G), 성분 (H), 및/또는 (I) 기타 첨가제 등을 동시에 또는 따로따로, 필요에 따라 가열 처리를 하면서, 교반, 용융, 혼합, 및 분산시킴으로써 얻을 수 있다. 이들 혼합, 교반, 및 분산 등을 위한 장치는 특별히 제한되지 않는다. 교반 장치 및 가열 장치를 구비한, 뇌궤기, 헨셸 믹서, 3개 롤밀, 볼밀, 플래너터리 믹서, 혹은 비즈밀 등을 사용할 수 있다. 또한, 이들 장치를 적당히 조합하여 사용할 수도 있다.

[0143] 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물은 광경화성 및 열경화성이다. 수지 조성물의 열경화 온도는 이미지 센서 모듈에 사용하는 경우, 바람직하게는 50 내지 120℃이고, 보다 바람직하게는 50 내지 90℃, 더 바람직하게는 50 내지 80℃, 특히 바람직하게는 50 내지 70℃다. 본 실시형태의 수지 조성물은 성분 (D)를 포함함으로써, 1단계째의 UV 경화 후 2단계째의 열경화 시에, 80℃에서의 열경화뿐만 아니라 60℃에서의 열경화가 가능하다.

[0144] 본 실시형태의 수지 조성물은 예를 들면, 부품을 고정, 접착 또는 보호하기 위한 접착제, 봉지재, 댐(dam)제, 및 그 원료로서 사용할 수 있고, 1액 타입으로서 적합하다. 여기서, 댐제는 예를 들면, 기판 상에 복수의 반도체 칩 등을 저점도 필(fill)제 등으로 봉지하기 전에 미리 기판의 외주에 형성된다. 이 댐제에 의한 댐의 형성에 의해, 그 후의 복수의 반도체 칩을 봉지하는 저점도 필제의 유출을 억제할 수 있다. 또한, 본 실시형태의 수지 조성물을 포함하는 접착제는 엔지니어링 플라스틱, 세라믹스, 및 금속에 대해서도 양호한 접합을 가능하게 한다.

[0145] [접착제 또는 봉지재]

[0146] 본 발명의 제2실시형태인 접착제 또는 봉지재는 상술의 제1실시형태의 수지 조성물을 포함한다. 이 접착제 또는 봉지재는 엔지니어링 플라스틱, 세라믹스, 및 금속에 대해 양호한 접합을 가능하게 한다. 본 실시형태의 접착제 또는 봉지재는 바람직하게는, 이미지 센서 또는 카메라 모듈을 구성하는 부품의 고정, 접착 또는 보호에 사용된다.

[0147] [수지 조성물 혹은 접착제 또는 봉지재의 경화물]

[0148] 본 발명의 제3실시형태의 경화물은 상술의 제1실시형태의 수지 조성물 혹은 제2실시형태의 접착제 또는 봉지재가 경화된 경화물이다.

[0149] [반도체 장치, 전자 부품]

[0150] 본 발명의 제4실시형태의 반도체 장치 또는 전자 부품은 상술의 제3실시형태의 경화물을 포함한다. 여기서, 반도체 장치란, 반도체 특성을 이용함으로써 기능할 수 있는 장치 전반을 가리키고, 전자 부품, 반도체 회로, 이들을 넣은 모듈, 전자 기기 등을 포함하는 것이다. 반도체 장치 또는 전자 부품은 예를 들면, HDD, 반도체 소자, 이미지 센서 모듈 등의 센서 모듈, 카메라 모듈, 반도체 모듈, 집적 회로 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다. 어느 양태에 있어서, 반도체 장치 또는 전자 부품은 이미지 센서 또는 카메라 모듈일 수 있다.

[0151] 실시예

[0152] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 더 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 제한되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예에 있어서 부, %는 언급이 없는 한 질량부, 질량%를 나타낸다.

[0153] [실시예 1 내지 15, 비교예 1 내지 2]

[0154] 표 1에 나타내는 배합에 따라, 3개 롤밀을 사용하여 소정량의 각 성분을 혼합함으로써 수지 조성물을 조제하였다. 표 1에 있어서 각 성분의 양은 질량부(단위 : g)로 표시되어 있다. 실시예 및 비교예에 있어서 사용한 성분은 이하와 같다.

[0155] ·(A) (메트)아크릴레이트 화합물(성분 (A))

[0156] (A-1) : 디메틸올트리시클로데칸디아크릴레이트(품명 : 라이트아크릴레이트 DCP-A, 쿄에이샤화학사, 아크릴로일 당량 : 152 g/eq)

[0157] (A-2) : 네오펜틸글리콜 변성 트리메틸올프로판디아크릴레이트(품명 : 카야라드 R-604, 일본화약사, 아크릴로일 당량 : 163 g/eq)

[0158] (A-3) : 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트(품명 : EBECRYL 140, 다이셀·올넥스주식회사, 아크릴로일 당량 : 117 g/eq)

[0159] ·(B) 다관능 티올 화합물(성분 (B))

[0160] (B-1) : 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(품명 : PEMP, SC유기화학, 티올 당량 : 122 g/eq)

[0161] (B-2) : 일반식 (4)의 다관능 티올 화합물(품명 : PEPT, SC유기화학, 티올 당량 : 124 g/eq)

[0162] (B-3) : 화학식 (3)의 다관능 티올 화합물(품명 : C3 TS-G, SC유기화학, 티올 당량 : 114 g/eq)

[0163] (B-4) : 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트)(품명 : 카렌즈 MT(등록상표) PE1, 쇼와전공주식회사, 티올 당량 : 136 g/eq)

[0164] ·(C) 광라디칼 개시제(성분 (C))

[0165] (C-1) : 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤(품명 : Omnirad 184, IGM Resins사)

[0166] (C-2) : 2, 4, 6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드(품명 : Omnirad TPO H, IGM Resins B. V.사)

[0167] ·(D) 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물을 포함하는 열경화 촉진제(성분 (D))

[0168] (D-1) : 1, 4-디아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄(DABCO(등록상표))을 포함하는 열경화 촉진제(품명 : 노바큐어 HXA5945HP, 아사히화성(주))

[0169] (D-2): 1, 4-디아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄(DABCO(등록상표))을 포함하는 열경화 촉진제(1, 4-디아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄 그 자체, 토쿄화성공업주식회사에서 입수)

[0170] (D-3): 1-아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄-3-올(관용명: 3-퀴누클리디놀)을 포함하는 열경화 촉진제(1-아자비시클로 [2. 2. 2] 옥탄-3-올 그 자체, 토쿄화성공업주식회사에서 입수)

[0171] (D-4): 1, 8-디아자비시클로 [5. 4. 0] -7-운데센(DBU(등록상표))을 포함하는 열경화 촉진제(1, 8-디아자비시클로 [5. 4. 0] -7-운데센 그 자체, 토쿄화성공업주식회사에서 입수)

[0172] ·(D') 성분 (D) 이외의 열경화 촉진제(성분 (D'))

[0173] (D'-1): 이미다졸계 화합물을 포함하는 열경화 촉진제(품명: 노바큐어 HXA3922HP, 아사히화성이머티리얼즈(주))

[0174] (D'-2): 2-에틸-4-메틸이미다졸을 포함하는 열경화 촉진제(상품명: 큐어졸 2E4MZ, 시코쿠화성공업주식회사)

[0175] 상기 열경화 촉진제 (D) 및 (D') 중 성분 (D-1) 및 성분 (D'-1)은, 미립자형의 경화 촉진 화합물이, 에폭시 화합물(비스페놀 A형 에폭시 화합물과 비스페놀 F형 에폭시 화합물의 혼합물)에 분산되어 이루어지는 분산액의 형태로 제공된다. 표 1의 성분 (D-1) 및 성분 (D'-1)의 질량부는, 분산액의 질량부로부터 에폭시 화합물 혼합물의 질량부를 뺀 성분의 질량부다. 이 분산액을 구성하는 에폭시 화합물은 성분 (E)의 일부를 이루는 것으로서 취급되고, (D-1) 중의 에폭시 화합물은 성분 (E-1)로 하고, (D'-1) 중의 에폭시 화합물은 성분 (E-2)로 한다. 표 1의 (E-1) 및 (E-2)의 질량부는 성분 (D-1) 및 성분 (D'-1) 중의 에폭시 화합물의 질량부다.

[0176] ·에폭시 화합물(성분 (E))

[0177] (E-1): 비스페놀 A형 에폭시 화합물과 비스페놀 F형 에폭시 화합물의 혼합물(에폭시 당량: 180 g/eq)

[0178] (E-2): 비스페놀 A형 에폭시 화합물과 비스페놀 F형 에폭시 화합물의 혼합물(에폭시 당량: 180 g/eq)

[0179] (E-3): 비스페놀 A형 에폭시 화합물과 비스페놀 F형 에폭시 화합물의 혼합물(품명: EXA-835LV, DIC주식회사, 에폭시 당량: 165 g/eq)

[0180] ·필러(성분 (F))

[0181] (F-1): 실리카 필러(품명:SE2300, 평균 입경 0.6 ㎛, 주식회사 아드마텍스)

[0182] (F-2): 탄산칼슘 필러(품명: CS4NA, 평균 입경: <0.5 ㎛, 우베머티리얼즈주식회사)

[0183] (F-3): 소수성 퓸드 실리카(품명: CAB-O-SIL(등록상표) TS720, CABOT사, 평균 입경: 12 nm)

[0184] ·안정화제(성분 (G))

[0185] (G-1): 트리이소프로필보레이트(토쿄화성공업주식회사)

[0186] (G-2): N-니트로소-N-페닐히드록실아민알루미늄(후지필름와코순약주식회사)

[0187] 실시예 및 비교예에 있어서는 수지 조성물 및 경화물의 특성을 이하와 같이 하여 측정하였다.

[0188] [DSC(시차주사열량분석)에 의해 얻어지는 잔존 발열량]

[0189] 실시예 및 비교예의 수지 조성물을 진공 중에서 탈포하고, UV 조사량 2000 mJ/cm^2(UV파장: 365 nm, LED 램프)로 UV 경화 후, 송풍 건조기 중 80℃/60분으로 열경화함으로써 수지 경화물을 얻었다. 얻어진 수지 경화물을 5 mg 채취하고, DSC를 사용하여 질소 조건하에서 10℃/분의 승온 속도로 30℃부터 250℃까지 승온 측정하여 발열 커브를 취득하였다. 잔존 발열 피크가 존재하는 경우는 그 발열 피크를 적분함으로써 잔존 발열량을 산출하였다. 잔존 발열량이 25 J/g 이하인 경우를 미반응 성분의 잔존이 억제되어 있다고 판단하여 "A"로 하고, 25 J/g보다 큰 경우를 미반응 성분의 잔존이 보다 많다고 판단하여 "F"로 하였다.

[0190] [60℃ 경화성 평가]

[0191] 조제한 수지 조성물의 60℃ 경화성은 수지 조성물을 1방울 적하하여 샘플로 한 후, 그 샘플을 60℃의 온도에 있어서 60분간 가열하였을 때의 상태를 관찰함으로써 평가하였다. 샘플이 고형이고 실뽑기도 없는 경우는 충분히 경화되었다고 판단하여 "A"로 하고, 고형으로 되어도 실뽑기가 있는 경우는 경화성이 "A"보다 떨어진다고 판단

하여 "B"로 하고, 반구형의 샘플이 고형으로 되지 않은 경우는 미경화라고 판단하여 "F"로 하였다. 표 1에 결과를 나타낸다.

[0192] [표 1-1]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
(A)(메트) 아크릴레이트 화합물	A-1	40.19			52.06	38.97	47.44
	A-2		54.66				
	A-3			43.03			
(B) 다관능 티올 화합물	B-1	34.56	39.24	51.87			
	B-2				43.84		
	B-3					33.03	
	B-4						45.46
(C) 광라디칼 중합 개시제	C-1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	C-2						
(D) 교두위 질소를 갖는 포화 아자비시클로 고리화합물을 포함하는 열경화 촉진제	D-1	2.00	1.67	1.33	1.00	3.00	2.00
	D-2						
	D-3						
	D-4						
(D') 성분 (D) 이외의 열경화 촉진제	D'-1						
	D'-2						
(E) 에폭시 수지	E-1	4.00	3.33	2.67	2.00	6.00	4.00
	E-2						
	E-3						
(F) 필러	F-1					10.00	
	F-2	10.00					
	F-3	8.00				8.00	
(G) 안정화제	G-1	0.10	0.10	0.10	0.10		0.10
	G-2	0.15					
합계 (질량)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(아크릴로일+에폭시)/(티올) (관능기 당량수 비)		1.0	1.1	0.9	1.0	0.9	1.0
(아크릴로일)/(티올) (관능기 당량수 비)		0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9
DSC(시차주사 열량 분석)에 의해 얻어지는 잔존 발열량		A	A	A	A	A	A
60℃ 60분 경화성		A	A	A	A	A	A

[0193]

[0194] [표 1-2]

		실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
(A)(메트) 아크릴레이트 화합물	A-1	50.95	34.31	42.24	56.98	60.19	66.20
	A-2						
	A-3						
(B) 다관능 티올 화합물	B-1	42.95	59.59	51.66	36.92	33.71	27.70
	B-2						
	B-3						
	B-4						
(C) 광라디칼 중합 개시제	C-1		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	C-2	1.00					
(D) 교두위 질소를 갖는 포화 아자비시클로 고리화합물을 포함하는 열경화 촉진제	D-1	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67
	D-2						
	D-3						
	D-4						
(D') 성분 (D) 이외의 열경화 촉진제	D'-1						
	D'-2						
(E) 에폭시 수지	E-1	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33
	E-2						
	E-3						
(F) 필러	F-1						
	F-2						
	F-3						
(G) 안정화제	G-1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	G-2						
합계 (질량)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(아크릴로일+에폭시)/(티올) (관능기 당량수 비)		1.0	0.5	0.7	1.3	1.5	1.9
(아크릴로일)/(티올) (관능기 당량수 비)		1.0	0.5	0.7	1.2	1.4	1.9
DSC(시차주사 열량 분석)에 의해 얻어지는 잔존 발열량		A	A	A	A	A	A
60℃ 60분 경화성		A	A	A	A	A	B

[0195]

[0196] [표 1-3]

		실시예 13	실시예 14	실시예 15	비교예 1	비교예 2
(A)(메트) 아크릴레이트 화합물	A-1	54.81	51.96	51.96	40.19	51.91
	A-2					
	A-3					
(B) 다관능 티올 화합물	B-1	43.99	43.93	43.93	34.56	43.89
	B-2					
	B-3					
	B-4					
(C) 광라디칼 중합 개시제	C-1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	C-2					
(D) 교두위 질소를 갖는 포화 아자비시클로 고리화합물을 포함하는 열경화 촉진제	D-1					
	D-2	0.10				
	D-3		0.01			
	D-4			0.01		
(D') 성분 (D) 이외의 열경화 촉진제	D'-1				2.00	
	D'-2					0.10
(E) 에폭시 수지	E-1					
	E-2				4.00	
	E-3		3.00	3.00		3.00
(F) 필러	F-1					
	F-2				10.00	
	F-3				8.00	
(G) 안정화제	G-1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	G-2				0.15	
합계 (질량)		100.0	100.0	100.00	100.0	100.0
(아크릴로일+에폭시)/(티올) (관능기 당량수 비)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(아크릴로일)/(티올) (관능기 당량수 비)		1.0	0.9	0.9	0.9	0.9
DSC(시차주사 열량 분석)에 의해 얻어지는 잔존 발열량		A	A	A	F	F
60℃ 60분 경화성		A	A	A	F	F

[0197]

[0198] 실시예 1 내지 15의 수지 조성물은 (D) 교두위 질소를 갖는 아자비시클로 고리 화합물을 포함하는 열경화 촉진제를 포함함으로써, 1단계째의 UV 경화에 이어지는 2단계째의 열경화 후의 경화물 중에 미반응 성분의 잔존이 억제되고, 또한 수지 조성물은 60℃에서의 열경화가 가능하였다.

[0199] 한편, 수지 조성물이 성분 (D) 이외의 열경화성 촉진제를 포함하는 비교예 1 내지 2는, 1단계째의 UV 경화에 이어지는 2단계째의 열경화 후의 경화물 중에 미반응 성분의 잔존이 보다 많고, 또한 수지 조성물은 60℃에서는 경화될 수 없었다.

[0200] [추가 가열에 의한 경화물의 강도 상승률]

[0201] 실시예 1 및 비교예 1에서 얻어진 수지 조성물을 LCP(LAPEROS(등록상표) E463i)판 상에 φ2 ㎜의 크기, 125 ㎛의 두께로 공판 인쇄하고, 인쇄한 수지 조성물 상에 1.5 ㎜×3 ㎜×0.5 ㎜의 알루미나 칩을 1.5 ㎜×3 ㎜의 면이 아래로 되도록 놓은 시험편을 제작하였다(n=10). 이때의 경화 조건은, 알루미나 칩 탑재면(표면)의 반대면(이면)으로부터 엑셀리타스테크놀로지즈사 UV LED 조사 장치 AC475를 사용하여, 적산 광량 2000 mJ/cm^2(우시오 전기주식회사 UIT-250(수광기 UVD-365를 접속)으로 측정)로 경화한 후, 송풍 건조기 중에서 80℃ 60분으로 가열하였다. 이 LCP판 상의 알루미나 칩을, 아이코엔지니어링사 MODEL-1605HTP형 강도 시험기로 측면으로부터 밀어, 알루미나 칩이 벗겨졌을 때의 수치로부터 전단 강도를 산출하여 전단 강도 A로 하였다. 한편, 마찬가지로 제작한 시험편을, 송풍 건조기 중 120℃ 1시간으로 추가 가열을 하고, 마찬가지 방법으로 전단 강도를 산출하여 전단 강도 B로 하였다. 이하의 식으로부터, 추가 가열에 의한 경화물의 강도 상승률 변화를 구하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0202] 추가 가열에 의한 경화물의 강도 상승률=전단 강도 B/전단 강도 A

[0203] 추가 가열에 의한 강도 상승률이 커짐에 따라, 추가 가열에 의해 경화물 중의 미반응 성분이 경화된 것, 즉 UV 경화에 이어지는 열경화 후의 경화물 중에 미반응 성분이 보다 많이 잔존하고 있던 것을 나타낸다.

[0204] [표 2]

	실시예 1	비교예 2
추가 가열에 의한 경화물의 강도 상승률	1.1	2.2

[0205]

[0206] [추가 가열에 의한 수축률 변화 측정]

[0207] 실시예 1 및 비교예 1에서 얻어진 수지 조성물의 체적 수축률을 비중법에 의해 측정하였다. 구체적으로는 액비중 약 10 mL의 비중병으로 액비중 ρL을 산출하고, 경화물의 비중은 수중에서의 무게와 공기 중의 무게를 측정하여 경화물 비중 ρS를 구하였다. 이들 값을 사용하여 하기 산출식 (1)에 의해 수축률을 산출하였다.

[0208] 체적 수축률(%)=(1/ρL－1/ρS)/(1/ρL)・・・(1)

[0209] 수지 조성물을 엑셀리타스테크놀로지즈사 UV LED 조사 장치 AC475를 사용하여, 적산 광량 2000 mJ/cm^2(우시오전기주식회사 UIT－250(수광기 UVD－365를 접속)으로 측정)로, UV 조사에 의해 UV 경화시킨 것을 송풍 건조기에 넣어 80℃ 60분 가열하였을 때의 경화물 비중을 ρS1로 하였다. 그 후 마찬가지로 제작한 시험편을 송풍 건조기 중 120℃ 1시간으로 추가 가열하였을 때의 경화물 비중을 ρS2로 하였다. 이들 값을 사용하여 하기 산출식 (2)에 의해 추가 가열에 의한 수축률 변화를 측정하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0210] 추가 가열에 의한 수축률 변화(%)

[0211] =(1/ρL－1/ρS2)/(1/ρL)－(1/ρL－1/ρS1)/(1/ρL)・・・(2)

[0212] [표 3]

	실시예 1	비교예 1
추가 가열에 의한 수축률 변화	0．0%	0．2%

[0213]

[0214] 실시예 1에서 얻어진 경화물은 추가 가열에 의한 수축률 변화가 거의 없고, 비교예 1에서 얻어진 경화물은 추가 가열에 의한 수축률이 0.2% 상승하고 있었다. 이것으로부터, 실시예 쪽이 시간 경과에서의 변화량이 작고, 위치 어긋남 등의 문제가 발생하기 어렵다고 생각된다.

[0215] [추가 가열에 의한 아웃가스량 측정]

[0216] 실시예 1 및 비교예 1에서 얻어진 수지 조성물을 UV 조사량 2000 mJ/cm^2(UV 파장： 365 nm, LED 램프)로 UV 경화시킨 수지 경화물을 제작하였다. 얻어진 수지 경화물을 10 mg 채취하고, 시차열중량 동시 측정 장치(리가쿠사 TG8120)를 사용하여, 공기 조건하에서 80℃ 60분의 가열 시에 생긴 아웃가스(통상의 경화로 발생하는 아웃가스), 및 추가 가열로서 80℃부터 120℃까지 10℃/분으로 승온시켰을 때의, 최초의 80℃ 60분의 가열 후부터 120℃ 도달 시까지 생긴 아웃가스량(추가 가열에 의해 발생할 수 있는 아웃가스)을 측정하였다.

[0217] 아웃가스량이 100 ppm 미만이었을 경우는 내아웃가스성이 양호하다고 판단하여 "A"로 하고, 아웃가스량이 100 ppm 이상이었을 경우는 내아웃가스성이 불량하다고 판단하여 "F"로 하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0218] [표 4]

	실시예 1	비교예 1
내아웃가스성	A	F

[0219]

[0220] [UV 경화 부족 영역의 열경화성]

[0221] 광 및 열경화성 수지 조성물을 포함하는 접착제를 반도체 모듈(예를 들면, 이미지 센서 모듈 또는 카메라 모듈)의 조립 프로세스에 사용하는 경우, UV 조사 경화에서는 반도체 모듈의 외측으로부터 UV 조사되기 때문에, 반도체 모듈 내측은 UV광이 닿기 힘들어, 접착제가 그 일부는 UV 경화되어 있지만 완전하게는 UV 경화되어 있지 않는 UV 경화 부족 영역이 존재할 수 있다. 이 UV 경화 부족 영역에 남은 미반응 성분은 다음 열경화 시에도 경화 반응이 진행되지 않고, 잔존 성분으로서 특별히 남기 쉬운 것을 알 수 있었다.

[0222] 본 평가 시험에서는 상기 접착제의 UV 경화 부족 영역을 재현하여 UV 경화 부족 영역에서의 열경화성을 평가하

였다. UV 경화 부족 영역을 재현하기 위해 UV 조사량을 낮게 설정하였다.

[0223] 비교예 3은 실시예 13의 수지 조성물에 있어서 성분 (D-2)를 성분 (D'-2)로 치환한 예다.

[0224] 실시예 13 및 비교예 3의 수지 조성물을 진공 중에서 탈포하고, UV 조사량 40 mJ/cm^2(UV 파장 : 365 nm, LED 램프)로 UV 경화 후, 송풍 건조기 중 60℃/60분 및 80℃/60분으로 열경화함으로써 수지 경화물을 얻었다. 얻어진 수지 경화물을 5 mg 채취하고, DSC를 사용하여 질소 조건하에서 10℃/분의 승온 속도로 30℃부터 250℃까지 승온 측정하여 발열 커브를 취득하였다. 잔존 발열 피크가 존재하는 경우는 그 발열 피크를 적분함으로써 잔존 발열량을 산출하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0225] [표 5]

[0226]

	실시예 13	비교예 3
60℃/60분 경화 후의 DSC(시차주사 열량 분석)에 의해 얻어지는 잔존 발열량 (J/g)	1.2	10.8
80℃/60분 경화 후의 DSC(시차주사 열량 분석)에 의해 얻어지는 잔존 발열량 (J/g)	0.5	7.8

[0227] 실시예 13에서 얻어진 수지 조성물의 경화물은 잔존 발열이 거의 없었던 데 반해, 비교예 3에서 얻어진 수지 조성물의 경화물의 잔존 발열량은 많았다. 이것으로부터, 성분 (D)를 포함하는 실시예 쪽이, UV가 닿기 어려운 영역을 재현한 UV 경화가 불완전한 경화 영역에 대해서도 높은 열경화성을 나타내기 때문에, 미반응 성분이 적은 것이 확인되었다. 미반응 성분이 적은 것에 의해, 상기에 있는 위치 어긋남이나 아웃가스의 억제 효과를 갖는다고 생각된다.

[0228] 산업상 이용가능성

[0229] 본 발명은 1단계째의 UV 경화에 이어지는 2단계째의 열경화 후의 경화물 중에 미반응 성분의 잔존이 억제되고, 또한 60℃에서의 열경화가 가능한 수지 조성물이고, 특히 이미지 센서 또는 카메라 모듈을 구성하는 부품의 고정, 접착 또는 보호에 사용되는 접착제 또는 봉지재로서 매우 유용하다.

[0230] 일본국 특허출원 2022-030685호(출원일 : 2022년 3월 1일)의 개시는 그 전체가 참조로서 본 명세서에 편입된다.

[0231] 본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허출원, 및 기술규격은, 개개의 문헌, 특허출원, 및 기술규격이 참조로서 편입되는 것이 구체적 또한 개별적으로 기재된 경우와 동일한 정도로 본 명세서에 참조로서 편입된다.