

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

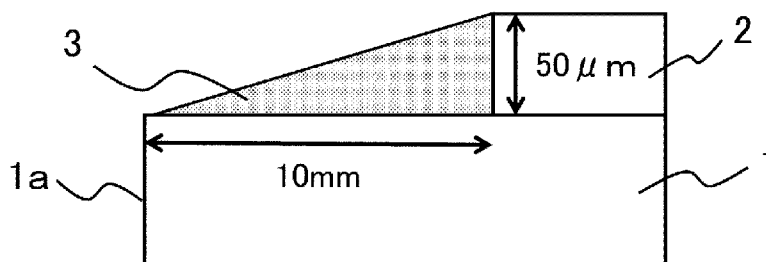
WO 2024/142447 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/68 (2006.01) C09J 171/00 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01) H01L 21/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/027621
- (22) 国際出願日: 2023年7月27日(27.07.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-210520 2022年12月27日(27.12.2022) JP
- (71) 出願人: ナミックス株式会社 (NAMICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 Niigata (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 文也(SUZUKI Fumiya); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP). 岩谷 一希(IWAYA Kazuki); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: I A T 弁理士法人 (IAT WORLD PATENT LAW FIRM); 〒1640012 東京都中野区本町4丁目44番18号 ヒューリック中野ビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, ADHESIVE, SEALING MATERIAL, CURED PRODUCT, SEMI-CONDUCTOR APPARATUS, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、接着剤、封止材、硬化物、半導体装置及び電子デバイス

[図1]



(57) Abstract: Provided are: a curable resin composition which can be cured at low temperatures, from which a cured product having a low Tg can be obtained, and which has excellent conformability to an adherend; an adhesive; a sealing material; a cured product having a low Tg; a semiconductor apparatus including the cured product; and an electronic device including the cured product. The curable resin composition comprises (A) a cationic curable resin, (B) an acid generator including an iodonium salt, and (C) a peroxydicarbonate-type organic peroxide. The component (A) includes at least one selected from the group consisting of (A1) an epoxy resin having a ring skeleton in a molecule, and (A2) an oxetane resin.



WO 2024/142447 A1

TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：低温で硬化させることが可能であり、低いT_gを有する硬化物が得られ、被着体への追従性に優れた硬化性樹脂組成物、接着剤、封止材、低いT_gを有する硬化物、その硬化物を含む半導体装置及び電子デバイスを提供する。(A) カチオン硬化性樹脂、(B) ヨードニウム塩を含む酸発生剤、及び、(C) パーオキシジカーボネート型の有機過酸化物、を含む硬化性樹脂組成物であり、前記成分(A)が、(A1) 環骨格を分子内に有するエポキシ樹脂、及び(A2) オキセタン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む、硬化性樹脂組成物である。

明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂組成物、接着剤、封止材、硬化物、半導体装置及び電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、接着剤、封止材、硬化物、半導体装置及び電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] カチオン重合性化合物を含む硬化性樹脂組成物は、その硬化物が接着性、電気絶縁性、耐薬品性、機械的強度等の特性に優れることから、電子機器分野における接着剤として利用されている。

[0003] 例えば特許文献1には、接着剤分野等で利用可能な熱カチオン重合性の組成物において、硬化が不十分な成分が耐熱試験等でアウトガスとして揮発し、周囲を汚染することが記載されている。特許文献1には、アウトガス量を低減するために、組成物中の熱カチオン開始剤の添加量を調整し、100℃を超える高いガラス転移温度(T_g)を維持すること可能な熱カチオン重合性組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2022-105415号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 接着する被着体がカメラモジュールやセンサモジュールのような精密機器の部材である場合には、低温で硬化できることが要求され、低いT_gを有する硬化物が得られる接着剤が望まれる。また、カメラモジュールやセンサモジュールのように異種材料を接着することが多い場合には、それぞれ異なる

材料が有する線膨張係数の差による膨張及び収縮を緩和するため、接着剤には被着体の膨張及び収縮に追従する追従性が要求される場合もある。

[0006] そこで、本発明は、例えば100℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱で硬化させることが可能である、硬化性樹脂組成物、接着剤、封止材、それらを硬化させてなる、低いT_gを有し、被着体への追従性に優れる硬化物、その硬化物を含む半導体装置及び電子デバイスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を解決するための手段は、以下の通りであり、本発明は、以下の態様を包含する。

[0008] [1] (A) カチオン硬化性樹脂、
(B) ヨードニウム塩を含む酸発生剤、及び、
(C) パーオキシジカーボネート型の有機過酸化物、を含む硬化性樹脂組成物である。

[2] 前記成分(A)が、

(A1) 環骨格を分子内に有するエポキシ樹脂、及び

(A2) オキサタン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む、前記[1]に記載の硬化性樹脂組成物である。

[3] 前記成分(A1)が、芳香環骨格を有する、前記[2]に記載の硬化性樹脂組成物である。

[4] 前記成分(C)の1時間半減期温度が50℃～80℃である、前記[1]～[3]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物である。

[5] 前記成分(B)に含まれるヨードニウム塩が、下記式(1)で表されるヨードニウム塩化合物である、前記[1]～[4]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物である。

[化1]



(前記式(1)中、 $A r^1$ 及び $A r^2$ は、それぞれ独立して置換又は非置換のアリール基であり、 Z^- は、アニオンである。)

[6] 前記式(1)中の Z^- が、 $B F_4^-$ 、 $S b F_6^-$ 、 $A s F_6^-$ 、 $B (C_6 F_5)_4^-$ 、又は $G a (C_6 F_5)_4^-$ 、 $C (C F_3 S O_2)_3^-$ 、あるいは $[P (R^3)_a F_{6-a}]^-$ 、 $[C (R^3 S O_2)_3]^-$ 、又は $[N (R^3 S O_2)_2]^-$ (式中、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換されているアルキル基であり、 a は0~5の整数であり、 a が2以上の整数である場合、複数存在する R^3 は、互いに同一でもよく異なってもよい。)、前記[5]に記載の硬化性樹脂組成物である。

[7] 前記成分(A1)は、エポキシ基当量が $100g/eq \sim 1000g/eq$ のエポキシ樹脂を含む、前記[2]又は[3]に記載の硬化性樹脂組成物である。

[8] 前記[1]~[7]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を含む、接着剤又は封止材である。

[9] 前記[1]~[7]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物、前記[8]に記載の接着剤又は封止材、を硬化させて得られる、硬化物である。

[10] 前記硬化物のガラス転移温度(T_g)が $0^\circ C \sim 100^\circ C$ である、前記[9]請に記載の硬化物である。

[11] 前記[9]又は[10]に記載の硬化物を含む半導体装置である。

[12] 前記[9]又は[10]に記載の硬化物を含む電子デバイスである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、 $100^\circ C$ 以下、好ましくは $80^\circ C$ 以下の低温の加熱で硬化させることが可能である硬化性樹脂組成物、接着剤、封止材、それらを硬化させてなる、低い T_g を有し、被着体への追従性に優れる硬化物、その硬化物を含む半導体装置及び電子デバイスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]薄膜状硬化物試験用の試験片の製造方法を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本開示に係る硬化性樹脂組成物、接着剤、封止材、これらを硬化させてなる硬化物、硬化物を含む半導体装置及び電子デバイスを実施形態に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施形態は、本発明の技術思想を具体化するための例示であって、本発明は、以下の硬化性樹脂組成物、接着剤、封止材、硬化物、半導体装置及び電子デバイスに限定されない。本明細書においては、合成樹脂の分野における慣例に倣い、硬化前の硬化性樹脂組成物を構成する成分に対して、通常は高分子（特に合成高分子）を指す用語「樹脂」を含む名称を、その成分が高分子ではないにも関わらず、用いる場合がある。

[0012] 樹脂組成物

本発明の第一の実施形態に係る硬化樹脂組成物は、（A）カチオン硬化性樹脂（以下、「成分（A）」ともいう。）、及び（B）ヨードニウム塩を含む酸発生剤（以下、「成分（B）」ともいう。）及び（C）パーオキシジカーボネート型の有機過酸化物（以下、「成分（C）」ともいう。）、を含む硬化性樹脂組成物である。

[0013] ヨードニウム塩系のカチオン重合開始剤と、熱ラジカル重合開始剤として有機過酸化物を用いて、ラジカルレドックス反応によって硬化物が得られる硬化性樹脂組成物は、比較的低温で硬化が可能であり、熱により硬化させた場合でも、熱及び紫外線を照射させて硬化させた場合でもほぼ変わらない物性を有する硬化物が得られる。

[0014] しかしながら、有機過酸化物から発生したラジカルは、酸素により硬化阻害を受けやすい。有機過酸化物から発生したラジカルは、水素引き抜き反応を伴い、第三級ラジカルのような安定なアルキルラジカルを生成する。安定なアルキルラジカルは酸素と反応し、比較的安定な過酸化物ラジカルを生成する。過酸化物ラジカルは安定なため、ヨードニウム塩系の化合物とほとんど反応しない。そのためラジカルレドックス反応が阻害されやすい。得られる硬化物の厚さが薄い薄膜状の硬化物である程、酸素による硬化阻害は、顕

著に生じやすい。これは硬化物の厚さの薄い薄膜状のものほど、体積に対して空気に触れる面積が大きくなることが要因であると考えられる。酸素による硬化阻害が引き起こされると、硬化が不十分な部分では接着が不十分であり、接着の強度が低下し、劣化がしやすいという懸念がある。酸素による硬化阻害による接着不良は、T_gが高い硬化物が得られる樹脂組成物でも、T_gが低い硬化物が得られる樹脂組成物でも確認されるが、特にT_gが低い場合は酸素による硬化阻害が確認されやすい。本明細書において、低いT_gを有する硬化物は、T_gが、例えば120℃以下である硬化物をいい、T_gが118℃以下の硬化物でもよく、T_gが0~100℃の硬化物であることが好ましい。薄膜状で硬化が不十分な場合、アウトガスが発生し周囲を汚染する可能性がある。一方、薄膜状で硬化が十分な場合、アウトガスが低減され周囲の汚染を改善することができる。薄膜状の硬化物は、例えば厚さが100μm以下の膜状、層状、又はフィルム状の硬化物が挙げられる。

[0015] 硬化性樹脂組成物は、成分(C)のパーオキシカーボネート型の有機過酸化物を含む。成分(C)から生成されたカーボネートラジカルは、硬化性樹脂組成物中に含まれる他の化合物からの水素を引き抜く反応が速く、第一級ラジカルのような不安定なアルキルラジカルが生じる。不安定なアルキルラジカルはラジカルドックス反応が起こりやすいため、不安定なアルキルラジカルの反応は、酸素による硬化阻害の反応速度に比べて速いと考えられる。そのため、成分(C)から生成されたカーボネートラジカルは、カチオン硬化性樹脂の硬化反応を速やかに進行させることができると考えられる。さらに、カーボネートラジカルは水素引き抜き反応がアルコキシラジカルよりも速いため、硬化性樹脂組成物の系中における瞬間的なラジカル濃度が成分(C)以外の有機過酸化物に比べて高くなると考えられる。このため、成分(C)から生成されたカーボネートラジカルは、酸素阻害の影響を受けたとしても、阻害されずに残ったラジカルが多く残存し、成分(B)と反応することができ、カチオン硬化性樹脂の硬化反応を速やかに進行させることができる。硬化性樹脂組成物は、厚さの薄い薄膜状の硬化物を生成する場合に

においても、酸素による硬化阻害を引き起こされるよりも、速やかに重合反応が進行する。そのため、例えば100℃以下、好ましくは90℃以下、より好ましくは85℃以下、さらに好ましくは80℃以下の低温の加熱で硬化させることができ、低いT_gを有する硬化物を得ることができる。また、硬化物の厚さが100μm以下、好ましくは厚さが0.5μm以上100μm以下の薄膜状の硬化物を得る場合であっても、酸素による硬化阻害が抑制され、例えば100℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱で硬化させて、低いT_gを有する硬化物が得られる。硬化物の厚さが0.5μm~100μmであれば、薄膜状の硬化物という。硬化物の厚さは、90μm以下でもよく、80μm以下でもよく、70μm以下でもよく、1μm以上でもよい。

[0016] 硬化性樹脂組成物をカメラモジュールやセンサモジュールのように異種材料を接着する接着剤として用いた場合には、それぞれ異なる材料が有する線膨張係数の差による膨張及び収縮を緩和するため、接着剤には被着体の膨張及び収縮に追従する追従性が要求される場合もある。追従性を有する硬化物を得るために、硬化性樹脂組成物が、官能基当量の大きな樹脂をカチオン硬化性樹脂として含むことが考えられる。ここで官能基当量とは、1分子中における反応性基である官能基の割合をいう。例えばエポキシ樹脂の場合は、化合物中のエポキシ基1当量当たりの分子量であるエポキシ基当量をいう。例えばオキセタン樹脂の場合は、化合物中のオキセタン基1当量当たりの分子量であるオキセタン基当量をいう。エポキシ基当量又はオキセタン基当量は、JIS K7236:2001 (ISO3001:1999に対応) に準じて測定することができる。エポキシ基当量数、オキセタン基当量数などの官能基当量数とは、化合物質量(仕込み量)当たりの官能基の個数(当量数)を表す。硬化性樹脂組成物中に官能基当量の大きい樹脂又は化合物は官能基当量の低い樹脂又は化合物に比べて反応速度が遅い。そのため、官能基当量の大きい樹脂又は化合物をカチオン硬化性樹脂として含む場合に、カチオン反応性が十分ではなく、硬化不十分な部分が生じると接着不良となる場合がある。官能基当量が大きい樹脂又は化合物を含む硬化性樹脂組成物は低

い貯蔵弾性率 (E')、低い T_g を有し被着体の膨張及び収縮に追従する追従性を有する硬化物が得られる。

[0017] 本発明の硬化性樹脂組成物は、(B) ヨードニウム塩を含む酸発生剤と、(C) パーオキシジカーボネート型の有機過酸化物を含むため、官能基当量が多い樹脂をカチオン硬化性樹脂として用いた場合であっても硬化不良が起きにくい。パーオキシジカーボネート型の有機過酸化物は比較的半減期温度が低く、低温での反応性に優れる。成分(C)由来のラジカルは酸素による硬化阻害の反応速度に比べて、発生したラジカルと成分(B)との反応速度が速いと考えられる。そのため、ラジカルドックス反応が起こりやすく、効率的に酸(カチオン: H^+)を発生することができる。例えば 100°C 以下、好ましくは 80°C 以下の低温の加熱であっても、カチオン硬化性樹脂の硬化反応を速やかに進行させて、部分的な硬化不良を抑制して、低い T_g を有する硬化物を得ることができる。

[0018] 追従性を有する硬化物を得るために、硬化性樹脂組成物は、例えば直鎖の炭素数の大きいアルキル基又はアルキレン基を有する樹脂をカチオン硬化性樹脂として含むことが考えられる。直鎖の炭素数の大きい長鎖のアルキル基又はアルキレン基を有する樹脂は、直鎖の炭素数の小さいアルキル基又はアルキレン基を有する樹脂と比較してカチオン反応性が低い傾向がある。

[0019] 本発明の硬化性樹脂組成物は、(B) ヨードニウム塩を含む酸発生剤と、(C) パーオキシジカーボネート型の有機過酸化物を含むため、官能基当量が多い樹脂をカチオン硬化性樹脂として用いた場合であっても、硬化が可能である。例えば 100°C 以下、好ましくは 80°C 以下の低温の加熱で、官能基当量の大きいカチオン硬化性樹脂でもカチオン反応性を示し、速やかに硬化反応が進行し、追従性を有する硬化物を得ることができる。

[0020] また、分子内に芳香環のような環骨格を有する樹脂を含む硬化性樹脂組成物から、被着体の膨張及び収縮に追従する追従性を有する硬化物が得られる。しかしながら、分子内に芳香環のような環骨格を有する樹脂は、カチオン反応性が低い傾向がある。

[0021] 本発明の硬化性樹脂組成物は、(B) ヨードニウム塩を含む酸発生剤と、(C) パーオキシジカーボネート型の有機過酸化物を含むため、分子内に環骨格を有する樹脂をカチオン硬化性樹脂として用いた場合であっても、パーオキシジカーボネート型の有機過酸化物から、効率よくラジカルが生成され、ラジカルレッドックス反応が起きやすく、例えば100℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱で、分子内に芳香環を有するカチオン硬化性樹脂を速やかに硬化させ被着体に対する追従性に優れた硬化物を得ることができる。

[0022] 成分(A)：カチオン硬化性樹脂

成分(A)のカチオン硬化性樹脂は、分子内に1以上のカチオン重合性基を有する樹脂をいい、カチオン重合性基としては、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基等が挙げられる。カチオン硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、ポリスチレン系化合物、及びビニルエーテル化合物等が挙げられる。成分(A)のカチオン硬化性樹脂は、100℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱で硬化させて、低いT_gを有し、被着体に対する追従性に優れた硬化物を得るために、分子量が100~800であるものが好ましく、110~780でもよい。

[0023] 成分(A)のカチオン硬化性樹脂は、(A1) 環骨格を分子内に有するエポキシ樹脂(以下、「成分(A1)」ともいう。)、及び(A2) オキセタン樹脂(以下、「成分(A2)」ともいう。)からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。硬化樹脂組成物は、成分(A)に成分(A1)の環骨格を分子内に有するエポキシ樹脂、及び(A2) オキセタン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含むことにより、低いT_gを有し、弾性率の低い追従性に優れた硬化物を得ることができる。成分(A)は、成分(A1)を単独で含んでもよく、成分(A1)と成分(A2)の両方を含んでもよい。

[0024] エポキシ樹脂は、脂肪族エポキシ樹脂、(A1) 環骨格を分子内に有するエポキシ樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂は、(A1) 環骨格を分子内に有するエポキシ樹脂を含むことが好ましい。環骨格としては、脂環骨格、芳香

環骨格、ヘテロ芳香環骨格、ヘテロ環骨格が挙げられる。成分(A1)のエポキシ樹脂は、芳香環骨格を分子内に有するエポキシ樹脂、及び脂環骨格を分子内に有するエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、芳香環骨格を有するエポキシ樹脂を含むことがより好ましい。

[0025] 芳香環骨格を有するエポキシ樹脂としては、多官能型のエポキシ樹脂として、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(DIC株式会社製のEPICLON(登録商標)850、850-S、EXA-850CRP、EXA-8067等)、ビスフェノールA骨格に、ポリアルキレンオキサイド構造が付加されている特殊エポキシ樹脂(旭化成株式会社製のAER9000、株式会社ADEKA製のEP-4000S、EP-4003S、EP-4010S)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(DIC株式会社製のEPICRON(登録商標)830-S、EXA-830LVP等)、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂(DIC株式会社製のEPICRON(登録商標)、HP-4032D、HP-720H等)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂(DIC株式会社製のEPICLON(登録商標)N-740、N-770等)、クレゾールのボラック型エポキシ樹脂(DIC株式会社製のEPICRON(登録商標)、N-660、N-670、N-655-EXP-S等)等が挙げられる。多官能型エポキシ樹脂に含まれる多官能型エポキシ化合物としては、具体的には、テトラ(ヒドロフェニル)アルカンのグリシジルエーテル、テトラヒドロキシベンゾフェノンのグリシジルエーテル、エポキシ化ポリビニルフェノール等が挙げられる。単官能型のエポキシ樹脂は、単官能型エポキシ樹脂に含まれる化合物として、具体的には、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル(株式会社ADEKA製のアダカグリシロール(登録商標)、ED-509E、ED-509S等)が挙げられる。なお、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、分子内に芳香環を含むため、反応性が低く、さらにはT_gが高くなる傾向があるため、被着体との追従性を

損ねる場合がある。このため、T_gの観点から、エポキシ基当量が200g/e_q以下のビスフェノールA型エポキシ樹脂は、成分(A)の総量を100質量%としたときに、20質量%以下であることが好ましい。

[0026] 脂環骨格を有するエポキシ樹脂としては、1分子中に脂環骨格を有するものであればよく、脂環構造を形成する2つの炭素原子と1つの酸素原子とで、エポキシ基が形成されたシクロアルキレンオキサイド化合物を含むものである。脂環骨格を有するエポキシ樹脂は、脂環骨格を有するエポキシ化合物を含むものでもよい。脂環骨格を有するエポキシ化合物としては、シクロヘキサン系、シクロヘキシルメチルエステル系、シクロヘキシルメチルエーテル系、スピロ系、及びトリシクロデカン系のエポキシ化合物が挙げられる。脂環骨格を有するエポキシ樹脂として、具体的には3', 4'-エポキシシクロメチル3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（株式会社ダイセル製のセロキサイド（登録商標）2021P等）、（3, 3', 4, 4'-ジエポキシ）ビスシクロヘキシル（株式会社ダイセル製のセロキサイド（登録商標）8010等）、1, 2:8, 9-ジエポキシリモネン、1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物（株式会社ダイセル製のEHPE3150等）が挙げられる。

[0027] 脂肪族エポキシ樹脂としては、多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテルが挙げられる。脂肪族エポキシ樹脂に含まれる脂肪族エポキシ化合物としては、具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（共栄社化学株式会社製のエポライト100MF等）、及びポリエチレングリコールジグリシジルエーテルが挙げられる。また、脂肪族の環状エポキシ樹脂として、例えば水素化ビ

スフェノールAジグリシジルエーテル（三菱ケミカル株式会社製のj E R Y X 8 0 0 0等）が挙げられる。

[0028] ビニルエーテル化合物の具体例としては、ヒドロキシブチルビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールのビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、及びシクロヘキシルビニルエーテルが挙げられる。

[0029] 成分(A)がエポキシ樹脂を含む場合は、エポキシ樹脂のエポキシ基当量は、 $100\text{ g/eq} \sim 1000\text{ g/eq}$ であることが好ましい。成分(A)に成分(A1)の環骨格を分子内に有するエポキシ樹脂が含まれる場合に、成分(A1)は、エポキシ基当量が $100\text{ g/eq} \sim 1000\text{ g/eq}$ であることが好ましい。成分(A)に含まれるエポキシ樹脂のエポキシ基当量が $100\text{ g/eq} \sim 1000\text{ g/eq}$ であると、例えば 100°C 以下、好ましくは 80°C 以下の低温の加熱で硬化させた場合に、低いTgを有する硬化物が得られる。成分(A)がエポキシ樹脂を含む場合に、エポキシ樹脂のエポキシ基当量は、 800 g/eq 以下でもよく、 600 g/eq 以下でもよく、 500 g/eq 以下でもよく、 400 g/eq 以下でもよく、 120 g/eq 以上でもよく、 130 g/eq 以上でもよく、 150 g/eq 以上でもよく、 180 g/eq 以上でもよく、 200 g/eq 以上でもよい。なお、エポキシ基当量が 200 g/eq 以下のエポキシ樹脂は、エポキシ基当量数が少なく、Tgが高くなる傾向があるため、被着体との追従性を損ねる場合がある。そのため、エポキシ基当量が 200 g/eq 以下のエポキシ樹脂を含む場合は、成分(A)の総量を100質量%としたときに、エポキシ基当量が 200 g/eq 以下のエポキシ樹脂は、20質量%以下であることが好ましく、18質量%以下でもよく、0質量%でもよく、1質量%以上でもよく、3質量%以上でもよい。低いTgの硬化物を得る観点から、エポキシ基当量が 200 g/eq を超えるエポキシ樹脂は、成分(A)の総量を100質量%としたときに、10質量%以上が好ましく、20質量%がより好ましく、30質量%がさらに好ましく、40質量%以上が特に好ましい。なお、

ビスフェノールA骨格に、ポリアルキレンオキサイド構造が付加されている特殊エポキシ樹脂が被着体との追従性の観点で特に好ましく、その配合量は成分(A)の総量を100質量%としたときに、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。

[0030] 成分(A2)のオキセタン樹脂は、重合開始反応は、エポキシ樹脂よりも遅いものの、重合の開始種が一定濃度以上になると高速に重合するため、低い温度で、短時間の反応で硬化物が得られる。オキセタン樹脂は、具体的には、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(オキセタンアルコール)(東亜合成株式会社製のOXT-101等)、2-エチルヘキシルオキセタン(東亜合成株式会社製のOXT-212等)、キシリレンビスオキセタン(東亜合成株式会社製のOXT-121等)、3-エチル-3-{[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]メチル}オキセタン(東亜合成株式会社製のOXT-221等)、オキセタニルシルセスキオキセタン(東亜合成株式会社製のOXT-191等)、フェノールノボラックオキセタン(東亜合成株式会社製のPHOX等)及び3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン(東亜合成社株式会社製のOXT-211等)が挙げられる。

[0031] 成分(A)が成分(A2)のオキセタン樹脂を含む場合は、オキセタン樹脂のオキセタン基当量は、 $100\text{ g/eq} \sim 500\text{ g/eq}$ であることが好ましく、 $110\text{ g/eq} \sim 300\text{ g/eq}$ でもよい。成分(A)に成分(A2)のオキセタン樹脂が含まれる場合に、成分(A2)のオキセタン基当量が $100\text{ g/eq} \sim 500\text{ g/eq}$ であると、例えば 100°C 以下、好ましくは 80°C 以下の低温の加熱で硬化させた場合に、低いTgを有する硬化物が得られる。成分(A)が成分(A2)のオキセタン樹脂を含む場合に、オキセタン樹脂のオキセタン基当量は、 250 g/eq 以下でもよい。

[0032] 成分(B)：ヨードニウム塩を含む酸発生剤

成分(B)の酸発生剤に含まれるヨードニウム塩が、下記式(1)で表されるヨードニウム化合物であることが好ましい。

[化2]



(前記式(1)中、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立して置換又は非置換のアリール基であり、 Z^- は、アニオンである。)

[0033] アリール基は、炭素原子数6～18の芳香族炭化水素基を表し、例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。式(1)中の Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立して、好ましくはフェニル基又はナフチル基であることが好ましい。アリール基は、非置換であってもよく、1つ以上の任意の置換基で置換されていてもよい。置換基としては、炭素原子数1～18の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基、炭素原子数1～18の直鎖又は分岐鎖状のアルコキシ基、炭素原子数2～18の直鎖又は分岐鎖状のアシルオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基等が挙げられる。

[0034] アニオンは、一価のカウンターアニオンであればよく、非アンチモン系のアニオンであることが好ましい。式(1)中、 Z^- で表されるアニオンは、 B F_4^- 、 S b F_6^- 、 A s F_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、又は $\text{G a}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{C}(\text{C F}_3\text{S O}_2)_3^-$ 、あるいは $[\text{P}(\text{R}^3)_a\text{F}_{6-a}]^-$ 、 $[\text{C}(\text{R}^3\text{S O}_2)_3]^-$ 、又は $[\text{N}(\text{R}^3\text{S O}_2)_2]^-$ (式中、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換されているアルキル基であり、 a は0～5の整数であり、 a が2以上の整数である場合、複数存在する R^3 は、互いに同一でもよく異なってもよい。)であることが好ましい。式(1)中、 Z^- で表されるアニオンの求核性が比較的低いことが好ましく、ヨードニウム塩に含まれるアニオンの求核性が低いと、カチオン硬化性樹脂の成長反応の速度が高くなり、例えば100℃以下、好ましくは80℃以下の低温かつ短時間の加熱で硬化物を得ることができる。

[0035] 成分(B)は、具体例として、ジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロアルセネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロア

ルセネート、ジ（４－ブロムフェニル）ヨードニウム・ヘキサフルオロアルセネート、フェニル（４－メトキシフェニル）ヨードニウム・ヘキサフルオロアルセネート、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウム・トリ（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート（例えば、サンアプロ株式会社製のIK-1）、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウム・テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、４－メチルフェニル－４－（２－メチルプロピル）フェニルヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート（例えば、BASF社製のIRGACURE（登録商標）250）、ビス（C_{10~14}-アルキルフェニル）ヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート（例えば、富士フイルム和光純薬株式会社製のWP1-113）、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート（例えば、富士フイルム和光純薬株式会社製のWP1-116等）、その他、IK-1FG（サンアプロ株式会社製）、４－イソプロピル－４’－メチルジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（例えば、ELKEM SILICONES社製のBluesil（登録商標）PI2074等）が挙げられる。このようなヨードニウム塩は、例えばカチオン開始剤として、又は、酸発生剤に含まれるヨードニウム塩として、市販品を使用することができる。

[0036] 成分（C）：パーオキシジカーボネート型の有機過酸化物

成分（C）のパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物は、ラジカル源である。成分（C）から生成されたカーボネートラジカルは、前述のように酸素阻害の影響を受けたとしても、阻害されずに残ったラジカルが多く残存し、成分（B）と反応することができたため、カチオン硬化性樹脂の硬化反応を速やかに進行させることができる。パーオキシジカーボネート型以外の例えばアルキルパーオキシエステル型の有機過酸化物は、パーオキシジカーボネート型の有機過酸化物よりも、活性が低い。そのため、アルキルラジカル

の生じる反応速度が遅く、ヨードニウム塩を含む酸発生剤に電子が移動し難いため、ヨードニウム塩が分解されにくくなる。その結果、酸（カチオン： H^+ ）が生成され難くなるため、重合反応が進行しにくいと考えられる。なお、硬化性樹脂組成物は、熱カチオン重合開始剤を含まないことが好ましい。硬化性樹脂組成物は、成分（B）及び成分（C）を含むことにより、 $100^{\circ}C$ 以下、好ましくは $80^{\circ}C$ 以下の低温の加熱で、重合反応を促進させることができ、PFAS（有機フッ素化合物を意味する。）を低減させる等の環境への点も考慮して、熱カチオン重合開始剤は含まないことが好ましい。

[0037] 成分（C）のパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物は、 $-O-C(=O)-O-O-C(=O)-O-$ で表される構造を有する。ラジカル源であり、脱炭酸反応を伴わずにカーボネートラジカルを生成する。成分（C）のパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物は、1時間半減期温度が $50^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ であることが好ましく、 $55^{\circ}C \sim 75^{\circ}C$ でもよく、 $55^{\circ}C \sim 70^{\circ}C$ であることが好ましい。成分（C）のパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物の1時間半減期温度が $50^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ であると、例えば $100^{\circ}C$ 以下、好ましくは $80^{\circ}C$ 以下の低温の加熱で、ラジカルを発生させ、ヨードニウム塩を還元的に分解させて、例えば厚さが $100 \mu m$ 以下の薄膜状の硬化物を得る場合であっても、酸素により硬化阻害を抑制して、カチオン硬化性樹脂の重合反応を促進させることができる。成分（C）のパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物は、分子量が $180 \sim 1000$ であることが好ましく、 $200 \sim 800$ でもよく、 $220 \sim 700$ 以下でもよい。成分（C）のパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物の分子量が $180 \sim 1000$ のものであれば、例えば $100^{\circ}C$ 以下、好ましくは $80^{\circ}C$ 以下の低温の加熱で重合反応を進行させることができる。

[0038] 成分（C）のパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物は、自己加速分解温度（SADT）が $10^{\circ}C$ を超えるものであること好ましく（ $>10^{\circ}C$ ）、 $12^{\circ}C$ 以上であることがより好ましく（ $\geq 12^{\circ}C$ ）、 $15^{\circ}C$ 以上であることがさらに好ましい（ $\geq 15^{\circ}C$ ）。成分（C）のパーオキシジカーボネート

型の有機過酸化物は、自己加速分解温度（SADT）が50℃以下であることが好ましく（ $\leq 50^{\circ}\text{C}$ ）、48℃以下でもよく（ $\leq 48^{\circ}\text{C}$ ）、45℃以下（ $\leq 45^{\circ}\text{C}$ ）であることがより好ましい。SADTが10℃を超えて50℃以下であるパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物を含む硬化性樹脂組成物は、貯蔵安定性がよく、例えば100℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱で、低いT_gを有する硬化物を得ることができる。自己加速分解温度（SADT）は、一定量の容器に入った状態で、7日以内に6℃以上の発熱又は自己加速分解を引き起こす最低温度をいい、有機過酸化物の自己加速分解温度は、自己加速分解を起こす温度を表す。SADTの試験方法は、米国式SADT試験、断熱貯蔵試験、等温貯蔵試験、蓄熱貯蔵試験等の試験方法があるが、いずれの試験方法を適用して測定した値であってもよい。また、成分（C）のパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物として、後述する市販品を用いる場合には、SADTがカタログ値であってもよい。成分（C）は常温時のポットライフの観点から、成分（C）の常温（約20℃～約25℃）における形状は、液体よりも固体（粉体）である方が好ましい。

[0039] 成分（C）のパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物は、ジ（セカンダリーブチル）パーオキシジカーボネート（例えば、アルケマ吉富株式会社製のルペロックス225等）、ジセチルパーオキシジカーボネート（例えば、Nouryon社製のPerkadox 24L等）、ジ（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（例えば、日油株式会社製のパーロイルTCP等）、ジトリデシルパーオキシジカーボネート（Alfa Chemistry社製）、ジステアリルパーオキシジカーボネート（SAGECHEM LIMITED社製）が挙げられる。

[0040] 硬化性樹脂組成物は、（D）光増感剤、（E）光ラジカル発生剤、及び（F）充填剤からなる群から選択される少なくとも1種を含んでもよい（以下、それぞれ「成分（D）」、「成分（E）」、「成分（F）」ともいう。）。硬化性樹脂組成物は、さらに（G）カップリング剤、（H）イオントラップ剤、及び顔料等の（I）着色剤からなる群から選択される少なくとも

1種を含んでいてもよい（以下、それぞれ「成分（G）」、「成分（H）」、「成分（I）」ともいう。）。（G）カップリング剤、（H）イオントラップ剤、及び（I）着色剤からなる群から選択される少なくとも1種の成分は、任意成分として含んでいてもよい。

[0041] （D）光増感剤

光増感剤は、ヨードニウム塩の光への感度を高めるための成分である。光増感剤としては、チオキサントン誘導体、カルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫化物、レドックス系化合物、アゾ及びジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素等が挙げられ、チオキサントン誘導体が好ましい。チオキサントン誘導体の具体例としては、イソプロピルチオキサントン、2，4－ジエチルチオキサントン、2－クロロチオキサントン、2，4－ジエチルチオキサントン、2－クロロチオキサントン、チオキサントンアンモニウム塩等が挙げられ、2，4－ジエチルチオキサントンが好ましい。

[0042] （E）光ラジカル発生剤

光ラジカル発生剤は、成分（C）のパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物とともに、ラジカル源であり、光の照射によってラジカルを生成し、ヨードニウム塩を還元的に分解し、光によって酸（カチオン： H^+ ）を生成し、重合反応を促進させる。本発明の硬化性樹脂組成物は、成分（C）のパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物を含むため、（E）光ラジカル発生剤を含まなくてもよい。硬化性樹脂組成物に、（E）光ラジカル発生剤を含む場合には、光によってアルキルラジカルを生成して、ヨードニウム塩を還元的に分解し、光によっても酸（カチオン： H^+ ）を生成して、重合反応をより促進させる。光ラジカル発生剤としては、例えば1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（例えば、IGM Resins社製のOmniRad（登録商標）184等）、1－[4－（2－ヒドロキシエトキシ）－フェニル]－2－ヒドロキシ－2－メチル－1－プロパン－1－オン、2－ヒドロキシ－1－{4－[4－（2－ヒドロキシ－2－メチルプロピオニル）－ベンジル]フェニル}－2－メチルプロパン－1－オン、2－ヒドロキ

シー２－メチルー１－フェニルプロパンー１－オン等が挙げられる。

[0043] (F) 充填剤

充填剤は、硬化性樹脂組成物の流動性、注入性、塗工性、密着性等を向上するための成分である。硬化性樹脂組成物に充填剤が含まれていると、例えば厚さが100 μ m以下、好ましくは50 μ m以下となるように薄膜状に硬化させた場合でも、例えば100 $^{\circ}$ C以下、好ましくは80 $^{\circ}$ C以下の低温の加熱で硬化させた場合でも、硬化性がよく、低いT_gを有する薄膜状の硬化物が得られる。充填剤は、公知の無機充填剤又は有機充填剤が挙げられる。充填剤は、1種を使用してもよく、2種以上を併用してもよい。充填剤は、粉体又は粒子であることが好ましい。

[0044] 無機充填剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、二酸化ケイ素（沈降性シリカ、フュームドシリカ（煙霧質シリカ）等、カオリン、タルク、ガラスビーズ、セリサイト活性白土、水酸化アルミニウム、石綿粉、酸化銅、水酸化銅、酸化鉄、酸化鉛、酸化マグネシウム、酸化スズ、カーボン、マイカ、スメクタイト、カーボンブラック、ベントナイト、窒化アルミニウム、及び窒化ケイ素が挙げられる。充填剤は、チキソ付与剤として添加してもよく、チキソ付与剤として充填剤を添加する場合は、ヒュームドシリカが好ましい。ヒュームドシリカは、表面処理されていてもよい。無機系のチキソ付与剤の表面処理剤としては、モノアルキルトリアルコキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ポリジメチルシロキサン、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。表面処理された又は未処理のヒュームドシリカは、市販品を用いることができる。無機充填剤は、被着体との密着性の観点から、二酸化ケイ素、ガラスビーズ及びタルクであることが好ましく、流動性、注入性、塗工性を向上する観点から二酸化ケイ素がより好ましい。二酸化ケイ素は、コロイダルシリカ、疎水性シリカ（例えば、キャボットジャパン株式会社製のキャボシル（登録商標）TS720等）、球状シリカ（例えば、株式会社アドマテックス製の高純度合成球状シリカ SE5200

SEE等)、ナノシリカ等を挙げることができる。二酸化ケイ素は、異なる種類又は異なる粒径を有する2種類以上を併用してもよく、1種を単独で用いてもよい。

[0045] 有機充填剤としては、アクリル粒子、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン（ポリスチレンビーズ）、これらを構成するモノマー（即ち、メタクリル酸メチル又はスチレン）と他のモノマーとを共重合させて得られる共重合体、ポリエチレン粒子、ポリシロキサン樹脂粒子、ポリアミド粒子、ポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、及びゴム微粒子（アクリルゴム粒子、イソプレンゴム粒子）からなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。有機充填剤は、コアシェル構造を有していてもよい。ポリシロキサン樹脂粒子は、シリコーン粒子であってもよい。密着性の観点から、有機充填剤は、ゴム微粒子であることが好ましく、コアシェル構造を有するゴム微粒子であることが特に好ましい。充填剤が、有機場合、有機充填剤の重量平均分子量は、特に限定されないが、5万～400万であることが好ましく、30万～300万であることが特に好ましい。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）により、標準ポリスチレンによる検量線を用いた値を用いることができる。

[0046] 充填剤の平均粒径は、特に限定されないが、流動性、注入性、塗工性、密着性等を向上するため、0.01 μ m以上10 μ m未満であることが好ましく、0.012 μ m以上5 μ m以下であることが特に好ましい。充填剤の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置、動的光散乱式ナノトラック粒度分布計等で測定することができる。平均粒径は、体積基準の粒度分布における50%累積粒径であってもよく、個数基準の粒度分布における50%累積粒径であってもよい。

[0047] (G) カップリング剤

カップリング剤は、分子中に2つ以上の異なった官能基を有しており、その一つは、無機質材料と化学結合する官能基であり、他の一つは、有機質材料と化学結合する官能基である。硬化性樹脂組成物がカップリング剤を含有

することによって、カメラモジュールやセンサモジュール等のように異種材料を接着する場合に硬化性樹脂組成物の密着性を向上させることができる。

[0048] カップリング剤として、シランカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられるが、これらに限定されない。カップリング剤は、1種を使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0049] シランカップリング剤が有する官能基の例として、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリル基、アクリル基、アミノ基、イソシアヌレート基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基、イソシアネート基等を挙げることができる。シランカップリング剤は、例えば2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ基とアルコキシ基とを有し、アルキル基を有していてもよいシラン化合物；ビニルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン等のアルケニル基とアルコキシ基とを有し、アルキル基を有していてもよいシラン化合物；3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリル基とアルコキシ基とを有し、アルキル基を有していてもよいシラン化合物；N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等の第1級又は第2級アミノ基とアルコキシ基とを有し、アルキル基を有していてもよいシラン化合物；3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メル

カプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプト基、イソシアナト基、ウレイド基及びハロゲン原子からなる群より選択される1種以上の基と、1以上のアルコキシ基とを有し、アルキル基を有していてもよいシラン化合物等が挙げられる。

[0050] (H) イオントラップ剤

イオントラップ剤は、遊離したヨードニウムイオンを捕獲し、硬化物の各種信頼性を向上させる。イオントラップ剤は特に制限されず、封止材等の材料として一般に使用されているものから選択できる。具体的には、ハイドロタルサイト類、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ビスマス等の元素の含水酸化物などが挙げられる。市販品としては、東亜合成株式会社製のIXEPLAS-A1、IXEPLAS-A2等が挙げられる。イオントラップ剤は、1種を使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0051] (I) 着色剤

着色剤は、硬化性樹脂組成物を着色する目的で用いることができる。着色剤としては、例えば、顔料、染料、色素等を用いることができる。着色剤は、赤、青、緑、黄、黒、白等の公知の着色剤を用いることができ、顔料としては、例えば黒色の着色剤としては、カーボンブラック系、黒鉛系、酸化鉄系、チタンブラック、アンスラキノ系、酸化コバルト系、酸化銅系、マンガン系、酸化アンチモン系、酸化ニッケル系、ペリレン系、アニリン系、硫化モリブデン、硫化ビスマス等が挙げられる。市販品としては、例えば顔料として、三菱マテリアル電子化成株式会社製のチタンブラック13M、13M-C、13M-T等を挙げることもできる。

[0052] 任意成分は、(G) カップリング剤、(H) イオントラップ剤、又は(I) 着色剤以外に、添加剤、レベリング剤、酸化防止剤、消泡剤、揺変剤、粘度調整剤、難燃剤、着色剤、溶剤等が挙げられる。

[0053] 硬化性樹脂組成物中の成分(A)は、成分(A)、成分(B)及び成分(C)

C) の合計量 100 質量% に対して、例えば 100℃ 以下、好ましく 80℃ 以下の低温の加熱で硬化させ、低い T_g を有する硬化物を得るために、90 質量% 以上であることが好ましく、91 質量% 以上であってもよく、92 質量% 以上であってもよい。成分 (B) と成分 (C) の合計量は、成分 (A)、成分 (B) 及び成分 (C) の合計量に対して、10 質量% 以下であることが好ましく、9 質量% 以下でもよく、8 質量% 以下でもよく、1 質量% 以上が好ましく、2 質量% 以上でもよく、3 質量% 以上でもよい。

[0054] 硬化性樹脂組成物の総量 100 質量% に対して、例えば 100℃ 以下、好ましくは 80℃ 以下の低温の加熱で硬化させ、低い T_g を有する硬化物を得るために、成分 (A)、成分 (B) 及び成分 (C) の合計量が 50~100 質量% であることが好ましく、55~95 質量% であることがより好ましく、60~90 質量% であることがさらに好ましい。

[0055] 硬化性樹脂組成物中の成分 (A) のカチオン硬化性樹脂として、成分 (A1) の環骨格を分子内に有するエポキシ樹脂及び成分 (A2) のオキセタン樹脂のからなる群から選択される少なくとも 1 種を含む場合には、成分 (A) の総量を 100 質量% としたときに、成分 (A1) 及び成分 (A2) の合計量が 20~100 質量% であることが好ましく、30~90 質量% であることがより好ましく、30~70 質量% であることがさらに好ましい。成分 (A) は、低弾性率を有する硬化物を得るために、成分 (A) の総量を 100 質量% したときに、全て成分 (A1) 及び成分 (A2) からなる群から選択される少なくとも 1 種の成分であってもよく、成分 (A1) 及び成分 (A2) の合計量が 100 質量% であってもよい。成分 (A) 中、成分 (A1) 及び成分 (A2) の合計量が 100 質量% 未満の場合は、成分 (A1) 及び成分 (A2) を除く残部が、環骨格を分子内に有していないエポキシ樹脂 (例えば脂肪族エポキシ樹脂等)、ポリスチレン系化合物、及びビニルエーテル化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種であってもよい。

[0056] 硬化性樹脂組成物中の成分 (A) がエポキシ樹脂を含み、エポキシ樹脂が成分 (A1) の芳香環骨格を有するエポキシ樹脂を含む場合、例えば 100

℃以下、好ましく80℃以下の低温の加熱で硬化させて、低いTgを有し、低い弾性率を有し、例えば100μm以下の薄膜状の硬化物を得るために、成分(A)中の芳香環骨格を有するエポキシ樹脂は、成分(A)の総量を100質量%としたときに、20~100質量%であることが好ましく、15~95質量%であることがより好ましく、20~95質量%であることがさらに好ましい。

[0057] 硬化性樹脂組成物中の成分(A)がエポキシ樹脂を含み、エポキシ樹脂が成分(A1)の芳香環骨格を有し、エポキシ基当量が200g/eq以下であるエポキシ樹脂を含む場合、例えば100℃以下、好ましく80℃以下の低温の加熱で硬化させて、低いTgを有し、低い弾性率を有する硬化物を得るために、成分(A)中の官能基当量数に対する成分(A1)のエポキシ基当量数の比1(官能基当量比1 = [エポキシ基当量が200g/eq以下の成分(A1)のエポキシ基当量数] / [成分(A)の官能基当量数])が、0.001~0.8であることが好ましく、0.01~0.6であることがより好ましく、0.05~0.4であることがさらに好ましい。成分(A)中の官能基当量数は、成分(A)に含まれる官能基当量の合計数をいい、成分(A)に例えばエポキシ樹脂及びオキセタン樹脂の両方を含む場合は、エポキシ基当量とオキセタン基当量の合計数をいう。

[0058] 硬化性樹脂組成物中の成分(A)がエポキシ樹脂を含み、エポキシ樹脂が成分(A1)の芳香環骨格を有し、エポキシ基当量が200g/eqを超えるエポキシ樹脂を含む場合、例えば100℃以下、好ましく80℃以下の低温の加熱で硬化させて、低いTgを有し、低い弾性率を有する硬化物を得るために、成分(A)の官能基当量数に対する成分(A1)のエポキシ基当量数の比(官能基当量比2 = [エポキシ基当量が200g/eqを超える成分(A1)のエポキシ基当量数] / [成分(A)の官能基当量数])0.01~1.0であることが好ましく、0.1~0.9であることがより好ましく、0.2~0.8であることがさらに好ましい。

[0059] 硬化性樹脂組成物中の成分(A)がエポキシ樹脂を含む場合、例えば10

0℃以下、好ましく80℃以下の低温の加熱で硬化させて、低いT_gを有し、低い弾性率を有する硬化物を得るために、成分(A)中の脂環骨格を有するエポキシ樹脂は、成分(A)の総量を100質量%としたときに、0～50質量%であることが好ましく、0～40質量%であることがより好ましく、1～30質量%であることがさらに好ましい。

[0060] 硬化性樹脂組成物中の成分(A)がエポキシ樹脂を含み、エポキシ樹脂が成分(A1)の脂環骨格を有するエポキシ樹脂を含む場合、例えば100℃以下、好ましく80℃以下の低温の加熱で硬化させて、低いT_gを有し、低い弾性率を有する硬化物を得るために、成分(A)の官能基当量数に対する脂環骨格を有する成分(A1)のエポキシ樹脂のエポキシ基当量数の比3(官能基当量比3 = [脂環骨格を有する成分(A1)のエポキシ基当量数] / [成分(A)の官能基当量数])が、0.001～0.5であることが好ましく、0.01～0.5であることがより好ましく、0.05～0.3であることがさらに好ましい。

[0061] 硬化性樹脂組成物中の成分(A)がエポキシ樹脂を含み、成分(A)中の脂環骨格を有するエポキシ樹脂は、成分(A)の総量を100質量%としたときに、0～70質量%でもよく、0～60質量%でもよい。

[0062] 硬化性樹脂組成物中の成分(A)がエポキシ樹脂を含み、成分(A1)のうち、脂肪族の環状エポキシ樹脂を含む場合、例えば100℃以下、好ましく80℃以下の低温の加熱で硬化させて、低いT_gを有する硬化物を得るために、成分(A)の官能基当量数に対する脂肪族の環状エポキシ樹脂である成分(A1)のエポキシ樹脂のエポキシ基当量数の比4(官能基当量比4 = [脂肪族の環状エポキシ樹脂である成分(A1)のエポキシ基当量数] / [成分(A)の官能基当量数])が、0.01～0.8であることが好ましく、0.1～0.6であることがより好ましく、0.1～0.4であることがさらに好ましい。

[0063] 硬化性樹脂組成物中の成分(A)中、成分(A2)のオキセタン樹脂は、成分(A)の総量を100質量%としたときに、0～40質量%であること

が好ましく、0～30質量%であることがより好ましく、0～20質量%であることがさらに好ましい。成分(A)中に成分(A2)のオキセタン樹脂を含む場合は、例えば100℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱で硬化させて、硬化速度を速めて効率よく、低いT_gを有する硬化物を得るために、成分(A)の総量を100質量%としたときに、(A2)のオキセタン樹脂の含有量が1～40質量%であることが好ましく、2～30質量%であることが好ましく、3～20質量%であることがより好ましい。

[0064] 硬化性樹脂組成物中の成分(A)が成分(A2)のオキセタン樹脂を含む場合、例えば100℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱で硬化させて、低いT_gを有する硬化物を得るために、成分(A)の官能基当量数に対する成分(A2)のオキセタン樹脂のオキセタン基当量数の比5(官能基当量比5 = [成分(A2)のオキセタン基当量数] / [成分(A)の官能基当量数])が、0.01～0.5であることが好ましく、0.05～0.4であることがより好ましく、0.1～0.3であることがさらに好ましい。

[0065] 硬化性樹脂中の成分(A)中の成分(A1)と成分(A2)の配合比率(成分(A1) : 成分(A2))は、質量比率で100 : 0～60 : 40であることが好ましく、99 : 1～70 : 30であることがより好ましく、98 : 2～80 : 20であることがさらに好ましい。成分(A)中の成分(A1)と成分(A2)の配合比率が100 : 0～60 : 40であれば、例えば100℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱で硬化させて、低いT_gを有する硬化物が得られる。

[0066] 硬化性樹脂中の成分(B)は、例えば100℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱で硬化させるために、成分(A)の100質量部に対して、0.1～10.0質量部であることが好ましく、0.5～8質量部であることがより好ましく、1.0～5質量部であることがさらに好ましい。

[0067] 硬化性樹脂中の成分(C)は、例えば100℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱で硬化させるために、成分(A)の100質量部に対して、0.1～10.0質量部であることが好ましく、0.5～8質量部であるこ

とがより好ましく、1.0～5質量部であることがさらに好ましい。

[0068] 硬化性樹脂中の成分(B)と成分(C)の配合比率(成分(B):成分(C))は、同量程度であることが好ましく、質量比率で25:75～75:25でもよく、30:70～70:30でもよく、40:60～60:40でもよく、50:50でもよい。

[0069] 硬化性樹脂組成物中の成分(D)の光増感剤は、硬化性樹脂組成物の総量100質量%に対して、0～3.0質量%でもよく、0.05～3.0質量%でもよく、0.05～2.0質量%でもよく、0.1質量～1.0質量%でもよい。

[0070] 硬化性樹脂組成物中の成分(E)の光ラジカル発生剤は、硬化性樹脂組成物の総量100質量%に対して、0～3.0質量%でもよく、0.05～3.0質量%でもよく、0.05～2.0質量%でもよく、0.1～1.0質量%でもよい。

[0071] 硬化性樹脂組成物中の成分(F)の充填剤は、硬化性樹脂組成物の総量100質量%に対して、0～50質量%でもよく、1～45質量%でもよく、3～40質量%でもよい。例えば100 μ m以下、好ましくは50 μ m以下の薄膜状の硬化物を得るために、例えば100 $^{\circ}$ C以下、好ましくは80 $^{\circ}$ C以下の低温の加熱で硬化させて、低いT_gを有する硬化物を得るために、硬化性樹脂組成物中の成分(F)の充填剤は、硬化性樹脂組成物の総量100質量%に対して、1～45質量%であることが好ましく、3～40質量%であることがより好ましい。

[0072] 硬化性樹脂組成物中の前述の任意成分は、硬化性樹脂組成物の総量100質量%に対して、10質量%以下であり、0～10質量%でもよく、0.1～5質量%でもよく、0.3～3質量%でもよい。任意成分は、前述のとおり、(G)カップリング剤、(H)イオンラップ剤、及び(I)着色剤からなる群から選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。

[0073] 硬化性樹脂組成物の製造方法

硬化性樹脂組成物は、成分(A)、成分(B)及び成分(C)を混合する

ことにより製造できる。硬化性樹脂組成物は、さらに必要に応じて成分（D）、成分（E）、成分（F）、成分（G）、成分（H）、成分（I）、その他の任意成分を混合することにより製造できる。硬化性樹脂組成物は、必要に応じて添加材とともに、各成分を、混合して製造してもよい。各成分は適切な混合機に同時に、又は、別々に導入し、必要であれば加熱により溶融しながら攪拌して混合し、硬化性樹脂組成物を得ることができる。硬化性樹脂組成物の製造方法は特に限定されない。硬化性樹脂組成物は、各成分となる原料を、攪拌装置及び加熱装置を備えたライカイ機、ヘンシェルミキサー、ロールミル、3本ロールミル、ボールミル、プラネタリーミキサー、ビーズミル等の混合機によって混合することで製造することができる。また、2以上の装置を適宜組み合わせ使用し、硬化性樹脂組成物を製造してもよい。

[0074] 硬化性樹脂組成物は、室温、例えば20℃～30℃で液状又はペースト状であることが好ましい。硬化性樹脂組成物は、作製した直後（例えば30分間以内）、及び、室温、例えば20℃～30℃で所定時間放置した後の粘度を、ブルックフィールド回転粘度計（HBDV-1型又はRVDV-1型、スピンドル：SC4-14スピンドル、回転数：50rpm、測定温度：25℃）を使用して測定した粘度が200Pa・s以下であることが好ましく、190Pa・s以下でもよく、1Pa・s以上であることが好ましい。前述の方法で測定した20℃～30℃の硬化性樹脂組成物の粘度は、3Pa・s～10Pa・sであってもよい。

[0075] 接着剤又は封止材

硬化性樹脂組成物は、電子デバイス、カメラモジュール又はセンサモジュールを構成する部品同士を固定、接合又は保護するための接着剤、封止材として使用することができ、硬化性樹脂組成物を含む接着剤又は封止材としても使用できる。

[0076] 硬化性樹脂組成物の供給方法

硬化性樹脂組成物は、ジェットディスペンサー、エアーディスペンサー等を使用して供給することができる。また、公知のコーティング法（ディップ

塗工、スプレー塗工、バーコーター塗工、グラビア塗工、リバースグラビア塗工、スピンコータ塗工等）及び公知の印刷法（平板印刷、カルトン印刷、金属印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、インクジェット印刷等）により供給することができる。

[0077] 硬化性樹脂組成物の硬化条件

樹脂組成物は、熱硬化性であり、 100°C 以下、好ましくは 80°C 以下、より好ましくは 75°C 以下、さらに好ましくは 70°C 以下、好ましくは 45°C 以上、より好ましくは 55°C 以上、さらに好ましくは 60°C 以上で加熱することにより硬化させることができる。硬化性樹脂組成物を硬化させるための加熱時間は、 15 分間以上 4 時間以内であること好ましく、 30 分間以上 2 時間以内であることがより好ましく、 30 分間以上 60 分間以内であることがさらに好ましい。硬化性樹脂組成物は、送風乾燥機やホットプレートを用いて加熱することができる。

[0078] 硬化物

硬化性樹脂組成物、硬化性樹脂組成物を含む接着剤又は封止材を硬化させることによって、硬化物が得られる。硬化性樹脂組成物を、 80°C で 60 分間硬化させてなる硬化物は、動的粘弾性測定装置（例えば株式会社日立ハイテクサイエンス製のDMA 7100等）を使用して測定したガラス転移温度（ T_g ）が 0°C ～ 100°C であることが好ましく、 1°C ～ 90°C であることがより好ましく、 2°C ～ 80°C であることがさらに好ましく、 3°C ～ 70°C であることがよりさらに好ましく、 $5\sim 60^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。得られる硬化物の T_g が 100°C 以下だとしても、低温で硬化が可能であり、厚さが $100\mu\text{m}$ 以下の薄膜状の硬化物が得られる。ガラス転移温度の測定は、後述する実施例における方法を参照することができる。

硬化性樹脂組成物を、 80°C で 60 分間硬化させてなる硬化物は、動的粘弾性測定装置（例えば株式会社日立ハイテクサイエンス製のDMA 7100等）を使用して測定した貯蔵弾性率（ E' ）が 5GPa 以下であることが好ましく、 4.5GPa 以下でもよく、 0.01GPa 以上であることが好ま

しく、0.02 GPa以上であることがより好ましい。硬化物は、貯蔵弾性率（ E' ）の値が小さいほど柔らかく、異種材料の被着体を接着する場合であっても、被着体の線膨張係数によって異なる被着体の膨張及び伸縮に追従する追従性を有する。

[0079] 半導体装置、電子デバイス

硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂組成物を含む接着剤又は封止材を、電子部品の固定、接合又は保護に使用した場合は、硬化性樹脂組成物、硬化性樹脂組成物を含む接着剤又は封止材を硬化させてなる硬化物を含む電子デバイスが得られる。電子デバイスは、半導体素子を含む半導体装置であってもよい。電子デバイスは、例えば携帯電話、スマートフォン、ノートパソコン、タブレット端末、カメラモジュール等が挙げられる。硬化性樹脂組成物、硬化性樹脂組成物を含む接着剤又は封止材を、電子部品の固定、接合又は保護に使用し、例えば100℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱で硬化が可能な低い T_g を有し、貯蔵弾性率が低く、追従性に優れた信頼性の高い、電子デバイスを提供することができる。

実施例

[0080] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0081] 以下に実施例及び比較例の各硬化性樹脂組成物に使用した各成分を示す。

[0082] 成分（A）：カチオン硬化性樹脂

成分（A1）：環骨格を分子内に有するエポキシ樹脂

（A1-1）：AER9000（旭化成株式会社製）、エポキシ樹脂とビスフェノールA骨格に、ポリアルキレンオキサイド構造が付加されている化合物を含む、特殊エポキシ樹脂、分子量が760、エポキシ基当量が380 g/eq。

（A1-2）：EPICLON（登録商標）EXA-850CRP（DIC株式会社製）、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、分子量が344、エポキシ基当量が172 g/eq。

(A1-3) : アデカグリシロール (登録商標) ED-509S (株式会社 ADEKA 製) p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、分子量が 206、エポキシ基当量が 206 / eq。

(A1-4) : jER YX8000 (三菱ケミカル株式会社製)、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、分子量が 410、エポキシ基当量が 205 g / eq。

(A1-5) : セロキサイド (登録商標) 2021P (株式会社ダイセル製)、3', 4'-エポキシシクロメチル 3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、分子量が 260、エポキシ基当量が 130 g / eq。

[0083] 成分 (A) : カチオン硬化性樹脂

成分 (A2) : オキセタン樹脂

(A2-1) : OXT-221 (東亜合成株式会社製)、3-エチル-3-[(3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシ] メチル} オキセタン、分子量 214、オキセタン基当量が 107 g / eq。

(A2-2) : OXT-101 (東亜合成株式会社製)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン (オキセタンアルコール)、分子量 116、オキセタン基当量が 116 g / eq。

[0084] 成分 (B) : ヨードニウム塩を含む酸発生剤

(B-1) : Bluesil (登録商標) PI2074 (ELKEM SILICONES 社製)、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート

(B-2) : IK-1FG (サンアプロ株式会社製)

[0085] 成分 (C) : パーオキシジカーボネート型の有機過酸化物

(C-1) : Perkadox 24L (Nouryon 社製)、ジセチルパーオキシジカーボネート、1時間半減期温度が 65℃、分子量が 570.9、SADT が 40℃、常温 (約 20℃~約 25℃) で固体 (粉体)。

(C-2) : パーロイルTCP (日油株式会社製)、ジ (4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、1時間半減期温度が 58

℃、分子量が398.5、SADTが45℃、常温（約20℃～25℃）で固体（粉体）。

（C-3）：ルペロックス225（アルケマ吉富株式会社製）、ジ（セカンダリーブチル）パーオキシジカーボネート、1時間半減期温度が69℃、分子量が234.2、SADTが16℃、常温（約20℃～約25℃）で液体。

（C-4）：ジトリデシルパーオキシジカーボネート（Alpha Chemistry社製）分子量が486.72、常温（約20℃～25℃）で固体（粉体）

（C-5）：ジステアリルパーオキシジカーボネート（SAGECHEM LIMITED社製）分子量が626.99、常温（約20℃～25℃）で固体（粉体）

[0086] 成分（C'）：アルキルパーオキシエステル型の有機過酸化物

（C'-1）：パーオクタO（日油株式会社製）、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1時間半減期温度が84℃、分子量が272.4、SADTが40℃。

（C'-2）：ルペロックス10（アルケマ吉富株式会社製）、t-ブチルパーオキシデカノエート、1時間半減期温度が66℃、分子量が430.6、SADTが27℃。

各有機過酸化物の1時間半減期温度、分子量、SADTの値は、カタログ値を記載した。

[0087] （D）光増感剤

（D-1）：DETX、2,4-ジエチルチオキサントン（日本化薬株式会社製）

[0088] （E）光ラジカル発生剤

（E-1）：Omni-rad（登録商標）184（IGM Resins社製）、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

[0089] （F）充填剤

(F-1) : SE5200SEE (株式会社アドマテックス製)、高純度合成球状シリカ。

(F-2) : キャボシル (登録商標) TS720 (キャボットジャパン株式会社製)、疎水性シリカ。

[0090] (G) カップリング剤

(G-1) : シランカップリング剤、S530 (JNC株式会社製)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン。

[0091] (H) イオントラップ剤

(H-1) : IXEPLAS-A1 (東亜合成株式会社製)、ジルコニウム・マグネシウム系のイオントラップ剤。

(H-2) : IXEPLAS-A2 (東亜合成株式会社製)、ジルコニウム・マグネシウム系のイオントラップ剤。

[0092] (I) 着色剤

(I-1) : チタンブラック13M (三菱マテリアル電子化成株式会社製)

[0093] 実施例1~12、比較例1~6

表1~2に示す配合割合に従って、3本ロールミルを用いて各量の各成分を混合することにより、硬化性樹脂組成物を調製した。表1~2において、硬化性樹脂組成物に含まれる各成分の配合割合を示す数字は、特に断りのない限り、硬化性樹脂組成物の総量100質量%に対する質量%を表す。表中、各成分は、製品名又は商品名の主に記号を記載した。

[0094] 実施例及び比較例において、硬化性樹脂組成物及び硬化物の特性を以下のようにして測定した。結果を表1~3に示す。表中、「-」の記号は該当する成分が硬化性樹脂組成物に含まれていないことを表す。また、表3は、充填剤を含まない硬化性樹脂組成物の実施例及び比較例を記載した。表2又は表3に重複して記載した実施例及び比較例もある。

[0095] 硬化物の作製

実施例1~12及び比較例1~6の各硬化性樹脂組成物、80℃で60分間、送風乾燥機を用いて加熱することにより、硬化物を得た。

[0096] 実施例 1 3 及び 1 4

実施例 1 で使用した成分 (C-1) を、それぞれ成分 (C-4) 及び (C-5) に代えること以外は実施例 1 と同様にして、それぞれ実施例 1 3 及び実施例 1 4 の樹脂組成物を製造する。実施例 1 3 及び実施例 1 4 の樹脂組成物、及び樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物の特性は、実施例 1 と同様にして測定する。実施例 1 3 及び実施例 1 4 も同様に薄膜状硬化物試験用の試験片の最も薄い端部まで硬化し、部分的な硬化不良を抑止することができることが想定される。

[0097] シェア強度

下側基材 (液晶ポリマー (LCP) の平滑板 : 縦 74 mm、横 20 mm、厚さ 2 mm) 上に、樹脂組成物を ϕ 2 mm の大きさ、 $125 \mu\text{m}$ の厚さで孔版印刷により塗布し、塗布した樹脂組成物の上に、 $3.2 \text{ mm} \times 1.6 \text{ mm} \times 0.45 \text{ mm}$ 厚のアルミナチップを積層し、軽く荷重をかけた状態で樹脂組成物を硬化させて、試験片を作製した。このときの硬化条件は、送風乾燥機中で 80°C 、60 分とした。得られた試験片のシェア強度を万能型ボンドテスター (シリーズ 4000 : ノードソン・アドバンスト・テクノロジー社製) を用いて、 23°C において測定した。具体的には、万能型ボンドテスターを用いて、テストスピード $200 \mu\text{m}/\text{s}$ で、応力 (単位 : N) を測定した。下側基材及び上側基材として、液晶ポリマー (LCP) を使用したときのシェア強度を LCP シェア強度とした。この測定を 10 個の試験片について行い、得られた応力の平均値として算出した。この平均値を、硬化物のシェア強度 (単位 : N) とした。また、下側基材及び上側基材として、液晶ポリマー (LCP) の代わりに、液晶ポリマーと同様の大きさの下側基材として、ポリフタルアミド (PPA) を使用したときのシェア強度を PPA シェア強度とした。

[0098] 80°C 硬化性

まず、厚さ 3 mm のガラス板の表面にテフロン (登録商標) シートを貼り、その上に、硬化した際の膜厚が $400 \pm 150 \mu\text{m}$ となるようにスペーサ

—（耐熱テープを重ねたもの）を2箇所配置した。次に、スペーサー間に硬化性樹脂組成物を塗布し、気泡を巻き込まないように、表面にテフロン（登録商標）シートを貼った別のガラス板で挟み込み、80℃で60分間、送風乾燥機で加熱して硬化させた。ガラスで挟み込むことによって酸素阻害の影響を考慮せず、硬化性を判断することができる。硬化性樹脂組成物が硬化していて、タック性もない場合は良好（Good、「G」）とし、硬化したが、タック性がある場合は不十分（Poor、「P」）とし、液状であり硬化していない場合は良好ではない（Bad、「B」）とした。タック性の確認は指触で行った。

[0099] 薄膜状硬化物試験用の試験片の硬化長さ、硬化膜厚

図1に、硬化性樹脂組成物の薄膜状硬化物試験用の試験片の製造方法を示す。図1に示すように基板1の端部1aから幅10mmの間隔で厚さ50μmのテープ2を配置し、テープ2の厚さの段差を形成した。テープ2は移動しないように、基板1に貼着した。基板1は、液晶ポリマー（LCP）製の厚さ2mm、横20mm、縦74mmの大きさの基板を用いた。テープ2は、ポリイミド製の物を用いた。テープ2から基板1の一端部1a方向にスキージを動かして、硬化性樹脂組成物の端面が略三角形となるフィレット状に硬化性樹脂組成物を塗布し、塗布物を作製した。送風乾燥機を用いて、作製された塗布物を80℃で60分間加熱し、端面が略三角形の薄膜状硬化物試験用の試験片3を作製した。80℃で60分間加熱した後、作製した試験片3を目視で確認し、テープ2から基板1の一端部1a方向に、試験片3の硬化している長さを測定し、試験片の硬化長さ（mm）とした。試験片3の厚さが薄いほど硬化性樹脂組成物中の重合反応の進行が遅く、硬化しにくくなる。薄膜状の試験片3は、目視で硬化している部分としていない部分を確認できる。

薄膜状硬化物試験用の試験片3は、端面が略三角形であるので、試験片3の厚さの最も厚いテープ2側から試験片3の厚さの最も薄い基板1の端部1a方向への試験片3の硬化長さから、下記換算式を用いて、硬化した部分に

において厚さの最も薄い厚さ硬化膜厚として測定した。

硬化膜厚 (μm) = $5 \times (\text{試験片の最大硬化長さ } 10\text{ mm} - \text{試験片の硬化長さ (mm)})$

表1～2中、上記換算式において、硬化膜厚が $0\mu\text{m}$ の場合、端部まで硬化したものとみなし、Aとして記載した。数値は、上記換算式において測定した硬化膜厚 (μm) である。硬化しなかったものについてはFとして記載した。

[0100] 硬化物の貯蔵弾性率 (E') 及びガラス転移温度 (T_g)

日本工業規格 J I S C 6 4 8 1 に準じて測定した。具体的には、まず、厚さ 3 mm のガラス板の表面にテフロン (登録商標) シートを貼り、その上に、硬化した際の膜厚が $400 \pm 150\mu\text{m}$ となるようにスペーサー (耐熱テープを重ねたもの) を2箇所配置した。次に、スペーサー間に硬化性樹脂組成物を塗布し、気泡を巻き込まないように、表面にテフロン (登録商標) シートを貼った別のガラス板で挟み込み、 80°C で 60 分間、送風乾燥機で加熱して、硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物を得た。最後に、この硬化物を、テフロン (登録商標) シートを貼ったガラス板から剥がした後、カッターで所定寸法 (縦 10 mm 、横 40 mm) に切り取り、試験片を得た。なお、切り口はサンドペーパーで滑らかにした。この硬化物を、動的粘弾性測定装置 (DMA) (株式会社日立ハイテクサイエンス製) を用いて、 $-20^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲、周波数 10 Hz 、昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 、ひずみ振幅 $5\mu\text{m}$ 、引張法で、初期の T_g を測定した。 T_g は、硬化物の貯蔵弾性率 (E') 及び損失弾性率 (E'') を測定し、 E''/E' から求められる誘電正接 ($\tan \delta$) のピーク温度を T_g として求めた。

[0101]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	
(A)	(A1)	(A1-1)	AER9000	11.71	28.02	29.95	23.57	35.54	22.43	44.93	54.21
		(A1-2)	EXA-850CRP	—	—	—	—	—	—	—	—
		(A1-3)	ED-509S	—	7.59	—	—	—	6.08	—	—
		(A1-4)	YX8000	37.9	45.34	26.93	25.44	23.96	18.15	4.85	1.83
		(A1-5)	2021P	—	—	—	4.03	—	15.35	—	—
	(A2)	(A2-1)	OXT-221	9.89	3.94	5.62	9.96	2.5	—	10.12	2.86
		(A2-2)	OXT-101	—	—	—	—	—	—	—	—
(B)	(B-1)	PI2074	3	2	—	1	1	1	2	2	
	(B-2)	IK-1FG	—	—	2	—	—	—	—	—	
(C)	(C-1)	Perkadox24L	1	1	—	—	1	—	—	1	
	(C-2)	パーロイルTCP	—	—	1	—	—	2	3	2	
	(C-3)	ルベロックス225	—	—	—	1	—	—	—	—	
(C')	(C'-1)	パーオクタO	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(C'-2)	ルベロックス10	—	—	—	—	—	—	—	—	
(D)	(D-1)	DETX	—	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
(E)	(E-1)	Omnirad184	1	—	—	—	—	—	—	—	
(F)	(F-1)	SE5200SEE	30	—	30	30	30	30	30	30	
	(F-2)	TS720	3	10	3	3	3	3	3	3	
(G)	(G-1)	S530	2.5	2	—	0.5	1.5	0.5	1	2	
(H)	(H-1)	IXEPLAS-A1	—	—	1	1	1	1	1	1	
	(H-2)	IXEPLAS-A2	—	—	—	—	—	—	—	—	
(I)	(I-1)	チタンブラック13M	—	—	0.4	0.4	0.4	0.4	—	—	
LCPシエア強度 (N)			136	132	134	122	91	136	47	28	
PPAシエア強度 (N)			236	130	148	158	96	214	59	35	
80℃硬化性			G	G	G	G	G	G	G	G	
薄膜状 硬化試験	硬化長さ (mm)		10	10	10	6	10	10	10	10	
	硬化膜厚 (μm)		A	A	A	20	A	A	A	A	
ガラス転移温度Tg (°C)			92	64	59	76	41	84	25	12	
貯蔵弾性率E' (GPa)			4.5	3.5	4.3	4.1	2.4	4.2	0.2	0.02	

[0102]

[表2]

			実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
(A)	(A1)	(A1-1)	AER9000	59.9	–	31.32	58.39	–	28.7	22.43	31.32
		(A1-2)	EXA-850CRP	–	–	–	–	30.75	–	–	–
		(A1-3)	ED-509S	–	–	5.66	–	30.75	–	6.08	5.66
		(A1-4)	YX8000	–	59.9	11.26	–	–	25.81	18.15	11.26
		(A1-5)	2021P	–	–	–	–	–	–	15.35	–
	(A2)	(A2-1)	OXT-221	–	–	–	4.11	–	5.39	–	–
		(A2-2)	OXT-101	–	–	11.76	–	–	–	–	11.76
(B)	(B-1)	PI2074	2	2	2	1	3	2	1	2	
	(B-2)	IK-1FG	–	–	–	–	–	–	–	–	
(C)	(C-1)	Perkadox24L	–	–	2	–	–	–	–	–	
	(C-2)	パーロイルTCP	2	2	–	–	–	–	–	–	
	(C-3)	ルベロックス225	–	–	–	–	–	–	–	–	
(C')	(C'-1)	パーオクソ	–	–	–	–	1	–	–	–	
	(C'-2)	ルベロックス10	–	–	–	1	–	2	2	2	
(D)	(D-1)	DETX	0.1	0.1	–	–	–	0.1	0.1	–	
(E)	(E-1)	Omnirad184	–	–	–	1	1	1	–	–	
(F)	(F-1)	SE5200SEE	30	30	30	30	30	30	30	30	
	(F-2)	TS720	3	3	3	3	3	3	3	3	
(G)	(G-1)	S530	1	1	3	1.5	0.5	1	0.5	3	
(H)	(H-1)	IXEPLAS-A1	–	–	–	–	–	1	1	–	
	(H-2)	IXEPLAS-A2	2	2	–	–	–	–	–	–	
(I)	(I-1)	チタンブラック13M	–	–	–	–	–	–	0.4	–	
LCPシエ強度 (N)			35	156	59	0	0	114	112	55	
PPAシエ強度 (N)			16	264	41	0	0	102	117	43	
80℃硬化性			G	G	G	P	G	G	G	G	
薄膜状 硬化試験	硬化長さ (mm)		10	10	10	0	0	4	0	0	
	硬化膜厚 (μm)		A	A	A	F	F	30	F	F	
ガラス転移温度Tg (°C)			10	117	28	10	90	43	76	25	
貯蔵弾性率E' (GPa)			0.02	5.0	0.4	0.02	5.3	2.4	5.0	0.2	

[0103]

[表3]

			実施例11	実施例12	比較例5	比較例6	
(A)	(A1)	(A1-1)	AER9000	31.32	48.54	31.32	46.24
		(A1-2)	EXA-850CRP	—	—	—	—
		(A1-3)	ED-509S	5.66	8.77	5.66	—
		(A1-4)	YX8000	11.26	17.46	11.26	41.58
		(A1-5)	2021P	—	—	—	—
	(A2)	(A2-1)	OXT-221	—	—	—	8.68
		(A2-2)	OXT-101	11.76	18.23	11.76	—
(B)	(B-1)	PI2074	2	2	2	1	
	(B-2)	IK-1FG	—	—	—	—	
(C)	(C-1)	Perkadox24L	2	2			
	(C-2)	パーロイルTCP	—	—	—	—	
	(C-3)	ルペロックス225	—	—	—	—	
(C')	(C'-1)	パーオクタン	—	—	—	2	
	(C'-1)	ルペロックス10	—	—	2	—	
(D)	(D-1)	DETX	—	—	—	—	
(E)	(E-1)	Omnirad184	—	—	—	—	
(F)	(F-1)	SE5200SEE	30	—	30	—	
	(F-2)	TS720	3	—	3	—	
(G)	(G-1)	S530	3	3	3	0.5	
(H)	(H-1)	IXEPLAS-A1	—	—	—	—	
	(H-2)	IXEPLAS-A2	—	—	—	—	
(I)	(I-1)	チタンブラック13M	—	—	—	—	
80℃硬化性			G	G	G	G	
薄膜状硬化試験			G	G	B	B	
ガラス転移温度Tg (°C)			28	27	25	54	
貯蔵弾性率E' (GPa)			0.4	0.2	0.2	2.7	

[0104] 表1～3に示すように、実施例1～11の各硬化性樹脂組成物の硬化物は、比較例1及び2の硬化性樹脂組成物の硬化物に比べてLCPシェア強度、PPAシェア強度が高く、被着体への接着性に優れていた。また、実施例1～3、5～11は、薄膜状硬化試験用の試験の硬化長さが10mmと長く、端面が略三角形の薄膜状硬化物試験用の試験片の最も薄い端部まで硬化しており、部分的な硬化不良が抑止されていた。実施例4の硬化性樹脂組成物の硬化物は、硬化長さが6mmであり、硬化膜厚が20μmであったが、これは、成分(C-3)のパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物が常温で液体であるため、反応によって分解された後、樹脂組成物内に低分子とし

て残り、樹脂組成物の硬化性が悪くなると考えられる。一方、成分（C-1）又は成分（C-2）のパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物は、常温で固体であるため、反応時によって分解した後も固体として残り、分解後も樹脂組成物の薄膜硬化性を阻害しないと考えられた。その結果、硬化し難い硬化膜厚の端部まで硬化した。また、実施例1～9及び11の各硬化性樹脂組成物の硬化物は、 T_g が $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ と低く、 80°C 以下の低温の加熱で硬化させて、低い T_g を有する硬化物が得られた。実施例10の硬化性樹脂組成物の硬化物は、 T_g が 117°C と若干高めであったが、 T_g が 120°C 以下である硬化物が得られた。実施例1～11の硬化性樹脂組成物の硬化物は、 $0.02\text{GPa}\sim 5.0\text{GPa}$ の低い貯蔵弾性率（ E' ）を有し、被着体の膨張及び収縮に追従する追従性を有する硬化物が得られた。

[0105] 表3に示すように、（F）充填剤を含んでいない実施例12の硬化性樹脂組成物及び比較例3の硬化性樹脂組成物は、塗工性及び密着性が低下し、端面が三角形状の塗布物が形成できず、硬化膜厚を測定することができなかった。そこで別の薄膜硬化性を評価する試験として、塗布物が $50\mu\text{m}$ の膜厚で幅 5mm の短冊状になるように形成し、硬化物を作製した。短冊状になるように形成した硬化物を、指触して硬化の有無を判断した。表2中には、薄膜状硬化試験として結果を記載した。短冊状になるように形成した硬化物を指触し、硬化していれば良好（Good、「G」）、硬化せず、液状である場合は（Bad、「B」）とした。実施例12の硬化性樹脂組成物の硬化物は（F）充填剤を含んでいなくとも、膜厚が $50\mu\text{m}$ の薄膜の硬化物の硬化性が得られた。実施例11及び12の各硬化性樹脂組成物の硬化物は T_g が $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ と低く、 80°C 以下の低温の加熱で硬化させて、低い T_g を有する硬化物が得られた。実施例11及び12の硬化性樹脂組成物の硬化物は、 $0.1\text{GPa}\sim 1.0\text{GPa}$ の低い貯蔵弾性率（ E' ）を有し、被着体の膨張及び収縮に追従する追従性を有する硬化物が得られた。

[0106] 表2及び3に示すように、有機過酸化物として、パーオキシジカーボネート型ではない有機過酸化物を含む比較例1～6の硬化性樹脂組成物の硬化物

について、比較例 1 及び 2 の硬化物は、LCP シェア強度及び PPA シェア強度が低く、酸素阻害の影響を受け、十分に硬化せず、強度が発現しなかったと推測された。また、比較例 1、2、4 及び 5 の硬化物は、薄膜状硬化試験用の試験の硬化長さが 0 mm であり薄膜状では、硬化しなかった。比較例 2 の硬化物は、貯蔵弾性率 (E') が 5.0 GPa を超えており、被着体の膨張及び収縮に追従する追従性が低下すると推測された。また、(F) 充填剤を含んでいない比較例 6 の硬化物は、短冊状になるように形成しても硬化しなかった。

産業上の利用可能性

[0107] 本発明に係る硬化性樹脂組成物は、電子デバイスを構成する部品同士を固定、接合又は保護するための接着剤、封止材として好適に使用することができる。本発明の実施形態の樹脂組成物、樹脂組成物を含む接着剤又は封止材、ダイアタッチ剤を硬化させてなる硬化物、硬化物を含む電子デバイスは、例えば携帯電話、スマートフォン、ノートパソコン、タブレット端末、カメラモジュール、センサモジュール等に使用することができる。

符号の説明

[0108] 1 : 基板、2 : テープ、3 : 試験片

請求の範囲

- [請求項1] (A) カチオン硬化性樹脂、
(B) ヨードニウム塩を含む酸発生剤、及び、
(C) パーオキシジカーボネート型の有機過酸化物、を含む硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記成分 (A) が、
(A 1) 環骨格を分子内に有するエポキシ樹脂、及び
(A 2) オキセタン樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記成分 (A 1) が、芳香環骨格を有する、請求項 2 に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記成分 (C) の 1 時間半減期温度が 5 0 °C ~ 8 0 °C である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記成分 (B) に含まれるヨードニウム塩が、下記式 (1) で表されるヨードニウム塩化合物である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[化1]



(前記式 (1) 中、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立して置換又は非置換のアリール基であり、 Z^- は、アニオンである。)

- [請求項6] 前記式 (1) 中の Z^- が、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、又は $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、あるいは $[\text{P}(\text{R}^3)_a\text{F}_{6-a}]^-$ 、 $[\text{C}(\text{R}^3\text{SO}_2)_3]^-$ 、又は $[\text{N}(\text{R}^3\text{SO}_2)_2]^-$ (式中、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換されているアルキル基であり、 a は 0 ~ 5 の整数であり、 a が 2 以上の整数である場合、複数存在する R^3 は、

互いに同一でもよく異なってもよい。)である、請求項5に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 前記成分(A1)は、エポキシ基当量が100g/eq~1000g/eqのエポキシ樹脂を含む、請求項2又は3に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 請求項1~7のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物を含む、接着剤又は封止材。

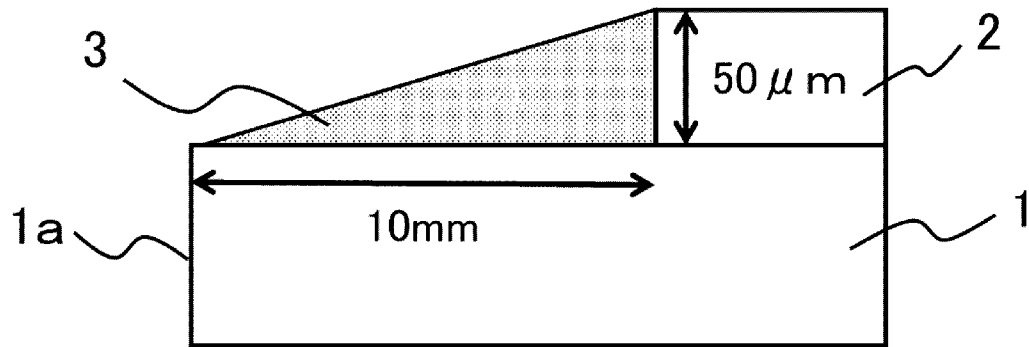
[請求項9] 請求項1~7のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物、請求項8に記載の接着剤又は封止材、を硬化させて得られる、硬化物。

[請求項10] 前記硬化物のガラス転移温度(Tg)が0℃~100℃である、請求項9に記載の硬化物。

[請求項11] 請求項9又は10に記載の硬化物を含む半導体装置。

[請求項12] 請求項9又は10に記載の硬化物を含む電子デバイス。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/027621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 59/68</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 163/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 171/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 201/00</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/52</i> (2006.01)i FI: C08G59/68; C09J11/06; C09J163/00; C09J171/00; C09J201/00; H01L21/52 E According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G59/68; C09J11/06; C09J163/00; C09J171/00; C09J201/00; H01L21/52		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/055784 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 12 May 2011 (2011-05-12) claims 1-17, paragraphs [0014], [0050], [0051], examples 1-5	1-12
Y	JP 05-262814 A (NIPPON SODA CO., LTD.) 12 October 1993 (1993-10-12) claim 1, paragraph [0003] examples 38, 45	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 August 2023		Date of mailing of the international search report 12 September 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/027621

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2011/055784 A1	12 May 2011	CN 102597044 A KR 10-2012-0088796 A TW 201134842 A	
JP 05-262814 A	12 October 1993	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/68(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 171/00(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; H01L 21/52(2006.01)i FI: C08G59/68; C09J11/06; C09J163/00; C09J171/00; C09J201/00; H01L21/52 E		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G59/68; C09J11/06; C09J163/00; C09J171/00; C09J201/00; H01L21/52 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2011/055784 A1 (日立化成工業株式会社) 12.05.2011 (2011 - 05 - 12) [請求項1]-[請求項17], 段落[0014], [0050]-[0051], 実施例1-5	1-12
Y	JP 05-262814 A (日本曹達株式会社) 12.10.1993 (1993 - 10 - 12) [請求項1], 段落[0003]実施例38, 45	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	28.08.2023	国際調査報告の発送日 12.09.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小森 勇 4J 4770 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/027621

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2011/055784 A1	12.05.2011	CN 102597044 A KR 10-2012-0088796 A TW 201134842 A	
JP 05-262814 A	12.10.1993	(ファミリーなし)	