



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0097806
(43) 공개일자 2025년06월30일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08L 63/00</i> (2006.01) <i>C08G 59/20</i> (2006.01)
 <i>C08G 59/66</i> (2006.01) <i>C08G 75/045</i> (2016.01)
 <i>C09J 11/06</i> (2006.01) <i>C09J 163/00</i> (2006.01)
 <i>C09J 4/00</i> (2006.01) <i>H01L 23/29</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08L 63/00</i> (2013.01)
 <i>C08G 59/20</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2025-7011390
 (22) 출원일자(국제) 2023년10월16일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2025년04월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/037344
 (87) 국제공개번호 WO 2024/090259
 국제공개일자 2024년05월02일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2022-173403 2022년10월28일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 나믹스 가부시끼가이샤
 일본국 니가타켄 니가타시 기타쿠 니고리카와 3993반치</p> <p>(72) 발명자
 메구로 켄토
 일본국 니가타켄 니가타시 기타쿠 니고리카와 3993반치 나믹스 가부시끼가이샤 내</p> <p>사이토 아츠시
 일본국 니가타켄 니가타시 기타쿠 니고리카와 3993반치 나믹스 가부시끼가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
 채종길</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 14 항

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

(57) 요약

반응성이 뛰어나고, 또한 뛰어난 응력 완화성을 갖는 경화물을 형성하는 수지 조성물 및 접착제를 제공하는 것을 과제로 한다. (A) 에폭시 당량이 215 g/eq 미만인 다관능 에폭시 화합물, (B) 에폭시 당량이 215 g/eq 이상인 다관능 에폭시 화합물, (C) 다관능 티올 화합물, (D) 경화 촉매, 및 (E) 분자 중에 불포화 이중 결합과 그것에 인접하는 전자 흡인성기를 포함하는 기 (e)를 하나 갖는 단관능 화합물을 포함하는 수지 조성물이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08G 59/66 (2013.01)

C08G 75/045 (2013.01)

C09J 11/06 (2013.01)

C09J 163/00 (2013.01)

C09J 4/00 (2013.01)

H01L 23/293 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 에폭시 당량이 215 g/eq 미만인 다관능 에폭시 화합물,
- (B) 에폭시 당량이 215 g/eq 이상인 다관능 에폭시 화합물,
- (C) 다관능 티올 화합물,
- (D) 경화 촉매, 및
- (E) 분자 중에 불포화 이중 결합과 그것에 인접하는 전자 흡인성기를 포함하는 기 (e)를 하나 갖는 단관능 화합물을 포함하는 수지 조성물.

청구항 2

- 제1항에 있어서,
- 성분 (E)가 25℃에 있어서 액상인 수지 조성물.

청구항 3

- 제1항 또는 제2항에 있어서,
- 성분 (E)가 단관능 말레이미드 화합물 및 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물에서 선택되는 수지 조성물.

청구항 4

- 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
- 상기 성분 (B)의 함유량이 상기 성분 (A) 100 질량부에 대해 1 내지 100 질량부인 수지 조성물.

청구항 5

- 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
- 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (A)의 에폭시기 당량수와 성분 (B)의 에폭시기 당량수의 합계의 비($([\text{성분 (A)의 에폭시기 당량수}] + [\text{성분 (B)의 에폭시기 당량수}]) / [\text{성분 (C)의 티올기 당량수}]$)가 0.4 내지 0.95인 수지 조성물.

청구항 6

- 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
- 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (A)의 에폭시기 당량수와 성분 (B)의 에폭시기 당량수와 성분 (E)의 기 (e) 당량수의 합계의 비($([\text{성분 (A)의 에폭시기 당량수}] + [\text{성분 (B)의 에폭시기 당량수}] + [\text{성분 (E)의 기 (e) 당량수}]) / [\text{성분 (C)의 티올기 당량수}]$)가 0.7 내지 1.5인 수지 조성물.

청구항 7

- 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
- 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (E)의 기 (e) 당량수의 비($[\text{성분 (E)의 기 (e) 당량수}] / [\text{성분 (C)의 티올기 당량수}]$)가 0.05 내지 0.7인 수지 조성물.

청구항 8

- 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
- 열경화성 화합물 총질량 100 질량부에 대해 성분 (A) 및 성분 (B)의 합계량은 51 질량부 이상인 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

성분 (A) 및 성분 (B)가, 25℃에서 액상인 다관능 에폭시 화합물을 포함하고, 25℃에서 액상인 다관능 에폭시 화합물의 양은, 성분 (A) 및 성분 (B)의 합계 총질량 100 질량부에 대해 50 질량부 이상인 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 수지 조성물을 포함하는 접착제 또는 봉지재.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 수지 조성물, 혹은 제10항의 접착제 또는 봉지재가 경화된 경화물.

청구항 12

제11항의 경화물을 포함하는 반도체 장치 또는 전자 부품.

청구항 13

열만으로의 경화에 사용하기 위한, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 수지 조성물, 혹은 제10항의 접착제 또는 봉지재.

청구항 14

열만으로의 경화에 있어서의, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 수지 조성물, 혹은 제10항의 접착제 또는 봉지재의 사용.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 현재, 반도체 장치나 전자 부품에 사용되는 부품, 예를 들면 반도체칩의 조립이나 장착에는, 신뢰성의 유지 등을 목적으로 하여, 경화성 수지 조성물, 특히 에폭시 수지 조성물을 포함하는 접착제, 봉지재 등이 자주 사용된다. 특히, 고온 조건하에서 열화하는 부품을 포함하는 반도체 장치나 전자 부품의 경우, 그 제조 공정은 모두 저온 조건하에서 행할 필요가 있다. 따라서, 그러한 장치나 부품의 제조에 사용되는 접착제나 봉지재에는, 저온 조건하에서도 충분한 경화성을 나타내는 것이 요구된다. 이러한 저온 경화성의 에폭시 수지 조성물로서, 티올계 경화제를 경화제로서 사용하는 경화성 조성물이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1 또는 2).

[0003] 각각 다른 재료로 만들어진 2개의 부품이 접착제로 서로 접합되어 이루어지는 조립물의 주위의 온도가 변화하면 (예를 들면, 사용 중의 온도 변화나, 가열 경화 후의 냉각 과정의 온도 변화), 그들 부품에는 각각, 그 재료의 열팽창계수에 따라 열응력이 발생한다. 이 열응력은 열팽창계수의 차이에 따라 균일하지 않기 때문에 상쇄되지 않고 조립물의 변형을 초래한다. 이 변형에 수반하는 응력이 특히 부품의 접합부, 즉 접착제의 경화물에 작용하여, 경우에 따라서는 접합부의 박리나, 경화물에 크랙 등을 발생시키게 된다. 이러한 박리나 크랙은 특히 경화물이 깨지기 쉽고, 유연성이 부족할 때에 생기기 쉽다. 따라서, 다른 재료로 만들어진 부품을 접합하기 위한 접착제에는, 부품의 열응력에 의한 조립물의 변형에 추종할 수 있는 정도의 유연성, 즉 응력 완화 특성이, 경화 후에 필요하다.

[0004] 특허문헌 3에는, 기관의 변형에 추종할 수 있는 경화물을 제공 가능한 에폭시 수지 조성물로서, (A1) 25℃에서 액상이고, 에폭시 당량이 250 내지 1000인 제1에폭시 수지, (A2) 상기 제1에폭시 수지보다 낮은 에폭시 당량을 갖는 제2에폭시 수지, (B) 분자 내에 2 이상의 티올기를 갖는 티올 화합물, 및 (C) 무기 충전제를 포함하는 에폭시 수지 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 1994-211969호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특허공개 1994-211970호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 특허공개 2019-143134호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 특허문헌 3에 기재된 에폭시 수지 조성물에서는, 에폭시 당량이 작은 에폭시 화합물과, 에폭시 당량이 큰 에폭시 화합물을 병용함으로써, 그 경화물에 응력 완화 특성을 부여하고 있다. 그렇지만, 그러한 다른 에폭시 당량의 에폭시 화합물을 병용하는 경우, 수지 조성물의 경화 반응 개시가 늦어지는 것이 발견되었다. 이것은 에폭시 당량이 큰 에폭시 화합물을 사용함으로써, 당량이 작은 에폭시를 사용한 경우보다 분자 운동이 제한되어, 반응 확률이 낮아졌기 때문이라고 생각된다. 이에 따라 경화 반응 개시 전에 생기는, 승온에 수반하는 수지 조성물의 점도 저하의 시간이 길어짐으로써, 드립핑(dripping)이나 의도하지 않는 젖음확대의 문제가 생길 수 있다.
- [0007] 그래서, 본 발명은 에폭시 당량이 큰 에폭시 화합물을 사용해도 반응성이 뛰어난 수지 조성물 및 접착제를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 과제를 해결하기 위한 구체적 수단은 이하와 같다.
- [0009] 본 발명의 제1실시형태는 이하의 수지 조성물이다.
- [0010] (1) (A) 에폭시 당량이 215 g/eq 미만인 다관능 에폭시 화합물,
- [0011] (B) 에폭시 당량이 215 g/eq 이상인 다관능 에폭시 화합물,
- [0012] (C) 다관능 티올 화합물,
- [0013] (D) 경화 촉매, 및
- [0014] (E) 분자 중에 불포화 이중 결합과 그것에 인접하는 전자 흡인성기를 포함하는 기 (e)를 하나 갖는 단관능 화합물을 포함하는 수지 조성물.
- [0015] (2) 성분 (E)가 25℃에 있어서 액상인, 상기 (1)에 기재된 수지 조성물.
- [0016] (3) 성분 (E)가 단관능 말레이미드 화합물 및 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물에서 선택되는, 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 수지 조성물.
- [0017] (4) 상기 성분 (B)의 함유량이 상기 성분 (A) 100 질량부에 대해 1 내지 100 질량부인, 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.
- [0018] (5) 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (A)의 에폭시기 당량수와 성분 (B)의 에폭시기 당량수의 합계의 비 ($([\text{성분 (A)의 에폭시기 당량수}] + [\text{성분 (B)의 에폭시기 당량수}]) / [\text{성분 (C)의 티올기 당량수}]$)가 0.4 내지 0.95인, 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.
- [0019] (6) 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (A)의 에폭시기 당량수와 성분 (B)의 에폭시기 당량수와 성분 (E)의 기 (e) 당량수의 합계의 비 ($([\text{성분 (A)의 에폭시기 당량수}] + [\text{성분 (B)의 에폭시기 당량수}] + [\text{성분 (E)의 기 (e) 당량수}]) / [\text{성분 (C)의 티올기 당량수}]$)가 0.7 내지 1.5인, 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.
- [0020] (7) 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (E)의 기 (e) 당량수의 비 ($[\text{성분 (E)의 기 (e) 당량수}] / [\text{성분 (C)의 티올기 당량수}]$)가 0.05 내지 0.7인, 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.

- [0021] (8) 열경화성 화합물 총질량 100 질량부에 대해 성분 (A) 및 성분 (B)의 합계량은 51 질량부 이상인, 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.
- [0022] (9) 성분 (A) 및 성분 (B)가, 25℃에서 액상인 다관능 에폭시 화합물을 포함하고, 25℃에서 액상인 다관능 에폭시 화합물의 양은, 성분 (A) 및 성분 (B)의 합계 총질량 100 질량부에 대해 50 질량부 이상인, 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.
- [0023] 본 발명의 제2실시형태는 (10) 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 접착제 또는 봉지재다.
- [0024] 본 발명의 제3실시형태는 (11) 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물, 혹은 상기 (10)에 기재된 접착제 또는 봉지재가 경화된 경화물이다.
- [0025] 본 발명의 제4실시형태는 (12) 상기 (11)에 기재된 경화물을 포함하는 반도체 장치 또는 전자 부품이다.
- [0026] 상기 수지 조성물 혹은 접착제 또는 봉지재의 일양태는 (13) 열만으로의 경화에 사용하기 위한, 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물, 혹은 상기 (10)에 기재된 접착제 또는 봉지재다.
- [0027] 본 발명의 다른 실시형태는 (14) 열만으로의 경화에 있어서의, 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물, 혹은 상기 (10)에 기재된 접착제 또는 봉지재의 사용이다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 제1실시형태에 의하면, 반응성이 뛰어난 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 이 수지 조성물은 경화 반응 중의 총발열량이 작고, 단시간 경화에 있어서의 피착체 및 그 주변 부재의 과열을 억제 가능하다. 또, 본 발명의 제2실시형태에 의하면, 반응성이 뛰어난 접착제 또는 봉지재를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 제3실시형태에 의하면, 뛰어난 응력 완화성을 갖는 경화물을 얻을 수 있다. 본 발명의 제4실시형태에 의하면, 뛰어난 응력 완화성을 갖는 경화물을 포함하기 때문에, 신뢰성이 뛰어난 반도체 장치 및 전자 부품을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 명세서에 있어서는 합성수지 분야에 있어서의 관례에 따라, 경화 전의 경화성 수지 조성물을 구성하는 성분 에 대해, 통상은 고분자(특히 합성 고분자)를 가리키는 용어 "수지"를 포함하는 명칭을, 그 성분이 고분자가 아님에도 불구하고 사용하는 경우가 있다.
- [0030] 본 명세서에 있어서, "뛰어난 응력 완화성을 갖는 경화물"이란, 부품의 열응력에 의한 조립물의 변형에 추종할 수 있는 정도의 유연성을 갖는 경화물을 가리킨다.
- [0031] 본 명세서에 있어서, "반응성이 뛰어난 수지 조성물"이란, 경화 반응의 반응 개시 온도가 낮은 수지 조성물을 가리킨다.
- [0032] [수지 조성물]
- [0033] 본 발명의 제1실시형태인 수지 조성물은
- [0034] (A) 에폭시 당량이 215 g/eq 미만인 다관능 에폭시 화합물,
- [0035] (B) 에폭시 당량이 215 g/eq 이상인 다관능 에폭시 화합물,
- [0036] (C) 다관능 티올 화합물,
- [0037] (D) 경화 촉매, 및
- [0038] (E) 분자 중에 불포화 이중 결합과 그것에 인접하는 전자 흡인성기를 포함하는 기 (e)를 하나 갖는 단관능 화합물을 포함한다. 본 실시형태에 의하면, 반응성이 뛰어난 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0039] (A) 에폭시 당량이 215 g/eq 미만인 다관능 에폭시 화합물 및 (B) 에폭시 당량이 215 g/eq 이상인 다관능 에폭시 화합물
- [0040] 본 실시형태의 수지 조성물은 (A) 에폭시 당량이 215 g/eq 미만인 다관능 에폭시 화합물(이하 "성분 (A)"라고도 한다)과 (B) 에폭시 당량이 215 g/eq 이상인 다관능 에폭시 화합물(이하 "성분 (B)"라고도 한다)을 조합하여 포함한다. 성분 (A)와 성분 (B)의 병용에 의해, 수지 조성물의 뛰어난 접착 강도와, 경화물의 뛰어난 응력 완화성

의 양립이 달성된다. 또, 작업성에 적합한 점도를 갖는 수지 조성물을 얻을 수 있다.

- [0041] 성분 (A) 및 성분 (B)로서의 다관능 에폭시 화합물은 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 화합물인 한, 특별히 제한되지 않고, 종래 상용되고 있는 에폭시 수지를 성분 (A) 및 성분 (B)로서 사용할 수 있다. 또한, 에폭시 수지란, 분자 내에 존재하는 에폭시기로 가고 네트워크화시킴으로써 경화시키는 것이 가능한 열경화성 수지의 총칭이고, 경화 전의 프리폴리머 화합물을 포함한다. 내열성을 확보하는 점을 고려하면, 성분 (A) 및 성분 (B)로는 2 내지 6개의 에폭시기를 갖는 화합물이 보다 바람직하고, 2개의 에폭시기를 갖는 화합물이 더 바람직하다.
- [0042] 성분 (A)의 에폭시 당량은 215 g/eq 미만이고, 바람직하게는 50 g/eq 이상 215 g/eq 미만이고, 보다 바람직하게는 100 g/eq 이상 215 g/eq 미만이고, 더 바람직하게는 130 g/eq 이상 185 g/eq 미만이다.
- [0043] 성분 (B)의 에폭시 당량은 215 g/eq 이상이고, 바람직하게는 215 내지 1000 g/eq이고, 보다 바람직하게는 230 내지 700 g/eq이고, 더 바람직하게는 280 내지 7000 g/eq이고, 특히 바람직하게는 280 내지 440 g/eq이다.
- [0044] 성분 (A)의 분자량은 100 내지 600이 바람직하고, 200 내지 600이 보다 바람직하고, 260 내지 400이 더 바람직하다. 성분 (B)의 분자량은 400 내지 3000이 바람직하고, 460 내지 1500이 보다 바람직하고, 560 내지 1000이 더 바람직하다.
- [0045] 성분 (A) 및 성분 (B)는 25℃에서 액상일 수도 고형일 수도 있지만, 25℃에서 액상인 것이 바람직하다. 일양태에 있어서, 25℃에서 액상인 성분 (A) 및 성분 (B)의 양은 성분 (A) 및 성분 (B)의 합계 총질량 100 질량부에 대해 50 질량부 이상인 것이 바람직하고, 예를 들면 60 질량부 이상이고, 예를 들면 70 질량부 이상이고, 예를 들면 80 질량부 이상이고, 예를 들면 90 질량부 이상이고, 예를 들면 100 질량부이다. 일양태에 있어서, 성분 (A) 및 성분 (B)는 25℃에서 액상인 다관능 에폭시 화합물 및 25℃에서 고형인 다관능 에폭시 화합물을 포함하고, 25℃에서 액상인 성분 (A) 및 성분 (B)의 양은 성분 (A) 및 성분 (B)의 합계 총질량 100 질량부에 대해 50 질량부 이상인 것이 바람직하고, 예를 들면 60 질량부 이상이고, 예를 들면 70 질량부 이상이고, 예를 들면 80 질량부 이상이고, 예를 들면 90 질량부 이상이다.
- [0046] 성분 (A) 및 성분 (B)로서의 다관능 에폭시 화합물은 방향족 다관능 에폭시 화합물과 방향환을 갖지 않는 다관능 에폭시 화합물로 대별된다.
- [0047] 방향족 다관능 에폭시 화합물은 벤젠환 등의 방향환을 포함하는 구조를 갖는 다관능 에폭시 화합물이다. 비스페놀 A형 에폭시 화합물 등 종래 자주 사용되고 있는 에폭시 수지에는 이런 종류의 것이 많다. 방향족 다관능 에폭시 화합물의 예로는,
- [0048] - 비스페놀 A형 에폭시 화합물 ;
- [0049] - p- 글리시딜옥시페닐디메틸트리스비스페놀 A 디글리시딜에테르와 같은 분기형 다관능 비스페놀 A형 에폭시 화합물 ;
- [0050] - 비스페놀 F형 에폭시 화합물 ;
- [0051] - 노볼락형 에폭시 화합물 ;
- [0052] - 테트라브로모비스페놀 A형 에폭시 화합물 ;
- [0053] - 플루오렌형 에폭시 화합물 ;
- [0054] - 비페닐아랄킬에폭시 화합물 ;
- [0055] - 1, 4- 페닐디메탄올디글리시딜에테르와 같은 디에폭시 화합물 ;
- [0056] - 3, 3', 5, 5' - 테트라메틸 -4, 4' - 디글리시딜옥시비페닐과 같은 비페닐형 에폭시 화합물 ;
- [0057] - 디글리시딜아닐린, 디글리시딜톨루이딘, 트리글리시딜 -p- 아미노페놀, 테트라글리시딜 -m- 자일렌디아민과 같은 글리시딜아민형 에폭시 화합물 ; 및
- [0058] - 나프탈렌환 함유 에폭시 화합물
- [0059] 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. (C) 다관능 티올 화합물과의 상용성의 관점에서는, 성분 (A) 및 성분 (B)는 방향족 다관능 에폭시 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 방향족 다관능 에폭시 화합물로는, 비스페놀 F형 에폭시 화합물, 비

스페놀 A형 에폭시 화합물 및 글리시딜아민형 에폭시 화합물이 바람직하다. 또, 방향족 다관능 에폭시 화합물은 EO(에틸렌옥사이드) 변성이나 PO(프로필렌옥사이드) 변성 등의 옥시알킬렌 변성이 이루어질 수 있다. 또, 방향족 다관능 에폭시 화합물은 25℃에서 액상인 것이 바람직하다. 또, 25℃에서의 점도가 0.1 내지 100 Pa·s인 것이 바람직하고, 0.5 내지 100 Pa·s인 것이 보다 바람직하고, 1 내지 100 Pa·s인 것이 특히 바람직하다.

- [0060] 본 명세서에 있어서, 점도는 특별한 언급이 없는 한, 일본공업규격 JIS K6833에 따라 측정된 값으로 표기한다. 구체적으로는, E형 점도계를 사용하여, 회전수 10 rpm으로 측정함으로써 구할 수 있다. 사용하는 기기나 로터나 측정 레인지에 특별히 제한은 없다.
- [0061] 방향환을 갖지 않는 다관능 에폭시 화합물은, 예를 들면, 지방족 다관능 에폭시 화합물, 복소환을 갖는 다관능 에폭시 화합물을 포함한다.
- [0062] 지방족 다관능 에폭시 화합물의 예로는,
- [0063] - (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 부탄디올디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1, 6-헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 시클로헥산형 디글리시딜에테르, 디시클로펜타디엔형 디글리시딜에테르와 같은 디에폭시 화합물;
- [0064] - 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르와 같은 트리에폭시 화합물;
- [0065] - 비닐(3, 4-시클로헥센)디옥사이드, 2-(3, 4-에폭시시클로헥실)-5, 1-스피로-(3, 4-에폭시시클로헥실)-m-디옥산과 같은 지환식 에폭시 화합물;
- [0066] - 수침 비스페놀 A 디글리시딜에테르와 같은 수침 비스페놀 A형 디에폭시 화합물;
- [0067] - 테트라글리시딜비스(아미노메틸)시클로헥산과 같은 글리시딜아민형 에폭시 화합물;
- [0068] - 1, 3-디글리시딜-5-메틸-5-에틸히단토인과 같은 히단토인형 에폭시 화합물; 및
- [0069] - 1, 3-비스(3-글리시독시프로필)-1, 1, 3, 3-테트라메틸디실록산과 같은 실리콘 골격을 갖는 에폭시 화합물
- [0070] 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 지방족 다관능 에폭시 화합물은 25℃에서 액상인 것이 바람직하다. 또, 25℃에서의 점도가 10 내지 10,000 mPa·s인 것이 바람직하고, 10 내지 5,000 mPa·s인 것이 보다 바람직하다.
- [0072] 복소환을 갖는 다관능 에폭시 화합물로는, 이소시아누르산형 에폭시 수지(닛산화학주식회사: TEPIC-S, TEPIC-L, TEPIC-PAS, TEPIC-VL, TEPIC-FL, TEPIC-UC)나, 글리콜우릴형 에폭시 수지(시코쿠화학주식회사: TG-G)를 들 수 있다. 복소환을 갖는 다관능 에폭시 화합물은 작업성의 관점에서는 25℃에서 액상인 것이 바람직하다. 또, 25℃에서의 점도가 100 내지 50,000 mPa·s인 것이 바람직하고, 100 내지 5,000 mPa·s인 것이 보다 바람직하다. 한편, 밀착성의 관점에서는 25℃에서 고체인 것이 바람직하다.
- [0073] 성분 (A)의 다관능 에폭시 화합물이 포함되는 시판품으로는, 예를 들면 jER(등록상표) 825, 827, 828, 828EL, 828XA, 828US, 806, 806H, 807, 152, 871, 872, YL980, YL983U, YX8000, YX8034(미츠비시케미컬주식회사), EPICLON(등록상표) 840, 840S, 850, 850S, 850CRP, 850-LC, 830, 835, EXA-830 LVP, EXA-830LVP, EXA-835LV, N-730A(DIC주식회사), 데나콜(등록상표) EP-4100, EP-4100G, EP-4100E, EP-4300E, EP-4530, EP-4901, EP-4901E(주식회사 ADEKA), EX-810, EX-811, EX-850, EX-821, EXA-920, EX-201, EX-212(나가세켄텍스주식회사) 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.
- [0074] 성분 (B)의 다관능 에폭시 화합물이 포함되는 시판품으로는, jER(등록상표) 834, 1001, 1002, 1003, 1055, 1004, 1004AF, 4005P, 4007P, YX4000H(미츠비시케미컬주식회사), EPICLON(등록상표) 860, 1050, 1055.2050, 3050, 4050, 7050, HM-091, HP-7200L, HP-7200, HP-7200H, HP-4700, HP-4770(DIC주식회사) 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.
- [0075] 성분 (B)의 함유량은 성분 (A) 100 질량부에 대해 1 내지 1000 질량부인 것이 바람직하고, 1 내지 100 질량부인 것이 보다 바람직하다. 응력 완화성의 관점에서, 성분 (B)의 함유량은 성분 (A) 100 질량부에 대해 10 내지 1000 질량부인 것이 바람직하고, 25 내지 1000 질량부인 것이 보다 바람직하고, 50 내지 1000 질량부인 것이 더 바람직하다. 또, 반응성 향상의 관점에서, 성분 (B)의 함유량은 성분 (A) 100 질량부에 대해 1 질량부 이상 100

질량부 미만인 것이 바람직하고, 10 질량부 이상 50 질량부 미만인 것이 보다 바람직하다.

[0076] (C) 다관능 티올 화합물

[0077] 본 실시형태의 수지 조성물은 (C) 다관능 티올 화합물(이하 "성분 (C)"라고도 한다)을 포함한다. 본 실시형태에 있어서, (C) 다관능 티올 화합물은 티올기를 2 이상 포함하는 화합물이고, 그 티올기는 성분 (A) 및 성분 (B) 중의 에폭시기, 그리고 (E) 분자 중에 불포화 이중 결합과 그것에 인접하는 전자 흡인성기를 포함하는 기 (e)를 하나 갖는 단관능 화합물 중의 기 (e)와 반응한다. 본 실시형태에 있어서, (C) 다관능 티올 화합물은 3개 이상의 티올기를 갖는 것이 바람직하다. (C) 다관능 티올 화합물은 3관능 티올 화합물 및/또는 4관능 티올 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 3관능 및 4관능의 티올 화합물이란, 각각 티올기를 3개 및 4개 갖는 티올 화합물이다. (C) 다관능 티올 화합물의 티올 당량은 90 내지 200 g/eq인 것이 바람직하고, 90 내지 150 g/eq인 것이 보다 바람직하고, 90 내지 140 g/eq인 것이 더 바람직하고, 90 내지 130 g/eq인 것이 특히 바람직하다.

[0078] 다관능 티올 화합물은 분자 중에 에스터 결합 등의 가수분해성의 부분 구조를 갖는(즉 가수분해성의) 티올 화합물과, 그러한 부분 구조를 갖지 않는(즉 비가수분해성의) 티올 화합물로 대별된다.

[0079] 가수분해성의 다관능 티올 화합물의 예로는, 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-머캅토프로피오네이트)(쇼와전공주식회사: 카렌즈 MT(등록상표) PE1), 1, 3, 5-트리스(3-머캅토프로피오닐옥시에틸)-1, 3, 5-트리아진-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-트리온(쇼와전공주식회사: 카렌즈MT(등록상표) NR1) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0080] 한편, 비가수분해성의 다관능 티올 화합물의 예로는, 1, 3, 4, 6-테트라키스(2-머캅토폰)글리콜우릴(시코쿠 화학공업주식회사: TS-G), (1, 3, 4, 6-테트라키스(3-머캅토프로필)글리콜우릴(시코쿠화학공업주식회사: C3 TS-G), 1, 3, 4, 6-테트라키스(머캅토폰)글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(머캅토폰)-3a-메틸글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(2-머캅토폰)-3a-메틸글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(3-머캅토프로필)-3a-메틸글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(머캅토폰)-3a, 6a-디메틸글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(2-머캅토폰)-3a, 6a-디메틸글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(3-머캅토프로필)-3a, 6a-디메틸글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(머캅토폰)-3a, 6a-디페닐글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(2-머캅토폰)-3a, 6a-디페닐글리콜우릴, 1, 3, 4, 6-테트라키스(3-머캅토프로필)-3a, 6a-디페닐글리콜우릴, 트리스(3-머캅토프로필)이소시아누레이트, 1, 3, 5-트리스 [3-(2-머캅토폰)술폰)프로필] 이소시아누레이트, 1, 3, 5-트리스 [2-(3-머캅토프로포)에틸] 이소시아누레이트, 펜타에리트리톨트리프로판티올(SC유기화학주식회사: PEPT), 3- [2, 3-비스(3-술폰)프로포)프로포) 프로판-1-티올, 3- [2, 2-비스 [(3-머캅토프로포)메틸] 부톡시] -1-프로판티올, 펜타에리트리톨테트라프로판티올, 1, 2, 3-트리스(머캅토폰)티올)프로판, 1, 2, 3-트리스(2-머캅토폰)티올)프로판, 1, 2, 3-트리스(3-머캅토프로필)티올)프로판, 4-머캅토폰-1, 8-디머캅토폰-3, 6-디티아옥탄, 5, 7-디머캅토폰-1, 11-디머캅토폰-3, 6, 9-트리티아운데칸, 4, 7-디머캅토폰-1, 11-디머캅토폰 3, 6, 9-트리티아운데칸, 4, 8-디머캅토폰-1, 11-디머캅토폰-3, 6, 9-트리티아운데칸, 테트라키스(머캅토폰)티올)메탄, 테트라키스(2-머캅토폰)티올)메탄, 테트라키스(3-머캅토프로필)티올)메탄, 1, 1, 3, 3-테트라키스(머캅토폰)티올)프로판, 1, 1, 2, 2-테트라키스(머캅토폰)티올)에탄, 1, 1, 5, 5-테트라키스(머캅토폰)티올)-3-티아헥탄, 1, 1, 6, 6-테트라키스(머캅토폰)티올)-3, 4-디티아헥탄, 2, 2-비스(머캅토폰)티올)에탄티올, 3-머캅토폰-1, 7-디머캅토폰-2, 6-디티아헥탄, 3, 6-비스(머캅토폰)티올)-1, 9-디머캅토폰-2, 5, 8-트리티아노난, 3-머캅토폰-1, 6-디머캅토폰-2, 5-디티아헥탄, 1, 1, 9, 9-테트라키스(머캅토폰)티올)-5-(3, 3-비스(머캅토폰)티올)-1-티아프로필)3, 7-디티아노난, 트리스(2, 2-비스(머캅토폰)티올)메탄, 트리스(4, 4-비스(머캅토폰)티올)-2-티아부틸)메탄, 테트라키스(2, 2-비스(머캅토폰)티올)에틸)메탄, 테트라키스(4, 4-비스(머캅토폰)티올)-2-티아부틸)메탄, 3, 5, 9, 11-테트라키스(머캅토폰)티올)-1, 13-디머캅토폰-2, 6, 8, 12-테트라티아트리데칸, 3, 5, 9, 11, 15, 17-헥사키스(머캅토폰)티올)-1, 19-디머캅토폰-2, 6, 8, 12, 14, 18-헥사티아노나데칸, 9-(2, 2-비스(머캅토폰)티올)에틸)-3, 5, 13, 15-테트라키스(머캅토폰)티올)-1, 17-디머캅토폰-2, 6, 8, 10, 12, 16-헥사티아헥타데칸, 3, 4, 8, 9-테트라키스(머캅토폰)티올)-1, 11-디머캅토폰-2, 5, 7, 10-테트라티아운데칸, 3, 4, 8, 9, 13, 14-헥사키스(머캅토폰)티올)-1, 16-디머캅토폰-2, 5, 7, 10, 12, 15-헥사티아헥사데칸, 8- [비스(머캅토폰)메틸] -3, 4, 12, 13-테트라키스(머캅토폰)티올)-1,

15-디머캅토-2, 5, 7, 9, 11, 14-헥사티아헵타데칸, 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 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0081] (D) 경화 촉매

[0082] 본 실시형태의 수지 조성물은 (D) 경화 촉매(이하 "성분 (D)"라고도 한다)를 포함한다. 성분 (D)를 사용함으로써, 본 실시형태의 수지 조성물을 저온 조건하에서도 단시간에 경화시킬 수 있다. 본 실시형태에 있어서 사용하는 경화 촉매는 성분 (A) 및 성분 (B)의 다관능 에폭시 화합물의 경화 촉매이면 특별히 제한되지 않고, 공지된 것을 사용할 수 있다.

[0083] 성분 (D)는 잠재성 경화 촉매인 것이 바람직하다. 잠재성 경화 촉매란, 실온에서는 불활성 상태이고, 가열함으로써 활성화되어 경화 촉매로서 기능하는 화합물이고, 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. 성분 (D)로는, 포트라이프, 경화성의 관점에서, 고체 분산형 아민 애덕트계 잠재성 경화 촉매가 바람직하다.

[0084] 상온에서 고체인 이미다졸 화합물로는, 예를 들면, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐-4, 5-디히드록시메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-벤질-5-히드록시메틸이미다졸, 2, 4-디아미노-6-(2-메틸이미다졸릴-(1)-에틸-S-트리아진, 2, 4-디아미노-6-(2'-메틸이미다졸릴-(1'))-에틸-S-트리아진·이소시아누르산 부가물, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸트리멜리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸트리멜리테이트, N-(2-메틸이미다졸릴-1-에틸)-요소, N, N'-(2-메틸이미다졸릴-(1-에틸)-아디포일디아미드 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0085] 고체 분산형 아민 애덕트계 잠재성 경화 촉매(아민-에폭시 애덕트계)의 제조 원료의 하나로서 사용되는 에폭시 화합물로는, 예를 들면, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 카테콜, 레조시놀 등의 다가 페놀, 또는 글리세린이나 폴리에틸렌글리콜과 같은 다가 알코올과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜에테르; p-히드록시안식향산, β-히드록시나프토산과 같은 히드록시카복실산과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 글리시딜에테르에스터; 프탈산, 테레프탈산과 같은 폴리카복실산과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜에스터; 4, 4'-디아미노디페닐메탄이나 m-아미노페놀 등과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 글리시딜아민 화합물; 또한, 에폭시화 페놀노볼락 수지, 에폭시화 크레졸노볼락 수지, 에폭시화 폴리올레핀 등의 다관능성 에폭시 화합물이나 부틸글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르, 글리시딜메타크릴레이트 등의 단관능성 에폭시 화합물 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0086] 고체 분산형 아민 애덕트계 잠재성 경화 촉매의 또 하나의 제조 원료로서 사용되는 아민 화합물은, 에폭시와 부가 반응할 수 있는 활성 수소를 분자 내에 하나 이상 가지고, 또한 1급 아미노기, 2급 아미노기 및 3급 아미노기 중에서 선택된 관능기를 적어도 분자 내에 하나 이상 갖는 것이면 좋다. 이러한 아민 화합물의 예를 이하에 나타내지만, 이들에 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, n-프로필아민, 2-히드록시에틸아미노프로필아민, 시클로헥실아민, 4, 4'-디아미노디시클로헥실메탄과 같은 지방족 아민류; 4, 4'-디아미노디페닐메탄, 2-메틸아닐린 등의 방향족 아민 화합물; 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸린, 2, 4-디메틸이미다졸린, 피페리딘, 피페라진 등의 질소 원자가 함유된 복소환 화합물; 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0087] 또, 이 중에서 특히 분자 내에 3급 아미노기를 갖는 화합물은, 뛰어난 경화 촉진능을 갖는 잠재성 경화 촉매를 제공하는 원료이고, 그러한 화합물의 예로는, 예를 들면, 디메틸아미노프로필아민, 디에틸아미노프로필아민, 디-n-프로필아미노프로필아민, 디부틸아미노프로필아민, 디메틸아미노에틸아민, 디에틸아미노에틸아민, N-메틸피페라진 등의 아민 화합물이나, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸 등의 이미다졸 화합물과 같은 분자 내에 3급 아미노기를 갖는 1급 혹은 2급 아민류; 2-디메틸아미노에탄올, 1-메틸-2-디메틸아미노에탄올, 1-페녹시메틸-2-디메틸아미노에탄올, 2-디에틸아미노에탄올, 1-부톡시메틸-2-디메틸아미노에탄올, 1-(2-히드록시-3-페녹시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2-히드록시-3-페녹시프로필)-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-(2-히드록시-3-부톡시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2-히드록시-3-부톡시프로필)-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-(2-히드록시-3-페녹시프로필)-2-페닐이미다졸린, 1-(2-히드록시-3-부톡시프로필)-2-메틸이미다졸린, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 2, 4, 6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, N-β-히드록시에틸모폴린, 2-디메틸아미노에탄티올, 2-머캅토퍼리딘, 2-벤즈이미다졸, 2-머캅토편벤즈이미다졸, 2-머캅토편조티아졸, 4-머캅토퍼리딘, N, N-디메틸아미노안식향산, N, N-디메틸글리신, 니코틴산, 이소니코틴산, 피롤린산, N, N-디메틸글리신히드라지드, N, N-디메틸프로피온산히드라지드, 니코틴산히드라지드, 이소니코틴산히드라지드 등과 같은 분자 내에 3급 아미노기를 갖는 알코올류, 페놀류, 티올류, 카복실산류 및 히드라지드류 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0088] 고체 분산형 아민 애덕트계 잠재성 경화 촉매에, 또한, 또 하나의 제조 원료로서 사용되는 이소시아네이트 화합물로는, 예를 들면, n-부틸이소시아네이트, 이소프로필이소시아네이트, 페닐이소시아네이트, 벤질이소시아네이트 등의 단관능 이소시아네이트 화합물; 헥사메틸렌다이소시아네이트, 톨루일렌다이소시아네이트, 1, 5-나프탈렌다이소시아네이트, 디페닐메탄-4, 4'-다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 자일렌다이소시아네이트, 파라페닐렌다이소시아네이트, 1, 3, 6-헥사메틸렌트리아민이소시아네이트, 비시클로헥탄트리아민이소시아네이트 등의 다관능 이소시아네이트 화합물; 또한, 이들 다관능 이소시아네이트 화합물과 활성 수소 화합물의 반응에 의해 얻어지는 말단 이소시아네이트기 함유 화합물 등도 사용할 수 있다. 이러한 말단 이소시아네이트기 함유 화합물의 예로는, 톨루일렌다이소시아네이트와 트리메틸올프로판의 반응에 의해 얻어지는 말단 이소시아네이트기를 갖는 부가 화합물, 톨루일렌다이소시아네이트와 펜타에리트리톨의 반응에 의해 얻어지는 말단 이소시아네이트기를 갖는 부가 화합물 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0089] 또, 요소 화합물로는, 예를 들면, 요소, 티오요소 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0090] 본 실시형태에 사용할 수 있는 고체 분산형 잠재성 경화 촉매는, 예를 들면, 상기의 (a) 아민 화합물과 에폭시 화합물의 2성분, (b) 이 2성분과 활성 수소 화합물의 3성분, 또는 (c) 아민 화합물과 이소시아네이트 화합물 및 /또는 요소 화합물의 2성분 혹은 3성분의 조합이다. 이들은 각 성분을 뽑아 혼합하고, 실온으로부터 200℃의 온도에서 반응시킨 후, 냉각 고화하고 나서 분쇄하든가, 혹은 메틸에틸케톤, 디옥산, 테트라히드로퓨란 등의 용매 중에서 반응시키고, 탈용매 후, 고형분을 분쇄함으로써 용이하게 제작할 수 있다.

[0091] 잠재성 경화 촉매의 시판품의 대표적인 예로는, 아민-에폭시 애덕트계(아민 애덕트계)로는, "아미큐어 PN-23"(아지노모토파인테크노(주) 품명), "아미큐어 PN-40"(아지노모토파인테크노(주) 품명), "아미큐어 PN-50"(아지노모토파인테크노(주) 품명), "하드너 X-3661S"(에이씨알(주) 품명), "하드너 X-3670S"(에이씨알(주) 품명), "노바큐어 HX-3742"(아사히화성(주) 품명), "노바큐어 HX-3721"(아사히화성(주) 품명), "노바큐어 HXA9322HP"(아사히화성(주) 품명), "노바큐어 HXA3922HP"(아사히화성(주) 품명), "노바큐어 HXA3932HP"(아사히화성(주) 품명), "노바큐어 HXA5945HP"(아사히화성(주) 품명), "노바큐어 HXA5911HP"(아사히화성(주) 품명), "노바큐어 HXA9382HP"(아사히화성(주) 품명) 등을 들 수 있고, 또한 요소형 애덕트계로는, "후지큐어 FXE-1000"(T&K TOKA(주) 품명), 후지큐어 FXR1020"(T&K TOKA(주) 품명), "후지큐어 FXR-1030"(T&K TOKA(주) 품명), "후지큐어 FXR1121"(T&K TOKA(주) 품명), "후지큐어 FXR1081"(T&K TOKA(주) 품명), "후지큐어

FXR1061"(T&K TOKA(주) 품명), "후지큐어 FXR1171"(T&K TOKA(주) 품명) 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다. 성분 (D)는 어느 것이든 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

- [0092] 성분 (D)는 수지 조성물의 총질량에 대해 0.1 내지 30 질량% 포함되는 것이 바람직하고, 0.5 내지 20 질량% 포함되는 것이 보다 바람직하다.
- [0093] 또한, 성분 (D)에는 에폭시 화합물에 분산된 분산액의 형태로 제공되는 것이 있다. 그러한 형태의 성분 (D)를 사용하는 경우, 그것이 분산하고 있는 에폭시 화합물의 양도, 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서의 성분 (A) 또는 성분 (B)의 양에 포함되는 것에 주의해야 한다.
- [0094] (E) 분자 중에 불포화 이중 결합과 그것에 인접하는 전자 흡인성기를 포함하는 기 (e)를 하나 갖는 단관능 화합물
- [0095] 본 실시형태의 수지 조성물은 (E) 분자 중에 불포화 이중 결합과 그것에 인접하는 전자 흡인성기를 포함하는 기 (e)(이하 단지 "기 (e)"라고도 한다)를 하나 갖는 단관능 화합물(이하 "성분 (E)"라고도 한다)을 포함한다. 본 실시형태에 있어서, 성분 (E) 중의 기 (e), 보다 구체적으로는, 기 (e) 중의 불포화 이중 결합은 (C) 다관능 티올 화합물 중의 티올기와 반응한다. 본 명세서 중에 있어서, 성분 (E)에 대해, 티올기와 반응하는 기 (e)를 분자 중에 하나 갖는 것을 의미하여 "단관능"이라는 용어를 사용한다. 전자 흡인성기의 예로는 카보닐기나 시아노기를 들 수 있고, 카보닐기가 바람직하다.
- [0096] 본 실시형태에 관한 수지 조성물에 대해, DSC 측정하면, 성분 (E)를 포함하지 않는 것과 비교하여, 발열 피크의 온셋(onset) 온도가 저온 측에 관찰된다. 여기서, 온셋 온도는 경화 반응 개시 온도라고 정의할 수 있다. 성분 (E) 중의 기 (e)의 불포화 이중 결합은 전자 흡인성기가 인접하고 있기 때문에 반응성이 높고, 성분 (A) 및 성분 (B)의 다관능 에폭시 화합물 중의 에폭시기보다 먼저 (C) 다관능 티올 화합물 중의 티올기와 반응하기 때문에, 경화 반응 개시 온도가 저하하였다고 생각된다. 이에 따라 경화 반응 개시 전에 생기는 승온에 수반하는 수지 조성물의 점도 저하 시간이 단축되어, 드립핑이나 의도하지 않는 젖음확대가 억제되어, 도포물의 형상 유지성이 뛰어나다.
- [0097] 또, 본 실시형태에 관한 수지 조성물에 대해, 예를 들면 80℃에서의 경화 반응 조건에 있어서 DSC 측정하면, 성분 (E)를 포함하지 않는 것과 비교하여, 총발열량이 작다. 에폭시-티올의 반응은 에폭시의 개환 반응에 기인하는 반응열이 생기는 데 반해, 성분 (E)의 반응은 개환을 수반하지 않기 때문에 발열량이 저하하였다고 생각된다. 이에 따라 단시간 경화에 있어서의 피착체 및 그 주변 부재의 과열을 억제 가능하다.
- [0098] 또, 성분 (E)는 단관능이기 때문에, 가교를 형성하지 않고, 가교 밀도가 너무 높아지는 것에 의한 경화물의 내부 응력 상승을 억제할 수 있어, 얻어지는 수지 조성물의 경화물에 유연성을 줄 수 있다.
- [0099] 성분 (E)는 수지 조성물의 점도의 관점에서, 25℃에 있어서 액상인 것이 바람직하다.
- [0100] 성분 (E)의 예로는, 단관능 말레이미드 화합물, 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 단관능 아크릴아미드 화합물 등을 들 수 있다. 기 (e)로는, 말레이미드기, (메트)아크릴로일기를 들 수 있다. 본 실시형태에 있어서, 성분 (E)는 바람직하게는 단관능 말레이미드 화합물 및 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물에서 선택되고, 보다 바람직하게는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물이다.
- [0101] 단관능 말레이미드 화합물은 기 (e)로서 말레이미드기를 하나 갖는 화합물이고, 그 예로는, 말레이미드; 메틸 말레이미드, 에틸말레이미드, 프로피르말레이미드, 부틸말레이미드, 헥실말레이미드, 옥틸말레이미드, 도데실말레이미드, 스테아릴말레이미드, 시클로헥실말레이미드 등의 지방족 탄화수소기 함유 말레이미드; 페닐말레이미드 등의 방향족 함유 말레이미드 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0102] 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 기 (e)로서 (메트)아크릴로일기를 하나 갖는 화합물이다. 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 예로는,
- [0103] -에틸(메트)아크릴레이트, 트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 이소아밀(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 에톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페

녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 부톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 4-tert-부틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 3-페녹시벤질(메트)아크릴레이트 등의, 1가 알코올과 (메트)아크릴산의 에스터; 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메트)아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 노닐아크릴레이트, 아크릴산이소노닐, 3, 3, 5-트리메틸시클로헥실아크릴레이트, 고리형 트리메틸올프로판폼알아크릴레이트, 1-나프탈렌메틸(메트)아크릴레이트, 1-에틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-에틸시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 1-메틸시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 테트라히드로디시클로펜타디에닐(메트)아크릴레이트, 2-(o-페닐페녹시)에틸(메트)아크릴레이트, 이소보닐시클로헥실(메트)아크릴레이트, (2-메틸-2-에틸-1, 3-디옥솔란-4-일)메틸(메트)아크릴레이트, 1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 3-히드록시-1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만타닐(메트)아크릴레이트, 2-에틸-2-아다만타닐(메트)아크릴레이트, 2-이소프로필아다만탄-2-일(메트)아크릴레이트, 3-히드록시-1-아다만틸(메트)아크릴레이트, (아다만탄-1-일옥시)메틸(메트)아크릴레이트, 2-이소프로필-2-아다만틸(메트)아크릴레이트, 1-메틸-1-에틸-1-아다만틸메탄올(메트)아크릴레이트, 1, 1-디에틸-1-아다만틸메탄올(메트)아크릴레이트, 2-시클로헥실프로판-2-일(메트)아크릴레이트, 1-이소프로필시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-에틸시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 1-메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 테트라히드로피라닐(메트)아크릴레이트, 테트라히드로-2-퓨라닐(메트)아크릴레이트, 2-옥소테트라히드로퓨란-3-일(메트)아크릴레이트, (5-옥소테트라히드로퓨란-2-일)메틸(메트)아크릴레이트, (2-옥소-1, 3-디옥솔란-4-일)메틸(메트)아크릴레이트, N-아크릴로일옥시에틸헥사히드로프탈이미드, α-아크릴로일-ω-메톡시폴리(옥시에틸렌), 1-에톡시에틸(메트)아크릴레이트 등의, 다가 알코올의 모노(메트)아크릴레이트 또는 1가 알코올과 (메트)아크릴산의 에스터

[0104] 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 경화물의 응력 완화성의 관점에서, 그 분자량이 450 이하인 것이 바람직하고, 400 이하인 것이 보다 바람직하고, 380 이하인 것이 더 바람직하고, 350 이하인 것이 더 바람직하고, 300 이하인 것이 특히 바람직하다. 또, 휘발에 의한 주변 부재의 오염을 방지하기 위해, 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 저휘발성인 것이 바람직하고, 그 분자량이 100 이상인 것이 바람직하고, 120 이상인 것이 보다 바람직하고, 140 이상인 것이 더 바람직하고, 160 이상인 것이 특히 바람직하다. 어느 양태에 있어서는, 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 분자량은 100 내지 450인 것이 바람직하고, 120 내지 400인 것이 보다 바람직하고, 140 내지 380인 것이 더 바람직하고, 180 내지 350인 것이 특히 바람직하고, 200 내지 320인 것이 가장 바람직하다.

[0105] 성분 (E)는 기 (e) 이외에, 에폭시기 등의 티올기와 반응할 수 있는 기를 가질 수 있다. 다만, 얻어지는 경화물의 유연성의 관점에서, 성분 (E)는 에폭시기 등의 티올기와 반응할 수 있는 기를 포함하지 않는 것이 바람직한 경우가 있다.

[0106] 본 실시형태에 있어서, 유연성과 접착 강도의 양립의 관점에서, 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (A)의 에폭시기 당량수와 성분 (B)의 에폭시기 당량수의 합계의 비($([\text{성분 (A)의 에폭시기 당량수}] + [\text{성분 (B)의 에폭시기 당량수}]) / [\text{성분 (C)의 티올기 당량수}]$)가 0.4 내지 0.95인 것이 바람직하고, 0.4 내지 0.9인 것이 보다 바람직하고, 0.45 내지 0.9인 것이 보다 바람직하고, 0.5 내지 0.9인 것이 더 바람직하고, 0.55 내지 0.9인 것이 특히 바람직하다.

[0107] 본 실시형태에 있어서, 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (A)의 에폭시기 당량수의 비($[\text{성분 (A)의 에폭시기 당량수}] / [\text{성분 (C)의 티올기 당량수}]$)가 0.1 내지 0.9인 것이 바람직하고, 0.15 내지 0.85인 것이 보다 바람직하고, 0.15 내지 0.80인 것이 더 바람직하고, 0.2 내지 0.8인 것이 특히 바람직하다.

[0108] 본 실시형태에 있어서, 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (A)의 에폭시기 당량수와 성분 (B)의 에폭시기 당량수와 성분 (E)의 기 (e) 당량수의 합계의 비($([\text{성분 (A)의 에폭시기 당량수}] + [\text{성분 (B)의 에폭시기 당량수}] + [\text{성분 (E)의 기 (e) 당량수}]) / [\text{성분 (C)의 티올기 당량수}]$)가 0.7 내지 1.5인 것이 바람직하고, 0.75 내지 1.4인 것이 보다 바람직하고, 0.8 내지 1.3인 것이 더 바람직하고, 0.8 내지 1.1인 것이 가장 바람직하다. 특히, 성분 (A), 성분 (B) 및 성분 (E)에 대해, 성분 (C)를 일정량 배합함으로써, 티올기와 반응할 수 없는 미반응 성분의 잔존을 억제하여, 미반응 성분에 의한 블리드(bleed)를 억제할 수 있다. 또, 휘발 성분이 억제되는 것도 기대된다. 또한, 본 명세서 중에 있어서, 블리드란, 부품의 고정이나 접착에 경화성 수지 조성물을

포함하는 접착제를 사용했을 때에, 미반응 성분이 시간 경과와 함께 접착제 도포물 또는 경화물로부터 스며나오는 현상이고, 스며나온 성분 그 자체를 "블리드"라고 부르는 경우도 있다.

- [0109] 본 실시형태에 있어서, 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (E)의 기 (e) 당량수의 비([성분 (E)의 기 (e) 당량수]) / [성분 (C)의 티올기 당량수])가 0.05 내지 0.7인 것이 바람직하고, 0.1 내지 0.6인 것이 보다 바람직하고, 0.15 내지 0.55인 것이 더 바람직하다.
- [0110] 또한, 성분 (E)가 에폭시기를 포함하는 경우, 성분 (E)의 에폭시기 당량수를 성분 (A) 및 성분 (B)의 에폭시기 당량수에 가산한 다음, 상기 당량수의 관계식을 만족시키도록 하는 것이 바람직하다.
- [0111] 본 명세서 중에 있어서, 티올 당량, 에폭시 당량, (메트)아크릴로일 당량 등의 관능기 당량이란, 관능기 1개당 화합물의 분자량을 나타내고, 티올기 당량수, 에폭시기 당량수, (메트)아크릴로일 당량수 등의 관능기 당량수란, 화합물 질량(투입량)당 관능기 개수(당량수)를 나타낸다.
- [0112] 성분 (A) 및 성분 (B) 각각의 에폭시 당량은, 이론적으로는, 성분 (A) 및 성분 (B) 각각의 분자량을 1분자 중의 에폭시기 수로 나눈 수로 된다. 실제의 에폭시 당량은 JIS K7236에 기재되어 있는 방법에 의해 구할 수 있다. 성분 (A) 및 성분 (B) 각각의 에폭시기 당량수는 성분 (A) 및 성분 (B) 각각의 질량(투입량)당 에폭시기 개수(당량수)이고, 성분 (A) 및 성분 (B) 각각의 에폭시 화합물의 질량(g)을, 그 에폭시 화합물의 에폭시 당량으로 나눈 몫(에폭시 화합물이 복수 포함되는 경우는 각 에폭시 화합물에 대한 그러한 몫의 합계)이다. 또한, 성분 (E)가 에폭시기를 포함하는 경우, 그 에폭시 당량 및 에폭시기 당량수는 마찬가지로 구해진다.
- [0113] 성분 (C)의 티올 당량은, 이론적으로는, 성분 (C)의 분자량을 1분자 중의 티올기 수로 나눈 수로 된다. 실제의 티올 당량은 예를 들면 전위차 측정에 의해 티올가를 구함으로써 결정할 수 있다. 이 방법은 널리 알려져 있고, 예를 들면, 일본국 특허공개 2012-153794호의 단락 0079에 개시되어 있다. 성분 (C)의 티올기 당량수는 성분 (C)의 질량(투입량)당 티올기 개수(당량수)이고, (C) 폴리티올 화합물의 질량(g)을 그 폴리티올 화합물의 티올 당량으로 나눈 몫(폴리티올 화합물이 복수 포함되는 경우는 각 폴리티올 화합물에 대한 그러한 몫의 합계)이다.
- [0114] 기 (e)가 (메트)아크릴로일기인 경우, 성분 (E)의 (메트)아크릴로일 당량은, 이론적으로는, (메트)아크릴레이트 화합물의 분자량을 1분자 중의 아크릴로일기(혹은 메타크릴로일기) 수로 나눈 수와 동일하다. 실제의 (메트)아크릴로일 당량은, 예를 들면, NMR에 의해 측정할 수 있다. 성분 (E)의 (메트)아크릴로일기 당량수는 성분 (E)의 질량(투입량)당 (메트)아크릴로일기 개수(당량수)이고, 성분 (E)의 (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 그러한 몫의 합계)이다.
- [0115] 기 (e)가 말레이미드기인 경우, 성분 (E)의 말레이미드 당량은, 이론적으로는, 말레이미드 화합물의 분자량을 1분자 중의 말레이미드기 수로 나눈 수와 동일하다. 실제의 말레이미드 당량은, 예를 들면, NMR에 의해 측정할 수 있다. 성분 (E)의 말레이미드기 당량수는 성분 (E)의 질량(투입량)당 말레이미드기 개수(당량수)이고, 성분 (E)의 말레이미드 화합물의 질량(g)을, 그 말레이미드 화합물의 말레이미드 당량으로 나눈 몫(말레이미드 화합물이 복수 포함되는 경우는 각 말레이미드 화합물에 대한 그러한 몫의 합계)이다.
- [0116] 본 실시형태의 수지 조성물은, 원하면, 상기 성분 (A) 내지 (E) 이외의 임의 성분, 예를 들면 이하에 기술하는 것을 필요에 따라 함유할 수 있다.
- [0117] 본 실시형태의 수지 조성물은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 성분 (A) 및 성분 (B) 이외의 열경화성 화합물을 함유할 수 있다. 본 명세서 중 "성분 (A) 및 성분 (B) 이외의 열경화성 화합물"이란, 성분 (A) 및 성분 (B) 이외의, 성분 (C)의 티올기와 반응할 수 있는 다관능 열경화성 화합물을 말하고, 성분 (C)는 포함되지 않는다. 성분 (A) 및 성분 (B) 이외의 열경화성 화합물로는, 예를 들면, (F) 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 페놀 화합물, 비스말레이미드 화합물, 시아네이트 화합물, 에피솔피드 화합물 등을 들 수 있다. 에피솔피드 화합물이란, 에폭시 화합물의 옥시란환의 산소 원자의 모두 또는 일부가 유허 원자로 치환되어 있는, 티이란환을 포함하는 화합물이다. 에피솔피드 화합물의 예로는, 분자 내에 2 이상의 티이란환을 포함하는 화합물, 분자 내에 티이란환과 옥시란환 모두를 하나 이상 포함하는 화합물을 들 수 있다. 단, 본 실시형태의 수지 조성물에서는 열경화성 화합물(성분 (C)를 제외한다) 총질량 100 질량부에 대해, 성분 (A) 및 성분 (B)의 합계량은 50 질량부 이상인 것이 바람직하고, 예를 들면 51 질량부 이상이고, 예를 들면 55 질량부 이상이고, 예를 들면 60 질량부 이상이고, 예를 들면 65 질량부 이상이고, 예를 들면 70 질량부 이상이고, 예를 들면 75 질량부 이상이고, 예를 들면 80 질량부 이상이고, 예를 들면 85 질량부 이상이고, 예를 들면 90 질량부 이상이다.

- [0118] (F) 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물
- [0119] 본 실시형태의 수지 조성물은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, (F) 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물(이하 "성분 (F)"라고도 한다)을 함유할 수 있다.
- [0120] 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 예로는, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트의 디아크릴레이트 및/또는 디메타크릴레이트; 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트트리아크릴레이트 및/또는 트리메타크릴레이트; 트리메틸올프로판테트라아크릴레이트 및/또는 트리메타크릴레이트, 또는 그 올리고머; 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 및/또는 트리메타크릴레이트, 또는 그 올리고머; 디펜타에리트리톨의 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트; 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트; 카프로락톤 변성 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트; 카프로락톤 변성 트리스(메타크릴옥시에틸)이소시아누레이트; 알킬 변성 디펜타에리트리톨의 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트; 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨의 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트; 에톡시화 비스페놀 A 디아크릴레이트 및/또는 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트; 디히드로시클로펜타디에닐아크릴레이트 및/또는 디히드로시클로펜타디에닐메타크릴레이트, 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 등을 들 수 있다.
- [0121] 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 상술한 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 중 어느 것이든 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0122] 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 시판품으로는, 예를 들면, 다이셀·올넥스주식회사 폴리에스터아크릴레이트(품명: EBECRYL810), 다이셀·올넥스주식회사 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트(품명: EBECRYL140), 토아합성주식회사 폴리에스터아크릴레이트(품명: M7100), 교에이화학주식회사 디메틸올트리시클로데칸디아크릴레이트(품명: 라이트아크릴레이트 DCP-A), 일본화약사 네오펜틸글리콜 변성 트리메틸올프로판디아크릴레이트(품명: 카야라드 R-604) 등을 들 수 있다.
- [0123] (G) 필러
- [0124] 본 실시형태의 수지 조성물은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, (G) 필러(이하 "성분 (G)"라고도 한다)를 함유할 수 있다. (G) 필러를 수지 조성물에 함유함으로써, 수지 조성물을 경화시킨 경화물의 선펡창계수를 낮출 수 있어, 내취열사이클성이 향상된다. 또, 저탄성률의 필러이면, 경화물에 생기는 응력을 완화할 수 있어, 장기 신뢰성이 향상된다. (G) 필러는 무기 필러 및 유기 필러로 대별된다.
- [0125] 무기 필러는 무기 재료에 의해 형성된 입상체로 이루어지고, 첨가에 의해 선펡창계수를 낮추는 효과를 갖는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 무기 재료로는, 실리카, 탈크, 알루미늄, 질화알루미늄, 탄산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘, 탄산마그네슘, 황산바륨, 탄산바륨, 황산석회, 수산화알루미늄, 규산칼슘, 티탄산칼슘, 산화티탄, 산화아연, 탄화규소, 질화규소, 질화붕소 등을 사용할 수 있다. 무기 필러는 어느 것이든 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 무기 필러로는, 충전량을 많게 할 수 있기 때문에, 실리카 필러를 사용하는 것이 바람직하다. 실리카는 비정질 실리카가 바람직하다. 무기 필러는 그 표면이 실란 커플링제 등의 커플링제로 표면 처리될 수 있다.
- [0126] 유기 필러의 예로는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필러, 실리콘 필러, 아크릴 필러, 우레탄 골격을 갖는 필러, 부타디엔 골격을 갖는 필러, 스티렌 필러 등을 들 수 있다. 유기 필러는 표면 처리될 수 있다.
- [0127] 필러의 형상은 특별히 제한되지 않고, 구형, 인편형, 침형, 부정형 등의 어느 것일 수 있다.
- [0128] 필러의 평균입경은 6.0 μm 이하인 것이 바람직하고, 5.0 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 4.0 μm 이하인 것이 더 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 평균입경이란, 특별히 언급이 없는 한, ISO-13320(2009)에 준거하여 레이저 회절법에 따라 측정된 체적 기준의 미디언경(d_{50})을 가리킨다. 필러의 평균입경을 상한 이하로 함으로써, 필러의 침강을 억제할 수 있고, 또한 조립(粗粒)의 형성을 억제하여, 제트 디스펜서 노즐의 마모나, 제트 디스펜서 노즐로부터 토출되는 수지 조성물의 원하는 영역 외의 비산을 억제할 수 있다. 필러의 평균입경의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 수지 조성물의 점도의 관점에서, 0.005 μm 이상인 것이 바람직하고, 0.1 μm 이상인 것이 보다 바람직하다. 본 실시형태의 어느 양태에 있어서, (F) 필러의 평균입경은 바람직하게는 0.01 μm 내지 5.0 μm 이고, 보다 바람직하게는 0.1 μm 내지 3.0 μm 이다. 평균입경이 다른 필러를 조합하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 평균입경 0.005 μm 이상 0.1 μm 미만의 필러와, 평균입경 0.1 μm 내지 6.0 μm 의 필러를 조합하여 사용

할 수 있다.

- [0129] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서의 필러의 함유량은, 수지 조성물의 총질량에 대해 15 내지 50 질량%인 것이 바람직하고, 20 내지 45 질량%인 것이 보다 바람직하고, 20 내지 40 질량%인 것이 더 바람직하다. 필러의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 내색열사이클성이 향상되고, 또한 수지 조성물의 점도를 적절한 범위로 하여, 디스펜스에의 적용성이 향상된다.
- [0130] (H) 광라디칼 개시제
- [0131] 본 실시형태의 수지 조성물은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, (H) 광라디칼 개시제(이하 "성분 (H)"라고도 한다)를 함유할 수 있다. (H) 광라디칼 개시제를 포함함으로써, 성분 (C)와 성분 (E) 및 임의의 성분 (F)의 광조사에 의한 반응이 촉진된다.
- [0132] (H) 광라디칼 개시제로는, 예를 들면, 알킬페논계 화합물, 아실포스핀옥사이드계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0133] 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 있다.
- [0134] 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 있다.
- [0135] (H) 광라디칼 개시제로는, 상술의 광라디칼 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-온, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인n-부틸에테르, 벤조인페닐에테르, 벤질디메틸케탈, 벤조페논, 벤조일안식향산, 벤조일안식향산메틸, 4-페닐벤조페논, 히드록시벤조페논, 아크릴화 벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술폰과이드, 3, 3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2, 4-디메틸티옥산톤, 이소프로필티옥산톤, 2, 4-디클로로티옥산톤, 2, 4-디에틸티옥산톤, 2, 4-디이소프로필티옥산톤, 2, 4, 6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 메틸페닐글리옥실레이트, 벤질, 캄퍼퀴논 등을 들 수 있다.
- [0136] (H) 광라디칼 개시제의 함유량은 광조사 반응성의 관점에서, 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 합계 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.1 내지 10 질량부이고, 보다 바람직하게는 0.2 내지 8 질량부다.
- [0137] (I) 안정화제
- [0138] 본 실시형태의 수지 조성물은, 원하면, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, (I) 안정화제(이하 "성분 (I)"라고도 한다)를 포함할 수 있다. 안정화제는 본 실시형태의 수지 조성물에, 그 저장 안정성을 향상시켜, 포트라이프를 길게 할 수 있다. 안정화제로서 공지된 여러 가지 안정화제를 사용할 수 있지만, 저장 안정성을 향상시키는 효과의 크기로부터, 액상 봉산에스터 화합물, 알루미늄 킬레이트 및 유기산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나가 바람직하다.
- [0139] 액상 봉산에스터 화합물의 예로는, 2, 2'-옥시비스(5, 5'-디메틸-1, 3, 2-옥사보리난), 트리메틸보레이트, 트리에틸보레이트, 트리-n-프로필보레이트, 트리에소프로필보레이트, 트리-n-부틸보레이트, 트리헥실보레이트, 트리알릴보레이트, 트리헥실보레이트, 트리스클로헥실보레이트, 트리오틸보레이트, 트리노닐보레이트, 트리데실보레이트, 트리도데실보레이트, 트리헥사데실보레이트, 트리오타데실보레이트, 트리스(2-에틸헥실옥시)보란, 비스(1, 4, 7, 10-테트라옥사운데실)(1, 4, 7, 10, 13-펜타옥사테트라데실)(1, 4, 7-트리옥사운데실)보란, 트리벤질보레이트, 트리페닐보레이트, 트리-o-톨릴보레이트, 트리-m-톨릴보레이트, 트리에탄올아민보레이트 등을 들 수 있다. 액상 봉산에스터 화합물은 상온(25℃)에서 액상이기 때문에, 배합물 점도를 낮게 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 알루미늄 킬레이트로는 예를 들면 알루미늄 킬레이트 A(카와켄파인케미컬주식회사)를 사용할 수 있다. 유기산으로는 예를 들면 바비투르산을 사용할 수 있다.

- [0140] 안정화제는 어느 것이든 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0141] 안정화제를 첨가하는 경우, 그 첨가량은 수지 조성물의 총질량에 대해 0.01 내지 30 질량%인 것이 바람직하고, 0.05 내지 25 질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.1 내지 20 질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0142] (J) 커플링제
- [0143] 본 실시형태의 수지 조성물은, 원하면, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, (J) 커플링제(이하 "성분 (J)"라고도 한다)를 포함할 수 있다. 커플링제는 분자 중에 2 이상의 다른 관능기를 가지고 있고, 그 하나는 무기질 재료와 화학 결합하는 관능기이고, 다른 하나는 유기질 재료와 화학 결합하는 관능기다. 수지 조성물이 커플링제를 함유함으로써, 수지 조성물의 기관 등에의 접착 강도가 향상된다.
- [0144] (J) 커플링제의 예로서, 무기질 재료와 화학 결합하는 관능기의 종류에 따라, 실란 커플링제, 알루미늄 커플링제, 티탄 커플링제 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.
- [0145] 커플링제의 예로는, 유기질 재료와 화학 결합하는 관능기의 종류에 따라, 에폭시계, 아미노계, 비닐계, 메타크릴계, 아크릴계, 머캅토계 등의 각종 커플링제를 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다. 이들 중에서 에폭시계를 포함하는 에폭시계 커플링제가 내습 신뢰성의 관점에서 바람직하다.
- [0146] 에폭시계 실란 커플링제의 구체적인 예로는, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(품명: KBM403, 신에츠화학주식회사), 3-글리시독시프로필트리에톡시실란(품명: KBE-403, 신에츠화학주식회사), 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란(품명: KBE-402, 신에츠화학주식회사), 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란(품명: KBM402, 신에츠화학주식회사), 8-글리시독시옥틸트리메톡시실란(품명: KBM-4803, 신에츠화학공업주식회사), 2-(3, 4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(품명: KBM-303, 신에츠화학공업주식회사) 등을 들 수 있다.
- [0147] 메타크릴계 실란 커플링제의 구체적인 예로는, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(품명: KBM503, 신에츠화학주식회사), 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란(품명: KBM502, 신에츠화학주식회사), 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란(품명: KBE502, 신에츠화학주식회사), 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란(품명: KBE503, 신에츠화학주식회사) 등을 들 수 있다.
- [0148] 아크릴계 실란 커플링제의 구체적인 예로는, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란(품명: KBM-5103, 신에츠화학주식회사) 등을 들 수 있다.
- [0149] 또한, 본 실시형태에 있어서, 메타크릴계 실란 커플링제 및 아크릴계 실란 커플링제는, 무기질 재료와 화학 결합하는 관능기를 갖는 점에 있어서 성분 (E)와 달라, 성분 (E)에는 포함되지 않는다.
- [0150] 머캅토계 실란 커플링제의 구체적인 예로는, 3-머캅토프로필트리메톡시실란(품명 KBM803, 신에츠화학공업주식회사), 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란(품명 KBM802, 신에츠화학공업주식회사)을 들 수 있다.
- [0151] 커플링제는 어느 것이든 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0152] 커플링제를 첨가하는 경우, 커플링제의 첨가량은 접착 강도 향상의 관점에서, 수지 조성물의 총질량에 대해 0.01 질량% 내지 30 질량%인 것이 바람직하고, 0.1 질량% 내지 10 질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0153] (K) 기타 첨가제
- [0154] 본 실시형태의 수지 조성물은, 원하면, 본 실시형태의 취지를 손상시키지 않는 범위에서, 기타 첨가제, 예를 들면 카본블랙, 티탄블랙, 이온트랩제, 레벨링제, 산화방지제, 소포제, 점도조정제, 난연제, 착색제, 용제 등을 더 함유할 수 있다. 각 첨가제의 종류, 첨가량은 통상의 방법과 같다.
- [0155] 본 실시형태의 수지 조성물을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 성분 (A) 내지 성분 (E), 및 필요에 따라 성분 (F), 성분 (G), 성분 (H), 성분 (I), 성분 (J), (K) 기타 첨가제 등을, 적절한 혼합기에 동시에, 또는 따로따로 도입하고, 필요하면 가열에 의해 용융하면서 교반하여 혼합하고, 균일한 조성물로 함으로써, 본 실시형태의 수지 조성물을 얻을 수 있다. 이 혼합기는 특별히 제한되지 않지만, 교반 장치 및 가열 장치를 구비한, 너겟기, 헨셀 믹서, 3개 롤밀, 볼밀, 플래너터리 믹서, 및 비즈밀 등을 사용할 수 있다. 또, 이들 장치를 적당히 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0156] 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물은 열경화성이고, 온도 80℃의 조건하에서는 5시간 이내에 경화하는 것이 바람직하고, 3시간 이내에 경화하는 것이 보다 바람직하고, 1시간 이내에 경화하는 것이 더 바람직하다. 본 실시형태의 경화성 조성물을, 고온 조건하에서 열화하는 부품을 포함하는 반도체 모듈의 제조에 사용하는 경우, 동

조성물을 50 내지 90℃의 온도에서, 30 내지 120분 열경화시키는 것이 바람직하다. 일양태에 있어서, 본 실시형태의 수지 조성물은 열만으로의 경화에 사용하기 위한 수지 조성물이다. 열만으로의 경화에 있어서의, 상기 수지 조성물의 사용도 또한 본 발명의 일 실시형태다.

[0157] 본 실시형태의 수지 조성물이 성분 (F) 및 성분 (H)를 포함하는 경우, 수지 조성물은 광(UV)으로 경화시킬 수도 있다. 예를 들면, 광(UV)으로의 경화에 의해 예비 경화한 후에, 열로의 경화에 의해 본경화시킬 수가 있다.

[0158] 본 실시형태의 수지 조성물은, 예를 들면, 반도체 장치 또는 전자 부품을 구성하는 부품끼리를 고정, 접합 또는 보호하기 위한 접착제 또는 봉지재, 혹은 그 원료로서 사용될 수 있다.

[0159] [접착제 또는 봉지재]

[0160] 본 발명의 제2실시형태인 접착제 또는 봉지재는 상술의 제1실시형태의 수지 조성물을 포함한다. 이 접착제 또는 봉지재는 엔지니어링 플라스틱(예를 들면, LCP(액정 폴리머), 폴리아미드, 폴리카보네이트 등), 세라믹스, 및 금속(예를 들면, 동, 니켈 등)에 대해 양호한 고정, 접합 또는 보호를 가능하게 하고, 반도체 장치 또는 전자 부품을 구성하는 부품끼리를 고정, 접합 또는 보호하기 위해 사용할 수 있다. 반도체 장치 또는 전자 부품으로는, 예를 들면, HDD, 반도체 소자, 이미지 센서 모듈 등의 센서 모듈, 카메라 모듈, 반도체 모듈, 집적 회로 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0161] 본 실시형태의 접착제 또는 봉지재는 반응성이 높고, 또한 뛰어난 응력 완화성을 갖는 경화물을 제공할 수 있기 때문에, 생산성이 높고, 예를 들면, 다른 재료로 만들어진 복수의 부품을 접합하여 조립할 수 있는 반도체 장치나 전자 부품 제조 시의 사용에 적합하다. 또한, 본 실시형태의 접착제 또는 봉지재는 경화 반응 중의 총발열량이 작기 때문에, 예를 들면, 소형화된 전자 부품을 구비하는 반도체 모듈 제조 시의 사용에 적합하다.

[0162] 일양태에 있어서, 본 실시형태의 접착제 또는 봉지재는 열만으로의 경화에 사용하기 위한 접착제 또는 봉지재다. 열만으로의 경화에 있어서의, 상기의 접착제 또는 봉지재의 사용도 또한 본 발명의 일 실시형태다.

[0163] [수지 조성물 혹은 접착제 또는 봉지재의 경화물]

[0164] 본 발명의 제3실시형태의 경화물은 상술의 제1실시형태의 수지 조성물 혹은 제2실시형태의 접착제 또는 봉지재가 경화된 경화물이다. 이 경화물은 뛰어난 응력 완화성을 가지고 있다.

[0165] [반도체 장치, 전자 부품]

[0166] 본 발명의 제4실시형태의 반도체 장치 또는 전자 부품은 상술의 제3실시형태의 경화물을 포함하기 때문에, 특별히 다른 재료로 만들어진 복수의 부품을 접합하여 조립할 수 있는 반도체 장치 또는 전자 부품에 있어서 높은 신뢰성을 가진다. 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.

[0167] 실시에

[0168] 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.

[0169] [실시예 1 내지 20, 비교예 1 내지 3]

[0170] 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.

[0171] · (A) 에폭시 당량이 215 g/eq 미만인 에폭시 화합물(성분 (A))

[0172] (A-1) 비스페놀 F형 에폭시 수지 · 비스페놀 A형 에폭시 수지 혼합물(품명 : EXA-835LV, DIC주식회사, 에폭시 당량 : 165 g/eq)

[0173] (A-2) : 성분 (D-1) 중의 에폭시 수지(비스페놀 A형 에폭시 수지와 비스페놀 F형 에폭시 수지의 혼합물, 에폭시 당량 : 180 g/eq)

[0174] · (B) 에폭시 당량이 215 g/eq 이상인 에폭시 화합물(성분 (B))

- [0175] (B-1) 폴리에테르형 에폭시 화합물(품명 : AER-9000, 아사히화학주식회사, 에폭시 당량 : 380 g/eq, 25℃에서 액체, 점도 : 1Pa·s)
- [0176] (B-2) 액상 에폭시 화합물(품명 : jER YX7400, 미츠비시케미컬주식회사, 에폭시 당량 : 450 g/eq, 25℃에서 액체, 점도 : 170 mPa·s)
- [0177] (B-3) 비스페놀 A형 에폭시 수지(품명 : jER 1002, 미츠비시케미컬주식회사, 에폭시 당량 : 250 g/eq, 25℃에서 고체)
- [0178] · (C) 다관능 티올 화합물(성분 (C))
- [0179] (C-1) : 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(품명 : PEMP, SC유기화학제, 티올 당량 : 122 g/eq)
- [0180] (C-2) : 1, 3, 4, 6-테트라키스(2-머캅토폰에틸)글리콜우릴(품명 : TS-G, 시코쿠화학공업주식회사, 티올 당량 : 100 g/eq)
- [0181] (C-3) : 펜타에리트리톨트리프로판티올(품명 : PEPT, SC유기화학, 티올 당량 : 124 g/eq)
- [0182] (C-4) : 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트)(품명 : TMMP, SC유기화학, 티올 당량 : 133 g/eq)
- [0183] · (D) 경화 촉매(성분 (D))
- [0184] (D-1) : 아민-에폭시 애덕트계 잠재성 경화 촉매(품명 : 노바큐어 HXA9322HP, 아사히화학주식회사)
- [0185] (D-2) : 요소형 애덕트계 잠재성 경화 촉매(품명 : 후지큐어 FXR1121, T&K TOKA주식회사)
- [0186] 상기 잠재성 경화 촉매 (D-1)은 미립자형의 잠재성 경화 촉매가 에폭시 수지(비스페놀 A형 에폭시 수지와 비스페놀 F형 에폭시 수지의 혼합물(에폭시 당량 : 180 g/eq))에 분산되는 분산액(잠재성 경화 촉매/비스페놀 A형 에폭시 수지와 비스페놀 F형 에폭시 수지의 혼합물=33/67(질량비))의 형태로 제공된다. 이 분산액을 구성하는 에폭시 수지는 성분 (A)의 일부를 이루는 것으로서 취급된다. 따라서 표 1에서는 (D-1) 중의 잠재성 경화 촉매만의 양을 성분 (D)란에 나타내고, (D-1) 중의 에폭시 수지의 양은 성분 (A)란에 성분 (A-2)로서 나타낸다.
- [0187] · (E) 분자 중에 불포화 이중 결합과 그것에 인접하는 전자 흡인성기를 포함하는 기 (e)를 하나 갖는 단관능 화합물(성분 (E))
- [0188] (E-1) : n-옥틸아크릴레이트(품명 : NOAA, 오사카유기화학공업주식회사, (메트)아크릴레이트 당량 : 184 g/eq)
- [0189] (E-2) : (2-메틸-2-에틸-1, 3-디옥솔란-4-일)메틸아크릴레이트(품명 : MEDOL-10, 오사카유기화학공업주식회사, (메트)아크릴레이트 당량 : 200 g/eq)
- [0190] (E-3) : 고리형 트리메틸올프로판폴리아크릴레이트(품명 : 비스코트#200, 오사카유기화학공업주식회사, (메트)아크릴레이트 당량 : 200 g/eq)
- [0191] (E-4) : 디시클로펜타닐아크릴레이트(품명 : FA513AS, 쇼와전공머티리얼즈주식회사, (메트)아크릴레이트 당량 : 206 g/eq)
- [0192] (E-5) : 이소보닐아크릴레이트(품명 : IBXA, 큐에이샤화학주식회사, (메트)아크릴레이트 당량 : 208 g/eq)
- [0193] (E-6) : m-페녹시벤질아크릴레이트(품명 : 라이트아크릴레이트 POB-A, 큐에이샤화학주식회사, (메트)아크릴레이트 당량 : 254 g/eq)
- [0194] (E-7) : 2-(o-페닐페녹시)에틸아크릴레이트(품명 : HRD-01, 닛쇼쿠테크노파인케미컬주식회사, (메트)아크릴레이트 당량 : 268 g/eq)
- [0195] · (E') 단관능 에폭시 화합물(성분 (E'))
- [0196] (E'-1) : p-tert-부틸페닐글리시딜에테르(품명 : ED509S, 주식회사 ADEKA, 에폭시 당량 : 205 g/eq)
- [0197] · (G) 필러(성분 (G))
- [0198] (G-1) : 실리카 필러(품명 : SE2300, 주식회사 아드마텍스, 평균입경 : 0.6 μm)

- [0199] 표 1 중, "당량수 계산"란의 기호는 이하의 의미를 나타낸다.
- [0200] " $((A)+(B)+(E))/(C)$ "는 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (A)의 에폭시기 당량수와 성분 (B)의 에폭시기 당량수와 성분 (E)의 기 (e) 당량수의 합계의 비($([성분 (A)의 에폭시기 당량수] + [성분 (B)의 에폭시기 당량수] + [성분 (E)의 기 (e) 당량수]) / [성분 (C)의 티올기 당량수]$)를 나타낸다.
- [0201] " $((A)+(B))/(C)$ "는 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (A)의 에폭시기 당량수와 성분 (B)의 에폭시기 당량수의 합계의 비($([성분 (A)의 에폭시기 당량수] + [성분 (B)의 에폭시기 당량수]) / [성분 (C)의 티올기 당량수]$)를 나타낸다.
- [0202] " $(A)/(C)$ "는 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (A)의 에폭시기 당량수의 비($[성분 (A)의 에폭시기 당량수] / [성분 (C)의 티올기 당량수]$)를 나타낸다.
- [0203] " $(B)/(C)$ "는 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (B)의 에폭시기 당량수의 비($[성분 (B)의 에폭시기 당량수] / [성분 (C)의 티올기 당량수]$)를 나타낸다.
- [0204] " $(E)/(C)$ "는 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (E)의 기 (e) 당량수의 비($[성분 (E)의 기 (e) 당량수] / [성분 (C)의 티올기 당량수]$)를 나타낸다.
- [0205] " $(E')/(C)$ "는 성분 (C)의 티올기 당량수에 대한 성분 (E')의 에폭시 당량수의 비($[성분 (E')의 에폭시 당량수] / [성분 (C)의 티올기 당량수]$)를 나타낸다.
- [0206] 실시예 및 비교예에 있어서는 수치 조성물의 특성을 이하와 같이 하여 측정하였다.
- [0207] [DSC 측정]
- [0208] (1) 온셋 온도
- [0209] 각 수치 조성물을 DSC용 알루미늄팬에 5 mg 넣고 뚜껑을 덮은 후, 뚜껑에 구멍을 뚫고, 시차주사열량계(DSC, NETZSCH: DSC204 F1 Phoenix(등록상표))로 질소 분위기하, 25℃에서 250℃까지 5℃/min으로 승온하는 과정의 DSC 곡선을 구하였다. 얻어진 DSC 곡선에 복수의 온셋 온도가 관찰된 경우에는, 저온 측의 값을 온셋 온도로 하였다. 이것을 표 1에 나타낸다.
- [0210] 상기 시험에 의해 얻어진 온셋 온도는 반응성을 나타내고 있고, 반응성이 높을수록 온셋 온도는 저온이다. 비교예 1 내지 3에 비해 실시예 1 내지 20은 온셋 온도가 낮아, 반응성이 높은 것을 알 수 있다. 온셋 온도는 85℃ 이하인 것이 바람직하고, 83℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 80℃ 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0211] (2) 발열 피크 면적
- [0212] 상기 (1) 온셋 온도를 구할 때에 얻은 DSC 곡선의 데이터로부터, 해석 소프트웨어(NETZSCH Proteus-Thermal Analysis 버전 8.0.2)를 사용하여 발열 피크 면적을 산출하였다. 이것을 표 1에 나타낸다.
- [0213] 상기 시험에 의해 얻어진 DSC 곡선에 있어서의 발열 피크 면적은, 수치 조성물이 경화 중에 발하는 열량을 나타내고, 면적이 작을수록 발열량이 작아, 단시간 경화에 있어서의 주변 부재의 과열을 억제 가능하다. DSC 곡선에 있어서의 발열 피크 면적은 420 J/g 이하인 것이 바람직하고, 350 J/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 300 J/g인 것이 더 바람직하다.

[0214] [표 1-1]

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8
(A) 에폭시 당량이 215 g/eq 미만인 단관능 에폭시 화합물	(A-1)	20.03	19.83	19.83	19.71	19.67	18.76	18.49	3.71
	(A-2)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
(B) 에폭시 당량이 215 g/eq이상인 단관능 에폭시 화합물	(B-1)	22.03	21.85	21.85	21.73	21.69	20.86	20.61	43.72
	(B-2)								
	(B-3)								
(C) 단관능 티올 화합물	(C-1)		35.07	35.07	34.89	34.83	33.48	33.09	28.07
	(C-2)								
	(C-3)	35.94							
	(C-4)								
(D) 경화 촉매	(D-1)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	(D-2)								
(E) 분자중에 불포화 이중 결합과 그것에 인접하는 전자 흡인성기를 포함하는 기(e)를 하나 갖는 단관능 화합물	(E-1)	16.00							
	(E-2)		17.25						
	(E-3)			17.25					
	(E-4)				17.67				
	(E-5)					17.81			
	(E-6)						20.91		
	(E-7)							21.81	18.50
(E') 단관능 에폭시 화합물	(E'-1)								
(G) 필러	(G-1)								
합계		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
당량수 계산 ((A)+(B)+(E))/(C)		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99
((A)+(B))/(C)		0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.69
(A)/(C)		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.19
(B)/(C)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.50
(E)/(C)		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
(E')/(C)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
DSC 온셋 온도 [°C]		76.6	74.1	69.4	72.5	76.7	69.2	79.0	81.7
DSC 발열 피크 면적 [J/g]		238	256	269	296	279	269	266	254

[0215]

[0216] [표 1-2]

		실시예9	실시예10	실시예11	실시예12	실시예13	실시예14	실시예15	실시예16
(A) 에폭시 당량이 215 g/eq 미만인 단관능 에폭시 화합물	(A-1)	28.06	2.46	14.86	7.48	17.80	19.60	23.19	16.38
	(A-2)	4.00	4.00	4.00	4.00	6.67	6.67	4.00	5.33
(B) 에폭시 당량이 215 g/eq이상인 단관능 에폭시 화합물	(B-1)	5.66	27.41	5.26	52.35			17.00	19.86
	(B-2)					18.00			
	(B-3)						17.11		
(C) 단관능 티올 화합물	(C-1)	36.34	29.33	33.79	28.01	32.69	32.12		
	(C-2)							29.83	
	(C-3)								
	(C-4)								34.75
(D) 경화 촉매	(D-1)	2.00	2.00	2.00	2.00	3.33	3.33	2.00	2.67
	(D-2)								
(E) 분자중에 불포화 이중 결합과 그것에 인접하는 전자 흡인성기를 포함하는 기(e)를 하나 갖는 단관능 화합물	(E-1)								
	(E-2)								
	(E-3)								
	(E-4)								
	(E-5)								
	(E-6)								
	(E-7)	23.95	34.79	40.09	6.15	21.51	21.17	23.98	21.01
(E') 단관능 에폭시 화합물	(E'-1)								
(G) 필러	(G-1)								
합계		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
당량수 계산 ((A)+(B)+(E))/(C)		1.00	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99	1.00	0.99
((A)+(B))/(C)		0.70	0.45	0.46	0.89	0.69	0.69	0.70	0.69
(A)/(C)		0.65	0.15	0.41	0.29	0.54	0.59	0.55	0.49
(B)/(C)		0.05	0.30	0.05	0.60	0.15	0.10	0.15	0.20
(E)/(C)		0.30	0.54	0.54	0.10	0.30	0.30	0.30	0.30
(E')/(C)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
DSC 온셋 온도 [°C]		74.3	80.5	75.7	81.3	72.3	72.4	77.3	74.9
DSC 발열 피크 면적 [J/g]		319	243	227	279	271	284	315	272

[0217]

[0218] [표 1-3]

		실시예17	실시예18	실시예19	실시예20	비교예1	비교예2	비교예3
(A) 에폭시 당량이 215 g/eq 미만인 다관능 에폭시 화합물	(A-1)	32.54	22.17	20.80	20.84	52.39	33.90	19.71
	(A-2)	3.20		4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
(B) 에폭시 당량이 215 g/eq 이상인 다관능 에폭시 화합물	(B-1)	4.83	20.43	18.95	30.66			21.73
	(B-2)							
	(B-3)							
(C) 다관능 티올 화합물	(C-1)	31.01	32.79	40.56	28.12	41.61	39.89	34.89
	(C-2)							
	(C-3)							
	(C-4)							
(D) 경화 촉매	(D-1)	1.60		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	(D-2)		3.00					
(E) 분자중에 불포화 이중 결합과 그것에 인접하는 전자 흡인성기를 포함하는 기(e)를 하나 갖는 단관능 화합물	(E-1)							
	(E-2)							
	(E-3)							
	(E-4)			13.70				
	(E-5)				14.38			
	(E-6)							
	(E-7)	6.81	21.61					
(E') 단관능 에폭시 화합물	(E'-1)						20.21	17.67
(G) 필터	(G-1)	20.00						
합계		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
당량수 계산 ((A)+(B)+(E'))/(C)		1.00	1.00	0.80	1.29	1.00	1.00	1.00
((A)+(B))/(C)		0.90	0.70	0.60	0.99	1.00	0.70	0.70
(A)/(C)		0.85	0.50	0.45	0.64	1.00	0.70	0.50
(B)/(C)		0.05	0.20	0.15	0.35	0.00	0.00	0.20
(E)/(C)		0.10	0.30	0.20	0.30	0.00	0.00	0.00
(E')/(C)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.30
DSC 온셋 온도 [°C]		70.6	74.3	78.7	77.1	87.1	83.8	88.4
DSC 발열 피크 면적 [J/g]		313	229	246	284	430	452	309

[0219]

[0220]

실시예 1 내지 20의 수지 조성물과, 성분 (B) 및 성분 (E)를 포함하지 않는 비교예 1의 수지 조성물과, 성분 (B)를 포함하고 또한 성분 (E) 대신에 성분 (E')을 포함하는 비교예 3의 수지 조성물의 비교에 의해, 성분 (B)를 포함함으로써 온셋 온도가 높아지는 것, 성분 (E)를 포함함으로써 온셋 온도를 저하시킬 수 있는 것, 성분 (E')에서는 온셋 온도를 성분 (E)만큼은 저하시킬 수 없는 것을 알 수 있다.

[0221]

또한, 실시예 1 내지 20의 수지 조성물과, 성분 (B) 및 성분 (E)를 포함하지 않는 비교예 1의 수지 조성물과, 성분 (B)를 포함하지 않고 또한 성분 (E) 대신에 성분 (E')을 포함하는 비교예 2의 수지 조성물의 비교에 의해, 성분 (E')을 포함함으로써 발열 피크 면적이 커지는 데 반해, 성분 (E)를 포함함으로써 발열 피크 면적이 작아지는 것을 알 수 있다.

[0222]

산업상 이용가능성

[0223]

본 발명은 반응성이 뛰어나고, 또한 뛰어난 응력 완화성을 갖는 경화물을 제공하는 수지 조성물이고, 다른 재료로 만들어진 복수의 부품을 접합하여 조립할 수 있는 반도체 장치나 전자 부품 제조 시의 사용에 적합한 접착제 또는 봉지재로서 매우 유용하다.

[0224]

일본국 특허출원 2022-173403호(출원일: 2022년 10월 28일)의 개시는 그 전체가 참조로서 본 명세서에 편입된다.

[0225]

본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허출원, 및 기술규격은, 개개의 문헌, 특허출원, 및 기술규격이 참조로서 편입되는 것이 구체적이고 개별적으로 기재된 경우와 동일한 정도로 본 명세서에 참조로서 편입된다.