

(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 2024/142448 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/JP2023/027623

(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 2022-210521 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, 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))

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

(57) Abstract: Provided are: a curable resin composition which can be cured at a low temperature and which has excellent pot life; an adhesive; a sealing material; a cured product; a semiconductor device; and an electronic device. This curable resin composition comprises (A) a cation-curable resin, (B) an acid generator including an iodonium salt, and (C) a peroxy dicarbonate-type organic peroxide represented by formula (1). The peroxy carbonate-type organic peroxide represented by formula (1) includes an alkyl group represented by R<sup>1</sup> and an alkyl group represented by R<sup>2</sup>, the alkyl groups each having at least 10 carbon atoms.

(57) 要約: 低温で硬化させることが可能であり、かつ、優れたポットライフを有する硬化性樹脂組成物、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) 式(1)で表されるパーオキシ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。式(1)で表されるパーオキシカーボネート型の有機過酸化物は、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表される少なくとも10の炭素原子を有するアルキル基を含む。



WO 2024/142448 A1

## 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、電子部品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た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、低温で硬化できる接着剤が望まれる。また、接着剤等に用いられる樹脂組成物は、貯蔵安定性がよく、優れたポットライフを有することも望まれる。

[0006] そこで、本発明は、例えば、少なくとも100℃以下、好ましくは80℃

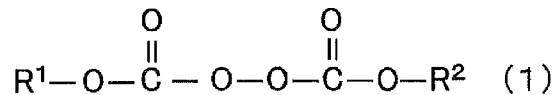
以下の低温の加熱で硬化させることが可能であり、紫外線（UV）照射により硬化させることも可能であり、かつ、優れたポットライフを有する硬化性樹脂組成物、接着剤、封止材、それらを硬化させてなる硬化物、その硬化物を含む半導体装置及び電子デバイスを提供することを目的とする。

### 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) 下記式（1）で表され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である。

[化1]



（前記式（1）中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して少なくとも10の炭素原子を有するアルキル基である。）

[2] 前記式（1）中、 $R^1$ 及び $R^2$ が、それぞれ独立して少なくとも11の炭素原子を有する直鎖状、分岐状若しくは環状、又はそれら三つの組み合わせでありうるアルキル基である、前記[1]に記載の硬化性樹脂組成物である。

[3] 前記成分（B）に含まれるヨードニウム塩が、下記式（2）で表されるヨードニウム塩化合物である、請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物である。

[化2]



(前記式(2)中、 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^2$ 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、 $\text{Z}^-$ は、アニオンである。)

[4] 前記式(2)中の $\text{Z}^-$ が、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、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、 $\text{R}^3$ 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 $\text{R}^3$ は、互いに同一でもよく異なってもよい。)、前記[3]に記載の硬化性樹脂組成物である。

[5] 前記成分(A)が、

(A1) エポキシ基当量が $100\text{g}/\text{eq} \sim 1000\text{g}/\text{eq}$ であり、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]~[4]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物である。

[6] 前記成分(A1)が、エポキシ基当量 $200\text{g}/\text{eq}$ 以上のエポキシ樹脂を含む、前記[5]に記載の硬化性樹脂組成物である。

[7] 全体量を100質量部としたときの前記成分(C)の量が0.1~10質量部である、前記[1]~[6]のいずれか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 $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ である、前

記〔9〕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℃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り、かつ、優れたポットライフを有す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。

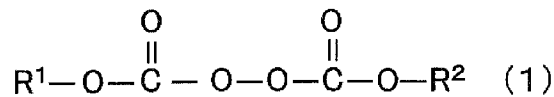
### 発明を実施するための形態

[0010] 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部品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部品に限定されない。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。

#### [0011] 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）下記式（1）で表される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。

[化3]



(前記式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して少なくとも10の炭素原子を有するアルキル基である。)

[0012] 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。

[0013] しかしながら、ラジカルドックス反応によって硬化する硬化性樹脂組成物は、その反応温度が組成物に含まれる有機過酸化物の安定性に依存する傾向があり、1時間半減期温度が低いほど、低温での硬化が可能となる。一方で、組成物に含まれる有機過酸化物の1時間半減期温度が低いほど、組成物の安定性も損なわれるため、貯蔵安定性も損なわれる傾向がある。

[0014] 硬化性樹脂組成物は、成分(C)の前記式(1)で表され、両末端に少なくとも10の炭素原子を有するアルキル基を有するパーオキシジ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。この反応により、不安定なアルキルラジカルからヨードニウム塩を含む酸発生剤に電子が移動して、ヨードニウム塩を還元的に分解し、光によらず酸（カチオン： $H^+$ ）が生成される。その後、カチオン硬化性樹脂に作用して、重合反応が開始する。パーオキシジカーボネート型の有機過酸化物は、効率よくカーボネートラジカルを生成して、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、 $100^{\circ}C$ 以下、好ましくは $90^{\circ}C$ 以下、より好ましく $85^{\circ}C$ 以下、さらに好ましくは $80^{\circ}C$ 以下の低温の加熱で硬化させることができる。

[0015] 硬化性樹脂組成物は、成分（C）の前記式（1）で表されるパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物は、カーボネートラジカルを生成し、硬化性樹脂組成物中の水素引き抜き反応に伴い不安定なアルキルラジカルを生成して、カチオン硬化性樹脂の硬化反応を速やかに進行させる。また、成分（C）の前記式（1）で表されるパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物は、パーオキシジカーボネートの両端の2つの酸素に結合した少なくとも10の炭素原子を有するアルキル基を有するため、10未満の炭素原子を有するアルキル基を有するパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物に比べて、加熱温度以下の例えば $20^{\circ}C$ ～ $40^{\circ}C$ の室温でも、 $20^{\circ}C$ 未満の低温でも、有機過酸化物が分解し難く、貯蔵安定性がよく、優れたポットライフを有する。

[0016] 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、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。

- [0017] 本明細書中において、エポキシ基当量、オキセタン基当量などの官能基当量とは、官能基1個当たりの化合物の分子量を表し、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。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。
- [0018] 成分（A）のカチオン硬化性樹脂は、（A1）エポキシ基当量が $100\text{g}/\text{eq} \sim 10000\text{g}/\text{eq}$ であり、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）のエポキシ基当量が $100\text{g}/\text{eq} \sim 1000\text{g}/\text{eq}$ であり、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、速やかに硬化反応が進行し、例えば $100^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $80^\circ\text{C}$ 以下の低温の加熱で硬化する硬化性樹脂組成物が得られる。成分（A）は、成分（A1）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。
- [0019] エポキシ樹脂は、脂肪族エポキシ樹脂、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）エポキシ基当量が $100\text{g}/\text{eq} \sim 1000\text{g}/\text{eq}$ であり、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い。
- [0020] 成分（A）がエポキシ樹脂を含み、成分（A1）のエポキシ基当量が $100\text{g}/\text{eq} \sim 1000\text{g}/\text{eq}$ であり、環骨格を分子内に有するエポキシ樹脂を含む場合、エポキシ基当量は、 $100\text{g}/\text{eq} \sim 1000\text{g}/\text{eq}$ であると、例えば $100^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $80^\circ\text{C}$ 以下の低温の加熱で硬化させ

て硬化物が得られる。成分(A)がエポキシ樹脂を含む場合に、成分(A1)のエポキシ樹脂のエポキシ基当量は、800g/eq以下でもよく、600g/eq以下でもよく、500g/eq以下でもよく、400g/eq以下でもよく、120g/eq以上でもよく、130g/eq以上でもよく、150g/eq以上でもよく、180g/eq以上でもよく、200g/eq以上であることが好ましく、250g/eq以上でもよい。

[0021] 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)、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)、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。

[0022] 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-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。

[0023] 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シ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jERYX8000等）が挙げられる

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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、 $100\text{g}/\text{eq} \sim 500\text{g}/\text{eq}$ であることが好ましく、 $110\text{g}/\text{eq} \sim 300\text{g}/\text{eq}$ 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 $100\text{g}/\text{eq} \sim 500\text{g}/\text{eq}$ であると、例えば $100^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $80^\circ\text{C}$ 以下の低温の加熱で硬化させた硬化物が得られる。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、 $250\text{g}/\text{eq}$ 以下でもよい。

[0027] 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(2)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4]



(前記式(2)中、 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^2$ 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、 $\text{Z}^-$ は、アニオンである。)

[0028] 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(2)中の $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^2$ 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。

[0029] 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(2)中、 $\text{Z}^-$ で表されるアニオンは、 $\text{B F}_4^-$ 、 $\text{S b F}_6^-$ 、 $\text{A s F}_6^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、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、 $\text{R}^3$ 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 $\text{R}^3$ 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(2)中、 $\text{Z}^-$ 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、100℃以下の低温で、かつ短時間で硬化物を得ることができる。

[0030] 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

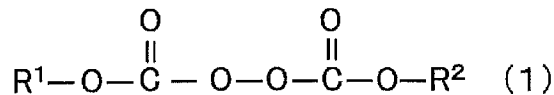
ルセネート、ジ（４－ブロムフェニル）ヨードニウム・ヘキサフルオロアルセネート、フェニル（４－メトキシフェニル）ヨードニウム・ヘキサフルオロアルセネート、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウム・トリ（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート（例えば、サンアプロ株式会社製のIK-1）、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウム・テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、４－メチルフェニル－４－（２－メチルプロピル）フェニルヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート（例えば、BASF社製のIRGACURE（登録商標）250）、ビス（C<sub>10~14</sub>-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。

[0031] 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）の下記式（1）で表され、両末端に少なくとも10の炭素原子を有するアルキル基を有するパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物は、ラジカル源であり、カーボネートラジカルを生成する。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を生じる。不安定なアルキルラジカルは反応性が高く、ラジカルドックス反応が起こりやすいため、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、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。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、酸素ラジカルを生成しやすい。発生した酸素ラジカルは、自己開裂又は脱炭酸反応に伴い安定なアルキルラジカルを生成しやすい。安定なアルキルラジカルは反応性が低く、ヨードニウム塩を含む酸発生剤に電子が移動するよりも酸素阻害の反応が高くなると考えられる。この影響により、ヨードニウム塩が分解されにくくなる。そのため、酸（カチオン：H<sup>+</sup>）が生成され難くなるため、重合反応が阻害されやすくなると考えられる。

[0032] [化5]



（前記式（1）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して少なくとも10の炭素原子を有するアルキル基である。）

[0033] 式（1）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して少なくとも10の炭素原子を有するアルキル基であり、少なくとも11の炭素原子を有するアルキル基であることがより好ましい。式（1）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が、それぞれ独立して少なくとも10の炭素原子を有するアルキル基であり、好ましくそれぞれ独立して少なくとも11の炭素原子を有するアルキル基であると、加熱温度以下の例えば20℃～40℃の室温でも、20℃未満の低温でも、有機過酸化物が分解し難く、硬化性樹脂組成物の貯蔵安定性がよく、優れたポットライフを有する。式（1）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して30以下の炭素原子を有するアルキル基であってもよい。式（1）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一でも異なってもよい。成分（C）のパーオキシジカーボネート型の有機過酸化物は、式（1）中のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状若しくは環状、又はそれらの3つの組み合わせであるアルキル基であって

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は、式(1)中の $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して少なくとも10の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキル基であることがより好ましい。式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ が、それぞれ独立して少なくとも10の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキル基であると、100℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱でラジカルを生成する場合であっても、加熱温度以下の例えば20℃~40℃の室温でも、20℃未満の低温でも、有機過酸化物がより分解し難く、貯蔵安定性がよりよく、優れたポットライフを有する。

[0034] 成分(C)の前記式(1)で表される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℃~80℃であることが好ましく、55℃~75℃でもよく、55℃~70℃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℃~80℃であると、例えば100℃以下、好ましくは80℃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、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)の前記式(1)で表される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200~1000であることが好ましく、250~800でもよく、300~700以下でもよい。

[0035] 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(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)、ジミリスチルペルオキシジカーボネート(例えば、Nouryon社製のPerkadox 26等)、ジトリデシルパーオキシジカーボネート(Alfa Chemistry社製)、ジステアシルパーオキシジカーボネート(SAGECHEM LIMITED社製)が挙げられる。

[0036] 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。

[0037] （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。

[0038] （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、光の照射によってアルキルラジカルを生成し、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Omni-rad（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 - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン等が挙げられる  
。

[0039] (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、10  
0℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱で硬化させた場合でも、被着  
物に対して密着性のよい硬化物が得られる。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。

[0040] 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SE5200SEE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。

[0041] 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）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、有機充填剤である場合、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。

[0042] 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 $\mu$ m以上10 $\mu$ m未満であることが好ましく、0.012 $\mu$ m以上5 $\mu$ 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。

[0043] (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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] (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。

[0047] (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等を挙げるることができる。

[0048] 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。

[0049] 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）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。

[0050] 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。

[0051] 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）の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。

- [0052] 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。
- [0053] 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 = [芳香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、0.001～1.0であることが好ましく、0.01～0.8であることがより好ましく、0.1～0.6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。
- [0054] 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100℃以下、好ましく80℃以下の低温の加熱で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。
- [0055] 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2（官能基当量比2 = [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、0.001~0.8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、0.1~0.5であることがさらに好ましい。

[0056] 硬化性樹脂組成物中の成分(A)がエポキシ樹脂を含み、エポキシ樹脂が脂肪族エポキシ樹脂である場合、成分(A)中の脂肪族エポキシ樹脂は、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。

[0057] 硬化性樹脂組成物中の成分(A)がエポキシ樹脂を含み、エポキシ樹脂が脂肪族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るために、成分(A)の官能基当量数に対する脂肪族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 = [脂肪族エポキシ樹脂成分(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、0.05~0.6であることがより好ましく、0.1~0.5であることがさらに好ましい。

[0058] 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、硬化速度を速めて効率よく、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。

[0059] 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80℃以下の低温の加熱で硬化させるために、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4(官能基当量比4 = [成分(A2)のオキセタン基当量数] / [成分(A)の官能基当量数])が、0.001~0.8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、0.01～0.5であることがさらに好ましい。

[0060] 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物が得られる。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱で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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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、樹脂組成物を作製した直後（例えば30分間以内）、及び、硬化性樹脂組成物を室温、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（HB

DV-I型又はRVDV-I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100Pa・s以下であることが好ましく、80Pa・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。

#### [0070] 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。

#### [0071] 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、スピンコート塗工等）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。

#### [0072] 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℃以下、好ましくは80℃以下、より好ましくは75℃以下、さらに好ましくは70℃以上、好ましくは45℃以上、より好ましくは55℃以上の温度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分以上4時間以内であること好ましく、30分以上2時間以内であることがより好ましく、30分以上60分以内であることがさらに好ましい。

#### [0073] 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、例えば、少なくとも100℃以下、好ましくは80℃で60分間硬化させることによって硬

化物が得られる。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 $0^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $1^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $2^{\circ}\text{C}$ ～ $130^{\circ}\text{C}$ であることがさらに好ましく、 $3^{\circ}\text{C}$ ～ $120^{\circ}\text{C}$ であることがよりさらに好ましい。得られる硬化物の $T_g$ が $200^{\circ}\text{C}$ 以下であれば、低温で硬化が可能な硬化物が得られる。ガラス転移温度の測定は、 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $250^{\circ}\text{C}$ の範囲、周波数 $10\text{Hz}$ 、昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、ひずみ振幅 $5\mu\text{m}$ 、引張法で測定する。 $T_g$ 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 $T_g$ とする。

#### [0074] 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、 $100^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $80^{\circ}\text{C}$ 以下の低温の加熱で硬化可能である接着剤を用いて電子デバイスを提供することができる。

#### 実施例

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 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 / e q。

(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 / e q。

(A1-3) : 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 / e q。

(A1-4) : 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 / e q。

(A1-5) : 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 / e q。

[0078] 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 / e q。

(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 / e q。

[0079] 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) ボラート

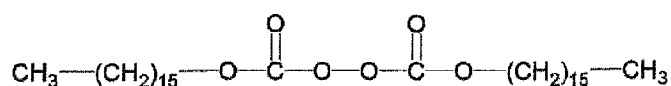
(B-2) : IK-1FG (サンアプロ株式会社製)

[0080] 成分 (C) : 前記式 (1) で表されるパーオキシジカーボネート型の有機過

## 酸化物

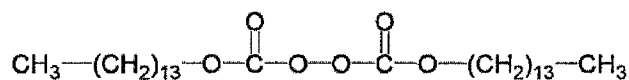
(C-1) : Perkadox 24 L (Nouryon社製)、ジセチルパーオキシジカーボネート、1時間半減期温度が65℃、分子量が570.9、式(1)におけるR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が、それぞれ16の炭素原子を有するヘキサデカン基(−(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>−CH<sub>3</sub>)、常温(約20℃~25℃)で固体(粉体)。

[化6]



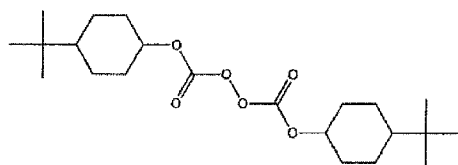
(C-2) : Perkadox 26 (Nouryon社製) ジミリスチルペルオキシジカーボネート、分子量が514.8、式(1)におけるR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が、それぞれ14の炭素原子を有するテトラデカン基(−(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>−CH<sub>3</sub>)。

[化7]



(C-3) : パーロイルTCP (日油株式会社製)、ビス(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、常温(約20℃~25℃)で固体(粉体)。

[化8]



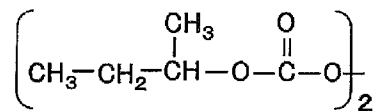
(C-4) : ジトリデシルパーオキシジカーボネート (Alpha Chemistry社製) 分子量が486.72、常温(約20℃~25℃)で固体(粉体)

(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)

[0081] 成分(C') : 前記式(1)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>がそれぞれ10未満の炭素原子を有するアルキル基である、パーオキシジカーボネート型の有機過酸化物

(C'-1) : ルペロックス225 (アルケマ吉富株式会社製)、ジ(セカンドアリーブチル)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、常温(約20℃~25℃)で液体。

[化9]



[0082] (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)

[0083] (E) 光ラジカル発生剤

(E-1) : Omirad (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

[0084] (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、レーザー回折散乱法による体積基準の粒度分布における積算50%の平均粒径1.5μm (カタログ値)。

(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、レーザー回折散乱法による個数基準の粒度分布における積算50%の平均粒径0.012 $\mu\text{m}$  (カタログ値)。

[0085] (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。

[0086] (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、平均粒径が0.5 $\mu\text{m}$  (カタログ値)。

[0087] (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)

[0088] 実施例1~11、比較例1

表1及び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及び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。また、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示す。

[0089] 実施例12及び13

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12及び実施例13の樹脂組成物を製造する。実施例12及び実施例13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12及び実施例13も同様に80 $^{\circ}\text{C}$ 以下の低温の加熱で硬化させることが可能で、長時間のポットライフを有することができることが想定される。

[0090] 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及び2に示す。

[0091] 硬化性樹脂組成物の粘度

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、硬化性樹脂組成物を調製から1時間以内に、25℃で、硬化性樹脂組成物の粘度を初期粘度として測定した。25℃で10時間静置した後の硬化性樹脂組成物の粘度を10時間（10hr）粘度とした。25℃で24時間静置した後の硬化性樹脂組成物の粘度を24時間（24hr）粘度とした。

[0092] ポットライフ

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、硬化性樹脂組成物を調製から1時間以内に、25℃で、硬化性樹脂組成物の粘度を測定した。次に、25℃、湿度50%の環境にて、密閉容器に保存された硬化性樹脂組成物の一部を、10、24時間後に密閉容器から取り出し、硬化性樹脂組成物の粘度を測定した。初期粘度測定時から、10時間後までの粘度の増粘倍率（10時間後の粘度÷初期の粘度）が1.0倍以下である場合の判定を優良（Excellent、「E」）、1.0倍よりも高く2.0倍以下の場合を良好（Good、「G」）、それ以上の場合を良好ではない（Bad、「B」）とした。また、24時間後まで粘度の増粘倍率（24時間後の粘度÷初期の粘度）が1.0倍以下である場合の判定を優良（Excellent、「E」）、1.0倍よりも高く5.0倍以下の場合を良好（Good、「G」）、それ以上の場合を良好ではない（Bad、「B」）とした。表中「>5.0」は、24時間後までの粘度の増粘倍率が5.0を超えていることを表す。

[0093] 硬化物の作製

実施例1～11及び比較例1の各硬化性樹脂組成物を、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。

[0094] 80℃硬化性

まず、厚さ3mm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℃で60分間、送風乾燥機で加熱して硬化させた。硬化性樹脂組成物が固形であり、タック性もない場合は優良（Excellent、「E」）、固形でありタック性がある場合は良好（Good、「G」）、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。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。

[0095]

[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	
(A)	(A1)	(A1-1)	AER9000	13.89	48.36	13.89	—	92.4	82.4
		(A1-2)	EXA-850CRP	—	—	—	18.65	—	—
		(A1-3)	YX8000	22.47	—	22.47	29.65	—	—
		(A1-4)	2021P	9.5	16.54	9.5	—	—	—
		(A1-5)	ED-509S	—	—	—	—	—	—
	(A2)	(A2-1)	OXT-221	15.64	—	15.64	11.6	—	—
		(A2-2)	OXT-101	—	—	—	—	—	—
(B)	(B-1)	PI2074	3	—	2	2	1	1	
	(B-2)	IK-1FG	—	1	—	—	—	—	
(C)	(C-1)	Perkadox24L	0.2	0.5	1	2	3	3	
	(C-2)	Perkadox26	—	—	—	—	—	—	
	(C-3)	パ-ロイルTCP	—	—	—	—	—	—	
(C')	(C'-1)	ルベロックス225	—	—	—	—	—	—	
(D)	(D-1)	DETX	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
(E)	(E-1)	Omnirad184	—	—	—	—	—	—	
(F)	(F-1)	SE5200SEE	30	30	30	22	—	—	
	(F-2)	TS720	3	3	3	10	—	10	
(G)	(G-1)	S530	1.8	0.5	2	3	3.5	3.5	
(H)	(H-1)	IXEPLAS-A1	—	—	—	1	—	—	
(I)	(I-1)	チタンブラック13M	0.4	—	0.4	—	—	—	
total:			100	100	100	100	100	100	
80C硬化性			E	E	E	E	E	E	
初期粘度(Pa·s)			4.1	3.5	3.9	22.7	1.0	18.6	
10hr(Pa·s)			4.1	3.5	3.9	22.7	1.0	18.6	
24hr(Pa·s)			4.0	3.7	4.4	37.8	1.1	18.2	
10hr後の増粘倍率			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
判定			E	E	E	E	E	E	
24hr後の増粘倍率			1.0	1.1	1.1	1.7	1.0	1.0	
判定			E	G	G	G	E	E	

[0096]

[表2]

			実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	
(A)	(A1)	(A1-1)	AER9000	—	—	23.15	13.89	13.89	13.89
		(A1-2)	EXA-850CRP	17.16	14.54	—	—	—	—
		(A1-3)	YX8000	—	—	18.73	22.47	22.47	22.47
		(A1-4)	2021P	6.48	16.48	3.96	9.5	9.5	9.5
		(A1-5)	ED-509S	—	17.41	6.28	—	—	—
	(A2)	(A2-1)	OXT-221	37.36	13.57	6	15.64	15.64	15.64
		(A2-2)	OXT-101	—	—	3.78	—	—	—
(B)	(B-1)	PI2074	2	2	2	2	2	2	
	(B-2)	IK-1FG	—	—	—	—	—	—	
(C)	(C-1)	Perkadox24L	1	1	—	—	6	—	
	(C-2)	Perkadox26	—	—	1	—	—	—	
	(C-3)	パ-ロイルTCP	—	—	—	1	—	—	
(C')	(C'-1)	ルベロックス225	—	—	—	—	—	1	
(D)	(D-1)	DETX	—	—	0.1	0.1	0.1	0.1	
(E)	(E-1)	Omnirad184	1	—	—	—	—	—	
(F)	(F-1)	SE5200SEE	30	30	30	30	25	30	
	(F-2)	TS720	3	3	3	3	3	3	
(G)	(G-1)	S530	2	2	2	2	2	2	
(H)	(H-1)	IXEPLAS-A1	—	—	—	—	—	—	
(I)	(I-1)	チタンブラック13M	—	—	—	0.4	0.4	0.4	
total:			100	100	100	100	100	100	
80℃硬化性			E	E	E	E	E	E	
初期粘度(Pa・s)			5.0	7.9	2.3	3.8	4.0	3.7	
10hr(Pa・s)			5.0	7.9	2.3	3.8	4.0	4.8	
24hr(Pa・s)			5.0	7.9	2.5	硬化	7.6	硬化	
10hr後の増粘倍率			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	
判定			E	E	E	E	E	G	
24hr後の増粘倍率			1.0	1.0	1.1	>5.0	1.9	>5.0	
判定			E	E	G	B	G	B	

[0097] 表1及び2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、硬化性がよく、例えば100℃以下、好ましくは80℃以下の低温の加熱で硬化させることが可能であり、かつ、10時間後まで増粘倍率が1.0であり、優れたポットライフを有していた。24時間後になると、実施例10は、増粘倍率が2.0を超えて硬化した。また、実施例で得られたTgはいずれも0℃～200℃の範囲内であった。さらに、実施例4、7、8を除く、実施例で得られたTgはいずれも0℃～150℃の範囲内であった。

[0098] 比較例1は、80℃で硬化させることができるが、10時間後で増粘が確認され、ポットライフの効果が損なわれた。

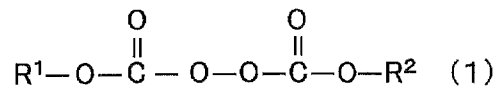
## 産業上の利用可能性

[0099] 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。

## 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) 下記式(1)で表され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。

[化1]



(前記式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して少なくとも10の炭素原子を有するアルキル基である。)

- [請求項2] 前記式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ が、それぞれ独立して少なくとも1の炭素原子を有する直鎖状、分岐状若しくは環状、又はそれら三つの組み合わせでありうるアルキル基である、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

- [請求項3] 前記成分(B)に含まれるヨードニウム塩が、下記式(2)で表されるヨードニウム塩化合物である、請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

[化2]



(前記式(2)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4] 前記式(2)中の $Z^-$ が、 $BF_4^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、又は $Ga(C_6F_5)_4^-$ 、 $C(CF_3SO_2)_3^-$ 、あるいは $[P(R^3)_aF_{6-a}]^-$ 、 $[C(R^3SO_2)_3]^-$ 、又は $[N(R^3S$

$O_2)_2]$  - (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。) 請求項3に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5]

前記成分(A)が、

(A1) エポキシ基当量が $100\text{ g/eq} \sim 1000\text{ g/eq}$ であり、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、請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項6]

前記成分(A1)は、エポキシ基当量が $200\text{ g/eq}$ 以上のエポキシ樹脂を含む、請求項5に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項7]

全体量を100質量部としたときの前記成分(C)の量が0.1～10質量部である、請求項1～6のいずれか1項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( $T_g$ )が $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 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。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/027623

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<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>B. FIELDS SEARCHED</b>		
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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/055784 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, 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
A	WO 2018/008462 A1 (NAMICS CO.) 11 January 2018 (2018-01-11) claims 1-9, paragraph [0009], examples 1-7	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 <b>30 August 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>12 September 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2023/027623</b>
-----------------------------------------------------------

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)	
WO 2018/008462 A1	11 January 2018	US 2019/0316009 A1 claims 1-9, paragraph [0008], examples 1-7 CN 109072014 A KR 10-2019-0024897 A TW 201816042 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>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</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G59/68; C09J11/06; C09J163/00; C09J171/00; C09J201/00; H01L21/52</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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				
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													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>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</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>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</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/008462 A1（ナミックス株式会社）11.01.2018（2018 - 01 - 11） [請求項1]-[請求項9], 段落[0009], 実施例1-7</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			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	A	WO 2018/008462 A1（ナミックス株式会社）11.01.2018（2018 - 01 - 11） [請求項1]-[請求項9], 段落[0009], 実施例1-7	1-12
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												
A	WO 2018/008462 A1（ナミックス株式会社）11.01.2018（2018 - 01 - 11） [請求項1]-[請求項9], 段落[0009], 実施例1-7	1-12												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>30.08.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>12.09.2023</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>小森 勇 4J 4770</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>													

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/JP2023/027623

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)			
-----							
WO	2018/008462	A1	11.01.2018	US	2019/0316009	A1	
				請求項1-9, 段落[0008], 実施例1-7			
				CN	109072014	A	
				KR	10-2019-0024897	A	
				TW	201816042	A	
-----							