

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4394281号
(P4394281)

(45) 発行日 平成22年1月6日(2010.1.6)

(24) 登録日 平成21年10月23日(2009.10.23)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 59/66	(2006.01)	C08G 59/66
C08G 59/42	(2006.01)	C08G 59/42
C08G 59/50	(2006.01)	C08G 59/50
C09J 163/00	(2006.01)	C09J 163/00
H01L 21/60	(2006.01)	H01L 21/60

311S

請求項の数 17 (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-540193 (P2000-540193)
(86) (22) 出願日	平成11年1月14日 (1999.1.14)
(65) 公表番号	特表2002-509178 (P2002-509178A)
(43) 公表日	平成14年3月26日 (2002.3.26)
(86) 國際出願番号	PCT/IE1999/000001
(87) 國際公開番号	W01999/036484
(87) 國際公開日	平成11年7月22日 (1999.7.22)
審査請求日	平成17年10月25日 (2005.10.25)
(31) 優先権主張番号	980028
(32) 優先日	平成10年1月16日 (1998.1.16)
(33) 優先権主張国	アイルランド(IE)
(31) 優先権主張番号	60/095,458
(32) 優先日	平成10年8月6日 (1998.8.6)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	501194879 ロックタイト (アール アンド ティー リミテッド) LOCTITE (R & D) LIM ITED アイルランド国 24 ダブリン ホワイ ツタウン トラット ビジネス パーク (番地なし)
(73) 特許権者	500538520 ヘンケル コーポレイション HENKEL CORPORATION アメリカ合衆国 06067 コネチカッ ト州 ロッキー ヒル トラウト ブルッ ク クロッシング 1001

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬化性のエポキシベースの組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) 1分子当り2以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物；
- (b) 1分子当り2以上のチオール基を有するポリチオール化合物；
- (c) 潜在硬化剤；及び
- (d) 室温で、上記(a)、(b)、(c)の混合物中に実質的に不溶性である、少なくとも1種類の固体有機酸を有し、

前記固体有機酸が、0.1~500ミクロンの範囲の平均粒径を有し、かつ4-ニトログアイアコール、3,4,5-トリメトキシ安息香酸、ヘキサクロロフェン、3,5-ジニトロサリチル酸、4,5,7-トリヒドロキシフラバノン、2,2-ジチオサリチル酸、フロログルシノール、フマル酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2,5,7,8-テトラメチルクロマン-2-カルボン酸、パモ酸、アスコルビン酸、サリチル酸、クエン酸、3,4-ジヒドロキシ桂皮酸、2,3-ジシアノヒドロキノン、バルビツール酸、テトラヒドロキシ-p-ベンゾキノン、パラバン酸、フェニルボロン酸、5-フェニルメルドラムの酸、メルドラムの酸および酒石酸からなる群から選択されること

を特徴とする一液型のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

前記固体有機酸の平均粒径は5~100ミクロンの範囲であることを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

前記エポキシ化合物が、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールA D、カテコール、レゾルシノールのポリグリシジルエーテル、多価アルコールとエピクロロヒドリンとを反応させて得られるエポキシ化合物、エポキシ化オレフィン樹脂、エポキシ化フェノールノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエーテルエステル、ポリグリシジルエステル、ウレタン変性エポキシ類及び芳香族アミンとエピクロロヒドリンに基づくポリエポキシ化合物からなる群より選ばれる1分子当たり平均2以上のエポキシ基を有するポリマー性エポキシドであることを特徴とする請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

10

前記ポリチオール化合物が、トリエチロールプロパントリス(-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールボリ(-メルカプトプロピオネート)、エチレングリコールビス(-メルカプトプロピオネート)、アルキルポリチオール類及び芳香族ポリチオール類からなる群より選択されることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

前記組成物中の前記エポキシ化合物と前記ポリチオール化合物の割合は、エポキシ当量対チオール当量の比率が、0.5:1~1.5:1であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

20

【請求項 6】

前記潜在硬化剤(c)が、100重量部のエポキシ化合物(a)当たり、1~60重量部の量で存在することを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

前記固体有機酸が、100重量部の潜在硬化剤(c)当たり、0.1~80重量部の量で存在することを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】

前記固体有機酸が、10~50ミクロンの範囲の平均粒径を有することを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

30

【請求項 9】

2種類以上の固体有機酸を含有することを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 10】

更に、(e)チキソトロビイ授与成分を含有することを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 11】

電子部品を基板に搭載するための接着剤として使用される請求項1~10のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 12】

40

半導体装置と、該半導体装置が電気的に結合される回路板とをアンダーフィルシールするに使用される請求項1~11のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 13】

前記半導体装置が、キャリア基板上に取付けた半導体チップを含む請求項1~2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 14】

キャリア基板上に取付けた半導体チップを有する半導体装置；及び、該半導体装置が電気的に結合された回路板を有し、

前記キャリア基板と半導体装置との間のスペースが、請求項1~13のいずれかに記載の組成物の硬化生成物でシールされていることを特徴とする半導体装置の実装構造。

50

【請求項 15】

半導体装置と、該半導体装置が電気的に結合された回路板を有し、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を用いて、組立られたことを特徴とする電子装置。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 13 の組成物を、キャリア基板上の適切な位置にディスペンスする工程；前記組成物を乗せた位置の上に、電子部品を配置する工程；前記電子部品と、前記キャリア基板とを合わせる工程；および、合わせた電子部品とキャリア基板とを、前記組成物を硬化可能な条件にさらすことを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の組成物を使用する方法。

【請求項 17】

電子部品と、該電子部品が搭載されているキャリア基板との間のスペースをアンダーフィルする方法であって、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の組成物の所定量を、前記電子部品と前記キャリア基板との間のスペースにディスペンスする工程；および、前記エポキシ樹脂組成物を、硬化する条件にさらすことを特徴とするアンダーフィル方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、1分子当たり 2 以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、潜在硬化剤；及び、室温において、前記の成分の混合物中に実質的に不溶性である少なくとも 1 つの固体有機酸；を有するもののような硬化性のエポキシ - ベースの組成物に関する。この固体有機酸は、脂肪族、環式脂肪族及び芳香族のカルボン酸、及びその誘導体、脂肪族、環式脂肪族及び芳香族のキノン類及びその誘導体、フェノール類及びその誘導体、エノール化性の脂肪族、環式脂肪族及び芳香族の化合物及びその誘導体からなる群から選択される。固体有機酸は、約 12.0 以下の pK_a を有し、適切には、約 10 以下の pK_a 、更に適切には、約 9.0 以下の pK_a 、また、更に望ましくは、約 7.5 以下の pK_a を有する、

【0002】

本発明の他の態様では、改良されたレオロジイ特性、例えば、向上した保存寿命安定性、特に、時間経過において降伏点保持に関して、時間経過において粘度保持に関して、そして、室温ポット寿命を有する硬化性の、一液型のエポキシ - ベースの組成物が提供されるものである。

【0003】

【関連技術の簡単な説明】

硬化性の、エポキシ - ベースの組成物は、よく知られている。そのような組成物は、接着剤として、被覆剤、シール剤として用いられ、また、キャスティング剤としても用いられる。エポキシ - ベースの組成物は、プリント回路板 (PCBS) のための耐熱性プリント回路積層物の製造のための電子工業でも用いられる。硬化性の、エポキシ組成物の 1 つの用途は、表面実装部品を PCBS に結合するものである。

【0004】

エポキシ / ポリチオール - 含有の組成物は、通常、二液型の組成物として用いられてきた。これは、少なくとも 1 つには、エポキシ樹脂とポリチオール成分と液体（可溶性）3 級アミン硬化剤或いは硬化物を有する一液型の組成物の不安定性によるものである。エポキシ樹脂 - ポリチオール及び硬化剤或いは硬化物を室温で混合した、この種の一液型の組成物は、ワーキングライフまたは "ポット" ライフが数分から数時間の短いオーダーを有する。これらの特性により、そのような組成物のエンド使用の適用が实际上限定される。従って、多くの通常のエポキシ / ポリチオール成分は、二液型の組成物として処方されてきた。

【0005】

一液型エポキシ樹脂接着剤処方で使用された市販の潜在硬化剤は、通常、良好な安定性と高温で温和な反応性との組合せを有するような組成物を供する。そのような市販の潜在硬化剤の例は、ジシアソジアミド及び 2 塩基酸ジヒドラジドを含む。これらの硬化剤は、

10

20

30

40

50

すぐれた貯蔵安定性を有するエポキシ樹脂組成物を処方するに有用である。然し乍ら、硬化を行うために、これらの硬化剤は、通常、長い時間、150以上 の温度に加熱する必要がある。

【0006】

米国特許第5,430,112号(サカタ)には、(a)固体分散-タイプのアミンアダクト潜在硬化促進剤、或いは(b)その分子中に、1以上のイソシアネート基を含有する化合物と、その分子中に、2以上の第1及び/或いは第2アミノ基を含む化合物との間の反応の生成物を用いる場合、高い安定性、即ち、高いポット寿命を有すると報告されている、エポキシ樹脂/ポリチオール組成物が開示されている。上記の化合物(a)と(b)は、各々、高温で、活性化される、"潜在硬化剤"として作用すると報告されている。特に、米国特許第5,430,112号に開示される組成物は、(1)その分子中に2以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(2)その分子中に2以上のポリチオール基を有するポリチオール樹脂、(3)(a)固体分散-タイプのアミンアダクト潜在硬化促進剤、或いは(b)その分子中に、1以上のイソシアネート基を含有する化合物と、その分子中に、2以上の第1及び/或いは第2アミノ基を含む化合物との間の反応の生成物である促進剤を含む。10

【0007】

市販の固体分散-タイプのアミンアダクト潜在硬化促進剤は、商標: Ajicure PN-H或いはAjicure PN-23(日本、東京の味の素社から市販)の下に販売されるものである。これらのアミンアダクト潜在硬化促進剤を含有する組成物は、液体或いは可溶性の第3アミン硬化剤に基づいた通常の処方物よりも向上された室温安定性を示す。然し乍ら、実際上、室温で1週間以上のポット寿命を有する、そのような組成物は、硬化する能力は不足し、即ち、80で、30分以下で硬化する能力はない。20

【0008】

米国特許第5,430,112号のエポキシ樹脂/ポリチオール組成物の安定性は、固体分散性アミンアダクト潜在硬化促進剤及び/或いはイソシアネートとアミン含有基との反応の生成物を使用することにより、向上されることが報告されるが、然し乍ら、Ajicure PN-23を含有する組成物を説明していない。然し乍ら、少なくとも市販のAjicure PN-Hについては、向上された安定性が、ゲル時間の犠牲によって達成される、即ち、大きな安定性は、ゲル時間の増加するという望ましくない効果と共にのみ、達成される。30

【0009】

米国特許第5,430,112号には、潜在硬化剤(アミンアダクト)を表面処理するために固体有機或いは無機酸の使用及び潜在硬化剤を作製するためにそれを使用することも記載している。硬化剤を酸で処理することは、硬化剤が通常固体状態である場合、硬化剤粒子の表面上の活性な塩基物質を中和するために設計されている。有機或いは無機の酸は、表面処理が可能になるように、または、潜在硬化剤を作るために、しばしば液体状態または溶液状態である。

【0010】

日本特許公開公報S61-159417号(日本特許No.92014701)の、英語アブストラクト(ダウエント作成)(アクセッションno.86-229126)は、1分子当たり上記のエポキシ基を平均1以上含有するエポキシ化合物、硬化剤(潜在のものでなく)として、1分子中に平均1以上のチオール基を含有するチオール化合物を、硬化促進剤として、アミン類を、硬化遮延剤として、1分子中に1カルボキシ基及び1チオ基を含有するメルカプト-有機酸を含有する、二液型の硬化性エポキシ樹脂組成物を開示している。40

【0011】

二液型のエポキシ組成物のためのゲル時間を高めるために関しては、日本特許公開番号56057820号が、エポキシ化合物、硬化剤としてチオール化合物を、硬化促進剤として、アミン類を、そして、硬化反応を遮延するために添加される酸を含有する組成物を50

使用することを記載している。使用的アミンが潜在でないため、この組成物は、一液型の組成物とする処方にために適さなく、そして、そのため、組成物の二液成分を一緒にすると数分内に硬化する組成物である。日本特許公開番号56057820号公報は、二液が一緒にされた場合にゲル時間の増加が得られた二液型の組成物を提供することに関すると思われる。これにより、混合された組成物が長時間使用できるようになる。上昇したゲル時間が、液体酸及びルイス酸のような酸成分の添加により得られる。日本特許公開番号56057820号公報は、貯蔵安定性のある組成物を提供することを目的とするものでなく、また、比較的に短いゲル時間のを保ちながら、貯蔵安定性を達成することを教示していない。

【0012】

10

電子工業においては、特定な適用温度要求性に注文された、熱硬化性プロファイルを有するエポキシ・ベースの組成物を提供することが望ましい。このようなプロファイルにすることは、部品をp c bに結合する間に、電子部品の一体性を保持するのに助けとなる。更に、そのような組成物が、室温ポット寿命を長くすることには望ましく、それにより、組成物は、p c bの表面に繰り返し塗布することができる。これにより、組成物の使用可能な塗布寿命を長くし、それにより、再現性のよいディスペンス特性が確保される。

【0013】

電子工業の進歩が、表面実装接着剤の正確な堆積を可能にし、臨界的な処理パラメータで、特に、高い全要求と処理能率の観点で、正確な取付が可能にした。人気が高まった小サイズのマイクロエレクトロニク部品は、チップ取付のために、ハンダ或いは接着剤を回路板上に正確に堆積させることをより重要なものとした。正確な取付が、得られない場合 - - 接着剤堆積技術が不正確なこと、或いは、特定の用途のための不適切なレオロジイ特性により接着剤が広がること、またはその両方により - - p c b上に部品の表面実装がまったく生じなかったり、そして、実装が生じた場合でも、実装が商業的に受け入れられるようには起こらないであろう。

20

【0014】

上記のような電子工業での適用のような特定の適用において、エポキシ・ベースの組成物が、規定される構造的完全性を有することが望ましい。これを得る1つの方法は、粘度やシリカのような、チキソトロピイ授与剤を添加することにより、既知の多数のものがある。まったく、デグッサ (D e g u s s a) は、商標 "A E R O S I L" の下で、多数の処理されたヒュームドシリカ入手できるようにし、そして、その使用がエポキシ樹脂中で、濃縮化とチキソトロピイ効果を付与することを示唆していた。C . D . W r i g h t と J . M . M u g g e e の "E p o x y S t r u c t u r a l A d h e s i v e s" , i n S t r u c t u r a l A d h e s i v e s ; C h e m i c a l a n d T e c h n o l o g y , S . R . H a r s h o r n , e d . , 1 1 3 ~ 7 9 , 1 3 1 (1986) を参照。

30

【0015】

従来、硬化性の、一液型の、エポキシ・ベースの組成物でのポット寿命での反応性の均衡性の望ましいものが、認識されていた。例えば、米国特許第3,597,410号 (L i e s k e) は、硬化が遅延するに効果的な量のバルビツール酸化合物を供することにより、硬化性エポキシ樹脂に基づいて、硬化性組成物の反応時間を長くする方法を開示する。その組成物は、高温において、比較的に遅い硬化性である。米国特許第3,597,410号の組成物は、分子中に1以上のエポキシ基を含有する硬化性エポキシとともに、有機ポリカルボン酸無水物エポキシ樹脂硬化剤及び硬化が遅延するに効果的な量のバルビツール酸化合物を含有する硬化性エポキシドを含む。米国特許第3,597,410号の目的は、反応時間或いはポット寿命を長くし、そして、高温でのエポキシ組成物の硬化を遅延させることである。

40

【0016】

米国特許第5,130,407号 (L e e) は、プリント回路基板のための熱耐性の回路積層体の製造のために使用されるエポキシ樹脂組成物に関する。用いる組成物は、エポ

50

キシ樹脂と鎖延長剤として、单一核のN-ヘテロ環式の脂肪化合物と、多官能性エポキシ樹脂と硬化剤とを、反応せしめることにより、得られた変性エポキシ樹脂である。バルビツール酸は、可能な鎖延長剤として述べられている。

【0017】

米国特許第5,260,432号(Pan)は、3-層の柔軟性プリント回路を形成するため、バルビツール酸により変性される組成物中に、ビスマレイミドを含有する熱耐性接着剤組成物に関する。

【0018】

英国特許出願第2 287 940号は、ディスペンサを用いて、電子部品をプリント線形成板上に結合するための液体エポキシ樹脂組成物に関する。この組成物は、エポキシ樹脂、アミン硬化剤、無機充填剤(仮焼タルクのような)、及び有機レオロジイ添加剤(変性ひまし油或いは有機アミドのような)を含む。

10

【0019】

ヨーロッパ特許出願第459,610号は、エポキシ樹脂、アミン-タイプの潜在硬化剤及び親水性シリカのエポキシ樹脂組成物に関する。良好な形保持性を有する組成物が、2以下のチキソトロピイ係数が得られるまで、成分を混合することにより、製造できる。チキソトロピイ係数は、25で0.5 rpmで測定された粘度と、25、5 rpmで測定された粘度との比率として、ヨーロッパ特許出願第459,610号に与えられる。更に、粘度変化対時間の度合い値(“チキソトロピイ係数変化比率”)が、ヨーロッパ特許出願第459,610号に記載される。

20

【0020】

現在の技術状態にもかかわらず、向上した貯蔵安定性、例えば、向上した室温ポット寿命のような特性を有し、また、長い機能寿命及び比較的に短い硬化時間を有するエポキシ樹脂組成物を供することは、望ましいものである。また、貯蔵安定性に加えて、特に、時間経過に対する降伏点保持、時間経過に対する粘度保持性に関して、向上した保存寿命安定性のような向上したレオロジイ特性を有する組成物を供することも望ましい。これらの特性のいくつか、或いは、すべてを有する組成物は、上記のように、工業的に、非常に有用である。

【0021】

【発明の簡単な説明】

30

本発明の第1態様において、向上した貯蔵安定性を有し、更に、長いワーキング寿命及び比較的に低い温度での比較的に短い硬化時間を有するエポキシ/ポリチオール組成物が供される。これらの組成物は、基本的にゲル時間に悪影響を与えることなく、ポット寿命を長くすることにより、安定性増大を与えるものである。

【0022】

更に、詳細には、本発明の第1態様において、エポキシ樹脂組成物は、次のものを含有する：

- (a) 1分子に2以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、
- (b) 1分子に2以上のチオール基を有するポリチオール化合物、
- (c) 潜在硬化剤、
- (d) 室温において、上記の(a)、(b)、(c)の混合物中で実質的に不溶性である、少なくとも1つの固体有機酸。

40

【0023】

適切には、上記の(a)、(b)、(c)の混合物中の酸の溶解度は、室温より高い温度において、上昇する。

【0024】

これらの本発明の組成物において、固体有機酸は、約12.0以下のpKaを有し、望ましくは、約10以下であり、更には、約9.0以下であり、また、約7.5以下のpKaを有する。

【0025】

50

更に、固体有機酸は、次の固体有機酸；即ち、脂肪族、環脂肪族及び芳香族のカルボン酸及びその誘導体、脂肪族、環脂肪族及び芳香族のキノン及びその誘導体、フェノール及びその誘導体及びエノール化性の脂肪族、環脂肪族及び芳香族の化合物及びその誘導体、の少なくとも1つから選択されるものである。好適には、選択された固体有機酸は、室温で、上記の(a)、(b)、(c)の混合物中に実質的に不溶性である。

【0026】

本発明は、エポキシ樹脂に基づく一液性の接着組成物の製造において、固体有機酸を使用することに関する。

【0027】

本発明の第1の態様の組成物は、更に、(e)チキソトロピイ付与剤を含有することにより、向上したレオロジイ特性が、付与され得る。10

更に、チキソトロピイ付与剤を含有する組成物は、貯蔵安定化及び低温硬化のような特性を保持する。

【0028】

本発明の第2の態様において、次の成分を有する、硬化性の、一液型の、エポキシ樹脂組成物が提供される。

(i) 少なくとも1種のエポキシ化合物を有するエポキシ成分：

(ii) 潜在硬化剤成分：

(iii) チキソトロピイ授与成分；及び、20

(iv) 固体有機酸成分。

【0029】

これらの組成物は、向上したレオロジイ特性を有する。この組成物の成分(i)、(ii)及び(iv)は、本発明の第1態様での、上記の、各々、成分(a)、(c)及び成分(d)で言及した酸に相当するものである。成分(iii)は、上記のチキソトロピイ付与剤(e)に相当する。

【0030】

この第2態様において、固体有機酸は、ポリチオール化合物を必然的に含有しない組成物のレオロジイ特性を改良するにも効果的である。言及されるレオロジイ特性は、改良された保存寿命安定性、特に、時間経過に対する降伏点保持に関して、時間経過に対する粘度保持及び室温ポット寿命のようなものを含むものである。特に、固体有機酸は、最初、降伏点を高め、そして、本発明の両方の態様で使用される固体有機酸を含まない、組成物から観察されるものを超えて、時間に対して、組成物の降伏点を安定化させる。降伏点（或いは降伏応力）は、一般的に、材料を流動化させるに必要な最小応力として、考えられる。30

【0031】

固体有機酸は、本発明のエポキシ樹脂組成物の、化学的及び物理的な両特性を安定化する。用語”本発明のエポキシ樹脂組成物”は、本明細書では、さらにチキソトロピイ授与成分を有するものを含めて、本発明の第1態様の組成物を表し、また、本発明の第2態様の組成物を表すものである。更に、この用語は、添加された1以上の成分を有する、このような組成物を含む。40

【0032】

本発明は、硬化すると、良好な接着強度を示すエポキシ樹脂組成物の反応生成物を提供する。

【0033】

実際の応用において、本発明のエポキシ樹脂は、アンダーフィルシール樹脂として用いられる。この応用において、組成物は、チップスケールパッケージ／ボールグリッドアレイ(CSP/BGA)組立体(キャリア基板上に実装された半導体チップを含む)のような半導体装置を、短時間の加熱硬化により、確実に回路板に結合するのを可能にする。

【0034】

本発明は、また、そのようなエポキシ樹脂組成物を製造する方法を提供し、また、例え50

ば、表面実装接着剤として、電子実装構造の製造に、そのようなエポキシ樹脂組成物を使用する方法を提供する。

【0035】

本明細書において、本発明について、用語“含有／有する”及び用語“有する／含む”は、述べられた特徴、整数、工程或いは成分の存在を特定して示すために用いられ、然し乍ら、1以上の他の特徴、整数、工程、成分或いはその基の存在或いは添加を排除するものではない。

【0036】

本発明は、発明の詳細な説明とともに以下の図面を参照することにより、より理解される。

10

【0037】

<本発明のエポキシ樹脂組成物の検討>

本発明の第1態様は、1分子当り2以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、1分子当り2以上のチオール基を有するポリチオール化合物、潜在硬化剤及び、エポキシ化合物、ポリチオール及び潜在硬化剤の混合物中に実質的に不溶性の、少なくとも1つの固体有機酸を含むエポキシ樹脂組成物を提供する。

【0038】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、向上した室温貯蔵安定性と延ばされた室温ワーキング寿命を示す。ポリチオール化合物を有する、組成物の第1態様の組成物は、成分(e)、チキソトロピイ授与成分を添加した場合でも、例えば、80～85のような、良好な低温硬化性を保持する。この組成物は、従って、組合された所望の特性；低温硬化性；貯蔵安定性及びレオロジイ安定性を有する。

20

【0039】

本発明の第2態様は、1分子当り2以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、潜在硬化剤、チキソトロピイ授与剤及び、エポキシ化合物及び潜在硬化剤の混合物中に実質的に不溶性の、少なくとも1種の固体有機酸を含むエポキシ樹脂組成物を提供する。

【0040】

本発明の第2態様のエポキシ樹脂組成物は、約100～180の範囲の温度に、約0.5～60分間加熱することにより、通常、硬化できる。然し乍ら、一般的に、組成物を適用した後、約125で、約3分間の硬化時間は、組成物を仕上げるに十分であり、その温度で、約10～15分間後には、完全な硬化が見られる。勿論、この硬化プロファイルは、選択された温度とエンドユーザーにより、詳細な要求に依存して、変えることができる。

30

【0041】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、比較的に温和な温度で、短時間の硬化条件で使用でき、そして、非常に良好な生産性が達せられる。組成物は、温和な温度で良好な硬化性を示し、一液型或いは二液型のどちらの組成物でも処方される。

【0042】

本発明の第1態様のエポキシ樹脂組成物は、以下の例1～49に示される方法により製造される。それは、固体有機酸、潜在硬化剤、エポキシ、ポリチオールそして、任意に、チキソトロピイ授与成分を混合するものである。望ましくは、固体有機酸は、潜在硬化剤の添加の前に、組成物に添加されるべきである。

40

【0043】

本発明の第2態様のエポキシ樹脂組成物は、以下の区分VとVIに示される方法により製造される。望ましくは、酸成分は、チキソトロピイ授与成分の添加の前に、エポキシ化合物と組合される。

【0044】

<エポキシ樹脂成分の検討>

本発明のエポキシ樹脂組成物のエポキシ化合物は、分子当り平均2以上のエポキシ基を有するポリマー性エポキシド(ポリヒドリックフェノール類のポリグリシジルエーテル

50

、例えればビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、カテコール、レゾルシノールのポリグリシジルエーテルが挙げられる）から選択される。ブタンジオール或いはポリエチレンジコール或いは、グリセリンのようなポリヒドリックアルコールを、ピクロロヒドリンと反応させることにより得られるエポキシ化合物も、適切である。エポキシ化（ポリ）オレフィン樹脂、エポキシ化フェノールノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂及び脂環式エポキシ樹脂も使用できる。また、ヒドロキシカルボン酸とエピクロロヒドリンと反応させて得られるもののような、グリシジルエーテルエステル、並びに、ポリカルボン酸とエピクロロヒドリンと反応させて得られるもののような、ポリグリシジルエステルものも使用できるものである。ウレタン変性エポキシ樹脂も適切である。

10

【0045】

他の適切なエポキシ化合物には、芳香族アミン類及びエピクロロヒドリンに基づくポリエポキシ化合物、例えは、N,N'-ジグリシジル-アニリン；N,N'-ジメチル-N,N'-ジグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン；N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン；N-ジグリシジル-4-アミノフェニルグリシジルエーテル；及びN,N,N',N'-テトラグリシジル-1,3-ブロピレンビス-4-アミノベンゾエート、が挙げられる。

これらのエポキシ化合物の組合せを用い得る。エポキシ樹脂の中で、適切なものは、シェルケミカル社からの、商標：EPON 828、EPON 1001、EPON 1009、EPON 1031、ダウケミカル社からのDER 331、DER 332、DER 334及びDER 542；及び日本化薬社日本からのBREN-Sの商標で市販されるもののような、フェノール化合物のポリグリシジル誘導体がある。他の適切なエポキシ樹脂には、ポリオール類等から製造されるポリエポキシド、及びフェノールフォルムアルデヒドノボラックのポリグリシル誘導体を含み、後者は、ダウケミカル社から商標：DEN 431、DEN 438、DEN 439で市販されるものである。クレゾールの類似物も、チバ-ガイギーコポレイションから市販される、ECN 1235、ECN 1273及びECN 1299である。SU-8は、インテレツ（Interez）社から市販のビスフェノールA-タイプエポキシノボラックである。

20

【0046】

アミン、アミノアルコール及びポリカルボン酸のポリグリシジルアダクトは、本発明に有用であり、F.I.C.コーポレイションからの、GLYAMINE 135、GLYAMINE 125及びGLYAMINE 115；チバガイギーコーポレイションからのARALDITE MY-720、ARALDITE 0500及びARALDITE 0510；及びシェルウイン-ウイリアム社からのPGA-X及びPGA-Cを含む市販の樹脂がある。エポキシ樹脂は、米国特許第5,430,112号で検討され、その全内容は、本明細書に組み入れられるものである。

30

【0047】

適切な反応性希釈剤が、エポキシ成分内の含有されるが、それには、单一官能性或いは特定の多官能性エポキシ樹脂が含まれる。反応性希釈剤は、少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ成分中のエポキシ化合物よりも低い粘度を有すべきである。通常、反応性希釈剤は、約250mPa.s.（cPs）より低い粘度を有すべきである。このような单一官能性エポキシ樹脂が、反応性希釈剤として、エポキシ成分内に含有される場合には、そのような单一官能性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂組成物の全量に基づいて約50部までの量で用いるべきである。

40

【0048】

单一官能性エポキシ樹脂は、約6～28個の炭素原子のアルキル基とエポキシ基を有すべきであり、その例には、C₆～C₂₈アルキルグリシジルエーテル、C₆～C₂₈脂肪酸グリシジルエステル及びC₆～C₂₈アルキルフェノールグリシジルエーテルが挙げられる。

【0049】

50

市販の单一官能性エポキシ樹脂反応性希釈剤としては、ミズリー州リッチモンドの Pacific Epoxy Polymersからの、商標名：PEP-6770（ネオデカン酸のグリシジルエステル）、PEP-6740（フェニルグリシジルエーテル）及びPEP-6741（ブチルグリシジルエーテル）が挙げられる。

【0050】

市販の反応性希釈剤としては、Pacific Epoxy Polymersからの、商標名：PEP-6752（トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル）、及びPEP-6760（ジグリシジルアニリン）が挙げられる。

【0051】

適切には、エポキシ樹脂は、組成物の全重量に基づいて、約40～80%の量であり、約45～70%である。上記の、所定の成分の量は、一般的には、本発明の第1態様及び第2態様の組成物に適用されることに留意すべきである。10

【0052】

<ポリチオール成分の検討>

本発明の第1態様の組成物のためのポリチオール化合物は、トリメチロールプロパントリス（-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（チオグリコレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（チオグリコレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（-メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールポリ（-メルカプトプロピオネート）、エチレングリコールビス（-メルカプトプロピオネート）のような、分子当り、2以上のチオール基を有するメルカプト化合物、ブタン-1,4-ジチオール、ヘキサン-1,6-ジチオールのようなアルキルポリチオール類、p-キシレンジチオール及び1,3,5-トリス（メルカプトメチル）ベンゼンのような芳香族ポリチオール類から選択される。ポリチオール類は、組成物の全重量に基づいて、約25～50%の量で、また、約33～40%の量で添加される。20

【0053】

好適には、組成物中のエポキシ組成物対ポリチオール化合物の比率は、チオール当量に対するエポキシ当量の比率が、約0.5:1～約1.5:1、約0.75:1～約1.3:1になるようなものである。

【0054】

上記のポリチオール成分は、本発明の第2態様の組成物中に任意に含まれることができる。本発明に使用されるに適する、ポリチオール化合物は、米国特許第5,430,112号に参照されるべきである。30

【0055】

<潜在硬化剤成分の検討>：

本発明のエポキシ樹脂組成物は、典型的に、熱活性化の、潜在硬化剤を少なくとも1つ含有する。そのような潜在硬化剤は、室温で実質的に不活性であるが、50以上の中では、エポキシ樹脂の熱硬化を行わせるような、活性化能力を有する。適切な硬化剤は、英国特許第1,121,196号（チバガイギーAG）、ヨーロッパ特許出願第1388465A号（味の素社）或いはヨーロッパ特許出願第193068A号（旭ケミカル社）に説明され、これらの各々の開示は、参考することにより本明細書に明確に組み入れられる。40

【0056】

ここで使用されるための他の適当な硬化剤は、アンカーケミカル2014のような市販のものを含む。英国特許第1,121,196号は、フタル酸無水物及び脂肪族ポリアミンの反応生成物を、特に、フタル酸とジエチルアミントリアミンを適当に等量割合の反応生成物を説明している。このタイプの硬化剤は、チバガイギーAGから、商標：CIBA HT 9506の下に市販されるものである。

【0057】

潜在硬化剤の他のタイプのものは、(i)多官能性エポキシ化合物、(ii)2-エチル-4-メチルイミダゾールのようなイミダゾール化合物及び(iii)フタル酸無水物50

の反応生成物である。多官能性エポキシ化合物は、米国特許第4,546,155号に開示されるような、分子中に2以上のエポキシ基を有する化合物であり、その開示は、参考して本明細書に組み入れる。このタイプの硬化剤は、味の素社から、商標：AJICURE N-23の下で市販され、それは、EPON 828（シェルケミカル社から市販される、ビスフェノールタイプのエポキシ樹脂 エポキシ当量184～194）、2-エチル-4-メチルイミダゾール及びフタル酸無水物のアダクトであると思われる。

【0058】

他の適切な硬化剤は、米国特許第5,077,376号に開示のものと、米国特許第5,077,112号のものにあり、用語”アミンアダクト潜在促進剤”のもの、或いは、その分子中に1以上のイソシアネート基を有する化合物と、その分子中に少なくとも1つの第1アミン或いは第2アミン基を有する化合物との反応生成物である。

10

【0059】

更なる潜在硬化剤は、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2,4-ジアミノ-8-2-メチルイミダゾリル-(1)-エチル-5-トリアジン、フチアジンとイソシアヌ酸との反応生成物、サクシノヒドラジド、アジポヒドラジド、イソフタロヒドラジド、o-オキシベンゾヒドラジド及びサルシロヒドラジドを含む。

【0060】

味の素社から市販の潜在硬化剤は、AMICURE MY-24、AMICURE G G-216及びAMICURE ATU CARBAMATEを含む。更に、NOVACURE HX-372（旭化成社；日本から市販の）も、使用できる。上記の、ヨーロッパ特許出願第459,614号を参照。

20

【0061】

潜在硬化剤は、100重量部のエポキシ樹脂当り、約5～45重量部の量、好適には、約1～30重量部、更に好適には、約10～20重量部の量で存在する。潜在硬化剤は、工業的に認められた方法により製造され、或いは市販から得られるものである。

【0062】

<固体有機酸成分の検討>

本発明のエポキシ樹脂組成物中で有用な固体有機酸は、1以上の酸官能性基を含まないが、酸性プロトンを有し、或いは、酸特性を有する、例えば、エノール化材料(enolisable material; エノール化できる材料)のような化合物を含む。

30

【0063】

本明細書では、用語”脂肪族”は、O、N或いはSのような、ヘテロ原子、1以上で、中断或いは置換され、或いはされないもので、C₁～C₄₀適切には、C₁～C₃₀の直鎖或いは分枝鎖のアルケニル、アルキル或いはアルキニルである。

【0064】

本明細書に用いた用語”環式脂肪族(脂環式)”は、環化された脂肪族のC₁～C₂₀適切には、C₃～C₂₀の基であり、O、N或いはSのような、1以上のヘテロ原子で、中断されたものを含む。

40

【0065】

用語”芳香族”は、C₃～C₄₀、好適には、C₃～C₃₀の芳香族基であり、1以上のヘテロ原子、O、N或いはSを含有するヘテロ環式芳香族基、および1以上のこれらの芳香族基が互いに縮合された縮合環システムを包含する。

【0066】

用語”カルボン酸”は、1個以上のカルボキシリ基を有する酸であり、それが2個以上存在する場合には、1個以上が任意にエステル化されていてもよく、そのエステル基は好適には、C₁～C₁₀アルキル基、好適には、C₁～C₄アルキル基を有する。

【0067】

用語”キノン”は、1以上のキノン基を有する化合物を含み、キノンを説明するために

50

用いる場合、用語'脂肪族'、'環式脂肪族'及び'芳香族'基或いはその基の組合せは、それらが直接に結合或いは環縮合により接合しているキノンに言及するために使用される。

【0068】

用語"フェノール"は、1以上のフェノール基を有する化合物を含み、フェノールを説明するために用いる場合、用語'脂肪族'、'環式脂肪族'及び'芳香族'基或いはその基の組合せは、それらが直接結合或いは環縮合により接合しているフェノールに言及するために使用される。

【0069】

用語"エノール化(enolisable)"は、1個以上のエノール化可能な官能性基を有する化合物を含むものである。 10

【0070】

用語"誘導体"は、1以上の位置で(ヘテロ原子上での直接的置換を含む)、次のもの 15 の1種以上による置換を意味する。即ち、

【0071】

$C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルケニル、カルボニル基、 $C = S$ 基のようなチオカルボニル基、カルボキシリル基、更に3以下のN原子を含有する $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルフェニル或いは $C_1 \sim C_4$ アルケニルフェニル；

OR、NR、SR、SSR(但し、Rはフェニル、脂肪族、環式脂肪族或いは芳香族基 20 である)であり

【0072】

{ここで、それらの各々は、任意に、任意の位置で、1以上の、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、OH、ハロゲン(F、Br、Cl、I)、フェニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルフェニル或いは $C_1 \sim C_4$ アルケニルフェニル或いはOR(Rはフェニル、カルボキシリル基、カルボニル基或いは芳香族基であり、及びRは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、OH或いはハロゲンで任意に置換されていてもよい。)によりさらに置換されていてもよい。}；

または、ニトロ、ニトリルまたはハロゲンである。

【0073】

有用な固体有機酸の例は、フェノール類、キノン類、カルボン酸類及びエノール化材料類である。エノール化材料の例は、バルビツール酸である。用語"酸"は、ポリカルボン酸及びポリフェノールを含むポリマー性の酸を含む。 30

【0074】

本発明の第1態様で有用な固体有機酸は、約5～35、好適には、15～30の範囲の温度で、エポキシ樹脂/ポリチオール/潜在硬化剤の組成物中に実質的に不溶性であるべきである。本発明の第2態様については、固体有機酸成分は、約5～35、好適には、15～30の範囲の温度で、エポキシ成分、潜在硬化剤、チキソトロピイ成分の混合物中に実質的に不溶性であるべきである。

【0075】

固体有機酸は、本発明のエポキシ樹脂組成物中の、100重量部のエポキシ樹脂に対して、約0.1～2.5重量部の濃度で、存在させるべきである。 40

【0076】

固体有機酸のpKaは、本発明の第1態様において、組成物中で使用された特定のポリチオールのものよりも低くあるべきであるが、本発明の第1及び第2態様のエポキシ樹脂組成物のために選択した固体有機酸のpKaは、エポキシ化合物と反応するほどに低くすべきではない。固体有機酸は、第1態様の組成物中で、固体有機酸が、可溶性の硬化剤および/またはポリチオールと硬化剤の反応生成物を中和するのに十分な量のみが溶解するような「リザーバー」として、機能することができるような、不溶性の程度を有するべきである。いかなる理論にも限定することを求めないが、このように、固体有機酸は、硬化剤を、組成物に添加したときに、溶解した硬化剤とポリチオール成分の間の化学的反応を 50

防止する作用をするであろう、そして、時間経過に対して、組成物を安定化する。

【0077】

実質的に不溶性の固体有機酸は、組成物の硬化の開始に必要な高い活性化温度より低い温度では、その状態で効果的な量で残存している。言及される活性化温度より低い温度としては、室温および約室温の温度を含むものである。換言すれば、ある量の固体有機酸が、固体状で残存し、その量は、組成物を安定化するに効果的なものである。従って、組成物中に存在する硬化開始種は、溶解した酸により、継続して中和される。勿論、特定の酸と硬化剤に依存して、安定化時間は変化する。当業者にとっては、特定の成分を適切に選択し、適切な量を用いることにより、所望のように、その時間をどのように変えるかを理解するであろう。

10

【0078】

本発明の第1態様の組成物に使用するに適する固体有機酸は、ポリチオール化合物のpKaよりも小さいpKaを有する。典型的なチオールは、約8～12の範囲内にpKaを有する。所望の酸は、約12.0以下のpKaを有するものであり、約10.0以下のpKaのものが好適であり、約9.0以下であり、更に好適には、約7.5以下のpKaを有する。2つ以上の固体有機酸の組合せを用いる場合には、その組合せのpKaは、約12.0以下であるべきである。通常、固体有機酸成分中の酸の少なくとも1つは、ポリチオールよりも小さいpKaを有し、即ち、約12.0以下のもの、そして好適には、約10.0以下の、またしばしば、約9.0以下のものそして、約7.5以下のものであるべきである。ポリチオールが、本発明の第2態様の組成物の成分である必要はないので、上記に説明のpKa値の酸が、第2態様で用いられることが望ましい。

20

【0079】

本発明の第1態様において、固体有機酸は、酸濃度が尽きるまで、溶解性潜在硬化剤と優先的に反応し、尽きた時には、潜在硬化剤が、本発明のエポキシ／ポリチオール組成物中のポリチオールと反応し、組成物の硬化を開始させるであろう。本発明の第2態様において、固体有機酸成分は、組成物中で実質的に不溶性で残り、それにより、固体有機酸が、組成物のレオロジイ特性を安定化するに効果的な量、存在するようになる。あるレオロジイ安定化は、可溶性酸により、可溶性潜在硬化剤を中和することにより、付与できるかもしだれない。上記の第1態様で説明したように、組成物中の不溶性の固体有機酸の効果的な量は、優先的に、該組成物中の少なくとも硬化開始種を中和するが、一方、中和工程で消費された溶解酸を置き換えるために溶解化される固体酸の十分な「リザーバー」が維持される。

30

【0080】

その酸は、約0.1～500ミクロンの範囲、好適には、約5～100ミクロンの、更に好適には、約10～50ミクロンの範囲の平均粒径を有することが、望ましい。粒径は、以下に詳細に検討されるように、固体有機酸の効果に影響を与えることが見いだされた。

【0081】

安定化効果が、80～85の温度で、合理的な時間内に、硬化する能力を実質的に害することなく、本発明の第1態様の組成物で達せられる。

40

【0082】

選択された酸の量は、水素当量、溶解度及び粒径により影響される。酸（カルボン酸及びキノンのような）の特定組合せが、個々に用いた酸よりも、大きい効果がある。

【0083】

固体有機酸は、一般式Iのカルボン酸から選択される。

【化10】



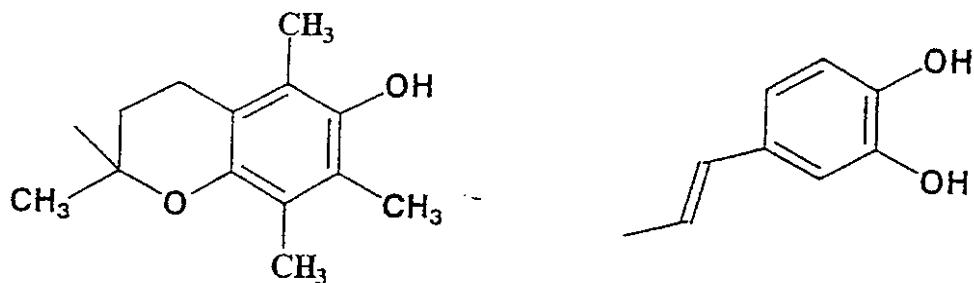
式I中、

50

R₁ は、トランス - C H = C H C O₂ H、 - C H = C H C O₂ R (R は C H₃)、 - C H₂ C (O R') (C O₂ R'') C H₂ C O₂ R''' [ここで、 R' は H、 C₁ ~ C₁₀ アルキル、 Ar であり、 R'' は H、 C₁ ~ C₁₀ アルキル、 Ar であり、 R''' は H、 C₁ ~ C₁₀ アルキル、 Ar である]、 C₁₁ ~ C₁₈ アルキル、 - (C H₂)_n C O₂ H [n は 1 ~ 9 である]、 - (C H R)_n C O₂ H [R は H、 O H、 n は 1 或いは 2 である]、 - C H (O R') R'' [R' は H、 アルキル、 R'' は C₁ ~ C₁₀ アルキル、 Ph]、 - C H = C H - A r 、

【化 11】

10



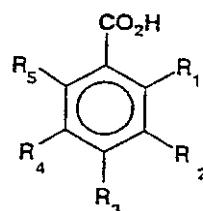
である。

20

【0084】

他の適切な化合物は、一般式 I I :

【化 12】



30

の安息香酸類である。

但し、式中、

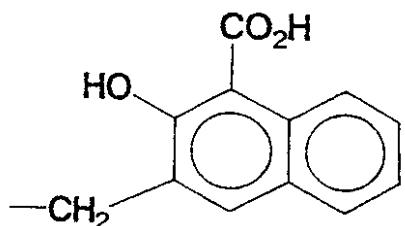
R₁ は、 H、 アルキル、 C X₃ のようなハロアルキル [但し X は、 F、 Cl、 Br、 I]、 アルケニル、 OH、 OR [但し R は、 アルキル、 Ph、 Bn、 Ar]、 - S - S - Ar - C O₂ H、 - S - S - Ar - S R [但し R は H、 アルキル、 ハロアルキル、 Ph、 Bn、 Ar]、 Ph、 Bn、 Ar、 C O₂ R [但し R は H、 アルキル、 Ph、 Bn、 Ar]、 C O R [但し R は H、 アルキル、 Ph、 Bn、 Ar]、 N O₂ あり；

R₂ は、 H、 アルキル、 C X₃ のようなハロアルキル [但し、 X は F、 Cl、 Br、 I]、 アルケニル、 Ph、 Bn、 Ar、 OH、 OR [R は アルキル、 Ph、 Bn、 Ar]、 - C H₂ Ar、 N O₂、 C O R [R は C₁ ~ C₁₀ アルキル、 Ph、 Bn、 Ar]、 C H O、 C O₂ R [R は H、 アルキル、 ハロアルキル、 Ph、 Bn、 Ar]、 或いは

【0085】

40

【化 13】



10

であり；

R₃ は、H、アルキル、CX₃ のようなハロアルキル [但し、X は F、Cl、Br、I]、アルケニル、OH、OR [但し、R はアルキル、Ph、Bn、Ar]、Ph、Bn、Ar、アルキル、CHO、CO-R [但し、R は、アルキル、Ph、Bn、Ar]、CO₂R [但し、R は、H、アルキル、Ph、Bn、Ar]、NO₂ であり；

R₄ は、H、アルキル、CX₃ のようなハロアルキル [但し X は F、Cl、Br、I]、アルケニル、OH、OR [但し R はアルキル、Ph、Bn、Ar]、NO₂、CO-R [但し、R は、アルキル、Ph、Bn、Ar]、CHO、CO₂R [但し、R は、H、アルキル、Ph、Bn、Ar]、Ph、Bn、Ar であり；

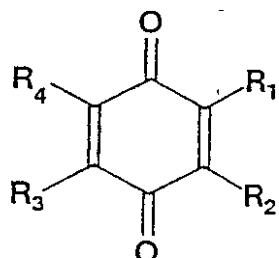
R₅ は、H、アルキル、CX₃ のようなハロアルキル [但し X は F、Cl、Br、I]、アルケニル、OH、OR [但し R は、アルキル、Ph、Bn、Ar]、Ph、Bn、Ar、CHO、CO-R [但し R は、アルキル、Ph、Bn、Ar]、CO₂R [但し R は、H、アルキル、Ph、Bn、Ar]、NO₂ である。

【0086】

一般式 III :

【化14】

20



30

のキノン類もまた、本発明の組成物に用いるに適する。

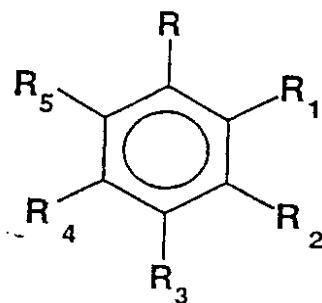
但し、式 III 中、R₁、R₂、R₃ 及び R₄ は、独立に、H、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、OR [R は H、アルキル、Ph、Ar、Bn]、CN、Ph、Ar である。

【0087】

一般式 IV :

【化15】

40



10

のフェノールも本発明の組成物に用いるのに適する。

但し、式中、

RはH、OHであり；

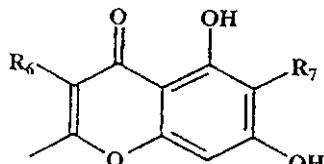
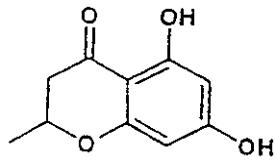
R₁は、H、アルキル、CX₃のようなハロアルキル[但し、Xは、F、Cl、Br、I]、アルケニル、Cl、F、Br、I、CN、OH、OR[但し、Rはアルキル、Ph、Bn、Ar]、NO₂、COR[但し、Rは、アルキル、Ph、Bn、Ar]、CHO、CO₂R[但しRはH、アルキル、Ph、Bn、Ar]、PhOHであり；

R₂は、H、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、OH、OR[但しRはアルキル、Ph、Bn、Ar]、Ph、Bn、-CH₂Ar、CN、F、Cl、Br、Iであり；

R₃は、H、アルキル、CX₃のようなハロアルキル[但し、XはF、Cl、Br、I]、アルケニル、NO₂、COR[但し、Rは、アルキル、Ph、Bn、Ar]、CHO、CO₂R[但し、Rは、アルキル、Ph、Bn、Ar]、OH、OR[但しRは、アルキル、Ph、Bn、Ar]、Ar、Bn、Ph、C(R)₂PhOH[但し、Rは、MeあるいはH]、C(R)₂Ar[但し、Rは、MeまたはH]、または

【0088】

【化16】



20

30

(但しR₆及びR₇は、独立にH、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、OH、OR[但しRはアルキル、Ph、Bn、Ar]である。)

であり；

R₄は、H、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、OH、OR[但し、Rはアルキル、Ph、Bn、Ar]、F、Cl、Br、I、CN、Ph、Bn、-CH₂Arであり；

R₅は、H、アルキル、CX₃のようなハロアルキル[但し、XはF、Cl、Br、I]、アルケニル、F、Cl、Br、I、CN、OH、OR[但し、Rはアルキル、Ph、Bn、Ar]、NO₂、COR[但し、Rは、アルキル、Ph、Bn、Ar]、CHO、CO₂R[但しRは、H、アルキル、Ph、Bn、Ar]、PhOHである。

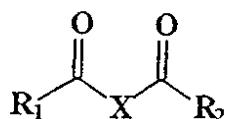
但し、一般式IVの化合物は、少なくとも1つのフェノール基があるように選択されることが条件である。

【0089】

一般式V：

【化17】

40



のようなエノール化材料も使用できる。

但し、

10

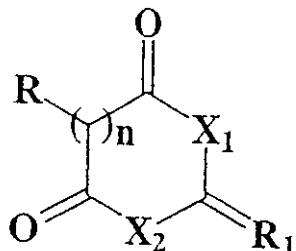
R₁或いはR₂は、N R' CON R'' R''' [但しR'は、H、アルキル、Ph、Ar、R''はH、アルキル、Ph、Arであり、R'''はH、アルキル、Ph、Ar]、OR [但しRは、H、アルキル、Ph、Ar]であり、

Xは、(CH₂)_n、C(R)₂ [但しRは、アルキル、Ph、Ar、CN]、O、S、NR [但しRはH、アルキル、Ph、Ar]であり、nは0~10である。

【0090】

エノール化物質は、一般式V I :

【化18】



から選択されてもよく、それも、本発明の用途に適切である。

但し(a) X₁ = X₂ = NH、R = H、R₁ = O、n = 1; または

(b) X₁ = X₂ = NH、R₁ = O、nは0であり、それにより、環式構造は、5

員環であり; または

30

(c) X₁ = X₂ = O、R = H、R₁ = (CH₃)₂、n = 1; または

(d) X₁ = X₂ = O、R = Ph、R₁ = (CH₃)₂、n = 1である。

【0091】

上記の式I~VIにおいて、Arは、置換フェニル、置換された或いはされない二環式の或いは多環式の芳香族の化合物、例えば、ナフタレン、置換ナフタレン等を表し、及びPhは、フェニルである。Bnは、置換或いは非置換のベンジル基である。アルキルは、直鎖或いは分枝鎖のC₁~C₂₀アルキル、適切には、C₁~C₁₀アルキルである。ハロアルキルは、1回以上、1個以上のハロゲンで置換されたアルキルとして説明される。アルケニルは、直鎖或いは分枝鎖のC₂~C₂₀のアルケニル、好適には、C₂~C₁₀である。アルキルが最もしばしばC₁~C₅のアルキルを表す場合の基としては、OR基、例えば、式III中の、及び式Iの基-CH(OR')R"のR'の定義におけるような基が挙げられる。用語"置換"は、上記に挙げた誘導体による置換も含む。

40

【0092】

固体有機酸は、例えば、4-ニトログニアコール、3,4,5-トリメトキシ安息香酸、ヘキサクロロフェン、3,5-ジニトロサリチル酸、4,5,7-トリヒドロキシフルバノン、2,2-ジチオサリチル酸、フロログルシノール、スマール酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸、トロロックス、パモ酸、アスコルビン酸、サリチル酸、クエン酸、3,4-ジヒドロキシ桂皮酸、2,3-ジシアノヒドロキノン、バルビツール酸、テトラヒドロキシ-p-ベンゾキノン、パラバン酸、フェニルボロン酸、5-フェニルメルドラム(Meldrum's)の酸及びメルフラムの

50

酸から選択される。

【0093】

これらの酸のうち、より高い安定性効果を有するものは、バルビツール酸、トロロックス（T r o l o x）及びフマール酸であり、バルビツール酸は、より良い安定化効果を示す。本発明に有用な多数の固体有機酸は、以下であり、また、検討を容易にするために、4つの群に分類した。

【0094】

< 固体有機酸の例 >

< フェノール官能基 >

4 - ニトログアイアコール

10

ヘキサクロロフェン

4 , 5 , 7 - トリヒドロキシフラバノン

フロロゲルシノール

< カルボン酸官能基 >

3 , 4 , 5 - トリメトキシ安息香酸

3 , 5 - ジニトロサルチル酸

2 , 2 - ジチオサルチル酸

フマール酸

3 , 4 - ジヒドロキシ安息香酸

3 , 4 , 5 - トリヒドロキシ安息香酸

20

T r o l o x (6 - ヒドロキシ - 2 , 5 , 7 , 8 - テトラメチルクロマン - カルボン酸)

パモ酸

アスコルビン酸

サルチル酸

クエン酸

3 , 4 - ジヒドロキシ桂皮酸

< キノン誘導体 >

2 , 3 - ジシアノヒドロキノン

30

テトラヒドロキシ - p - ベンゾキノン

< エノール化酸 >

バルビツール酸

パラバン酸

フェニルボロン酸

5 - フェニルメルドラムの酸

メルドラムの酸

【0095】

< チキソトロピイ授与成分の検討 >

本発明の第1態様の組成物の任意の成分”(e)”であり、本発明の第2態様の組成物の成分”(i i i)”である、チキソトロピイ授与成分は、溶融シリカ或いはヒュームドシリカのような補強シリカを含有し、そして、非処理であっても、その表面の化学的特性を変えるように処理されていてもよい。従って、どのような補強、溶融或いはヒュームドシリカが使用される。

40

【0096】

このような処理されたヒュームドシリカの例は、ポリジメチルシロキサン - 処理シリカ及びヘキサメチルジシラザン - 処理シリカを含有する。そのような処理シリカは、例えば、Cabot Corporationから、CAB-O-SIL ND-TSの商標で、そして、Degussa Corporationから、AEROSILとしての商標で例えば、AEROSIL R 805で商業的に入手できるものである。

【0097】

50

非処理シリカのものでは、非晶質及び含水性シリカが用いられる。例えば、市販の非晶質シリカは、約 7 nm の第 1 次粒子の平均粒径を持つ A E R O S I L 3 0 0 、約 1 2 nm の第 1 次粒子の平均粒径を持つ A E R O S I L 2 0 0 、約 1 6 nm の第 1 次粒子の平均粒径を持つ A E R O S I L 1 3 0 であり、そして、市販の含水性シリカは、約 4 . 5 nm の第 1 次粒子の平均粒径を持つ N I P S I L E 1 5 0 、約 2 . 0 nm の第 1 次粒子の平均粒径を持つ N I P S I L E 2 0 0 A 及び 1 . 0 nm の第 1 次粒子の平均粒径を持つ N I P S I L E 2 2 0 A (日本シリカ工業社で製造) を含む。

【 0 0 9 8 】

望ましいものは、低いイオン濃度を有し、更に、粒径は比較的に小さく(例えば、約 2 ミクロンのオーダーであり)、日本のアドマテクから、S O - E 5 の商標で、市販のシリカのようなものである。チキソトロピイ授与成分として使用される他の望ましい材料は、酸化アルミニウム、窒化シリコン、窒化アルミニウム及びシリカ被覆の窒化アルミニウムから構成される、或いは含有するものを含む。

【 0 0 9 9 】

チキソトロピイ授与剤は、最終使用の適用のレオロジイ要求性に依存しているが、エポキシ成分 1 0 0 部に対して、約 5 ~ 4 0 部、約 1 5 ~ 2 5 部のような領域の量で使用される。

【 0 1 0 0 】

接着剤として開発されたレオロジイ特性の特定のセットは、時間に対して変化する傾向がある。これら特性は、接着剤組成物の保存寿命の安定性に大きな影響を与え、その最終使用用途での接着剤のディスペンス性に影響を与える。多くの市販の接着剤は、現在市販のエポキシ - ベースの接着剤も含めて、本質的に化学的に不安定であり、製造者が推奨の冷蔵貯蔵条件の下でも、(時間経過に対する降伏点低下のような) 不安定なレオロジイ特性から悪影響を受ける。この不安定の程度は、しばしば温度に依存する。このような降伏点の不安定さは、時間経過に伴う組成物のディスペンス性に悪影響を及ぼし、ドットプロファイルの変化に起因して接着強度を弱める結果をもたらしうる。

【 0 1 0 1 】

特に、硬化性の一液型エポキシ樹脂の状況において、粘度上昇は、時間経過とともにしばしば見られ、比較的短時間で、しばしば劇的な粘度上昇を伴う。このような場合、ポット寿命は、広い領域の商業的な適用のためには短すぎると考えられる。このような粘度上昇は、重合開始の到来に少なくとも一部依存している。

【 0 1 0 2 】

降伏点の減少もまた、そのような組成物に時間経過において、生じることが観察される。このような降伏点の低下は、増粘剤、或いは、チキソトロピイ授与成分の添加により、その構造が増強された組成物において、特に、顕著である。

【 0 1 0 3 】

承知のように、時間経過によるレオロジイ特性の変化は、接着剤組成物の保存寿命安定性に悪影響を与える。このチキソトロピイ授与剤を有する本発明のエポキシ樹脂組成物は、典型的には、約 3 0 ~ 7 0 0 Pa の範囲で、好適には、1 5 0 ~ 4 5 0 Pa の範囲の降伏点を有し、約 2 5 °C の温度で測定された粘度は、約 1 ~ 5 0 Pa · s 、好適には、1 ~ 2 5 Pa · s の範囲で、望ましくは、1 ~ 1 0 Pa · s である。降伏点と粘度は、時間経過において、これらの各々の範囲に実質的に維持される。

【 0 1 0 4 】

<他の添加剤> :

どのような多数の従来の添加剤も、組成物の最終目的及び用途に依存して本発明のエポキシ樹脂組成物に添加してもよく、充填剤、チキソトロピイ付与剤(既に存在しない場合)、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、顔料、柔軟剤等を挙げることができる。

【 0 1 0 5 】

<本発明の組成物のエンドユース用途>

本発明のエポキシ樹脂組成物は、接着剤や被覆剤のようなエポキシ組成物の通常の適用

10

20

30

40

50

に使用するに適する。これらは、マイクロエレクトロニクス工業を一般的に含む電子工業において、使用される。エポキシ樹脂の1つ商業的な用途は、チップ接続用途において、表面実装半導体装置を、p c bに接続するためである。そのような結果を達成するための本発明の組成物の使用方法は、(i)該組成物の十分な量をキャリア基板上の適切な位置にディスペンスし、(ii)組成物を備える位置に電子部品を配置し、(iii)電子部品をキャリア基板に合わせ、そして(iv)合わせた電子部品/キャリア基板組立品を、本発明の硬化が生じるに適する条件にさらす工程を典型的に有する。

【0106】

他の商業的な用途は、半導体と、回路板と電気的に結合された装置との空間をシールするアンダーフィルシーラントとしてである。本発明のエポキシ樹脂組成物は、この目的に適するものである。10

【0107】

電子部品とキャリア基板(電子部品はキャリア基板上に搭載される)の間のスペースに、アンダーフィルする方法は、典型的には、本発明により、エポキシ樹脂成分の量を、電子部品とキャリア基板の間のスペース中に、ディスペンスし、そして、該エポキシ樹脂組成物が、硬化できる条件にさらすことによる。

【0108】

使用において、本発明のエポキシ樹脂組成物を、通常の方法で基板に適用される。適切な使用モードは、注射分配(シリングディスペンス)、ピン転写、スクリーン印刷、及び他の通常の接着剤分配装置による方法を含む。20

【0109】

チップ接合の用途において、そして図1(塗布された接着剤組成物のドットを備える基板を示している模式的ダイアグラムAとB)参照すると、降伏点が高いと、円錐形のドットを形成し、ある時間その形状を保持する(ドットA)。形状保持は、降伏点が十分に大きく、使用時間スケールに関して重力に抵抗することができるためである。降伏点が低すぎると、時間経過で広がってしまうドットになり、丸い外形(ドットB)となる。ドット形がその時間で広がり過ぎると、それがハンダランドを覆ってしまい、半導体チップのp c bに対する良好なコンタクトを妨げてしまう。

【0110】

図2は、本発明の第2態様によるエポキシ樹脂組成物4が、キャリア基板1(例えば、p c b)上の、ハンダランド3の間に配された実装構造を示す。半導体チップ2は、キャリア基板1の、エポキシ樹脂組成物4が配された位置の上に、配置され、その後、キャリア基板と半導体基板が合わせられる。図2は、キャリア基板1上に配されたエポキシ樹脂組成物4を示す。特定の例では、組成物を、代わりに、半導体チップ2上に塗布することが望ましく、或いは組成物を、キャリア基板1と半導体チップ2の両方に塗布することが望ましい。30

【0111】

エポキシ樹脂成分を次に硬化できるに適する条件にさらし、キャリア基板と半導体チップを互いに結合させる。通常には、これらの条件は、加熱硬化機構を含むものである。

【0112】

信頼性を向上するために、半導体チップ2とキャリア基板1の間のスペースは、本発明のエポキシ樹脂組成物であるアンダーフィルシーラント10で適切にシールされる。本発明のエポキシ樹脂組成物は、ロックタイト社から市販のもののような(ロックタイト製品番号3150も含む)、通常のアンダーフィルシーラントと組合せ、或いはその代わりに用いられる。アンダーフィルシーラントの硬化物は、その空間を完全に充填すべきである。

【0113】

キャリア基板は、Al₂O₃、SiN₃及びムライト(Al₂O₃-SiO₂)のセラミックス基板;ポリイミドのような、熱耐性樹脂の基板或いはテープ;ガラス-補強エポキシ;回路板として慣用的に使用されるABS及びフェノール基板から構成できる。図250

及び3において、ハンダランドは、電気結合手段として示される。

【0114】

図3の配置において、半導体装置20は、LSIのような半導体チップ（所謂、ベアチップ）22を、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて、樹脂23により、その間のスペースをシールして、キャリア基板21に結合することにより形成されたものである。この半導体装置を、回路板5の予定位置に取付け、そして、電極8と9を、ハンダのような適切な結合手段により、電気的に結合する。信頼性を向上するために、キャリア基板21と回路板5との間のスペースを、熱硬化性樹脂組成物の硬化物10であるアンダーフィルシリントでシールする。熱硬化性樹脂組成物の硬化物10は、キャリア基板1と回路板5の間のスペースを完全に充填する必要はないが、熱サイクルにより生じるストレスを解放する程度に充填される。10

【0115】

本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化反応物は、ここで使用される用途のために、すぐれた接着力と熱耐性と電気特性と、化学的耐性、耐湿性等のような許容される機械的特性を有するべきである。

【0116】

本発明を、上記で詳細に説明したが、以下の実施例は、更に、本発明の組成物により得られる利点と有利な点を説明する。

【0117】

【実施例】

20

以下の制限しない例で使用された材料は、次のように略称される。

<エポキシ樹脂>

”E P - 8 2 8 ” - E p i k o t e 8 2 8 (シェル化学社の商標)
”E P O N 8 6 8 ” は、ビスフェノールFエポキシ樹脂 (シェル化学社の商標)
”R E - 3 1 0 S ” - (日本化薬社の商標)
”D E N 4 3 8 ” は、ダウケミカル社から入手のエポキシノボラック樹脂

【0118】

<ポリチオール成分>

”T M P T ” - トリメチロールプロパン トリス(- メルカプトプロピオネート) (オルドリッヂケミカル社の製品)
”P E T M P ” - ペンタエリスリトール テトラキス(- メルカプトプロピオネート) (エバンズケミカル社の製品)30

【0119】

<潜在性硬化剤>

”P N - 2 3 ” - A J I C U R E P N - 2 3 (味の素社の商標、製品)
”P N - H ” - A J I C U R E H (味の素社の商標、製品)

【0120】

<固体有機酸>

T r o l o x - T r o l o x は、97%純度の6-ヒドロキシ-2,5,7,8-テトラメチルクロマン-2-カルボン酸 (T r o l o x はオルドリッヂケミカル社の商標と製品)40

【0121】

I . 低温硬化性エポキシ-ベースの組成物の製造

【0122】

エポキシ樹脂、ポリチオール及び潜在硬化剤の対照組成物を製造した。85と室温(及びいくつかの場合、40で)、のゲル時間及び安定性が記録された。対応する本発明の固体有機酸を含有する組成物を次に製造した。固体有機酸が、エポキシ/ポリチオール混合物の中で実質的に不溶性であるので、硬化剤の添加の前に、均一に分散させた。

【0123】

上記の通りに、固体有機酸を添加する次の実施例では、潜在硬化剤の添加の前に、エボ50

キシ - ポリチオール混合物に、それを添加した。次の組成物を製造した。

【0124】

<例1> - 例2～4の対照

1) 100重量部のE p i k o t e 828と75重量部のトリメチロールプロパントリス(- メルカプトプロピオネート)を混合することにより製造された混合物に対して、4重量部のA J I C U R E P N - Hを添加した。成分が、完全に混合され、脱ガス化され、対照エポキシ樹脂組成物(表1a)が得られた。組成物1(表1b)は、85で70秒のゲル時間有し、30日のR T安定性を有すると測定された。40での組成物の安定性は、4日間であった。

【0125】

<例2～4>

2) エポキシ樹脂組成物2が、0.5重量部のフマール酸を添加して、組成物1(表1a)と同じ方法で製造された。組成物2(表1b)は、85での90秒のゲル時間有し、58日間を超えるR T安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、11～14日間であった。

【0126】

3) エポキシ樹脂組成物3(表1a)が、0.5重量部のバルビツール酸を添加して、例1と同じ方法で製造された。組成物3(表1b)は、室温で160秒のゲル時間有し、58日を超えるR T安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、42日間を超えるものであった。

【0127】

4) エポキシ樹脂組成物4(表1a)が、0.5重量部の3,4-ジヒドロキシ桂皮酸(表1b)を添加して、例1と同じ方法で製造された。組成物4(表1a)が、135～160秒のゲル時間有し、42日を超えるR T安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、18～21日間であった。

【0128】

<例5> - 例6～11の対照

5) エポキシ樹脂組成物5(表1a)が、100重量部のE p i k o t e 828と75重量部のトリメチロールプロパントリス(- メルカプトプロピオネート)を添加し、更に、これに、25重量部のA J I C U R E P N - 23を添加して、製造された。この成分を完全に混合し、脱ガスし、エポキシ樹脂対照組成物5(表1a)が得られた。組成物5(表1b)は、85で12秒のゲル時間有し、3～16時間のR T安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、16時間未満であった。

【0129】

<例6～11>

6) エポキシ樹脂組成物6(表1a)が、12重量部のフマール酸を添加して、上記の例5と同じ方法で製造された。組成物6(表1b)は、85で、50秒のゲル時間有し、30日間を超えるR T安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、15日間を超えるものであった。

【0130】

7) エポキシ樹脂組成物7(表1a)が、12重量部のバルビツール酸を添加して、例5と同じ方法で製造された。組成物7(表1b)は、85で150秒のゲル時間有し、30日を超えるR T安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、12日間を超えるものであった。

【0131】

8) エポキシ樹脂組成物8(表1a)が、8重量部のサリチル酸を添加して、例5と同じ方法で製造された。組成物8(表1b)は、85で300秒を超えるゲル時間有し、4～5日のR T安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、24時間未満であった。

【0132】

10

20

30

40

50

9) エポキシ樹脂組成物 9 (表 1 a) が、8 重量部の フェニルボロン酸を添加して、例 5 と同じ方法で製造された。組成物 9 (表 1 b) は、85 で 120 秒のゲル時間有し、4 ~ 5 日の RT 安定性有するものと測定された。40 での組成物の安定性は、24 時間未満であった。

【0133】

10) エポキシ樹脂組成物 10 (表 1 a) が、8 重量部の 5 - フェニル メルドラムの酸を添加して、例 5 と同じ方法で製造された。組成物 10 (表 1 b) は、85 で 300 秒を超えるゲル時間を有し、9 日を超える RT 安定性有するものと測定された。

【0134】

11) エポキシ樹脂組成物 11 (表 1 a) が、8 重量部の パモ酸を添加して、例 5 と同じ方法で製造された。組成物 11 (表 1 b) は、85 で 25 秒のゲル時間有し、6 ~ 7 日の RT 安定性有するものと測定された。

【0135】

<例 12> - 例 13 と 14 の対照

12) エポキシ樹脂組成物 12 が、100 重量部の E p i k o t e 828 及び 75 重量部のトリメチロールプロパン トリス(- メルカプトプロピオネート)を、混合し、そして、これに、2 重量部の A J I C U R E P N - 23 を添加することにより、製造された。組成物 12 (表 2 b) は、85 で 90 秒のゲル時間有し、2 ~ 3 日の RT 安定性有するものと測定された。40 での組成物の安定性は、24 時間未満であった。

【0136】

<例 13 と 14 >

13) エポキシ樹脂組成物 13 (表 2 a) が、1 重量部のフロログルシノールを添加して、例 12 と同様に製造された。組成物 13 (表 2 b) が、85 で 300 秒のゲル時間有し、15 日の RT 安定性有するものと測定された。

【0137】

14) エポキシ樹脂組成物 14 (表 2 a) が、1 重量部の 酒石酸を添加して、例 12 と同様に製造された。組成物 14 (表 2 b) が、85 で 200 秒のゲル時間有し、10 ~ 13 日間の RT 安定性有するものと測定された。

【0138】

<例 15> - 例 16 ~ 18 の対照

15) エポキシ樹脂組成物 15 が、100 重量部の E p i k o t e 828 及び 3 重量部の ペンタエリスリトール テトラキス(- メルカプトプロピオネート)を、混合し、そして、これに、20 重量部の A J I C U R E P N - 23 を添加することにより、製造された。成分を完全に混合し、脱ガス化し、エポキシ樹脂対照組成物 15 (表 2 a) が得られた。組成物 15 (表 2 b) が、85 で 15 秒のゲル時間有し、16 時間未満の RT 安定性有するものと測定された。40 での組成物の安定性は、16 時間未満であった。

【0139】

<例 16 ~ 18 >

16) エポキシ樹脂組成物 16 (表 2 a) が、8 重量部の フマール酸を添加して、例 1 5 と同様に製造された。組成物 16 (表 2 b) は、85 で 60 秒のゲル時間有し、30 日の RT 安定性有するものと測定された。40 での組成物の安定性は、9 日であった。

【0140】

17) エポキシ樹脂組成物 17 が、100 重量部の E p i k o t e 828 及び 3 重量部の ペンタエリスリトール テトラキス(- メルカプトプロピオネート)を、混合し、そして、これに、12 重量部の A J I C U R E P N - H を添加することにより、製造された。成分を完全に混合し、脱ガス化し、エポキシ樹脂対照組成物 17 (表 2 a) が得られた。組成物 17 (表 2 b) は、85 で 35 秒のゲル時間有し、4 ~ 7 日間の RT 安定性有するものと測定された。40 での組成物の安定性は、2 ~ 4 日間であった。

10

20

30

40

50

【0141】

18) エポキシ樹脂組成物18(表2a)が、4.64重量部のフマール酸を添加して、例17と同様に製造された。組成物18(表2b)は、85で60秒のゲル時間有し、30日を超えるRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、7日間であった。

【0142】

<例19>

19) エポキシ樹脂組成物19(表2a)が、100重量部のEpikote 828及び50重量部のペンタエリスリトールテトラキス(-メルカプトプロピオネート)を混合し、そして、これに、20重量部のAJICURE PN-23を添加し、更に、4.0重量部のバルビツール酸を添加することにより、製造された。組成物19(表2b)は、85で90秒のゲル時間有し、17日間を超えるRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、17日間を超えるものであった。

【0143】

<例20>-例21の対照

20) エポキシ樹脂組成物20が、100重量部のEpikote 828及び50重量部のペンタエリスリトールテトラキス(-メルカプトプロピオネート)を、混合し、そして、これに、8重量部のAJICURE PN-Hを添加することにより、製造された。成分を完全に混合し、脱ガス化し、エポキシ樹脂対照組成物20(表2a)が得られた。組成物20(表2b)は、85で30秒のゲル時間有し、8日間のRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、2~4日間であった。

<例21>

21) エポキシ樹脂組成物21(表2a)が、3.62重量部のバルビツール酸を添加して、例20と同様に製造された。組成物21(表2b)は、85で70秒のゲル時間有し、30日を超えるRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、8日であった。

【0144】

<例22>-例23の対照

22) エポキシ樹脂組成物22が、100重量部のEpikote 828及び50重量部のペンタエリスリトールテトラキス(-メルカプトプロピオネート)を、混合し、そして、これに、30重量部のAJICURE PN-Hを添加することにより、製造された。成分を完全に混合し、脱ガスし、エポキシ樹脂対照組成物22(表2a)が得られた。組成物22(表2b)は、85で20秒のゲル時間有し、3~4日のRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、16時間未満であった。

【0145】

<例23>

23) 組成物23(表2a)が、8重量部の3,4-ジヒドロキシ桂皮酸を添加して、例22と同様に製造された。組成物23(表2b)は、85で120秒のゲル時間有し、11日のRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、6日であった。

【0146】

<例24>-例25の対照

24) エポキシ樹脂組成物24(表2a)が、100重量部のEpikote 828及び50重量部のトリメチロールプロパントリス(-メルカプトプロピオネート)を、混合し、そして、これに、20重量部のAJICURE PN-23を添加することにより、製造された。成分を完全に混合し、脱ガス化し、エポキシ樹脂対照組成物24(表2a)が得られた。組成物24(表2b)は、85で25秒のゲル時間有し、3~16時間のRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、16時間未満であった。

【0147】

10

20

30

40

50

<例25>

25) エポキシ樹脂組成物25(表2a)が、8重量部のTrolloxを添加して、例24と同様に製造された。組成物25(表2b)は、85で120秒のゲル時間有し、21日のRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、3~4日であった。

【0148】

<例26>-例27~40の対照

26) エポキシ樹脂組成物26(表3a)が、100重量部のEpikote 828及び50重量部のペンタエリスリトール テトラキス(-メルカプトプロピオネート)を、混合し、そして、これに、20重量部のAJICURE PN-23を添加することにより、製造された。成分を完全に混合し、脱ガス化し、エポキシ樹脂対照組成物26が得られた。組成物26(表3b)は、85で20秒のゲル時間有し、3~16時間のRT安定性を有するものと測定された。

【0149】

<例27~40>

27) エポキシ樹脂組成物27(表3a)が、8重量部の3,4,5-トリメトキシ安息香酸を添加して、例26と同様に製造された。組成物27(表3b)は、85で20秒のゲル時間有し、25日のRT安定性を有するものと測定された。

【0150】

28) エポキシ樹脂組成物28(表3a)が、8重量部のフマール酸を添加して、例26と同様に製造された。組成物28(表3b)は、85で120秒のゲル時間有し、48日間のRT安定性を有するものと測定された。

【0151】

29) エポキシ樹脂組成物29(表3a)が、8重量部の2,3-ジシアノヒドロキノンを添加して、例26と同様に製造された。組成物29(表3b)は、85で150秒のゲル時間有し、11日のRT安定性を有するものと測定された。

【0152】

30) エポキシ樹脂組成物30(表3a)が、8重量部のヘキサクロロフェンを添加して、例26と同様に製造された。組成物30(表3b)は、85で30秒のゲル時間有し、9日のRT安定性を有するものと測定された。

【0153】

31) エポキシ樹脂組成物31(表3a)が、8重量部の2,2'-ジチオサリチル酸を添加して、例26と同様に製造された。組成物31(表3b)は、85で25~30秒のゲル時間有し、11日のRT安定性を有するものと測定された。

【0154】

32) エポキシ樹脂組成物32(表3a)が、8重量部の3,4-ジヒドロキシ桂皮酸を添加して、例26と同様に製造された。組成物32(表3b)は、85で20秒のゲル時間有し、11日のRT安定性を有するものと測定された。

【0155】

33) エポキシ樹脂組成物33(表3a)が、8重量部の3,4-ジヒドロキシ安息香酸を添加して、例26と同様に製造された。組成物33(表3b)は、85で60~90秒のゲル時間有し、13日のRT安定性を有するものと測定された。

【0156】

34) エポキシ樹脂組成物34(表3a)が、8重量部の4,5,7-トリヒドロキシフラバノンを添加して、例26と同様に製造された。組成物34(表3b)は、85で35秒のゲル時間有し、1.5日のRT安定性を有するものと測定された。

【0157】

35) エポキシ樹脂組成物35(表3a)が、8重量部の3,5-ジニトロサリチル酸を添加して、例26と同様に製造された。組成物35(表3b)は、85で60~90秒のゲル時間有し、4日のRT安定性を有するものと測定された。

【0158】

36) エポキシ樹脂組成物36(表3a)が、8重量部の3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸を添加して、例26と同様に製造された。組成物36(表3b)は、85で120秒のゲル時間有し、12日を超えるRT安定性を有するものと測定された。

【0159】

37) エポキシ樹脂組成物37(表3a)が、8重量部のバルビツール酸を添加して、例26と同様に製造された。組成物37(表3b)が、85で90秒のゲル時間有し、12日を超えるRT安定性を有するものと測定された。

【0160】

38) エポキシ樹脂組成物38(表3a)が、8重量部のパラバン酸を添加して、例26と同様に製造された。組成物38(表3b)は、85で90秒のゲル時間有し、12日を超えるRT安定性を有するものと測定された。

【0161】

39) エポキシ樹脂組成物39(表3a)が、8重量部のテトラヒドロキシ-p-ベンゾキノンを添加して、例26と同様に製造された。組成物39(表3b)は、85で60秒のゲル時間有し、19日を超えるRT安定性を有するものと測定された。

【0162】

40) エポキシ樹脂組成物39(表3a)が、8重量部の4-ニトログニアコールを添加して、例26と同様に製造された。組成物39(表3b)が、85で60秒のゲル時間有し、19日を超えるRT安定性を有するものと測定された。

【0163】

<例41> - 例42の対照

41) エポキシ樹脂組成物41(表4a)が、100重量部のエポキシ樹脂RE-310S及び50重量部のペンタエリスリトールテトラキス(-メルカプトプロピオネート)を、混合し、そして、これに、5重量部のAJICUREPN-23を添加することにより、製造された。成分を完全に混合し、脱ガスし、エポキシ樹脂対照組成物41が得られた。組成物41(表4b)は、85で37秒のゲル時間を有し、24時間未満のRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、24時間未満であった。

【0164】

<例42>

42) エポキシ樹脂組成物42(表4a)が、2重量部のバルビツール酸を添加して、例41と同様に製造された。組成物42(表4b)は、85で80秒のゲル時間有し、35日を超えるRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、25日であった。

【0165】

<例43> - 例44の対照

43) エポキシ樹脂組成物43が、100重量部のエポキシ樹脂RE-310S及び50重量部のペンタエリスリトールテトラキス(-メルカプトプロピオネート)を、混合し、そして、これに、5重量部のAJICUREPN-Hを添加することにより、製造された。成分を完全に混合し、脱ガス化し、エポキシ樹脂対照組成物43が得られた。組成物43(表4b)は、85で55秒のゲル時間を有し、4日のRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、24時間未満であった。

【0166】

<例44>

44) エポキシ樹脂組成物44(表4a)が、2重量部のバルビツール酸を添加して、例43と同様に製造された。組成物44(表4b)は、85で105秒のゲル時間有し、35日を超えるRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、25日であった。

【0167】

10

20

30

40

50

<例45> - 例46と47の対照

45) エポキシ樹脂組成物45(表4a)が、100重量部のエポキシ樹脂RE-310S及び100重量部のトリメチロールプロパントリス(-メルカプトプロピオネット)を、混合し、そして、これに、20重量部のAJCURE PN-Hを添加することにより、製造された。成分を完全に混合し、脱ガス化し、エポキシ樹脂対照組成物45が得られた。組成物45(表4b)は、85で42秒のゲル時間有し、5日のRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、4日間であった。

【0168】

<例46と47>

46) エポキシ樹脂組成物46(表4a)が、8重量部のフマール酸を添加して、例45と同様に製造された。組成物46(表4b)は、85で54秒のゲル時間有し、30日を超えるRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、5日であった。

【0169】

47) エポキシ樹脂組成物47(表4a)が、8重量部のバルビツール酸を添加して、例45と同様に製造された。組成物47(表4b)は、85で150秒のゲル時間有し、30日を超えるRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、6日であった。

【0170】

<例48> - 例49の対照

20

48) エポキシ樹脂組成物48(表4a)が、100重量部のエポキシ樹脂RE-310S及び50重量部のトリメチロールプロパントリス(-メルカプトプロピオネット)を、混合し、そして、これに、5重量部のAJCURE PN-23を添加することにより、製造された。成分を完全に混合し、脱ガス化し、エポキシ樹脂対照組成物48が得られた。組成物48(表4b)は、85で58秒のゲル時間有し、5~6日のRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、24時間未満であった。

【0171】

<例49>

49) エポキシ樹脂組成物49(表4a)が、2重量部のバルビツール酸を添加して、例48と同様に製造された。組成物49(表4b)が、85で300秒を超えるゲル時間有し、35日を超えるRT安定性を有するものと測定された。40での組成物の安定性は、25日を超えるものであった。

30

【0172】

これらの49個の組成物は、特定の物理的特性と一緒に、表1~4に示される。

【0173】

上記の例から分かるように、安定化効果が、反応性が高い潜在的硬化剤AJCURE PN-23でも達成される。AJCURE PN-23は、AJCURE PN-Hよりも反応性が高い。

【0174】

II. 物理的特性

40

そのゲル時間及び室温("RT")、安定性('ポット寿命')に対する各組成物をチェックした。固体有機酸を含有せず、同じ樹脂/ポリチオール硬化剤バッチからの材料を用いた対照試料を同時に製造し、そして、ゲル時間と安定性を固体有機酸含有組成物と比較するために使用した。

【0175】

85のゲル時間は、85に保持されたガラス顕微鏡スライド上に、接着剤組成物のドットを塗布することにより、測定された。そのスライドを次に、85にサーモスタッフ温度制御されたホットプレート上に置き、それから、ゲル時間を記録した。

【0176】

各々の組成物を、室温と40の両方に貯蔵した。各組成物の初期粘度が、ゲル点(ゲ

50

ル化)に達するに必要な時間を記録した。ゲル化(組成物が使用できなくなる点)を示すために粘度を用いた。

【0177】

例において、RTは20~25である。次の表で、各組成物の安定性は、"ポット寿命"として測定される。

【0178】

【表1】

表1a

成 分 タイプ	成 分 同	組成物 番号/量										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
エボキシ樹脂	E P 828	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリチオール	T M P T	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
P E T M P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
潜在硬化剤	Ajicure PN-23	-	-	-	-	25	25	25	25	25	25	25
Ajicure PN-H	4	4	4	4	-	-	-	-	-	-	-	-
固体有機物	フマール酸	-	0.5	-	-	-	12	-	-	-	-	-
ペルビツール酸	-	-	0.5	-	-	-	12	-	-	-	-	-
3,4-ジヒドロキシ桂皮酸	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-
サリチル酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フェニルプロロン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-
5-フェニルメルラムの酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-
バモ酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8

10

20

30

40

50

【0179】

【表2】

表1 b

エボキシ組成物	1	2	3	4	5	6	7	8	9.	10	11
アル時間 @85℃(h)	70	90	160	135-160	12	50	150	>300	120	>300	25
ボット寿命 @RT	30 H	>58 H	>58 H	>42 H	3-16 時間	>30 H	>30 H	4-5 H	4-5 H	>9 H	6-7 H
ボット寿命 @40℃	4 H	11-14 H	>42 H	18-21 H	<16 時間	>15 H	<12 H	<24 時間	<24 時間	-	-

【0180】

【表3】

表2a

		組成物 番号／量													
成 分	分 成 同 定	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
エボキシ樹脂	E P 828	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ボリチオール	T M P T	75	75	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50
	P E T M P	-	-	33	33	33	33	33	50	50	50	50	50	-	-
潜在硬化剤	Ajicure FN-23	2	2	20	20	-	-	20	-	-	-	-	-	20	20
	Ajicure PN-H	-	-	-	12	12	-	8	8	30	30	-	-	-	-
固体有機酸	フマル酸	-	-	-	8	-	4.64	-	-	-	-	-	-	-	-
	パルビツル酸	-	-	-	-	-	-	4	-	3.62	-	-	-	-	-
	フェノカルボン酸	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	酒石酸	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3,4-ジヒドロキシ桂皮酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-
	トロロクス	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8

【0181】
【消4】

表2 b

組成物 番号											
特 性	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
グル時間@85℃(分)	90	300	200	15	60	35	60	90	30	70	20
ボット寿命@RT	2-3 H	15 H	10-13 H	<16 時間	30 H	4-7 H	>30 H	>17 H	8 H	>30 H	3-4 H
ボット寿命@40℃	<24 時間	-	-	<16 時間	9 H	2-4 H	7 H	>17 H	2-4 H	8 H	<16 時間
											<16 時間
											3-4 H

【 0 1 8 2 】
【 標 5 】

表3 a

組成物 番号／量							
成 分 タイプ	成 分 同 定	26	27	28	29	30	31
エポキシ樹脂	E P 828	100	100	100	100	100	100
ボリチオール	PETMP	50	50	50	59	50	50
潜伏硬化剤	Ajicure PW-23	20	20	20	20	20	20
固体有機酸	3,4,5-トリメトキシ 安息香酸	-	8	-	-	-	-
	フマル酸	-	-	8	-	-	-
	2,3-ジシアノ ヒドロキノン	-	-	-	8	-	-
	ヘキサクロロブタン	-	-	-	-	8	-
	2,2-ジチオサリチル酸	-	-	-	-	-	8
	3,4-ジヒドロキシ 桂皮酸	-	-	-	-	-	8

【0183】

【表6】

表3 b

	組成物 番号					
特 性	26	27	28	29	30	31
ダル時間@85℃(¶)	20	200	120	150	30	25-30
ボット寿命@RT ¶	3-16 ¶	25 ¶	48 ¶	11 ¶	9 ¶	11 ¶

【0 1 8 4】

【表7】

10

20

30

表3a (続き)

組成物 番号／量									
成 分 タ イ プ	成 分 同 定	33	34	35	36	37	38	39	40
エポキシ樹脂	E P 828	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリチオール	PETMP	50	50	50	50	50	50	50	50
潜在硬化剤	Ajicure PN-23	20	20	20	20	20	20	20	20
固体有機酸	3,4-ジヒドロキシ安息香酸	8	-	-	-	-	-	-	-
	4,5,7-トリヒドロキシフルーバノン	-	8	-	-	-	-	-	-
	3,5-ジヒドロサリチル酸	-	-	8	-	-	-	-	-
	3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸	-	-	-	8	-	-	-	-
	ペルビツール酸	-	-	-	-	8	-	-	-
	ペラバニン酸	-	-	-	-	-	8	-	-
	テトラヒドロキシ-p-ベンゾキノン	-	-	-	-	-	-	8	-
	4-ニトログアイアコール	-	-	-	-	-	-	-	8

【0185】

【表8】

表3 b (続き)

特性	組成物番号					
	33	34	35	36	37	38
ケル時間@85℃(h)	60-90	35	60-90	120	90	90
ボット寿命@RT	13 H	1.5H	4 H	>12 H	>12 H	>19 H

【0 1 8 6】

【表9】

表4a

組成物 番号／量										
成 分 タイプ	成 分 同 定	41	42	43	44	45	46	47	48	49
エボキシ樹脂	RE-310S	100	100	100	-	-	-	-	100	100
	EP828	-	-	-	100	100	100	-	-	-
ボリチオール	TMP-T	-	-	-	100	100	100	50	50	50
	PETMP	50	50	50	-	-	-	-	-	-
潜伏硬化剤	Ajicure PN-23	5	5	-	-	-	-	-	5	5
	Ajicure PN-H	-	-	5	5	20	20	-	-	-
固体有機酸	フマル酸	-	-	-	-	8	-	-	-	-
	バルビツール酸	-	2	-	2	-	8	-	2	2

【0187】
【消10】

表 1 b

		組成物 番号								
特 性		41	42	43	44	45	46	47	48	49
ゲル時間@85°C(分)	37	80	55	105	42	54	150	58	>300	
ポット寿命@T	<24 糊	>35 糊	4 糊	>35 糊	5 糊	>30 糊	>30 糊	5~6 糊	>30 糊	
ポット寿命@0°C	<24 糊	25 糊	<24 糊	25 糊	2 糊	5 糊	6 糊	<24 糊	>25 糊	

【0188】

以下の表 5 a と 5 b は、上記のポット寿命とゲル時間の組成物 5、6、24、25、26、19、27、30 及び 39 に対して、剪断強度を示す。

30

【0189】

接着接合強度を、国際的に認識されたテスト方法 A S T M D 1 0 0 2 に詳述された処理方法により、単一の接着重ね結合に対して、結合領域に平行でかつラップシェアの主軸に平行に引張り力をかけることにより応力をかけて測定した。5つのテストを、各組成物について行い、表 5 に示す結果は、5つの結果の平均値である。

【0190】

組成物 5、24 及び 26 は、対照組成物である。組成物 6、25、19、27、30 及び 39 は、本発明の組成物である。

【0191】

表 5 b に示すように、本発明の組成物は、対照組成物により形成された結合と比較して、匹敵する剪断強度の接合を形成している。これらのゲル時間は、比較的に低く維持されており、一方、25 ~ 40 でのそれらのポット寿命は、実質的に増加している。

40

【0192】

【表 1 1】

10

20

表5a

組成物 番号／量										
成 分 タイプ	成 分 同 定	5	6	24	25	26	19	27	30	39
エポキシ樹脂	E P 828	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリチオール	T M P T	75	75	50	50	-	-	-	-	-
	P E T M P	-	-	-	-	50	50	50	50	50
潜在硬化剤	Ajicure PN-23	25	25	20	20	20	20	20	20	20
固体有機酸	フマール酸	-	12	-	-	-	-	-	-	-
	ペルビツール酸	-	-	-	-	-	4	-	-	2
	トロロクス	-	-	-	8	-	-	-	-	-
	3,4,5-トリメトキシ 安息香酸	-	-	-	-	-	-	8	-	-
	ヘキサクロロフェン	-	-	-	-	-	-	-	8	-
	デトロヒドロキシベンゾ キノン	-	-	-	-	-	-	-	-	8

【0193】
【表12】

表5 b

組成物 番号								
特 性	5	6	24	25	26	19	27	30
ゲル時間@85°C(分)	12	50	25	120	20	50-70	200	30
ポット寿命@RT	3-16時間	>30日	3-16時間	21日	3-16時間	>17日	25日	>19日
ポット寿命@40°C	<16時間	>15日	-	3-4日	<1日	>17日	3日	3日
剪断強度 N/mm ²	27.2	30.02	26.18	28.78	29.19	15.41	30.43	32.02
								26.57

【0194】

以下の表6 aと6 bは、固体有機酸、Trolox及びテトラヒドロキシベンゾキノンの組合せを含有する組成物について、示すものである。 40

【0195】

100重量部のE pikote 828、75重量部のトリメチロールプロパン トリス(-メルカプトプロピオネート)及び25重量部のアジキュア(Ajicure)ZN-23を含有する対照組成物(組成物1)(表6 a)を製造した。組成物について、前と同様に、剪断強度、ゲル時間およびRTおよび40°でのポット寿命を測定した。

【0196】

組成物2(表6 a)は、組成物1と同様にしかし、硬化剤の添加の前に、2重量部のTroloxを添加することにより製造された。

【0197】

組成物3(表6a)は、組成物1と同様にしかし、硬化剤の添加の前に、1重量部のテトラヒドロキシベンゾキノンを添加することにより製造された。

【0198】

剪断強度、ゲル時間及びRT及び40℃でのポット寿命を、組成物2と3について、表6b中に示す。

【0199】

組成物4(表6a)が、組成物1と同様にしかし、硬化剤の添加の前に、2重量部のトルオロックスと1重量部のテトラヒドロキシベンゾキノンを添加することにより製造された。

【0200】

組成物4(表6a)の剪断強度、ゲル時間及びRT及び40℃でのポット寿命は、各々固体有機酸の1つのみを含有する対照組成物2と3と比較して、40℃でのポット寿命の増大を示している。

【0201】

【表13】

表6a

エポキシ組成物 番号／量					
成 分 タ イ プ	成 分 同 定	1	2	3	4
エポキシ樹脂	E P 828	100	100	100	100
ポリチオール	T M P T	75	75	75	75
潜在硬化剤	Ajicure PN-23	25	25	25	25
固体有機酸	トロロクス	-	2	-	2
	テトラヒドロキシベンゾキノン	-	-	1	1

10

20

【0202】

【表14】

表6b

組成物 番号				
特 性	1	2	3	4
剪断強度 N/mm ²	23.64	27.28	24.38	25.68
ゲル時間@85℃(分)	16	28	15	26
ポット寿命@RT	<16 時間	12-15 日	25-28 日	24-25 日
ポット寿命@40℃	<16 時間	<2 時間	<2 時間	4-7 日

30

40

【0203】

I I I . 固体有機酸粒径の効果

表7aと7bは、対照組成物、本発明の組成物6及び6(a)~6(d)について示す。これらの組成物を次のように製造した。

【0204】

対照組成物を、上記の例5の記載の通りに、製造した。組成物6は、上記の例6(添加

50

したフマール酸を含有)に記載したように、製造される。添加されるフマール酸は、供給されたまま(オルドリッヂケミカル社により)、即ち、未粉碎のままである。供給されたフマール酸の粒径を分析すると、その固体は、粒径0.4~400ミクロンの範囲の広い粒子径領域を有する。平均粒径は、108.9ミクロンと測定された。

【0205】

組成物6(a)~6(d)は、例6と同様に製造され、組成物6(a)~6(d)のそれぞれは、粉碎され、一連の篩を通して、53~75ミクロンの粒径を有する粉末フマール酸となったフマール酸を含有する。粉末フマール酸は、組成物6(a)~6(d)で、各々1、2、8及び20重量部の組成物を含む量で使用された。ゲル時間及び剪断強度は、上記のように測定された。

10

【0206】

表7から分かることは、粉碎されたフマール酸(特に組成物6(a)~6(d))では、非常に低い濃度でも、未粉碎のフマール酸を高いレベルを含有する組成物(組成物6)と比較して、匹敵するゲル時間、剪断強度及び安定性を達成することができる。特に、組成物6(d)では、ゲル時間、安定性及び結合強度の良好な組合せを得るために、粒径を考えるべきであることを示している。より低い安定化効果を示す酸では、粉碎またはその他の方法により、固体有機酸の粒径を減少させることにより、用いた固体酸の量を変えることなく、改良された効果を有するであろう。

【0207】

【表15】

20

表7a

組成物 番号／量						
成 分 タイプ	成 分 同 定	対 照	6	6(a)	6(b)	6(c)
エボキシ樹脂	E P 828	100	100	100	100	100
ボリチオール	T M P T	75	75	75	75	75
固体有機酸	アマル酸(重量割)	-	12	1	2	8
粒 径 μm	-	Unground*	53-75	53-75	53-75	53-75
潜在硬化剤	Ajicure PN-23	25	25	25	25	25

*ungroundは、供給者から受け取った材料をそのまま使用したことを示す。

表 7 b

		組成物 番号				
特性		6 (a)	6 (b)	6 (c)	6 (d)	
ゲル時間@85°C (#)	16	50	50	120	120+	
ポット寿命@RT	<16 時間	>30 H	30 H	>30 H	>30 H	
剪断強度 N/mm ²	27.2	30.02	22.3	24.48	27.65	
				4.73		

10

20

30

【0209】

表 8 a と 8 (b) は、バルビツール酸の粒径の制御が、安定性（ポット寿命）及びゲル時間に、いかに影響するかを示す。

【0210】

<組成物の製法>

以下に説明する組成物を製造し、テストした。表 8 a の組成物は、夫々、100重量部のエポキシ樹脂 E P 8 2 8 及び E P O N 8 6 2 を互いに混合し、その混合物を 60 まで加熱することにより製造された。この混合物に、60 に予加熱し、その粘度を低下させた 25 重量部のエポキシ樹脂 D E N 4 3 8 を添加した。これらの樹脂を混合し、40 重量部のトリメチロールプロパン トリス (- メルカプトプロピオネート) 及び 125 重量部のペンタエリスリトール テトラキス (- メルカプトプロピオネート) を添加し、混合した。その混合物を、特定量のバルビツール酸の添加の前に、室温に冷却せしめた。

【0211】

これらの組成物の 1 つにはバルビツール酸を添加しないで、対照として用いた。バルビツール酸は、エポキシ樹脂 E P 8 2 8 中の 10 % 分散物として、それを 3 本ロールミルに通すことにより製造した。 3 つの対に分割された、6 つの組成物 1 (a) ~ 3 (b) は、夫々の対で、異なる平均粒径を有する (5 . 5 4 、 6 . 9 7 及び 7 . 8 2 ミクロン) ロール粉碎の酸分散物を、0 . 9 或いは 1 . 8 重量部のレベルのどちらかで、添加されている。その後、潜在硬化剤を、6 2 . 3 重量部のレベルで添加し、混合物中に混合した。各々

40

50

の重量部の表現は、組成物の全重量に関するものである。

【0212】

<結果>

表8aは、テストされた組成物の結果を挙げる。各々の組成物では、ポット寿命結果により証明されたように、良好な貯蔵安定性を示している。その安定性が、比較的に少量の酸で、得られる。この結果は、フマール酸の添加により成されたものと良く比較される。より小さい粒径のバルビツール酸のより少ない量で、より大きな粒径のバルビツール酸のより多い量と同様の結果を与えることが観察された。本発明のすべての組成物で、対照組成物と比較して、より改良されたポット寿命が示された。この結果は、2つのポリチオールと3つのエポキシ樹脂を使用したことにより悪影響を受けるものではない。

10

【0213】

【表17】

表8a

		組成物 番号／量					
成 分	成 分 同 定	1(ア)	1(ブ)	2(ア)	2(ブ)	3(ア)	3(ブ)
エポキシ樹脂	E P 828	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂	E P O N 862	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂	D E N 438	25	25	25	25	25	25
ポリチオール	T M P T	40	40	40	40	40	40
ポリチオール	P E T M P	125	125	125	125	125	125
固体有機酸	バルビツール酸	-	0.9	1.8	0.9	1.8	0.9
平均粒径	μm	-	5.54	5.54	6.97	6.97	7.84
潜存硬化剤	AJICURE PN-23	62.3	62.3	62.3	62.3	62.3	62.3

【0214】

【表18】

20

30

40

表8 b

組成物 番号						
特 性	1(a)	1(b)	2(a)	2(b)	3(a)	3(b)
ゲル時間@80°C(分)	14	34	45	35	73	25
ポット寿命@RT	<16 時間	>80 時間	>80 時間	>80 時間	>80 時間	>80 時間
ポット寿命@40°C	<16 時間	16 時間	17-20 時間	9-14 時間	17-20 時間	8-13 時間

【0215】

表9 aと9 bは、バルビツール酸の粒径の制御が、安定性（ポット寿命）及びゲル時間に、いかに影響するかをさらに示す。

【0216】

＜組成物の製造＞

以下に説明する組成物を製造し、テストした。

バルビツール酸の代わりに、酸の粒径を低減させるために（上記のように）、エポキシ樹脂828中に10%分散物としてのバルビツール酸試料を使用して、組成物2(a)及び2(b)を例7のように製造した。その酸は、5.54ミクロンの平均粒径を有し、95%より高い信頼度で、すべての粒子が、13.4ミクロン以下であると測定された。

【0217】

組成物3(a)及び3(b)を、14.0ミクロンの平均粒径で、95%より高い信頼度で、すべての粒子が、34.9ミクロン以下である粉碎された酸を用いた以外は、例7のように製造した。

【0218】

例5の対照組成物と例7の組成物を、比較のために、表9 a及び9 bに示す。未粉碎の酸の平均粒径は45 μmで、200 μmまでの広い粒径分布を有すると測定された。

10

20

30

40

50

【0219】

<結果>

表9aは、安定剤として用いた酸の粒径を制御することにより、システムのポット寿命の妥協なしに、比較的に早いゲル時間を得ることができることを証明している。すべての組成物は、対照組成物より著しい向上を示す。低減された粒径のバルビツール酸は、より少ない量で、大きい粒径のものと比較して、非常に著しい安定効果を達成する。

【0220】

【表19】

表9a

エポキシ組成 番号／量							
成 分 タ イ プ	成 分 同 定	対 照 例 5	例 7	2(a)	2(b)	3(a)	3(b)
エポキシ樹脂	E P 828	100	100	100	100	100	100
ポリチオール	T M P T	75	75	75	75	75	75
固体有機酸	バルビツール酸	-	12	0.25	0.50	0.2	0.4
平均粒径 μm		-	45	5.54		14.0	
潜在硬化剤	A J I C U R E PN-23	25	25	25	25	25	25

10

20

【0221】

【表20】

表9b

組成物 番号						
特 性	対 照	例 7	2(a)	2(b)	3(a)	3(b)
ゲル時間@85°C(秒)	12	150	47	75-80	10-12	12-16
ポット寿命@RT <small>時間</small>	3-16	>30 日	140 日	140 日	90 日	100 日
ポット寿命@40°C	<16	>12 日	15 日	30-34 日	30	31

30

【0222】

I V . ポリチオール及びチキソトロピイ授与成分の両方を含有する組成物に関する実験データ

40

表10aと10bは、2つの成分のポット寿命と、これらの組成物を用いて形成した結合の剪断強度への粒径の影響を更に示す。表10cは、組成物のレオロジイ特性を示す。そのデータを、図4Aと4Bにプロットして示す。

【0223】

<製造>

以下に説明される組成物を製造し、テストした。

組成物1（表10a / b）は、100重量部のエポキシ樹脂E P 828及び75重量部のトリメチロールプロパン ト里斯（b - メルカプトプロピオネート）を混合することにより、製造された。次に、0.50重量部のバルビツール酸を添加し、分散させた。15.6重量部のチキソトロピー授与成分エアロジル202（A E R O S I L 202）を、組

50

成物に添加した。最後に、25重量部の潜在硬化剤を添加した。

【0224】

組成物2は、100重量部のエポキシ樹脂E P 8 2 8 及び94.5重量部のトリメチロールプロパン トリス (b - メルカプトプロピオネート) を混合することにより、製造された。予め60に加熱し粘度を低めた、30.26重量部のエポキシ樹脂D E N 4 3 8 を添加する前に、混合物の温度を60に上げた。室温に冷却した後に、0.635重量部のバルビツール酸を、混合物に混合し、そして、20.57重量部のチキソトロピー授与成分エアロジル202 (A E R O S I L 2 0 2) を添加した。最後に、33.26重量部の潜在硬化剤を添加した。各々の場合で用いたバルビツール酸は、14.0ミクロンの平均粒径で、すべての粒子は95%より高い信頼度で、34.9ミクロン以下である。

10

【0225】

剪断強度は、以下に記載の方法により測定された。

【0226】

<結果>

組成物1と2の両方は、非常に良好な安定性を示し、良好な剪断強度を有する接着を形成する。2つの組成物の降伏点と粘度は、テストの全期間にわたり、所望のレベルに保持される。

【0227】

表10cに示される値は、図4Aと4Bにプロットされる。バルビツール酸添加なしの対照組成物が製造された。対照組成物の比較データはない。これは、対照例が、16時間後に使用できない程の粘度を有し、そのために、表10a～c或いは図4A或いは4B中に含めるのに有益でなかったからである。

20

【0228】

【表21】

表10a

組成物 関/量			
成 分 タイプ	成 分 同 定	1	2
エポキシ樹脂	E P 828	100	100
エポキシノボラック	D E N 438	-	30.26
潜在硬化剤	AJICURE PN-23	25	33.26
チキソトローピ	AEROSIL 202	15.6	20.57
ポリチオール	T M P T	75	94.5
固体有機酸	バルビツール酸	0.50	0.635

30

【0229】

【表22】

40

表10b

組成物 韵		
特 性	1	2
ゲル時間@85°C(秒)	12-14	13-15
ポット寿命@RT (日)	>156	>100
ポット寿命@40°C (日)	28	21
剪断強度 N/mm ²	28.59	29.5

10

【0230】

【表23】

表10c

組成物 韵 2		
時間(日) @ RT	降伏点 (Pa)	粘度 (Pa s)
初期	431	3.802
12	351.2	4.759
17	378.5	4.784
21	330.9	4.896
30	342.8	4.28
87	360.4	5.7

20

【0231】

ディスペンスされたエポキシ樹脂組成物のレオロジイは、所望のドットプロファイルを得るために、適切に調整されなければならない。更に、ディスペンス量も、電子部品設計パラメータに従って調整されなければならない。そのような調整は、当業者にまかせられ、勿論、その組成物のエンドユーザにより決められた明細に依存している。

30

【0232】

チップボンディングの用途において、チキソトロピイ授与成分を含有する本発明の組成物は、ヨーロッパ特許出願第770,006号によるステンシルに用いる場合（これは、本明細書での参照文献となる）、3次元的様式で、有利に堆積され得る。この方法では、ステンシル中の穴の配置と密度に従って形成された2次元的堆積のみならず、その高さも、パターン領域にわたって、変えることができる。これは、電子部品を取付ける場合に特に魅力的である。というのは、それらの部品は、しばしば異なる立ち（スタンド-オフ）高さを有し、電極が、互いに異なる距離に分離されているからである。

40

【0233】

接着剤ドットの形状の重要性は、図1と2から分かる。そのようなエポキシ-ベースの接着剤組成物を、PCB上にチップを表面実装するためのような、典型的な工業的適用例では、ドットは、基板或いはチップ表面から十分高く、表面実装されるチップに接触するようになるが、倒れてしまってハンダランドをブロックしてしまうような尻尾を形成するよう程に高くはない。

【0234】

ドットの形状は、上記のようなチキソトロピイ授与剤などの、適切な構造構築剤を添加することにより、調整され得る。その貯蔵寿命の全時間にわたって信頼性よく再現性よくドット形状をディスペンスできるエポキシ組成物が、時間経過で降伏点を保持する組成物

50

を採用することにより達成することができる。

【0235】

例えば、最も市販されているエポキシ・ベースの組成物は、製造者の推奨により、5以下に貯蔵されなければならぬ、製造後6~9週間で使用しなければならない。そのような貯蔵及び使用の条件が満たされない場合には、これら推奨に一致しない結果として、そのレオロジイ特性が変化してしまう従来の接着剤では、ディスペンスの問題にぶつかるのである。そうであるので、ディスペンスされた接着剤ドットは、その形状が広がる傾向があり、そして、そのために、特定の商業用途のために規定された所望のドットプロファイルに一致しない。従って、そのような接着剤は、時間経過によりその降伏点が保持されなかった。本発明の組成物は、同様に、エンドユーザーが、製造者の推奨した貯蔵及び使用の条件に従って組成物を使用しない場合にも、降伏点低下または粘度増大の影響を受け難い。

【0236】

ドット形状がその高さを失う場合（それは、特定の立ち（スタンド・オフ）高さにて、チップを接合するために選ばれた）、そのベースが広がり、ハンダランドをブロックする。接着剤によるハンダランドのブロックが起こると、形成された表面実装装置において電気的な断線（不接続）を生じやすく、不良品を製造することになり、そして重要なことは、製造サイクルの中止を起こす。

【0237】

V I . エポキシ・ベースの組成物の製造

本発明の第2の態様に従って、組成物を製造した。そして、時間経過にわたる降伏点や粘度のような観察されるレオロジイ特性を比較するために、既知のエポキシ樹脂組成物を製造した。報告された情報のほとんどは、室温での観察から取られたもので、一方、接着剤組成物が市場でどのようになっていくかに関するガイダンスを提供するために、その情報のいくつかは、促進されたエイジング条件（約40の温度で）から取られるものである。

【0238】

特に、下記の表11に示される量で次の成分によるエポキシ樹脂組成物を製造した。

【0239】

【表24】

表11

成 分	組成物番号／量（重量）	
	101	102
エポキシ	131	131
AJICURE PN-23	45	45
AEROSIL 202	25	25
パルビツール酸	--	2

【0240】

これらの組成物は、エポキシ成分、チキソトロピイ授与成分及び固体有機酸を互いに、容器中で、室温条件下で、約2時間にわたり、混合することにより、製造された。その後、潜在硬化剤成分を添加した。混合容器を、試料組成物製造の間、適当な時間、組成物から脱空気するために、真空にかけた。断続した真空下で、室温条件下で、約3時間の間、混合を継続した。

【0241】

10

20

30

40

50

最初に、組成物 No. 101 と 101 について、組成物の降伏点及び粘度を測定するために、Haake コーンアンドプレート粘度計 (Model No. Haake PK 100, Karlsruhe, ドイツ) とともに、粘度計とともに提供されたカーブフィッティングソフトウェア (Rotovisco RV20.ver / ROT 2.4.3.) を用いて、流動曲線を測定した。組成物への剪断応力は、剪断速度の関数として測定され、そして、そのデータを、カーブフィッティングソフトウェアを用いて、カッソン (Casson) 数学モードにフィットさせ、そこから降伏点と粘度を決定した。Haake PK 100 システムを、上記のヘッド及びコーンを用いて、セットアップし、その組成物を装填し、過剰の材料を除去した。その組成物は、25 のテスト温度に 5 分間置いて、平衡に達するようにして、そして、組成物を、応力 / 時間傾斜を、5 分間、 0.5 s^{-1} で行うことにより、再調整化する。調整化時間の後に続いて、 $0.3 \text{ s}^{-1} \sim 40 \text{ s}^{-1}$ からの応力 / 剪断速度流動曲線を、6 分間、操作し、40 のデータ点を収集する。データは貯蔵される。 $0.4 \sim 30.0 \text{ s}^{-1}$ の範囲にわたりカッソンモデルを用いて回帰を行う前に、ログスケール上に、剪断応力 (Pa) 対剪断速度 (s^{-1}) をプロットする。

【0242】

回帰範囲は、剪断破断 (存在する場合) が始まる前の領域に限定すべきである。この分析は、カッソン降伏値 (Pa) 及びカッソン無限剪断粘度 (Pa·s) を与える。測定された相関は、0.98 以上であるべきである。

【0243】

組成物 no. 101 及び 102 を濾過し、そして、再び、流動曲線を測定した。通常、降伏点は、濾過後に下降することが観察される。濾過は、例えば有害な材料によりディスペンス通路がブロックされる可能性のため、チップボンディング接着剤の製造、または狭いゲージ先端から接着剤がディスペンスされるすべての接着剤にとって重要である。次に、組成物を室温に貯蔵し、その流動曲線を、週間の間隔で、約 18 週間の期間にわたり、測定した。この情報は、以下の表 12 に記録された。

【0244】

【表 25】

表 12

時間 (日) @ 25°C	組成物 種			
	101		102	
	降伏点(Pa)	粘度(Pa·s)	降伏点(Pa)	粘度(Pa·s)
初期混合物	446.3	3.512	889.2	3.943
濾過物	418.5	3.626	737.8	4.646
7	312.9	4.260	664.2	6.666
14	269.3	5.313	752.5	6.911
21	207.7	6.531	785.4	5.137
28	253.0	5.976	817.8	5.080
35	225.3	6.490	889.8	4.826
42	222.0	7.343	839.9	4.492
49	224.0	6.511	852.0	5.659
70	251.9	7.119	843.7	5.938
84	233.7	6.795	757.8	8.031
98	202.6	8.832	883.6	4.757
126	202.5	11.460	908.9	5.888

10

20

30

40

50

【0245】

然し乍ら、組成物No.101と102が、異なる降伏点初期値（各々、446.3及び889.5Pa）を示したので、更に比較の目的で、組成物No.103、104及び105を製造した（表13）。組成物No.105は、シリカ成分の高いレベルを、即ち、28.5重量部を含有するものである。

【0246】

【表26】

表13

成 分	組成物 酪／量（重量部）		
	103	104	105
エポキシ	131	131	131
AJICURE PN-23	45	45	45
AEROSIL 202	25	25	28.5
パルビツール酸	--	1	--

10

20

【0247】

組成物No.105（高めたシリカレベル）は、855.5Paの初期降伏点を示し、それは、組成物No.104により最初に示されたものと同等のものである。次に、組成物を濾過し、その流動曲線を測定し、その組成物を室温で貯蔵した。約70日の時間経過にわたり、週間間隔で流動曲線を測定した。それらの結果は、以下の表14に示され、それは、図5を参照すると、より完全に理解され得る。

【0248】

【表27】

表14

時 間(日) @25℃	組成物 酪					
	103		104		105	
	降伏点(Pa)	粘度(Pa·s)	降伏点(Pa)	粘度(Pa·s)	降伏点(Pa)	粘度(Pa·s)
初期混合物	279.1	6.438	711.6	4.960	855.5	2.925
濾過物	271.1	7.178	708.3	4.678	467.9	5.667
11	328.1	7.496	768.1	4.987	498.1	4.676
20	356.0	6.461	812.7	5.371	462.3	5.235
42	266.4	8.804	805.9	5.969	453.9	5.984
70	158.1	12.44	754.6	7.498	256.7	11.09

30

40

【0249】

組成物No.103と105（各々、固体有機酸成分を含有していない）に対する降伏点は、時間経過（図5参照）に、室温での顕著な低下を示した、他方、組成物No.104（固体有機酸含有の）は、実質的に同じレベルに保持される降伏点を示す（図5参照）。組成物No.105の降伏点が、チキソトロピイ授与成分として添加された付加的シリカによって、組成物No.104のものと比較できるレベルで初期に確立されたので、組

50

成物No. 105は、組成物No. 103よりも明確な降伏点の降下を示す。

【0250】

一定の高いスピード分散適用において、チップ結合接着剤は、約150～450Paの範囲内に降伏点を有するべきである。（以下の表15、組成物No. 106と107を参照）

【0251】

その用途を念頭において、2つの付加的な組成物を製造した。それらの成分（及び量）とそれらのレオロジー特性をそれぞれ表15および表16に示す。

【0252】

【表28】

10

表15

成 分		組成物 部／量(重量部)	
タ イ プ	同 値	106	107
エポキシ	E P O N 862	100	100
	D E N 438	--	21.67
	CARDURA E10	50	50
潜 在 硬 化 剤	AJICURE PN-23	42.36	42.36
チ キ ソ ト ロ ピ イ	AEROSIL 202	19.26	19.26
固 体 有 機 酸	パ ル ビ ツ ール 酸	1	1
顔 料	STANTONE 28EPX01 Red	4.32	4.32

20

【0253】

30

【表29】

表16

時 間 (日) @25°C	組成物 部			
	106		107	
	降伏点(Pa)	粘 度(Pa·s)	降伏点(Pa)	粘 度(Pa·s)
初期混合物	340.8	1.097	390.1	3.18
瀘 過 物	343.7	1.076	367.2	3.006
14	339.2	1.108	--	--
21	--	-	323.9	3.355
26	370.9	0.969	--	--
28	--	--	345.1	3.093
32	362.3	0.9441	339.2	3.029
51	370.2	1.017	--	--

40

【0254】

表17において、2つの組成物が示され、その1つは、固体有機酸成分として、フマル酸（組成物No. 108）を含有し、他の1つ（組成物No. 109）は、そのような

50

固体有機酸は含有せず、比較のために提供され、時間経過において、降伏点保持がないことが示される（表18参照）。

【0255】

【表30】

表17

成 分		組成物 番号／量(重量)	
タイプ	同 定	108	109
エポキシ	E P O N 862	100	100
	CARDURA E10	50	50
潜在硬化剤	AJICURE PN-23	42.36	42.6
チキソトロピイ	AEROSIL 202	19.26	23
固体有機酸	バルビツール酸	1	--
顔 料	STANTONE 28EPX01 Red	4.32	4.32

10

【0256】

20

【表31】

表18

時 間 (日) @25℃	組成物 番号			
	108		109	
	触点(Pa)	粘 度(Pa·s)	触点(Pa)	粘 度(Pa·s)
初期混合物	482.5	0.8948	355.7	0.464
濾 過 物	429.9	1.12	355.4	0.674
1	--	--	300.6	0.453
3	491.3	0.956	--	--
4	500.7	1.083	--	--
5	467.2	0.930	229.9	0.465
6	454.2	0.828	210.2	0.462
7	--	--	162.5	0.524

30

【0257】

V I . 物理的特性

40

< A . 促進されたエイジングデータ >

約40 の温度に組成物No. 106を、時間経過による、温度上昇の影響を決定するために、調整した。その結果は、以下の表19に示される。

【0258】

【表32】

表19

時 間 (日) @ 40°C	組成物 番 106	
	降伏点(Pa)	粘 度(Pa·s)
初期混合物	340.8	1.097
瀝 過 物	343.7	1.076
3	430.0	0.837
6	395.8	0.917
10	434.4	0.970
18	437.0	1.042

10

【0259】

この表に示された結果から、本発明による組成物が、高温条件においてさえも、長期にわたり良好な性能を發揮することが分かる。そして、それはエンドユーザが、製造者の推薦の用途と貯蔵条件に従わない場合にも経験できるものである。

【0260】

< B . 剪断強度 >

20

接着剤組成物（組成物No. 106）を、サンドブラストされた軟鋼で構成されたラップシェアの上にディスペンスし、約150で約30分間硬化した。その重ねあつた部分の間に、硬化接着剤を有するラップシェアを、室温に、約24時間の間、保持した。

【0261】

接着結合強度は、国際的に認識されたテスト方法ASTM D1002に詳述された処理方法により、単一の接着重ね結合に対して、結合領域に平行でかつラップシェアの主軸に平行に、引張力をかけることにより応力をかけて測定する。組成物No. 106について5つのテスト試料を評価し、5つの試験の平均値として得られた結果は、24.89N/mm²の接着剪断強度を示した。

上記に示された、本発明の詳細な説明にもかかわらず、本発明の、本当の精神及び範囲は、特許請求の範囲の記載により、決められる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、その上に塗布された接着剤組成物のドットを有する基板を示し、接着剤組成物のドットプロファイルを示す2つの模式的な図AおよびBであり、その上図は、降伏点の低下に対して安定化されているもの（ドットA）、下図は、安定化されていないもの（ドットB）。

【図2】 図2は、半導体チップをp c bに結合するために用いた本発明のエポキシ樹脂組成物を、分解図で示す模式的図である。

【図3】 図3は、半導体チップとp c bを結合するためにその間にアンダーフィルシリントがディスペンスされて用いられた本発明による組成物を示す模式的図である。

40

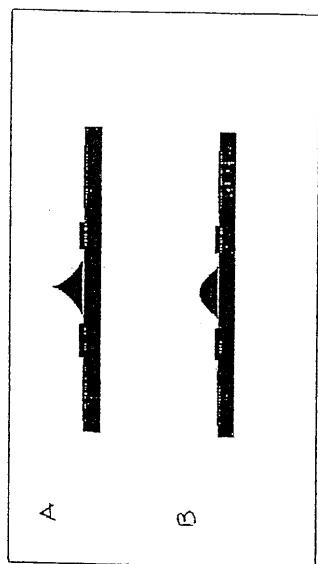
【図4】 図4Aは、本発明の第1態様に従い、そしてチキソトロピイ授与成分を含む試料組成物（表10a下の組成物2）について、時間経過に対する降伏点のプロットを示す。

図4Bは、本発明の第1態様に従い、そしてチキソトロピイ授与成分を含む同じ試料組成物（表13下の組成物No. 104）について、時間経過に対する粘度のプロットを示す。

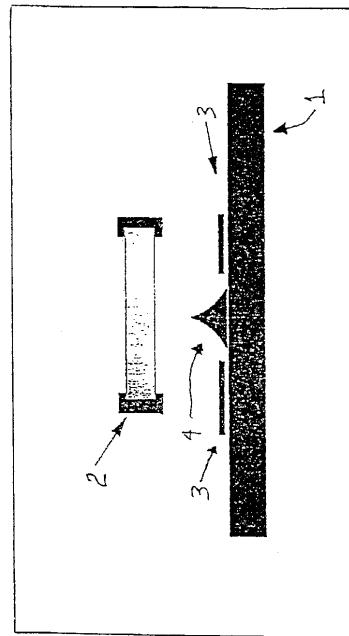
【図5】 本発明の第2態様による試料組成物（以下の表13の組成物104）について、2つの比較組成物（表13の組成物103と105）と比較して、時間経過に対する降伏点のプロットを示すものである。

50

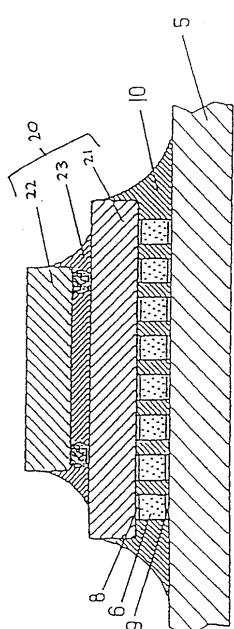
【図1】



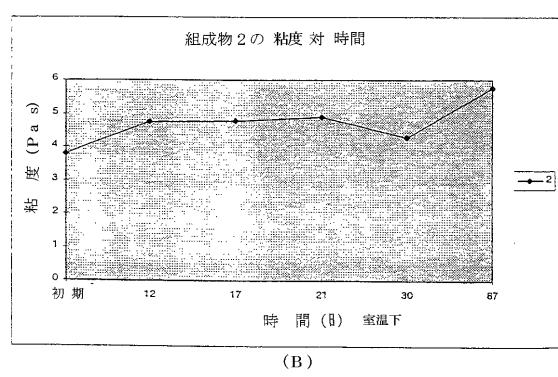
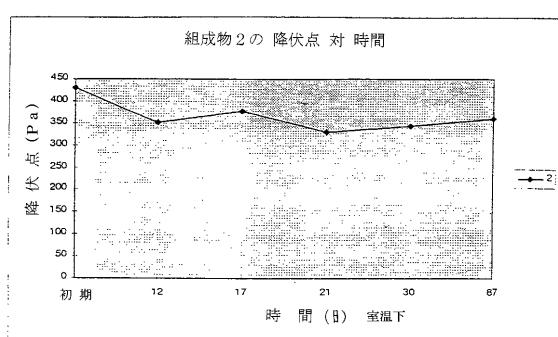
【図2】



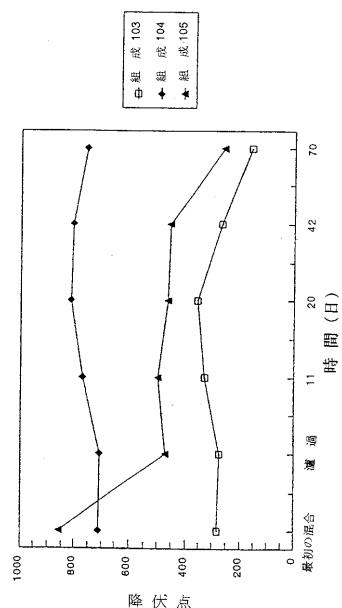
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01 L 23/29 (2006.01) H 01 L 23/30 R
H 01 L 23/31 (2006.01)

(74)代理人 100106297
弁理士 伊藤 克博
(74)代理人 100129610
弁理士 小野 晴子
(74)代理人 100060759
弁理士 竹沢 荘一
(74)代理人 100087893
弁理士 中馬 典嗣
(72)発明者 パーンズ, バリー
アイルランド共和国 6 ダブリン ラスマインズ ローワー マウントプレゼント アベニュー
60
(72)発明者 ウルフソン, ハリー
アイルランド共和国 6 ダブリン ラネラフ サンドフォード ロード 55
(72)発明者 マローン, ポール
アイルランド共和国 16 ダブリン ノックリオン マウント アルトン 14
(72)発明者 ウィグハム, ジョナサン
アイルランド共和国 14 ダブリン ラスファンハム グレンブルック パーク 46

審査官 松岡 弘子

(56)参考文献 特開平10-077334 (JP, A)
特開平06-211970 (JP, A)
特開平06-211969 (JP, A)
特開平05-112632 (JP, A)
特開昭61-159417 (JP, A)
特開平08-170062 (JP, A)
米国特許第03597410 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/66
C08G 59/42
C08G 59/50
C09J 163/00
H01L 21/60
H01L 23/29
H01L 23/31