



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118984849 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 19

(21) 申请号 202380029261.3

(22) 申请日 2023.03.03

(30) 优先权数据

2022-048208 2022.03.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/008003 2023.03.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/181846 JA 2023.09.28

(71) 申请人 纳美仕有限公司

地址 日本

(72) 发明人 光主幸纪 大坪广大

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.

C08G 75/02 (2016.01)

C08L 81/02 (2006.01)

C09J 4/02 (2006.01)

C09J 11/00 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 181/02 (2006.01)

H01L 23/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

树脂组合物、粘接剂、密封材料、固化物、半
导体装置及电子部件

(57) 摘要

本发明的课题在于,提供能够抑制渗溢现象
的、至少为热固性的树脂组合物及粘接剂。本发
明提供的树脂组合物包含:(A) (甲基)丙烯酸酯
化合物、(B) 多硫醇化合物、(C) 固化催化剂以及
(D) 在分子中具有2个以上的选自羟基及羰基中
的亲水基团的表面活性剂。

1. 一种树脂组合物,其包含:
 - (A) (甲基)丙烯酸酯化合物、
 - (B) 多硫醇化合物、
 - (C) 固化催化剂、以及
 - (D) 在分子中具有2个以上的选自羟基及羰基中的亲水基团的表面活性剂。
2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述(D)表面活性剂为在分子中具有2个以上的羟基的表面活性剂。
3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,
所述(D)表面活性剂为(D1)具有包含环状结构的亲水性部分的表面活性剂和/或(D2)双子型表面活性剂。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含(G)光自由基引发剂。
5. 一种粘接剂或密封材料,其包含权利要求1~4中任一项所述的树脂组合物。
6. 根据权利要求5所述的粘接剂或密封材料,其被用于构成图像传感器或相机模块的部件的固定、粘接或保护。
7. 一种固化物,其是将权利要求1~4中任一项所述的树脂组合物或者权利要求5或6所述的粘接剂或密封材料固化而得的。
8. 一种半导体装置或电子部件,其包含权利要求7所述的固化物。
9. 根据权利要求8所述的半导体装置或电子部件,其为图像传感器或相机模块。

树脂组合物、粘接剂、密封材料、固化物、半导体装置及电子部件

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂性组合物、包含该树脂性组合物的粘接剂或密封材料、其固化物、包含该固化物的半导体装置及电子部件。

背景技术

[0002] 已知有通过光照射而能够临时固定、以及通过加热而能够正式固化的光及热固性树脂组合物。更具体而言,在通过紫外线(UV)照射而临时固定后通过热而正式固化的类型的粘接剂被用于很多领域(例如专利文献1及2)。该类型的粘接剂特别是广泛地用于图像传感器模块用途。

[0003] 专利文献3中,作为兼具优异的光固性和优异的热固性、在产生未照射光部分的条件下进行光照射的情况下通过在其后进行加热可以使包含该未照射光部分的组合物整体完全地固化而生成高粘接强度的固化物、而且保存稳定性也良好的光及热固性树脂组合物,公开过一种树脂组合物,其包含:(1)具有(甲基)丙烯酸酯基的化合物、(2)在1个分子中具有2个以上的乙烯基或烯丙基的多烯化合物、(3)在1个分子中具有2个以上的硫醇基的多硫醇化合物、(4)光自由基发生剂、(5)热自由基发生剂以及(6)热阴离子聚合引发剂。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2009-51954号公报

[0007] 专利文献2:国际公开第2005/052021号

[0008] 专利文献3:日本特开2017-101112号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 在半导体模块的组装过程中,渗溢成为课题。所谓渗溢,是在部件的固定、粘接中使用包含固化性树脂组合物的粘接剂时、未反应成分随着时间经过而从粘接剂涂布物或固化物中渗出的现象,有时也将渗出的成分本身称作“渗溢”。有时因渗溢与基板上的金属布线部接触而成为电气不良的原因,从而有半导体模块的可靠性及接合性降低的课题。

[0011] 特别是在将包含光及热固性树脂组合物的粘接剂用于半导体模块(例如图像传感器模块或相机模块)的组装过程的情况下,在UV照射固化中,由于从半导体模块的外侧进行UV照射,因此半导体模块内侧照不到UV光而可能存在粘接剂的未固化部分。从该粘接剂的未固化部分产生的内部渗溢在UV照射后的常温放置时以及其后的热固化时发展,有渗溢长度变长的趋势。另外,由于在有的粘接剂的应用场所中处于部件的影子中而无法进行UV照射,因此有时也仅利用热固化使之固化。该情况下,也有在常温放置时及热固化时容易从被应用的粘接剂部分产生渗溢现象的问题。

[0012] 近年来,半导体芯片等电子部件逐渐被要求小型化或高集成化,到达配置于电子

部件周边的布线部的距离变短。在具备此种经过小型化或高集成化的电子部件的半导体模块中,因渗溢现象而有渗溢与布线部的接触风险提高的课题。

[0013] 因而,本发明的目的在于,提供能够抑制渗溢现象的、至少为热固性的树脂组合物及粘接剂。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 用于解决上述课题的具体手段如下所示。

[0016] 本发明的第一实施方式为以下的树脂组合物。

[0017] (1) 一种树脂组合物,其包含:

[0018] (A) (甲基)丙烯酸酯化合物、

[0019] (B) 多硫醇化合物、

[0020] (C) 固化催化剂、以及

[0021] (D) 在分子中具有2个以上的选自羟基及羰基中的亲水基团的表面活性剂。

[0022] (2) 根据上述(1)中记载的树脂组合物,其中,上述(D)表面活性剂为在分子中具有2个以上的羟基的表面活性剂。

[0023] (3) 根据上述(1)或(2)中任一项记载的树脂组合物,其中,上述(D)表面活性剂为(D1)具有包含环状结构的亲水性部分的表面活性剂和/或(D2)双子型表面活性剂。

[0024] (4) 根据上述(1)~(3)中任一项记载的树脂组合物,其进一步包含(G)光自由基引发剂。

[0025] 本发明的第二实施方式为以下的粘接剂或密封材料。

[0026] (5) 一种粘接剂或密封材料,其包含上述(1)~(4)中任一项记载的树脂组合物。

[0027] (6) 根据上述(5)中记载的粘接剂或密封材料,其被用于构成图像传感器或相机模块的部件的固定、粘接或保护。

[0028] 本发明的第三实施方式为以下的固化物。

[0029] (7) 一种固化物,其是将上述(1)~(4)中任一项记载的树脂组合物、或上述(5)或(6)中记载的粘接剂或密封材料固化而得的。

[0030] 本发明的第四实施方式为以下的半导体装置或电子部件。

[0031] (8) 一种半导体装置或电子部件,其包含上述(7)中记载的固化物。

[0032] (9) 根据上述(8)中记载的半导体装置或电子部件,其为图像传感器或相机模块。

[0033] 发明效果

[0034] 根据本发明的第一实施方式,能够获得能够抑制渗溢现象的、至少为热固性的树脂组合物。另外,根据本发明的第二实施方式,能够获得能够抑制渗溢现象的、至少为热固性的粘接剂或密封材料。此外,根据本发明的第三实施方式,能够获得抑制了渗溢现象的固化物。根据本发明的第四实施方式,由于包含抑制了渗溢现象的固化物,因此能够获得可靠性及接合性优异的半导体装置或电子部件。

具体实施方式

[0035] [树脂组合物]

[0036] 作为本发明的第一实施方式的树脂组合物包含:

[0037] (A) (甲基)丙烯酸酯化合物、

[0038] (B) 多硫醇化合物、

[0039] (C) 固化催化剂、以及

[0040] (D) 在分子中具有2个以上的选自羟基及羰基中的亲水基团的表面活性剂。

[0041] 根据本实施方式,能够获得能够抑制渗溢现象的、至少为热固性的树脂组合物。

[0042] (A) (甲基)丙烯酸酯化合物

[0043] 本实施方式的树脂组合物包含(A) (甲基)丙烯酸酯化合物(以下也称作“成分(A)”)。(A) (甲基)丙烯酸酯化合物能够对固化后的树脂组合物赋予透明性、适度的硬度。作为成分(A)的(甲基)丙烯酸酯化合物只要包含具有2个以上的(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯化合物,就没有特别限定。考虑到确保耐热性这一点,优选具有2个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物,更优选具有2~6个(甲基)丙烯酰基的化合物,进一步优选具有2个(甲基)丙烯酰基的化合物。另外,为了调整粘度、固化物物性(粘接强度、柔软性等),也可以在使用具有2个(甲基)丙烯酰基的化合物的基础上,还使用具有1个(甲基)丙烯酰基的化合物。

[0044] 作为(A) (甲基)丙烯酸酯化合物的例子,可以举出三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯;三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯和/或三甲基丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和/或三甲基丙烯酸酯或其低聚物;季戊四醇三丙烯酸酯和/或三甲基丙烯酸酯或其低聚物;二季戊四醇的多丙烯酸酯和/或多甲基丙烯酸酯;三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯;己内酯改性三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯;己内酯改性三(甲基丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯;烷基改性二季戊四醇的多丙烯酸酯和/或多甲基丙烯酸酯;己内酯改性二季戊四醇的多丙烯酸酯和/或多甲基丙烯酸酯;乙氧基化双酚A二丙烯酸酯和/或乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯;丙烯酸二氢环戊二乙酯和/或甲基丙烯酸二氢环戊二乙酯以及聚酯丙烯酸酯和/或聚酯甲基丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷的多(甲基)丙烯酸酯、在1个分子中具有2个以上的(甲基)丙烯酰基的聚氨酯、在1个分子中具有2个以上的(甲基)丙烯酰基的聚酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸异冰片酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸4-叔丁基环己酯、环氧树脂半丙烯酸酯等,然而并不限于它们。从反应性的观点出发,成分(A)优选实质上不包含甲基丙烯酸酯化合物,而是丙烯酸酯化合物。

[0045] (A) (甲基)丙烯酸酯化合物可以使用上述的(甲基)丙烯酸酯化合物中的任意1种,也可以并用2种以上。

[0046] 从树脂组合物的制备及点胶性的观点出发,优选成分(A)具有0.01~100Pa·s的粘度。需要说明的是,在本说明书中,粘度是指与粘度范围对应地使用恰当的粘度计在25℃的测定温度测定的值。

[0047] 作为成分(A)的市售品,例如可以举出Daicel Allnex株式会社制聚酯丙烯酸酯(商品名:EBECRYL810)、Daicel Allnex株式会社制双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(商品名:EBECRYL140)、东亚合成株式会社制聚酯丙烯酸酯(商品名:M7100)、共荣社化学株式会社制二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯(商品名:Light Acrylate DCP-A)、日本化药公司制新戊二醇改性三羟甲基丙烷二丙烯酸酯(商品名:KAYARAD R-604)等,然而并不限于它们。成分(A)可以使用它们的任意1种,也可以并用2种以上。

[0048] 关于成分(A)的含量,从树脂组合物的粘接强度的观点出发,优选相对于树脂组合物的总质量为10~70质量%,更优选为20~60质量%。

[0049] (B) 多硫醇化合物

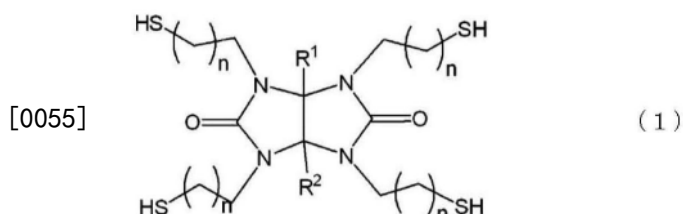
[0050] 本实施方式的树脂组合物包含 (B) 多硫醇化合物 (以下也称作“成分 (B)”)。(B) 多硫醇化合物对树脂组合物赋予高的光固性。成分 (B) 只要为 2 官能以上、即具有 2 个以上的硫醇基,就没有特别限定。(B) 成分优选包含 3 官能以上的硫醇化合物,更优选包含 3 官能和/或 4 官能的硫醇化合物。需要说明的是,所谓 3 官能及 4 官能的硫醇化合物,分别是具有 3 个及 4 个硫醇基的硫醇化合物。

[0051] 作为多硫醇化合物,例如可以举出季戊四醇四 (3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三 (3-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六 (3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四 (3-巯基丁酸酯)、三-[(3-巯基丙酰氧基)-乙基]-异氰脲酸酯、季戊四醇四 (3-巯基丁酸酯)、1,4-双 (3-巯基丁酰氧基) 丁烷、1,3,5-三 (3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6 (1H,3H,5H)-三酮、三羟甲基丙烷三 (3-巯基丁酸酯) 以及三羟甲基乙烷三 (3-巯基丁酸酯) 等,然而并不限定于它们。

[0052] 作为上述成分 (B) 的市售品,可以举出三羟甲基丙烷三 (3-巯基丙酸酯) (SC有机化学株式会社制:TMMP)、三-[(3-巯基丙酰氧基)-乙基]-异氰脲酸酯 (SC有机化学株式会社制:TEMPIC)、季戊四醇四 (3-巯基丙酸酯) (SC有机化学株式会社制:PEMP)、四乙二醇双 (3-巯基丙酸酯) (SC有机化学株式会社制:EGMP-4)、二季戊四醇六 (3-巯基丙酸酯) (SC有机化学株式会社制:DPMP)、季戊四醇四 (3-巯基丁酸酯) (昭和电工株式会社制:KARENZ MT (注册商标) PE1)、1,3,5-三 (3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6 (1H,3H,5H)-三酮 (昭和电工株式会社制:KARENZ MT (注册商标) NR1)、三羟甲基丙烷三 (3-巯基丁酸酯) (昭和电工株式会社制:KARENZ MT (注册商标) TPMB) 等,然而并不限定于它们。

[0053] 另外,作为 (B) 多硫醇化合物,可以举出以下面的通式 (1) 表示的甘脲化合物。

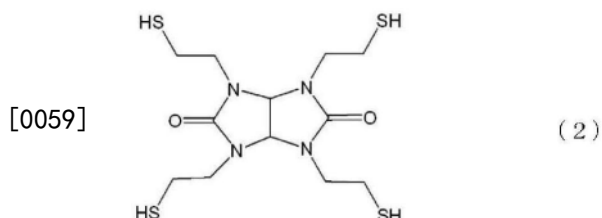
[0054] [化1]



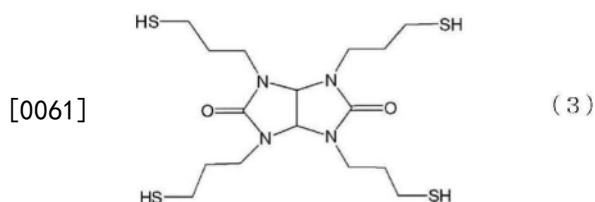
[0056] 通式 (1) 中, R^1 及 R^2 各自独立地为氢或碳数 1 ~ 10 的烷基或苯基。 n 为 0 ~ 10 的整数。

[0057] 另外,成分 (B) 也可以为以下面的化学式 (2) 或化学式 (3) 表示的化合物。

[0058] [化2]



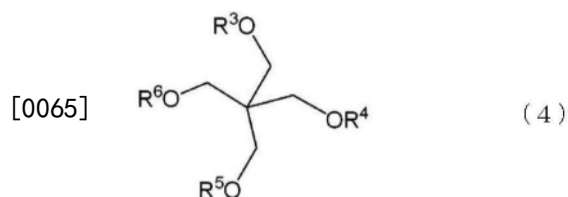
[0060] [化3]



[0062] 以化学式 (2) 或化学式 (3) 表示的化合物是作为成分 (B) 更为优选的化合物。

[0063] 此外,作为 (B) 多硫醇化合物,可以举出以通式 (4) 表示的多硫醇化合物。

[0064] [化4]



[0066] 通式 (4) 中, R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 各自独立地为氢或 $C_nH_{2n}SH$ (n 为 2 ~ 6)。此外, R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 的至少 1 个为 $C_nH_{2n}SH$ (n 为 2 ~ 6)。关于以通式 (4) 表示的成分 (B) 的多官能硫醇化合物的 n , 从固化性的观点出发, 优选为 2 ~ 4。另外, 关于该多官能硫醇化合物, 从固化物物性与固化速度的平衡的观点出发, 更优选为 n 为 3 的巯基丙基。以通式 (4) 表示的成分 (B) 由于其自身具有足够柔软的骨架, 因此在想要降低固化物的弹性模量的情况下是有效的。通过加入以通式 (4) 表示的成分 (B), 能够控制固化物的弹性模量, 因此能够提高固化后的粘接强度 (特别是剥离强度)。

[0067] 作为上述成分 (B) 的市售品, 可以举出四国化成工业制硫醇甘脲衍生物 (商品名: TS-G (相当于化学式 (2)、硫醇当量: 100g/eq)、商品名: C3 TS-G (相当于化学式 (3)、硫醇当量: 114g/eq) 以及 SC 有机化学制硫醇化合物 (商品名: PEPT (相当于通式 (4)、硫醇当量: 124g/eq), 然而并不限定于它们。

[0068] 作为上述成分 (B) 的其他例子, 可以举出 1,3,4,6-四 (巯基甲基) 甘脲、1,3,4,6-四 (巯基甲基) -3a-甲基甘脲、1,3,4,6-四 (2-巯基乙基) -3a-甲基甘脲、1,3,4,6-四 (3-巯基丙基) -3a-甲基甘脲、1,3,4,6-四 (巯基甲基) -3a,6a-二甲基甘脲、1,3,4,6-四 (2-巯基乙基) -3a,6a-二甲基甘脲、1,3,4,6-四 (3-巯基丙基) -3a,6a-二甲基甘脲、1,3,4,6-四 (巯基甲基) -3a,6a-二苯基甘脲、1,3,4,6-四 (2-巯基乙基) -3a,6a-二苯基甘脲、1,3,4,6-四 (3-巯基丙基) -3a,6a-二苯基甘脲、季戊四醇四丙硫醇、1,2,3-三 (巯基甲硫基) 丙烷、1,2,3-三 (2-巯基乙硫基) 丙烷、1,2,3-三 (3-巯基丙硫基) 丙烷、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、4,8-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、四 (巯基甲硫基) 甲烷、四 (2-巯基乙硫基) 甲烷、四 (3-巯基丙硫基) 甲烷、1,1,3,3-四 (巯基甲硫基) 丙烷、1,1,2,2-四 (巯基甲硫基) 乙烷、1,1,5,5-四 (巯基甲硫基) -3-硫杂戊烷、1,1,6,6-四 (巯基甲硫基) -3,4-二硫杂己烷、2,2-双 (巯基甲硫基) 乙硫醇、3-巯基甲硫基-1,7-二巯基-2,6-二硫杂庚烷、3,6-双 (巯基甲硫基) -1,9-二巯基-2,5,8-三硫杂壬烷、3-巯基甲硫基-1,6-二巯基-2,5-二硫杂己烷、1,1,9,9-四 (巯基甲硫基) -5- (3,3-双 (巯基甲硫基) -1-硫杂丙基) 3,7-二硫杂壬烷、三 (2,2-双 (巯基甲硫基) 乙基) 甲烷、三 (4,4-双 (巯基甲硫基) -2-硫杂丁基) 甲烷、四 (2,2-双 (巯基甲硫基) 乙基) 甲烷、四 (4,4-双 (巯基甲硫基) -2-硫杂丁基) 甲烷、3,5,9,11-四 (巯基甲硫基) -1,13-二巯基-2,6,8,12-四硫杂十三烷、3,5,9,11,15,17-六 (巯基甲硫基) -1,19-二巯基-2,6,8,12,14,18-六硫杂十九烷、9- (2,2-双 (巯基甲硫基) 乙基) -3,5,13,15-四 (巯基甲硫基) -1,17-二巯基-2,6,8,10,12,16-六硫杂十七烷、3,4,8,9-四 (巯基甲硫基) -1,11-二巯基-2,5,7,10-四硫杂十一烷、3,4,8,9,13,14-六 (巯基甲硫基) -1,16-二巯基-2,5,7,10,12,15-六硫杂十六烷、8- [双 (巯基甲硫基) 甲

基]-3,4,12,13-四(巯基甲硫基)-1,15-二巯基-2,5,7,9,11,14-六硫杂十五烷、4,6-双[3,5-双(巯基甲硫基)-7-巯基-2,6-二硫杂庚硫基]-1,3-二噻烷、4-[3,5-双(巯基甲硫基)-7-巯基-2,6-二硫杂庚硫基]-6-巯基甲硫基-1,3-二噻烷、1,1-双[4-(6-巯基甲硫基)-1,3-二噻烷硫基]-1,3-双(巯基甲硫基)丙烷、1-[4-(6-巯基甲硫基)-1,3-二噻烷硫基]-3-[2,2-双(巯基甲硫基)乙基]-7,9-双(巯基甲硫基)-2,4,6,10-四硫杂十一烷、3-[2-(1,3-二硫杂环丁基)]甲基-7,9-双(巯基甲硫基)-1,11-二巯基-2,4,6,10-四硫杂十一烷、9-[2-(1,3-二硫杂环丁基)]甲基-3,5,13,15-四(巯基甲硫基)-1,17-二巯基-2,6,8,10,12,16-六硫杂十七烷、3-[2-(1,3-二硫杂环丁基)]甲基-7,9,13,15-四(巯基甲硫基)-1,17-二巯基-2,4,6,10,12,16-六硫杂十七烷、4,6-双[4-(6-巯基甲硫基)-1,3-二噻烷硫基]-6-[4-(6-巯基甲硫基)-1,3-二噻烷硫基]-1,3-二噻烷、4-[3,4,8,9-四(巯基甲硫基)-11-巯基-2,5,7,10-四硫杂十一烷基]-5-巯基甲硫基-1,3-二硫戊环、4,5-双[3,4-双(巯基甲硫基)-6-巯基-2,5-二硫杂己硫基]-1,3-二硫戊环、4-[3,4-双(巯基甲硫基)-6-巯基-2,5-二硫杂己硫基]-5-巯基甲硫基-1,3-二硫戊环、4-[3-双(巯基甲硫基)甲基-5,6-双(巯基甲硫基)-8-巯基-2,4,7-三硫杂辛基]-5-巯基甲硫基-1,3-二硫戊环、2-{双[3,4-双(巯基甲硫基)-6-巯基-2,5-二硫杂己硫基]甲基}-1,3-二硫杂环丁烷、2-[3,4-双(巯基甲硫基)-6-巯基-2,5-二硫杂己硫基]巯基甲硫基甲基-1,3-二硫杂环丁烷、2-[3,4,8,9-四(巯基甲硫基)-11-巯基-2,5,7,10-四硫杂十一烷基]巯基甲硫基甲基-1,3-二硫杂环丁烷、2-[3-双(巯基甲硫基)甲基-5,6-双(巯基甲硫基)-8-巯基-2,4,7-三硫杂辛基]巯基甲硫基甲基-1,3-二硫杂环丁烷、4-{1-[2-(1,3-二硫杂环丁基)]-3-巯基-2-硫杂丙硫基}-5-[1,2-双(巯基甲硫基)-4-巯基-3-硫杂丁硫基]-1,3-二硫戊环等,然而并不限定于它们。

[0069] 作为成分(B)可以使用任意1种,也可以并用2种以上。

[0070] 本说明书中,所谓硫醇当量、(甲基)丙烯酸酯基当量等官能团当量,表示每1个官能团的化合物的分子量,所谓硫醇基当量数、(甲基)丙烯酸酯基当量数等官能团当量数,表示每单位化合物质量(投料量)的官能团的个数(当量数)。

[0071] 树脂组合物中,成分(A)的(甲基)丙烯酸酯基当量数与成分(B)的硫醇基当量数的比([成分(A)的(甲基)丙烯酸酯基当量数]/[成分(B)硫醇基当量数])优选为0.25~3.0,更优选为0.4~2.0,进一步优选为0.5~1.5。成分(B)的硫醇当量在理论上是用成分(B)的分子量除以1个分子中的硫醇基的个数而得的数。实际的硫醇当量例如可以通过利用电位差测定求出硫醇值而确定。该方法广为人知,例如公开于日本特开2012-153794号的0079段中。成分(B)的硫醇基当量数是成分(B)的每单位质量(投料量)的硫醇基的个数(当量数),是用(B)多官能硫醇化合物的质量(g)除以该硫醇化合物的硫醇当量而得的商(在包含多种硫醇化合物的情况下是针对各硫醇化合物的此种商的合计)。(A)(甲基)丙烯酸酯化合物的(甲基)丙烯酸酯基当量在理论上等于用(甲基)丙烯酸酯化合物的分子量除以1个分子中的丙烯酸酯基(或甲基丙烯酸酯基)的个数而得的数。实际的(甲基)丙烯酸酯基当量例如可以利用NMR来测定。成分(A)的(甲基)丙烯酸酯基当量数是成分(A)的每单位质量(投料量)的(甲基)丙烯酸酯基的个数(当量数),是用(A)(甲基)丙烯酸酯化合物的质量(g)除以该(甲基)丙烯酸酯化合物的(甲基)丙烯酸酯基当量而得的商(在包含多种(甲基)丙烯酸酯化合物的情况下是针对各(甲基)丙烯酸酯化合物的此种商的合计)。使[成分(A)的(甲基)丙烯酸酯基当量数]/[成分(B)硫醇基当量数]为0.25~3.0的范围是因为由此使(甲基)丙烯酸酯基与硫醇基反应一定量

以上,因此可以充分地形成分子交联,能够易于显现出高粘接强度。

[0072] (C) 固化催化剂

[0073] 本实施方式的树脂组合物包含 (C) 固化催化剂 (以下也称作“成分 (C)”)。本实施方式中使用的 (C) 固化催化剂只要是 (甲基) 丙烯酸酯化合物的固化催化剂就没有特别限定,可以使用公知的固化催化剂,然而优选为潜伏性固化催化剂。上述成分 (C) 的潜伏性固化催化剂是在室温下为非活性的状态、因加热而活化后作为固化催化剂发挥作用的化合物,例如可以举出常温下为固体的咪唑化合物;胺化合物与环氧化合物的反应产物 (胺-环氧加合物系) 等固体分散型胺加合物系潜伏性固化催化剂;胺化合物与异氰酸酯化合物或脲化合物的反应产物 (脲型加合物系) 等。

[0074] 作为常温下为固体的咪唑化合物,例如可以举出2-十七烷基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-十-烷基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羟基甲基咪唑、2,4-二氨基-6-(2-甲基咪唑基-(1))-乙基-S-三嗪、2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1)')-乙基-S-三嗪·异氰脲酸加成物、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑-偏苯三酸盐、1-氰基乙基-2-苯基咪唑-偏苯三酸盐、N-(2-甲基咪唑基-1-乙基)-脲、N,N'-(2-甲基咪唑基-(1)-乙基)-己二酰二胺等,然而并不限于它们。

[0075] 作为用作固体分散型胺加合物系潜伏性固化催化剂 (胺-环氧加合物系) 的制造原料之一的环氧化合物,例如可以举出使双酚A、双酚F、邻苯二酚、间苯二酚等多元酚或甘油、聚乙二醇之类的多元醇与表氯醇反应而得的聚缩水甘油醚;使对羟基苯甲酸、 β -羟基萘甲酸之类的羟基羧酸与表氯醇反应而得的缩水甘油醚酯;使邻苯二甲酸、对苯二甲酸之类的多羧酸与表氯醇反应而得的聚缩水甘油酯;使4,4'-二氨基二苯基甲烷、间氨基苯酚等与表氯醇反应而得的缩水甘油胺化合物;以及环氧化苯酚线型酚醛树脂、环氧化甲酚线型酚醛树脂、环氧化聚烯烃等多官能性环氧化合物、丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯等单官能性环氧化合物等,然而并不限于它们。

[0076] 用作固体分散型胺加合物系潜伏性固化催化剂的另一制造原料的胺化合物只要在分子内具有1个以上的能够与环氧基加成反应的活性氢、并且至少在分子内具有1个以上的选自伯氨基、仲氨基及叔氨基中的官能团即可。以下给出此种胺化合物的例子,然而并不限于它们。例如可以举出二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、正丙胺、2-羟基乙基氨基丙胺、环己胺、4,4'-二氨基-二环己基甲烷之类的脂肪族胺类;4,4'-二氨基二苯基甲烷、2-甲基苯胺等芳香族胺化合物;2-乙基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑啉、2,4-二甲基咪唑啉、哌啶、哌嗪等含有氮原子的杂环化合物;等,然而并不限于它们。

[0077] 另外,其中特别是在分子内具有叔氨基的化合物是提供具有优异的固化促进能力的潜伏性固化催化剂的原料,作为此种化合物的例子,例如可以举出二甲基氨基丙胺、二乙基氨基丙胺、二正丙基氨基丙胺、二丁基氨基丙胺、二甲基氨基乙胺、二乙基氨基乙胺、N-甲基哌嗪等胺化合物、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑等咪唑化合物之类的在分子内具有叔氨基的伯胺或仲胺类;2-二甲基氨基乙醇、1-甲基-2-二甲基氨基乙醇、1-苯氧基甲基-2-二甲基氨基乙醇、2-二乙基氨基乙醇、1-丁氧基甲基-2-二甲基氨基乙醇、1-(2-羟基-3-苯氧基丙基)-2-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-苯氧基丙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-丁氧基丙基)-2-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-丁氧基丙基)-2-乙基-4-甲基

咪唑、1-(2-羟基-3-苯氧基丙基)-2-苯基咪唑啉、1-(2-羟基-3-丁氧基丙基)-2-甲基咪唑啉、2-(二甲基氨基甲基)苯酚、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、N-β-羟基乙基吗啉、2-二甲基氨基乙硫醇、2-巯基吡啶、2-苯并咪唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑、4-巯基吡啶、N,N-二甲基氨基苯甲酸、N,N-二甲基甘氨酸、烟酸、异烟酸、吡啶甲酸、N,N-二甲基甘氨酸酰胺、N,N-二甲基丙酸酰胺、烟酸酰胺、异烟酸酰胺等之类的在分子内具有叔氨基的醇类、酚类、硫醇类、羧酸类及酰胺类等,然而并不限定于它们。

[0078] 在固体分散型胺加合物系潜伏性固化催化剂中,作为用作另一个制造原料的异氰酸酯化合物,例如也可以使用正丁基异氰酸酯、异丙基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、苄基异氰酸酯等单官能异氰酸酯化合物;六亚甲基二异氰酸酯、甲苯撑二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、二环庚烷三异氰酸酯等多官能异氰酸酯化合物;以及利用这些多官能异氰酸酯化合物与活性氢化合物的反应得到的含有末端异氰酸酯基的化合物等。作为此种含有末端异氰酸酯基的化合物的例子,可以举出利用甲苯撑二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的反应得到的具有末端异氰酸酯基的加成化合物、利用甲苯撑二异氰酸酯与季戊四醇的反应得到的具有末端异氰酸酯基的加成化合物等,然而并不限定于它们。

[0079] 另外,作为脲化合物,例如可以举出脲、硫脲等,然而并不限定于它们。

[0080] 本实施方式中可以使用的固体分散型潜伏性固化催化剂例如为上述的(a)胺化合物与环氧化合物的2成分、(b)该2成分与活性氢化合物的3成分、或(c)胺化合物与异氰酸酯化合物和/或脲化合物的2成分或3成分的组合。它们可以通过如下操作而容易地制作,即,采集各成分并混合,在室温到200℃的温度进行反应后,冷却固化后进行粉碎,或者在甲乙酮、二噁烷、四氢呋喃等溶剂中反应,脱溶剂后,将固体成分粉碎。

[0081] 作为上述的固体分散型潜伏性固化催化剂的市售品的代表例,就胺-环氧加合物系(胺加合物系)而言,可以举出“AMICURE PN-23”(Ajinomoto Fine-Techno株式会社商品名)、“AMICURE PN-40”(Ajinomoto Fine-Techno株式会社商品名)、“AMICURE PN-50”(Ajinomoto Fine-Techno株式会社商品名)、“Hardener X-3661S”(ACR株式会社商品名)、“Hardener X-3670S”(ACR株式会社商品名)、“NOVACURE HX-3742”(旭化成株式会社商品名)、“NOVACURE HX-3721”(旭化成株式会社商品名)、“NOVACURE HXA3922HP”(旭化成株式会社商品名)、“NOVACURE HXA9322HP”(旭化成株式会社商品名)、“NOVACURE HXA5945HP”(旭化成株式会社商品名)、“NOVACURE HXA5911HP”(旭化成株式会社商品名)、“FUJICURE FXR1121”(株式会社T&K TOKA商品名)等,另外,就脲型加合物系而言,可以举出“FUJICURE FXE-1000”(株式会社T&K TOKA商品名)、“FUJICURE FXR-1030”(株式会社T&K TOKA商品名)等,然而并不限定于它们。成分(C)可以使用任意1种,也可以并用2种以上。

[0082] 关于(C)固化催化剂的含量,从树脂组合物的固化速度及可使用时间的观点出发,优选相对于树脂组合物的总质量为0.1~40质量%,更优选为1~20质量%。

[0083] (D)表面活性剂

[0084] 本实施方式的树脂组合物包含(D)在分子中具有2个以上的选自羟基及羰基中的亲水基团的表面活性剂(以下也简称为(D)表面活性剂或“成分(D)”)。由此,可以获得能够抑制渗溢现象的树脂组合物。

[0085] 可以认为,通过使树脂组合物包含在分子中具有2个以上的选自羟基及羰基中的亲水基团的表面活性剂,而将表面活性剂配位于树脂与基板的界面,表面活性剂的亲水性部分(特别是羟基或羰基)与基板相互作用,发挥钉扎效应,由此抑制渗溢。

[0086] (D)表面活性剂优选为在分子中具有2个以上的羟基的表面活性剂。另外,在某个方式中,(D)表面活性剂优选为(D1)具有包含环状结构的亲水性部分的表面活性剂和/或(D2)双子型表面活性剂。

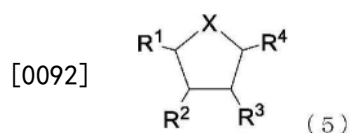
[0087] (D1)具有包含环状结构的亲水性部分的表面活性剂中的环状结构包含环戊烷、环己烷等脂环式烃基或四氢呋喃、四氢吡喃等脂环式杂环基。该环状结构优选由选自羟基、羰基及酯键中的1个以上、优选2个以上的取代基取代。该环状结构经由或不经由包含选自羟基、羰基及酯键中的基团的联结基团与疏水性部分键合。作为此种化合物,例如可以举出四氢呋喃等环状结构与饱和或不饱和脂肪酸键合的化合物。可以认为,由于由此可以在分子中在紧凑的区域中包含多个选自羟基及羰基中的亲水基团,因此与基板的相互作用变得更强,进一步抑制渗溢。

[0088] 所谓(D2)双子型表面活性剂,是将单疏水链单亲水基团的表面活性剂、即所谓的单体型表面活性剂经由联结基团键合多个、典型的情况是键合2个而得的表面活性剂。可以认为,本实施方式中,双子型表面活性剂由于可以在分子中具有2个以上的选自羟基及羰基中的亲水基团,因此与基板的相互作用变得更强,进一步抑制渗溢。

[0089] 作为在分子中具有2个以上的选自羟基及羰基中的亲水基团的表面活性剂,例如可以举出下面的通式(5)或(6)表示的化合物。

[0090] 以通式(5)表示的化合物:

[0091] [化5]



[0093] 式(5)中,X为碳(C)或氧(O),

[0094] R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自独立地为氢(H)、羟基(OH)、 $-(CH_2)_n-OC(=O)-R^5$,此处, R^5 为脂肪酸的烃链, n 为0~3, $(CH_2)_n$ 基的氢可以各自独立地由羟基取代,

[0095] R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 的至少1个为 $-(CH_2)_n-OC(=O)-R^5$,

[0096] R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 的至少1个为羟基、或者 $(CH_2)_n$ 基的氢由羟基取代,由此化合物具有至少1个羟基。

[0097] R^5 中的脂肪酸的烃链例如碳数为10~20,优选为11~18,进一步优选为12~18。脂肪酸的烃链可以包含碳-碳双键,碳-碳双键的个数例如为0~5,优选为0~3,更优选为0~2。在包含碳-碳双键的情况下,顺式体及反式体均包含于式(5)化合物中。

[0098] 优选 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中的2个为羟基。

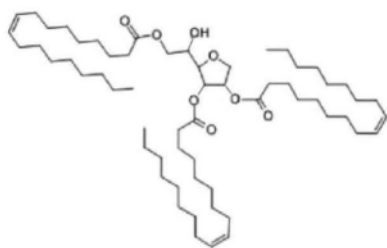
[0099] 优选 $(CH_2)_n$ 基的氢由至少1个羟基取代。

[0100] 优选 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中的2个为羟基,并且 $(CH_2)_n$ 基的氢由至少1个羟基取代。

[0101] 作为通式(5)的化合物的具体的化合物,例如可以举出以下的化学式(5a)、(5b)或(5c)的化合物。特别优选为式(5b)或(5c)的化合物。

[0102] [化6]

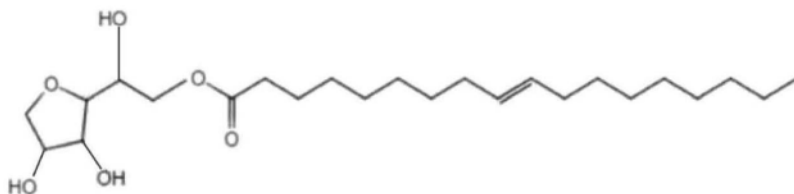
[0103]



(5 a)

[0104] [化7]

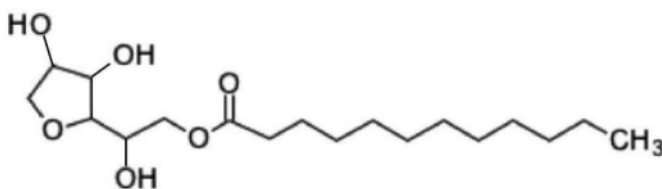
[0105]



(5 b)

[0106] [化8]

[0107]

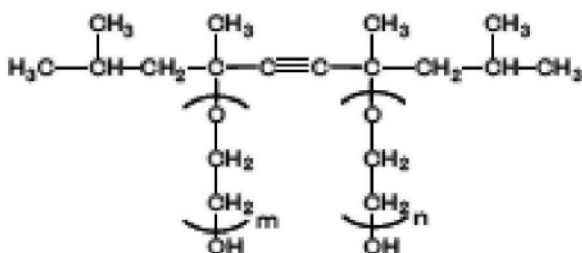


(5 c)

[0108] 式(6)的化合物:

[0109] [化9]

[0110]



(6)

[0111] 式(6)中,m及n各自为0~10,并且m+n为0~20,优选为2~8。

[0112] 需要说明的是,式(5)、式(5a)、式(5b)、式(5c)及式(6)的化合物并不限于出于方便的考虑的结构式的记载等,而是包含化合物的结构上能够产生的全部异构体(例如几何异构体、基于不对称碳的光学异构体、旋转异构体、立体异构体以及互变异构体等)及这些异构体的2种以上的混合物。

[0113] 作为在分子中具有2个以上的选自羟基及羰基中的亲水基团的表面活性剂的例子,可以举出聚氧乙烯二月桂酸酯、聚氧乙烯二油酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇油酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇三油酸酯、三羟甲基丙烷三癸酸酯、聚氧化烯丁基醚、聚氧烷基油醚、聚氧乙烯聚氧丙烯缩合物、三羟甲基丙烷三、聚氧化烯二甘油醚,然而并不限于它们。

[0114] (D) 表面活性剂可以使用任意1种,也可以并用2种以上。

[0115] 关于(D)表面活性剂的含量,从渗溢抑制的观点出发,优选相对于树脂组合物的总质量为0.1~10质量%,更优选为0.2~7质量份%,进一步优选为0.3~5质量%。

[0116] (E) 沸石粒子

[0117] 本实施方式的树脂组合物可以进一步包含(E)沸石粒子(以下也称作“成分(E)”)。由此,可以获得进一步的渗溢抑制效果。可以认为,利用沸石的高吸附性,可成为渗溢的体系内的成分被沸石吸附,渗溢现象得到抑制。

[0118] 沸石是结晶性铝硅酸盐的总称,一般的组成可以用以下的式(I)表示:

[0119] $Mz + [(SiO_2)_x (Al_2O_3)_y] z^-$ (I)

[0120] (式(I)中,M是能够进行离子交换的阳离子种,通常表示1价或2价的金属,z为M的原子价,x及y为任意的整数。)

[0121] 优选M为选自1~13族中的金属原子,更优选为氢离子(H^+)、锂离子(Li^+)、钠离子(Na^+)、钾离子(K^+)、钙离子(Ca^{2+})、镁离子(Mg^{2+})及钡离子(Ba^{2+}),x/y(SiO_2/Al_2O_3 摩尔比)例如为1~100,优选为2~6。需要说明的是,以上述式(I)表示的沸石可以以进一步包含水合物的通式的形式来表现。沸石的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比可以使用荧光X射线分析(XRF)来测定。

[0122] 沸石具有多种晶体结构,例如可以举出A型、X型、LSX型、 β 型、ZSM-5型、镁碱沸石型、丝光沸石型、L型、Y型等。本实施方式中,可以使用任意晶体结构的沸石,然而优选为A型、X型、LSX型,更优选为A型、X型,进一步优选为A型。

[0123] 通常而言,沸石在其晶体结构中具有阳离子,该阳离子补偿由铝硅酸盐形成的上述晶体结构中的负电荷,弥补正电荷的不足。作为阳离子,可以举出氢离子、锂离子、钙离子、钠离子、钾离子、镁离子及钡离子等。

[0124] 本实施方式中,沸石为粒子形状,关于(E)沸石粒子的平均粒径,从更加优异的渗溢抑制的观点出发,优选为 $1\mu m$ 以下,更优选为 $10nm \sim 1\mu m$,进一步优选为 $10nm \sim 500nm$ 。在某个方式中,(E)沸石粒子的粒径为 $10nm \sim 250nm$ 。该情况下,渗溢抑制效果变得特别显著。另外,在某个方式中,(E)沸石粒子的粒径为 $250nm \sim 1\mu m$ 。该情况下,能够兼顾渗溢抑制效果和操作性。

[0125] 关于(E)沸石粒子的含量,从渗溢抑制及树脂组合物的操作性的观点出发,优选相对于树脂组合物的总质量为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上。另外,优选为10质量%以下,更优选为8质量%以下,进一步优选为5质量%以下。在某个方式中,优选为0.01~10质量%,更优选为0.05~8质量%,特别优选为0.1~5质量%。

[0126] (F)橡胶成分

[0127] 本实施方式的树脂组合物可以进一步包含(F)橡胶成分(以下也称作“成分(F)”)。由此,能够获得进一步的渗溢抑制效果。可以认为,橡胶成分成为空间位阻,阻碍树脂组合物的树脂流动,由此能够进一步抑制渗溢。

[0128] 橡胶成分的种类没有特别限定。作为构成橡胶成分的优选的单体,可以举出乙烯、丙烯、丁二烯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、氨基甲酸酯、甲基丙烯酸环氧丙酯、二乙烯基苯以及各种衍生物。橡胶成分是将这些单体单独聚合而得的聚合物或者聚合多种而得的共聚物。关于橡胶成分,具体而言,可以举出丙烯酸类橡胶、氨基甲酸酯橡胶、氨基甲酸酯丙烯酸酯橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯/异戊二烯共聚橡胶、苯乙烯/丁二烯共聚橡胶、丙烯腈/丁二烯共聚橡胶、对这些二烯橡胶进行加氢或部分加氢而得的饱和橡胶、硅酮橡胶、氯丁橡胶、天然橡胶、乙烯/丙烯共聚橡胶、乙烯/丙烯/二烯单体三元共聚橡胶、丁基橡胶、氯磺化聚乙烯、氯化聚乙烯、表氯醇橡胶、氟橡胶、丙烯酸类/硅酮复合橡

胶等。其中,从渗溢抑制的观点出发,更优选包含丙烯酸类橡胶、氨基甲酸酯橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、丙烯腈/丁二烯共聚橡胶、硅酮橡胶及硅酮/丙烯酸类复合橡胶的任一者的橡胶成分。这些橡胶成分可以被交联,也可以未交联。橡胶的交联方法可以根据橡胶成分的种类选择,例如可以举出硫交联、过氧化物交联、树脂交联、胺交联、多元醇交联、脲交联、金属交联等。作为(F)橡胶成分,无论是25°C为固体状的橡胶、还是25°C为液状的橡胶都可以使用。

[0129] 在(F)橡胶成分在25°C为固体状的情况下,作为(F)橡胶成分的形态没有特别限定,可以举出粒子状、粉末状、小丸状等。从分散性的观点出发,(F)橡胶成分优选为粒子状。粒子状橡胶成分可以是具有芯壳结构的橡胶粒子,具体而言,可以是以前述的橡胶成分为芯、并进一步具有覆盖其外侧的包含自由基聚合性化合物的聚合物的壳的橡胶粒子。在(F)橡胶成分为粒子状的情况下,(F)橡胶成分的平均粒径优选为 $0.01\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$,更优选为 $0.02\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.03\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 。本说明书中,橡胶粒子的平均粒径是算术(个数)平均粒径,可以使用动态光散射法来进行测定。例如,可以在适当的有机溶剂中分散橡胶粒子、使用粒度分布计来进行测定。

[0130] 另外,在(F)橡胶成分在25°C为固体状的情况下,从橡胶弹性的观点出发,橡胶成分的玻璃化转变温度优选为40°C以下,更优选为25°C以下,进一步优选为0°C以下。另外,玻璃化转变温度优选为-100°C以上。玻璃化转变温度可以利用基于JIS K6240的DSC测定求出。

[0131] 在(F)橡胶成分在25°C为液状的情况下,作为(F)橡胶成分,可以举出液状异戊二烯橡胶、羧基改性液状异戊二烯橡胶、液状丁二烯橡胶、羧基改性液状丁二烯橡胶、羟基改性液状丁二烯橡胶、液状丙烯腈/丁二烯共聚橡胶、液状苯乙烯/丁二烯共聚橡胶、液状苯乙烯/异戊二烯共聚橡胶、液状硅酮橡胶等低分子量成分。上述低分子量成分的重均分子量优选为5000~80000,更优选为8000~50000。

[0132] 作为(F)橡胶成分的市售品,就25°C为固体状的橡胶成分而言,可以举出JSR株式会社制丁二烯/丙烯腈/甲基丙烯酸2,3-环氧丙酯/二乙烯基苯聚合化合物(商品名:XER81)、根上工业株式会社制交联氨基甲酸酯橡胶珠(商品名:C-400T、C-600T、C-800T及C-1000T;P-400T及P-800T;U-600T;C-600TH;JB-400CB、JB-600T及JB-800T;CE-400T及CE-800T;AK-800TR;TK-800T及TK-1000TR)等,然而并不限于它们。就25°C为液状的橡胶成分而言,可以举出宇部兴产株式会社制端羧基丁腈橡胶(商品名:CTBN1300以及CTBN1008-SP)、宇部兴产株式会社制端胺基丁腈橡胶(商品名:ATBN1 300-16)、Toray Dowcorning株式会社制硅酮橡胶粉末(商品名:AY42-119)、Daicel化学工业株式会社制环氧化聚丁二烯橡胶(商品名:EPOLEAD PB3600)等,然而并不限于它们。(F)橡胶成分可以使用任意1种,也可以并用2种以上。

[0133] 关于树脂组合物中的(F)橡胶成分的含量,优选相对于树脂组合物的总质量为0.1~10质量%,更优选为0.2~7质量份%,进一步优选为0.3~5质量%。

[0134] (G)光自由基引发剂

[0135] 本实施方式的树脂组合物可以在不损害本发明的效果的范围中含有(G)光自由基引发剂(以下也称作“成分(G)”)。通过包含(G)光自由基引发剂,可以促进UV固化。

[0136] 作为(G)光自由基引发剂,例如可以举出烷基苯酮系化合物、酰基氧化膦系化合物

等,然而并不限定于它们。

[0137] 作为烷基苯酮系化合物的例子,可以举出2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(作为市售品是IGM Resins B.V公司制Omnirad 651)等联苯酰二甲基缩酮;2-甲基-2-吗啉代(4-硫基甲基苯基)丙烷-1-酮(作为市售品是IGM Resins B.V公司制Omnirad 907)等 α -氨基烷基苯酮;1-羟基-环己基-苯基甲酮(作为市售品是IGM Resins B.V.公司制Omnirad 184)等 α -羟基烷基苯酮;2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮(作为市售品是IGM Resins B.V公司制Omnirad 379EG)、2-苄基-2-(二甲基氨基)-4'-吗啉代苯丁酮(作为市售品是IGM Resins B.V公司制Omnirad 369)等,然而并不限定于它们。

[0138] 作为酰基氧化膦系化合物的例子,可以举出2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦(作为市售品是IGM Resins B.V公司制Omnirad TP0 H)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(作为市售品是IGM Resins B.V.公司制Omnirad 819)等,然而并不限定于它们。

[0139] 作为(G)光自由基引发剂,在上述的光自由基引发剂以外,例如还可以举出2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、二乙氧基苯乙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、4-(2-羟基乙氧基)-苯基(2-羟基-2-丙基)甲酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻正丁醚、苯偶姻苯醚、联苯酰二甲基缩酮、二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮、丙烯酸化二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯甲酰甲酸甲酯、联苯酰、樟脑醌等,然而并不限定于它们。

[0140] 关于(G)光自由基引发剂的含量,从UV固化性的观点出发,优选相对于(甲基)丙烯酸酯化合物100质量份为0.1~10质量份,更优选为0.2~8质量份。

[0141] (H) 填料

[0142] 本实施方式的树脂组合物可以在不损害本发明的效果的范围中含有(H)填料(以下也称作“成分(H)”)。通过在树脂组合物中含有(H)填料,可以降低使树脂组合物固化而得的固化物的线膨胀系数,耐热循环性提高。另外,若为低弹性模量的填料,则可以缓解在固化物中产生的应力,长期可靠性提高。(H)填料可以大致上分为无机填料及有机填料。

[0143] 无机填料由以无机材料形成的粒状体构成,只要是通过添加而具有降低线膨胀系数的效果的材料,就没有特别限定。但是,在本说明书中,(E)沸石粒子被从(H)填料(或无机填料)中排除。作为无机材料,可以使用二氧化硅、滑石、氧化铝、氮化铝、碳酸钙、硅酸铝、硅酸镁、碳酸镁、硫酸钡、碳酸钡、硫酸石灰、氢氧化铝、硅酸钙、钛酸钾、氧化钛、氧化锌、碳化硅、氮化硅、氮化硼等。无机填料可以使用任意1种,也可以并用2种以上。作为无机填料,从能够提高填充量的方面出发,优选使用二氧化硅填料。二氧化硅优选非晶二氧化硅。

[0144] 无机填料优选其表面被利用硅烷偶联剂等偶联剂进行了表面处理的材料。由此,能够将树脂组合物的粘度设为恰当的范围。

[0145] 作为有机填料的例子,可以举出聚四氟乙烯(PTFE)填料、硅酮填料、丙烯酸类填料、苯乙烯填料等。粒子状(F)橡胶成分被从(H)填料(或有机填料)中排除。有机填料可以被

进行了表面处理。有机填料的玻璃化转变温度优选大于40℃。

[0146] 填料的形状没有特别限定,可以为球状、鳞片状、针状、不定形等的任意者。

[0147] 在某个方式中,填料的平均粒径优选为5.0μm以下,更优选为4.0μm以下,进一步优选为3.0μm以下。本说明书中,所谓平均粒径,是指依照ISO-13320(2009)利用激光衍射法测定的体积基准的中值粒径(d_{50})、或者作为从利用透射型电子显微镜(TEM)或扫描型电子显微镜(SEM)取得的观察图像中任意选择的50个测定值的数量平均求出的值。通过将填料的平均粒径设为上限以下,可以抑制填料的沉降,另外,可以抑制粗粒的形成,可以抑制点胶机的喷嘴的堵塞。填料的平均粒径的下限没有特别限定,然而从树脂组合物的粘度的观点出发,优选为0.005μm以上,更优选为0.1μm以上。在本实施方式的某个方式中,(H)填料的平均粒径优选为0.01μm~5.0μm,更优选为0.1μm~3.0μm。也可以组合使用平均粒径不同的填料。例如,可以组合使用平均粒径0.005μm以上且小于0.1μm的填料和平均粒径0.1μm~5.0μm的填料。

[0148] 本实施方式的树脂组合物中的(H)填料的含量优选相对于树脂组合物的总质量为0.5~80质量%,更优选为1~70质量%,进一步优选为3~60%。通过将(H)填料的含量设为上述范围,耐热循环性提高,另外,使树脂组合物的粘度为恰当的范围,在点胶机中的应用性提高。

[0149] (I) 稳定化剂

[0150] 本实施方式的树脂组合物可以在不损害本发明的效果的范围中包含(I)稳定化剂(以下也称作“成分(I)”)。(I)稳定化剂是用于提高树脂组合物的保存时的稳定性的物质,是为了抑制由意料之外的自由基、碱性成分所致的聚合反应的发生而添加的。典型的情况下,作为(I)稳定化剂,可以举出自由基阻聚剂及阴离子阻聚剂。

[0151] 作为自由基阻聚剂可以使用公知的阻聚剂,例如可以举出N-亚硝基-N-苯基羟胺铝、三苯基磷、对甲氧基苯酚以及氢醌等,然而并不限定于它们。另外,也可以使用日本特开2010-117545号公报、日本特开2008-184514号公报等中公开的公知的自由基阻聚剂。自由基阻聚剂可以使用任意1种,也可以并用2种以上。

[0152] 在包含自由基阻聚剂的情况下,关于自由基阻聚剂的含量,从可使用时间的观点出发,优选相对于树脂组合物的总质量为0.0001~5质量%,更优选为0.001~3质量%。

[0153] 作为阴离子阻聚剂可以使用公知的阻聚剂,例如可以使用硼酸酯化合物、强酸。作为具体的阴离子阻聚剂的例子,可以举出硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三异丙酯、三氟甲磺酸、马来酸、甲磺酸、巴比妥酸、二氟乙酸、三氯乙酸、磷酸、二氯乙酸等,然而并不限定于它们。其中,优选的阴离子阻聚剂为选自硼酸三正丙酯、硼酸三异丙酯以及巴比妥酸中的至少1种。另外,阴离子阻聚剂也可以使用日本特开2010-117545号公报、日本特开2008-184514号公报、日本特开2017-171804号公报等中公开的公知的阻聚剂。阴离子阻聚剂可以使用任意1种,也可以并用2种以上。

[0154] 在包含阴离子阻聚剂的情况下,关于阴离子阻聚剂的含量,优选相对于树脂组合物的总质量为0.001~5质量%,更优选为0.01~3质量份%。

[0155] 树脂组合物可以在不损害本实施方式的目的的范围中根据需要进一步含有溶剂、偶联剂、炭黑、钛黑、离子捕获剂、流平剂、抗氧化剂、消泡剂、触变剂、粘度调节剂、阻燃剂和/或其他添加剂等。

[0156] 树脂组合物例如可以通过在将成分(A)~成分(D)、根据需要使用的成分(E)、成分(F)、成分(G)、成分(H)、成分(I)和/或其他添加剂等同时地或者分别地根据需要施加加热处理的同时、进行搅拌、熔融、混合和/或分散而得到。作为用于它们的混合、搅拌以及分散等的装置,没有特别限定。作为该装置,可以使用具备搅拌及加热装置的擂溃机、亨舍尔混合机、三辊磨机、球磨机、行星式搅拌机以及珠磨机等。另外,也可以将这些装置适当地组合使用。

[0157] 像这样得到的树脂组合物具有光固性及热固性,另外,即使仅利用热固化也会充分地固化。关于树脂组合物的热固化温度,在树脂组合物被用于图像传感器模块的情况下,优选为60~90℃。

[0158] 本实施方式的树脂组合物例如可以作为用于固定、粘接或保护部件的粘接剂、密封材料、围坝剂及其原料使用,适合设为一液型。此处,围坝剂例如在基板上将多个半导体芯片等用低粘度填充剂等密封前预先形成于基板的外周。通过形成利用该围坝剂的围坝,可以抑制其后的密封多个半导体芯片的低粘度填充剂的流出。另外,包含本实施方式的树脂组合物的粘接剂对工程塑料、陶瓷以及金属也能够实现良好的接合。

[0159] [粘接剂或密封材料]

[0160] 作为本发明的第二实施方式的粘接剂或密封材料包含上述的第一实施方式的树脂组合物。该粘接剂或密封材料对工程塑料、陶瓷以及金属能够实现良好的接合。本实施方式的粘接剂或密封材料优选用于构成图像传感器或相机模块的部件的固定、粘接或保护。

[0161] [树脂组合物或粘接剂或密封材料的固化物]

[0162] 本发明的第三实施方式的固化物是将上述的第一实施方式的树脂组合物或第二实施方式的粘接剂或密封材料固化而得的固化物。

[0163] [半导体装置、电子部件]

[0164] 本发明的第四实施方式的半导体装置或电子部件包含上述的第三实施方式的固化物。此处,所谓半导体装置,是指能够通过利用半导体特性而发挥作用的全部装置,包括电子部件、半导体电路、组装有它们的模块、电子设备等。半导体装置或电子部件例如可以举出HDD、半导体元件、图像传感器模块等传感器模块、相机模块、半导体模块、集成电路等,然而并不限定于它们。在某个方式中,半导体装置或电子部件可以是图像传感器或相机模块。

[0165] 实施例

[0166] 以下,对本发明利用实施例及比较例进一步详细说明,然而本发明并不限定于这些实施例。需要说明的是,以下的实施例中,份、%只要没有指出,则表示质量份、质量%。

[0167] [实施例1~29、比较例1~4]

[0168] 依照表1所示的配合,使用三辊磨机将给定的量的各成分混合,由此制备出树脂组合物。表1中,各成分的量以质量份(单位:g)表示。实施例及比较例中使用的成分如下所示。

[0169] • (A) (甲基)丙烯酸酯化合物(成分(A))

[0170] (A-1):东亚合成株式会社制聚酯丙烯酸酯(商品名:M7100、丙烯酰基当量:188g/eq)

[0171] (A-2):共荣社化学株式会社制二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯(商品名:Light Acrylate DCP-A、丙烯酰基当量:152g/eq)

[0172] (A-3):日本化药公司制新戊二醇改性三羟甲基丙烷二丙烯酸酯(商品名:KAYARAD R-604、丙烯酰基当量:163g/eq)

[0173] • (B) 多硫醇化合物(成分(B))

[0174] (B-1):SC有机化学株式会社制季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(商品名:PEMP、硫醇当量:122g/eq)

[0175] (B-2):四国化成工业制硫醇甘脲衍生物(商品名:C3 TS-G、硫醇当量:114g/eq)

[0176] • (C) 固化催化剂(成分(C))

[0177] (C-1):株式会社T&K TOKA制固体分散型潜伏性固化催化剂(商品名:FXR1 121)

[0178] • (D) 表面活性剂(成分(D))

[0179] (D-1):竹本油脂制失水山梨醇月桂酸酯(商品名:D-931)

[0180] (D-2):竹本油脂制失水山梨醇油酸酯(商品名:D-935)

[0181] (D-3):竹本油脂制失水山梨醇三油酸酯(商品名:D-935T)

[0182] (D-4):Kawaken Fine Chemical制聚氧乙烯(4) 炔二醇醚(商品名:Acetylenol E40)

[0183] (D-5):Kawaken Fine Chemical制聚氧乙烯(6) 炔二醇醚(商品名:Acetylenol E60)

[0184] • (D') 成分(D)以外的表面活性剂

[0185] (D'-1):竹本油脂制聚氧乙烯油醚(商品名:D-1502)

[0186] • (E) 沸石粒子(成分(E))

[0187] (E-1):中村超硬制沸石粒子(商品名:Zeol4A 300nm)

[0188] (E-2):中村超硬制沸石粒子(商品名:Zeol4A 50nm)

[0189] • (F) 橡胶(成分(F))

[0190] (F-1):JSR株式会社制丁二烯/丙烯腈/甲基丙烯酸2,3-环氧丙酯/二乙烯基苯聚合化合物(商品名:XER81)

[0191] • (G) 光自由基引发剂(成分(G))

[0192] (G-1):IGM Resins B.V.公司制 α -氨基烷基苯酮;1-羟基-环己基-苯基甲酮(商品名:Omnirad 184)

[0193] • (H) 填料(成分(H))

[0194] (H-1):宇部Materials制碳酸钙(商品名:CS3NA)

[0195] [渗溢评价]

[0196] 在用氩(Ar)气实施了等离子体处理的陶瓷基板上,利用点胶机灌注1.5mg的实施例及比较例的树脂组合物。灌注后,常温放置5分钟,然后使树脂组合物在80°C、60分钟条件下热固化。对在固化后的树脂组合物中在陶瓷基板上产生的渗溢的长度利用CCD相机进行测定(N=3pcs×2sides)。将结果表示于表1中。

[0197] [表1-1]

[0198]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
成分 (A)	A-1	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	32.1	59.5	0.0
	A-2	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	26.0	0.0	0.0
	A-3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	56.1
成分 (B)	B-1	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	25.3	38.6	42.0
	B-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.8	0.0	0.0
成分 (C)	C-1	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
成分 (D)	D-1	0.3	0	0	0	0	0.3	0.3	0.3
	D-2	0	0.3	0	0	0	0	0	0
	D-3	0	0	0.3	0	0	0	0	0
	D-4	0	0	0	0.3	0	0	0	0
	D-5	0	0	0	0	0.3	0	0	0
成分 (D')	D'-1	0	0	0	0	0	0	0	0
成分 (E)	E-1	0	0	0	0	0	0	0	0
	E-2	0	0	0	0	0	0	0	0
成分 (F)	F-1	0	0	0	0	0	0	0	0
成分 (G)	G-1	0	0	0	0	0	0	0	0
成分 (H)	H-1	0	0	0	0	0	0	0	0
合计		100	100	100	100	100	100	100	100
渗溢长度 (μm)		650	280	810	330	450	670	600	680

[0199] [表1-2]

[0200]

		实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	比较例1	比较例2
成分 (A)	A-1	31.5	31.5	31.5	31.5	31.4	31.7	31.5
	A-2	25.5	25.5	25.5	25.5	25.4	25.6	25.5
	A-3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
成分 (B)	B-1	40.9	40.9	40.9	40.9	40.7	41.1	40.9
	B-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
成分 (C)	C-1	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
成分 (D)	D-1	0.3	0.3	0.3	0	0.3	0	0
	D-2	0	0	0	0.3	0	0	0
	D-3	0	0	0	0	0	0	0
	D-4	0	0	0	0	0	0	0
	D-5	0	0	0	0	0	0	0
成分 (D')	D'-1	0	0	0	0	0	0	0.3
成分 (E)	E-1	0.3	0	0	0	0.3	0	0.3
	E-2	0	0.3	0	0	0	0	0
成分 (F)	F-1	0	0	0.3	0.3	0.3	0	0
成分 (G)	G-1	0	0	0	0	0	0	0
成分 (H)	H-1	0	0	0	0	0	0	0
合计		100	100	100	100	100	100	100
渗溢长度 (μm)		350	60	300	200	10	1890	1900

[0201] [表1-3]

[0202]

		实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21	比较例3
成分 (A)	A-1	30.9	30.9	30.9	30.9	30.9	30.8	30.8	30.8	31.0
	A-2	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	24.9	24.9	24.9	25.1
	A-3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
成分 (B)	B-1	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2	40.0	40.0	40.0	40.3
	B-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
成分 (C)	C-1	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
成分 (D)	D-1	0.3	0	0	0	0	0.3	0.3	0.3	0
	D-2	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0
	D-3	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0
	D-4	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0
	D-5	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0
成分 (D')	D'-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
成分 (E)	E-1	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0
	E-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
成分 (F)	F-1	0	0	0	0	0	0	0.3	0.3	0
成分 (G)	G-1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
成分 (H)	H-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100
渗溢长度 (μm)		620	300	800	350	450	400	380	40	1830

[0203] [表1-4]

[0204]

		实施例22	实施例23	实施例24	实施例25	实施例26	实施例27	实施例28	实施例29	比较例4
成分 (A)	A-1	28.4	28.4	28.4	28.4	28.4	28.3	28.3	28.3	28.5
	A-2	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	23.0
	A-3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
成分 (B)	B-1	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.7	36.7	36.7	36.9
	B-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
成分 (C)	C-1	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
成分 (D)	D-1	0.3	0	0	0	0	0.3	0.3	0.3	0
	D-2	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0
	D-3	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0
	D-4	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0
	D-5	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0
成分 (D')	D'-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
成分 (E)	E-1	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0
	E-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
成分 (F)	F-1	0	0	0	0	0	0	0.3	0.3	0
成分 (G)	G-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
成分 (H)	H-1	10	10	10	10	10	10	10	10	10
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100
渗溢长度 (μm)		260	200	430	180	240	160	130	40	980

[0205] 可知实施例1~5的树脂组合物因包含(D)符合本发明的表面活性剂,与不包含(D)表面活性剂的比较例1的树脂组合物及取代(D)符合本发明的表面活性剂而包含(D')不符合本发明的表面活性剂的比较例2的树脂组合物相比,渗溢现象得到显著的抑制。

[0206] 可知改变了(A)(甲基)丙烯酸酯化合物及(B)多硫醇化合物的种类、配合量的实施例6~8的树脂组合物因包含(D)符合本发明的表面活性剂,与不包含(D)表面活性剂的比较例1的树脂组合物相比,渗溢现象得到显著的抑制。

[0207] 可知实施例9~13的树脂组合物因包含(D)符合本发明的表面活性剂和选自(E)沸石粒子及(F)橡胶成分的至少一者,渗溢现象得到更加显著的抑制。

[0208] 在包含 (G) 光自由基引发剂的实施例14~21及比较例3中,也是因包含 (D) 符合本发明的表面活性剂(实施例14~21),与不包含 (D) 表面活性剂的树脂组合物相比(比较例3),渗溢现象得到显著的抑制。

[0209] 在包含 (H) 填料的实施例22~29及比较例4中,也是因包含 (D) 符合本发明的表面活性剂(实施例22~29),与不包含 (D) 表面活性剂的树脂组合物相比(比较例4),渗溢现象得到显著的抑制。

[0210] 产业上的可利用性

[0211] 本发明是能够抑制渗溢现象的、至少为热固性的树脂组合物,特别是作为用于经过小型化或高集成化的半导体模块的部件的固定、粘接或保护的粘接剂或密封剂而言非常有用。

[0212] 将日本专利申请2022-048208号(申请日:2022年3月24日)的公开的全部内容通过参照引入到本说明书中。

[0213] 本说明书中记载的所有文献、专利申请及技术标准被以与具体且分别记载通过参照引入各个文献、专利申请及技术标准的情况相同的程度通过参照引入到本说明书中。