202506798

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202506798 A

(43)公開日： 中華民國 114 (2025) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：113126053 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 07 月 11 日

(51)Int. Cl.： *C08G59/66 (2006.01)* *C08G59/68 (2006.01)*
*C09J163/00 (2006.01)* *C09K3/10 (2006.01)*
*H01L23/29 (2006.01)* *H01L23/31 (2006.01)*

(30)優先權：2023/07/21 日本 2023-119049

(71)申請人：日商納美仕有限公司 (日本) NAMICS CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：大坪広大 OTSUBO, KODAI (JP) ；重田望 SHIGETA, NOZOMI (JP) ；岩谷一希 IWAYA, KAZUKI (JP) ；永田理恵子 NAGATA, RIEKO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

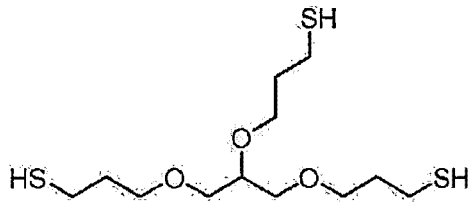
環氧樹脂組成物、接著劑、密封材、硬化物、半導體裝置及電子零件

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種即使在含有特定三硫醇化合物時，亦具有良好的低溫硬化性之環氧樹脂組成物、含有該環氧樹脂組成物之接著劑或密封材、硬化物、及半導體裝置或電子零件。

本發明係提供一種環氧樹脂組成物、含有該環氧樹脂組成物之接著劑或密封材、硬化物、及半導體裝置或電子零件，該環氧樹脂組成物係含有：

(A)以化學式(I)所表示之硫醇化合物：




(I)

(B)具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物，

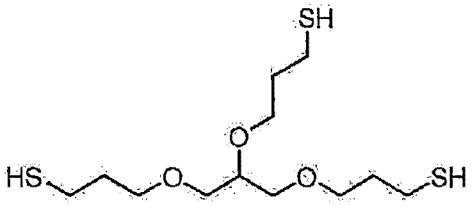
(C)環氧樹脂，以及

(D)熱潛性硬化觸媒。

An object of the present invention is to provide an epoxy resin composition which has good low-temperature curability even when containing a specific trithiol compound, an adhesive or Sealing material containing the same, a cured product, and a semiconductor device or electronic component.

The present invention provides an epoxy resin composition, an adhesive or Sealing material containing the same, a cured product, and a semiconductor device or electronic component, wherein the epoxy resin composition contains:

(A) a thiol compound represented by chemical formula (I)



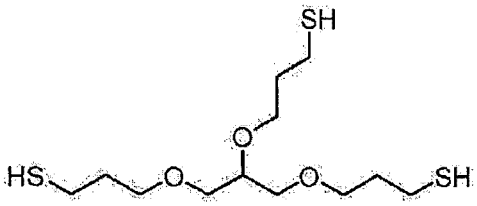

(I)

(B) a thiol compound having an isocyanuric acid skeleton,

(C) an epoxy resin, and

(D) a thermal latent curing catalyst.

特徵化學式：




(I)

202506798

# 【發明摘要】

【中文發明名稱】 環氧樹脂組成物、接著劑、密封材、硬化物、半導體裝置及電子零件

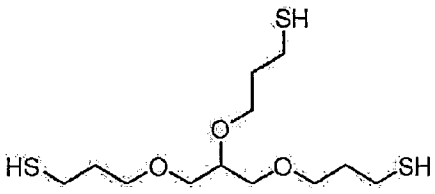
【英文發明名稱】 EPOXY RESIN COMPOSITION, ADHESIVE, SEALING MATERIAL, CURED PRODUCT, SEMICONDUCTOR DEVICE AND ELECTRONIC COMPONENT

【中文】

本發明之課題在於提供一種即使在含有特定三硫醇化合物時，亦具有良好的低溫硬化性之環氧樹脂組成物、含有該環氧樹脂組成物之接著劑或密封材、硬化物、及半導體裝置或電子零件。

本發明係提供一種環氧樹脂組成物、含有該環氧樹脂組成物之接著劑或密封材、硬化物、及半導體裝置或電子零件，該環氧樹脂組成物係含有：

(A) 以化學式(I)所表示之硫醇化合物：




(I)

(B) 具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物，

(C) 環氧樹脂，以及

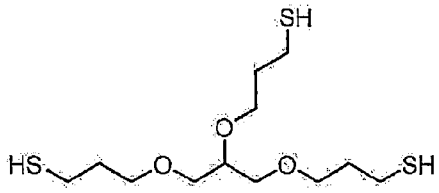
(D) 熱潛性硬化觸媒。

【英文】

An object of the present invention is to provide an epoxy resin composition which has good low-temperature curability even when containing a specific trithiol compound, an adhesive or Sealing material containing the same, a cured product, and a semiconductor device or electronic component.

The present invention provides an epoxy resin composition, an adhesive or Sealing material containing the same, a cured product, and a semiconductor device or electronic component, wherein the epoxy resin composition contains:

(A) a thiol compound represented by chemical formula (I)




(I)

(B) a thiol compound having an isocyanuric acid skeleton,

(C) an epoxy resin, and

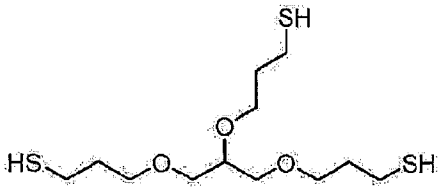
(D) a thermal latent curing catalyst.

【指定代表圖】　無。

【代表圖之符號簡單說明】

本案無圖式。

【特徵化學式】




(I)

# 【發明說明書】

【中文發明名稱】 環氧樹脂組成物、接著劑、密封材、硬化物、半導體裝置及電子零件

【英文發明名稱】 EPOXY RESIN COMPOSITION, ADHESIVE, SEALING MATERIAL, CURED PRODUCT, SEMICONDUCTOR DEVICE AND ELECTRONIC COMPONENT

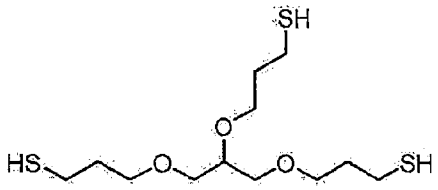
【技術領域】

【0001】本發明係關於環氧樹脂組成物、含有該環氧樹脂組成物之接著劑或密封材、該硬化物、含有該硬化物之半導體裝置及電子零件。

【先前技術】

【0002】目前，於半導體裝置或電子零件，例如半導體晶片的組裝或構裝中，以保持可靠度等者為目的而經常使用硬化性樹脂組成物，尤其是含有環氧樹脂組成物之接著劑、密封材等。已知分子內具有複數個硫醇基之化合物係可用於作為環氧樹脂的硬化劑。例如，已知一種使用聚硫醇化合物作為硬化劑，並且含有胺類與環氧化合物之反應生成物作為硬化促進劑之環氧樹脂組成物(例如專利文獻 1、2)。

【0003】於專利文獻 3 中，係揭示一種可使用作為各種樹脂的硬化劑之具有下述結構式之三硫醇化合物。



[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1] 日本特開平 6–211969 號公報

[專利文獻 2] 日本特開平 6–211970 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2022–180364 號公報

【發明內容】

【0005】於專利文獻 3 中，係揭示有在使用含有此三硫醇化合物之樹脂組成物作為接著劑之情形時，可改善屬於以往課題之與被接著物之接著強度的內容。本發明人等發現到含有此三硫醇化合物作為硬化劑之環氧樹脂組成物於低溫(例如 70℃)下的硬化性不足。尤其在含有高溫條件下產生劣化之零件的半導體裝置或電子零件之情形時，該製造步驟皆必須在低溫條件下進行。因此，對於該裝置或零件的製造中所使用之接著劑或密封材，係要求即使在低溫條件下亦需顯現充分的硬化性。

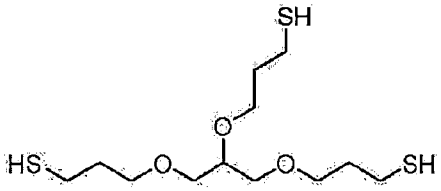
【0006】本發明之課題在於提供一種即使在含有特定三硫醇化合物時，亦具有良好的低溫硬化性之環氧樹脂組成物、含有該環氧樹脂組成物之接著劑或密封材、硬化物、及半導體裝置或電子零件。

【0007】用以解決前述課題之具體性手段係如下列所說明。

本發明之實施型態係包括下列樣態之環氧樹脂組成物、接著劑或密封材、硬化物、及半導體裝置或電子零件。

(1) 一種環氧樹脂組成物，係含有：

(A) 以化學式(I)所表示之硫醇化合物：



(I)

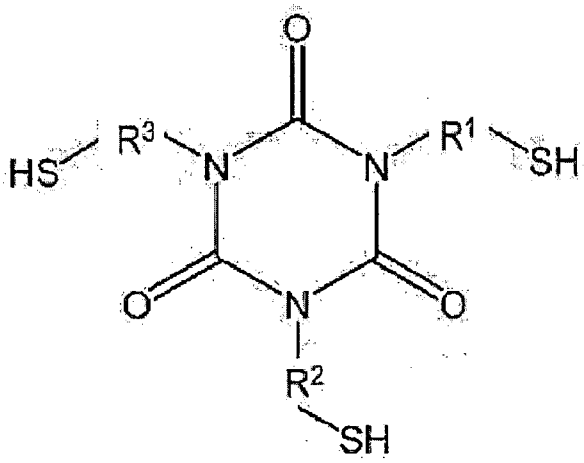
(B) 具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物，

(C) 環氧樹脂，以及

(D) 熱潛性硬化觸媒。

(2) 如上述樣態(1)所述之環氧樹脂組成物，其中成分(A)相對於成分(B)之莫耳比([成分(A)]/[成分(B)])為 0.01 至 100。

(3) 如上述樣態(1)或(2)所述之環氧樹脂組成物，其中前述(B)具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物為以式(II)所表示之化合物：



(II)

式中，$R^1$、$R^2$ 及 $R^3$ 分別獨立地為 $C_{1-6}$ 伸烷基或$-R^4-Z-(CO)_n-R^5-$，$R^4$ 及 $R^5$ 分別獨立地為 $C_{1-6}$ 伸烷基，Z 為硫原子或氧原子，n 為 0 或 1，$R^4$ 與異三聚氰酸骨架的氮原子鍵結。

(4) 如上述樣態(1)至(3)中任一項所述之環氧樹脂組成物，其係以前述成分(A)至成分(D)被裝入於單一容器者來構成。

(5) 如上述樣態(1)至(3)中任一項所述之環氧樹脂組成物，其係以前述成分(A)至成分(D)被分開於 2 個以上的容器者來構成。

(6) 一種接著劑或密封材，係含有如上述樣態(1)至(5)中任一項所述之環氧樹脂組成物。

(7) 一種硬化物，其係如上述樣態(1)至(5)中任一項所述之環氧樹脂組成物或是如上述樣態(6)所述之接著劑或密封材經硬化者。

(8) 一種半導體裝置或電子零件，係含有如上述樣態(7)所述之硬化物。

【0008】根據本發明之實施型態，係提供一種即使在含有特定三硫醇化合物時，亦具有良好的低溫硬化性之環氧樹脂組成物、含有該環氧樹脂組成物之接著劑或密封材、該等經硬化後之硬化物、及含有該硬化物之半導體裝置或電子零件。

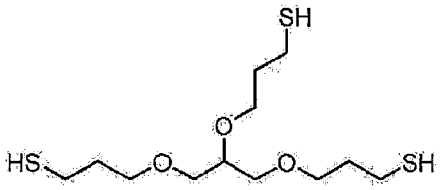
【實施方式】

【0009】於本說明書中，係依循合成樹脂之領域中的慣例，對於構成硬化前的硬化性樹脂組成物之成分，即使該成分並非高分子，例如為硬化前的預聚物化合物時，有時亦採用包括通常意指高分子(尤其是合成高分子)之用語「樹脂」的名稱。

【0010】[環氧樹脂組成物]

作為本發明的一實施型態之環氧樹脂組成物係含有：

(A) 以化學式(I)所表示之硫醇化合物：



(I)

(B) 具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物，

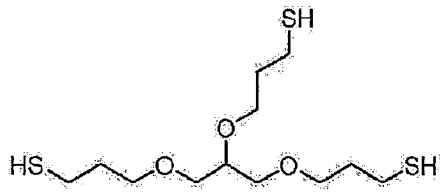
(C) 環氧樹脂，以及

(D) 熱潛性硬化觸媒。

根據本實施型態，可提供一種即使在含有以化學式(I)所表示之硫醇化合物時，亦具有良好的低溫硬化性之環氧樹脂組成物。

【0011】(A) 以化學式(I)所表示之硫醇化合物

本實施型態之環氧樹脂組成物係含有：(A)以化學式(I)所表示之硫醇化合物(1,2,3–三(3–巰基丙氧基)丙烷)(下列亦稱為「成分(A)」)。

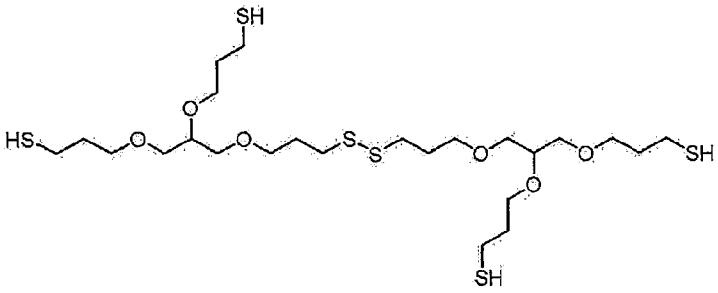


(I)

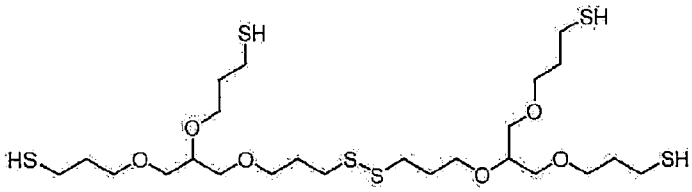
以化學式(I)所表示之硫醇化合物係作用為環氧樹脂的硬化劑。以化學式(I)所表示之硫醇化合物可藉由依循例如專利文獻 3(日本特開 2022–180364 號公報)所述之方法或日本特開 2023–126883 號公報所述之方法，將 1,2,3–三烯丙氧基丙烷與硫代羧酸進行反應，並將所得到之硫酯物進行加溶劑分解而合成。

【0012】(A)以化學式(I)所表示之硫醇化合物雖作用為環氧樹脂的硬化劑，惟該硬化劑亦可含有在以化學式(I)所表示之硫醇化合物的合成時所副生成之副生成物。副生成物可列舉例如日本特開 2022–180364 號公報所述之以下述化學式(I–1)至(I–9)所表示之化合物，惟並不限定於此等。

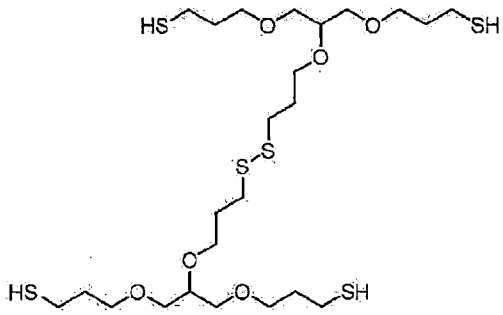
【0013】



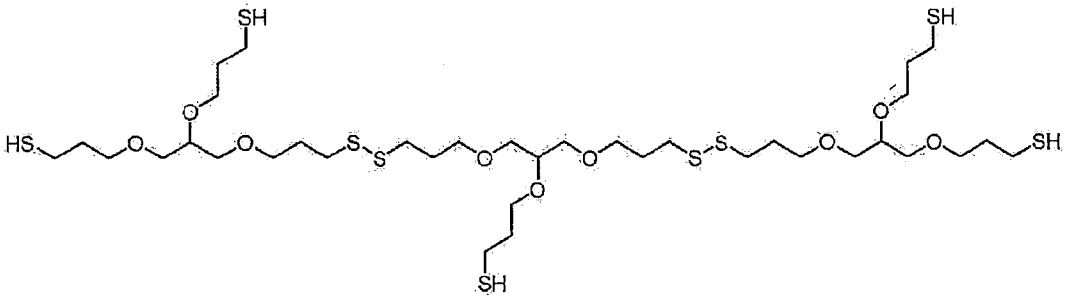
(I-1)



(I-2)

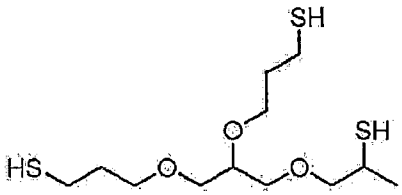


(I-3)

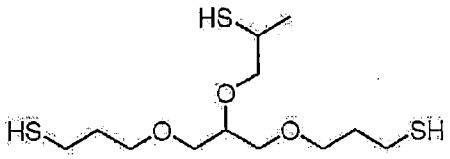


(I-4)

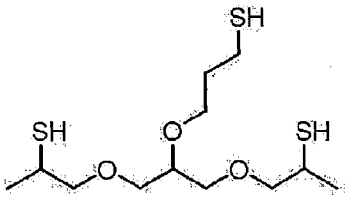
【0014】



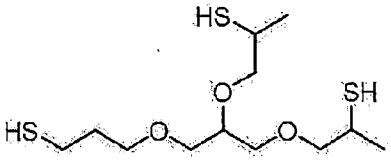
(I-5)



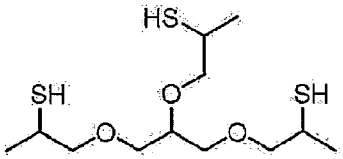
(I-6)



(I-7)



(I-8)



(I-9)

【0015】此外，副生成物可列舉例如：日本特開 2023-126883 號公報所述之(0)以化學式(I-1)至化學式(I-45)所表示之硫醇化合物、(1)此等硫醇化合物的多聚物(例如二聚物或三聚物等)、(2)選自此等硫醇化合物之 2 種以上的縮合物、(3)選自此等硫醇化合物之 1 種以上與日本特開 2023-126883 號公報所述之選自以化學式(IV-1)至化學式(IV-6)所表示之硫醇化合物之 1 種以上的縮合物，惟並不限定於此等。

【0016】成分(A)中含有以化學式(I)所表示之硫醇化合物的副生成物，例如日本特開 2022-180364 號公報所述之以(I-1)至(I-9)所表示之化合物或日本特開 2023-126883 號公報所述之化合物之情形時，以化學式(I)所表示之硫醇化合物之副生成物的含量相對於以化學式(I)所表示之硫醇化合

物的含量之比，較佳為 0.02 至 0.3，尤佳為 0.02 至 0.25，更佳為 0.05 至 0.25，最佳為 0.05 至 0.20。

硬化劑中之各化合物的含量之比，係採用將硬化劑進行液相層析分析後之各成分之峰值面積的大小所算出之值。

【0017】於本實施型態中，環氧樹脂組成物中之成分(A)的含量相對於環氧樹脂組成物的總重量，較佳為 1 至 60 重量%，尤佳為 5 至 60 重量%，更佳為 5 至 55 重量%，特佳為 5 至 50 重量%。

【0018】(B) 具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物

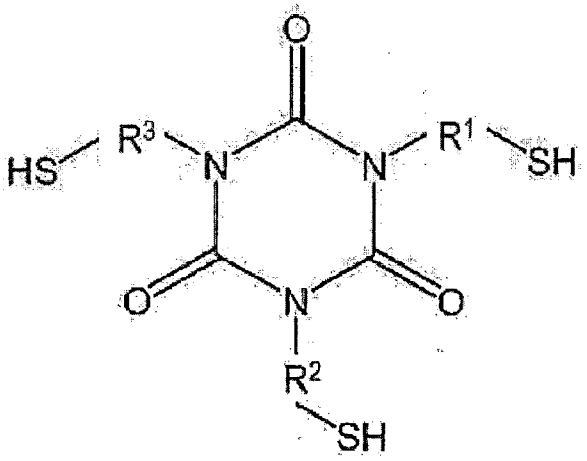
本實施型態之環氧樹脂組成物係含有(B)具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物(下列亦稱為「成分(B)」)。藉由組合使用(A)以化學式(I)所表示之硫醇化合物與(B)具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物來作為環氧樹脂的硬化劑，環氧樹脂組成物的低溫硬化性提升。

【0019】如專利文獻 3 所說明，在將含有以化學式(I)所表示之硫醇化合物的樹脂組成物使用作為接著劑之情形時，以往作為將硫醇化合物作為硬化劑時的課題之與被接著物之接著強度有所改善。此可考量為以化學式(I)所表示之硫醇化合物由於在結構內除了硫醇基之外，具有極性的部分極少，所以在接觸於金屬表面等極性高的表面時，硫醇基相對容易接近於金屬表面，金屬與金屬之間產生大量來自硫醇基的密著力之故。另一方面，本發明人等係發現到含有以該化學式(I)所表示之硫醇化合物來作為硬化劑之環氧樹脂組成物，於低溫(例如 70℃)下的硬化性不足。本發明人等係考量為在結構內具有極性的部分極少之以化學式(I)所表示之硫醇化合物，尤其在低溫下，硫醇基的質子不易被拉離。例如新戊四醇四(3–巰基丙酸酯)

等酯系硫醇之情形時，由於容易採取六員環結構，所以質子(H)容易脫離。此外，於含 OH 基之硫醇中，OH 相對於硫醇，質子容易被拉離。因此，在對提升低溫下之以化學式(I)所表示之硫醇化合物的活化進行探討後，係發現到尤其藉由與(B)具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物併用，低溫硬化性顯著地提升。該理由雖不限定於此，惟可考量為肇因(B)具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物的剛性及極性，具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物係成為容易拉離以化學式(I)所表示之硫醇化合物之硫醇基的質子之反應場所。

【0020】 此外，藉由組合使用(A)以化學式(I)所表示之硫醇化合物與(B)具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物來作為環氧樹脂的硬化劑，所得到之環氧樹脂的硬化物與僅含有(B)具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物作為硬化劑之環氧樹脂的硬化物相比，係顯現出良好的伸長性。再者，頗具意涵的是以特定混合比率含有成分(A)與(B)具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物之樹脂組成物的硬化物，與僅含有成分(A)作為硬化劑之樹脂組成物的硬化物相比，係顯現出良好的伸長性。

【0021】 於本實施型態中，(B)具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物較佳為具有異三聚氰酸骨架之三硫醇，尤佳為以式(II)所表示之化合物：




(II)

式中，$R^1$、$R^2$及$R^3$分別獨立地為$C_{1-6}$伸烷基或$-R^4-Z-(CO)_n-R^5-$，$R^4$及$R^5$分別獨立地為$C_{1-6}$伸烷基，Z為硫原子或氧原子，n為0或1，$R^4$與異三聚氰酸骨架的氮原子鍵結。

於式(II)中，$C_{1-6}$伸烷基可為直鏈狀及分枝鏈狀中之任一種。

【0022】具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物的具體例可列舉：2-{2,4,6-三側氧基-3,5-雙[2-(3-氫硫基丙醯氧基)乙基]-1,3,5-三嗪烷-1-基}乙基=3-氫硫基丙酸酯、異三聚氰酸 1,3,5-三[3-(2-巰基乙基氫硫基)丙基]酯、異三聚氰酸 1,3,5-三[3-(2-巰基乙氧基)丙基]酯、1,3,5-三(2-(3-氫硫基丁醯氧基)乙基)-1,3,5-三嗪烷-2,4,6-三酮、異三聚氰酸三(巰基甲基)酯、異三聚氰酸三(2-巰基乙基)酯、異三聚氰酸三(3-巰基丙基)酯、異三聚氰酸三(4-巰基丁基)酯、異三聚氰酸三(5-巰基戊基)酯等，惟並不限定於此等。此等具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物可單獨使用或組合 2 種以上而使用。

【0023】於本實施型態中，成分(A)相對於成分(B)之莫耳比([成分(A)]/[成分(B)]較佳為 0.01 至 100，尤佳為 0.05 至 100，更佳為 0.1 至 95，特佳為 0.4 至 95。

於本實施型態中，成分(A)相對於成分(B)之重量比([成分(A)]/[成分(B)])較佳為 0.01 至 100，尤佳為 0.05 至 90，更佳為 0.1 至 80，特佳為 0.3 至 70。

於本實施型態中，成分(A)相對於成分(A)與成分(B)的合計量之莫耳比([成分(A)]/{[成分(A)]+[成分(B)]})，較佳為 0.01 至 0.99，尤佳為 0.02 至 0.99，更佳為 0.04 至 0.99。

於本實施型態中，成分(A)相對於成分(A)與成分(B)的合計量之重量比([成分(A)]/{[成分(A)]+[成分(B)]})，較佳為 0.01 至 0.99，尤佳為 0.02 至 0.99，更佳為 0.03 至 0.99。

【0024】(C) 環氧樹脂

本實施型態之環氧樹脂組成物係含有(C)環氧樹脂(下列亦稱為「成分(C)」)。

環氧樹脂只要是具有至少 2 個環氧基者，就無特別限定。所謂環氧樹脂，為可藉由存在於分子內之環氧基進行交聯網絡化而硬化之熱硬化性樹脂的總稱，亦包括硬化前的預聚物化合物。考量到確保耐熱性之點，環氧樹脂尤佳係具有 2 至 6 個環氧基，更佳係具有 2 個環氧基。環氧樹脂於 25℃時可為液狀或固形，較佳係於 25℃時為液狀。

環氧樹脂係大致區分為芳香族環氧樹脂與不具有芳香環之環氧樹脂。

【0025】芳香族環氧樹脂為具有含有苯環等芳香環之結構的環氧樹脂。芳香族環氧樹脂之例可列舉：

–雙酚 A 型環氧樹脂；

–如對環氧丙基氧基苯基二甲基三雙酚 A 二環氧丙基醚之分枝狀多官能雙酚 A 型環氧樹脂；

–雙酚 F 型環氧樹脂；

–酚醛清漆型環氧樹脂；

–四溴雙酚 A 型環氧樹脂；

–芴(Fluorene)型環氧樹脂；

–聯苯芳烷基型環氧樹脂；

–如 1,4–苯基二甲醇二環氧丙基醚之二環氧化合物；

–如 3,3',5,5'–四甲基–4,4'–二環氧丙基氧基聯苯之聯苯型環氧樹脂；

–如二環氧丙基苯胺、二環氧丙基甲苯胺(Diglycidyl Toluidine)、三環氧丙基對胺酚、四環氧丙基間二甲苯二胺之環氧丙基胺型環氧樹脂；及

–含萘環之環氧樹脂等，惟並不限定於此等。

此等可單獨使用或組合 2 種以上而使用。芳香族環氧樹脂較佳為雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂及環氧丙基胺型環氧樹脂，當中尤佳者係該環氧當量為 90 至 500g/eq，更佳係環氧當量為 90 至 400g/eq。芳香族環氧樹脂可經 EO(環氧乙烷)改質或 PO(環氧丙烷)改質等環氧烷改質。此外，芳香族環氧樹脂於 25℃時較佳為液狀。此外，於 25℃時的黏度較佳為 0.1 至 100Pa・s，尤佳為 0.5 至 100Pa・s，特佳為 1 至 100Pa・s。

【0026】於本說明書中，黏度在未特別言明時，係以依據日本工業規格 JIS K6833 所測得之值來記載。具體而言，可藉由使用 E 型黏度計並在轉數 10rpm 下進行測定而求取。所使用之機器或轉子及測定範圍並無特別限制。

【0027】不具有芳香環之環氧樹脂係包括例如脂肪族環氧樹脂、具有雜環之環氧樹脂。

【0028】脂肪族環氧樹脂之例可列舉：

–如(聚)乙二醇二環氧丙基醚、(聚)丙二醇二環氧丙基醚、丁二醇二環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、1,6–己二醇二環氧丙基醚、三羥甲基丙烷二環氧丙基醚、聚四亞甲二醇二環氧丙基醚、甘油二環氧丙基醚、新戊

二醇二環氧丙基醚、環己烷型二環氧丙基醚、二環戊二烯型二環氧丙基醚之二環氧化合物；

–如三羥甲基丙烷三環氧丙基醚、甘油三環氧丙基醚之三環氧化合物；

–如乙烯基(3,4–環己烯)二氧化物、2–(3,4–環氧環己基)–5,1–螺–(3,4–環氧環己基)–間二噁烷之脂環式環氧樹脂；

–如氫化雙酚 A 二環氧丙基醚之氫化雙酚 A 型二環氧樹脂；

–如四環氧丙基雙(胺基甲基)環己烷之環氧丙基胺型環氧樹脂；

–如 1,3–二環氧丙基基–5–甲基–5–乙基乙內醯脲之乙內醯脲(Hydantoin)型環氧樹脂；及

–1,3–雙(3–環氧丙氧基丙基)–1,1,3,3–四甲基二矽氧烷般之具有聚矽氧骨架之環氧樹脂等，惟並不限定於此等。

脂肪族環氧樹脂較佳係該環氧當量為 90 至 450g/eq。此外，於 25℃時較佳為液狀。此外，於 25℃時的黏度較佳為 10 至 10,000mPa · s，尤佳為 10 至 5,000mPa · s。

【0029】具有雜環之環氧樹脂可列舉異三聚氰酸型環氧樹脂或乙炔脲(Glycoluril)型環氧樹脂。具有雜環之環氧樹脂較佳係該環氧當量為 80 至 450g/eq。此外，從作業性之觀點來看，於 25℃時較佳為液狀。此外，於 25℃時的黏度較佳為 100 至 50,000mPa · s，尤佳為 100 至 5,000mPa · s。另一方面，從密著性之觀點來看，於 25℃時較佳為固體。

【0030】環氧樹脂可使用當中的任一種或併用 2 種以上。

【0031】於本實施型態中，環氧樹脂組成物中之(C)環氧樹脂的含量相對於環氧樹脂組成物的總重量，較佳為 30 至 75 重量%，尤佳為 30 至 60 重量%，更佳為 35 至 60 重量%。

【0032】於本實施型態中，環氧樹脂組成物中之成分(A)與成分(B)的合計含量相對於環氧樹脂組成物的總重量，較佳為 1 至 70 重量%，尤佳為 10 至 65 重量%，更佳為 20 至 60 重量%。

於本實施型態中，環氧樹脂的環氧基當量數相對於成分(A)的硫醇基當量數與成分(B)的硫醇基當量數之合計之比(環氧樹脂的環氧基當量數]/([成分(A)的硫醇基當量數]+[成分(B)的硫醇基當量數]))，較佳為 0.1 至 10，尤佳為 0.2 至 8，更佳為 0.3 至 6，特佳為 0.4 至 2，最佳為 0.5 至 1.5。

【0033】於本說明書中所謂硫醇當量、環氧當量等官能基當量，係表示每 1 個官能基之化合物的分子量，所謂硫醇基當量數、環氧基當量數等官能基當量數，係表示每單位化合物重量(投入量)之官能基的個數(當量數)。

【0034】環氧樹脂的環氧當量理論上為環氧樹脂的分子量除以 1 分子中之環氧基的數目後之數。實際的環氧當量可藉由 JIS K7236 所記載之方法來求取。環氧樹脂的環氧基當量數為環氧樹脂的每單位重量(投入量)之環氧基的個數(當量數)，為環氧樹脂的重量(g)除以該環氧樹脂的環氧當量後之商(於含有複數種環氧樹脂之情形時，為關於各環氧樹脂之該商的合計)。

【0035】硫醇化合物的硫醇當量理論上為硫醇化合物的分子量除以 1 分子中之硫醇基的數目後之數。實際的硫醇當量可藉由例如電位差測定來

求取硫醇值而決定。此方法係廣為人知，例如揭示於日本特開 2012-153794 號的段落 0079。硫醇化合物的硫醇基當量數為硫醇化合物的每單位重量(投入量)之硫醇基的個數(當量數)，為硫醇化合物的重量(g)除以該硫醇化合物的硫醇當量後之商(於含有複數種硫醇化合物之情形時，為關於各硫醇化合物之該商的合計)。

【0036】 (D) 熱潛性硬化觸媒

本實施型態之環氧樹脂組成物係含有(D)熱潛性硬化觸媒(下列亦稱為「成分(D)」)。所謂熱潛性硬化觸媒，為室溫下呈惰性的狀態，並藉由加熱來活化而發揮硬化觸媒的功能之化合物，可列舉例如：常溫下為固體之咪唑(Imidazole)化合物；胺化合物與環氧化合物之反應生成物(胺-環氧加成物系)等固體分散型胺加成物系潛在性硬化觸媒；胺化合物與異氰酸酯化合物或脲化合物之反應生成物(脲型加成物系)等。從適用期、硬化性之觀點來看，成分(D)較佳為固體分散型胺加成物系潛在性硬化觸媒。

【0037】 常溫下為固體之咪唑化合物可列舉例如：2-十七基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-十一基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羥基甲基咪唑、2,4-二胺基-6-(2-甲基咪唑基-(1))-乙基-S-三嗪、2,4-二胺基-6-(2'-甲基咪唑基-(1)')-乙基-S-三嗪・異三聚氰酸加成物、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-偏苯三酸酯、1-氰基乙基-2-苯基咪唑-偏苯三酸酯、N-(2-甲基咪唑基-1-乙基)-脲、N,N'-(2-甲基咪唑基-(1)-乙基)-己二醯胺等，惟並不限定於此等。

【0038】使用作為固體分散型胺加成物系潛在性硬化觸媒(胺-環氧加成物系)的製造原料之一之環氧化合物可列舉例如：將雙酚 A、雙酚 F、鄰苯二酚(Catechol)、間苯二酚(Resorcinol)等多元酚，或是如甘油或聚乙二醇之多元醇與表氯醇進行反應所得到之聚環氧丙基醚；將如對羥基苄酸、β-羥基萘甲酸之羥基羧酸與表氯醇進行反應所得到之環氧丙基醚酯；將如鄰苯二甲酸、對苯二甲酸之多羧酸與表氯醇進行反應所得到之聚環氧丙基酯；將 4,4'-二胺基二苯基甲烷或間胺酚等與表氯醇進行反應所得到之環氧丙基胺化合物；再者，可列舉：環氧化酚-酚醛清漆樹脂、環氧化甲酚-酚醛清漆樹脂、環氧化聚烯烴等多官能性環氧化合物，或是丁基環氧丙基醚、苯基環氧丙基醚、甲基丙烯酸環氧丙基酯等單官能性環氧化合物等，惟並不限定於此等。

【0039】作為固體分散型胺加成物系潛在性硬化觸媒的另一種製造原料使用之胺化合物，只要是於分子內具有 1 個以上之可與環氧基進行加成反應的活性氫，且至少於分子內具有 1 個以上之選自一級胺基、二級胺基及三級胺基中的官能基者即可。下列係表示胺化合物之例，惟並不限定於此等。可列舉例如：如二乙三胺、三乙四胺、正丙胺、2-羥基乙基胺基丙胺、環己胺、4,4'-二胺基-二環己基甲烷之脂肪族胺類；4,4'-二胺基二苯基甲烷、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-ethyl-4-methylimidazoline)、2,4-二甲基咪唑啉、哌啶(Piperidine)、哌嗪(Piperazine)等含有氮原子之雜環化合物等，惟並不限定於此等。

【0040】此外，當中尤其是分子內具有三級胺基之化合物，為賦予具有優異硬化促進能之潛在性硬化觸媒的原料，該化合物之例可列舉例如：二甲基胺基丙胺、二乙基胺基丙胺、二正丙基胺基丙胺、二丁基胺基丙胺、二甲基胺基乙胺、二乙基胺基乙胺、N–甲基哌嗪等胺化合物，或是如 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分子內具有三級胺基之一級或是二級胺類；如 2–二甲基胺基乙醇、1–甲基–2–二甲基胺基乙醇、1–苯氧基甲基–2–二甲基胺基乙醇、2–二乙基胺基乙醇、1–丁氧基甲基–2–二甲基胺基乙醇、1–(2–羥基–3–苯氧基丙基)–2–甲基咪唑、1–(2–羥基–3–苯氧基丙基)–2–乙基–4–甲基咪唑、1–(2–羥基–3–丁氧基丙基)–2–甲基咪唑、1–(2–羥基–3–丁氧基丙基)–2–乙基–4–甲基咪唑、1–(2–羥基–3–苯氧基丙基)–2–苯基咪唑啉、1–(2–羥基–3–丁氧基丙基)–2–甲基咪唑啉、2–(二甲基胺基甲基)酚、2,4,6–三(二甲基胺基甲基)酚、N–β–羥基乙基嗎啉、2–二甲基胺基乙硫醇、2–巰基吡啶、2–苯并咪唑、2–巰基苯并咪唑、2–巰基苯并噻唑(2–mercapto Benzothiazole)、4–巰基吡啶、N,N–二甲基胺基苄酸、N,N–二甲基甘胺酸(N,N–diglycine)、菸鹼酸(Nicotinic Acid)、異菸鹼酸、吡啶–2–甲酸(Picolinic Acid)、N,N–二甲基甘胺醯肼、N,N–二甲基丙醯肼、菸鹼醯肼、異菸鹼醯肼等分子內具有三級胺基之醇類、酚類、硫醇類、羧酸類及醯肼類等，惟並不限定於此等。

【0041】使用在固體分散型胺加成物系潛在性硬化觸媒之另外一種製造原料的異氰酸酯化合物可使用例如：異氰酸正丁酯、異氰酸異丙酯、異氰酸苯酯、異氰酸苄酯等單官能異氰酸酯化合物；六亞甲二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、1,5–萘二異氰酸酯、二苯基甲烷–4,4'–二異氰酸酯、異佛爾

酮二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、對苯二異氰酸酯、1,3,6–六亞甲三異氰酸酯、雙環庚烷三異氰酸酯等多官能異氰酸酯化合物；再者，亦可使用藉由此等多官能異氰酸酯化合物與活性氫化合物反應所得之末端含有異氰酸酯基之化合物等。此末端含有異氰酸酯基之化合物之例可列舉：藉由甲苯二異氰酸酯與三羥甲基丙烷之反應所得到之末端具有異氰酸酯基之加成化合物、藉由甲苯二異氰酸酯與新戊四醇之反應所得到之末端具有異氰酸酯基之加成化合物等，惟並不限定於此等。

【0042】此外，脲化合物可列舉例如脲、硫脲等，惟並不限定於此等。

【0043】可使用在本實施型態之固體分散型潛在性硬化觸媒可為例如：上述(a)胺化合物與環氧化合物的 2 成分，(b)此 2 成分與活性氫化合物的 3 成分，或是(c)胺化合物與異氰酸酯化合物及/或脲化合物的 2 成分或是 3 成分之組合。此等可採用各成分來進行混合，並在室溫至 200℃的溫度下進行反應後，經冷卻固化後進行粉碎，或者是在丁酮、二噁烷、四氫呋喃等溶劑中進行反應，在脫溶劑後，將固形分進行粉碎而容易地製作。

【0044】潛在性硬化觸媒之市售品的代表例，胺–環氧加成物系(胺加成物系)係可列舉如：「Amicure PN–23」(Ajinomoto Fine–Techno 股份有限公司、商品名)、「Amicure PN–40」(Ajinomoto Fine–Techno 股份有限公司、商品名)、「Amicure PN–50」(Ajinomoto Fine–Techno 股份有限公司、商品名)、「Hardener X–3661S」(ACR 股份有限公司、商品名)、「Hardener X–3670S」(ACR 股份有限公司、商品名)、「Novacure HX–3742」(旭化成股份有限公司、商品名)、「Novacure HX–3721」(旭化成股份有限公司、商品名)、「Novacure HXA9322HP」(旭化成股份有限公司、商品名)、

「Novacure HXA3922HP」(旭化成股份有限公司、商品名)、「Novacure HXA3932HP」(旭化成股份有限公司、商品名)、「Novacure HXA5945HP」(旭化成股份有限公司、商品名)、「Novacure HXA5911HP」(旭化成股份有限公司、商品名)、「Novacure HXA9382HP」(旭化成股份有限公司、商品名)等，此外，脲型加成物系係可列舉如：「Fujicure FXE–1000」(T&K TOKA 股份有限公司、商品名)、Fujicure FXR–1020」(T&K TOKA 股份有限公司、商品名)、「Fujicure FXR–1030」(T&K TOKA 股份有限公司、商品名)、「Fujicure FXR–1121」(T&K TOKA 股份有限公司、商品名)、「Fujicure FXR–1081」(T&K TOKA 股份有限公司、商品名)、「Fujicure FXR–1061」(T&K TOKA 股份有限公司、商品名)、「Fujicure FXR–1171」(T&K TOKA 股份有限公司、商品名)等，惟並不限定於此等。成分(D)可使用當中之任一種或併用 2 種以上。

【0045】環氧樹脂組成物中之成分(D)的含量相對於樹脂組成物的總重量，較佳為 0.1 至 30 重量%，尤佳為 0.5 至 20 重量%，更佳為 0.5 至 10 重量%。

【0046】成分(D)中，係有以分散於環氧樹脂之分散液的型態所提供者。於使用該型態的成分(D)之情形時，較佳係合計其所分散之環氧樹脂的環氧當量數與成分(C)的環氧當量數，來算出環氧樹脂整體的環氧基當量數相對於成分(A)及成分(B)的硫醇基當量數之比([環氧樹脂整體的環氧基當量數]/[成分(A)及成分(B)的硫醇基當量數])。於本實施型態中，環氧樹脂整體的環氧基當量數相對於成分(A)及成分(B)的硫醇基當量數之比([環氧樹脂整體的環氧基當量數]/[成分(A)及成分(B)的硫醇基當量數])，較佳為 0.1

至 10，尤佳為 0.2 至 8，更佳為 0.3 至 6，特佳為 0.4 至 2，最佳為 0.5 至 1.5。

【0047】本實施型態之環氧樹脂組成物亦可因應期望，視需要含有上述成分(A)至(D)以外的任意成分，例如下列所說明者。

【0048】・成分(A)及成分(B)以外的硫醇化合物

本實施型態之環氧樹脂組成物亦可含有成分(A)及成分(B)以外的硫醇化合物(下列亦稱為「其他硫醇化合物」)。其他硫醇化合物可列舉例如：

乙二硫醇、丙二硫醇、六亞甲二硫醇、十亞甲二硫醇、甲苯–2,4–二硫醇、2,2–雙(巰基甲基)–1,3–丙二硫醇、2–(巰基甲基)–2–甲基–1,3–丙二硫醇、2–乙基–2–(巰基甲基)–1,3–丙二硫醇等脂肪族硫醇化合物；

苯二硫醇、甲苯二硫醇、二甲苯二硫醇(對二甲苯二硫醇)等芳香族硫醇化合物；

含 1,4–二噻烷環之聚硫醇化合物等環狀硫醚化合物；

3–硫雜戊烷–1,5–二硫醇、4–巰基甲基–3,6–二硫雜–1,8–辛二硫醇等巰基烷基硫醚化合物；

新戊四醇四(3–巰基丙酸酯)等巰基丙酸酯；

環氧樹脂末端巰基化合物；

3,6–二氧雜–1,8–辛二硫醇、巰基烷醚二硫醚化合物、2,2'–[[2,2–雙[(2–巰基乙氧基)甲基]–1,3–丙二基]雙(氧基)]雙乙硫醇、3,3'–[[2,2–雙[(3–巰基丙氧基)甲基]–1,3–丙二基]雙(氧基)]雙–1–丙硫醇、3–[2,2–雙[(3–巰基丙氧基)甲基]丁氧基]–1–丙硫醇、3–(3–巰基丙氧基)–2,2–雙[(3–巰基丙氧基)甲基]–1–丙醇、2,2–雙[(3–巰基丙氧基)甲基]–1–丁醇等巰基烷醚化合物；

1,3,4,6–四(2–巰基乙基)乙炔脲、1,3,4,6–四(3–巰基丙基)乙炔脲等。

【0049】其他硫醇化合物的其他例可列舉：三羥甲基丙烷三(3–巰基丙酸酯)、異三聚氰酸三–[(3–巰基丙醯氧基)–乙基]酯、四乙二醇雙(3–巰基丙酸酯)、二新戊四醇六(3–巰基丙酸酯)、新戊四醇四(3–巰基丁酸酯)、1,3,5–三(3–巰基丁醯氧基乙基)–1,3,5–三嗪–2,4,6(1H,3H,5H)–三酮、1,3,4,6–四(巰基甲基)乙炔脲、1,3,4,6–四(巰基甲基)–3a–甲基乙炔脲、1,3,4,6–四(2–巰基乙基)–3a–甲基乙炔脲、1,3,4,6–四(3–巰基丙基)–3a–甲基乙炔脲、1,3,4,6–四(巰基甲基)–3a,6a–二甲基乙炔脲、1,3,4,6–四(2–巰基乙基)–3a,6a–二甲基乙炔脲、1,3,4,6–四(3–巰基丙基)–3a,6a–二甲基乙炔脲、1,3,4,6–四(巰基甲基)–3a,6a–二苯基乙炔脲、1,3,4,6–四(2–巰基乙基)–3a,6a–二苯基乙炔脲、1,3,4,6–四(3–巰基丙基)–3a,6a–二苯基乙炔脲、異三聚氰酸 1,3,5–三[2–(3–巰基丙氧基)乙基]酯、新戊四醇三丙硫醇、3–[2,3–雙(3–氫硫基丙氧基)丙氧基]丙烷–1–硫醇、新戊四醇四丙硫醇、1,2,3–三(巰基甲基硫基)丙烷、1,2,3–三(2–巰基乙基硫基)丙烷、1,2,3–三(3–巰基丙基硫基)丙烷、4–巰基甲基–1,8–二巰基–3,6–二硫雜辛烷、5,7–二巰基甲基–1,11–二巰基–3,6,9–三硫雜十一烷、4,7–二巰基甲基–1,11–二巰基–3,6,9–三硫雜十一烷、4,8–二巰基甲基–1,11–二巰基–3,6,9–三硫雜十一烷、四(巰基甲基硫基甲基)甲烷、四(2–巰基乙基硫基甲基)甲烷、四(3–巰基丙基硫基甲基)甲烷、1,1,3,3–四(巰基甲基硫基)丙烷、1,1,2,2–四(巰基甲基硫基)乙烷、1,1,5,5–四(巰基甲基硫基)–3–硫雜戊烷、1,1,6,6–四(巰基甲基硫基)–3,4–二硫雜己烷、2,2–雙(巰基甲基硫基)乙硫醇、3–巰基甲基硫基–1,7–二巰基–2,6–二硫雜庚烷、3,6–雙(巰基甲基硫基)–1,9–二巰基–2,5,8–三硫雜

壬烷、3-巰基甲基硫基-1,6-二巰基-2,5-二硫雜己烷、1,1,9,9-四(巰基甲基硫基)-5-(3,3-雙(巰基甲基硫基)-1-硫雜丙基)3,7-二硫雜壬烷、三(2,2-雙(巰基甲基硫基)乙基)甲烷、三(4,4-雙(巰基甲基硫基)-2-硫雜丁基)甲烷、四(2,2-雙(巰基甲基硫基)乙基)甲烷、四(4,4-雙(巰基甲基硫基)-2-硫雜丁基)甲烷、3,5,9,11-四(巰基甲基硫基)-1,13-二巰基-2,6,8,12-四硫雜十三烷、3,5,9,11,15,17-六(巰基甲基硫基)-1,19-二巰基-2,6,8,12,14,18-六硫雜十九烷、9-(2,2-雙(巰基甲基硫基)乙基)-3,5,13,15-四(巰基甲基硫基)-1,17-二巰基-2,6,8,10,12,16-六硫雜十七烷、3,4,8,9-四(巰基甲基硫基)-1,11-二巰基-2,5,7,10-四硫雜十一烷、3,4,8,9,13,14-六(巰基甲基硫基)-1,16-二巰基-2,5,7,10,12,15-六硫雜十六烷、8-[雙(巰基甲基硫基)甲基]-3,4,12,13-四(巰基甲基硫基)-1,15-二巰基-2,5,7,9,11,14-六硫雜十五烷、4,6-雙[3,5-雙(巰基甲基硫基)-7-巰基-2,6-二硫雜庚基硫基]-1,3-二噻烷、4-[3,5-雙(巰基甲基硫基)-7-巰基-2,6-二硫雜庚基硫基]-6-巰基甲基硫基-1,3-二噻烷、1,1-雙[4-(6-巰基甲基硫基)-1,3-二噻烷基硫基]-1,3-雙(巰基甲基硫基)丙烷、1-[4-(6-巰基甲基硫基)-1,3-二噻烷基硫基]-3-[2,2-雙(巰基甲基硫基)乙基]-7,9-雙(巰基甲基硫基)-2,4,6,10-四硫雜十一烷、3-[2-(1,3-二硫咀基)]甲基-7,9-雙(巰基甲基硫基)-1,11-二巰基-2,4,6,10-四硫雜十一烷、9-[2-(1,3-二硫咀基)]甲基-3,5,13,15-四(巰基甲基硫基)-1,17-二巰基-2,6,8,10,12,16-六硫雜十七烷、3-[2-(1,3-二硫咀基)]甲基-7,9,13,15-四(巰基甲基硫基)-1,17-二巰基-2,4,6,10,12,16-六硫雜十七烷、4,6-雙[4-(6-巰基甲基硫基)-1,3-二噻烷基硫基]-6-[4-(6-巰基甲基硫基)-1,3-二噻烷基硫基]-1,3-二噻烷、4-[3,4,8,9-四(巰基甲基硫

基)–11–巯基–2,5,7,10–四硫雜十一基]–5–巯基甲基硫基–1,3–二硫雜環戊烷、4,5–雙[3,4–雙(巯基甲基硫基)–6–巯基–2,5–二硫雜己基硫基]–1,3–二硫雜環戊烷、4–[3,4–雙(巯基甲基硫基)–6–巯基–2,5–二硫雜己基硫基]–5–巯基甲基硫基–1,3–二硫雜環戊烷、4–[3–雙(巯基甲基硫基)甲基–5,6–雙(巯基甲基硫基)–8–巯基–2,4,7–三硫雜辛基]–5–巯基甲基硫基–1,3–二硫雜環戊烷、2–{雙[3,4–雙(巯基甲基硫基)–6–巯基–2,5–二硫雜己基硫基]甲基}–1,3–二硫咀、2–[3,4–雙(巯基甲基硫基)–6–巯基–2,5–二硫雜己基硫基]巯基甲基硫雜甲基–1,3–二硫咀、2–[3,4,8,9–四(巯基甲基硫基)–11–巯基–2,5,7,10–四硫雜十一基硫基代]巯基甲基硫基甲基–1,3–二硫咀、2–[3–雙(巯基甲基硫基)甲基–5,6–雙(巯基甲基硫基)–8–巯基–2,4,7–三硫雜辛基]巯基甲基硫基甲基–1,3–二硫咀、4–{1–[2–(1,3–二硫咀基)]–3–巯基–2–硫雜丙基硫基}–5–[1,2–雙(巯基甲基硫基)–4–巯基–3–硫雜丁基硫基]–1,3–二硫雜環戊烷等。

【0050】此等其他硫醇化合物可單獨使用或組合 2 種以上而使用。

【0051】於本實施型態中，環氧樹脂組成物中之成分(A)與其他硫醇化合物之重量比([成分(A)]：[其他硫醇化合物])，較佳係設定成為 100：0 至 1：99。

【0052】於含有其他硫醇化合物之情形時，較佳係合計成分(A)及成分(B)的硫醇當量數與其他硫醇化合物的硫醇當量數，來算出環氧樹脂整體的環氧基當量數與硫醇化合物整體的硫醇基當量數之比([環氧樹脂整體的環氧基當量數]/[硫醇化合物整體的硫醇基當量數])。於本實施型態中，環氧樹脂整體的環氧基當量數與硫醇化合物整體的硫醇基當量數之比([環氧樹

脂整體的環氧基當量數]/[硫醇化合物整體的硫醇基當量數])，較佳為 0.1 至 10，尤佳為 0.2 至 8，更佳為 0.3 至 6，特佳為 0.4 至 2，最佳為 0.5 至 1.5。

【0053】・填充材

本實施型態之環氧樹脂組成物在不損及本發明之效果的範圍內，可含有填充材。藉由在環氧樹脂組成物中含有填充材，可降低使環氧樹脂組成物硬化後之硬化物的線膨脹係數而提升耐熱循環性。此外，若是低彈性模數的填充材，則可緩和硬化物中所產生之應力而提升長期可靠度。填充材係大致區分為無機填充材及有機填充材。

【0054】無機填充材係由以無機材料所形成之粒狀體來構成，只要是藉由添加而具有降低線膨脹係數之效果者，就無特別限定。無機材料可使用二氧化矽、滑石、氧化鋁、氮化鋁、碳酸鈣、矽酸鋁、矽酸鎂、碳酸鎂、硫酸鋇、碳酸鋇、硫酸鈣、氫氧化鋁、矽酸鈣、鈦酸鉀、氧化鈦、氧化鋅、碳化矽、氮化矽、氮化硼等。無機填充材可使用當中之任一種或併用 2 種以上。由於可提高填充量，所以無機填充材較佳係使用二氧化矽填充材。二氧化矽較佳為非晶質二氧化矽。無機填充材的表面可藉由矽烷偶合劑等偶合劑來進行表面處理。

【0055】有機填充材之例可列舉：聚四氟乙烯(PTFE)填充材、聚矽氧填充材、丙烯酸填充材、具有胺基甲酸乙酯骨架之填充材、具有丁二烯骨架之填充材、苯乙烯填充材等。有機填充材可經表面處理。

【0056】填充材的形狀並無特別限定，可為球狀、鱗片狀、針狀、非定形等中之任一種。

【0057】填充材的平均粒徑較佳為 6.0μm 以下，尤佳為 5.0μm 以下，更佳為 4.0μm 以下。於本說明書中所謂平均粒徑，在未特別言明時，意指依據 ISO–13320(2009)並藉由雷射繞射法所測得之體積基準的中位徑($d_{50}$)。藉由將填充材的平均粒徑設成為上限以下，可抑制填充材的沉降，此外，可抑制粗粒的形成，並抑制噴射分注器之噴嘴的損耗，或是從噴射分注器的噴嘴所吐出之樹脂組成物往非期望區域的飛散。填充材之平均粒徑的下限並無特別限定，從樹脂組成物的黏度之觀點來看，較佳為 0.005μm 以上，尤佳為 0.1μm 以上。於本實施型態之某樣態中，填充材的平均粒徑較佳為 0.01μm 至 5.0μm，尤佳為 0.1μm 至 3.0μm。亦可組合使用平均粒徑不同的填充材。例如可組合使用平均粒徑 0.005μm 以上且未達 0.1μm 的填充材與平均粒徑 0.1μm 至 6.0μm 的填充材。

【0058】本實施型態之環氧樹脂組成物中之填充材的含量相對於環氧樹脂組成物的總重量，較佳為 15 至 50 重量%，尤佳為 20 至 45 重量%，更佳為 20 至 40 重量%。

【0059】・穩定劑

本實施型態之環氧樹脂組成物可因應期望，在不損及本發明之效果的範圍內含有穩定劑。穩定劑可使本實施型態之環氧樹脂組成物提升該儲存穩定性並延長適用期。穩定劑可使用一般所知的各種穩定劑，從提升儲存穩定性之效果的高程度來看，較佳為選自由液狀硼酸酯化合物、鋁螯合劑及有機酸所組成之群組中的至少 1 種。

【0060】液狀硼酸酯化合物之例可列舉：2,2'–氧基雙(5,5'–二甲基–1,3,2–氧雜硼環己烷)、硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三

異丙酯、硼酸三正丁酯、硼酸三戊酯、硼酸三烯丙酯、硼酸三己酯、硼酸三環己酯、硼酸三辛酯、硼酸三壬酯、硼酸三癸酯、硼酸三(十二基)酯、硼酸三(十六基)酯、硼酸三(十八基)酯、三(2-乙基己氧基)硼烷、雙(1,4,7,10-四氧雜十一基)(1,4,7,10,13-五氧雜十四基)(1,4,7-三氧雜十一基)硼烷、硼酸三苄酯、硼酸三苯酯、硼酸三鄰甲苯酯、硼酸三間甲苯酯、硼酸三乙醇胺酯等。由於液狀硼酸酯化合物在常溫(25℃)下為液狀，因而可將環氧樹脂組成物的黏度抑低，故佳。鋁螯合劑可使用例如鋁螯合劑 A(Kawaken Fine Chemicals 股份有限公司製)。有機酸可使用例如巴比妥酸(Barbituric Acid)。

穩定劑可使用當中任一種或併用 2 種以上。

【0061】 於添加穩定劑之情形時，該添加量相對於環氧樹脂組成物的總重量，較佳為 0.01 至 30 重量%，尤佳為 0.05 至 25 重量%，更佳為 0.1 至 20 重量%。

【0062】 ・反應性稀釋劑

本實施型態之環氧樹脂組成物可因應期望，在不損及本發明之效果的範圍內含有反應性稀釋劑。於本說明書中所謂反應性稀釋劑，意指具有 1 個環氧基(環氧丙基)且在常溫下黏度相對較低之化合物。

反應性稀釋劑亦可因應目的，除了環氧基之外更具有其他聚合性官能基，例如乙烯基、烯丙基等烯基；丙烯醯基、甲基丙烯醯基等不飽和羧酸殘基。

【0063】 反應性稀釋劑可列舉例如：如正丁基環氧丙基醚、2-乙基己基環氧丙基醚、苯基環氧丙基醚、甲酚基環氧丙基醚、對第二丁基苯基環

氧丙基醚、氧化苯乙烯、氧化 α-蒎烯(α-Pinene Oxide)之單環氧化合物；如烯丙基環氧丙基醚、甲基丙烯酸環氧丙基酯、1-乙烯基-3,4-環氧環己烷之具有其他官能基之單環氧化合物等。

【0064】於含有反應性稀釋劑之情形時，該含量相對於環氧樹脂 100 重量份，較佳為 1 至 150 重量份。

【0065】・其他添加劑

本實施型態之環氧樹脂組成物亦可因應期望，在不損及本實施型態之主旨的範圍內更含有其他添加劑，例如偶合劑、碳黑、鈦黑、離子捕集劑、平整劑、抗氧化劑、消泡劑、黏度調整劑、阻燃劑、著色劑、溶劑等。各添加劑的種類、添加量係如常用方法所說明者。

【0066】製造本實施型態之環氧樹脂組成物的方法並無特別限定。例如將成分(A)至成分(D)及視需要之其他任意成分同時或各別地導入於適當的混合機，且視需要一面藉由加熱來熔融一面進行攪拌來混合，而形成為均一的組成物，藉此可得到本實施型態之環氧樹脂組成物。此混合機並無特別限定，可使用具備有攪拌裝置及加熱裝置之擂碎機、亨舍爾混合機(Henschel Mixer)、三輥磨機、球磨機、行星式混合機及珠磨機等。此外，亦可適當地組合使用此等裝置。

【0067】本實施型態之環氧樹脂組成物可因應該用途等，構成為被裝入於單一容器者而形成為單液型樹脂組成物，亦可構成為被分開於 2 個以上的容器者而形成為雙液型(或多液型)樹脂組成物。於形成為雙液型(或多液型)樹脂組成物之情形時，前述成分(A)至成分(D)及視需要之其他任意成分可選擇與單液型為相同者。此外，於形成為雙液型(或多液型)樹脂組成物

之情形時，前述成分(A)至成分(D)及視需要之其他任意成分並無特別限制，可藉由任意的分開方式來分成為雙液或多液。於藉由任意的分開方式來分成為雙液或多液之情形時，選自前述成分(A)至成分(D)及視需要之其他任意成分的 1 種以上可分別含在各液中，前述成分(A)至成分(D)及視需要之其他任意成分亦可含在 1 種液中，還可為僅由前述成分(A)至成分(D)及/或視需要之其他任意成分所構成之液。例如在分成為 A 液與 B 液之情形時，該分開方式可為 A 液：成分(A)、B 液：成分(B)及成分(C)及成分(D)，亦可為 A 液：成分(A)及成分(B)、B 液：成分(C)及成分(D)，還可為 A 液：成分(A)及成分(C)、B 液：成分(B)及成分(D)，更可為 A 液：成分(A)及成分(D)、B 液：成分(B)及成分(C)，且更可為 A 液：成分(B)、B 液：成分(A)及成分(C)及成分(D)，亦更可為 A 液：成分(A)及成分(B)及成分(C)、B 液：成分(A)及成分(D)，還更可為 A 液：成分(A)及成分(B)及成分(C)、B 液：成分(B)及成分(D)，尤更可為 A 液：成分(A)及成分(B)及成分(C)、B 液：成分(C)及成分(D)，再更可為 A 液：成分(A)及成分(B)及成分(D)、B 液：成分(C)及成分(D)。於前述成分(A)至成分(D)含在 A 液之情形時，於 B 液中可含有選自成分(A)至成分(D)的 1 種以上。除此之外，成分(A)至成分(D)以外的成分(例如其他硫醇化合物)於上述組合中，可含在 A 液及 B 液兩者或其中一者。前述成分(A)至成分(D)含在 A 液，除此之外的成分含在 B 液之情形時，可僅將 A 液，或是將 A 液與 B 液合併視為本實施型態之樹脂組成物。另一方面，前述成分(A)至成分(D)分別含在不同液中之情形時，可將各液合併視為本實施型態之樹脂組成物。前述成分(A)至成分(D)分別含在不同液中之情形時之例，可列舉例如前述成分(A)至成分(D)被分

開於 2 個以上的容器者所構成之樹脂組成物，具體而言，由含有前述成分(A)至成分(D)中任一者之複數種液體所構成之套組。

【0068】如此得到之環氧樹脂組成物為熱硬化性，於溫度 100℃的條件下，較佳係在 5 小時以內硬化，尤佳係在 3 小時以內硬化，更佳係在 1 小時以內硬化。將本實施型態之環氧樹脂組成物使用在包含於高溫條件下產生劣化之零件之半導體模組的製造之情形時，較佳係在 50 至 90℃的溫度下，使該組成物於 30 至 120 分鐘內熱硬化。本實施型態之環氧樹脂組成物尤其在低溫(例如 70℃)下的硬化性優異。

【0069】本實施型態之環氧樹脂組成物可使用作為用以固定、接合或保護例如半導體裝置或電子零件或是構成其之零件彼此的接著劑或密封材，或者是該原料。

【0070】[接著劑或密封材]

屬於本發明的一實施型態之接著劑或密封材係含有上述實施型態之環氧樹脂組成物。此接著劑或密封材相對於工程塑膠(例如 LCP(液晶聚合物)、聚醯胺、聚碳酸酯等)、陶瓷及金屬(例如銅、鎳等)，可進行良好的固定、接合或保護，可使用在用以固定、接合或保護構成半導體裝置或電子零件之零件彼此。半導體裝置可列舉例如：HDD、半導體元件、影像感測器模組或 TOF 感測器模組等光學感測器模組、半導體模組、積體電路等，惟並不限定於此等。

【0071】本實施型態之接著劑或密封材亦可因應該用途等，構成為被裝入於單一容器者而形成為單液型的接著劑或密封材，亦可構成為被分開於 2 個以上的容器者而形成為雙液型(或多液型)的接著劑或密封材。於使

用作為雙液型(或多液型)的接著劑或密封材之情形時，前述成分(A)至成分(D)及視需要之其他任意成分可選擇與單液型為相同者。硬化方法亦與單液型相同。此外，於使用作為雙液型(或多液型)的接著劑或密封材之情形時，前述成分(A)至成分(D)及視需要之其他任意成分並無特別限制，可藉由任意的分開方式來分開為雙液或多液。於任意的分開方式來分開為雙液或多液之情形時，選自前述成分(A)至成分(D)及視需要之其他任意成分的 1 種以上可分別含在各液中，前述成分(A)至成分(D)及視需要之其他任意成分亦可含在 1 種液中，還可為僅由前述成分(A)至成分(D)及/或視需要之其他任意成分所構成之液。例如在分開為 A 液與 B 液之情形時，該分開方式可為 A 液：成分(A)、B 液：成分(B)及成分(C)及成分(D)，亦可為 A 液：成分(A)及成分(B)、B 液：成分(C)及成分(D)，還可為 A 液：成分(A)及成分(C)、B 液：成分(B)及成分(D)，更可為 A 液：成分(A)及成分(D)、B 液：成分(B)及成分(C)，且更可為 A 液：成分(B)、B 液：成分(A)及成分(C)及成分(D)，亦更可為 A 液：成分(A)及成分(B)及成分(C)、B 液：成分(A)及成分(D)，還更可為 A 液：成分(A)及成分(B)及成分(C)、B 液：成分(B)及成分(D)，尤更可為 A 液：成分(A)及成分(B)及成分(C)、B 液：成分(C)及成分(D)，再更可為 A 液：成分(A)及成分(B)及成分(D)、B 液：成分(C)及成分(D)。於前述成分(A)至成分(D)含在 A 液之情形時，於 B 液中可含有選自成分(A)至成分(D)的 1 種以上。除此之外，成分(A)至成分(D)以外的成分(例如其他硫醇化合物)於上述組合中，可含在 A 液及 B 液兩者或其中一者。前述成分(A)至成分(D)含在 A 液，除此之外的成分含在 B 液之情形時，可僅將 A 液，或是將 A 液與 B 液合併視為本實施型態之接著劑或密封

材。另一方面，前述成分(A)至成分(D)分別含在不同液中之情形時，可將各液合併視為本實施型態之接著劑或密封材。前述成分(A)至成分(D)分別含在不同液中之情形時之例，可列舉例如前述成分(A)至成分(D)被分開於2 個以上的容器者所構成之接著劑或密封材，具體而言，由含有前述成分(A)至成分(D)中之任一者之複數種液體所構成之套組。

【0072】[樹脂組成物或是接著劑或密封材的硬化物]

本發明的一實施型態之硬化物為上述實施型態之環氧樹脂組成物或是接著劑或密封材經硬化後的硬化物。本實施型態之硬化物係具有良好的伸長性。

【0073】[半導體裝置、電子零件]

本發明的一實施型態之半導體裝置或電子零件係含有上述實施型態之硬化物。在此所謂半導體裝置，意指應用半導體特性來發揮功能之裝置全體，包括電子零件、半導體電路、組裝有此等之模組、電子機器等。半導體裝置或電子零件可列舉例如：HDD、半導體元件、影像感測器模組或 TOF 感測器模組等光學感測器模組、其他半導體模組、積體電路等，惟並不限定於此等。

[實施例]

【0074】下列係藉由實施例及比較例來更詳細地說明本發明，惟本發明並不限定於此等實施例。於下列實施例中，份、%在未特別言明時，係表示重量份、重量%。

【0075】[實施例 1 至 6、比較例 1 至 4]

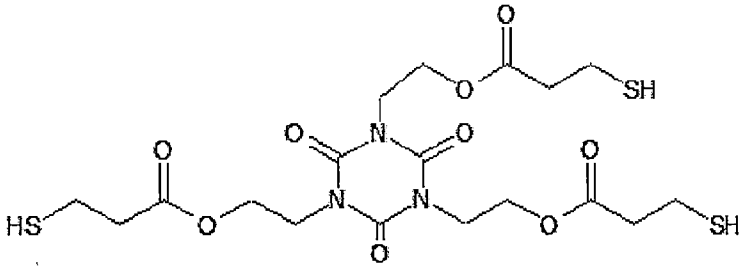
依循表 1 所示之調配，使用三輥磨機來混合預定量的各成分而藉此調製環氧樹脂組成物。於表 1 中，各成分的量係以重量份(單位：g)來表示。實施例及比較例中所使用之成分係如下列所說明。

【0076】・(A) 以化學式(I)所表示之硫醇化合物

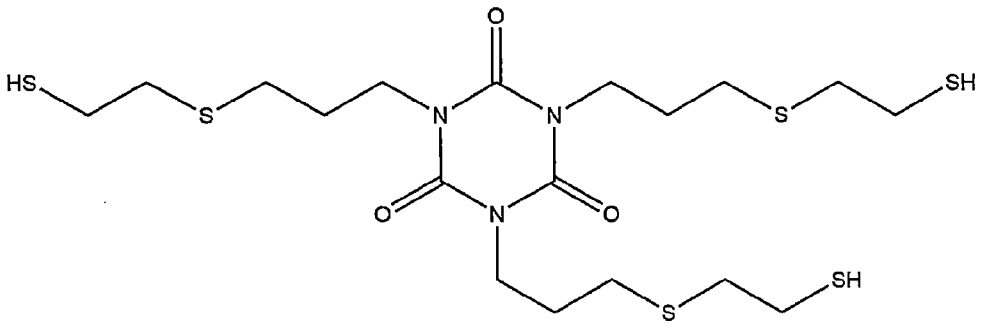
(A–1)：以化學式(I)所表示之硫醇化合物(1,2,3–(3–巰基丙氧基)丙烷)(從四國化成工業股份有限公司所取得、硫醇當量：106g/eq)。此硫醇當量為藉由一般所知的方法，例如日本特開 2012–153794 號的段落 0079 所揭示之方法進行實測後之值的平均值。

【0077】・(B) 具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物

(B–1)：以下列式所表示之 2–{2,4,6–三側氧–3,5–雙[2–(3–氫硫基丙醯氧基)乙基]–1,3,5–三嗪烷–1–基}乙基=3–氫硫基丙酸酯(品名：TEMPIC、SC 有機化學股份有限公司製、硫醇當量：175g/eq)




(B–2)：以下列式所表示之異三聚氰酸 1,3,5–三[3–(2–巰基乙基氫硫基)丙基]酯(品名：ACTOCURE(註冊商標)SS32、川口化學工業公司製、硫醇當量：183g/eq)



【0078】・(C) 環氧樹脂

(C–1)：雙酚 F 型環氧樹脂・雙酚 A 型環氧樹脂混合物(品名：EXA–835LV、DIC 股份有限公司製、環氧當量：163g/eq)

【0079】・(D) 熱潛性硬化觸媒

(D–1)：胺–環氧加成物系潛在性硬化觸媒(品名：Novacure HXA9322HP、旭化成股份有限公司製)

前述潛在性硬化觸媒(D–1)係以微粒子狀的潛在性硬化觸媒分散於環氧樹脂(雙酚 A 型環氧樹脂與雙酚 F 型環氧樹脂之混合物(環氧當量：180g/eq))而成之分散液(潛在性硬化觸媒/雙酚 A 型環氧樹脂與雙酚 F 型環氧樹脂之混合物=33/67(重量比))的型態來提供。

(D–2)：常溫下為固體之改質胺化合物(品名：Fujicure FXR–1020、T&K TOKA 股份有限公司製)

【0080】表 1 中，「mol 比(A/(A+B))」為成分(A)與成分(A)與成分(B)的合計量之莫耳比([成分(A)]/{[成分(A)]+[成分(B)]})。

「重量比(A/(A+B))」為成分(A)與成分(A)與成分(B)的合計量之重量比([成分(A)]/{[成分(A)]+[成分(B)]})。

「mol 比(A/B)」為成分(A)與成分(B)之莫耳比([成分(A)]/[成分(B)])。

「重量比(A/B)」為成分(A)與成分(B)之重量比([成分(A)]/[成分(B)])。

【0081】於實施例及比較例中，係以下列方式來測定樹脂組成物及使樹脂組成物硬化所得到之硬化物的特性。

【0082】[70℃硬化性的評定]

於 70±2℃的加熱板上，將各樹脂組成物滴入約 5mmϕ 的大小，並在藉由攪拌棒以描繪成圓之方式一面攪拌一面拉起攪拌棒而拉離之情形時，藉由碼表來測定拉絲消失為止之時間。將結果呈示於表 1。

【0083】[120℃硬化性的評定]

於 120±2℃的加熱板上，將各樹脂組成物滴入約 5mmϕ 的大小，並在藉由攪拌棒以描繪成圓之方式一面攪拌一面拉起攪拌棒而拉離之情形時，藉由碼表來測定拉絲消失為止之時間。將結果呈示於表 1。

【0084】[硬化物之伸長性的評定]

將各樹脂組成物以厚度 0.3mm 塗佈於 Teflon(註冊商標)的片上，並於送風乾燥機中以 120℃進行 60 分鐘的加熱而施以熱硬化處理，藉此製作硬化物片。從所得到之硬化物片來製作出抗拉試驗用啞鈴狀試樣，並使用抗拉試驗機(Autograph AGS–J、島津製作所公司製)，於室溫(22℃)下測定在拉伸速度 5mm/分鐘的條件下之斷裂伸長率(單位：%)。表 1 中呈示該測定結果。

【0085】於實施例 1 的組成中，亦對於構成為 A 液：成分(C)、B 液：成分(A)及成分(B)及成分(D)之雙液型樹脂組成物進行相同的評定。

【0086】[表 1]

| | 實施例1 | 實施例2 | 實施例3 | 實施例4 | 實施例5 | 實施例6 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (A-1) | 1.52 | 3.06 | 18.26 | 18.03 | 37.00 | 38.57 | 38.90 | 39.05 | | |
| (B-1) | 46.70 | 44.69 | 27.72 | | 0.61 | 0.63 | | | 50.54 | |
| (B-2) | | | | 28.62 | | | | | | 51.63 |
| (C-1) | 45.79 | 46.25 | 48.02 | 47.35 | 56.40 | 58.80 | 55.10 | 58.95 | 43.46 | 42.37 |
| (D-1) | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | | 6.00 | | 6.00 | 6.00 |
| (D-2) | | | | | | 2.00 | | 2.00 | | |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| 莫耳比(A/(A+B)) | 0.05 | 0.09 | 0.50 | 1.00 | 0.99 | 0.99 | 1.00 | 1.00 | 0.00 | 0.00 |
| 重量比(A/(A+B)) | 0.03 | 0.06 | 0.40 | 1.00 | 0.98 | 0.98 | 1.00 | 1.00 | 0.00 | 0.00 |
| 莫耳比(A/B) | 0.05 | 0.10 | 1.00 | 1.00 | 92.98 | 92.98 | - | - | 0.00 | 0.00 |
| 重量比(A/B) | 0.03 | 0.07 | 0.66 | 0.63 | 61.10 | 61.10 | - | - | 0.00 | 0.00 |
| 70°C 硬化性的評定 (sec) | 691 | 672 | 612 | 590 | 512 | 239 | 1557 | 2171 | 721 | 786 |
| 120°C硬化性的評定 (sec) | 40 | 40 | 40 | 40 | 28 | 27 | 18 | 29 | 47 | 53 |
| 斷裂伸長率 (%) | 3.9 | 4.0 | 122 | 99 | 82 | 80 | 72 | 75 | 3.8 | 3.5 |

【0087】僅含有成分(A)之以化學式(I)所表示之硫醇化合物作為環氧樹脂的硬化劑之比較例 1 及 2 的環氧樹脂組成物，於 120℃時之硬化性良好，相對於此，於 70℃時之硬化性差。

併用成分(A)之以化學式(I)所表示之硫醇化合物與成分(B)之具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物作為環氧樹脂的硬化劑之實施例 1 至 6 的環氧樹脂組成物，於 70℃時之硬化性良好。此外，使此等實施例的樹脂組成物硬化所得到之硬化物，相較於使僅含有成分(B)之具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物作為環氧樹脂的硬化劑之比較例 3 及 4 的樹脂組成物硬化所得到之硬化物，係顯現良好的伸長性。尤其是實施例 3 至 6 的硬化物，與僅含有成分(A)作為硬化劑之比較例 1、2 之樹脂組成物的硬化物相比，係顯現良好的伸長性。

於表 1 中雖未表示，惟於實施例 1 的組成中，對於構成為 A 液：成分(C)、B 液：成分(A)及成分(B)及成分(D)之雙液型樹脂組成物亦進行相同的評定，而得到相同的結果。

[產業上之可應用性]

【0088】本發明之環氧樹脂組成物可使用作為用以固定、接合或保護例如半導體裝置或電子零件或是構成其之零件彼此的接著劑或密封材或者是該原料，故極具有用性。

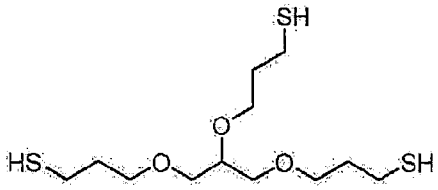
【0089】日本國特許出願 2023-119049 號(申請日：2023 年 7 月 21 日)的揭示內容係藉由參照而在本說明書中納入其整體內容。

本說明書中所記載之所有文獻、專利申請案及技術規格藉由參照而納入有各別文獻、專利申請案及技術規格者，係以具體且與個別記載時為同等程度之方式，藉由參照而納入於本說明書中。

# 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種環氧樹脂組成物，係含有：

(A) 以化學式(I)所表示之硫醇化合物：



(I)

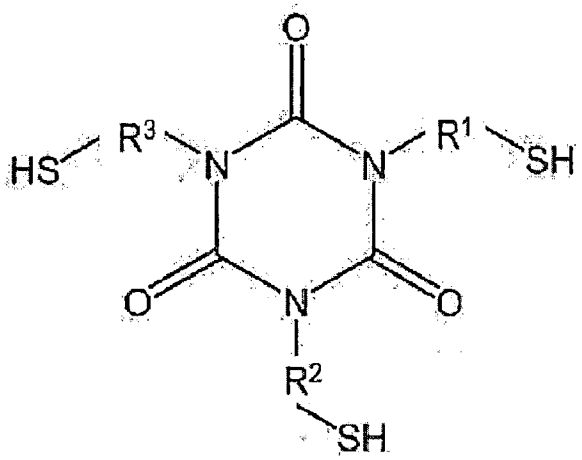
(B) 具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物，

(C) 環氧樹脂，以及

(D) 熱潛性硬化觸媒。

【請求項2】 如請求項 1 所述之環氧樹脂組成物，其中成分(A)相對於成分(B)之莫耳比([成分(A)]/[成分(B)])為 0.01 至 100。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之環氧樹脂組成物，其中前述(B)具有異三聚氰酸骨架之硫醇化合物為以式(II)所表示之化合物：



(II)

式中，$R^1$、$R^2$ 及 $R^3$ 分別獨立地為 $C_{1-6}$ 伸烷基或$-R^4-Z-(CO)_n-R^5-$，$R^4$ 及 $R^5$ 分別獨立地為 $C_{1-6}$ 伸烷基，Z 為硫原子或氧原子，n 為 0 或 1，$R^4$ 與異三聚氰酸骨架的氮原子鍵結。

【請求項4】如請求項 1 至 3 中任一項所述之環氧樹脂組成物，其係以前述成分(A)至成分(D)被裝入於單一容器者來構成。

【請求項5】如請求項 1 至 3 中任一項所述之環氧樹脂組成物，其係以前述成分(A)至成分(D)被分開於 2 個以上的容器者來構成。

【請求項6】一種接著劑或密封材，係含有如請求項 1 至 5 中任一項所述之環氧樹脂組成物。

【請求項7】一種硬化物，其係如請求項 1 至 5 中任一項所述之環氧樹脂組成物或是如請求項 6 所述之接著劑或密封材經硬化者。

【請求項8】一種半導體裝置或電子零件，係含有如請求項 7 所述之硬化物。