(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0141242
(43) 공개일자 2024년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 22/14 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08K 5/18* (2006.01)
C08L 35/02 (2006.01) *C09J 4/00* (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 22/14 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7022804
(22) 출원일자(국제) 2023년02월01일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/003141
(87) 국제공개번호 WO 2023/149444
국제공개일자 2023년08월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-017009 2022년02월07일 일본(JP)

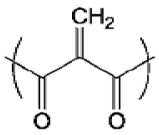
(71) 출원인
나믹스 가부시끼가이샤
일본국 니가타켄 니가타시 기타쿠 니고리카와 3993반치
(72) 발명자
요시이 유
일본국 니가타켄 니가타시 기타쿠 니고리카와 3993반치 나믹스 가부시끼가이샤 내
(74) 대리인
채종길

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **수지 조성물 및 이것을 사용한 경화성 수지 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 향상된 작업성을 갖는, 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 포함하는 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기 수지 조성물은 (A) 하기 식 (I):



(I)

로 표시되는 구조단위를 적어도 하나 가지고, 또한 분자량이 230 내지 1000인 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물 ; 및 (B) 평균 1차 입경이 1 nm 내지 50 nm이고, 또한 비표면적이 50 m^2/g 내지 250 m^2/g인 퓸드 실리카를 포함한다.

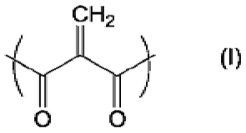
(52) CPC특허분류
C08K 3/36 (2013.01)
C08K 5/18 (2013.01)
C08L 35/02 (2013.01)
C09J 4/00 (2013.01)
H01L 23/295 (2013.01)
C08K 2201/005 (2013.01)
C08K 2201/006 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 하기 식 (I):



(I)

로 표시되는 구조단위를 적어도 하나 가지고, 또한 분자량이 230 내지 1000인 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물; 및

(B) 평균 1차 입경이 1 nm 내지 50 nm이고, 또한 비표면적이 50 m^2/g 내지 250 m^2/g인 퓸드 실리카를 포함하는 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

수지 조성물 1 질량부당 (B) 퓸드 실리카의 함유량이 0.01 내지 0.3 질량부인 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

25℃에서, 수지 조성물 1 질량부에 대해 0.01 내지 0.1 질량부의 N, N-디메틸벤질아민을 혼합하고 나서 수지 조성물이 유동성을 상실할 때까지의 시간인 수지 조성물의 겔화 시간(GT)이 1분 내지 60분인 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

25℃에서, 상기 수지 조성물에 포함되는 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물 1 질량부에 대해 0.01 내지 0.1 질량부의 N, N-디메틸벤질아민을 혼합하고 나서 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물이 유동성을 상실할 때까지의 시간인 상기 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 겔화 시간(GT_A)에 대한 상기 수지 조성물의 겔화 시간(GT)의 비(여기서, 상기 GT의 측정에서의 상기 수지 조성물의 질량에 대한 N, N-디메틸벤질아민의 질량의 비는, 상기 GT_A의 측정에서의 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 질량에 대한 N, N-디메틸벤질아민의 질량의 비와 동일함)가 1.1 내지 3인 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

E형 점도계를 사용하여 1 rpm에서 측정한 점도가 100 내지 100,000 mPa·s인 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

경화제 또는 경화 촉매로서의 염기성 화합물의 작용에 의해 경화될 수 있는 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

고분자 화합물을 더 포함하는 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

(A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 카보닐 산소에 배위할 수 있는 루이스산성 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

대기 중의 물에 대해 실질적으로 불활성인 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 수지 조성물, 및 잠재화된 염기성

화합물 또는 광염기 발생제를 포함하는 1액형의 경화성 수지 조성물.

청구항 11

2액 혼합형의 경화성 수지 조성물의 키트로서,

(A) 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 수지 조성물; 및

(B) 염기성 화합물을 포함하는 경화제 또는 경화 촉매를 포함하는 키트.

청구항 12

전자 부품 제조에 사용되는 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 수지 조성물, 제10항의 1액형의 경화성 수지 조성물 또는 제11항의 키트.

청구항 13

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 수지 조성물, 제10항의 1액형의 경화성 수지 조성물 또는 제11항의 키트를 경화하여 이루어지는 경화물.

청구항 14

제13항의 경화물을 포함하는 전자 부품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수지 조성물, 이것을 포함하는 경화성 수지 조성물 또는 키트, 이들의 경화물, 및 이 경화물을 포함하는 전자 부품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재, 반도체 장치에 사용되는 전자 부품의 조립이나 장착에는 신뢰성의 유지 등을 목적으로 하여, 경화성 수지 조성물을 포함하는 접착제, 봉지재 등이 자주 사용된다. 반도체 장치, 예를 들면, 스마트폰 등의 전자 디바이스는 여러 가지 전자 모듈로 구성되어 있다. 이들 전자 모듈을 구성하는 부품에는 열에 의해 그 기계적·전자적 특성 등이 열화되게 되는 소재가 사용되고 있는 경우가 많다. 이 때문에 상기 전자 모듈의 조립이나, 전자 디바이스의 조립 및 봉지는 비교적 저온, 예를 들면 100℃ 이하의 조건하에서 행하는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 전자 디바이스나 전자 모듈의 제조에 사용되는 접착제나 봉지재에는 이러한 저온 조건하에서도 충분한 경화성을 나타내는 것이 요구된다(특허문헌 1).

[0003] 최근, 이러한 전자 부품의 제조에 메틸렌말로네이트 등의 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 포함하는 경화성 수지 조성물을 접착제 등으로서 사용하는 것이 검토되고 있다. 특허문헌 2에는 80도 이하의 저온, 바람직하게는 실온에서 경화 가능하고, 또한 사용(도포) 시 또는 경화 시에 있어서 휘발하는 성분이 적은 이미지 센서 모듈이

나 전자 부품의 제조 시에 사용하는 1액형 접착제로서 적합한 수지 조성물로서 1종류 이상의 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 포함하는 수지 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 2016-021033호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특허공개 2018-193530호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상기와 같은 전자 부품의 제조에는 그 부재의 위치 결정에 특히 높은 정밀도가 요구될 수 있다. 특히, 전자 부품의 소형·고집적화에 수반하여 이들 부품의 접착 또는 봉지에 있어서 위치 정밀도의 중요성이 높아지고 있다. 이러한 경우에 사용되는 경화성 수지 조성물은 일정 이상의 점도(특히, 저전단속도에서 측정되는 것)를 나타내는 것이 필요한 경우가 있다. 이러한 경화성 수지 조성물을 사용하면, 접착 시의 부재의 위치 어긋남이 억제되는 것에 부가하여, 토출 장치로부터의 드립핑(dripping)이나, 다른 부재의 오염(블리드, 흘러듦 등에 의함)도 억제할 수 있으므로 작업성이 향상된다.

[0006] 이에 반해, 현재 알려져 있는 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물, 특히 메틸렌말로네이트의 상당수는 100 mPa·s 미만의 낮은 점도를 나타낸다. 이것에 수반하여, 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 포함하는 경화성 수지 조성물은 상대적으로 낮은 점도를 나타내고, 그것이 전자 부품의 제조에서의 작업성의 향상을 방해하는 경우가 있다. 그 때문에 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 포함하는 경화성 수지 조성물에 관하여, 전자 부품의 제조에서의 작업성의 추가적인 향상을 목적으로 하여, 그 점도를 적당한 정도로 상승시키는 것이 요구될 수 있다.

[0007] 반도체 장치에 사용되는 전자 부품의 제조에 사용되는 경화성 수지 조성물에 대해 요구되는 다른 특성의 일례로서 적당한 정도의 가사(可使) 시간을 들 수 있다. 가사 시간 내에 부품의 위치 결정이나 위치 맞춤 등의 작업을 행할 수 있기 때문에, 특히 높은 정밀도가 요구되는 전자 부품의 제조에 중요한 특성이다. 경화성 수지 조성물의 가사 시간은 예를 들면 겔화 시간에 의해 평가할 수 있다. 본 명세서 중에 있어서 겔화란 수지 성분(본 발명에서는 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물)이 화학 반응에 의해 고분자량화하는 것에 수반하여 수지 조성물이 유동성을 상실하는 현상이다. 겔화 시간은 소정의 조건하에서 경화성 수지 조성물이 경화를 개시할 수 있는 상태로 된 시점부터 경화성 수지 조성물이 유동성을 상실할 때까지의 시간이다. 한편, 본 명세서 중에서 경화 및 경화 시간이란 가교 구조의 형성 유무에 관계없이, 중합이 진행됨으로써 보다 단단하게, 보다 강하게, 물체의 유지·접착이 가능한 정도로 고화하는 현상 및 그 시간이고, 겔화 및 겔화 시간(가사 시간)과는 다른 정의를 가진다.

[0008] 그러나, 메틸렌말로네이트 등의 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 상기와 같이 반응성이 매우 높기 때문에, 이것을 포함하는 경화성 수지 조성물이 작업에 적합한 가사 시간(겔화 시간)을 갖는 것은 곤란하였다. 이 때문에 전자 부품의 제조에서 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 포함하는 경화성 수지 조성물을 적용할 수 있는 공정에는 제한이 있었다.

[0009] 경화성 수지 조성물의 가사 시간(겔화 시간)을 조절하는 수단으로는, 안정화제 및/또는 중합 금지제의 첨가량을 늘리는 것을 생각할 수 있다. 그러나, 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 포함하는 경화성 수지 조성물에 이 수단을 적용하면, 중합 반응의 발생이 너무 억제되어 경화성에 불균일이 생기는 경우가 있다.

[0010] 그래서, 본 발명은 향상된 작업성을 갖는, 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 포함하는 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

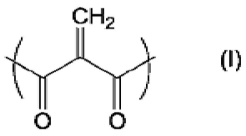
[0011] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 심도 깊게 연구를 거듭한 결과, 특정의 분자량을 갖는 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물과, 특정의 평균 1차 입경 및 비표면적을 갖는 퓸드(fumed) 실리카를 수지 조성물에 포함시킴으로써, 경화성에 불균일이 생기지 않고, 작업에 적합한 가사 시간(겔화 시간)과 점도가 동시에 부여되는 것

을 알아내어 본 발명에 도달하였다.

[0012] 즉, 본 발명은 이하에 제한되는 것은 아니지만, 다음의 발명을 포함한다.

[0013] (1)

[0014] (A) 하기 식 (I):



(I)

[0015]

[0016] 로 표시되는 구조단위를 적어도 하나 가지고, 또한 분자량이 230 내지 1000인 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물; 및

[0017] (B) 평균 1차 입경이 1 nm 내지 50 nm이고, 또한 비표면적이 50 m^2/g 내지 250 m^2/g인 퓸드 실리카를 포함하는 수지 조성물.

[0018] (2)

[0019] 수지 조성물 1 질량부당 (B) 퓸드 실리카의 함유량이 0.01 내지 0.3 질량부인 상기 (1) 기재의 수지 조성물.

[0020] (3)

[0021] 25℃에서, 수지 조성물 1 질량부에 대해 0.01 내지 0.1 질량부의 N, N-디메틸벤질아민을 혼합하고 나서 수지 조성물이 유동성을 상실할 때까지의 시간인 수지 조성물의 겔화 시간(GT)이 1분 내지 60분인 상기 (1) 또는 (2) 기재의 수지 조성물.

[0022] (4)

[0023] 25℃에서, 상기 수지 조성물에 포함되는 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물 1 질량부에 대해 0.01 내지 0.1 질량부의 N, N-디메틸벤질아민을 혼합하고 나서 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물이 유동성을 상실할 때까지의 시간인, 상기 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 겔화 시간(GT_A)에 대한 상기 수지 조성물의 겔화 시간(GT)의 비(여기서, 상기 GT의 측정에서의 상기 수지 조성물의 질량에 대한 N, N-디메틸벤질아민의 질량의 비는, 상기 GT_A의 측정에서의 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 질량에 대한 N, N-디메틸벤질아민의 질량의 비와 동일함)가 1.1 내지 3인 상기 (3) 기재의 수지 조성물.

[0024] (5)

[0025] E형 점도계를 사용하여 1 rpm에서 측정한 점도가 100 내지 100,000 mPa·s인 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 한 항의 수지 조성물.

[0026] (6)

[0027] 경화제 또는 경화 촉매로서의 염기성 화합물의 작용에 의해 경화될 수 있는 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 한 항의 수지 조성물.

[0028] (7)

[0029] 고분자 화합물을 더 포함하는 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 한 항의 수지 조성물.

[0030] (8)

[0031] (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 카보닐 산소에 배위할 수 있는 루이스산성 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 한 항의 수지 조성물.

[0032] (9)

[0033] 대기 중의 물에 대해 실질적으로 불활성인 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 한 항의 수지 조성물.

[0034] (10)

[0035] 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 한 항의 수지 조성물, 및 잠재화된 염기성 화합물 또는 광염기 발생제를 포함하는 1

액형의 경화성 수지 조성물.

[0036] (11)

[0037] 2액 혼합형의 경화성 수지 조성물의 키트로서,

[0038] (A) 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 한 항의 수지 조성물; 및

[0039] (B) 염기성 화합물을 포함하는 경화제 또는 경화 촉매를 포함하는 키트.

[0040] (12)

[0041] 전자 부품 제조에 사용되는 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 한 항의 수지 조성물, 상기 (10) 기재의 1액형의 경화성 수지 조성물 또는 상기 (11) 기재의 키트.

[0042] (13)

[0043] 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 한 항의 수지 조성물, 상기 (10) 기재의 1액형의 경화성 수지 조성물 또는 상기 (11) 기재의 키트를 경화하여 이루어지는 경화물.

[0044] (14)

[0045] 상기 (13) 기재의 경화물을 포함하는 전자 부품.

발명의 효과

[0046] 본 발명에 의하면, 작업에 적합한 가사 시간(겔화 시간) 및 점도를 갖는, 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 포함하는 수지 조성물, 1액형의 경화성 수지 조성물, 및 2액 혼합형의 경화성 수지 조성물의 키트를 얻을 수 있다. 본 발명의 수지 조성물, 1액형의 경화성 수지 조성물, 및 2액 혼합형의 경화성 수지 조성물의 키트는 여러 가지 전자 부품의 제조에 유용하다.

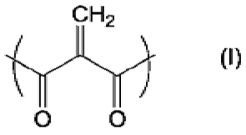
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 상세히 설명한다.

[0048] 본 명세서 중에는 여러 가지 수치 범위가 기호 "내지"를 사용하여 표시되어 있다. 이들 수치 범위는 각각 기호 "내지"의 직전 및 직후에 기재된 수치를 각각 하한치 및 상한치로서 포함한다.

[0049] 본 발명은 수지 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은

[0050] (A) 하기 식 (I):



(I)

[0051]

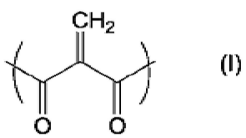
[0052] 로 표시되는 구조단위를 적어도 하나 가지고, 또한 분자량이 230 내지 1000인 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물; 및

[0053] (B) 평균 1차 입경이 1 nm 내지 50 nm이고, 또한 비표면적이 50 m^2/g 내지 250 m^2/g인 퓸드 실리카를 포함한다.

[0054] 이하, 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 성분에 대해 설명한다.

[0055] (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물

[0056] 본 발명의 수지 조성물은 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 포함한다. 본 발명에서 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 하기 식 (I):



(I)

[0057]

[0058] 로 표시되는 구조단위를 적어도 하나 갖는 화합물이다. (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 상기 식 (I)의 구조단위를 1개 또는 2개 이상 포함한다. 어느 양태에 있어서는, (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 상기 식 (I)의 구조단위를 2개 내지 6개, 바람직하게는 2개 포함한다.

[0059] 상기 식 (I)의 구조단위는 한 쪽의 π 결합 탄소에는 2개의 카보닐기가 공유 결합하고, 다른 쪽의 π 결합 탄소에는 치환기가 공유 결합되어 있지 않는 비닐기로 이루어진다. 이러한 구조에서는 상기 카보닐기의 영향으로, 상기 비닐기에서의 상기 카보닐기가 결합되어 있지 않는 π 결합 탄소가 친핵 시약에 의한 공격을 받기 쉽다(즉, 상기 비닐기가 활성화되어 있음). 이것이 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물에 높은 중합성을 초래한다.

[0060] (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 상기 식 (I)의 구조단위를 포함하기 때문에, 중합 개시제, 전형적으로는 염기성 화합물의 존재하에서 상기 구조단위끼리의 중합이 일어난다.

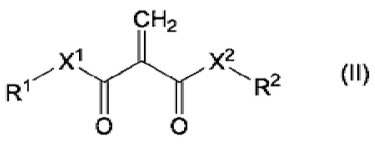
[0061] (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 분자량이 230 내지 1000이고, 바람직하게는 230 내지 800이고, 보다 바람직하게는 240 내지 800이고, 더 바람직하게는 240 내지 700이고, 특히 바람직하게는 250 내지 700이고, 가장 바람직하게는 250 내지 550이다. (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 조성물 전체를 1로 하였을 때의 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 질량 함유율, 및 수지 조성물이 복수의 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 포함하는 경우, 조성물 중의 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물 전체를 1로 하였을 때의 각 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 질량 함유율은 예를 들면, 역상 고속 액체 크로마토그래피(역상 HPLC)의 수법으로, 칼럼으로서 ODS 칼럼, 검출기로서 질량분석기(MS) 및 PDA(검출 파장: 190 내지 800 nm) 혹은 ELSD를 사용하여 검량함으로써 밝혀진다. (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 분자량이 230 미만인 경우는, 25℃에서의 증기압이 너무 높아 휘발물에 기인하는 여러 가지 문제가 생길 우려가 있다. 특히, 휘발물은 주변 부재에 부착하면 표면의 염기에 의해 경화되어 버리기 때문에 주변 부재의 오염으로 이어지는 경우가 있다. 또한, 이러한 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 반응성이 높기 때문에 원하는 겔화 시간을 확보하는 것이 곤란하다. 한편, 1000을 초과하는 분자량을 갖는 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 동 화합물을 포함하는 조성물의 점도가 과도하게 높아지고 작업성이 저하하는 것 외에 충전제의 첨가량이 제한되는 등의 문제를 일으키는 경우가 있다.

[0062] (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 다관능 성분을 포함할 수 있다. 다관능이란 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물이 상기 식 (I)의 구조단위를 2개 이상 포함하는 것을 가리킨다. 본 명세서에서 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물에 포함되는 상기 식 (I)의 구조단위의 수를 해당 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 "관능기수"라고 부른다. 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물 중 관능기 수가 1인 것을 "단관능", 관능기 수가 2인 것을 "2관능", 관능기 수가 3인 것을 "3관능"이라고 부른다. 다관능 성분을 포함하는 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 사용하여 얻어지는 경화물은 가교되어 있으므로, 경화물의 물성, 예를 들면 내열성이나 고온에서의 기계적 특성이 향상된다.

[0063] (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물이 다관능 성분을 포함하는 경우, 이 경화물은 망목형의 가교 구조를 형성하기 때문에, 고온 시, 특히 유리전이온도 이상의 온도에서도 유동하지 않고 일정한 저장탄성률을 유지한다. 경화물의 고온 시에서의 저장탄성률은 예를 들면 동적 점탄성 측정(DMA)에 의해 평가할 수 있다. 일반적으로 가교 구조를 형성한 경화물을 DMA에 의해 평가한 경우, 유리전이온도 이상의 온도영역에 플라토(plateau)로 불리는 저장탄성률의 온도 변화가 비교적 작은 영역이 광범위에 걸쳐 관찰된다. 이 플라토 영역의 저장탄성률은 가교 밀도, 즉 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물에서의 다관능 성분의 함유율에 관련된 양으로서 평가된다.

[0064] 어느 양태에 있어서는, 본 발명의 수지 조성물 전체를 1로 하였을 때, (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 질량 비율은 바람직하게는 0.05 내지 0.99, 보다 바람직하게는 0.10 내지 0.98, 더 바람직하게는 0.20 내지 0.97, 특히 바람직하게는 0.50 내지 0.95이다.

[0065] 어느 양태에 있어서, 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 하기 식 (II):



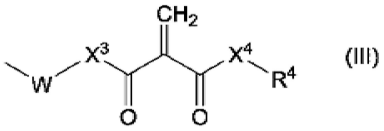
(II)

[0066]

[0067] (식중,

[0068] X^1 및 X^2는 각각 독립하여 단일 결합, O 또는 NR^3(식중, R^3는 수소 또는 1가 탄화수소기를 나타냄)를 나타내고,

[0069] R^1 및 R^2는 각각 독립하여 수소, 1가 탄화수소기 또는 하기 식 (III):



(III)

[0070]

[0071] (식중,

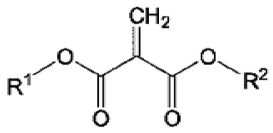
[0072] X^3 및 X^4는 각각 독립하여 단일 결합, O 또는 NR^5(식중, R^5는 수소 또는 1가 탄화수소기를 나타냄)를 나타내고,

[0073] W는 스페이서를 나타내고,

[0074] R^4는 수소 또는 1가 탄화수소기를 나타냄)을 나타냄)

[0075] 로 표시된다.

[0076] 어느 양태에 있어서, 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 하기 식 (IV):

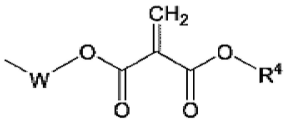


(IV)

[0077]

[0078] (식중,

[0079] R^1 및 R^2는 각각 독립하여 수소, 1가 탄화수소기 또는 하기 식 (V):



(V)

[0080]

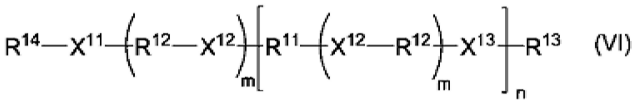
[0081] (식중,

[0082] W는 스페이서를 나타내고,

[0083] R^4는 수소 또는 1가 탄화수소기를 나타냄)를 나타냄)

[0084] 로 표시된다.

[0085] 다른 양태에 있어서, 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 하기 식 (VI):

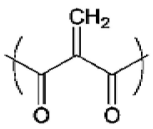


(VI)

[0086]

[0087] (식중,

[0088] R^{11}은 하기 식 (VII):



(VII)

[0089]

[0090] 로 표시되는 1, 1-디카보닐에틸렌 단위를 나타내고,

[0091] 각각의 R^{12}는 각각 독립하여 스페이서를 나타내고,

[0092] R^{13} 및 R^{14}는 각각 독립하여 수소 또는 1가 탄화수소기를 나타내고,

[0093] X^{11} 및 각각의 X^{12} 및 X^{13}은 각각 독립하여 단일 결합, O 또는 NR^{15}(식중, R^{15}는 수소 또는 1가 탄화수소기를 나타냄)를 나타내고,

[0094] 각각의 m은 각각 독립하여 0 또는 1을 나타내고,

[0095] n은 1 내지 20의 정수를 나타냄)

[0096] 으로 표시되는 디카보닐에틸렌 유도체다.

[0097] 본 명세서에서, 1가 탄화수소기란 탄화수소의 탄소 원자로부터 수소 원자를 하나 제거함으로써 생기는 기를 가리킨다. 해당 1가 탄화수소기로는, 예를 들면, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 알킬 치환 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알카릴기를 들 수 있고, 이들의 일부에 N, O, S, P 및 Si 등의 헤테로원자가 포함될 수 있다. 일부에 헤테로원자를 포함하는 1가 탄화수소기는 예를 들면, 폴리에테르 구조나 폴리에스터 구조를 가질 수 있다.

[0098] 상기 1가 탄화수소기는 각각, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클릴, 아릴, 헤테로아릴, 알릴, 알콕시, 알킬티오, 히드록실, 니트로, 아미도, 아지드, 시아노, 아실록시, 카복시, 술폭시, 아크릴록시, 실록시, 에폭시, 또는 에스터로 치환될 수 있다.

[0099] 상기 1가 탄화수소기는 바람직하게는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 시클로알킬기로 치환되어 있는 알킬기이고, 더 바람직하게는 알킬기, 시클로알킬기, 또는 시클로알킬기로 치환되어 있는 알킬기다.

[0100] 상기 알킬기, 알케닐기, 및 알키닐기(이하 "알킬기 등"으로 총칭함)의 탄소 수는 특별히 제한되지 않는다. 상기 알킬기의 탄소 수는 통상 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 16, 더 바람직하게는 2 내지 12, 보다 바람직하게는 3 내지 10, 특히 바람직하게는 4 내지 8이다. 또한, 상기 알케닐기 및 알키닐기의 탄소 수는 통상 2 내지 12, 바람직하게는 2 내지 10, 더 바람직하게는 3 내지 8, 보다 바람직하게는 3 내지 7, 특히 바람직하게는 3 내지 6이다. 상기 알킬기 등이 고리형 구조인 경우, 상기 알킬기 등의 탄소 수는 통상 5 내지 16, 바람직하게는 5 내지 14, 더 바람직하게는 6 내지 12, 보다 바람직하게는 6 내지 10이다. 상기 알킬기 등의 탄소 수는 예를 들면 상기의 역상 HPLC나 핵자기 공명법(NMR법)에 의해 특정할 수 있다.

[0101] 상기 알킬기 등의 구조는 특별히 제한되지 않는다. 상기 알킬기 등은 직쇄형일 수 있고, 측쇄를 가질 수 있다. 상기 알킬기 등은 쇄형 구조일 수 있고, 고리형 구조(시클로알킬기, 시클로알케닐기, 및 시클로알키닐기)일 수 있다. 상기 알킬기 등은 다른 치환기를 1종 또는 2종 이상 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 알킬기 등은 치환기로서 탄소 원자 및 수소 원자 이외의 원자를 포함하는 치환기를 가질 수 있다. 또한, 상기 알킬기 등은 쇄형 구조 중 또는 고리형 구조 중에 탄소 원자 및 수소 원자 이외의 원자를 1개 또는 2개 이상 포함할 수 있다. 상기 탄소 원자 및 수소 원자 이외의 원자로는, 예를 들면, 산소 원자, 질소 원자, 유황 원자, 인 원자, 및 규소 원자의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.

[0102] 상기 알킬기로서 구체적으로는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 및 2-에틸헥실기를 들 수 있다. 상기 시클로알킬기로서 구체적으로는, 예를 들면, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 및 2-메틸시클로헥실기를 들 수 있다. 상기 알케닐기로는, 예를 들면, 비닐기, 알릴기 및 이소프로페닐기를 들 수 있다. 상기 시클로알케닐기로서 구체적으로는, 예를 들면 시클로헥세닐기를 들 수 있다.

[0103] 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물이 상기 식 (II) 또는 (IV)로 표시되고, R^1 및 R^2가 모두 1가 탄화수소기인 경우, R^1 및 R^2는 모두 탄소 수 2 내지 8의 알킬기, 시클로알킬기, 알킬 치환 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알카릴기인 것이 특히 바람직하다.

[0104] 본 명세서에서 스페이서란 2가 탄화수소기를 가리키고, 보다 구체적으로는, 고리형, 직쇄 또는 분기의 치환 또는 비치환의 알킬렌기다. 상기 알킬렌기의 탄소 수는 특별히 제한되지 않는다. 상기 알킬렌기의 탄소 수는 통상 1 내지 12, 바람직하게는 2 내지 10, 보다 바람직하게는 3 내지 8, 더 바람직하게는 4 내지 8이다. 여기서, 상기 알킬렌기는 원하는 바에 따라 N, O, S, P, 및 Si로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 기를 도중에 포함할

수 있다. 또한, 상기 알킬렌기는 불포화 결합을 가질 수 있다. 어느 양태에 있어서는, 스페이서는 탄소 수 4 내지 8의 비치환된 알킬렌기다. 바람직하게는 스페이서는 직쇄의 치환 또는 비치환된 알킬렌기, 보다 바람직하게는 식 $-(CH_2)_n-$(식중, n은 2 내지 10, 바람직하게는 4 내지 8의 정수임)으로 표시되는 구조를 갖는 알킬렌기이고, 그 양 말단의 탄소 원자가 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 나머지 부분과 결합된다.

[0105] 상기 스페이서로서의 2가 탄화수소기의 구체적인 예로는, 1, 4-n-부틸렌기 및 1, 4-시클로헥실렌디메틸렌기를 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0106] 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물이 스페이서를 갖는 경우, 말단의 1가 탄화수소기의 탄소 수는 6 이하인 것이 바람직하다. 즉, 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물이 상기 식 (II) 또는 식 (IV)로 표시되는 경우, 상기 식 (III) 또는 식 (V)에서의 R^4는 탄소 수 1 내지 6의 알킬기인 것이 바람직하고, 다만 R^1 및 R^2 중 한 쪽이 상기 식 (III) 또는 식 (V)로 표시되는 경우는 R^1 및 R^2 중 다른 쪽은 탄소 수 1 내지 6의 알킬기인 것이 바람직하다. 이 경우 상기 식 (II) 또는 식 (IV)에서, R^1 및 R^2 모두가 상기 식 (III) 또는 식 (V)로 표시될 수 있지만, 바람직하게는 R^1 및 R^2 중 한 쪽만이 상기 식 (III) 또는 식 (V)로 표시된다. 바람직하게는 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 상기 식 (IV)로 표시된다.

[0107] 스페이서를 갖는 특히 바람직한 화합물로는, 상기 식 (IV)에서의 R^1 및 R^2 중 한 쪽이 에틸기, n-헥실기, 시클로헥실기 중 어느 하나이고, 다른 쪽이 상기 식 (V)로 표시되고, W가 1, 4-n-부틸렌기 또는 1, 4-시클로헥실렌디메틸렌기 중 어느 하나이고, R^4가 에틸기, n-헥실기, 시클로헥실기 중 어느 하나인 화합물을 들 수 있다. 또한, 다른 특히 바람직한 화합물로는, 상기 식 (IV)에서의 R^1 및 R^2가 상기 식 (V)로 표시되고, W는 1, 4-n-부틸렌기 또는 1, 4-시클로헥실렌디메틸렌기 중 어느 하나이고, R^4는 에틸기, n-헥실기, 시클로헥실기 중 어느 하나인 화합물을 들 수 있다.

[0108] 여러 가지 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 WO 2012/054616, WO 2012/054633 및 WO 2016/040261 등의 공개 특허 공보에 공개되어 있는 방법으로 합성할 수 있다. 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물에 포함되는 상기 식 (I)로 표시되는 구조단위의 양단이 산소 원자에 결합되어 있는 경우는 일본국 특허공표 2015-518503호 공보에 개시되어 있는 디올 또는 폴리올과의 에스터 교환 등의 공지의 방법을 사용함으로써, 상기 식 (I)로 표시되는 구조단위가 에스터 결합 및 상기 스페이서를 개재하여 복수 결합되어 있는 보다 큰 분자량의 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 제조할 수 있다. 이와 같이 하여 제조된 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 상기 식 (II) 또는 상기 식 (IV) 중의 R^1 및 R^2, 상기 식 (III) 또는 상기 식 (V) 중의 R^4, 그리고 상기 식 (VI) 중의 R^{14} 및 R^{13}이 히드록시기를 포함할 수 있다. 특히, 다관능 성분(즉, 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물로서 상기 식 (I)의 구조단위를 2개 이상 갖는 것)은 예를 들면, 일본국 특허공표 2015-517973호 공보에 개시되어 있는 방법으로 합성할 수 있다.

[0109] (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물로서 바람직한 화합물의 구체적인 예로는, 디펜틸메틸렌말로네이트, 디헥실메틸렌말로네이트, 디시클로헥실메틸렌말로네이트, 에틸옥틸메틸렌말로네이트, 프로필헥실메틸렌말로네이트, 2-에틸헥실-에틸메틸렌말로네이트, 에틸페닐-에틸메틸렌말로네이트 등을 들 수 있다. 이들은 휘발성이 낮고 반응성이 높기 때문에 바람직하다. 취급성의 관점에서는 디헥실메틸렌말로네이트, 디시클로헥실메틸렌말로네이트가 특히 바람직하다.

[0110] (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 상술한 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물 중 1종을 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0111] (B) 퓸드 실리카

[0112] 본 발명의 수지 조성물은 (B) 평균 1차 입경이 1 nm 내지 50 nm이고, 또한 비표면적이 50 m^2/g 내지 250 m^2/g인 퓸드 실리카를 포함한다. 이에 따라 경화성에 불균일이 생기지 않고, (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 포함하는 수지 조성물에 작업에 적합한 가사 시간(겔화 시간)과 점도가 동시에 부여된다.

[0113] 퓸드 실리카는 사염화규소 등의 할로겐화실란을 산수소염(炎) 중에서 가수분해하는 방법(건식법)에 의해 얻어지는 미립자형의 합성 비정질 실리카다. 퓸드 실리카는 1차 입자(평균 1차 입경 1 내지 200 nm 정도)가 상대적으로 강한 상호작용에 의해 융합한 응집체(aggregate)를 포함한다. 이들 응집체 중 얼마인가는 상대적으로 약한

상호작용에 의해 더 융합하여 집괴 입자(agglomerate)를 형성하고 있다. 집괴 입자는 적절한 매체에 분산시킴으로써 용이하게 탈응집되지만(de-agglomerated), 집괴 입자를 1차 입자까지 탈응집(de-aggregate)시키는 것은 통상의 방법에서는 곤란하게 되어 있다.

[0114] 본 발명에서 (B) 퓸드 실리카의 평균 1차 입경은 1 nm 내지 50 nm이다. 어느 양태에 있어서, 저전단속도역(예를 들면 1 rpm)에서의 점도 상승 및 작업에 적합한 가사 시간(겔화 시간)을 얻는 관점에서, (B) 퓸드 실리카의 평균 1차 입경은 바람직하게는 1 내지 40 nm이고, 보다 바람직하게는 1 내지 20 nm이다. 어느 양태에 있어서, 보다 긴 가사 시간(겔화 시간)을 확보하는 관점에서는 (B) 퓸드 실리카의 평균 1차 입경은 바람직하게는 3 내지 50 nm이고, 보다 바람직하게는 5 내지 30 nm이다. 어느 양태에 있어서, 경화 시간을 짧게 하는 관점에서는 (B) 퓸드 실리카의 평균 1차 입경은 바람직하게는 5 내지 20 nm이고, 보다 바람직하게는 5 내지 15 nm이다. 여기서, 본 명세서 중에서, 겔화 시간은 소정의 조건하에서, 경화성 수지 조성물이 경화를 개시할 수 있는 상태로 된 시점부터 경화성 수지 조성물이 유동성을 상실할 때까지의 시간이다. 한편, 본 명세서 중에서, 경화 시간이란 가교 구조의 형성 유무에 관계없이, 중합이 진행됨으로써 보다 단단하게, 보다 강하게, 물체의 유지·접착이 가능한 정도로 고화할 때까지의 시간이다. 본 명세서에서, (B) 퓸드 실리카의 평균 1차 입경은 특별히 언급이 없는 한, (B) 퓸드 실리카의 시료에 대해 촬영된 투과형 전자현미경 사진을, 화상 처리 소프트웨어를 사용하여 해석하여 사진 중의 입자의 모두 또는 일부의 사이즈를 수치화 및 통계 처리함으로써 측정된다.

[0115] 본 발명에서, (B) 퓸드 실리카의 비표면적은 50 m^2/g 내지 250 m^2/g이다. 어느 양태에 있어서, 보다 긴 가사 시간(겔화 시간)을 확보하는 관점에서는 (B) 퓸드 실리카의 비표면적은 바람직하게는 50 m^2/g 내지 240 m^2/g이다. 어느 양태에 있어서, 경화 시간을 짧게 하는 관점에서는 (B) 퓸드 실리카의 비표면적은 바람직하게는 80 내지 250 m^2/g이고, 보다 바람직하게는 100 내지 250 m^2/g이고, 더 바람직하게는 110 내지 250 m^2/g이다. 본 명세서에서, (B) 퓸드 실리카의 비표면적은 특별히 언급이 없는 한 BET법에 의해 측정한다.

[0116] (B) 퓸드 실리카의 표면은 표면처리제로 소수화될 수 있다. 본 발명에서는 (B) 퓸드 실리카의 적어도 일부의 표면이 표면처리제로 소수화되어 있는 것이 바람직하다.

[0117] 표면처리제의 예로는, 실리콘 오일(예를 들면 폴리디메틸실록산), 실란 커플링제(예를 들면 n-옥틸트리알콕시실란), 실릴화제(예를 들면 헥사메틸디실라잔 및 디메틸디클로로실란) 등을 들 수 있다. 표면처리제는 실리콘 오일, 실란 커플링제, 실릴화제 중 어느 하나인 것이 바람직하고, 실리콘 오일, 헥사메틸디실라잔, 디메틸디클로로실란 중 어느 하나인 것이 더 바람직하다.

[0118] 소수화에 사용되는 표면처리제는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 또한, 각각 다른 표면처리제로 표면이 소수화된 복수의 퓸드 실리카를 병용할 수 있다.

[0119] 본 발명의 수지 조성물에서의 (B) 퓸드 실리카의 함유량은 특별히 제한되지 않는다. 본 발명의 수지 조성물 1 질량부당 (B) 퓸드 실리카의 함유량은 바람직하게는 0.01 내지 0.3 질량부이고, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.24 질량부이고, 특히 바람직하게는 0.03 내지 0.19 질량부다.

[0120] 본 발명의 수지 조성물은 상기 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물 및 (B) 퓸드 실리카 이외에, 이하에 기술하는 성분을 필요에 따라 함유할 수 있다.

[0121] ·무기 충전제

[0122] 본 발명의 수지 조성물은 원하는 바이면, (B) 퓸드 실리카를 제외한 무기 충전제를 더 포함할 수 있다.

[0123] 무기 충전제로는, 용융법, 폭연법(VMC(Vaporized Metal Combustion)법), 졸-겔법 등 건식법 이외의 방법으로 제조된 실리카나, 탄산칼슘, 알루미나, 산화아연 등의 금속 산화물, 니켈, 구리, 은 등의 금속, 글래스 비즈, 벤토나이트, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등을 들 수 있다. 무기 충전제는 실란 커플링제 등으로 표면처리가 된 것일 수 있다. 표면처리가 된 무기 충전제를 사용한 경우, 무기 충전제의 응집을 방지하는 효과가 기대된다. 무기 충전제는 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0124] 무기 충전제의 평균 입경(구형이 아닌 경우는 그 평균 최대경)은 특별히 제한되지 않지만, 0.005 내지 50 ㎛인 것이, 수지 조성물 중에 충전제를 균일하게 분산시키는 데 있어서 바람직하고, 또 수지 조성물을 접착제나 언더필(underfill) 등의 액형 봉지재로서 사용하였을 때의 주입성이 뛰어난 등의 이유에서 바람직하다. 여기서, 무기 충전제의 평균 입경은 레이저 회절 산란식 입도분포계, 또는 동적 광산란식 나노트랙 입도분석계에 의해 측정된다.

[0125] 무기 충전제는 절연성일 수도 있고, 도전성일 수도 있다. 무기 충전제의 함유량은 무기 충전제가 절연성인 경우에는 수지 조성물 전성분의 합계 100 질량부에 대해 0 내지 95 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0 내지 85 질량부, 더 바람직하게는 0 내지 50 질량부다. 어느 양태에 있어서, 수지 조성물을 언더필 등의 액형 봉지재로서 사용하는 경우에, 수지 조성물의 주입성의 악화를 피할 수 있는 관점에서, 무기 충전제의 함유량은 수지 조성물 전성분의 합계 100 질량부에 대해 바람직하게는 0 내지 50 질량부다. 어느 양태에 있어서, 수지 조성물의 선팽창계수를 낮출 수 있는 관점에서, 무기 충전제의 함유량은 수지 조성물 전성분의 합계 100 질량부에 대해 바람직하게는 10 내지 95 질량부다. 또한, 무기 충전제의 함유량은 무기 충전제가 도전성인 경우에는 도전성 페이스트로서 사용되도록 수지 조성물 전성분의 합계 100 질량부에 대해 50 내지 95 질량부인 것이 전기 전도성의 관점에서 바람직하다.

[0126] ·안정화제

[0127] 본 발명의 수지 조성물은 원하는 바이면, 안정화제를 더 포함할 수 있다.

[0128] 안정화제는 수지 조성물의 보존 시의 안정성을 높이기 위한 것이고, 의도치 않는 라디칼이나 염기성 성분에 의한 중합 반응의 발생을 억제하기 위해 첨가된다. 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 낮은 확률로 자신으로부터 라디칼을 발생시키는 경우가 있고, 그 라디칼을 기점으로 하여 의도치 않는 라디칼 중합 반응이 발생하는 경우가 있다. 또한, 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물은 매우 미량의 염기성 성분의 혼입에 의해 음이온 중합 반응이 발생하는 경우가 있다. 안정화제를 첨가함으로써 이러한 의도치 않는 라디칼이나 염기성 성분에 의한 중합 반응의 발생을 억제할 수 있다.

[0129] 안정화제는 공지의 것을 사용 가능하고, 예를 들면 강산이나 라디칼 포착제를 사용할 수 있다. 구체적인 안정화제의 예로는, 트리플루오로메탄술폰산, 말레산, 메탄술폰산, 디플루오로초산, 트리클로로초산, 인산, 디클로로초산, N-니트로소-N-페닐히드록실아민알루미늄, 트리페닐포스핀, 4-메톡시페놀, 및 하이드로퀴논을 들 수 있다. 이 중에서 바람직한 안정화제는 말레산, 메탄술폰산, N-니트로소-N-페닐히드록실아민알루미늄 및 4-메톡시페놀로부터 선택되는 적어도 하나다. 또한, 안정화제는 일본국 특허공개 2010-117545호 공보, 일본국 특허공개 2008-184514호 공보 등에 개시된 공지의 것을 사용할 수도 있다.

[0130] 안정화제는 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0131] ·계면처리제

[0132] 본 발명의 수지 조성물은 원하는 바이면, 계면처리제를 더 포함할 수 있다.

[0133] 계면처리제는 특별히 제한되지 않지만, 전형적으로는 커플링제를 사용할 수 있다. 커플링제는 분자 중에 2개 이상의 다른 관능기를 갖고 있고, 그 하나는 무기질 재료와 화학 결합하는 관능기이고, 다른 하나는 유기질 재료와 화학 결합하는 관능기다. 수지 조성물이 커플링제를 함유함으로써 수지 조성물의 기판 등에의 밀착성이 향상된다.

[0134] 커플링제의 예로서, 실란 커플링제, 알루미늄 커플링제, 티탄 커플링제 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다. 커플링제는 1종을 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0135] 커플링제가 갖는 유기질 재료와 화학 결합하는 관능기의 예로서, 비닐기, 에폭시기, 스티릴기, 메타크릴기, 아크릴기, 아미노기, 이소시아누레이트기, 우레이도기, 머캅토기, 술피드기, 이소시아네이트기 등을 들 수 있다.

[0136] ·안료

[0137] 본 발명의 수지 조성물은 원하는 바이면, 안료를 더 포함할 수 있다.

[0138] 안료를 포함함으로써 본 발명의 수지 조성물의 색도를 조정할 수 있다. 안료로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 카본 블랙, 티탄 질화물 등의 티탄 블랙, 흑색 유기안료, 혼색 유기안료, 및 무기안료 등을 사용할 수 있다. 흑색 유기안료의 예로는, 페릴렌 블랙, 아닐린 블랙 등을 들 수 있다. 혼색 유기안료의 예로는, 적, 청, 녹, 자, 황색, 마젠다, 시안 등에서 선택되는 적어도 2종류의 안료를 혼합하여 유사 흑색화된 것을 들 수 있다. 무기안료의 예로는, 그라파이트, 그리고 금속 및 그 산화물, 복합 산화물, 황화물, 질화물 등의 미립자를 들 수 있다. 이 금속의 예로는, 티탄, 구리, 철, 망간, 코발트, 크롬, 니켈, 아연, 칼슘, 은 등을 들 수 있다. 안료는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 안료는 바람직하게는 카본 블랙 또는 티탄 블랙이다.

[0139] · 가소제

[0140] 본 발명의 수지 조성물은 원하는 바이면, 가소제를 더 포함할 수 있다.

[0141] 가소제로는 공지의 임의의 가소제를 배합할 수 있다. 가소제에 의해 성형성을 향상시키거나 유리전이온도를 조정하거나 할 수 있다. 가소제는 상용성이 양호하고, 블리드하기 어려운 것을 사용할 수 있다.

[0142] 가소제의 예로는, 디-n-부틸프탈레이트, 디-n-옥틸프탈레이트, 비스(2-에틸헥실)프탈레이트, 디-n-데실프탈레이트, 디이소데실프탈레이트 등의 프탈산 에스터류; 비스(2-에틸헥실)아디페이트, 디-n-옥틸아디페이트 등의 아디프산 에스터류; 비스(2-에틸헥실)세바케이트, 디-n-부틸세바케이트 등의 세박산 에스터류; 비스(2-에틸헥실)아젤레이트 등의 아젤라산 에스터류; 염소화 파라핀 등의 파라핀류; 폴리프로필렌글리콜 등의 글리콜류; 에폭시화 대두유, 에폭시화 아마인유 등의 에폭시 변성 식물유류; 트리옥틸포스페이트, 트리페닐포스페이트 등의 인산 에스터류; 트리페닐포스파이트 등의 아인산 에스터류; 아디프산과 1, 3-부틸렌글리콜의 에스터화물 등의 에스터올리고머류; 저분자량 폴리부텐, 저분자량 폴리이소부틸렌 등의 저분자량 중합체; 프로세스 오일, 나프텐계 오일 등의 오일류를 들 수 있다.

[0143] 가소제는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0144] · 고분자 화합물

[0145] 본 발명의 수지 조성물은 원하는 바이면, 고분자 화합물을 더 포함할 수 있다. 일실시형태에 있어서, 본 발명의 수지 조성물은 고분자 화합물을 더 포함한다.

[0146] 고분자 화합물은 통상 수지 조성물의 점도를 조절할 목적으로 사용된다. 본 발명의 수지 조성물에서, 고분자 화합물은 용해될 수도 있고, 입자형 고체로서 분산될 수도 있지만, 용해되어 있는 것이 바람직하다.

[0147] 본 발명의 수지 조성물에서, 고분자 화합물이 용해되어 있는 경우, 고분자 화합물은 1만 내지 100만의 중량평균 분자량을 갖는 것이 바람직하다. 이 용해성의 관점에서, 고분자 화합물은 (메트)아크릴레이트 폴리머인 것이 바람직하다. 용어 "(메트)아크릴레이트 폴리머"는 "아크릴레이트 폴리머"와"메타크릴레이트 폴리머"의 총칭이다. 아크릴레이트 폴리머는 1종 이상의 알킬아크릴레이트(아크릴산의 알킬 에스터)를 중합시켜 얻어지는 폴리머이고, 메타크릴레이트 폴리머는 1종 이상의 알킬메타크릴레이트(메타크릴산의 알킬 에스터)를 중합시켜 얻어지는 폴리머다. (메트)아크릴레이트 폴리머는 또 알킬아크릴레이트와 알킬메타크릴레이트를 공중합시켜 얻어지는 공중합체를 포함한다.

[0148] 한편, 본 발명의 수지 조성물에서, 고분자 화합물이 입자형 고체로서 분산되어 있는 경우, 이 입자형 고체의 평균 1차 입경이 100 ㎛ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 이 입자형 고체는 고분자 화합물의 결정으로 형성될 수도 있고, 비정질의 고분자 화합물로 형성될 수도 있다.

[0149] 본 발명의 수지 조성물이 고분자 화합물을 더 포함하는 경우, 고분자 화합물의 함유량은 수지 조성물 전성분의 합계 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.1 내지 20 질량부이고, 보다 바람직하게는 1 내지 10 질량부다.

[0150] 본 발명의 수지 조성물은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상기 각 성분 이외의 성분, 예를 들면, 난연제, 이온 트랩제, 소포제, 레벨링제, 파포제, 용매 등을 더 함유할 수 있다. 환경에의 영향을 고려하는 경우에는 유기용제를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0151] 본 발명의 수지 조성물은 상기 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물 및 (B) 퓸드 실리카에 부가하여, 필요에 따라 상기 각 성분을 함유한다. 본 발명의 수지 조성물은 이들 성분을 혼합하여 조제할 수 있다. 혼합에는 공지의 장치를 사용할 수 있다. 예를 들면, 헨셀 믹서나 롤밀 등의 공지의 장치에 의해 혼합할 수 있다. 이들 성분은 동시에 혼합할 수도 있고, 일부를 먼저 혼합하고 나머지를 나중에 혼합할 수도 있다.

[0152] 본 발명의 수지 조성물은 반도체 장치에 사용되는 전자 부품의 조립이나 장착에서의 작업성 등을 고려하여, 필요에 따라 여러 가지 물리적 및/또는 화학적 특성을 가질 수 있다. 예를 들면, 일실시형태에 있어서, 본 발명의 수지 조성물에서는 E형 점도계를 사용하여 1 rpm에서 측정한 점도가 바람직하게는 100 내지 100,000 mPa·s이고, 보다 바람직하게는 200 내지 80,000 mPa·s이고, 더 바람직하게는 500 내지 50,000 mPa·s이고, 특히 바람직하게는 1,000 내지 10,000 mPa·s이다. 수지 조성물의 점도(낮은 전단속도에서 측정한 것)가 상기 범위에 있음으로써, 조립/장착 시의 위치 어긋남, 토출 장치로부터의 드립핑, 다른 부재의 오염(블리드나 흘러 듦 등에 의함)을 억제할 수 있어 작업성이 향상된다.

[0153] · 염기성 화합물

[0154] 이상의 성분을 포함하는 본 발명의 수지 조성물은 염기성 화합물과 접촉시키면, 경화제 또는 경화 촉매로서의 염기성 화합물의 작용에 의해 경화될 수 있다. 그 때문에 본 발명의 수지 조성물을, 염기성 화합물을 포함하는 경화제 또는 경화 촉매와 조합함으로써 경화성 수지 조성물을 제조할 수 있다. 염기성 화합물은 경화성 수지 조성물이 마이클 부가 반응에 의해 경화될 때의 중합 개시 반응에 기여하는 것이 기대된다. 본 발명에서 사용하는 염기성 화합물은 단독으로 사용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 본 발명에서는 본 발명의 수지 조성물, 및 1종 이상의 염기성 화합물을 포함하는 경화성 수지 조성물, 특히 1액형의 경화성 수지 조성물도 제공된다.

[0155] 본 발명의 수지 조성물을 염기성 화합물과 접촉시키는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 이러한 방법의 예로는, 본 발명의 수지 조성물을 염기성 화합물과 혼합하는 방법, 피착재의 표면에 미리 도포된 염기성 화합물 상에 본 발명의 수지 조성물을 적용하는 방법, 표면에 염기성 사이트를 갖는 고체로 이루어지는 피착재의 표면에 본 발명의 수지 조성물을 적용하는 방법 등을 들 수 있다.

[0156] 본 발명에서 사용되는 염기성 화합물은 본 발명의 수지 조성물의 경화제 또는 경화 촉매로서의 작용을 나타내는 데에 충분한 염기성을 나타내는 화합물인 한 특별히 제한되지 않지만, 전형적으로는 유기 염기, 무기 염기, 또는 유기 금속 재료를 포함한다.

[0157] 유기 염기로는 후술하는 아민 화합물 등을 들 수 있다.

[0158] 무기 염기로는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘 등의 알칼리 금속 수산화물 ; 수산화칼슘 등의 알칼리토류 금속 수산화물 ; 탄산리튬, 탄산칼륨, 탄산나트륨 등의 알칼리 또는 알칼리토류 금속 탄산염 ; 탄산수소칼륨, 탄산수소나트륨 등의 금속 탄산수소염 등을 들 수 있다.

[0159] 유기 금속 재료로는 부틸리튬, t-부틸리튬, 페닐리튬 등의 유기 알칼리 금속 화합물 및 이들로부터 조제되는 유기 구리 시약 ; 메틸마그네슘브로미드, 디메틸마그네슘, 페닐마그네슘클로리드 등의 유기 알칼리토류 금속 화합물 및 이들로부터 조제되는 유기 구리 시약 ; 및 나트륨메톡시드, t-부틸메톡시드 등의 알콕시드 ; 나트륨벤조에이트 등의 카복실레이트 등을 들 수 있다.

[0160] 본 발명의 수지 조성물을 사용하는 경화성 수지 조성물을 전자 재료 용도에 사용하는 경우, 조성물이 무기 염기나 유기 금속 재료를 포함하면, 주변 전기 · 전자 회로에서의 의도치 않는 전기적 특성에의 영향이 염려된다. 이 때문에 본 발명에 사용하는 염기성 화합물은 바람직하게는 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 전이 금속 원소, 또는 할로겐 원소를 포함하지 않는 것이다. 다른 양태에 있어서는 본 발명에 사용하는 염기성 화합물은 비이온성이다. 염기성 화합물은 이온성의 것과 비이온성의 것으로 대별되는데, 특히 염기성 화합물이 본 발명의 수지 조성물과 혼합되는 경우, 염기성 화합물은 비이온성인 것이 바람직하다.

[0161] 본 발명에서 사용되는 염기성 화합물은 바람직하게는 유기 염기, 더 바람직하게는 아민 화합물이다. 상기 아민 화합물이란 적어도 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 또는 제3급 아미노기 중 어느 하나를 분자 내에 하나 이상 갖는 유기 화합물이고, 이들 급이 다른 아미노기를 동일 분자 내에 2종 이상 동시에 가질 수 있다.

[0162] 제1급 아미노기를 갖는 화합물로는, 예를 들면, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 에탄올아민, 프로판올아민, 시클로헥실아민, 이소포론디아민, 아닐린, 톨루이딘, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰을 들 수 있다.

[0163] 제2급 아미노기를 갖는 화합물로는, 예를 들면, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디메탄올아민, 디에탄올아민, 디프로판올아민, 디시클로헥실아민, 피페리딘, 피페리돈, 디페닐아민, 페닐메틸아민, 페닐에틸아민 등을 들 수 있다.

[0164] 제3급 아미노기를 갖는 화합물로는, 예를 들면, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리헥실아민, 트리알릴아민, 3-디에틸아미노프로필아민, 디부틸아미노프로필아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 트리-n-옥틸아민, 디메틸아미노프로필아민, N, N-디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민, N, N-디에틸에탄올아민, N-메틸-N, N-디에탄올아민, N, N-디부틸에탄올아민, 트리페닐아민, 4-메틸트리페닐아민, 4, 4-디메틸트리페닐아민, 디페닐에틸아민, 디페닐벤질아민, N, N-디페닐-p-아니시딘, 1, 1, 3, 3-테트라메틸구아니딘, N, N-디시클로헥실메틸아민, 1, 4-디아자비시클로 [2, 2, 2] 옥탄, 2, 6, 10-트리메틸-2, 6, 10-트리아자운데칸, 1-벤질피페리딘, N, N-디메틸벤질아민, N, N-디메틸도데실아민, N-에틸-N-메틸벤질아민, N, N-디에틸벤질아민 등을 들 수 있다.

[0165] 또한, 상이한 아미노기를 동일 분자 내에 2종 이상 동시에 갖고 있는 화합물로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 구아니딘 화합물이나 이미다졸 화합물 등을 들 수 있다. 구아니딘 화합물로는, 예를 들면, 디시안디아

미드, 메틸구아니딘, 에틸구아니딘, 프로필구아니딘, 부틸구아니딘, 디메틸구아니딘, 트리메틸구아니딘, 페닐구아니딘, 디페닐구아니딘, 톨루일구아니딘, 1, 1, 3, 3-테트라메틸구아니딘 등을 들 수 있다. 이미다졸 화합물로는, 예를 들면, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐-4, 5-디히드록시메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-벤질-5-히드록시메틸이미다졸, 2, 4-디아미노-6-(2-메틸이미다졸릴-(1))-에틸-S-트리아진, 2, 4-다이아미노-6-(2′-메틸이미다졸릴-(1)′)-에틸-S-트리아진·이소시아누르산 부가물, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸-트리멜리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸-트리멜리테이트, N-(2-메틸이미다졸릴-1-에틸)-우레아, 및 N, N′-(2-메틸이미다졸릴-(1)-에틸)-아디포일디아미드를 들 수 있다. 단, 상기 이미다졸 화합물은 이들 화합물에 제한되는 것은 아니다.

[0166] 경화 반응의 원활한 진행이라는 관점에서, 상기 아민 화합물은 바람직하게는 제2급 또는 제3급 아미노기를 포함한다. 아민 화합물에 포함되는 아미노기가 제1급인 경우에는, 아미노기로부터 생기는 활성 수소가 중합 반응을 억제할 가능성이 높아진다. 상기 아민 화합물은 보다 바람직하게는 제3급 아미노기를 포함한다. 환언하면, 상기 아민 화합물은 보다 바람직하게는 제3급 아민 화합물이다.

[0167] 상기 아민 화합물은 바람직하게는 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 및 전이 금속 원소 그리고 할로겐 원소를 포함하지 않는다.

[0168] 상기 아민 화합물은 바람직하게는 히드록시기, 술프히드릴기 등의 활성 수소를 갖는 기를 포함하지 않는다.

[0169] 본 발명의 수지 조성물을 사용하는 경화성 수지 조성물에서는, 경화 시에 염기성 화합물이 고체형이면, 염기성 화합물 표면에서 반응이 진행되고, 반응이 조성물 전체로 골고루 미치지 않기 때문에, 경화가 불균일하게 된다. 이 때문에 염기성 화합물은 경화 시에 있어서 고체형이 아닌 것, 즉 액형 또는 수지 조성물 중에 가용성인 것이 바람직하다.

[0170] 상기 아민 화합물의 분자량은 바람직하게는 100 내지 1000이고, 보다 바람직하게는 100 내지 500이고, 더 바람직하게는 110 내지 300이다. 아민 화합물의 분자량이 100 미만인 경우에는 휘발성이 높고, 주변 부재에의 영향 및 경화물의 물성 변동 등이 염려된다. 아민 화합물의 분자량이 1000을 초과하는 경우에는 아민 화합물의 점도 증가나, 조성물 중에의 분산성 저하 등이 염려된다.

[0171] 본 발명에서, 염기성 화합물은 단독으로 사용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0172] 바람직한 아민 화합물의 구체적인 예로는, 트리에틸아민, 1, 4-디아자비시클로 [2, 2, 2] 옥탄, 1, 1, 3, 3-테트라메틸구아니딘, N, N-디메틸벤질아민, N-에틸-N-메틸벤질아민, 2, 6, 10-트리메틸-2, 6, 10-트리아자운데칸, N, N-디메틸옥틸아민, N, N-디메틸옥타데실아민 및 N, N-디메틸도데실아민, N, N-디이소프로필에틸아민, N, N-디시클로헥실메틸아민을 들 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0173] 본 발명에서, 염기성 화합물은 분리 또는 잠재화에 의해 불활성으로 되어 있고, 임의의 열, 광, 기계적 전단 등의 자극에 의해 활성화되는 것일 수 있다. 보다 구체적으로는, 염기성 화합물은 마이크로캡슐, 이온 해리형, 포접(包接)형 등의 잠재화된 염기성 화합물일 수도 있고, 열, 광, 전자파, 초음파, 물리적 전단에 의해 염기를 발생하는 형태일 수도 있다.

[0174] 일실시형태에 있어서, 염기성 화합물은 광염기 발생제다. 광염기 발생제는 광에너지가 직접적 또는 간접적으로 관여하는 화학 반응에 의해 염기성 화합물을 발생시킬 수 있는 화합물이다. 광염기 발생제는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 본 발명에서, 광염기 발생제는 특별히 제한되지 않지만, 광염기 발생제가 자외선(바람직하게는 파장 365 ㎚의 자외선)의 흡수에 의해 여기되고, 화학 반응을 일으켜 염기성 화합물을 발생시키거나, 혹은 자외선의 흡수에 의해 여기된 광증감제로부터 전달된 에너지에 의해 화학 반응을 일으켜, 염기성 화합물을 발생시키는 것이 바람직하다. 또 광염기 발생제는 원리적으로 아웃가스를 발생시키지 않는 구조를 갖는 것이 바람직하다. 광염기 발생제는 이온형일 수도 있고, 비이온형일 수도 있다.

[0175] 일실시형태에 있어서, 염기성 화합물은 열에 의해 활성화된다. 이 경우 염기성 화합물은 (i) 가열 전에는 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물과 물리적으로 분리되어 있고, 가열되면 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물과의 접촉이 가능하게 되거나, 또는 (ii) 가열 전에는 잠재화되어 있어 염기성을 나타내지 않고(따라서 경화제 또는 경화 촉매로서의 작용을 나타내지 않고), 가열되면 염기성을 나타내게 된다. 이러한 염기성 화합물은 특별히 제한되지 않지만, 염기성 화합물이 40 내지 100℃에서의 가열에 의해 활성화되는 것이 바람직하다.

[0176] 본 발명에서는 본 발명의 수지 조성물, 및 잠재화된 염기성 화합물 또는 광염기 발생제를 포함하는 경화성 수지 조성물, 특히 1액형의 경화성 수지 조성물도 제공된다.

[0177] 또, 본 발명의 수지 조성물을 주제(主劑)로서 사용하고, 이것을 1종류 이상의 염기성 화합물을 포함하는 경화제 또는 경화 촉매와 조합하여, 2액 혼합형의 경화성 수지 조성물(접착제)의 키트로서 사용할 수도 있다. 즉, 본 발명은 또 2액 혼합형의 경화성 수지 조성물의 키트로서, (A) 상기의 수지 조성물 ; 및 (B) 염기성 화합물을 포함하는 경화제 또는 경화 촉매를 포함하는 키트에 관한 것이다. 본 발명의 2액 혼합형의 경화성 수지 조성물의 키트는 상기의 주제와 경화제를 접촉시킴으로써 경화시킬 수 있다.

[0178] 본 발명에서, 사용하는 염기성 화합물의 양은 수지 조성물 중의 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 전량(100 mol%)에 대해 바람직하게는 0.01 mol% 내지 30 mol%, 보다 바람직하게는 0.01 mol% 내지 10 mol%다. 염기성 화합물의 양이 0.01 mol% 미만이면, 경화가 불안정하게 된다. 반대로, 염기성 화합물의 양이 30 mol%보다 많으면, 경화물 중에 수지 매트릭스와 화학 결합을 형성하지 않는 염기성 화합물이 대량으로 잔류하고, 경화물의 물성 저하나 블리드 등을 일으킨다.

[0179] 본 발명의 수지 조성물은 상기한 바와 같이, 아민 화합물 등의 친핵 시약의 작용에 의해 경화된다. 물도 경우에 따라 친핵 시약으로서 작용할 수 있지만, 물의 친핵성(친전자 시약과의 반응성)은 아민 화합물의 그것만큼은 높지 않다. 그 때문에 본 발명의 수지 조성물은 통상, 물과 접촉해도 경화하지 않고, 수증기를 포함하는 대기와 접촉하는 상태로 보관할 수 있다. 본 발명의 수지 조성물의 이러한 성질은, (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 친전자성(친핵 시약과의 반응성)이 아민 화합물과의 직접적인 반응을 가능하게 할 정도로 높지만, 물과의 직접적인 반응을 가능하게 할 정도로는 높지 않은 것에 기초하는 것이다. 단, 본 발명의 수지 조성물에 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 친전자성을 높이는 물질이 혼입되어 있으면, 본 발명의 수지 조성물을 수증기를 포함하는 대기와 접촉하는 상태로 보관할 수 없게 될 가능성이 있다. 이러한 물질의 예로서 루이스산성 화합물을 들 수 있다. 루이스산성 화합물은 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 카보닐 산소에 배위하여 전자를 흡인함으로써, (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 친전자성을 높이는 효과를 가진다. 그중에서도 1 내지 4가 금속 양이온을 포함하는 루이스산성 화합물은 이 효과가 특히 높다. 그 때문에 본 발명의 수지 조성물은 루이스산성 화합물, 특히 1 내지 4가 금속 양이온을 포함하는 루이스산성 화합물을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0180] 일실시형태에 있어서, 본 발명의 수지 조성물은 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 카보닐 산소에 배위할 수 있는 루이스산성 화합물을 실질적으로 포함하지 않는다. 이러한 경우 본 발명의 수지 조성물은 대기 중의 물에 대해 실질적으로 불활성이고, 수증기를 포함하는 대기와 접촉하는 상태로 보관할 수 있다.

[0181] 반도체 장치에 사용되는 전자 부품의 제조에 사용되는 경화성 수지 조성물에 대해 요구되는 특성의 일례로서, 적당한 정도의 가사 시간을 들 수 있다. 가사 시간 내에 부품의 위치 결정이나 위치 맞춤 등의 작업을 행할 수 있기 때문에, 특히 높은 정밀도가 요구되는 전자 부품의 제조에 중요한 특성이다. 경화성 수지 조성물의 가사 시간은 예를 들면 겔화 시간에 의해 평가할 수 있다. 본 명세서 중에서 겔화란, 수지 성분이 화학 반응에 의해 고분자량화함에 따라 수지 조성물이 유동성을 상실하는 현상이다. 겔화 시간은 소정의 조건하에서, 경화성 수지 조성물이 경화를 개시할 수 있는 상태로 된 시점부터 경화성 수지 조성물이 유동성을 상실할 때까지의 시간이다. 한편, 본 명세서 중에서 경화 및 경화 시간이란, 가교 구조의 형성 유무에 관계없이, 중합이 진행됨으로써 보다 단단하게, 보다 강하게, 물체의 유지·접착이 가능한 정도로 고화하는 현상 및 그 시간이고, 겔화 및 겔화 시간과는 다른 정의를 가진다. 본 발명의 수지 조성물은 작업에 적합한 가사 시간(겔화 시간)을 가진다. 본 명세서 중에서 수지 조성물의 겔화 시간(GT)이란, 25℃에서 수지 조성물 1 질량부에 대해 0.01 내지 0.1 질량부의 N, N-디메틸벤질아민을 혼합하고 나서 수지 조성물이 유동성을 상실할 때까지의 시간이다. 본 발명의 수지 조성물의 겔화 시간(GT)은 바람직하게는 1분 내지 60분이고, 보다 바람직하게는 2분 내지 30분이고, 특히 바람직하게는 3분 내지 15분이고, 더 바람직하게는 4분 내지 10분이다.

[0182] (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 겔화 시간을 수지 조성물의 겔화 시간(GT)과 마찬가지로 하여 측정할 수 있다. 즉, 본 명세서 중에서 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 겔화 시간(GT_A)은, 25℃에서 상기 수지 조성물에 포함되는 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물 1 질량부에 대해 0.01 내지 0.1 질량부의 N, N-디메틸벤질아민을 혼합하고 나서 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물이 유동성을 상실할 때까지의 시간이다.

[0183] 본 발명에서는, (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 GT_A를, 같은 조건하에서 측정된, 그 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 포함하는 본 발명의 수지 조성물의 GT와 비교하면, GT가 GT_A보다 길다. 즉, 본 발명의

수지 조성물은 그것에 포함되는 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 겔화 시간(GT_A)에 비해 연장된 겔화 시간(GT)을 나타낸다.

[0184] 어느 겔화 시간(GT)을 갖는 본 발명의 수지 조성물에 관하여, 상기 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 겔화 시간(GT_A)에 대한 상기 수지 조성물의 겔화 시간(GT)의 비(여기서, 상기 GT의 측정에서의 상기 수지 조성물의 질량에 대한 N, N-디메틸벤질아민의 질량의 비는, 상기 GT_A의 측정에서의 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 질량에 대한 N, N-디메틸벤질아민의 질량의 비와 동일함)는 바람직하게는 1.1 내지 3이고, 보다 바람직하게는 1.5 내지 2.5이고, 특히 바람직하게는 1.7 내지 2.1이다.

[0185] 본 발명의 수지 조성물 그리고 본 발명의 수지 조성물을 사용하는 경화성 수지 조성물 및 키트는 접착제 또는 봉지재로서 사용할 수 있다. 특히, 1액형의 수지 조성물, 1액형의 접착제 또는 봉지재로서 사용할 수 있다. 또한, 무용제 타입의 1액형의 수지 조성물, 무용제 타입의 1액형의 접착제 또는 봉지재로서 사용할 수 있다. 구체적으로는, 상기 수지 조성물, 경화성 수지 조성물 및 키트는 전자 부품 제조용의 접착제 또는 봉지재로서 적합하다. 보다 구체적으로는, 상기 수지 조성물, 경화성 수지 조성물 및 키트는 카메라 모듈용 부품의 접착 및 봉지에 사용할 수 있고, 특히 이미지 센서 모듈 등의 센서 모듈의 접착에 적합하다. 본 발명에서는 상기 수지 조성물 또는, 수지 조성물을 사용하는 경화성 수지 조성물 또는 키트를 사용하여 접착된 전자 부품도 제공된다. 또한, 상기 수지 조성물, 경화성 수지 조성물 또는 키트를 사용하여 봉지된 전자 부품도 제공된다. 또 상기 수지 조성물 및 경화성 수지 조성물은 절연성 조성물로서도 도전성 조성물로서도 이용할 수 있다.

[0186] 본 발명에서는 본 발명의 수지 조성물 또는, 본 발명의 수지 조성물을 사용하는 경화성 수지 조성물 또는 키트를 상술한 바와 같이 경화시킨 경화물도 제공된다. 또한, 이 경화물을 포함하는 전자 부품도 제공된다.

[0187] 경화성 수지 조성물을 피접착면에 공급하는 경우에는 예를 들면, 제트 디스펜서, 에어 디스펜서 등을 사용할 수 있다. 상기 경화성 수지 조성물은 가열을 하지 않고 상온에서 경화시킬 수 있다. 또 상기 경화성 수지 조성물은 예를 들면, 25 내지 80℃의 온도에서 가열함으로써 경화시킬 수 있다. 가열 온도는 바람직하게는 50 내지 80℃다. 가열 시간은 예를 들면 0.01 내지 4시간이다.

[0188] 실시예

[0189] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예에 대해 설명하지만, 본 발명은 이들에 제한되는 것은 아니다. 또한 이하의 실시예 및 비교예에서, 부, %는 언급이 없는 한 질량부, 질량%를 나타낸다.

[0190] [수지 조성물의 조제]

[0191] 실시예 및 비교예에서 사용한 수지 조성물의 원료는 이하와 같다.

[0192] ·(A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물

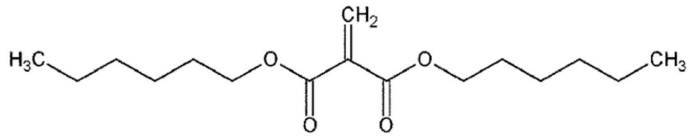
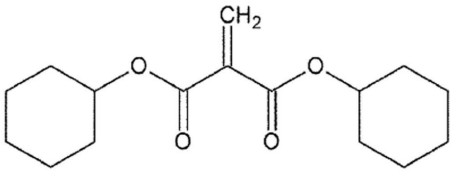
[0193] 실시예 및 비교예에서, (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물로서 사용한 화합물은 이하와 같다.

[0194] (A-1): 디헥실메틸렌말로네이트(DHMM)(SIRRUS사, Chemilian(등록상표) L3000 XP)

[0195] (A-2): 디시클로헥실메틸렌말로네이트(DCHMM)(SIRRUS사, Chemilian(등록상표) H4000 XP)

[0196] 상기 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 구체적인 구조는 하기 표 1 중의 화학식과 같다.

[0197] [표 1]

DHMM	디헥실메틸렌 말로네이트	
DCHMM	디시클로헥실 메틸렌말로네이트	

[0198]

[0199] ·(B) 퓸드 실리카

[0200] 실시예 및 비교예에서, (B) 퓸드 실리카로서 사용한 화합물은 이하와 같다.

[0201] (B-1): 표면처리 퓸드 실리카(상품명: AEROSIL(등록상표) NX90G, 일본에어로질주식회사, 평균 1차 입경 20 nm, 비표면적 64 m^2/g, 헥사메틸디실라잔으로 표면처리되어 있음)

[0202] (B-2): 표면처리 퓸드 실리카(상품명: AEROSIL(등록상표) R202, 일본에어로질주식회사, 평균 1차 입경 14 nm, 비표면적 98 m^2/g, 실리콘 오일로 표면처리되어 있음)

[0203] (B-3): 표면처리 퓸드 실리카(상품명: AEROSIL(등록상표) R972, 일본에어로질주식회사, 평균 1차 입경 16 nm, 비표면적 105 m^2/g, 디메틸디클로로실란으로 표면처리되어 있음)

[0204] (B-4): 표면처리 퓸드 실리카(상품명: AEROSIL(등록상표) RY200, 일본에어로질주식회사, 평균 1차 입경 12 nm, 비표면적 107 m^2/g, 실리콘 오일로 표면처리되어 있음)

[0205] (B-5): 표면처리 퓸드 실리카(상품명: CAB-O-SIL(등록상표) TS-720, Cabot Corporation제, 평균 1차 입경 15 nm, 비표면적 120 m^2/g, 실리콘 오일로 표면처리되어 있음)

[0206] (B-6): 표면처리 퓸드 실리카(상품명: AEROSIL(등록상표) RX200, 일본에어로질주식회사, 평균 1차 입경 12 nm, 비표면적 145 m^2/g, 헥사메틸디실라잔으로 표면처리되어 있음)

[0207] (B-7): 비표면처리 퓸드 실리카(상품명: AEROSIL(등록상표) 200, 일본에어로질주식회사, 평균 1차 입경 12 nm, 비표면적 207 m^2/g, 표면처리되어 있지 않음)

[0208] (B-8): 표면처리 퓸드 실리카(상품명: AEROSIL(등록상표) R976S, 일본에어로질주식회사, 평균 1차 입경 7 nm, 비표면적 238 m^2/g, 디메틸디클로로실란으로 표면처리되어 있음)

[0209] (B') 상기 (B) 이외의 퓸드 실리카

[0210] (B'-1): 표면처리 퓸드 실리카(상품명: AEROSIL(등록상표) RX50, 일본에어로질주식회사, 평균 1차 입경 40 nm, 비표면적 33 m^2/g, 헥사메틸디실라잔으로 표면처리되어 있음)

[0211] (C) 염기성 화합물

[0212] 실시예 및 비교예에서, (C) 염기성 화합물로서 사용한 화합물은 이하와 같다.

[0213] (C-1): N, N-디메틸벤질아민(토쿄화성공업주식회사, 분자량: 135.21)

[0214] [실시예 1 내지 12, 비교예 1 내지 3]

[0215] 표 2에 나타내는 질량비로, (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물 및 (B) 퓸드 실리카(또는 (B') 상기 (B) 이외의 퓸드 실리카)를 하이브리드 믹서를 사용하여 후자를 전자에 분산시켜 수지 조성물을 조제하였다. 또한, 비교예 1 및 2는 단일의 화합물(의도치 않고 혼입되어 있는 불순물을 고려하지 않으면)이지만, 여기서는 편의상

"수지 조성물"로 칭한다.

[0216] 실시예 및 비교예에서는 수지 조성물의 특성을 이하와 같이 하여 측정하였다.

[0217] [수지 조성물의 점도의 평가]

[0218] 제조한 수지 조성물에 대해, 적절한 측정 레인지(H, R 또는 U)로 설정한 E형 점도계(TVE-25H: 토키산업주식회사, 로터: 3° ×R9.7 또는 1° 34'×R24)를 사용하여, 25℃±2℃, 50%RH±0%RH의 조건하, 로터 회전수 1 rpm에서 점도(단위: mPa·s)를 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 640 mPa·s 미만의 측정값은 점도계의 교정 한계를 밑돌기 때문에 참고값으로 한다.

[0219] [수지 조성물의 겔화 시간의 평가]

[0220] 붕규산 유리제의 스크류관 병에, 1 g의 각 실시예·비교예의 수지 조성물을 달아서 취하고, 여기에 상온에서 (C-1)(수지 조성물이 DHMM을 포함하는 경우 DHMM 1 질량부에 대해 0.02 질량부, 수지 조성물이 DCHMM을 포함하는 경우 DCHMM 1 질량부에 대해 0.04 질량부)을 가하여 신속하게 혼합하고, 얻어진 혼합물이 발열을 수반하여 실질적으로 유동성을 상실할 때까지의 시간(겔화 시간(GT), 단위: 분)을 각각 측정하였다. 또한, 성분 (A)의 겔화 시간(GT_A)(즉, 비교예 1 또는 비교예 2의 수지 조성물의 겔화 시간)에 대한 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 3의 수지 조성물의 겔화 시간(GT)의 비(여기서, 상기 GT의 측정에서의 상기 수지 조성물의 질량에 대한 N, N-디메틸벤질아민의 질량의 비는, 상기 GT_A의 측정에서의 성분 (A)의 질량에 대한 N, N-디메틸벤질아민의 질량의 비와 동일함)를 산출하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0221] "실질적으로 유동성을 상실한다"란 상기 스크류관 병 내의 내용물이 폴리프로필렌제 스틱으로 교반할 수 없을 정도의 고점도인 상태로 되는 것을 가리킨다.

[0222] [표 2-1]

		1차 입자경 (nm)	비표면적 (m^2/g)	비교예 1	비교예 2	비교예 3	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
성분(A)	(A-1)DHMM			10		9	9	9	9	9		9	9	9	9
	(A-2)DCIMM				10						9				
성분(B')	(B'-1)	40	33			1									
성분(B)	(B-1)	20	64				1								
	(B-2)	14	98					1							
	(B-3)	16	105						1						
	(B-4)	12	107							1	1				
	(B-5)	15	120									1			
	(B-6)	12	145										1		
	(B-7)	12	207											1	
	(B-8)	7	238												1
GT	min			2.5	8.0	2.5	3.5	4.0	5.0	4.0	16.0	5.0	4.5	7.0	7.0
	times			1.0	1.0	1.0	1.4	1.6	2.0	1.6	2.0	2.0	1.8	2.8	2.8
점도(1rpm)	mPa.s			11	50	51	1,015	4,825	520	9,040	63,800	4,430	16,200	95,000	1,200

[0223]

[0224] [표 2-2]

		1차 입자경 (nm)	비표면적 (m^2/g)	실시예 10	실시예 11	실시예 12
성분(A)	(A-1)DHMM			9.5	9.5	9.8
	(A-2)DCHMM					
성분(B')	(B'-1)	40	33			
성분(B)	(B-1)	20	64			
	(B-2)	14	98			
	(B-3)	16	105			
	(B-4)	12	107	0.5		
	(B-5)	15	120			
	(B-6)	12	145		0.5	
	(B-7)	12	207			0.2
	(B-8)	7	238			
GT	min			3.0	3.0	4.0
	times			3.0	3.0	4.0
점도(1rpm)	mPa.s			149	65	59

[0225]

[0226] (결과의 고찰)

[0227] 소정의 범위 내의 평균 1차 입경 및 비표면적을 갖는 (B) 퓸드 실리카를 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물과 조합하여 포함하는 본 발명의 수지 조성물은, 작업에 적절한 점도(저전단속도에서 측정된 것)를 갖고 있던 것에 부가하여(실시예 1 내지 12), 본 발명의 수지 조성물의 겔화 시간(GT)을, 동 조성물에 포함되는 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 겔화 시간(GT_A)(비교예 1 내지 2)에 대해 적당한 정도로 연장할 수 있었다.

[0228] 이에 반해, 평균 1차 입경 및/또는 비표면적이 소정의 범위 내에 없는 퓸드 실리카를 포함하는 수지 조성물에서는, 점도가 매우 낮고, 또 그 겔화 시간(GT)이 동 조성물에 포함되는 (A) 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물의 겔화 시간(GT_A)(비교예 1 내지 2)에 대해 충분히 연장되지 않았다(비교예 3).

[0229] 산업상 이용가능성

[0230] 본 발명의 2-메틸렌-1, 3-디카보닐 화합물을 포함하는 수지 조성물은 작업에 적합한 가사 시간(겔화 시간) 및 점도를 가지므로, 여러 가지 전자 부품의 제조에 유용하다. 특히, 높은 위치 정밀도가 요구되는 전자 부품의 제조에 유용하다.

[0231] 일본국 특허출원 제2022-017009호(출원일 : 2022년 2월 7일)의 개시는 그 전체가 참조로서 본 명세서에 편입된다.

[0232] 본 명세서 기재의 모든 문헌, 특허출원, 및 기술 규격은, 개개의 문헌, 특허출원, 및 기술 규격이 참조로서 편입되는 것이 구체적이고 개별적으로 기재된 경우와 동일한 정도로 본 명세서 중에 참조로서 편입된다.