



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0026151
(43) 공개일자 2025년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 163/00 (2006.01) C08L 71/12 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 163/00 (2013.01)
C08L 71/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7033162
(22) 출원일자(국제) 2023년06월28일
심사청구일자 2025년02월10일
(85) 번역문제출일자 2024년10월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/023974
(87) 국제공개번호 WO 2024/005071
국제공개일자 2024년01월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-105913 2022년06월30일 일본(JP)

(71) 출원인
후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 4고
(72) 발명자
사카이 코유키
일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 4고
후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 내
토쿠히사 켄지
일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 4고
후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
강일우

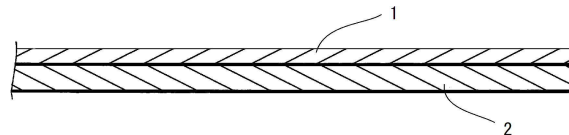
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제, 이를 포함하는 디바이스 및 그 디바이스의 제조 방법

(57) 요약

에폭시 수지와, 페녹시 수지와, 아니온 부위에 안티모니를 포함하는 광 카티온 중합 개시제를 함유하는, 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제, 이 필름형 투명 접착제를 포함하는 디바이스, 및 이 필름형 투명 접착제를 사용하는 디바이스의 제조 방법.

대표도



(52) CPC특허분류

C09J 11/04 (2013.01)

C09J 11/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

에폭시 수지와, 페녹시 수지와, 아니온 부위에 안티모니를 포함하는 광 카티온 중합 개시제를 함유하는, 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 페녹시 수지의 유리 전이 온도가 80~120℃인, 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제의 경화물의 유리 전이 온도가 80℃ 이상인, 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제의 경화물의 평행 광선 투과율이 80% 이상인, 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제의 경화물의 상온(常溫)에 있어서의 저장 탄성률이 1.0 GPa 이상인, 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에폭시 수지가 수소첨가(水添) 비스페놀 구조 혹은 비스페놀 구조를 가지는, 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

실레인 커플링제를 포함하는, 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

경화 지연제를 포함하는, 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

충전제를 포함하는, 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제를 사용하여 구성 부재가 접착된 구조를 포함하는 디바이스.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제를 사용하여 구성 부재를 접착하는 것을 포함하는, 디바이스의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제, 이를 포함하는 디바이스 및 그 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디지털 스틸 카메라나 디지털 비디오 카메라 등의 촬영 기기에는, CMOS 이미지 센서, CCD 이미지 센서 등의 이미지 센서(촬상 소자)가 내장되어 있다. 이미지 센서는, 입사된 광을 포토다이오드에 의해 광전 변환해서 전기 신호로 변환하고, 신호 처리를 거쳐 디지털 화상이 형성된다. 포토다이오드의 표면에는, 필요에 따라 컬러 필터, 마이크로 렌즈 등이 배치되고, 게다가 그의 적층체 표면에는, 통상, 유리판 등의 투명 보호 필름이 배치된다. 이와 같은 투명 보호 필름은, 필름형 접착제 등을 통해서 고정화된다. 이미지 센서의 투명 보호 필름의 접착·고정화에 사용하는 접착제에는, 광을 충분히 투과하는 투명성이 요구된다.

[0003] 한편, 화상 표시 장치에서는, 지지 기재(基材) 상에, 기능성 소자(유기 전계 발광(유기 EL) 소자, 액정 패널, 마이크로 발광 다이오드(마이크로 LED), 트랜지스터 등의 반도체 소자 등) 등이 배치되고, 또, 기능성 소자의 표면에 기능층(보호층, 가스 배리어층(봉지층(封止層)), 하드 코트층 등) 등이 배치되는 경우도 있다. 이들 기능성 소자 및 기능층의 접착·고정화에 사용하는 접착제에도 충분한 투명성이 요구되는 경우가 있다.

[0004] 필름형 접착제 그 자체는 갖가지 조성의 것이 알려져 있고, 이미지 센서나 화상 표시 장치에 한하지 않고, 전자 기기나 그 부재의 제조 등에 있어서 널리 사용되고 있다. 예를 들어, 반도체 칩의 제조 공정에서는, 필름형 접착제가 다이어태치 필름으로서 사용되고 있다.

[0005] 특허문헌 1은, 유리 전이 온도가 110℃ 이상인 페녹시 수지와, 다관능 에폭시 수지와, 광 카티온 중합 개시제를 함유하는 시트형(시트상) 접착제를 개시하고, 그 구체적인 실시형태에서는, 광 카티온 중합 개시제로서, 4-(페닐싸이오)페닐다이페닐설포늄헥사플루오로포스페이트 등이 사용되고 있다. 이 시트형 접착제는, 고온 조건 하에 있어서의 형상 안정성이 우수하다고 되어 있다.

[0006] 특허문헌 2는, 활성 에너지선 경화성을 가지는 접착제로서, 접착제의 CIE1976L*a*b* 표색계에 의해 규정되는 a* 값 및 b* 값으로부터 산출되는 X값을 특정의 범위로 하고, 경화 전후에 있어서의 동(同) 표색계에 의해 규정되는 색차 ΔE_a*를 특정의 범위로 한 접착제를 개시하고 있다. 이 접착제는, 활성 에너지선의 조사에 기인해서 색이 소실되는 염료와, 광 개시제를 함유하고, 게다가, (메타)아크릴산 에스터 중합체, 가교제, 활성 에너지선 경화성 성분을 함유한다. 이 접착제에 의하면, 활성 에너지선의 조사에 의한 경화를 용이하게 확인할 수 있다고 되어 있다.

[0007] 특허문헌 3은, 광 카티온 중합성 화합물로서 비스페놀형 에폭시 수지 100질량부, 이에 대해서 광 카티온 중합체로서 특정의 설포늄 보레이트염을 0.1~100질량부 함유하는 유기 전계 발광 소자 봉지제를 개시하고 있다. 이 봉지제는, 우수한 광 경화성을 나타내고, 전계 발광 소자의 봉지에 적합하다고 되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2020/196240호

(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 특개2020-26491호

(특허문헌 0003) 3) 일본특허공보 특허 제4933751호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 기능성 소자 중에는 내열성이 낮은 것도 많고, 이와 같은 저내열성의 소자를 포함하는 디바이스의 제조에는, 소자의 대미지를 회피하기 위해, 가열 처리를 거치지 않고 제조하는 방법이 채용된다. 이와 같은 디바이스의 제조에는, 접착제로서, 상온(常溫) 내지 그 근방의 저온역에서 경화 가능한 에너지선 경화 방식의 필름형 접착제가 사용되는 일이 많다. 그러나, 필름형 접착제는, 액상 접착제와 비교해서 분자 유동성이 낮기 때문에, 저온역에서는 경화 성분의 반응성이 뒤떨어지는 경향이 있다.
- [0010] 필름형 접착제를 저온역에서 효율적으로 경화시키기 위해서는, 액상 접착제와 비교해서 에너지선의 조사량을 많게 할 필요가 있다. 예를 들어, 특허문헌 1은, 그 구체적 실시형태에 있어서, 시트형 접착제의 경화를 위해서 2000 mJ/cm²의 자외선(UV) 조사와, 추가로 100℃의 가열을 행하는 것을 개시하고 있다. 또, 특허문헌 2는, 그 구체적 실시형태에 있어서, 2000 mJ/cm²의 조사량에 의해, 접착제층의 경화가 거의 완료되는 것을 개시하고 있다. 또, 특허문헌 3은, 그 구체적 실시형태에 있어서, 봉지재의 경화를 위해서 2000 mJ/cm²의 UV 조사와, 80℃에서의 양생(養生) 가열을 행하는 것을 개시하고 있다. 한편, 에너지선의 조사량이 많아지면, 열을 가하지 않더라도, 경화 반응에 수반하는 부반응으로서 발열 현상을 일으키고, 결과적으로 기능성 소자가 고온에 노출되는 경우가 있다. 이 경우, 접착제 자체의 접착력의 열화(劣化)에 의한 신뢰성 불량이나, 투명성의 저하가 생긴다고 하는 문제가 발생하기 쉽다. 이 때문에, 적은 에너지선 조사량으로 경화 가능한, 고반응성이며, 또한 고온 하에서 접착력이 저하하기 어려운 필름형 투명 접착제가 요망되고 있다.
- [0011] 또, 디바이스에 따라서는, 사용 중에, 고온 환경 하에 놓여지거나, 내부로부터 발생하는 열에 의해 디바이스 자체가 고온으로 되거나 하는 것이 생각되기(예를 들어, 차재(車載)용의 디바이스 등) 때문에, 이와 같은 환경 하에 있어서의 디바이스의 신뢰성을 높이는 관점에서도, 고온 하에서 접착력이 저하하기 어려운 접착제가 요구되고 있다.
- [0012] 일반적으로, 접착제에는, 접착력을 높이기 위해서 충전재를 첨가하는 일이 많다. 충전재의 첨가에 의해, 접착제의 접착 신뢰성을 향상시킬 수가 있다. 그러나, 충전재의 첨가는 접착제의 투명성을 저하시키기 때문에, 충전재를 첨가하는 경우에는, 상기 신뢰성 향상과 접착제의 투명성은 이른바 상충(trade-off)의 관계성에 있다. 충전재를 넣지 않고서도, 고접착 신뢰성을 실현 가능한 필름형 투명 접착제가 요망되고 있다.
- [0013] 본 발명은, 적은 에너지선 조사량으로 경화해서 충분한 접착력을 발휘할 수 있고, 경화 후의 투명성도 우수하고, 고온 하에서 접착력이 저하하기 어려운, 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제를 제공하는 것을 과제로 한다. 또, 본 발명은, 상기 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제를 포함하는 디바이스, 상기 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제를 사용하는 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 상기 과제는 하기의 수단에 의해 해결된다.
- [0015] [1]
- [0016] 에폭시 수지와, 페녹시 수지와, 아ни온 부위에 안티모니를 포함하는 광 카티온 중합 개시제를 함유하는, 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.
- [0017] [2]
- [0018] 상기 페녹시 수지의 유리 전이 온도가 80~120℃인, [1]에 기재된 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.
- [0019] [3]
- [0020] 상기 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제의 경화물의 유리 전이 온도가 80℃ 이상인, [1] 또는 [2]에 기재된 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.
- [0021] [4]

- [0022] 상기 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제의 경화물의 평행 광선 투과율이 80% 이상인, [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.
- [0023] [5]
- [0024] 상기 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제의 경화물의 상온(常溫)에 있어서의 저장 탄성률이 1.0 GPa 이상인, [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.
- [0025] [6]
- [0026] 상기 에폭시 수지가 수소첨가(水添) 비스페놀 구조 혹은 비스페놀 구조를 가지는, [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.
- [0027] [7]
- [0028] 실레인 커플링제를 포함하는, [1] 내지 [6] 중 어느 한 항에 기재된 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.
- [0029] [8]
- [0030] 경화 지연제를 포함하는, [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 기재된 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.
- [0031] [9]
- [0032] 충전제를 포함하는, [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제.
- [0033] [10]
- [0034] [1] 내지 [9] 중 어느 한 항에 기재된 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제를 사용하여 구성 부재가 접착된 구조를 포함하는 디바이스.
- [0035] [11]
- [0036] [1] 내지 [9] 중 어느 한 항에 기재된 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제를 사용하여 구성 부재를 접착하는 것을 포함하는, 디바이스의 제조 방법.
- [0037] 본 발명에 있어서 「~(내지)」를 사용하여 표시되는 수치 범위는, 「~(내지)」 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

발명의 효과

- [0038] 본 발명의 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제는, 적은 에너지선 조사량으로 경화해서 충분한 접착력을 발휘하고, 투명성이 높고, 고온 하에서 접착력이 저하하기 어렵다. 또, 본 발명의 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제는, 내열성이 낮은 소자에 접착체로서 적용해도 소자에의 대미지를 억제할 수 있어, 얻어진 디바이스의 접착 신뢰성을 보다 높일 수가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은, 실시례에서 조제한 박리 필름 딸린(付) 필름형 접착제의 구조를 모식적으로 도시하는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] [에너지선 경화성 필름형 투명 접착제]
- [0041] 본 발명의 에너지선 경화성 필름형 투명 접착제(이하, 단지 「본 발명의 필름형 접착제」라고도 칭한다.)는, 에폭시 수지와, 페녹시 수지와, 아니온 부위에 안티모니(안티몬)를 포함하는 광 카티온 중합 개시제를 함유한다. 본 발명의 필름형 접착제는, 경화 전의 상태, 즉, B스테이지의 상태에 있고, 에너지선 조사에 의해 경화되어, 피착체와의 접착력을 발휘한다. 따라서, 본 발명의 필름형 접착제는, 경화성 조성물로 이루어지는 필름이다. 본 발명의 필름형 접착제는, 디바이스의 구성 부재의 접착 용도나 봉지 용도에 호적하게 사용할 수가 있다. 디바이스로서는, 디지털 스틸 카메라, 디지털 비디오 카메라, 유기 EL 디바이스, 액정 패널 디바이스, 마이크로 LED 디바이스, 스마트폰, 퍼스널컴퓨터(PC), 텔레비전(TV) 등을 들 수 있다. 본 발명의 필름형 접착제는, 특히, 높은 투명성이 요구되는, 광학 제품의 구성 부재(예를 들어, 유기 EL 디바이스, 액정 패널, 마이크로 LED 디바이스 등의 구성 부재(예를 들어 렌즈, 투명 보호 필름, 유리 기판, 후술하는 기능성 소자 및 기능층, 이들의 적층

체 등)) 등의 접착 용도나 봉지 용도에 호적하다.

- [0042] 에너지선으로서, 자외선(UV)과 같은 광선, 또는 전자선과 같은 전리성 방사선을 들 수 있다. 에너지선은, 자외선인 것이 바람직하다.
- [0043] 본 발명의 필름형 접착제는, 열중합 개시제를 사용하지 않는 것이다.
- [0044] 본 발명의 필름형 접착제에 포함되는 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0045] (에폭시 수지)
- [0046] 본 발명의 필름형 접착제는, 적어도 1종의 에폭시 수지를 함유한다.
- [0047] 에폭시 수지는, 에폭시기를 가지는 수지라면 되고, 접착제에 사용 가능한 에폭시 수지를 널리 사용할 수가 있다. 에폭시 수지는, 에폭시기가 다른(他) 성분의 반응성 기와 반응하거나, 에폭시기끼리 개환(開環) 중합하거나 해서, 수지 조성물 중에 가교 구조를 형성하는 것이다.
- [0048] 본 발명에 있어서 에폭시 수지란, 에폭시 당량이 3000 g/eq 이하인 것이다. 부연하면, 본 발명에 있어서, 에폭시 수지란, 1그램 당량의 에폭시기를 포함하는 수지의 그램수(g/eq)를 말한다.
- [0049] 에폭시 수지의 에폭시 당량은, 100~3000 g/eq인 것이 바람직하고, 180~1500 g/eq가 보다 바람직하다.
- [0050] 에폭시 수지가 지환(脂環) 구조를 가지는 경우에는, 에폭시 당량은 큰 것이 바람직하다. 예를 들면 200 g/eq 이상으로 하는 것이 바람직하고, 200~3000 g/eq가 보다 바람직하고, 200~1500 g/eq가 더욱 바람직하다.
- [0051] 반대로, 에폭시 수지가 지환 구조를 가지지 않는 경우는, 에폭시 당량은 보다 작게 할 수가 있다. 예를 들어 200 g/eq 미만으로 하는 것이 바람직하고, 100~195 g/eq가 보다 바람직하고, 120~195 g/eq가 더욱 바람직하고, 130~195 g/eq가 특히 바람직하다.
- [0052] 본 발명의 필름형 접착제의 경화물의 유연성을 높이는 관점에서는, 지환 구조를 가지며 에폭시 당량이 작은 에폭시 수지(예를 들어, 에폭시 당량 500 g/eq 이하의 에폭시 수지, 바람직하게는 에폭시 당량 300 g/eq 이하의 에폭시 수지)와, 지환 구조를 가지며 에폭시 당량이 큰 에폭시 수지(예를 들어, 에폭시 당량 600~1300 g/eq의 에폭시 수지, 바람직하게는 에폭시 당량 900~1300 g/eq의 에폭시 수지)를 병용해도 된다.
- [0053] 에폭시 수지의 골격으로서, 페놀노볼락형, 오쏘크레졸노볼락형, 크레졸노볼락형, 다이사이클로펜타다이엔형, 바이페닐형, 플루오렌비스페놀형, 트라이아진형, 나프톨형, 나프탈렌다이올형, 트라이페닐메테인형, 테트라페닐형, 비스페놀A형, 비스페놀F형, 비스페놀AD형, 비스페놀S형, 트라이메틸올메테인형 등을 들 수 있다. 이 중, 수지의 결정성이 낮고, 양호한 외관을 가지는 필름형 접착제를 얻을 수 있다는 관점에서, 트라이페닐메테인형, 비스페놀A형, 크레졸노볼락형, 오쏘크레졸노볼락형이 바람직하다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도, 혹은 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0054] 상기 에폭시 수지는, 비스페놀 구조를 가지는 에폭시 수지가 바람직하다.
- [0055] 또, 상기 에폭시 수지는, 지환 구조를 가지는 에폭시 수지인 것이 바람직하고, 수소첨가(수소화) 비스페놀형 에폭시 수지(수소첨가(hydrogenated) 비스페놀 구조를 가지는 에폭시 수지)가 보다 바람직하고, 수소첨가 비스페놀A형 에폭시 수지가 더욱 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 필름형 접착제의 경화물의 황변(黃變)을 저감하여, 투명성을 높이는 관점에서는 지환 구조를 가지는 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 수소첨가 비스페놀 구조를 가지는 에폭시 수지를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0057] 에폭시 수지는, 액상 에폭시 수지라도, 고형 에폭시 수지라도 된다. 끈적거림을 억제하여, 핸들링성을 높이는 관점에서는, 고형 에폭시 수지를 단독으로 사용하거나, 고형 에폭시 수지와 액상 에폭시 수지를 병용하는 것이 바람직하다.
- [0058] 에폭시 수지의 중량 평균 분자량은, 100~3000이 바람직하고, 200~1500이 보다 바람직하다.
- [0059] 중량 평균 분자량은, GPC(Gel Permeation Chromatography) 분석에 의한 값이다.
- [0060] 본 발명의 필름형 접착제의 고형분(용매 이외의 성분) 중, 에폭시 수지의 함유량은, 10~80질량%가 바람직하고, 25~80질량%가 보다 바람직하고, 30~80질량%가 더욱 바람직하고, 40~75 질량%가 더욱 더 바람직하고, 50~75 질량%가 특히 바람직하고, 60~70질량%가 가장 바람직하다.

- [0061] (페녹시 수지)
- [0062] 본 발명의 필름형 접착제는, 적어도 1종의 페녹시 수지를 함유한다.
- [0063] 페녹시 수지는, 필름형 접착제를 형성했을 때에, 상온(23℃에서의 필름 텍크성(tackiness)을 억제하여, 조막성(造膜性)(필름 형성성)을 부여하는 성분이다.
- [0064] 부연하면, 본 발명에 있어서 페녹시 수지란, 에폭시 당량(1당량의 에폭시기 당의 수지의 질량)이 3000 g/eq를 넘는 것이다. 다시 말해, 페녹시 수지의 구조를 가지고 있어도, 에폭시 당량이 3000 g/eq 이하인 수지는 에폭시 수지로 분류된다.
- [0065] 페녹시 수지는 상법에 의해 얻을 수가 있다. 예를 들어, 비스페놀 혹은 바이페놀 화합물과 에피클로로하이드린과 같은 에피할로하이드린의 반응, 액상 에폭시 수지와 비스페놀 혹은 바이페놀 화합물의 반응으로 얻을 수가 있다.
- [0066] 상기 페녹시 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 160℃ 이하가 바람직하고, 120℃ 이하가 보다 바람직하고, 110℃ 미만인 것이 더욱 바람직하고, 100℃ 이하가 더욱 더 바람직하고, 90℃ 이하가 특히 바람직하다. 페녹시 수지의 Tg는 0℃ 이상인 것도 바람직하고, 10℃ 이상인 것도 바람직하고, 20℃ 이상인 것도 바람직하고, 30℃ 이상으로 해도 되고, 40℃ 이상으로 해도 되고, 50℃ 이상으로 해도 되고, 60℃ 이상으로 해도 되고, 70℃ 이상으로 해도 되고, 80℃ 이상인 것도 바람직하다. 페녹시 수지의 Tg는, 0~160℃인 것도 바람직하고, 10~125℃인 것도 바람직하고, 30~120℃인 것도 바람직하고, 50~120℃인 것도 바람직하고, 70~120℃인 것도 바람직하고, 80~120℃인 것도 바람직하고, 80℃ 이상 110℃ 미만인 것도 바람직하고, 80~100℃인 것도 바람직하다. 본 발명의 필름형 접착제의 경화물의 상온(23℃에 있어서의 저장 탄성률을 높이는 관점에서는, 페녹시 수지의 Tg는 80℃ 이상인 것이 바람직하다. 본 발명의 필름형 접착제의 경화물의 투명성을 보다 높이는 관점에서는, 페녹시 수지의 Tg는 10~120℃인 것이 바람직하고, 80~120℃인 것도 바람직하고, 80℃ 이상 110℃ 미만인 것도 바람직하고, 80~100℃인 것도 바람직하다.
- [0067] 상기 페녹시 수지의 Tg는, 동적 점탄성 측정에 있어서의 $\tan \delta$ 의 피크 탑(peak top) 온도이다. 구체적으로는, 다음과 같이 Tg를 결정할 수가 있다.
- [0068] 페녹시 수지를 용해해서 이루어지는 용액을 이형(離型) 필름 위에 도포하고, 가열 건조하여, 이형 필름 위에 페녹시 수지로 이루어지는 막(폴리머 막)을 형성한다. 이 폴리머 막으로부터 이형 필름을 벗겨내어 없애고, 이 폴리머 막을, 동적 점탄성 측정 장치(상품명: Rheogel-E4000F, 유니엠사(Universal Building Materials Co.,Ltd.)제)를 사용하여, 측정 온도 범위 20~300℃, 승온 속도 5℃/min, 및 주파수 1 Hz의 조건 하에서 측정한다. 얻어진 $\tan \delta$ 피크 탑 온도($\tan \delta$ 가 극대를 나타내는 온도)를 Tg라 한다.
- [0069] 상기 페녹시 수지로서는, 중량 평균 분자량은, 통상, 10000 이상이다. 상한값에 딱히 제한은 없지만, 5000000 이하가 실제적이다.
- [0070] 상기 페녹시 수지의 중량 평균 분자량은, GPC[젤 침투 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography)]에 의한 폴리스타이렌 환산으로 구한다.
- [0071] 페녹시 수지의 골격에 주목하면, 본 발명에서는, 비스페놀A형 페녹시 수지, 바이페닐 골격 및 사이클로헥세인 골격 함유 페녹시 수지, 또는 비스페놀F+1, 6-헥세인다이올다이글라이시딜에터형 페녹시 수지를 바람직하게 사용할 수가 있다.
- [0072] 본 발명의 필름형 접착제 중, 상기 페녹시 수지의 함유량은, 예를 들어, 상기 에폭시 수지 100질량부에 대해서 30~500질량부로 할 수가 있고, 30~400질량부로 해도 되고, 30~300질량부로 해도 되고, 40~250질량부로 해도 되고, 40~120질량부로 해도 되고, 40~80질량부로 하는 것도 바람직하다.
- [0073] (광 카티온 중합 개시제)
- [0074] 본 발명의 필름형 접착제는, 아니온 부위에 안티모니를 포함하는 광 카티온 중합 개시제를 함유한다(이하, 단지 「광 카티온 중합 개시제」라고도 칭한다). 「아니온 부위에 안티모니를 포함하는」이란 아니온 부위에 안티모니 원자를 포함하는 아니온을 가지는 것을 의미한다.
- [0075] 광 카티온 중합 개시제는, 상기 아니온 부위와 카티온 부위를 가지는 오늄염인 것이 바람직하고, 방향족 오늄염인 것이 보다 바람직하다.

- [0076] 광 카티온 중합 개시제의 아니온 부위는, 안티모니 원자를 포함하는 아니온이라면 되고, SbF_4^- 및 SbF_6^- 이 바람직하고, SbF_6^- 이 보다 바람직하다.
- [0077] 광 카티온 중합 개시제의 카티온 부위는 딱히 한정되지 않고, 설포늄 화합물 이온, 요오도늄(iodonium) 화합물 이온, 암모늄 화합물 이온, 포스포늄 화합물 이온, 피리디늄 화합물 이온 등이 바람직하고, 설포늄 화합물 이온, 요오도늄 화합물 이온이 보다 바람직하다.
- [0078] 카티온 부위는, 광 카티온 중합 개시제로서 기능하는 구조라면 딱히 제한되지 않는다. 광 흡수성의 관점에서는, 방향족 기를 가지는 것이 바람직하다. 방향족 기로서는, 아릴기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.
- [0079] 광 카티온 중합 개시제는, 카티온 부위의 종류에 따라서 분류하면, 설포늄염계 화합물, 요오도늄염계 화합물, 암모늄염계 화합물, 포스포늄염계 화합물, 피리디늄염계 화합물이라고 할 수도 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도, 혹은 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0080] 광 카티온 중합 개시제는, UV 카티온 중합 개시제인 것이 바람직하다.
- [0081] 본 발명의 필름형 접착제 중, 상기 광 카티온 중합 개시제의 함유량은, 상기 에폭시 수지 100질량부에 대해서 0.5~30질량부로 할 수가 있고, 1~20질량부로 해도 되고, 1~15질량부로 해도 되고, 2~10질량부로 하는 것도 바람직하고, 2~8질량부로 하는 것도 바람직하다.
- [0082] (첨가제)
- [0083] 본 발명의 필름형 접착제는, 첨가제로서 실레인 커플링제를 포함해도 된다. 실레인 커플링제를 사용하는 것에 의해 피착체와의 밀착성을 보다 높일 수가 있고, 그 결과, 접착 신뢰성을 향상시킬 수가 있다.
- [0084] 실레인 커플링제는, 규소 원자에 알콕시기, 아릴 옥시기와 같은 가수분해성 기가 적어도 하나 결합된 것이고, 이에 더하여, 알킬기, 알케닐기, 아릴기가 결합되어도 된다. 알킬기는, 아미노기, 알콕시기, 에폭시기, (메타)아크릴로일 옥시기가 치환된 것이 바람직하고, 아미노기(바람직하게는 페닐아미노기), 알콕시기(바람직하게는 글라이시딜옥시기), (메타)아크릴로일 옥시기가 치환된 것이 보다 바람직하다.
- [0085] 실레인 커플링제는, 예를 들어, 2-(3, 4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인, 3-글라이시딜옥시프로필트라이메톡시실레인, 3-글라이시딜옥시프로필트라이에톡시실레인, 3-글라이시딜옥시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-글라이시딜옥시프로필메틸다이에톡시실레인, 다이메틸다이메톡시실레인, 다이메틸다이에톡시실레인, 메틸트라이메톡시실레인, 메틸트라이에톡시실레인, 페닐트라이메톡시실레인, 페닐트라이에톡시실레인, N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-메타크릴로일옥시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-메타크릴로일옥시프로필트라이메톡시실레인, 3-메타크릴로일옥시프로필메틸다이에톡시실레인, 3-메타크릴로일옥시프로필트라이에톡시실레인 등을 들 수 있다.
- [0086] 본 발명의 필름형 접착제가 실레인 커플링제를 포함하는 경우, 실레인 커플링제의 함유량은, 상기 에폭시 수지 100질량부에 대해서 0.1~20질량부로 할 수가 있고, 0.5~10질량부로 해도 되고, 1~7질량부로 해도 되고, 1~5질량부로 하는 것도 바람직하고, 1~3질량부로 하는 것도 바람직하다.
- [0087] 본 발명의 필름형 접착제는, 첨가제로서 경화 지연제를 포함해도 된다. 지연 경화제를 사용함으로써, 피착체와의 밀착성이 향상되어, 접착력이 향상된다.
- [0088] 경화 지연제로서는, 접착제에 있어서 통상 사용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 경화 지연제로서는, 폴리에터 화합물 등을 들 수 있다. 상기 폴리에터 화합물로서는, 예를 들어, 폴리에틸렌글라이콜, 폴리프로필렌글라이콜, 폴리테트라메틸렌글라이콜, 칼릭사렌(calixarene), 크라운 에터 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 크라운 에터 화합물이 호적하다. 크라운 에터로서는, 18-크라운-6-에터, 15-크라운-5-에터 등을 들 수 있다.
- [0089] 본 발명의 필름형 접착제가 경화 지연제를 포함하는 경우, 경화 지연제의 함유량은, 상기 에폭시 수지 100질량부에 대해서 0.01~20질량부로 할 수가 있고, 0.1~10질량부로 해도 되고, 0.1~8질량부로 해도 되고, 0.1~5질량부로 하는 것도 바람직하고, 0.1~3질량부로 하는 것도 바람직하다.
- [0090] 본 발명의 필름형 접착제는 충전제를 포함해도 된다. 즉, 본 발명의 필름형 접착제는, 충전제를 포함하는 형태로 할 수 있고, 충전제를 포함하지 않는 형태로도 할 수 있다. 다만, 본 발명의 필름형 접착제는, 충전제를 함유하지 않고서도 호적한 접착력을 나타낸다.

- [0091] 충전재는 무기 충전재가 바람직하다. 무기 충전재로서는, 예를 들어, 실리카, 클레이, 석고, 탄산 칼슘, 황산 바륨, 알루미늄(산화 알루미늄), 산화 베릴륨, 산화 마그네슘, 탄소화 규소(炭化硅素), 질화 규소, 질화 알루미늄, 질화 붕소 등의 세라믹류, 알루미늄, 구리, 은, 금, 니켈, 크로뮴(크롬), 납(鉛), 주석(錫), 아연, 팔라듐, 텅스텐(半田) 등의 금속, 또는 합금류, 카본 나노튜브, 그래핀(graphene) 등의 카본류 등의 것까지 무기 분말을 들 수 있다.
- [0092] 무기 충전재는, 표면 처리나 표면 개질되어 있어도 되고, 이와 같은 표면 처리나 표면 개질에 사용되는 제(劑)로서는, 실레인 커플링제, 인산 혹은 인산 화합물, 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0093] 무기 충전재의 형상은, 플레이트형(狀), 침상(바늘형), 필라멘트형, 구상(球狀), 인편상(비늘조각형)의 것을 들 수 있지만, 고충전화 및 유동성의 관점에서 구상 입자가 바람직하다.
- [0094] 본 발명의 필름형 접착제가 충전재를 포함하는 경우, 상기 필름형 접착제 중의 충전재의 함유량은, 필름형 접착제의 고형분 중, 70질량% 이하가 바람직하고, 60질량% 이하가 보다 바람직하고, 50질량% 이하로 하는 것도 바람직하고, 40질량% 이하로 하는 것도 바람직하다. 본 발명의 필름형 접착제가 충전재를 포함하는 경우, 상기 필름형 접착제 중의 충전재의 함유량은 1질량% 이상으로 할 수가 있고, 2 질량% 이상으로 해도 되고, 4질량% 이상으로 하는 것도 바람직하다. 본 발명의 필름형 접착제가 충전재를 포함하는 경우, 상기 필름형 접착제 중의 충전재의 함유량은, 필름형 접착제의 고형분 중, 71~70질량%로 할 수가 있고, 2~60질량%로 할 수도 있고, 4~50질량%로 할 수도 있고, 4~40질량%로 할 수도 있고, 10~30질량%로 하는 것도 바람직하다.
- [0095] 본 발명의 필름형 접착제는, 유기 용매, 이온 트랩제(이온 포착제), 경화 촉매, 점도 조정제, 산화 방지제, 난연제, 착색제 등을 더 함유하고 있어도 된다. 예를 들어, 국제 공개 제2017/158994호의 그 밖의 첨가물을 포함할 수가 있다.
- [0096] 본 발명의 필름형 접착제 중에서 차지하는, 에폭시 수지, 페녹시 수지, 및 광 카티온 중합 개시제의 각 함유량의 합계의 비율은, 예를 들어, 30질량% 이상으로 할 수가 있고, 40질량% 이상이 바람직하고, 50질량% 이상이 더욱 바람직하다. 해당(當該) 비율은 60질량% 이상이라도 되고, 70질량% 이상이라도 되고, 80질량% 이상이라도 되고, 90질량% 이상이라도 된다.
- [0097] 여기서, 본 발명에 있어서 「필름」이란, 두께 200 μm 이하의 박막을 의미한다. 형상, 크기 등은, 딱히 제한되지 않고, 사용 양태에 맞추어 적당히(適宜) 조정할 수가 있다.
- [0098] 본 발명의 필름형 접착제 및 이 필름형 접착제를 경화해서 이루어지는 경화물의 두께는 어느것이나(모두), 통상은 1~100 μm 이고, 2~80 μm 가 바람직하고, 5~50 μm 인 것도 바람직하다. 두께는, 접촉·리니어 게이지 방식(탁상형 접촉식 두께 측정 장치)에 의해 측정할 수가 있다.
- [0099] 본 발명의 필름형 접착제의 경화물은, 유리 전이 온도(Tg)가 64℃ 이상인 것이 바람직하고, 80℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 필름형 접착제의 경화물의 Tg는, 동적 점탄성 측정에 있어서의 $\tan \delta$ 의 피크 탑 온도이다. 구체적으로는, 다음과 같이 Tg를 결정할 수가 있다.
- [0100] 필름형 접착제를, 래미네이터를 사용하여 70℃에서 두께 0.3 mm로 될 때까지 적층하고, 상기 수은 램프를 사용하여, 23℃에서 500 mJ/cm²의 조사 조건에서 자외선 조사해서 경화 반응시킨다. 얻어진 경화 샘플을 5 mm 폭으로 잘라내어, 측정 샘플로 한다. 측정 샘플을, 동적 점탄성 측정 장치 RSAIII(TA 인스트루먼트(TA Instruments)제)를 사용하여, 척간 거리 20 mm, 주파수 10 Hz, 측정 온도 범위 -40℃~250℃, 및 승온 속도 5℃/min의 조건 하에서 측정한다. 얻어진 $\tan \delta$ 피크 탑 온도($\tan \delta$ 가 극대를 나타내는 온도)를, 필름형 접착제의 경화물의 Tg로 한다.
- [0101] 여기서, 본 발명의 필름형 접착제의 경화물의 Tg가 X℃라는 것은, 경화물의 Tg가 2개 이상인 경우에는, 가장 저온측의 Tg가 X℃인 것을 의미한다. 따라서, 예를 들어, 본 발명의 필름형 접착제의 경화물의 Tg가 80℃ 이상이란, 경화물의 Tg가 2개 이상인 경우에는, 가장 저온측의 Tg가 80℃ 이상인 것을 의미한다.
- [0102] 본 발명의 필름형 접착제의 경화물의 Tg는, 바람직하게는 80℃ 이상, 보다 바람직하게는 90℃ 이상, 더욱 바람직하게는 100℃ 이상으로 할 수도 있다.
- [0103] 본 발명의 필름형 접착제의 경화물의 Tg는, 80~150℃가 바람직하고, 80~140℃가 보다 바람직하고, 90~130℃가 더욱 바람직하고, 100~130℃가 특히 바람직하다. Tg는, 110~125℃로 할 수도 있다.
- [0104] 본 발명의 필름형 접착제의 경화물은, 평행 광선 투과율이 70% 이상인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 상

기 평행 광선 투과율은 400 nm에 있어서의 평행 광선 투과율을 의미한다. 필름형 접착제는, 일반적으로, 에너지선의 조사에 의해 황변 현상을 일으키기 쉽기 때문에, 얻어진 경화물의 상기 파장에 있어서의 평행 광선 투과율을 지표로 해서 투명성을 평가할 수가 있다. 즉, 400 nm에 있어서의 평행 광선 투과율에, 400 nm 이외의 가시광 영역에 있어서의 평행 광선 투과율을 대표시킬 수가 있다.

[0105] 본 발명의 필름형 접착제의 경화물의 평행 광선 투과율은, 80% 이상이 바람직하고, 85% 이상이 보다 바람직하고, 90% 이상이 더욱 바람직하다. 평행 광선 투과율의 상한은, 100%가 실제적이다. 따라서, 본 발명의 필름형 접착제의 경화물의 평행 광선 투과율은 80~100%인 것이 바람직하다.

[0106] 평행 광선 투과율은, 분광 광도계를 사용하여 측정할 수가 있다. 구체적으로는, 상기 경화물의 평행 광선 투과율은, 다음과 같이 결정된다. 필름형 접착제를, 래미네이터를 사용하여 70℃에서 두께 0.3 mm로 될 때까지 적층하고, 500 mJ/cm²의 조건에서 경화시킨다. 얻어진 경화 샘플을 한 번이 5 cm인 정사각형(5cm角)으로 잘라내어, 측정 샘플로 한다. 측정 샘플을, 분광 광도계(가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼(SHIMADZU CORPORATION)제, 자외 가시 분광 광도계 UV-1800)를 사용하여, 파장 400 nm에 있어서의 평행 광선 투과율을 결정한다.

[0107] 본 발명의 필름형 접착제의 경화물은, 상온(23℃에 있어서의 저장 탄성률(이하, 단지 「저장 탄성률」이라고도 칭한다.)이 0.8 GPa 이상인 것이 바람직하다. 상기 경화물의 저장 탄성률은, 1.0 GPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.2 GPa 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 경화물의 저장 탄성률은, 7.0 GPa 이하가 바람직하고, 6.0 GPa 이하가 보다 바람직하고, 5.5 GPa 이하가 더욱 바람직하고, 5.0 GPa 이하가 특히 바람직하다. 상기 경화물의 저장 탄성률은, 0.8~7.0 GPa로 할 수가 있고, 0.8~6.0 GPa로 할 수도 있고, 1.0~5.5 GPa인 것도 바람직하고, 1.0~5.0 GPa인 것도 바람직하고, 1.0~4.0 GPa인 것도 바람직하고, 1.0~3.0 GPa인 것도 바람직하다.

[0108] 상기 경화물의 저장 탄성률은, 다음과 같이 결정된다. 필름형 접착제를, 래미네이터를 사용하여 70℃에서 두께 0.3 mm로 될 때까지 적층하고, 500 mJ/cm²의 조건에서 경화시킨다. 얻어진 경화 샘플을 5 mm 폭으로 잘라내어, 측정 샘플로 한다. 측정 샘플을, 동적 점탄성 측정 장치 RSAIII(TA 인스트루먼트제)를 사용하여, 척간 거리 20 mm, 주파수 10 Hz의 인장 조건에서, -40℃부터 250℃까지, 승온 속도 5℃/min의 조건에서 승온시키고, 23℃에 있어서의 저장 탄성률을 결정한다.

[0109] 본 발명의 필름형 접착제의 경화물의 저장 탄성률은, 에폭시 수지의 화학 구조(골격, 관능기의 종류 등), 분자량, 에폭시 당량, 및 함유량 등, 페녹시 수지의 화학 구조(골격, 관능기의 종류 등), 분자량, 유리 전이 온도, 및 함유량 등, 광 카티온 중합 개시제의 화학 구조(골격, 관능기의 종류 등) 및 함유량 등, 접착제 중의 충전재, 및 그 밖의 첨가제의 종류나 함유량 등에 의해 제어할 수가 있다.

[0110] 본 발명의 필름형 접착제는, 필름형 접착제의 각 구성 성분을 혼합해서 이루어지는 조성물(바니시)을 조제하고, 이 조성물을, 이형 필름이나 원하는 기재(基材) 위에 도공하고, 필요에 따라 건조시키는 것에 의해, 상기한 이형 필름이나 기재 위에 얻을 수가 있다. 접착제 층의 각 구성 성분을 혼합해서 이루어지는 조성물(바니시)은, 통상은 유기 용매를 함유한다.

[0111] 도공 방법으로서, 공지의 방법을 적당히 채용할 수가 있고, 예를 들어, 롤 나이프 코터, 그라비아 코터, 다이 코터, 리버스 코터 등을 사용한 방법을 들 수 있다.

[0112] 건조는, 경화 반응을 실질적으로 일으키지 않고 유기 용매를 제거해서 필름형 접착제를 형성할 수 있다면 되고, 예를 들어, 80~150℃의 온도에서 1~20분 보존유지(保持)하는 것에 의해 행할 수가 있다.

[0113] 본 발명의 필름형 접착제는, 필름형 접착제의 경화 반응(에폭시 수지의 경화 반응)을 억제하는 관점에서, 사용 전(경화 반응 전)에는 차광해서 보관되는 것이 바람직하다. 차광 보관 시의 온도 조건은 딱히 한정되지 않고, 상온이라도 냉장이라도 된다.

[0114] [디바이스의 제조 방법]

[0115] 본 발명의 디바이스의 제조 방법은, 본 발명의 필름형 접착제를 사용하여 디바이스를 제조하는 방법이라면, 딱히 한정되지 않는다.

[0116] 본 발명의 디바이스의 제조 방법의 일 실시형태는, 본 발명의 필름형 접착제를 사용하여 구성 부재를 접착하는 것을 포함한다. 따라서, 본 발명의 디바이스는, 본 발명의 필름형 접착제를 사용하여 구성 부재가 접착된 구조를 포함한다.

[0117] 본 발명의 필름형 접착제를 적용하는, 디바이스를 구성하는 구성 부재로서는 딱히 제한되지 않고, 예를 들어,

상술한 기능성 소자 및 기능층, 이들의 적층체 등을 들 수 있다. 본 발명의 디바이스의 제조 방법의 일 실시형태는, 본 발명의 필름형 접착제로, 이들 부재 사이, 예를 들어, 기능성 소자를 포함하는 적층체(기능성 소자와, 그의 편면(片面) 또는 양면(兩面)에 배치된 갖가지 기능층과의 적층체)끼리의 사이, 기재와 기능성 소자를 포함하는 적층체 사이, 제1 기재와 제2 기재 사이(제1 및, 제2 기재의 어느것인가 한쪽, 또는 양쪽 기재의, 접착체 층과는 반대측에는 기능성 소자를 포함하는 적층체가 더 형성되어 있어도 된다), 등을 접착하는 것을 포함한다. 따라서, 본 발명의 디바이스의 제조 방법의 일 실시형태에서는, 디바이스를 구성하는 하나의 구성 부재의 표면에, 본 발명의 필름형 접착제를 배치하고, 해당 필름형 접착제를 사이에 두고(협지해서) 디바이스를 구성하는 별도의 구성 부재를 배치하고, 해당 필름형 접착제를 경화 반응시키는 공정을 포함한다.

[0118] 본 발명의 디바이스의 제조 방법에 있어서, 상기한 경화 반응의 조건은, 경화제의 종류, 기능성 소자의 내열성 등을 고려해서 적당히 설정할 수가 있다. 예를 들어, 수은 램프 등을 사용하여, 100~1500 mJ/cm²의 자외선을 조사하는 것에 의해, 접착체 층을 충분히 경화시킬 수가 있다. 조사량을 저감하는 관점에서는, 조사량의 상한은, 700 mJ/cm² 이하인 것이 바람직하고, 600 mJ/cm² 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0119] 실시례

[0120] 실시례 및 비교례에 기초하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기 실시례의 형태에 한정되는 것은 아니다. 또, 실온이란 23℃를 의미하고, MEK는 메틸 에틸 케톤, PET는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, UV는 자외선이다. 「%」, 「부」는, 딱히 지정(언급)이 없는 한 질량 기준이다.

[0121] <필름형 접착제의 제작>

[0122] (실시례1)

[0123] 1000 ml의 분리형 플라스크(separable flask) 속에 있어서, 에폭시 수지로서 ST-3000(상품명, 수소첨가(水添)비스페놀A형 액상 에폭시 수지, 에폭시 당량: 225 g/eq, 닛테쓰(日鐵) 케미컬&머티리얼 가부시기가이샤(NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.)제) 70질량부, 페녹시 수지로서 YP-50(상품명, 비스페놀A형 페녹시 수지, Tg: 84℃, 닛테쓰 케미컬&머티리얼 가부시기가이샤제) 30질량부 및 MEK 30질량부를, 온도 110℃에서 2시간 가열 교반하여, 수지 바니시를 얻었다. 게다가, 이 수지 바니시를 800 ml의 플레너터리 믹서로 옮기고, 중합 개시제로서 WPI-116(상품명, UV 카티온 중합 개시제(요오도늄염형, 아니온 부위: SbF₆⁻), 후지 필름 와코 준야쿠 가부시기가이샤(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation)제) 2질량부를 더해서, 실온에 있어서 1시간 교반 혼합 후, 진공 탈포해서 혼합 바니시를 얻었다. 그 다음에, 얻어진 혼합 바니시를 두께 38 μm의 표면 이형 처리완료(처리를 마친) PET 필름 위에 도포해서, 130℃에서 10분간 가열 건조하고, 세로 300 mm, 가로 200 mm, 두께가 20 μm인, 박리 필름 딸린(付) 필름형 접착제를 얻었다.

[0124] (실시례2)

[0125] 페녹시 수지를, YX7200B35(상품명, 바이페닐 골격 및 사이클로헥세인 골격 함유 페녹시 수지, Tg: 150℃, 불휘발분 35질량%, 에폭시 당량: 9000 g/eq, 미쓰비시 케미컬 가부시기가이샤(Mitsubishi Chemical Corporation)제) 86질량부(중 페녹시 수지(고형분) 30질량부)로 한 것 이외는, 실시례1과 마찬가지로 해서 이형 필름 딸린 필름형 접착제를 얻었다.

[0126] (실시례3)

[0127] 에폭시 수지를 828(상품명, 비스페놀A형 에폭시 수지, 에폭시 당량: 185 g/eq, 닛테쓰 케미컬&머티리얼 가부시기가이샤제) 70질량부로 한 것 이외는, 실시례1과 마찬가지로 해서 박리 필름 딸린 필름형 접착제를 얻었다.

[0128] (실시례4)

[0129] 혼합 바니시 중에, 첨가제로서 KBM-402(상품명, 실레인 커플링제(3-글라이시딜옥시프로필메틸다이메톡시실레인), 신에츠 카가쿠 코교 가부시기가이샤(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)제) 1질량부를 더한 것 이외는, 실시례1과 마찬가지로 해서 박리 필름 딸린 필름형 접착제를 얻었다.

[0130] (실시례5)

[0131] 혼합 바니시 중에, 첨가제로서 18-크라운-6-에터(상품명, 경화 지연제, 도쿄 카세이 코교 가부시기가이샤(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)제) 0.1질량부를 더한 것 이외는, 실시례1과 마찬가지로 해서 박리 필름 딸린 필름형 접착제를 얻었다.

- [0132] (실시례6)
- [0133] 에폭시 수지를 ST-3000(상품명, 수소첨가 비스페놀A형 액상 에폭시 수지, 에폭시 당량 : 225 g/eq, 닛테쓰 케미컬&머티리얼 가부시킴가이사제) 50질량부와 YX8040(상품명, 수소첨가 비스페놀A형 고형 에폭시 수지, 에폭시 당량 : 1200 g/eq, 미쓰비시 케미컬 가부시킴가이사제) 20질량부로 한 것 이외는, 실시례1과 마찬가지로 해서 박리 필름 딸린 필름형 접착제를 얻었다.
- [0134] (실시례7)
- [0135] 혼합 바니시 중에, 충전재로서 YC100C-MLA(상품명, 실리카 필러 슬러리, 고형분 : 60%, 가부시킴가이사 애드마텍스(ADMATECHS CO., LTD.)제) 33질량부(중 실리카 필러 20질량부)를 더한 것 이외는, 실시례1과 마찬가지로 해서 박리 필름 딸린 필름형 접착제를 얻었다.
- [0136] (실시례8)
- [0137] 에폭시 수지의 배합량을 50질량부로 하고, 페녹시 수지의 배합량을 50질량부로 하고, 중합 개시제를 CPI-101A(상품명, UV 카티온 중합 개시제(설포늄염형, 아니온 부위 : SbF_6^-), 산아프로 가부시킴가이사(San-Apro Ltd)제) 2질량부로 한 것 이외는, 실시례1과 마찬가지로 해서 박리 필름 딸린 필름형 접착제를 얻었다.
- [0138] (실시례9)
- [0139] 중합 개시제를, CPI-101A(상품명, UV 카티온 중합 개시제(설포늄염형, 아니온 부위 : SbF_6^-), 산아프로 가부시킴가이사제) 2질량부로 한 것 이외는, 실시례 4와 마찬가지로 해서 박리 필름 딸린 필름형 접착제를 얻었다.
- [0140] (실시례10)
- [0141] 에폭시 수지의 배합량을 30질량부로 하고, 페녹시 수지의 배합량을 70질량부로 한 것 이외는, 실시례1과 마찬가지로 해서 박리 필름 딸린 필름형 접착제를 얻었다.
- [0142] (실시례11)
- [0143] 에폭시 수지의 배합량을 50질량부로 하고, 페녹시 수지를, YX7180(상품명, 비스페놀F+1, 6-헥세인다이올다이글라이시딜에터형 페녹시 수지, Tg : 15℃, 미쓰비시 케미컬 가부시킴가이사제) 50질량부로 한 것 이외는, 실시례 1과 마찬가지로 해서 이형 필름 딸린 필름형 접착제를 얻었다.
- [0144] (실시례12)
- [0145] 페녹시 수지를, YX7180(상품명, 비스페놀F+1, 6-헥세인다이올다이글라이시딜에터형 페녹시 수지, Tg : 15℃, 미쓰비시 케미컬 가부시킴가이사제) 30질량부로 한 것 이외는, 실시례1과 마찬가지로 해서 이형 필름 딸린 필름형 접착제를 얻었다.
- [0146] (실시례13)
- [0147] 혼합 바니시 중에, 충전재로서 YC100C-MLA(상품명, 실리카 필러 슬러리, 고형분 : 60%, 가부시킴가이사 애드마텍스제) 67질량부(중 실리카 필러 40질량부)를 더한 것 이외는, 실시례1과 마찬가지로 해서 박리 필름 딸린 필름형 접착제를 얻었다.
- [0148] (비교례1)
- [0149] 에폭시 수지의 배합량을 40질량부로 하고, 페녹시 수지 YX7200B35(상품명, 바이페닐 골격 및 사이클로헥세인 골격 함유 페녹시 수지, Tg : 150℃, 불휘발분 35질량%, 에폭시 당량 : 9000 g/eq, 미쓰비시 케미컬 가부시킴가이사제)의 배합량을 171질량부(중 페녹시 수지(고형분) 60질량부)로 하고, 중합 개시제를 CPI-100P(상품명, UV 카티온 중합 개시제(설포늄염형, 아니온 부위 : PF_6^-), 산아프로 가부시킴가이사제) 2질량부로 한 것 이외는, 실시례 2와 마찬가지로 해서 박리 필름 딸린 필름형 접착제를 얻었다.
- [0150] (비교례2)
- [0151] 에폭시 수지의 배합량을 50질량부로 하고, 페녹시 수지 YX7200B35(상품명, 바이페닐 골격 및 사이클로헥세인 골격 함유 페녹시 수지, Tg : 150℃, 불휘발분 35 질량%, 에폭시 당량 : 9000 g/eq, 미쓰비시 케미컬 가부시킴가이사제)의 배합량을 142질량부(중 페녹시 수지(고형분) 50질량부)로 하고, 중합 개시제를 CPI-200K(상품명,

UV 카티온 중합 개시제(설포늄염형, 아니온 부위 : $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$), 산아프로 가부시킴가이샤제) 2질량부로 한 것 이외는, 실시례2와 마찬가지로 해서 박리 필름 탈린 필름형 접착제를 얻었다.

[0152] (비교례3)

[0153] 비교례1과 마찬가지로 해서 박리 필름 탈린 필름형 접착제를 얻었다.

[0154] (비교례4)

[0155] 중합 개시제를 CPI-100P(상품명, UV 카티온 중합 개시제(설포늄염형, 아니온 부위 : PF_6^-), 산아프로 가부시킴가이샤제) 2질량부로 한 것 이외는, 실시례1과 마찬가지로 해서 박리 필름 탈린 필름형 접착제를 얻었다.

[0156] (비교례5)

[0157] 중합 개시제를 CPI-200K(상품명, UV 카티온 중합 개시제(설포늄염형, 아니온 부위 : $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$), 산아프로 가부시킴가이샤제) 2질량부로 한 것 이외는, 실시례1과 마찬가지로 해서 박리 필름 탈린 필름형 접착제를 얻었다.

[0158] (비교례6)

[0159] 페녹시 수지 대신에 SG-708-6(상품명, 아크릴 수지, Tg : 5℃, 나가세 켐텍스 가부시킴가이샤(Nagase ChemteX Corporation)제) 50질량부를 사용하고, 중합 개시제를 TPO(상품명, UV 라디칼 중합 개시제(2, 4, 6-트라이메틸 벤조일-다이페닐-포스파인 옥사이드), 도쿄 카세이 코교 가부시킴가이샤제) 2질량부로 한 것 이외는, 비교례2와 마찬가지로 해서 박리 필름 탈린 필름형 접착제를 얻었다.

[0160] (비교례7)

[0161] 중합 개시제를 벤조페논(UV 라디칼 중합 개시제, 도쿄 카세이 코교 가부시킴가이샤제) 2질량부로 한 것 이외는, 비교례6과 마찬가지로 해서 박리 필름 탈린 필름형 접착제를 얻었다.

[0162] (비교례8)

[0163] 중합 개시제를 WPI-116(상품명, UV 카티온 중합 개시제(요오도늄염형, 아니온 부위 : SbF_6^-), 후지 필름 와코 준야쿠 가부시킴가이샤제) 2질량부로 한 것 이외는, 비교례6과 마찬가지로 해서 박리 필름 탈린 필름형 접착제를 얻었다.

[0164] 표 1에, 각 실시례 및 비교례의 필름형(필름상) 접착제의 조성을 나타낸다.

[0165] <경화물(경화 샘플)의 제작, 발열의 유무 확인>

[0166] 각 실시례 및 비교례에 있어서 얻어진 박리 필름 탈린 필름형 접착제로부터 박리 필름을 벗겨내고, 필름형 접착제를, 래미네이터를 사용하여 70℃에서 두께 0.3 mm로 될 때까지 적층해서 적층 샘플을 얻고, 이 적층 샘플을 실온(23℃)에서, 표 1의 「경화 샘플 제작 조건」의 「UV 조사량」란에 기재된 UV 조사량으로 각각 처리해서, 후술하는 저장 탄성률 및 평행 광선 투과율의 평가에 사용하는 경화 샘플(경화물)을 얻었다.

[0167] 그 때에, UV 조사 전후의 샘플 표면 온도를 측정하여, UV 조사에 의한 발열의 유무도 평가했다. 표면 온도의 측정은, 비접촉식 표면 온도계(FT3700, 히오키 덴키 가부시킴가이샤(HIOKI E.E. Corporation)제)를 사용하여 행하고, UV 조사 후의 표면 온도의 측정은, UV 조사 후 5초 이내에 행했다. UV 조사 전후의 표면 온도차(UV 조사 후의 표면 온도-UV 조사 전의 표면 온도)를 표 1 중에 기재했다.

[0168] <경화물의 저장 탄성률 및 유리 전이 온도의 측정>

[0169] 필름형 접착제의 경화 상태의 지표로서, 필름형 접착제의 경화물의 저장 탄성률 및 유리 전이 온도를 측정했다.

[0170] 상기에서 제작한 경화 샘플을, 5 mm 폭으로 폭으로 잘라내어, 측정 샘플로 했다.

[0171] 측정 장치 RSAIII(TA 인스트루먼트제)를 사용하여, 척간 거리 20 mm, 주파수 10 Hz의 인장 조건에서, -40℃부터 250℃까지 승온 속도 5℃/min의 조건에서 승온시켰을 때의 각 측정 샘플의 점탄성 거동을 측정하고, 23℃에 있어서의 저장 탄성률과, Tg를 구했다. Tg는, tanδ 극대값을 나타내는 온도로 하고, 극대값이 2점 이상 있는 경우는, 저온측의 극대값을 나타내는 온도를 Tg로 했다. 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0172] <평행 광선 투과율 측정>
- [0173] 필름형 접착제의 경화물의 투명성을, 파장 400 nm의 평행 광선 투과율에 의해 평가했다.
- [0174] 상기에서 제작한 경화 샘플을 한 변이 5 cm인 정사각형(5cm角)으로 잘라내어, 측정 샘플로 했다.
- [0175] 얻어진 각 측정 샘플의 평행 광선 투과율을, 분광 광도계(가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제, 자외 가시 분광 광도계 UV-1800)를 사용하여 측정하고, 파장 400 nm의 평행 광선 투과율을 결정했다.
- [0176] <접착 신뢰성>
- [0177] 필름형 접착제의 경화 상태, 또, 접착력을, 필름형 접착제의 경화물을 통하여 접착된 피착체(유리판과 더미칩)와의 접착력(전단 강도)의 변화율을 지표로 해서 평가했다.
- [0178] 1) 시료의 제작
- [0179] 각 실시례 및 비교례에 있어서 얻어진 박리 필름 딸린(付) 필름형 접착제(경화 전)를, 우선, 수동(manual) 래미네이터(상품명: FM-114, 테크노비전사(TECHNOVISION, INC.)제)를 사용하여 온도 70℃, 압력 0.3 MPa에 있어서 더미 실리콘 웨이퍼(8 inch 사이즈, 두께 350 μm)의 한쪽 면에 열압착시켰다. 그 후, 필름형 접착제로부터 박리 필름을 박리한 후, 동(同) 수동 래미네이터를 사용하여 실온, 압력 0.3 MPa에 있어서 필름형 접착제의 상기 더미 실리콘 웨이퍼와는 반대측의 면 위에 다이싱 필름 및 다이싱 프레임(상품명: DTF2-8-1H001, DISCO사(DISCO Corporation)제)을 압착시켰다. 그 다음에, 2축의 다이싱 블레이드(Z1: NBC-ZH2050(27HEDD), DISCO사제/Z2: NBC-ZH127F-SE(BC), DISCO사제)가 설치된 다이싱 장치(상품명: DFD-6340, DISCO사제)를 사용하여 2 mm×2 mm의 사이즈로 되도록 더미 실리콘 웨이퍼측으로부터 필름형 접착제의 두께 방향으로, 필름형 접착제의 두께 전체에 이르는 깊이까지를 다이싱(절단)해서, 다이싱 필름 위에, 접착제 딸린 더미칩을 얻었다.
- [0180] 그 다음에, 다이본더(상품명: DB-800, 히타치 하이테크놀로지스사(Hitachi High-Technologies Corporation)제)에 의해 상기 접착제 딸린 더미칩을 다이싱 필름으로부터 픽업하고, 80℃, 압력 0.1 MPa(하중 400 gf), 시간 1.0초의 조건에 있어서 상기 접착제 딸린 더미칩의 접착제 측과, 피착체 기관으로서의 유리판(두께 700 μm, 세로 10 mm×가로 10 mm)을 유리판의 중앙에서 접합해서(붙여 합쳐서) 열압착했다. 그 다음에, UV 조사기에 의해, 소정의 UV 조사량(표의 「신뢰성 평가」의 「UV 조사량」란에 기재)으로 유리판 측으로부터 UV 조사하여, 접착제를 경화시켰다. 이와 같이 해서, 더미칩-접착제의 경화물-유리판을 가지는 시험편을 얻었다.
- [0181] 2) 전단 강도의 측정
- [0182] 상기에서 얻어진 시험편의 접착제의 경화물과 유리판의 전단 강도는, 만능형 본드 테스터(상품명: 시리즈 4000PXY, 노드슨 어드밴스트 테크놀로지사(Nordson Advanced Technology (Japan) K.K.)제)를 사용하여 측정했다. 시험 조건은, 측정 스피드 100 μm/s, 측정 높이 740 μm의 조건으로 하고, 시험편 중의 더미칩을 시험편에 대해서 수평으로 밀어 냈을 때의, 전단 강도를 측정했다. 상기 전단 강도의 측정을, 2개의 측정 온도(상온(23℃) 및 고온(100℃)에서 행하고, 전단 강도의 변화율을 구해, 이하의 평가 기준으로 평가했다. 전단 강도의 측정은, 필름형 접착제의 경화물을 통해서 접착된 피착체를 상기 측정 온도로 각각 1분 보존하고 나서 행했다. 평가 A 이상을 합격으로 했다.
- [0183] 부연하면, 실시례1 내지 13의 각 필름형 접착제는 어느것이나(모두), UV 조사에 의한 경화 직후에 있어서, 충분히 높은 전단 강도를 나타내는 것이었다.
- [0184] 전단 강도의 변화율={ (상온에서의 전단 강도-고온에서의 전단 강도)/상온에서의 전단 강도 }×100 [%]
- [0185] -평가 기준-
- [0186] AA: 전단 강도의 변화율이 5% 미만
- [0187] A: 전단 강도의 변화율이 5% 이상 10% 미만
- [0188] B: 전단 강도의 변화율이 10% 이상 40% 미만
- [0189] C: 전단 강도의 변화율이 40% 이상

[0190] [표 1-1]

	실시례												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
예폭시 수지	ST-3000(수소첨가 비스페놀A형 예상 예폭시 수지, 225g/eq)	70	70										
	YX8040(수소첨가 비스페놀A형 고형 예폭시 수지, 1200g/eq)					20							
	828(비스페놀A형 예상 예폭시 수지, 185g/eq)			70									
페녹시 수지	YP-50(페녹시 수지, Tg84℃)	30		30	30	30	30	50	30	70			30
	YX7200B35(페녹시 수지, Tg150℃)		30										
	YX7180(페녹시 수지, Tg15℃)										50	30	
아크릴 수지	SG-708-6(아크릴 수지, Tg5℃)												
중합 개시제	WPI-116(아니온 부위:SbF ₆ ⁻)	2	2	2	2	2	2			2	2	2	2
	CPI-101A(아니온 부위:SbF ₆ ⁻)							2					
	CPI-100P(아니온 부위:PF ₆ ⁻)												
	CPI-200K(아니온 부위:PF ₃ (C ₂ F ₅) ₃)												
	TPO												
첨가제	벤조페논												
	KBM-402(실레인 커패시터)			1					1				
	18- 크라운-6-에터(경화 지연제)				0.1								
충진제	YC100C-MLA(실리카 필러)						20						40
경화 샘플 제작 조건	직층 샘플 두께 [mm]	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	UV조사량 [mJ/cm ²]	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
	UV조사 전후의 샘플의 표면 온도차 [℃]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
저장 탄성률 평가	경화물의 Tg [℃]	120	125	130	118	120	110	123	103	115	100	64	90
투명성 평가	경화물의 저장 탄성률 [GPa]	2.0	3.0	3.2	1.8	1.7	1.5	5.4	1.2	1.7	1.0	0.8	0.9
	경화물의 평행 광선 투과율@400nm [%]	95	80	87	92	92	93	83	95	93	94	93	94
	UV조사량 [mJ/cm ²]	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
신뢰성 평가	신뢰성 평가 결과	A	A	A	AA	AA	A	AA	A	A	A	A	AA

표 1

[0191]

[0192] [표 1-2]

	비교례							
	1	2	3	4	5	6	7	8
예폭시 수치	40	50	40	70	70	50	50	50
페녹시 수치								
아크릴 수치				30	30			
중합 개시제	ST-3000(수소첨가 비스페놀A형 에폭시 수치, 225g/eq)	YX8040(수소첨가 비스페놀A형 고형 에폭시 수치, 1200g/eq)	828(비스페놀A형 에폭시 수치, 185g/eq)	YP-50(페녹시 수치, Tg84℃)	YX7200B35(페녹시 수치, Tg150℃)	YX7180(페녹시 수치, Tg15℃)	SG-708-6(아크릴 수치, Tg5℃)	WPI-116(아니온 부위:SbF ₆ ⁻)
중합 개시제								
점착제								
충진제								
경화 성분								
제각 조건								
저장 탄성률								
투명성 평가								
신뢰성 평가								

[0193]

[0194]

[0195]

[0196]

[0197]

상기 표 중, 점착제의 각 성분의 배합량을 질량부로 나타낸다. 공란(빈 칸)은, 그 성분을 함유하고 있지 않은 것을 의미한다.

상기 표에 나타내어지는 바와 같이, 중합 개시제로서, 아니온 부위에 안티모니(안티몬) 원자를 포함하지 않는 광 카티온 중합 개시제, 또는 광 라디칼 중합 개시제를 사용한 경우에는, 500 mJ/cm²의 적은 UV 조사량으로는 경화 불량 때문에 저장 탄성률 및 Tg의 적어도 한쪽이 낮고, 또, 점착 신뢰성이 뒤떨어져 있었다(비교례1 내지 2, 4 내지 5). 게다가, 비교례1 및 2는 평행 광선 투과율도 뒤떨어져 있었다. 이에 더하여, 2000 mJ/cm²의 통상의 UV 조사량으로 하면, 저장 탄성률 및 Tg는 높아지고, 또 점착 신뢰성은 향상하지만, 발열이 있고, 또, 평행 광선 투과율이 뒤떨어지는 결과로 되었다(비교례3). 평행 광선 투과율이 낮아진 것은, 발열에 의한 황변이 원인이라고 생각된다. 페녹시 수치 대신에 아크릴 수지를 사용하면, 중합 개시제의 종류에 상관없이, 500 mJ/cm²의 적은 UV 조사량으로는 저장 탄성률, 점착 신뢰성, 및 투명성의 어느것도(모두가) 뒤떨어지는 결과로 되었다(비교례6 내지 8). 비교례6 내지 8은 백탁(白濁)을 일으키고 있으며, 아크릴 수치와 예폭시 수지의 상용성이 낮은 것이, 투명성이 뒤떨어지는 결과로 된 원인이라고 생각된다.

이에 비해, 본 발명의 규정을 충족시키는 실시례1 내지 13의 필름형 점착제는, UV 조사량이 500 mJ/cm²인 경우이더라도, 저장 탄성률 및 Tg가 높고, 우수한 점착 신뢰성, 및 평행 광선 투과율을 나타냈다. 본 발명의 필름형 점착제는, 적은 조사량으로 충분한 경화가 가능하고, 점착력도, 투명성도, 고온 하에서의 점착 신뢰성도 우수하다는 것을 알 수 있다. 또, 본 발명의 필름형 점착제를, 디바이스의 제조에 사용하는 것에 의해, 디바이스의 신뢰성을 높일 수 있다는 것을 알 수 있다.

또, 페녹시 수치로서, Tg가 120℃ 이하인 페녹시 수지를 사용하면 투명성을 보다 높일 수 있다는 것을 알 수 있다(실시례1과 실시례2의 비교).

- [0198] 에폭시 수지로서, 수소첨가 비스페놀 구조를 가지는 에폭시 수지를 사용하면 투명성을 보다 높일 수 있다는 것을 알 수 있다(실시례1과 실시례3의 비교).
- [0199] 페녹시 수지로서 Tg가 80℃ 이상인 페녹시 수지를 사용하면, 경화물의 접착력을 보다 높일 수 있다는 것, 구체적으로는, 경화물의 Tg나 저장 탄성률을 보다 높일 수 있고, 접착력의 향상에 기여한다는 것을 알 수 있다(실시례1과 실시례11 및 12의 비교).
- [0200] 충전재의 함유량을, 필름형 접착제의 고형분 중의 20질량% 정도로까지 저감하면, 평행 광선 투과율을 80% 이상으로 보다 확실하게 높일 수 있다는 것을 알 수 있다(실시례7과 실시례13의 비교).
- [0201] 본 발명을 그 실시형태와 함께 설명했지만, 우리는 딱히 지정하지 않는 한 우리의 발명을 설명의 어느 세부에 있어서도 한정하려고 하는 것은 아니며, 첨부하는 청구범위에 나타난 발명의 정신과 범위에 반하는 일 없이 폭넓게 해석되어야 할 것이라 생각한다.
- [0202] 본원은, 2022년 6월 30일에 일본에서 특허 출원된 특원2022-105913에 기초하는 우선권을 주장하는 것이고, 이는 여기에 참조해서 그 내용을 본 명세서의 기재의 일부로서 원용한다.

부호의 설명

- [0203] 1: 필름형(필름상) 접착제
2: 기재(지지 기재)

도면

도면1

