

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂の製造方法、エポキシ樹脂組成物、硬化物及び電気・電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂の製造方法に関し、より詳細には、工業的に有利なエポキシ樹脂の製造方法及びその製造方法によって得られるエポキシ樹脂又はエポキシ樹脂組成物、このエポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物、及び電気・電子部品に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐熱性、電気的性質等に優れた硬化物となることから、接着剤、塗料、電気・電子材料等の幅広い分野で利用されている。特に、電気・電子材料の分野の中でも、半導体封止材用途では、テトラメチルビフェノール型のエポキシ樹脂が、付加価値の高い封止材を提供できるとして多用されている。

[0003] 最近の半導体封止材製造技術の動向として、以下の（１），（２），（３）が求められている。

（１）半導体封止材の製造プロセスの合理化による低コスト化

原料となるエポキシ樹脂の品質並びにその製造プロセスの生産性向上だけでなく、エポキシ樹脂と硬化剤を混合して半導体封止材のような硬化物を得る際の硬化物そのものの品質や硬化プロセスの合理化が求められている。

（２）高温環境下における半導体製造への適合化

半導体封止材の原料として用いるエポキシ樹脂についても、硬化剤と混合して硬化させて得られる硬化物が、高温環境下での製造を想定した耐熱耐久性に優れることが必要とされている。

（３）半導体封止材の長期的使用における高信頼化

半導体封止材の原料として用いるエポキシ樹脂についても、硬化剤と混合

して硬化させて得られる硬化物が、長期間の使用を想定とした電氣的信頼性に優れることが必要とされている。

[0004] 特許文献1には、4, 4'-ビスヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルとエピクロルヒドリンとの反応でテトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂を製造したことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭58-039677号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来、半導体は生産性向上のために短時間で製造可能な高温での成形プロセスによって製造されていたが、近年、環境への負荷低減を目的として、より低温で成形する半導体製造プロセスの開発が進んでいる。一方で、リフロー工程など一部の製造プロセスにおいては材料の特性上、高温での成形プロセスが採用されており、高温下での成形時に材料の吸水により生じる熱クラックが課題となっている。この半導体の製造プロセスのトレンドより、より低温で成形可能であり、成形時の耐熱耐久性の高い半導体材料が希求され、半導体封止材にあっては、従来よりも、低温で流動し、高温での製造プロセスへの耐久性が高い低吸水の材料が求められている。

また、半導体には、自動運転技術の安全性向上や電子デバイスの高寿命化の観点から、長期的使用に耐えられる高い電氣的信頼性がますます求められている。この半導体の技術トレンドより、より吸水が少なく電氣的信頼性の高い半導体材料が希求され、半導体封止材にあっては、従来よりも、長期的な使用において電氣的な高信頼性を見込める、低吸水の材料が求められている。

[0007] 特許文献1に記載のエポキシ樹脂は、工業的規模でエポキシ樹脂を製造し、且つ、そのエポキシ樹脂を用いて硬化物とする半導体封止材の製造プロセ

スにおいて、生産性の要となるエポキシ樹脂と他成分との熔融混合の速さについて十分に満足し得るものではなかった。

また、特許文献 1 に記載のエポキシ樹脂を用いて得られる硬化物は、半導体封止材として高温下で製造する際に、封止材にクラックが発生することがあり、高温下での耐熱耐久性を満足し得るものではなかった。

また、特許文献 1 に記載のエポキシ樹脂を用いて得られる硬化物は、半導体封止材として長期間で使用した際に、封止材の吸水によって配線腐食などの電気的な不具合を生じることがあり、電気的信頼性を満足し得るものではなかった。

[0008] そこで、本発明は、エポキシ樹脂製造時の生産性が高く、半導体製造時ににおいてより低温で流動し、工業的なハンドリング性が高く、かつ高温での成形プロセスへの耐性が高く、半導体封止材として吸水性が低く電気的信頼性の高い、エポキシ樹脂組成物とその製造方法、その硬化物及び電気・電子部品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

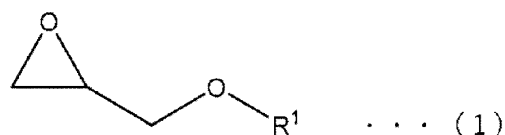
[0009] 本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、原料のフェノール化合物又はアミン化合物とエピハロヒドリンとを反応させてエポキシ樹脂を製造する際に、特定のエーテル構造の化合物を存在させることによって、得られるエポキシ樹脂が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち本発明の要旨は、次の [1] ～ [10] に存する。

[0011] [1] 原料フェノール化合物又は原料アミン化合物と、エピハロヒドリンとを反応させてエポキシ樹脂を製造する方法において、下記式 (1) で表される化合物の存在下に反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法。

[0012]

[化1]

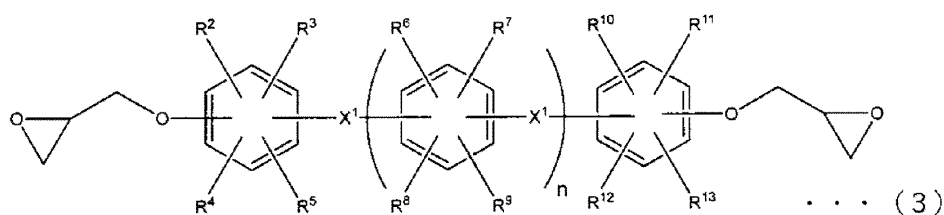
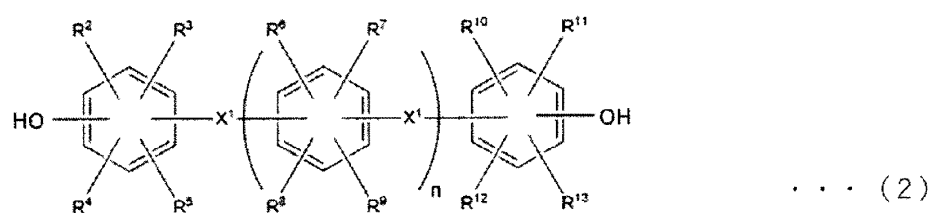


[0013] (上記式(1)中、R¹は炭素数2～8の脂肪族炭化水素基を表す。)

[0014] [2] 前記式(1)で表される化合物の量が、前記エピハロヒドリンに対して0.01～19質量%である、[1]に記載のエポキシ樹脂の製造方法。

[0015] [3] 前記原料フェノール化合物が、下記式(2)で表されるものであり、前記エポキシ樹脂が、下記式(3)で表されるエポキシ化合物を含む、[1]又は[2]に記載のエポキシ樹脂の製造方法。

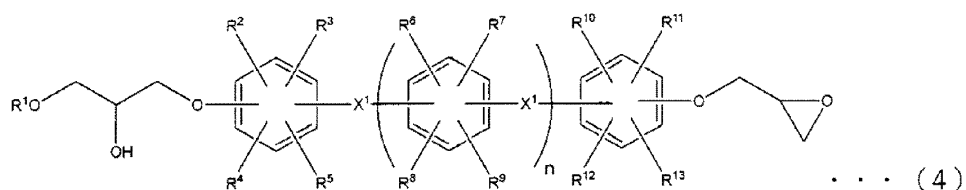
[0016] [化2]



[0017] (上記式(2)及び(3)中、X¹は、炭素数1～13の2価の炭化水素基、
 -O-、-S-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-及び-CO-からなる群より
 選ばれる基又は直接結合であり、R²～R¹³は、それぞれ独立に、水素原子、
 炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～
 12のアリール基、炭素数2～12のアルケニル基又は炭素数2～12のア
 ルキニル基である。nは0～10の整数を表す。)

[0018] [4] 前記エポキシ樹脂が、下記式(4)で表されるエポキシ化合物を含む、[1]～[3]のいずれかに記載のエポキシ樹脂の製造方法。

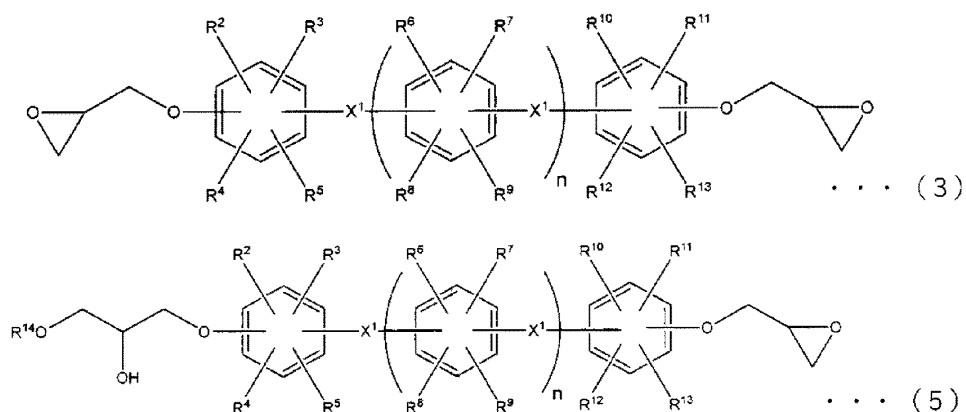
[0019] [化3]



[0020] (上記式(4)中、X¹、R²～R¹³、nは、式(2)及び式(3)中のものと同義であり、R¹は式(1)中のものと同義である。)

[0021] [5] 下記式(3)で表されるエポキシ化合物を80.0～99.9質量%含み、且つ下記式(5)で示されるエポキシ化合物を0.1～8.0質量%含むエポキシ樹脂組成物(A)。

[0022] [化4]



[0023] (上記式(3)及び(5)中、X¹は、炭素数1～13の2価の炭化水素基、-O-、-S-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-及び-CO-からなる群より選ばれる基又は直接結合であり、R²～R¹³は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～12のアルケニル基又は炭素数2～12のアルキニル基である。nは0～10の整数を表す。

R¹⁴は炭素数3～8の非直鎖型の脂肪族炭化水素基である。)

- [0024] [6] 加水分解性塩素量が1000質量ppm以下である、[5]に記載のエポキシ樹脂組成物(A)。
- [0025] [7] [5]又は[6]に記載のエポキシ樹脂組成物(A)を含み、前記エポキシ樹脂組成物(A)100質量部に対し、硬化剤を0.01～1000質量部含むエポキシ樹脂組成物(B)。
- [0026] [8] 前記硬化剤がフェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤及びアミド系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも1種である、[7]に記載のエポキシ樹脂組成物(B)。
- [0027] [9] [7]又は[8]に記載のエポキシ樹脂組成物(B)を硬化させる硬化物。
- [0028] [10] [7]又は[8]に記載のエポキシ樹脂組成物(B)を硬化させてなる電気・電子部品。

発明の効果

- [0029] 本発明によって得られたエポキシ樹脂は、融点が低く、低温での流動性にも優れることから、半導体製造時においてより低温で流動し、半導体製造プロセスでの工業的なハンドリング性が高くなることが期待される。

また、本発明のエポキシ樹脂の製造方法で得られるエポキシ樹脂及び／又は本発明のエポキシ樹脂組成物を用いた硬化物は、吸水が少なく含有塩素量が少ないため、長期的な電氣的な信頼性に優れる上に、吸水が少なく、半導体製造時の高温環境において耐熱耐久性に優れ、弾性率が低く温度変化による応力を緩和でき、半導体封止材料等に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

- [0030] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。以下の説明は本発明の実施の形態の一例であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の記載内容に限定されるものではない。

本明細書において「～」という表現を用いる場合、その前後の数値又は物性値を含む表現として用いるものとする。

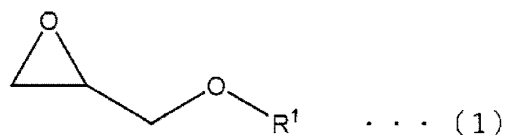
なお、本実施形態のエポキシ樹脂は、繰り返し構造を含むものと単分子構

造のものがあるが、当業界ではいずれのエポキシ化合物も「エポキシ樹脂」や「エポキシ樹脂組成物」と表現され、販売されることがある。また、当業界では、本実施形態のエポキシ樹脂と異なるエポキシ樹脂を更に含む混合物を「エポキシ樹脂組成物」と表現することもあるが、単に「エポキシ樹脂」と呼称することもある。

[0031] [エポキシ樹脂の製造方法]

本発明の第一の実施形態であるエポキシ樹脂の製造方法は、原料フェノール化合物又は原料アミン化合物とエピハロヒドリンとを反応させてエポキシ樹脂を製造するに当たり、下記式（１）で表される化合物（以下、「化合物（１）」と称す場合がある。）の存在下に反応させることを特徴とする。

[0032] [化5]

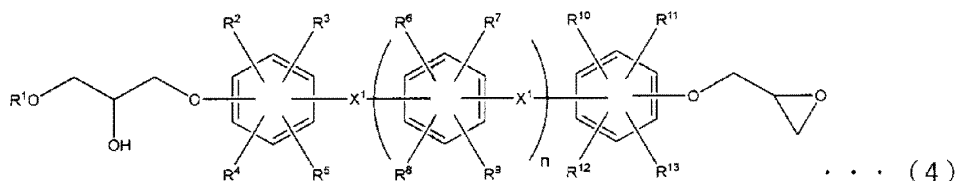
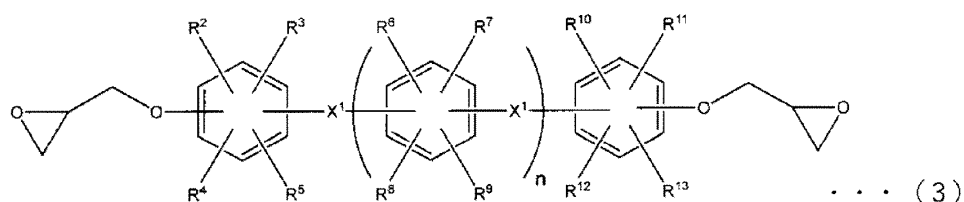


[0033] （上記式（１）中、R¹は炭素数２～８の脂肪族炭化水素基を表す。）

[0034] 本実施形態のエポキシ樹脂の製造方法で製造されるエポキシ樹脂は、下記式（３）で表されるエポキシ化合物（以下、「エポキシ化合物（３）」又は「エポキシ樹脂（３）」と称す場合がある。）を含むことが好ましく、エポキシ化合物（３）と、下記式（４）で表されるエポキシ化合物（以下、「エポキシ化合物（４）」又は「エポキシ樹脂（４）」と称す場合がある。）を含むことが好ましい。

[0035]

[化6]

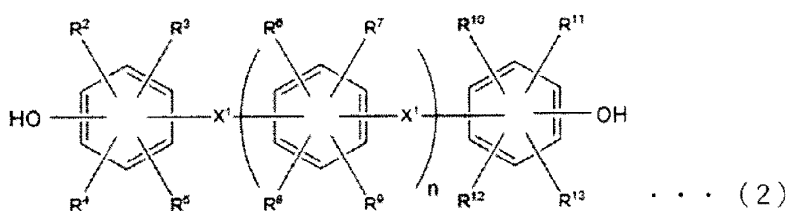


[0036] (上記式 (3)、(4) 中、 $R^2 \sim R^{13}$ 、 X^1 、 n は後述の式 (2) のものと同義である。なお、 $R^2 \sim R^{13}$ 、 X^1 、 n のそれぞれの好ましいものについても同様である。)

[0037] 本実施形態で用いるフェノール化合物、アミン化合物、化合物 (1)、エピハロヒドリンはそれぞれ工業的に入手可能な市販品を用いることができる。

[0038] 前記フェノール化合物としては、フェノール骨格を有する化合物であれば、特に限定されないが、好ましくは、下記式 (2) で表されるものである。

[0039] [化7]



[0040] 上記式 (2) において、 X^1 は 2 価の連結基であって、炭素数 1 ～ 13 の 2 価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 及び $-CO-$ からなる群より選ばれる基又は直接結合であり、 $R^2 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基又は炭素数 2 ～ 12 のアルキニル基である。 n は 0 ～ 10 の整数を表す。

[0041] X^1 として、好ましくは、直接結合、又は炭素数1～13の2価の炭化水素基である。炭素数1～13の2価の炭化水素基として、好ましくは炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、特に好ましくは炭素数1～10の分岐を有していてもよいアルキレン基が挙げられる。 X^1 として、より好ましくは直接結合、メチレン基、又はイソプロピリデン基であり、最も好ましくは直接結合である。

なお、式(2)中に X^1 が複数存在する場合、複数の X^1 は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0042] $R^2 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～12のアルケニル基、又は炭素数2～12のアルキニル基であり、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基は置換基を有していてもよい。

[0043] アルキル基としては次のようなものが挙げられる。

例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、シクロヘプチル基、メチルシクロヘキシル基、*n*-オクチル基、シクロオクチル基、*n*-ノニル基、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル基、*n*-デシル基、シクロデシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、シクロドデシル基、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、トリメチルベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基、2-フェニルイソプロピル基等である。

[0044] アルコキシ基としては次のようなものが挙げられる。

例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、イソペントキシ基、ネオペントキシ基、*tert*-ペントキシ基

、シクロペントキシ基、*n*-ヘキシロキシ基、イソヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基、*n*-ヘプトキシ基、シクロヘプトキシ基、メチルシクロヘキシロキシ基、*n*-オクチロキシ基、シクロオクチロキシ基、*n*-ノニロキシ基、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシロキシ基、*n*-デシロキシ基、シクロデシロキシ基、*n*-ウンデシロキシ基、*n*-ドデシロキシ基、シクロドデシロキシ基、ベンジロキシ基、メチルベンジロキシ基、ジメチルベンジロキシ基、トリメチルベンジロキシ基、ナフチルメトキシ基、フェネチロキシ基、2-フェニルイソプロポキシ基等である。

[0045] アルケニル基としては次のようなものが挙げられる。

例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチルビニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1, 3-ブタジエニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキサジエニル基、シンナミル基、ナフチルビニル基等である。

[0046] アルキニル基としては次のようなものが挙げられる。

例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1, 3-ブタンジエニル基、フェニルエチニル基、ナフチルエチニル基等である。

[0047] アリール基としては、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、エチルフェニル基、スチリル基、キシリル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、メシチル基、エチルフェニル基、ナフチル基、ビニルナフチル基などが挙げられる。

[0048] $R^2 \sim R^{13}$ として、好ましくは、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～12のアリール基であり、より好ましくは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基である。

[0049] 式(2)中の*n*は0～10の整数であるが、好ましくは0～5、より好ましくは0～3である。

[0050] 原料フェノール化合物としては、具体的に、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールAD、ビスフェノールAFな

どのビスフェノール化合物、ビフェノール、テトラメチルビフェノールなどのビフェノール化合物、ジヒドロキシジフェニルエーテル、チオジフェノール類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、臭素化ビスフェノールA、臭素化フェノールノボラック樹脂等の種々の多価フェノール類や、種々のフェノール類とベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド等の種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類、キシレン樹脂とフェノール類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類の各種のフェノール樹脂類等が挙げられるが、好ましくは、ビスフェノール化合物又はビフェノール化合物であり、より好ましくはビフェノール化合物であり、特に好ましくはテトラメチルビフェノールである。

- [0051] 前記原料アミン化合物としては、アミン骨格を有する化合物であれば、特に限定されないが、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、o-アミノフェノール、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、イミダゾール、BF₃-アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられる。
- [0052] 化合物(1)を表す前記式(1)中の置換基R¹は、炭素数2～8の脂肪族炭化水素基である。
- [0053] R¹は炭素数2～8の脂肪族炭化水素基であれば、構造は特に限定されず、直鎖であっても、分岐構造や環状構造などの非直鎖型の構造であってもよい。また、R¹の炭素数2～8の脂肪族炭化水素基は、フェニル基やアルコキシ基等の置換基を有していてもよい。
- [0054] 直鎖の脂肪族炭化水素基としては、炭素数2～8の直鎖のアルキル基が好ましい。具体的には、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等が挙げられ、好ましくは炭素数2～4の直鎖のアルキル基であり、具体的には、エチル基

、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基などが挙げられる。

[0055] 分岐構造や環状構造などの非直鎖型の構造の場合、炭素数3～8の非直鎖型の脂肪族炭化水素基が好ましい。具体的には、イソプロピル基、1-メトキシ-2-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロヘキシル基、シクロオクチル基、ベンジル基、メチルベンジル基等であり、より好ましくは、分岐構造の炭素数3～8のアルキル基であり、イソプロピル基、1-メトキシ-2-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基などが挙げられる。なお、分岐鎖については、置換基としてアルコキシ基を有することで、酸素原子を含んでもよい。

[0056] 化合物(1)の使用割合は、原料のエピハロヒドリンに対して、0.01～19質量%となるように用いることが好ましく、より好ましくは0.1～12質量%であり、更により好ましくは1.0～8.0質量%である。この使用割合が大きくなるほど、得られるエポキシ樹脂の融点が低くなり、低温での流動性が高くなる傾向にある。また、この使用割合が小さくなるほど、結晶化時間が短くなる傾向にあり、生産性が向上する傾向にある。

[0057] エピハロヒドリンとしては特に限定されないが、例えば、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、 β -メチルエピクロロヒドリン等が挙げられる。これらの中でも、工業的に入手が容易なことからエピクロロヒドリンが好ましい。

[0058] 原料にフェノール化合物を用いる場合、前記エピハロヒドリンは、原料のフェノール化合物に含まれる水酸基1モルに対して1～10モル用いることが好ましく、更に、原料のフェノール化合物に含まれる水酸基1モルに対して0.9～2.0モルのアルカリ性触媒を一括添加又は徐々に添加しながら20～120℃の温度で0.5～10時間反応させる方法が好ましい方法として挙げられる。このアルカリ性触媒は固形でもその水溶液を使用してもよ

く、水溶液を使用する場合は、連続的に添加すると共に、反応混合物中から減圧下、又は常圧下、連続的に水及びエピハロヒドリン類を留出せしめ、更に分液して水は除去しエピハロヒドリン類は反応混合物中に連続的に戻す方法でもよい。

[0059] 原料にアミン化合物を用いる場合、前記エピハロヒドリンは、原料のアミン化合物に含まれるアミノ基1モルに対して2～20モル用いることが好ましく、更に、原料のアミノ基1モルに対し1.8～4.0モルのアルカリ性触媒を一括添加又は徐々に添加しながら20～120℃の温度で0.5～10時間反応させる方法が好ましい方法として挙げられる。このアルカリ性触媒は固形でもその水溶液を使用してもよく、水溶液を使用する場合は、連続的に添加すると共に、反応混合物中から減圧下、又は常圧下、連続的に水及びエピハロヒドリン類を留出せしめ、更に分液して水は除去しエピハロヒドリン類は反応混合物中に連続的に戻す方法でもよい。

[0060] なお、工業生産を行う際、エポキシ樹脂生産の最初のバッチでは仕込みに用いるエピハロヒドリン類の全てが新しいものであるが、次のバッチ以降は、粗反応生成物から回収されたエピハロヒドリン類と、反応で消費される分で消失する分に相当する新しいエピハロヒドリン類とを併用することが好ましい。

[0061] 本実施形態におけるエポキシ樹脂中のエポキシ化合物(3)の含有率を好適範囲に調整することが容易である観点から、前記反応温度としては、20～90℃の範囲であることが好ましく、また反応時間としては、0.5～10時間の範囲であることが好ましい。

[0062] 前記アルカリ性触媒としては、具体的には、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属水酸化物等が挙げられる。特にエポキシ樹脂合成反応の触媒活性に優れる点からアルカリ金属水酸化物が好ましく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。使用に際しては、これらのアルカリ性触媒を10～55質量%程度の水溶液の形態で使用してもよいし、固形の形態で使用しても構わない。

- [0063] 本実施形態における反応は、有機溶媒を併用することにより、エポキシ樹脂の合成における反応速度を高めることができる。有機溶媒の使用量は、前記エピハロヒドリン100質量部に対して5～70質量部が好ましい。
- [0064] 反応に用いる有機溶媒としては特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、1-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、ジエトキシエタン等のエーテル類、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で使用してもよいし、また、極性を調整するために適宜2種以上を併用してもよい。
- [0065] また、反応溶媒としては本実施形態のエポキシ樹脂を好適に得られる観点から、前述の有機溶媒と水とを併用することが好ましい。この時、混合溶媒中における水の使用割合は、混合溶媒100質量部に対して5～60質量部の範囲であることが好ましく、特に10～50質量部の範囲であることが好ましい。上記下限値以上であれば反応時の急な温度上昇を抑止することができ、上記上限値以下であればアルカリ性触媒濃度が低くなってエポキシ化の反応速度が低下することを抑制することができる。
- [0066] なお、エポキシ化反応時に使用するアルカリ性触媒が水溶液である場合には、当該水溶液に含まれる水の含有量は、前記混合溶媒中の水として規定するものには含めないものとする。
- [0067] 上記のようにして製造されたエポキシ樹脂を再度、アルカリと反応させて精製することにより、エポキシ化合物(3)、エポキシ化合物(4)及びその他の成分を後述の好適な含有量で含む本実施形態のエポキシ樹脂組成物を得ることができる。
- [0068] この場合のエポキシ樹脂とアルカリとの反応には、エポキシ樹脂を溶解させるための有機溶媒を用いてもよい。反応に用いる有機溶媒は、特に制限さ

れるものではないが、製造効率、取り扱い性、作業性等の面から、ケトン系の有機溶媒を用いることが好ましい。より加水分解性塩素量を下げる観点から、非プロトン性極性溶媒を用いても良い。

[0069] ケトン系の有機溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒が挙げられる。効果や後処理の容易さなどから、特にメチルイソブチルケトンが好ましい。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0070] 非プロトン性極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらの非プロトン性極性溶媒の中では、入手し易く、効果が優れていることから、ジメチルスルホキシドが好ましい。

[0071] ケトン系有機溶媒と非プロトン性極性溶媒とを混合使用する場合、これらの合計に対して非プロトン性極性溶媒の割合が1～30質量%、特に5～20質量%となるように用いることが好ましい。

[0072] 有機溶媒の使用量は、アルカリによる処理に供する液中のエポキシ樹脂の濃度が通常3～70質量%となる量であり、好ましくは5～50質量%となる量であり、より好ましくは10～40質量%となる量である。

[0073] アルカリとしては、アルカリ金属水酸化物の固体又は溶液を使用することができる。アルカリ金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられ、好ましくは水酸化ナトリウムである。

アルカリ金属水酸化物は、有機溶媒や水に溶解したものを使用してもよい。好ましくは、アルカリ金属水酸化物を、水溶媒又は有機溶媒に溶解した溶液として用いる。

[0074] 使用するアルカリ金属水酸化物の量としては、アルカリ金属水酸化物の固形分換算でエポキシ樹脂100質量部に対して0.1質量部以上、6.0質量部以下が好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量をこの範囲とすること

により、得られるエポキシ樹脂組成物の各構成成分比率を好適範囲内に容易に調整することが可能となる。アルカリ金属水酸化物の量が上記範囲外であると、各構成成分比率を好適範囲内でエポキシ化合物（３）、エポキシ化合物（４）及びその他の成分を含むエポキシ樹脂組成物を得ることができない場合がある。

[0075] 反応温度は好ましくは $20\sim150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $30\sim90^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は好ましくは $0.1\sim15$ 時間、より好ましくは $0.3\sim10$ 時間である。反応温度が上記範囲外であると、各構成成分比率を好適範囲内でエポキシ化合物（３）、エポキシ化合物（４）及びその他の成分を含むエポキシ樹脂組成物を得ることができない場合がある。

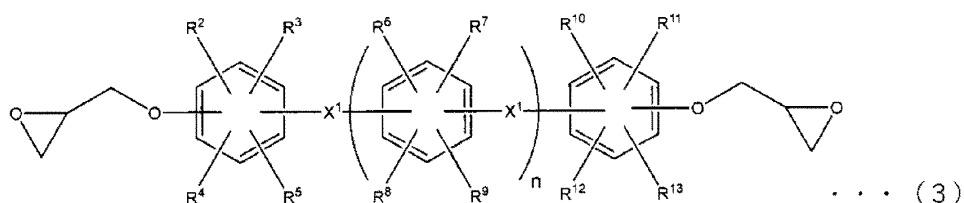
[0076] 反応後、水洗等の方法で過剰のアルカリ金属水酸化物や副性塩を除去し、更に有機溶媒を減圧留去及び／又は水蒸気蒸留で除去して、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を得ることができる。

[0077] [エポキシ化合物（３）]

上述の本実施形態のエポキシ樹脂の製造方法によって得られるエポキシ樹脂は、式（３）で表されるエポキシ化合物（３）が好ましい。

本実施形態のエポキシ樹脂の製造方法によって得られるエポキシ樹脂は、エポキシ化合物（３）を $70.0\sim99.9$ 質量％含むことが好ましく、エポキシ化合物（３）の含有量は、より好ましくは $80.0\sim97.0\%$ 、更に好ましくは $82.0\sim94.0$ 質量％である。

[0078] [化8]



[0079] 式（３）中、 $R^2\sim R^{13}$ 、 X^1 、 n は前述の式（２）のものと同義である。
 なお、 $R^2\sim R^{13}$ 、 X^1 、 n のそれぞれの好ましいものについても同様である。
 。

[0080] エポキシ化合物（３）としては、具体的には、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＡＤ、ビスフェノールＡＦなどのビスフェノール化合物、ビフェノール、テトラメチルビフェノールなどのビフェノール化合物、ジヒドロキシジフェニルエーテル、チオジフェノール類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、ビスフェノールＡノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、臭素化ビスフェノールＡ、臭素化フェノールノボラック樹脂等の種々の多価フェノール類や、種々のフェノール類とベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド等の種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類、キシレン樹脂とフェノール類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類等の各種のフェノール樹脂類等の水酸基をエポキシ基に変換したエポキシ樹脂等が挙げられるが、好ましくは、ビスフェノール化合物又はビフェノール化合物の水酸基をエポキシ基に変換したエポキシ樹脂であり、より好ましくはビフェノール化合物の水酸基をエポキシ基に変換したエポキシ樹脂であり、特に好ましくはテトラメチルビフェノールの水酸基をエポキシ基に変換したエポキシ樹脂である。

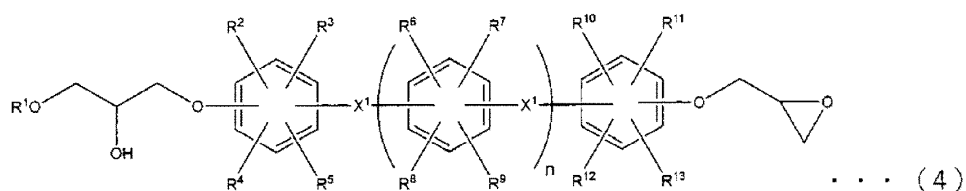
[0081] [エポキシ化合物（４）]

本実施形態のエポキシ樹脂の製造方法によって得られるエポキシ樹脂は、エポキシ化合物（３）と共に、下記式（４）で表されるエポキシ化合物（４）を含むことが好ましい。

本実施形態のエポキシ樹脂の製造方法によって得られるエポキシ樹脂は、エポキシ化合物（４）を０．１～８．０質量％を含むことが好ましく、エポキシ化合物（４）の含有量は、より好ましくは０．２～５．０質量％、更に好ましくは０．４～３．０質量％である。

[0082]

[化9]



[0083] 上記式(4)中、 X^1 、 $R^2 \sim R^{13}$ 、 n は前記式(2)及び式(3)中のものと同義であり、 R^1 は前記式(1)中のものと同義である。なお、 $R^1 \sim R^{13}$ 、 X^1 、 n のそれぞれの好ましいものについても同様である。

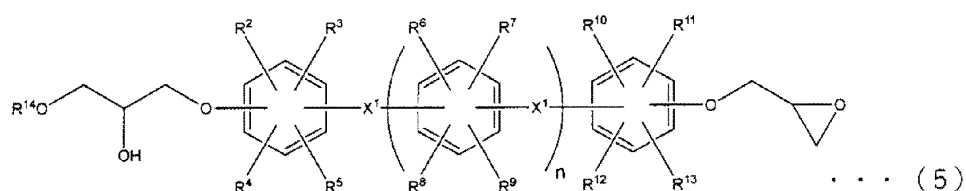
[0084] [その他の成分]

本実施形態のエポキシ樹脂の製造方法によって得られるエポキシ樹脂には、更に、これらエポキシ化合物(3)、エポキシ化合物(4)以外のその他の成分(以下、単に「その他の成分」と称す。)を含んでもよい。本実施形態のエポキシ樹脂の製造方法によって得られるエポキシ樹脂中のその他の成分の含有量は15.0質量%以下であることが好ましい。本実施形態のエポキシ樹脂の製造方法によって得られるエポキシ樹脂は、その他の成分を含む場合は、エポキシ化合物(3)とエポキシ化合物(4)とその他の成分の合計が100質量%となるものである。

[0085] [エポキシ樹脂組成物(A)]

本発明の第二の実施形態である、エポキシ樹脂組成物(A)は、前記式(3)で表されるエポキシ化合物(3)、即ち、エポキシ樹脂(3)を80.0～99.9質量%含み、且つ下記式(5)で表されるエポキシ化合物(以下、「エポキシ化合物(5)」又は「エポキシ樹脂(5)」と称す場合がある。)を0.1～8.0質量%含むことを特徴とするものである。

[0086] [化10]



- [0087] (上記式(5)中、 X^1 、 $R^2 \sim R^{13}$ 、 n は前記式(2)及び式(3)中のものと同義である。なお、 $R^2 \sim R^{13}$ 、 X^1 、 n のそれぞれの好ましいものについても同様である。 R^{14} は炭素数3～8の非直鎖型の脂肪族炭化水素基である。)
- [0088] 式(5)中の R^{14} は炭素数3～8の非直鎖型の脂肪族炭化水素基であれば、構造は特に限定されず、分岐構造や環状構造などの構造であってもよい。また、フェニル基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。
- [0089] R^{14} の炭素数3～8の非直鎖型の脂肪族炭化水素基としては、具体的に、イソプロピル基、1-メトキシ-2-プロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロヘキシル基、シクロオクチル基、ベンジル基、メチルベンジル基等であり、より好ましくは、分岐構造の炭素数3～8のアルキル基であり、イソプロピル基、1-メトキシ-2-プロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基などが挙げられる。なお、分岐鎖については、置換基としてアルコキシ基を有することで酸素原子を含んでいてもよい。
- [0090] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物(A)中のエポキシ樹脂(3)の含有率は80.0～99.9質量%であり、好ましくは82.0～97.0%、より好ましくは85.0～94.0質量%である。エポキシ樹脂(3)の含有率が上記上限値を超えると融点が高く、流動性を生じるまでに時間を要し、後述の硬化剤等の他成分と混合時の生産性に劣る。一方、エポキシ樹脂(3)の含有率が上記下限値未満ではエポキシ樹脂組成物製造時における結晶化時間が長く、生産性が劣るものとなる。
- [0091] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物(A)中のエポキシ樹脂(5)の含有率は0.1～8.0質量%であり、好ましくは0.2～5.0質量%、より好ましくは0.4～3.0質量%である。エポキシ樹脂(5)の含有率が上記下限値未満では融点が高くなり、流動性を生じるまでに時間を要し、後述の

硬化剤等の他成分と混合時の生産性に劣る。一方、エポキシ樹脂（５）の含有率が上記上限を超えるとエポキシ樹脂組成物を用いた硬化物のガラス転移温度が低下する。

[0092] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ａ）には、更に、これらエポキシ樹脂（３）、エポキシ樹脂（５）以外のその他の成分（以下、単に「その他の成分」と称す。）を含んでもよい。エポキシ樹脂組成物（Ａ）中のその他の成分の含有量は１５．０質量％以下であることが好ましい。本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ａ）は、その他の成分を含む場合は、エポキシ樹脂（３）とエポキシ樹脂（５）とその他の成分の合計が１００質量％となるものである。

[0093] なお、エポキシ樹脂組成物（Ａ）中のエポキシ樹脂（５）の含有量は、本実施形態のエポキシ樹脂の製造方法において用いる後述の化合物（６）の量を調整することにより、制御することができる。すなわち、化合物（６）を多く用いる程エポキシ樹脂（５）の含有量を多くすることができ、化合物（６）を少なく用いる程エポキシ樹脂（５）の含有量を少なくすることができる。

[0094] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ａ）の各々の構成成分の含有量は、例えば、高速液体クロマトグラフィー分析（以後、ＬＣ分析）にて測定することができる。

[0095] なお、本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ａ）は、エポキシ樹脂（３）及びエポキシ樹脂（５）等の複数の成分を含むため、「エポキシ樹脂組成物」と規定している。ただし、エポキシ樹脂の技術分野において、「エポキシ樹脂」は単一成分からなるものではなく、多成分よりなる「組成物」として取得されるものである。このため、本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ａ）は、当業界では「エポキシ樹脂」と表現されるものであり、「エポキシ樹脂」として販売されることもある。また、当業界では、「エポキシ化合物（硬化していないもの）」も「エポキシ樹脂」と呼称されている。このため、前記式（３）で表される化合物も、前記式（５）で表される化合物も「エポキシ

樹脂」と呼称する。

- [0096] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（A）はエポキシ樹脂としての優れた電気特性、硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物（B）としての優れた生産性を得る観点から、例えば、原料としてテトラメチルピフェノールを用いた場合、エポキシ当量が180～193 g／eqであることが好ましい。エポキシ樹脂組成物（A）製造時の生産性をより高める観点から、例えば、原料としてテトラメチルピフェノールを用いた場合、本実施形態のエポキシ樹脂組成物（A）のエポキシ当量は184～192 g／eqであることがより好ましい。エポキシ当量を上記特定の範囲とすることで、優れた上記特性が得られるものと考えられる。
- [0097] なお、本実施形態において「エポキシ当量」とは、「1当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量」と定義され、JIS K 7236に準じて測定することができる。
- [0098] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（A）は、加水分解性塩素の含有量（以下、「加水分解性塩素量」と称す場合がある。）が1000質量ppm以下であることが好ましい。電気特性をより良好なものにする観点から、エポキシ樹脂組成物（A）中の加水分解性塩素量は700質量ppm以下であることがより好ましい。
- [0099] 加水分解性塩素量の測定方法としては、例えば約0.5 gのエポキシ樹脂を20 mLのジオキサンに溶解し、1 NのKOH／エタノール溶液5 mLで30分還流した後、0.01 N硝酸銀溶液で滴定することにより定量する方法が挙げられる。
- [0100] エポキシ樹脂組成物（A）の加水分解性塩素量を低減するには、前述の通り、第一の実施形態のエポキシ樹脂の製造方法において、製造されたエポキシ樹脂を更にアルカリと反応させてエポキシ樹脂を精製すればよい。
- [0101] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（A）の融点は、108℃以下であることが好ましい。融点が上記値以下であれば、後述のエポキシ樹脂組成物（B）製造時により低温で混合でき、環境への負荷が低い条件で生産できる。一

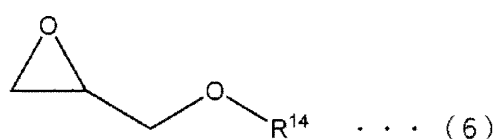
方、本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ａ）の融点は、輸送時の高温下における融解抑止の観点から５０℃以上であることが好ましい。

[0102] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ａ）の結晶化時間は、１５００秒以下であることが好ましく、１０００秒以下がより好ましい。結晶化時間が上記値以下であれば、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）の製造工程において、短時間で固化化することができ、生産性に優れる。一方、エポキシ樹脂製造時の抜出口での結晶化による固着防止の観点から、本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ａ）の結晶化時間は６０秒以上であることが好ましい。

[0103] ＜エポキシ樹脂組成物（Ａ）の製造方法＞

本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ａ）の製造方法は、特に制限はないが、前述の第一の実施形態のエポキシ樹脂の製造方法に従って、原料フェノール化合物と、エピハロヒドリンとを反応させてエポキシ樹脂を製造する際に、化合物（１）の存在下に反応させる方法において、化合物（１）の代わりに下記式（６）で表される化合物（以下、「化合物（６）」と称す場合がある。）を用いることで、エポキシ化合物（４）の代わりにエポキシ樹脂（５）を生成させる点以外は上記した第一の実施形態のエポキシ樹脂の製造方法と同様に製造することができ、それぞれの好ましいものについても同様であり、重複する記載については省略する。

[0104] [化11]



[0105] （上記式（６）中、R¹⁴は前記式（５）中のものと同義である。なお、R¹⁴の好ましいものについても同様である。）

[0106] [エポキシ樹脂組成物（Ｂ）]

本発明の第三の実施形態であるエポキシ樹脂組成物（Ｂ）は、少なくとも前述した第二の実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ａ）と硬化剤を含む。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）には、必要に応じて、第二の実施

形態のエポキシ樹脂組成物（Ａ）中に含まれるエポキシ樹脂以外の他のエポキシ樹脂（以下、単に「他のエポキシ樹脂」と称す場合がある。）、硬化促進剤、無機充填剤、カップリング剤等を適宜配合することができる。

[0107] [硬化剤]

本実施形態において硬化剤とは、エポキシ樹脂のエポキシ基間の架橋反応及び／又は鎖長延長反応に寄与する物質を示す。本発明においては通常、「硬化促進剤」と呼ばれるものであってもエポキシ樹脂のエポキシ基間の架橋反応及び／又は鎖長延長反応に寄与する物質であれば、硬化剤とみなすこととする。

[0108] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）において、硬化剤の含有量は、固形分としての全エポキシ樹脂成分１００質量部に対して好ましくは０．１～１０００質量部であり、より好ましくは５００質量部以下であり、更に好ましくは３００質量部以下である。

本実施形態において、「固形分」とは溶媒を除いた成分を意味し、性状として固体のエポキシ樹脂のみならず、半固形や粘稠な液状物のものをも含むものとする。「全エポキシ樹脂成分」とは、本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）に含まれるエポキシ樹脂の量に相当し、本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）がエポキシ樹脂組成物（Ａ）のみを含む場合は、エポキシ樹脂組成物（Ａ）中のエポキシ樹脂（エポキシ樹脂（３）及びエポキシ樹脂（５））とその他の成分中のエポキシ樹脂（３）及びエポキシ樹脂（５）以外のエポキシ樹脂の量が該当する。本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）がエポキシ樹脂組成物（Ａ）と他のエポキシ樹脂を含む場合は、エポキシ樹脂組成物（Ａ）中のエポキシ樹脂と他のエポキシ樹脂の合計に相当する。

[0109] 硬化剤としては、特に制限はなく一般的にエポキシ樹脂硬化剤として知られているものはすべて使用できる。例えば、フェノール系硬化剤、脂肪族アミン、ポリエーテルアミン、脂環式アミン、芳香族アミンなどのアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、アミド系硬化剤、第三級アミン、イミダゾール類等が挙げられる。

[0110] このうち、フェノール系硬化剤を含むことにより、本実施形態のエポキシ樹脂組成物（B）は、優れた耐熱性、耐応力性、耐吸水性、難燃性等を得ることができる。このため、硬化剤としてはフェノール系硬化剤を含むことが好ましい。耐熱性等の観点からは、酸無水物系硬化剤、アミド系硬化剤を含むことが好ましい。イミダゾール類を用いることも、硬化反応を十分に進行させ、耐熱性を向上させる観点から好ましい。

[0111] 硬化剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。硬化剤を2種以上併用する場合、これらをあらかじめ混合して混合硬化剤を調製してから使用してもよいし、エポキシ樹脂組成物（B）の各成分を混合する際に硬化剤の各成分をそれぞれ別々に添加して同時に混合してもよい。

[0112] <フェノール系硬化剤>

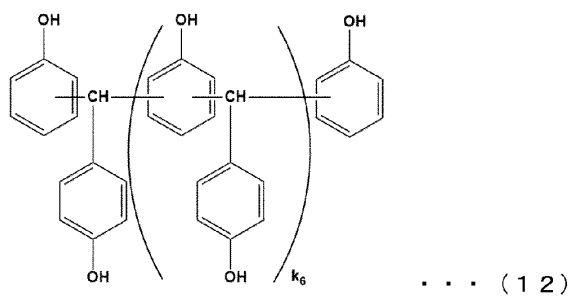
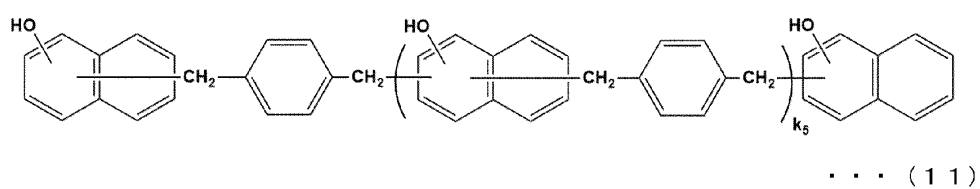
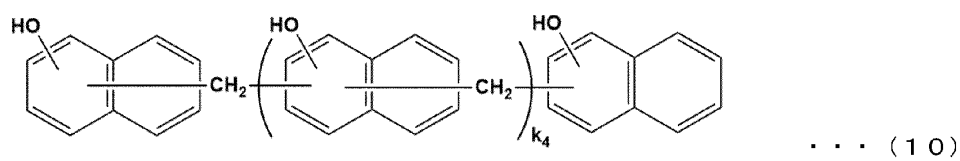
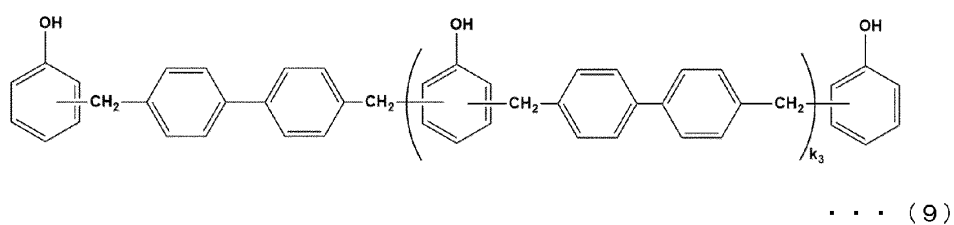
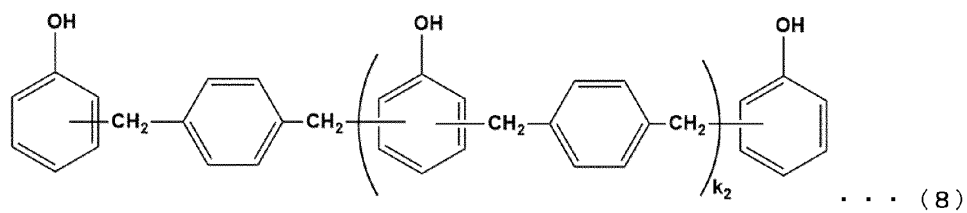
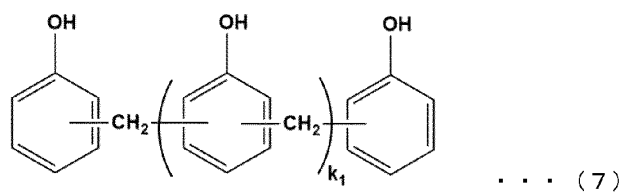
フェノール系硬化剤の具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールAD、ハイドロキノ、レゾルシン、メチルレゾルシン、ピフェノール、テトラメチルピフェノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、チオジフェノール類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアララルキル樹脂、ピフェニルアララルキル樹脂、ナフトールアララルキル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、トリスフェノールメタン型樹脂、ナフトールノボラック樹脂、臭素化ビスフェノールA、臭素化フェノールノボラック樹脂等の種々の多価フェノール類や、種々のフェノール類とベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキサール等の種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類、キシレン樹脂とフェノール類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類、重質油又はピッチ類とフェノール類とホルムアルデヒド類との共縮合樹脂、フェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジメトキサイド重縮合物、フェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジハライド重縮合物、フェノール・ベンズアルデ

ヒド・4, 4' -ジメトキシサイドビフェニル重縮合物、フェノール・ベンズアルデヒド・4, 4' -ジハライドビフェニル重縮合物等の各種のフェノール樹脂類等が挙げられる。

[0113] フェノール系硬化剤は、1種のみで用いても2種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で組み合わせて用いてもよい。

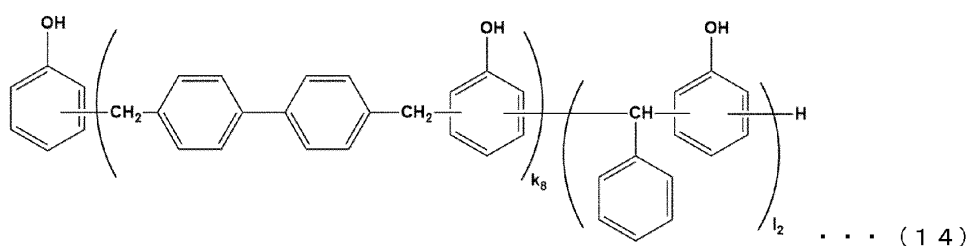
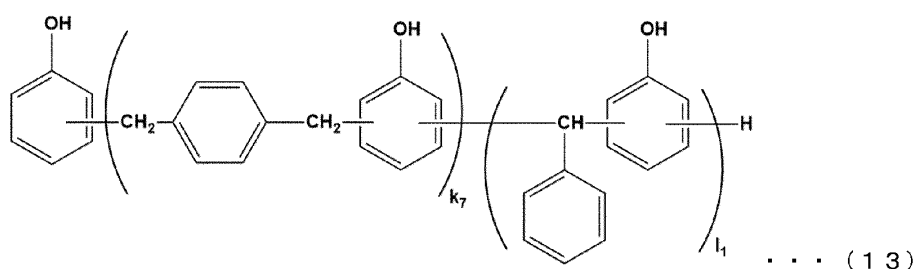
[0114] 上記フェノール系硬化剤の中でも組成物の硬化後の耐熱性、硬化性等の観点から、フェノールノボラック樹脂（例えば下記式（7）で表される化合物）、フェノールアラルキル樹脂（例えば下記式（8）で表される化合物）、ビフェニルアラルキル樹脂（例えば下記式（9）で表される化合物）、ナフトールノボラック樹脂（例えば下記式（10）で表される化合物）、ナフトールアラルキル樹脂（例えば下記式（11）で表される化合物）、トリスフェノールメタン型樹脂（例えば下記式（12）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジメトキシサイド重縮合物（例えば下記式（13）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジハライド重縮合物（例えば下記式（13）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・4, 4' -ジメトキシサイドビフェニル重縮合物（例えば下記式（14）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・4, 4' -ジハライドビフェニル重縮合物（例えば下記式（14）で表される化合物）等が好ましい。特にフェノールノボラック樹脂（例えば下記式（7）で表される化合物）、フェノールアラルキル樹脂（例えば下記式（8）で表される化合物）、ビフェニルアラルキル樹脂（例えば下記式（9）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジメトキシサイド重縮合物（例えば下記式（13）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジハライド重縮合物（例えば下記式（13）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・4, 4' -ジメトキシサイドビフェニル重縮合物（例えば下記式（14）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・4, 4' -ジハライドビフェニル重縮合物（例えば下記式（14）で表される化合物）が好ましい。

[0115] [化12]



[0116] (上記式 (7) ~ (12) において、 $k_1 \sim k_6$ はそれぞれ 0 以上の数を示す。
。)

[0117] [化13]



[0118] (上記式(13)、(14)において k_7 、 k_8 、 l_1 、 l_2 はそれぞれ1以上の数を示す。)

[0119] フェノール系硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂組成物(B)中の全エポキシ樹脂成分100質量部に対して好ましくは0.1~1000質量部であり、より好ましくは500質量部以下、更に好ましくは300質量部以下、特に好ましくは100質量部以下である。

[0120] <アミン系硬化剤>

アミン系硬化剤(ただし、第三級アミンを除く。)の例としては、脂肪族アミン類、ポリエーテルアミン類、脂環式アミン類、芳香族アミン類等が挙げられる。

[0121] 脂肪族アミン類としては、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、テトラ(ヒドロキシ

エチル) エチレンジアミン等が例示される。

[0122] ポリエーテルアミン類としては、トリエチレングリコールジアミン、テトラエチレングリコールジアミン、ジエチレングリコールビス(プロピルアミン)、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン類等が例示される。

[0123] 脂環式アミン類としては、イソホロンジアミン、メタセンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、ノルボルネンジアミン等が例示される。

[0124] 芳香族アミン類としては、テトラクロロ-p-キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、p-キシレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノアニソール、2, 4-トルエンジアミン、2, 4-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、2, 4-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-アミノフェノール、m-アミノベンジルアミン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリエタノールアミン、メチルベンジルアミン、 α -(m-アミノフェニル)エチルアミン、 α -(p-アミノフェニル)エチルアミン、ジアミノジエチルジメチルジフェニルメタン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等が例示される。

[0125] アミン系硬化剤は1種のみで用いても2種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で組み合わせて用いてもよい。

[0126] アミン系硬化剤は、エポキシ樹脂組成物(B)に含まれる全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基に対する硬化剤中の官能基の当量比で0.8~1.5の範囲となるように用いることが好ましい。この範囲内であると未反応のエポキシ基や硬化剤の官能基が残留しにくくなるために好ましい。

- [0127] 第三級アミンとしては、1，8-ジアザビシクロ（5，4，0）ウンデセーン-7、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等が例示される。
- [0128] 第三級アミンは1種のみで用いても2種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で組み合わせて用いてもよい。
- [0129] 第三級アミンは、エポキシ樹脂組成物（B）に含まれる全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基に対する硬化剤中の官能基の当量比で0.8～1.5の範囲となるように用いることが好ましい。この範囲内であると未反応のエポキシ基や硬化剤の官能基が残留しにくくなるために好ましい。
- [0130] <酸無水物系硬化剤>
酸無水物系硬化剤としては、酸無水物、酸無水物の変性物等が挙げられる。
- [0131] 酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ（エチルオクタデカン二酸）無水物、ポリ（フェニルヘキサデカン二酸）無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルハイミック酸無水物、トリアルキルトetraヒドロフタル酸無水物、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート二無水物、ヘット酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、5-（2，5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル）-3-メチル-3-シクロヘキサン-1，2-ジカルボン酸無水物、3，4-ジカルボキシ-1，2，3，4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、1-メチル-ジカルボキシ-1，2，3，4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物等が挙げられる。

[0132] 酸無水物の変性物としては、例えば、上述した酸無水物をグリコールで変性したもの等が挙げられる。ここで、変性に用いることのできるグリコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコール類や、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のポリエーテルグリコール類等が挙げられる。更には、これらのうちの2種類以上のグリコール及び／又はポリエーテルグリコールの共重合ポリエーテルグリコールを用いることもできる。

[0133] 酸無水物の変性物においては、酸無水物1モルに対してグリコール0.4モル以下で変性させることが好ましい。変性量が上記上限値以下であると、エポキシ樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎず、作業性が良好となる傾向にある。また、エポキシ樹脂との硬化反応の速度も良好となる傾向にある。

[0134] 酸無水物系硬化剤は1種のみでも2種以上を任意の組み合わせ及び配合量で組み合わせて用いてもよい。

[0135] 酸無水物系硬化剤を用いる場合、エポキシ樹脂組成物（B）中の全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基に対する硬化剤中の官能基の当量比で0.8～1.5の範囲となるように用いることが好ましい。この範囲内であると未反応のエポキシ基や硬化剤の官能基が残留しにくくなるために好ましい。

[0136] <アミド系硬化剤>

アミド系硬化剤としてはジシアンジアミド及びその誘導体、ポリアミド樹脂等が挙げられる。アミド系硬化剤は1種のみで用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

[0137] アミド系硬化剤を用いる場合、エポキシ樹脂組成物（B）中の全エポキシ樹脂成分とアミド系硬化剤との合計に対してアミド系硬化剤が0.1～20質量%となるように用いることが好ましい。

[0138] <イミダゾール類>

イミダゾール類としては、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4（5）-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-

ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノ-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリタイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリタイト、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加体、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加体、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、及びエポキシ樹脂と上記イミダゾール類との付加体等が例示される。

イミダゾール類は触媒能を有するため、一般的には硬化促進剤にも分類されうるが、本実施形態においては硬化剤として分類するものとする。

[0139] イミダゾール類は1種のみでも、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

[0140] イミダゾール類を用いる場合、エポキシ樹脂組成物（B）中の全エポキシ樹脂成分とイミダゾール類との合計に対してイミダゾール類が0.1～20質量%となるように用いることが好ましい。

[0141] <他の硬化剤>

本実施形態のエポキシ樹脂組成物（B）においては前記硬化剤以外にその他の硬化剤を用いることができる。その他の硬化剤は特に制限はなく、一般的にエポキシ樹脂の硬化剤として知られているものはすべて使用できる。

その他の硬化剤は1種のみで用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0142] [他のエポキシ樹脂]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物（B）は、前記エポキシ樹脂組成物（A）以外に、更に他のエポキシ樹脂を含むことができる。他のエポキシ樹脂を

含むことにより、本発明のエポキシ樹脂組成物（B）の耐熱性、耐応力性、耐吸水性、難燃性等を向上させることができる。

[0143] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（B）に用いることのできる他のエポキシ樹脂は、前記エポキシ樹脂組成物（A）に含まれるエポキシ樹脂（主としてエポキシ樹脂（3）及びエポキシ樹脂（5））以外のエポキシ樹脂すべてが該当する。

具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノール変性キシレン樹脂型エポキシ樹脂、ビスフェノールシクロデシル型エポキシ樹脂、ビスフェノールジイソプロピリデンレゾルシン型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ樹脂、メチルヒドロキノン型エポキシ樹脂、ジブチルヒドロキノン型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、メチルレゾルシン型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物（A）中のエポキシ樹脂（1）、（2）以外のテトラメチルピフェノール型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂、ジヒドロキシジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、チオジフェノール類から誘導されるエポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシアントラセン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシスチルベン類から誘導されるエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ピフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、テルペンフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、フェノール・ヒドロキシベンズアルデヒドの縮合物から誘導されるエポキシ樹脂、フェノール・クロトンアルデヒドの縮合物から誘導されるエポキシ樹脂、フェノール・グリオキサールの縮合物から誘導されるエポ

キシ樹脂、重質油又はピッチ類とフェノール類とホルムアルデヒド類との共縮合樹脂から誘導されるエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されるエポキシ樹脂、アミノフェノールから誘導されるエポキシ樹脂、キシレンジアミンから誘導されるエポキシ樹脂、メチルヘキサヒドロフタル酸から誘導されるエポキシ樹脂、ダイマー酸から誘導されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0144] これらは1種のみで用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で用いてもよい。

[0145] 上記エポキシ樹脂の中でも、組成物の流動性、更には硬化物の耐熱性や耐水性や難燃性等の観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物（A）中のエポキシ樹脂（3），（5）以外のテトラメチルピフェノール型エポキシ樹脂、4，4'-ビフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニルアラキル型エポキシ樹脂、フェノールアラキル型エポキシ樹脂、ジヒドロキシアントラセン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂が特に好ましい。

[0146] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（B）が、上記の他のエポキシ樹脂を含む場合、その含有量は組成物中の、全エポキシ樹脂成分100質量部に対して好ましくは0.01～60質量部であり、より好ましくは40質量部以下、更に好ましくは30質量部以下、特に好ましくは20質量部以下で、より好ましくは1質量部以上である。

[0147] [硬化促進剤]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物（B）は、硬化促進剤を含むことが好ましい。硬化促進剤を含むことにより、硬化時間の短縮、硬化温度の低温化が可能となり、所望の硬化物を得やすくすることができる。

[0148] 硬化促進剤は特に制限されない。具体例としては、有機ホスフィン類、ホスホニウム塩等のリン系化合物、テトラフェニルボロン塩、有機酸ジヒドラジド、ハロゲン化ホウ素アミン錯体等が挙げられる。

[0149] 硬化促進剤として使用可能なリン系化合物としては、トリフェニルホスフィン、ジフェニル（*p*-トリル）ホスフィン、トリス（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（アルキル・アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルコキシフェニル）ホスフィン、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン等の有機ホスフィン類、又はこれら有機ホスフィン類と有機ボロン類との錯体、これら有機ホスフィン類と無水マレイン酸、1, 4-ベンゾキノン、2, 5-トルキノン、1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルベンゾキノン、2, 6-ジメチルベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノン、フェニル-1, 4-ベンゾキノン等のキノン化合物、ジアゾフェニルメタン等の化合物を付加してなる化合物等が例示される。

[0150] 以上に挙げた硬化促進剤の中でも有機ホスフィン類、ホスホニウム塩が好ましく、有機ホスフィン類が最も好ましい。

硬化促進剤は、上記に挙げたもののうち、1種のみで用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

[0151] 硬化促進剤は、エポキシ樹脂組成物（B）中の全エポキシ樹脂成分100質量部に対して0.1重量以上20質量部以下の範囲で用いることが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1質量部以上で、より好ましくは15質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。硬化促進剤の含有量が上記下限値以上であると、良好な硬化促進効果を得ることができる。硬化促進剤の含有量が上記上限値以下であると、所望の硬化物性が得られやすいために好ましい。

[0152] [無機充填材]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）には無機充填材を配合することができる。無機充填材としては例えば、熔融シリカ、結晶性シリカ、ガラス粉、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、タルク、チッ化ホウ素等が挙げられる。これらは、１種のみで用いても２種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で組み合わせて用いてもよい。これらの中でも半導体封止の用途に用いる場合には、破碎型及び／又は球状の、熔融及び／又は結晶性シリカ粉末充填材が好ましい。

[0153] 無機充填材を使用することにより、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）を半導体封止材として用いたときに、半導体封止材の熱膨張係数を内部のシリコンチップやリードフレームに近づけることができる。また、半導体封止材全体の吸水量を減らすことができるため、耐ハンダクラック性を向上させることができる。

[0154] 無機充填材の平均粒子径は、通常１～５０μm、好ましくは１．５～４０μm、より好ましくは２～３０μmである。平均粒子径が上記下限値以上であると熔融粘度が高くなり過ぎず、流動性が低下しにくいために好ましい。

無機充填材の平均粒子径が上記上限値以下であると成形時に金型の狭い隙間に充填材が目詰まりしにくく、材料の充填性が向上しやすくなるために好ましい。

[0155] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）に無機充填材を用いる場合、無機充填材はエポキシ樹脂組成物全体の６０～９５質量％の範囲で配合することが好ましい。

[0156] [離型剤]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）には離型剤を配合することができる。離型剤としては例えば、カルナバワックス等の天然ワックスや、ポリエチレンワックス等の合成ワックス、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸類及びその金属塩類、パラフィン等の炭化水素系離型剤を用いることができる。これらは、１種のみで用いても２種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で組み合わせて用いてもよい。

[0157] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（B）に離型剤を配合する場合、離型剤の配合量は、エポキシ樹脂組成物（B）中の全エポキシ樹脂成分100質量部に対して、好ましくは0.1～5.0質量部、より好ましくは0.5～3.0質量部である。離型剤の配合量が上記範囲内であると、エポキシ樹脂組成物（B）の硬化特性を維持しつつ、良好な離型性を発現することができるために好ましい。

[0158] [カップリング剤]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物（B）には、カップリング剤を配合することが好ましい。カップリング剤は無機充填材と併用することが好ましい。カップリング剤を配合することにより、マトリックスであるエポキシ樹脂と無機充填材との接着性を向上させることができる。カップリング剤としてはシランカップリング剤、チタネートカップリング剤等が挙げられる。

[0159] シランカップリング剤としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン、更に、エポキシ系、アミノ系、ビニル系の高分子タイプのシラン等が挙げられる。

[0160] チタネートカップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル・アミノエチル)チタネート、ジイソプロピルビス(ジオクチルホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラ

オクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（２，２－ジアリルオキシメチルー１－ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート等が挙げられる。

[0161] これらのカップリング剤は、いずれも１種のみで用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

[0162] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）にカップリング剤を用いる場合、その配合量は、全エポキシ樹脂成分１００質量部に対し、好ましくは０．１～３．０質量部である。カップリング剤の配合量が上記下限値以上であると、カップリング剤を配合したことによるマトリックスであるエポキシ樹脂と無機充填材との密着性の向上効果が向上する傾向にある。カップリング剤の配合量が上記上限値以下であると、得られる硬化物からカップリング剤がブリーダウトしにくくなるために好ましい。

[0163] [その他の配合成分]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）には、前記した以外の成分（本発明において、「その他の配合成分」と称することがある。）を配合することができる。その他の配合成分としては例えば、難燃剤、可塑剤、反応性希釈剤、顔料等が挙げられる。これらは、必要に応じて適宜に配合することができる。本実施のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）には上記で挙げた成分以外のものを配合してもよい。

[0164] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）に用いる難燃剤としては、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノール樹脂等のハロゲン系難燃剤、三酸化アンチモン等のアンチモン化合物、赤燐、リン酸エステル類、ホスフィン類等のリン系難燃剤、メラミン誘導体等の窒素系難燃剤及び水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤等が挙げられる。

[0165] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）を硬化させる方法については特に限定されない。通常、加熱による熱硬化反応により硬化物を得ることができ

る。熱硬化反応時には、用いた硬化剤の種類によって硬化温度を適宜選択することが好ましい。例えば、フェノール系硬化剤を用いた場合、硬化温度は通常130～300℃である。これらの硬化剤に硬化促進剤を添加することで、その硬化温度を下げることも可能である。反応時間は、1～20時間が好ましく、より好ましくは2～18時間、更に好ましくは3～15時間である。反応時間が上記下限値以上であると硬化反応が十分に進行しやすくなる傾向にあるために好ましい。反応時間が上記上限値以下であると加熱による劣化、加熱時のエネルギーロスを低減しやすいために好ましい。

[0166] [用途]

本実施形態の硬化性樹脂組成物（B）を用いた硬化物は、吸水が少なく電子材料として、成形時の耐熱クラック性、及び長期間使用したときの電氣的信頼性に優れている。

[0167] 従って、本実施形態の硬化性樹脂組成物（B）及びその硬化物は、これらの物性が求められる用途であれば、いかなる用途にも有効に用いることができる。例えば、光学材料、自動車用電着塗料等の自動車用塗料、船舶・橋梁用重防食塗料、飲料用缶の内面塗装用塗料等の塗料分野；複合材料、積層板、半導体封止材、液状絶縁封止材、絶縁粉体塗料、コイル含浸用等の電気電子分野；橋梁の耐震補強、コンクリート補強、建築物の床材、水道施設のライニング、排水・透水舗装、構造・車両・航空機用接着剤の土木・建築・接着剤分野等の用途にいずれにも好適に用いることができる。これらの中でも特に電気・電子部品に有用である。

[0168] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物（B）は、前記用途に対し硬化後に使用してもよく、前記用途の製造工程にて硬化させてもよい。

[0169] [積層板]

本実施形態の硬化性樹脂組成物（B）を用いる積層板の製造方法としては、繊維質基材に本実施形態の硬化性樹脂組成物（B）よりなる前述の樹脂ワニスを含浸させたプリプレグを含む積層物を加熱加圧して硬化させて積層板を製造する方法が挙げられる。

[0170] より具体的には、樹脂ワニスを繊維質基材に含浸させて乾燥し、溶剤を除去してプリプレグとする。このプリプレグと、必要に応じて使用する他の基材とを積層して積層物を形成し、該積層物を加熱加圧して硬化させ、積層板を得る。

[0171] 該積層物におけるプリプレグの積層数は、1層であってもよく、2層以上であってもよい。該積層物においては、プリプレグ以外の他の基材を積層してもよい。他の基材としては、例えば、銅箔等の金属箔が挙げられる。

[0172] 繊維質基材を構成する繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、ステンレス繊維等の無機繊維；綿、麻、紙等の天然繊維；ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等の合成有機繊維が挙げられる。これらの繊維は、いずれか1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0173] 繊維質基材の形状は、特に限定されず、例えば、短繊維、ヤーン、マット、シート等が挙げられる。

[0174] 繊維質基材に含浸させる樹脂ワニスの量としては、特に限定されず、例えば、含浸させる樹脂ワニスの固形分量が、繊維質基材（100質量%）に対して30～50質量%程度となるようにする。

積層物を加熱加圧する際の加熱温度は、前述の硬化温度が好ましい。加圧条件としては、2～20kN/m²が好ましい。

[0175] このようにして製造される積層板は、繊維質基材と樹脂ワニスの硬化物とを含む繊維強化樹脂層を備える。積層板が備える繊維強化樹脂層の数は1層でもよく2層以上でもよい。前述の通り、積層板は、銅箔等の金属箔層を有していてもよい。

[0176] [封止材]

本実施形態の硬化性樹脂組成物（B）を封止材として用いる場合、本実施形態の硬化性樹脂組成物が適用される封止材の形状は、特に限定されず、例えば、公知の半導体等で採用される形状と同様の形状を採用できる。

本実施形態の硬化性樹脂組成物（B）を用いて封止材を形成する方法とし

ては、例えばトランスファー成形法、圧縮成形法等を用いて半導体を封止する方法が挙げられる。

実施例

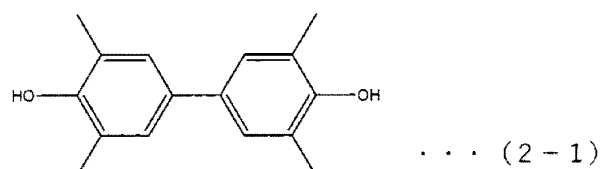
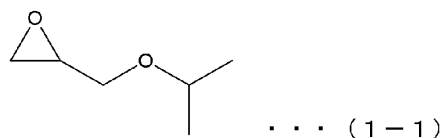
[0177] 以下、本発明を実施例に基づいてより具体的に説明する。本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限又は下限の好ましい値としての意味をもつものであり、好ましい範囲は前記した上限又は下限の値と、下記実施例の値又は実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

[0178] [使用原料等]

以下の実施例及び比較例で用いた原料、反応生成物等の構造式は以下の通りである。

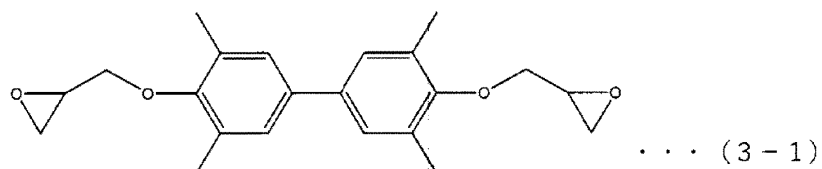
[0179]

[化14]

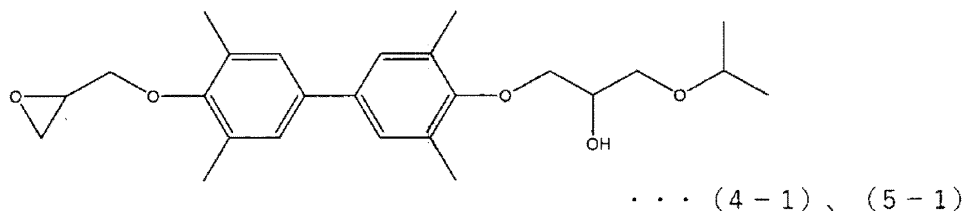


テトラメチルビフェノール:三菱ケミカル社製

<エポキシ樹脂(3)>



<エポキシ樹脂(4)又は(5)>



[0180] [測定・評価方法]

以下の実施例及び比較例で得られたエポキシ樹脂（エポキシ樹脂組成物）及びその硬化物の物性等の測定・評価方法は以下の通りである。

[0181] [エポキシ樹脂組成物]

<エポキシ当量>

「1当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量」と定義され、JIS K 7236に準じて測定した。

[0182] <エポキシ樹脂組成物の組成>

エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂（3-1）、（4-1）、（5-1）

）の含有割合については、J I S K 0 1 2 4に基づき、以下の装置及び条件によるLC分析を行い、エポキシ樹脂（3－1）、エポキシ樹脂（4－1）、（5－1）、その他の成分で表されるLCチャートの各A r e aの面積％を、エポキシ樹脂（3－1）、エポキシ樹脂（4－1）、（5－1）及びその他の成分の合計の面積％で除して割合（質量％）と算出した。

装置：W a t e r s社製高速液体クロマトグラフィーW a t e r s 2 6 9 0

カラム：東ソー社製T S K g e l O D S－1 2 0 A（カラム寸法4．6 m m l．D．×1 5 c m）

溶離液：アセトニトリル／水＝3 0／7 0を6 0分で1 0 0／0にするグラジエント分析流速：1 m L／m i n

検出器：U V（2 8 0 n m）

温度：3 5℃

試料濃度：0．1％

インジェクション量：1 0 μ L

ピーク面積の解析ソフト：W a t e r s社製E m p o w e r 2

[0183] ＜加水分解性塩素量＞

0．5 gのエポキシ樹脂を2 0 m Lのジオキサンに溶解し、1 NのK O H／エタノール溶液5 m Lで3 0分還流した後、0．0 1 N硝酸銀溶液で滴定して定量した。

[0184] ＜融点＞

示差走査熱量測定器（製）を用いて測定した。サンプル5 m gに対して1 0℃／m i nで昇温したときの発熱ピークトップ時の温度を融点として採用した。

[0185] ＜結晶化時間＞

エポキシ樹脂組成物2 0 gをアルミ製の皿の上に秤量し、セーフベンドライヤー（製）中1 3 0℃で1時間加熱して融解させた。セーフベンドライヤーから皿を取り出し、室温に置いてから結晶が3カ所で析出するまでの時間を確認し、結晶化時間とした。

[0186] [硬化物]

＜ガラス転移温度 T_g ($\tan \delta$) 及び貯蔵弾性率 E' (250°C)＞

硬化物を縦5 cm、横1 cm、厚さ4 mmに切削して得られた試験片を用いて、以下の条件で動的粘弾性測定 (DMA: Dynamic Mechanical Analysis) を行い、 T_g ($\tan \delta$) 及び 250°C での貯蔵弾性率 (E') を測定した。

分析装置: セイコーインスツルメント社製 EXSTAR 6100

測定モード: 3点曲げモード

測定温度範囲: 30°C から 280°C

昇温速度: $5^\circ\text{C}/\text{min}$

降温速度: $5^\circ\text{C}/\text{min}$

※ $\tan \delta$ のピークトップでの温度を T_g ($\tan \delta$) とした。

[0187] <吸水試験>

硬化物を縦2 cm、横2 cm、厚さ4 mmに切削して得られた試験片を製作し、恒温恒湿装置 (ナガノサイエンス株式会社「LH21-11P」) 内で、 $85^\circ\text{C}/85\% \text{RH}$ 雰囲気下で24時間放置した後、吸水前後の試験片の質量から下記式で硬化物の吸水率を算出した。

$$\text{吸水率}(\%) = \{ (\text{給水後の試験片の質量} - \text{給水前の試験片の質量}) / (\text{給水前の試験片の質量}) \} \times 100$$

[0188] [エポキシ樹脂 (エポキシ樹脂組成物 (A)) の製造及び評価]

[実施例1]

温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量5 Lの四口フラスコに、原料フェノール (2-1): テトラメチルビフェノール (三菱ケミカル社製) 200 g、エピクロルヒドリン1071 g、化合物 (1-1) 5.4 g、イソプロピルアルコール417 g、水150 gを仕込み、 40°C に昇温して均一に溶解させた後、48.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液159 gを90分かけて滴下した。滴下と同時に、 40°C から 65°C まで90分かけて昇温した。その後、 65°C で30分保持し反応を完了させ、5 Lの分液ロートに反

応液を移し、65℃の温水300gを加えて65℃まで冷却して1時間静置した。静置後、分離した油層と水層から水層を抜き出し、副生塩及び過剰の水酸化ナトリウムを除去した。その後、150℃の減圧下でエピクロルヒドリンを完全に除去した。

[0189] その後、メチルイソブチルケトン439gを仕込み、65℃に昇温して均一に溶解させた後、48.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液6.2gを仕込み、60分反応させた後、水400gを用いて水洗を4回行った。その後、150℃の減圧下でメチルイソブチルケトン完全に除去して実施例1のエポキシ樹脂組成物を得た。下記に示す方法によって、エポキシ当量(g/eq)、エポキシ樹脂(3-1)、(4-1)、(5-1)の含有量(%)の算出、加水分解性塩素量(質量ppm)、融点(℃)、結晶化速度(秒)の測定を行った。

結果を表1に示す。

[0190] [実施例2]

実施例1において、化合物(1-1)の仕込み量を10.7gに変更した以外は同様に実施して実施例2のエポキシ樹脂組成物を得、同様にエポキシ当量(g/eq)、エポキシ樹脂(3-1)、(4-1)、(5-1)の含有量(%)の算出、加水分解性塩素量(質量ppm)、融点(℃)、結晶化速度(秒)の測定を行った。

結果を表1に示す。

[0191] [実施例3]

実施例1において、化合物(1-1)の仕込み量を21.4gに変更した以外は同様に実施して実施例3のエポキシ樹脂組成物を得、同様にエポキシ当量(g/eq)、エポキシ樹脂(3-1)、(4-1)、(5-1)の含有量(%)の算出、加水分解性塩素量(質量ppm)、融点(℃)、結晶化速度(秒)の測定を行った。

結果を表1に示す。

[0192] [実施例4]

実施例 1 において、化合物 (1-1) の仕込み量を 36.4 g と変更した以外は同様に実施して実施例 4 のエポキシ樹脂組成物を得、同様にエポキシ当量 (g/e q)、エポキシ樹脂 (3-1)、(4-1)、(5-1) の含有量 (%) の算出、加水分解性塩素量 (質量 ppm)、融点 (°C)、結晶化速度 (秒) の測定を行った。

結果を表 1 に示す。

[0193] [実施例 5]

実施例 1 において、化合物 (1-1) の仕込み量を 53.5 g に変更した以外は同様に実施して実施例 5 のエポキシ樹脂組成物を得、同様にエポキシ当量 (g/e q)、エポキシ樹脂 (3-1)、(4-1)、(5-1) の含有量 (%) の算出、加水分解性塩素量 (質量 ppm)、融点 (°C)、結晶化速度 (秒) の測定を行った。

結果を表 1 に示す。

[0194] [実施例 6]

実施例 1 において、化合物 (1-1) の仕込み量を 107 g に変更した以外に同様に実施して実施例 6 のエポキシ樹脂組成物を得、同様にエポキシ当量 (g/e q)、エポキシ樹脂 (3-1)、(4-1)、(5-1) の含有量 (%) の算出、加水分解性塩素量 (質量 ppm)、融点 (°C)、結晶化速度 (秒) の測定を行った。

結果を表 1 に示す。

[0195] [実施例 7]

実施例 1 において、エピクロルヒドリンの仕込み量を 765 g に、化合物 (1-1) の仕込み量を 15.3 g に、イソプロピルアルコールの仕込み量を 297 g に、水を 0 g に変更した以外は同様に実施して実施例 7 のエポキシ樹脂組成物を得、同様に下記に示す方法によって、エポキシ当量 (g/e q)、エポキシ樹脂 (3-1)、(4-1)、(5-1) の含有量 (%) の算出、加水分解性塩素量 (質量 ppm)、融点 (°C)、結晶化速度 (秒) の測定を行った。

結果を表 1 に示す。

[0196] [比較例 1]

実施例 1 において、化合物 (1-1) を用いなかったこと以外は同様に実施して比較例 1 のエポキシ樹脂組成物を得、同様にエポキシ当量 (g/e q)、エポキシ樹脂 (3-1)、(4-1)、(5-1) の含有量 (%) の算出、加水分解性塩素量 (質量 ppm)、融点 (°C)、結晶化速度 (秒) の測定を行った。

結果を表 1 に示す。

[0197] [比較例 2]

実施例 7 において、化合物 (1-1) を用いなかったこと以外は同様に実施して比較例 2 のエポキシ樹脂組成物を得、同様にエポキシ当量 (g/e q)、エポキシ樹脂 (3-1)、(4-1)、(5-1) の含有量 (%) の算出、加水分解性塩素量 (質量 ppm)、融点 (°C)、結晶化速度 (秒) の測定を行った。

結果を表 1 に示す。

[0198] [比較例 3]

比較例 1 と同様の操作によりエポキシ樹脂組成物を得た。その後、得られたエポキシ樹脂組成物に対して、プロピレングリコールモノメチルエーテル中で 3 回晶析操作を行い、含有されている溶剤を減圧下で留去して、比較例 3 のエポキシ樹脂組成物を得、以下同様にエポキシ当量 (g/e q)、エポキシ樹脂 (3-1)、(4-1)、(5-1) の含有量 (%) の算出、加水分解性塩素量 (質量 ppm)、融点 (°C)、結晶化速度 (秒) の測定を行った。

結果を表 1 に示す。

[0199]

[表1]

表 1

			実施例							比較例		
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
製造条件	テトラメチル ビフェノール	g	200	200	200	200	200	200	200	200	200	再結晶により製造
	エピクロルヒドリン	g	1071	1071	1071	1071	1071	1071	765	1071	765	
	イソプロピル アルコール	g	417	417	417	417	417	417	297	417	297	
	水	g	150	150	150	150	150	150	0	150	0	
	化合物(1-1)	g	5.4	10.7	21.4	36.4	53.5	107	15.3	0	0	
	エピクロルヒドリン に対する 化合物(1-1) の割合	質量%	0.5	1.0	2.0	3.4	5.0	10.0	2.0	0	0	
結果	エポキシ当量	g/eq	184	184	187	186	186	190	186	184	185	177
	エポキシ樹脂 (3-1)の含有量	質量%	92.3	90.1	89.6	88.5	90.5	88.1	90.0	91.9	89.7	99.9
	エポキシ樹脂 (4-1)、(5-1) の含有量	質量%	0.34	0.54	0.99	1.65	2.43	4.69	1.18	0.07	0.05	0
	加水分解性 塩素量	質量 ppm	200	305	279	381	207	227	191	242	188	10
	融点	°C	107	105	105	106	106	106	106	110	109	115
	結晶化時間	秒	330	630	690	780	540	900	720	420	460	150

[0200] [硬化物の作製及び評価]

[実施例 8 ～ 12 及び比較例 4、5]

表 2 に示す割合で、実施例 1 ～ 5 及び比較例 1、3 のエポキシ樹脂組成物と、硬化剤（フェノールノボラック樹脂（群栄化学社製商品名「PSM4261」））及び硬化触媒（トリフェニルホスフィン（北興化学工業社製商品名「ホクコーTPP」））を配合し、100℃まで加温して均一になるまで攪拌して、それぞれエポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成

物を 120℃で2時間、175℃にて6時間加熱して硬化させることで硬化物を得た。

得られた硬化物について、T_g及び貯蔵弾性率の測定と吸水試験を行って、結果を表2に示した。なお、表2中の「部」は「質量部」を表す。

[0201] [表2]

表2

			実施例					比較例	
			8	9	10	11	12	4	5
エポキシ樹脂組成物	実施例1のエポキシ樹脂	部	100	—	—	—	—	—	—
	実施例2のエポキシ樹脂	部	—	100	—	—	—	—	—
	実施例3のエポキシ樹脂	部	—	—	100	—	—	—	—
	実施例4のエポキシ樹脂	部	—	—	—	100	—	—	—
	実施例5のエポキシ樹脂	部	—	—	—	—	100	—	—
	比較例1のエポキシ樹脂	部	—	—	—	—	—	100	—
	比較例3のエポキシ樹脂	部	—	—	—	—	—	—	100
	硬化剤	部	57	57	56	56	56	57	59
	硬化促進剤	部	1	1	1	1	1	1	1
結果	ガラス転移温度	℃	152	146	149	149	148	152	155
	貯蔵弾性率	MPa	14	21	15	20	23	21	24
	吸水率	%	0.87	0.73	0.89	0.81	0.82	0.92	0.91

[0202] [結果の評価]

実施例1～7より、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂（4）又は（5）の含有量は、反応時のエピクロロヒドリンに対する化合物（1）（化合物（6））の量によって制御できることが分かった。反応時の化合物（1）（化合物（6））の含有量をコントロールすることによって、低温で流動する特性を有するエポキシ樹脂を得ることができる。

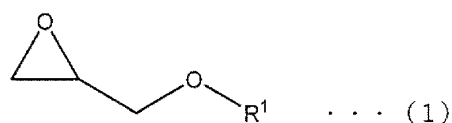
また、実施例8～12の結果より、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂（4）又は（5）の含有量の制御された範囲において、その硬化物は、貯蔵弾性率が低く、吸水率の低い特性を有するものとなる。

この結果より、エポキシ樹脂（４）又は（５）を所定の割合で含むエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂組成物製造時の生産効率が高く、半導体製造時に環境への負荷が少なく、耐熱耐久性及び機械特性、吸水性の観点から、信頼性の高い電子材料の原料となりうることが分かる。

請求の範囲

〔請求項1〕 原料フェノール化合物又は原料アミン化合物と、エピハロヒドリンとを反応させてエポキシ樹脂を製造する方法において、下記式（1）で表される化合物の存在下に反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法。

〔化1〕

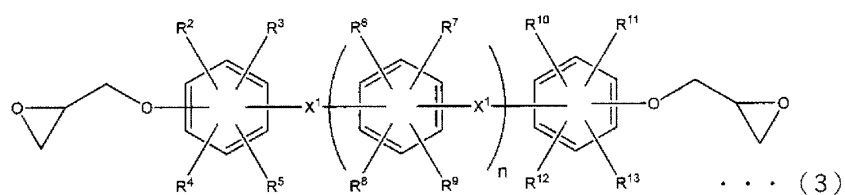
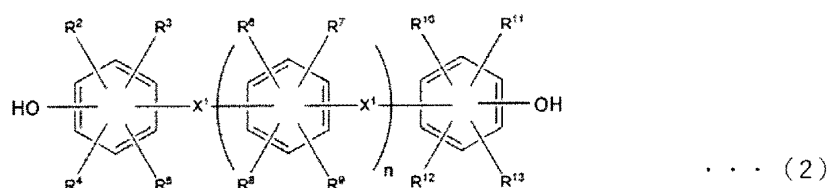


（上記式（1）中、 R^1 は炭素数2～8の脂肪族炭化水素基を表す。）

〔請求項2〕 前記式（1）で表される化合物の量が、前記エピハロヒドリンに対して0.01～19質量%である、請求項1に記載のエポキシ樹脂の製造方法。

〔請求項3〕 前記原料フェノール化合物が、下記式（2）で表されるものであり、前記エポキシ樹脂が、下記式（3）で表されるエポキシ化合物を含む、請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂の製造方法。

〔化2〕

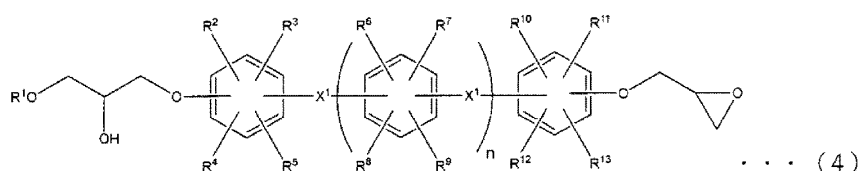


（上記式（2）及び（3）中、 X^1 は、炭素数1～13の2価の炭化水素基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 及び $-\text{CO}$

一からなる群より選ばれる基又は直接結合であり、 $R^2 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～12のアルケニル基又は炭素数2～12のアルキニル基である。 n は0～10の整数を表す。）

[請求項4] 前記エポキシ樹脂が、下記式(4)で表されるエポキシ化合物を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂の製造方法。

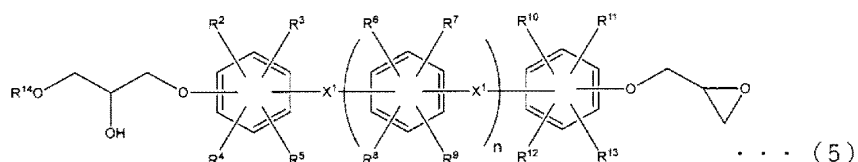
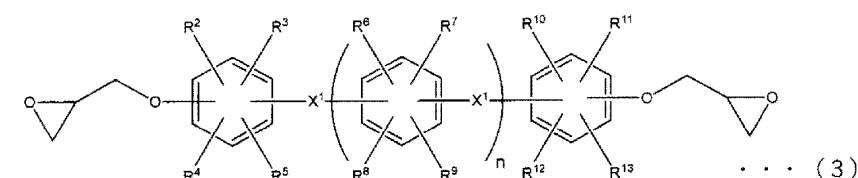
[化3]



(上記式(4)中、 X^1 、 $R^2 \sim R^{13}$ 、 n は、式(2)及び式(3)中のものと同義であり、 R^1 は式(1)中のものと同義である。)

[請求項5] 下記式(3)で表されるエポキシ化合物を80.0～99.9質量%含み、且つ下記式(5)で示されるエポキシ化合物を0.1～8.0質量%含むエポキシ樹脂組成物(A)。

[化4]



(上記式(3)及び(5)中、 X^1 は、炭素数1～13の2価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 及び $-CO-$ からなる群より選ばれる基又は直接結合であり、 $R^2 \sim R^{13}$ は、そ

れぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基又は炭素数 2 ～ 12 のアルキニル基である。n は 0 ～ 10 の整数を表す。R¹⁴ は炭素数 3 ～ 8 の非直鎖型の脂肪族炭化水素基である。)

- [請求項6] 加水分解性塩素量が 1000 質量 ppm 以下である、請求項 5 に記載のエポキシ樹脂組成物 (A)。
- [請求項7] 請求項 5 又は 6 に記載のエポキシ樹脂組成物 (A) を含み、前記エポキシ樹脂組成物 (A) 100 質量部に対し、硬化剤を 0.01 ～ 1000 質量部含むエポキシ樹脂組成物 (B)。
- [請求項8] 前記硬化剤がフェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤及びアミド系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 7 に記載のエポキシ樹脂組成物 (B)。
- [請求項9] 請求項 7 又は 8 に記載のエポキシ樹脂組成物 (B) を硬化させてなる硬化物。
- [請求項10] 請求項 7 又は 8 に記載のエポキシ樹脂組成物 (B) を硬化させてなる電気・電子部品。