

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂組成物、樹脂ペースト、樹脂フィルム、及び半導体装置
技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂組成物、樹脂ペースト、樹脂フィルム、及び半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 従来から、エポキシ樹脂は、半導体素子を始めとした電気電子部品の絶縁材料、封止材、接着材、導電性材料や繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂、モーターコイルの含浸固着剤等の、幅広い用途に利用されている。

[0003] 中でも半導体装置の封止材や接着材としては、接着性に優れ、かつ高い信頼性を示すエポキシ樹脂組成物が用いられている。前記エポキシ樹脂組成物の構成成分としては、例えば、エポキシ樹脂、前記エポキシ樹脂と反応性を有するフェノール樹脂等の硬化剤、前記エポキシ樹脂と前記硬化剤との反応を促進する硬化促進剤が一般に用いられている。

[0004] 近年、電子機器の高性能化に伴って半導体装置の高集積化が進み、半導体装置の半田接合部は、ますます狭ピッチ／狭ギャップ化している。また、半導体チップそれぞれの大面積化も進んでいることから、半導体装置の封止材には、狭い間隙を浸透して充填できる樹脂ペーストや、面積の広いチップ全体を一括して封止・接着できる樹脂フィルムが求められている。

さらに、電子部品の高密度化や扱う電子情報の大容量化に伴って、半導体装置の発熱量が大きくなっているため、これら半導体装置に用いられる封止材及び接着材には、ガラス転移温度が高いことに加えて、ガラス転移温度以上の高温領域における弾性率低下が小さいことが求められている。常温とガラス転移温度以上で弾性率差が大きいと、電子機器が発熱した際に、硬化層の物性が大きく変化してしまい、封止や接着の信頼性が低下する傾向にあるためである。

[0005] 一方、携帯電話等に代表される電子機器におけるメモリパッケージにおいては、半導体チップを多段に積層したスタックドMCP (Multi Chip Package) の採用が進んでいる。スタックドMCPにおける回路基板と半導体チップとの接着や、半導体チップ間の接着には、厚みが均一で、チップに傾きが生じにくい利点のため、主に樹脂フィルムが使用されている。

このような樹脂フィルムにおいても、小型化・高集積化のため、より膜厚の薄い樹脂フィルムが求められている。さらに、配線の微細化・高密度化に伴って、半導体チップの発熱量が大きくなっているため、上記と同様に高いガラス転移温度と高温領域における弾性率の低下を抑制することが求められている。

[0006] 半導体装置の封止材や接着材としては、例えば、各種電子部材と回路基板の間に充填させてから硬化させる材料として、3官能のエポキシ樹脂と芳香族アミンのような硬化剤、フィラー等からなるペースト状の樹脂組成物が知られている（例えば、特許文献1参照）。また、予め樹脂フィルム供給した半導体チップを回路基板に対して熱圧着・硬化させることで、電気的接続と封止とを同時に行うこともある。このような材料としては、例えば、多官能のエポキシ樹脂と硬化剤、フィラー等からなるフィルム型接着材が知られている（例えば、特許文献2参照）。

また、半導体チップと回路基板、及び半導体チップ同士を接着させる樹脂フィルムとしては、例えば、多官能のエポキシ樹脂とイミダゾールのような硬化剤、フィラー等からなるフィルム型接着材が知られている（例えば、特許文献3）。

一方で、エポキシ樹脂組成物の安定性及び速硬化性に関しては、例えば、イミダゾール環2位に置換フェニル基を有するイミダゾール系化合物からなるアニオン硬化性化合物用硬化剤含む硬化性組成物が開示されている（例えば、特許文献4参照）。かかる硬化性組成物は、150℃付近の高温領域で選択的にエポキシ樹脂の硬化反応を行うことができ、保存安定性にも優れる

ことが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第7103401号公報

特許文献2：特許第6536281号公報

特許文献3：特許第7178529号公報

特許文献4：特開2016-29152号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 一般に、高ガラス転移温度や高温時の弾性率低下抑制を達成するには、特許文献1～3に開示されているように、エポキシ樹脂組成物に3官能以上の多官能エポキシ樹脂（以下、単に「多官能エポキシ樹脂」とも記す）を配合し、硬化層の架橋密度を上げる方法が有効である。しかしながら、本発明者らが検討したところ、多官能エポキシ樹脂存在下では、加熱初期の増粘が速いため、エポキシ樹脂や硬化剤の官能基が反応しきる前に硬化してしまい、十分な架橋密度が得られず、想定よりもガラス転移温度が低かったり、高温時の弾性率低下が著しかったりする、という課題を有していることを確認した。特にガラス転移温度に関しては、従来、多官能エポキシ樹脂を配合しても、硬化温度以上のガラス転移温度を得ることは困難であり、改善の余地がある。

[0009] また、ますます緻密化する電子部品の封止及び接着においては、用いるエポキシ樹脂組成物は、均一性が重要であり、固体分散型の硬化剤又は硬化促進剤を含まないことが理想である。これら固体分散型硬化剤を用いると、閉塞が発生することで、間隙への充填性が悪化し、半導体チップ全体を封止することが困難となるし、樹脂フィルムであれば、薄膜化した際に粒残りが発生し、成膜性が悪化する傾向にある。従って、特許文献2及び特許文献3で使用されているような固体分散型の硬化剤あるいは硬化促進剤では、より緻

密な封止や接着を求められる場合に対応できない、という課題を有している。

[0010] 一方で、特許文献4に開示されているアニオン硬化性化合物用硬化剤では、保管時の安定性と150℃付近の高温領域での硬化性を両立できることが示されているものの、緻密化する半導体装置の封止材や接着材等の用途において求められる高いガラス転移温度と高温時と高温時の弾性率低下抑制とのいずれも満足する組成については何ら明示されておらず、未だ検討の余地がある。

加えて、本発明者らが検討したところ、特許文献4に開示されているアニオン硬化性化合物用硬化剤を用いるのみでは、充填性に課題があることを確認した。充填性は、電子部品の封止や接着を行う際に、間隙や各半導体チップ、電子部品の形状に合わせて、隙間なくエポキシ樹脂組成物が行き渡らせるために重要である。良好な充填性を得るためには、上述の均一性に加えて、例えば110℃～130℃に加熱した際に、エポキシ樹脂組成物が低粘度状態を維持できる時間が確保できることが必要となる。低粘度状態を保てる時間が短いと、充填不良を起こし、信頼性に優れた封止や接着を行うことができない。

[0011] そこで本発明においては、上述した従来技術の課題に鑑み、完全に均一、かつ、十分な充填性を有し、多官能エポキシ樹脂を配合していても、高いガラス転移温度に加えて、高温時の弾性率低下を抑えることのできるエポキシ樹脂組成物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

[0012] 本発明者らは、鋭意検討した結果、3官能以上の多官能エポキシ樹脂と、特定の構造を有するイミダゾール化合物とを含有するエポキシ樹脂組成物であって、 $130 \leq T \leq 150$ を満たす温度 T ℃一定にて保持した際に、温度 T ℃となったときを基準として、粘度が $10000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に到達するまでの時間 t 分とした場合、 $1/T$ （横軸）に対して、 $\ln t$ （縦軸）をプロットして得られる直線の傾き α が $690 \leq \alpha \leq 1000$ を満たすことにより、

完全に均一、かつ、十分な充填性を有し、多官能エポキシ樹脂を配合した際に、硬化温度を超える顕著に高いガラス転移温度に加え、高温時の弾性率低下を抑えることができるエポキシ樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[0013] [1]

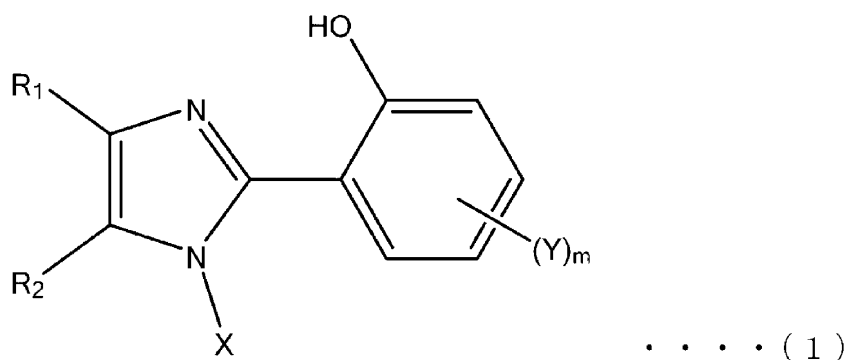
成分(A)：エポキシ樹脂と、

成分(B)：下記式(1)で表される化合物、及び／又は下記式(2)で表される化合物と、を、含み、

前記成分(A)は3官能以上の多官能エポキシ樹脂を少なくとも1種含み、

、
 $130 \leq T \leq 150$ を満たす温度 $T^{\circ}\text{C}$ 一定にて保持した際に、温度 $T^{\circ}\text{C}$ となったときを基準として、粘度が $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ に到達するまでの時間 t 分とした場合、 $1/T$ (横軸)に対して、 $\ln t$ (縦軸)をプロットして得られる直線の傾き α が $690 \leq \alpha \leq 1000$ を満たす、
 エポキシ樹脂組成物。

[化1]



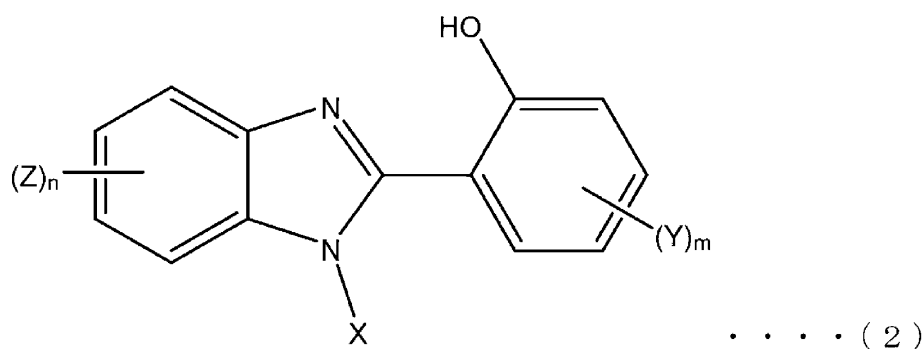
(式(1)中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数6～20のシクロ

アルキル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、 R_1 、 R_2 は、それぞれ、同一であっても、異なってもよく、 R_1 、 R_2 が結合して芳香族性を有さない縮合環を形成していてもよく、

X は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～20のアラルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数4～20のヘテロアリールアルキル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、

Y は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリールオキシ基、及び置換基を有してもよい炭素数1～20のアシル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、複数ある場合の Y はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つ以上の Y がそれぞれ結合して、単環又は縮合環を形成していてもよく、 m は、1～4の整数である。)

[化2]



(式(2)中、 X は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～20のアラルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数4～20のヘテロアリールアルキル基からなる群より選ばれるいずれか

一種であり、

Y、Zは、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリールオキシ基、及び置換基を有してもよい炭素数1～20のアシル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、Y、Zはそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つ以上のY、2つ以上のZがそれぞれ結合して、単環又は縮合環を形成していてもよく、m、nは、それぞれ独立して、1～4の整数である。)

[2]

前記成分(A)が、さらに2官能以下のエポキシ樹脂を含む、

[1]に記載のエポキシ樹脂組成物。

[3]

3官能以上の多官能エポキシ樹脂と2官能以下のエポキシ樹脂との配合比率(質量比)が1:0.1～1:10の範囲である、

[2]に記載のエポキシ樹脂組成物。

[4]

前記成分(A)が芳香環を有するエポキシ樹脂を含む、

[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[5]

前記成分(A)が芳香環を有さないエポキシ樹脂を含む、

[1]～[4]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[6]

前記成分(B)において、

式(1)中、Yが、水素原子、水酸基、カルボキシ基、置換基を有さない炭素数1～20のアルコキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基、置換基として水酸基及び／又はカ

ルボキシ基を有する炭素数1～20のアルコキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数6～20のアリール基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数6～20のアリールオキシ基、及び置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアシル基からなる群より選ばれる一種であり、

式(2)中、Y、Zが、水素原子、水酸基、カルボキシ基、置換基を有さない炭素数1～20のアルコキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアルコキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数6～20のアリール基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数6～20のアリールオキシ基、及び置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアシル基からなる群より選ばれる一種である、

[1]～[5]のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[7]

前記成分(B)において、

前記式(1)で表される化合物が、

2-(2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール、2-(2-ヒドロキシフェニル)-4-(5)-メチルイミダゾール、4-エチル-(2-ヒドロキシフェニル)-5-メチルイミダゾール、(2-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピル-5-メチルイミダゾール、4-ブチル-(2-ヒドロキシフェニル)-5-メチルイミダゾール、及び2-(2-ヒドロキシ-3-(5)-メトキシフェニル)イミダゾールからなる群より選ばれるいずれか、

及び／又は、

前記式(2)で表される化合物が、

2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-(5)-メトキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(1-ヒドロキシナフタレン-2-イル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシ

ナフタレン-1-イル) ベンゾイミダゾール、及び2-(2-ヒドロキシフェニル) ベンゾイミダゾール-6-カルボン酸からなる群より選ばれるいずれか、である

[1] ~ [5] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[8]

成分(C) : フィラーを、さらに含む、

[1] ~ [7] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[9]

成分(E) : 熱可塑性樹脂を、さらに含む、

[1] ~ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[10]

成分(G) : シランカップリング剤を、さらに含む、

[1] ~ [9] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[11]

前記成分(G) がアミノシラン系カップリング剤である、

[10] に記載のエポキシ樹脂組成物。

[12]

成分(H) : ポリアルキレンオキサイド構造を有する末端非エポキシ基化合物を、さらに含む、

[1] ~ [11] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[13]

前記成分(H) の末端が水酸基である、

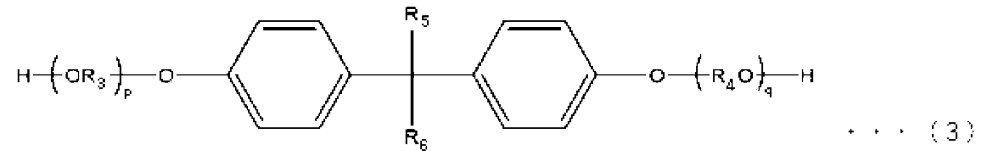
[12] に記載のエポキシ樹脂組成物。

[14]

前記成分(H) が下記式(3) で表される化合物である、

[13] に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化3]



(式(3)中、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基であり、 R_3 、 R_4 はそれぞれ同一であっても、異なってもよい。 p 、 q は、それぞれ独立して、1以上の整数である。 R_5 、 R_6 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数6～20のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれる1種である。 R_5 、 R_6 はそれぞれ同一であっても、異なってもよい。)

[15]

[1]～[14]のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、
樹脂ペースト。

[16]

支持体と、
前記支持体上に、[1]～[14]のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む樹脂層と、
を有する、
樹脂フィルム。

[17]

さらに保護層を有する、
[16]に記載の樹脂フィルム。

[18]

[1]～[14]のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなる、硬化物。

[19]

〔18〕に記載の硬化物を層として有する半導体装置。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、完全に均一、かつ、十分な充填性を有し、多官能エポキシ樹脂を配合していても、高いガラス転移温度に加えて、高温時の弾性率低下を抑えることのできるエポキシ樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と言う。）について詳細に説明する。

以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜変形して実施できる。

[0016] 〔エポキシ樹脂組成物〕

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、

成分（A）：エポキシ樹脂と、

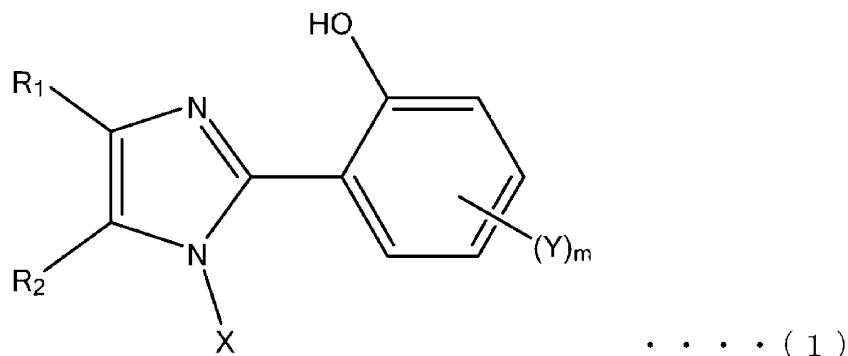
成分（B）：下記式（1）で表される化合物、及び／又は下記式（2）で表される化合物と、を含み、

前記成分（A）は3官能以上の多官能エポキシ樹脂を少なくとも1種含み、

$130 \leq T \leq 150$ を満たす温度 $T^{\circ}\text{C}$ 一定にて保持した際に、温度 $T^{\circ}\text{C}$ となったときを基準として、粘度が $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ に到達するまでの時間 t 分とした場合、 $1/T$ （横軸）に対して、 $\ln t$ （縦軸）をプロットして得られる直線の傾き α が $690 \leq \alpha \leq 1000$ を満たす。

[0017]

[化4]

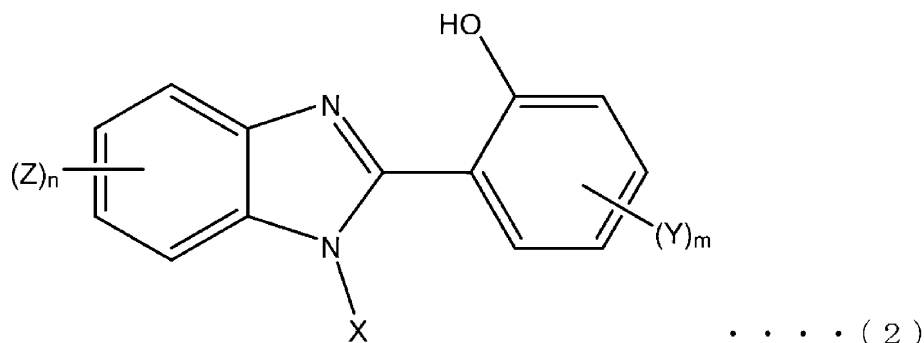


(式(1)中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数6～20のシクロアルキル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、 R_1 、 R_2 は、それぞれ、同一であっても、異なってもよく、 R_1 、 R_2 が結合して芳香族性を有さない縮合環を形成していてもよく、

X は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～20のアラルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数4～20のヘテロアリールアルキル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、

Y は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリールオキシ基、及び置換基を有してもよい炭素数1～20のアシル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、複数ある場合の Y はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つ以上の Y がそれぞれ結合して、単環又は縮合環を形成していてもよく、 m は、1～4の整数である。)

[0018] [化5]



(式(2)中、Xは、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～20のアラルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数4～20のヘテロアリールアルキル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、

Y、Zは、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリールオキシ基、及び置換基を有してもよい炭素数1～20のアシル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、Y、Zはそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つ以上のY、2つ以上のZがそれぞれ結合して、単環又は縮合環を形成していてもよく、

m、nは、それぞれ独立して、1～4の整数である。)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、このような構成とすることにより、完全に均一、かつ、十分な充填性を有し、多官能エポキシ樹脂を配合していても、高いガラス転移温度に加えて、高温時の弾性率低下を抑えることができる。

[0019] (成分(A) : エポキシ樹脂)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂（以下、エポキシ樹脂（A）、成分（A）と記載する場合がある。）を含み、エポキシ樹脂（A）は、3官能以上の多官能エポキシ樹脂を少なくとも1種以上含む。

エポキシ樹脂（A）のうち、3官能以上の多官能エポキシ樹脂としては、1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であれば、特に限定されないが、例えば、トリグリシジル-p-アミノフェノール等の3官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリアジン型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパントリグリシジリエーテル、グリセリントリグリシジリエーテル等の3官能型エポキシ樹脂類；ナフタレン型4官能エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラグリシジビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ジアミノベンゼン型エポキシ樹脂、ペンタエリスリトール型エポキシ樹脂等の4官能型エポキシ樹脂類；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、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ブロモ化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の多官能型エポキシ樹脂類が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0020] これらの中でも、樹脂ペーストとしては、流動性を維持しつつ、高いガラス転移温度と高温領域における弾性率の低下を抑制し、かつ、十分な強度を得る観点から、トリグリシジル-p-アミノフェノールやテトラグリシジジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラグリシジビス（アミノメチル）シクロヘキサン等の多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂やペンタエリスリトール型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

また、樹脂フィルムとしては、高いガラス転移温度と高温領域における弾性率の低下を抑制し、かつ、十分な強度を得る観点から、トリグリシジル-p-アミノフェノールやテトラグリシジジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラグリシジビス（アミノメチル）シクロヘキサン等の多官

能グリシジルアミン型エポキシ樹脂やペンタエリスリトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂、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、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ペンタエリスリトール型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0021] 3官能以上の多官能エポキシ樹脂は、具体的には、特に限定されないが、例えば、DIC社製商品名：HP-4700、HP-4710（ナフタレン型4官能エポキシ樹脂）、N-690、N-695（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、HP-7200、HP-7200H、HP-7200HH（ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）、HP-6000、HP-6000L、EXA-7311、EXA-7311-G3、EXA-7311-G4、EXA-7311-G4S（ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂）、長春社製商品名：CNE220（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、日本化薬社製商品名：EPPN-502H（トリフェニルメタン型エポキシ樹脂）、NC3000、NC3000H、NC3000L、NC3100（ビフェニル型エポキシ樹脂）、NC-7000L（ナフトールノボラック型エポキシ樹脂）、新日鉄住金化学社製商品名：ESN475V、ESN485（ナフトール型エポキシ樹脂）、三菱ケミカル社製商品名：YX7700（キシレン構造含有ノボラック型エポキシ樹脂）、JER1032S（トリフェニルメタン型エポキシ樹脂）、JER1031S（テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂）、JER152（フェノールノボラック型エポキシ樹脂）、JER630、JER630LSD（グリシジルアミン型エポキシ樹脂）、三菱ガス化学社製商品名：TETRAD-X、TETRAD-C（グリシジルアミン型エポキシ樹脂）、レゾナック社製商品名：PETG（ペンタエリスリトール型エポキシ樹脂）、ダイセル社製商品名：エポリードPB-3600（ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂）、日本曹達社製商品名：JP-100、JP-200（ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂）等が挙げられる。

[0022] 3官能以上の多官能エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂（A）としては、1分子中に2個以下のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であれば、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、テトラブロモビフェニル型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ベンゾフェノン型エポキシ樹脂、フェニルベンゾエート型エポキシ樹脂、ジフェニルスルフィド型エポキシ樹脂、ジフェニルスルホキシド型エポキシ樹脂、ジフェニルスルホン型エポキシ樹脂、ジフェニルジスルフィド型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、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、カテコール型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂等の2官能型エポキシ樹脂類が挙げられる。

[0023] また、特に限定されないが、例えば、N，N-ジグリシジルアミノベンゼン、o-（N，N-ジグリシジルアミノ）トルエン、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1，6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、シクロヘキサン型ジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエン型ジグリシジルエーテル、ビニル（3，4-シクロヘキセン）ジオキシド、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）-5，1-スピロ-（3，4-エポキシシクロヘキシル）-m-ジオキサン、1，3-ジグリシジル-5-メチル-5-エチルヒダントイン型エポキシ樹脂、1，3-ビス（3-グリシドキシプロピル）-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサ

ン型エポキシ樹脂、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p-スーブチルフェニルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、p-tert-スーブチルフェニルグリシジルエーテル、o-フェニルフェノールグリシジルエーテル、p-フェニルフェノールグリシジルエーテル、N-グリシジルフタルイミド、n-スーブチルグリシジルエーテル、 α -ピネンオキシド、アリルグリシジルエーテル、1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシ-4-(2-メチルオキシラニル)-1-メチルシクロヘキサン、ネオデカン酸グリシジルエステル等の反応性希釈剤としても使用できるエポキシ樹脂類等や、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリアルキレンオキサイド構造を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。

これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] 上記の3官能以上の多官能エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂(A)の中でも、樹脂ペーストとしては、流動性と強度の観点から、芳香環を有するエポキシ樹脂を含むことが好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、p-tert-スーブチルフェニルグリシジルエーテル、N,N-ジグリシジルアミノベンゼン、o-(N,N-ジグリシジルアミノ)トルエンを含むことがより好ましい。

また、フィラーの配合量が多い場合やより充填性を高くする場合や硬化物の反りを低減する観点からは、芳香環を有さないエポキシ樹脂又はポリアルキレンオキサイド構造を有するエポキシ樹脂を含むことが好ましく、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、シクロヘキサン型ジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエン型ジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテルを含むことがより好ましい。

[0025] また、上記の3官能以上の多官能エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂(A)

の中で、樹脂フィルムとしては、耐熱性や強度の観点から、芳香環を有するエポキシ樹脂を含むことが好ましく、ビスフェノールA型構造、ビスフェノールF型構造、ビスフェノールAF型構造、ナフタレン構造、フルオレン構造、グリシジルアミン構造を有する2官能エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

また、フィルムに適度な粘着性、密着性、可撓性が付与できる観点からは、シクロヘキサン構造、シクロヘキサンジメタノール構造、ポリアルキレンオキサイド構造、ブタジエン構造を有する2官能エポキシ樹脂やエステル骨格を有する脂環式2官能エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0026] 前記3官能以上の多官能エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂(A)は、具体的には、特に限定されないが、例えば、DIC社製商品名: EXA850CRP (BisA型エポキシ樹脂)、EXA830CRP (BisF型エポキシ樹脂)、HP4032、HP4032D、HP4032SS (ナフタレン型エポキシ樹脂)、三菱ケミカル社製商品名: jER828US、jER828EL、jER825、YL980 (ビスフェノールA型エポキシ樹脂)、jER807、jER1750、YL983U (ビスフェノールF型エポキシ樹脂)、YX7400N (ポリテトラメチレングリコール型エポキシ樹脂)、YX4000、YX4000H、YX4000HS、YL6121 (ビスフェニル型エポキシ樹脂)、YX4000HK (ビスシレノール型エポキシ樹脂)、YX8800 (アントラセン型エポキシ樹脂)、YX7760 (フッ素含有特殊エポキシ樹脂)、日鉄ケミカル&マテリアル社製商品名: ZX1059 (ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂の混合品)、ZX1658、ZX1658GS (液状1, 4-グリシジルシクロヘキサン型エポキシ樹脂)、レゾナック社製商品名: CDMDG (シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル)、日本化薬社製商品名: GAN (N, N-ジグリシジルアミノベンゼン)、GOT (o- (N, N-ジグリシジルアミノ) トルエン)、新日本理化株式会社製商品名: BEO-60E (

ビスフェノールAビス（トリエチレングリコールグリシジルエーテル）エーテル）、ナガセケムテックス社製商品名：EX-721（グリシジルエステル型エポキシ樹脂）、ダイセル社製商品名：セロキサイド2021P（エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂）、大阪ガスケミカル社製商品名：オグソールPG-100、CG-500、EG-280（フルオレン型エポキシ樹脂）、四日市合成社製商品名：エポゴーサーPT（ポリテトラメチレングリコール型エポキシ樹脂）、旭化成社製商品名：AER9000（特殊変性エポキシ樹脂）等が挙げられる。

[0027] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂（A）は、少なくとも1種以上の3官能以上の多官能エポキシ樹脂を含むが、2官能以下のエポキシ樹脂と併用することが好ましい。

このような併用により、樹脂ペーストの形態で使用する場合には、（i）粘度を適度に低くでき、取り扱い性と充填性が良好となる、（ii）回路部品との密着性が向上する、並びに（iii）十分な可撓性が得られ、耐クラック性が向上する等の効果が得られる傾向にある。

また、このような併用により、樹脂フィルムの形態で使用する場合には、（iv）粘着性、密着性が良好となる、（v）十分な可撓性が得られ、取り扱い性が向上する、並びに、（vi）十分な伸度を有する硬化物を得ることができる、等の効果が得られる傾向にある。

3官能以上のエポキシ樹脂と2官能以下のエポキシ樹脂とを併用する場合、それらの質量比（3官能以上のエポキシ樹脂：2官能以下のエポキシ樹脂）は、特に限定されないが、前記（i）～（vi）の効果の観点から、1：0.1～1：1.0の範囲が好ましく、1：0.2～1：0.9の範囲がより好ましく、1：0.3～1：0.8の範囲がさらに好ましく、1：0.4～1：0.7の範囲がさらに好ましく、1：0.5～1：0.6の範囲がより好ましい。

[0028] 3官能以上のエポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは50g/eq.、～500g/eq.、より好ましくは50g/eq.～450g/eq.、

さらに好ましくは $80\text{ g/eq.} \sim 400\text{ g/eq.}$ 、さらにより好ましくは $80\text{ g/eq.} \sim 350\text{ g/eq.}$ 、よりさらに好ましくは $85 \sim 300\text{ g/eq.}$ である。

3官能以上のエポキシ樹脂におけるエポキシ当量が前記数値範囲となることで、成分(B)と併用した際の本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化物の架橋密度が適切な範囲となり、硬化物のガラス転移温度、高温時弾性率の低下抑制、硬化物強度のバランスに優れる硬化物層が得られる傾向にある。

2官能以下のエポキシ樹脂のエポキシ当量は、特に制限されるものではなく、所望の性能に応じて適宜設定できるが、3官能以上のエポキシ樹脂と併用した際の架橋密度を十分な範囲とし、硬化物の伸度や靱性、強度のバランスを取る観点から、好ましくは $50\text{ g/eq.} \sim 5000\text{ g/eq.}$ 、より好ましくは $50\text{ g/eq.} \sim 3000\text{ g/eq.}$ 、さらに好ましくは $80\text{ g/eq.} \sim 2000\text{ g/eq.}$ 、さらにより好ましくは $100\text{ g/eq.} \sim 1000\text{ g/eq.}$ 、よりさらに好ましくは $120 \sim 900\text{ g/eq.}$ である。

エポキシ当量は、1当量のエポキシ基を含む樹脂の質量である。

エポキシ当量は、JIS K 7236に従って測定することができる。

[0029] エポキシ樹脂(A)は、前記エポキシ樹脂に含有される全塩素量が、優れた電気特性を有すると共に硬化性と保管安定性のバランスに優れたエポキシ樹脂組成物を得る観点から、 2500 ppm 以下であることが好ましく、より好ましくは 2000 ppm 以下であり、さらに好ましくは 1500 ppm 以下であり、さらにより好ましくは 900 ppm 以下である。

また、エポキシ樹脂(A)に含まれる全塩素量は、過剰な低減を抑制する観点から、 0.01 ppm 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.02 ppm 以上であり、さらに好ましくは 0.05 ppm 以上であり、さらにより好ましくは 0.1 ppm 以上であり、よりさらに好ましくは 0.2 ppm 以上であり、特に好ましくは 0.5 ppm 以上である。

[0030] ここで、全塩素量とは、エポキシ樹脂(A)中に含まれる有機塩素及び無

機塩素の総量を示し、エポキシ樹脂（Ａ）に対する質量基準の値である。

エポキシ樹脂（Ａ）の全塩素量は、以下の方法により測定される。

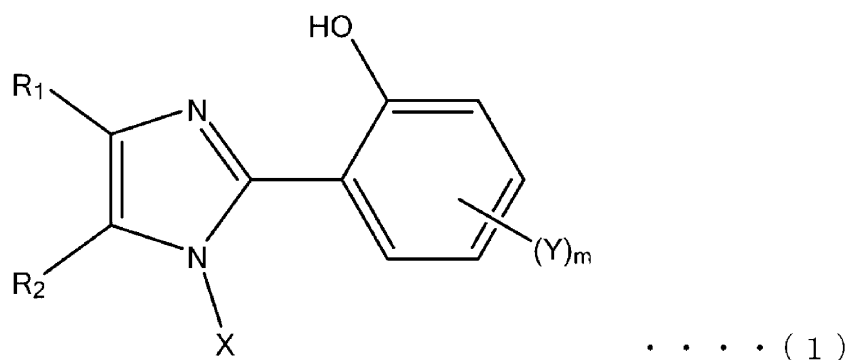
エポキシ樹脂（Ａ）を、キシレンを用いて、洗浄液であるキシレン中にエポキシ樹脂が無くなるまで洗浄と濾過を繰り返す。次に、ろ液を１００℃以下で減圧留去し、エポキシ樹脂を得る。得られたエポキシ樹脂試料１～１０ｇを、滴定量が３～７ｍＬになるよう精秤し、２５ｍＬのエチレングリコールモノブチルエーテルに溶解し、これに１規定ＫＯＨのプロピレングリコール溶液２５ｍＬを加えて２０分間煮沸した後、硝酸銀水溶液で滴定した滴定量より計算する。

[0031] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物における、３官能以上のエポキシ樹脂と２官能以下のエポキシ樹脂とを合わせた全エポキシ樹脂（Ａ）の含有量は、所望性能に応じて適宜設定でき、特に限定されないが、溶剤を除く全不揮発成分中、好ましくは５質量％以上９５質量％以下であり、より好ましくは１０質量％以上９０質量％以下であり、特に好ましくは１５質量％以上８５質量％以下である。本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂の含有量を上述の範囲とすることにより、高い接着性が得られる傾向にある。

[0032] （成分（Ｂ）：下記式（１）又は（２）で表される化合物）

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、下記式（１）で表される化合物、及び／又は下記式（２）で表される化合物（以下、化合物（Ｂ）、成分（Ｂ）と記載する場合がある。）を含む。

[0033] [化6]

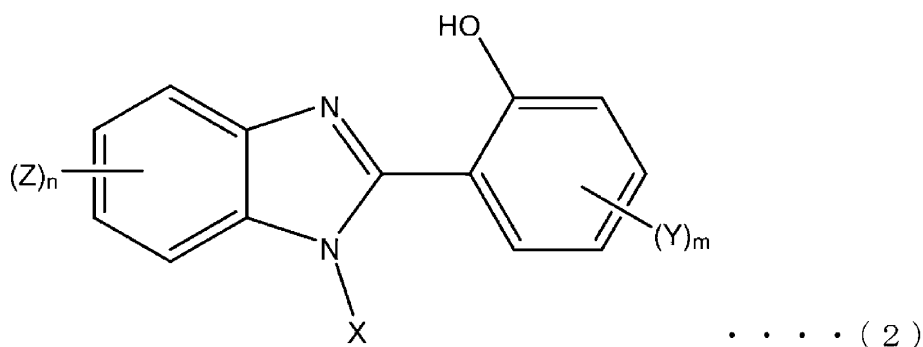


(式(1)中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数6～20のシクロアルキル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、 R_1 、 R_2 は、それぞれ、同一であっても、異なってもよく、 R_1 、 R_2 が結合して芳香族性を有さない縮合環を形成していてもよく、

X は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～20のアラルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数4～20のヘテロアリアルアルキル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、

Y は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリールオキシ基、及び置換基を有してもよい炭素数1～20のアシル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、複数ある場合の Y はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つ以上の Y がそれぞれ結合して、単環又は縮合環を形成していてもよく、 m は、1～4の整数である。)

[0034] [化7]



(式(2)中、 X は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のア

ルキル基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～20のアラルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数4～20のヘテロアリールアルキル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、

Y、Zは、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリールオキシ基、及び置換基を有してもよい炭素数1～20のアシル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、Y、Zはそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つ以上のY、2つ以上のZがそれぞれ結合して、単環又は縮合環を形成していてもよく、

m、nは、それぞれ独立して、1～4の整数である。)

[0035] 上記一般式(1)中の R_1 及び R_2 は、上述したように、それぞれ独立して、水素原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数6～20のシクロアルキル基からなる群より選ばれる一種、又は、 R_1 、 R_2 が芳香族性を有さない同一縮環上にある構造であり、 R_1 、 R_2 は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

炭素数1～20のアルキル基は、鎖状でも分岐状であってもよく、アルキル基の炭素数としては、好ましくは1～18、より好ましくは1～15、さらに好ましくは1～10である。炭素数1～20のアルキル基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

炭素数6～20のシクロアルキル基の炭素数としては、好ましくは6～18、より好ましくは6～15である。炭素数6～20のシクロアルキル基と

しては、特に限定されないが、例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプタン基、シクロオクタン基等が挙げられる。

前記 R_1 、 R_2 が芳香族性を有さない同一縮環上にある構造としては、具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、ジシクロペンタジエン等が挙げられる。

また、前記アルキル基、シクロアルキル基、及び R_1 、 R_2 が芳香族性を有さない同一縮合環上にある構造は、置換基を有するものであってもよく、置換基としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、ニトロ基等が挙げられ、好ましくは水酸基、アルコキシ基である。

[0036] 前記式(1)、(2)中のXは、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～20のアラルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数4～20のヘテロアリールアルキル基からなる群より選ばれるいずれか一種である。

[0037] 前記Xとしての炭素数1～20のアルキル基は、鎖状でも分岐状であってもよく、アルキル基の炭素数としては、好ましくは1～18、より好ましくは1～15である。炭素数1～20のアルキル基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基等が挙げられる。

[0038] 前記Xとしての炭素数2～20のアルケニル基は、鎖状でも分岐状であってもよく、アルケニル基の炭素数としては、好ましくは2～18、より好ましくは2～15である。炭素数2～20のアルケニル基としては、特に限定されないが、例えば、ビニル基、アリール基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-ペテニル基、2-ヘキセニル基等が挙げられる。

[0039] 前記Xとしての炭素数7～20のアラルキル基は、鎖状でも分岐状であってもよく、アラルキル基の炭素数としては、好ましくは7～18、より好ま

しくは7～15である。炭素数7～20のアラルキル基としては、特に限定されないが、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0040] 前記Xとしての炭素数4～20のヘテロアリールアルキル基は、鎖状でも分岐状であってもよく、ヘテロアリールアルキル基の炭素数としては、好ましくは4～18、より好ましくは4～15である。炭素数4～20のヘテロアリールアルキル基としては、特に限定されないが、例えば、トリアジニルメチル基、トリアジニルエチル基、2-ピリジニルメチル基、2-ピリジニルエチル基、3-ピリジニルメチル基、3-ピリジニルエチル基、4-ピリジニルメチル基、4-ピリジニルエチル基等が挙げられる。

[0041] また、上記アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はヘテロアリールアルキル基は置換基を有するものであってもよく、置換基としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、エステル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、フェニル基等が挙げられ、好ましくはシアノ基、アルコキシ基、アミノ基、エステル基、フェニル基である。

[0042] 前記一般式(1)中のY、並びに、前記一般式(2)中のY及びZは、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリールオキシ基、及び置換基を有してもよい炭素数1～20のアシル基からなる群より選ばれるいずれか一種である。また、前記一般式(1)中、2つ以上のYがそれぞれ結合して、単環又は縮合環を形成していてもよい。また、前記一般式(2)中、2つ以上のY、2つ以上のZがそれぞれ結合して、単環又は縮合環を形成していてもよい。また、前記一般式(1)中、mは、1～4の整数である。また、前記一般式(2)中、それぞれ独立して、m、nは1～4の整数である。

- [0043] 前記Y、Zとしての炭素数1～20のアルキル基は、鎖状でも分岐状であってもよく、アルキル基の炭素数としては、好ましくは1～18、より好ましくは1～15である。炭素数1～20のアルキル基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ウンデシル基等が挙げられる。
- [0044] 前記Y、Zとしての炭素数1～20のアルコキシ基は、鎖状でも分岐状であってもよく、炭素数としては、好ましくは1～18、より好ましくは1～15であり、炭素数1～20のアルコキシ基としては、特に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基などが挙げられる。
- [0045] 前記Y、Zとしての炭素数2～20のアルケニル基は、鎖状であっても分岐状であってもよく、アルケニル基の炭素数としては、好ましくは2～18、より好ましくは2～15である。炭素数2～20のアルケニル基としては、特に限定されないが、例えば、ビニル基、アリール基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-ペテニル基、2-ヘキセニル基等が挙げられる。
- [0046] 前記Y、Zとしての炭素数6～20のアリール基の炭素数としては、好ましくは6～18、より好ましくは6～15である。炭素数6～20のアリール基としては、特に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビフェニル基等が挙げられる。
- [0047] また、2つ以上のY又は2つ以上のZが結合して、単環又は縮合環を形成した構造としては、特に限定されないが、例えば、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。
- [0048] 前記Y、Zとしての炭素数1～20のアシル基の炭素数としては、好ましくは1～18、より好ましくは1～15であり、炭素数1～20のアシル基としては、特に限定されないが、例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ピバ

ロイル基などが挙げられる。

[0049] また、前記アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、及びアシル基は、置換基を有するものであってもよく、置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基、ニトロ基、エステル基、フェニル基等が挙げられ、好ましくはアルキル基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基である。

[0050] Yは、イミダゾール2位の置換基であるフェニル基のオルト位、メタ位、パラ位のいずれが置換されたものでもよいが、置換基を有する場合は、オルト位以外が置換されたものであることが好ましく、さらには、メタ位が少なくとも置換されたものであることが好ましく、メタ位が、水酸基又は置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシ基で置換されたものであることがより好ましい。

[0051] 上記の中でも、式(1)中、Yが、水素原子、水酸基、カルボキシ基、置換基を有さない炭素数1～20のアルコキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアルコキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数6～20のアリール基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数6～20のアリールオキシ基、及び置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアシル基からなる群より選ばれる一種であることが好ましい。

また、一般式(2)中のY、Zは、水素原子、水酸基、カルボキシ基、置換基を有さない炭素数1～20のアルコキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアルコキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数6～20のアリール基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数6～20のアリールオキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素

数 1 ～ 20 のアシル基からなる群より選ばれる一種であることがより好ましい。

Y、Z が水素原子であることにより、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を用いて得られる硬化物を一層低誘電正接化することができる傾向にある。

また、Y、Z が、水酸基、カルボキシ基、置換基を有さない炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数 6 ～ 20 のアリールオキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数 1 ～ 20 のアシル基である場合、金属等の被着体に対する配位結合性が増すため、密着性や接着強度を向上させることができる傾向にある。

[0052] 前記一般式 (1) で表される化合物としては、以下に限定されないが、例えば、下記のイミダゾール化合物が挙げられる。

例えば、2- (2-ヒドロキシフェニル) イミダゾール、2- (2-ヒドロキシフェニル) -4 (5) -メチルイミダゾール、4 (5) -エチル-2- (2-ヒドロキシフェニル) イミダゾール、4, 5-ジメチル-2- (2-ヒドロキシフェニル) イミダゾール、4-エチル- (2-ヒドロキシフェニル) -5-メチルイミダゾール、 (2-ヒドロキシフェニル) -4-イソプロピル-5-メチルイミダゾール、4-ブチル- (2-ヒドロキシフェニル) -5-メチルイミダゾール、2- (2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) イミダゾール、2- (2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) -4 (5) -メチルイミダゾール、4 (5) -エチル-2- (2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) イミダゾール、4, 5-ジメチル-2- (2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) イミダゾール、4-エチル- (2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) -5-メチルイミダゾール、 (2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) -4-イソプロピル-5-メチルイミダゾール、4-ブチル

ー（２－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）－５－メチルイミダゾール、２
ー（２－ヒドロキシ－４－メチルフェニル）イミダゾール、２－（２－ヒド
ロキシ－４－メチルフェニル）－４（５）－メチルイミダゾール、４（５）
－エチル－２－（２－ヒドロキシ－４－メチルフェニル）イミダゾールが挙
げられる。

[0053] また、例えば、４，５－ジメチル－２－（２－ヒドロキシ－４－メチルフェ
ニル）イミダゾール、４－エチル－（２－ヒドロキシ－４－メチルフェ
ニル）－５－メチルイミダゾール、（２－ヒドロキシ－４－メチルフェニル）
－４－イソプロピル－５－メチルイミダゾール、４－ブチル－（２－ヒドロ
キシ－４－メチルフェニル）－５－メチルイミダゾール、２－（２－ヒドロ
キシ－５－メチルフェニル）イミダゾール、２－（２－ヒドロキシ－５－メ
チルフェニル）－４（５）－メチルイミダゾール、４（５）－エチル－２－
（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）イミダゾール、４，５－ジメチル
－２－（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）イミダゾール、４－エチル
－（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－５－メチルイミダゾール、（
２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－４－イソプロピル－５－メチルイ
ミダゾール、４－ブチル－（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－５－
メチルイミダゾール、２－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシフェニル）イ
ミダゾール、２－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシフェニル）－４（５）
－メチルイミダゾール、２－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシフェニル）
－４（５）－エチルイミダゾールが挙げられる。

[0054] さらに、例えば、２－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシフェニル）－４
，５－ジメチルイミダゾール、２－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシフェ
ニル）－４－エチル－５－メチルイミダゾール、２－（３－ｔ－ブチル－２
－ヒドロキシフェニル）－４－イソプロピル－５－メチルイミダゾール、４
－ブチル－２－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシフェニル）－５－メチル
イミダゾール、２－（４－フルオロ－２－ヒドロキシフェニル）イミダゾー
ル、２－（４－フルオロ－２－ヒドロキシフェニル）－４（５）－メチルイ

ミダゾール、2-（4-フルオロ-2-ヒドロキシフェニル）-4（5）-エチルイミダゾール、2-（4-フルオロ-2-ヒドロキシフェニル）-4, 5-ジメチルイミダゾール、4-エチル-2-（4-フルオロ-2-ヒドロキシフェニル）-5-メチルイミダゾール、2-（4-フルオロ-2-ヒドロキシフェニル）-4-イソプロピル-5-メチルイミダゾール、4-ブチル-2-（4-フルオロ-2-ヒドロキシフェニル）-5-メチルイミダゾール、2-（4-クロロ-2-ヒドロキシフェニル）イミダゾール、2-（4-クロロ-2-ヒドロキシフェニル）-4（5）-メチルイミダゾール、2-（4-クロロ-2-ヒドロキシフェニル）-4（5）-エチルイミダゾールが挙げられる。

[0055] さらにまた、例えば、2-（4-クロロ-2-ヒドロキシフェニル）-4, 5-ジメチルイミダゾール、2-（4-クロロ-2-ヒドロキシフェニル）-4-エチル-5-メチルイミダゾール、2-（4-クロロ-2-ヒドロキシフェニル）-4-イソプロピル-5-メチルイミダゾール、4-ブチル-2-（4-クロロ-2-ヒドロキシフェニル）-5-メチルイミダゾール、2-（4-ブロモ-2-ヒドロキシフェニル）イミダゾール、2-（4-ブロモ-2-ヒドロキシフェニル）-4（5）-メチルイミダゾール、2-（4-ブロモ-2-ヒドロキシフェニル）-4（5）-エチルイミダゾール、2-（4-ブロモ-2-ヒドロキシフェニル）-4, 5-ジメチルイミダゾール、2-（4-ブロモ-2-ヒドロキシフェニル）-4-エチル-5-メチルイミダゾール、2-（4-ブロモ-2-ヒドロキシフェニル）-4-イソプロピル-5-メチルイミダゾール、2-（4-ブロモ-2-ヒドロキシフェニル）-4-ブチル-5-メチルイミダゾール、2-（2, 3-ジヒドロキシフェニル）イミダゾールが挙げられる。

[0056] またさらに、例えば、2-（2, 3-ジヒドロキシフェニル）-4（5）-メチルイミダゾール、2-（2, 3-ジヒドロキシフェニル）-4（5）-エチルイミダゾール、2-（2, 3-ジヒドロキシフェニル）-4, 5-ジメチルイミダゾール、2-（2, 3-ジヒドロキシフェニル）-4（5）

-フェニルイミダゾール、2-(2, 3-ジヒドロキシフェニル)-4, 5-
 -ジフェニルイミダゾール、2-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)イミダ
 ザール、2-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-4(5)-メチルイミダ
 ザール、2-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-4(5)-エチルイミダ
 ザール、2-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-4, 5-ジメチルイミダ
 ザール、2-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-4(5)-フェニルイミ
 ダゾール、2-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイ
 ミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)イミダゾール
 、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4(5)-メチルイミ
 ダゾール、4(5)-エチル-2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニ
 ル)イミダゾール、4, 5-ジメチル-2-(2-ヒドロキシ-4-メトキ
 シフェニル)イミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニ
 ル)-4(5)-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニル-2-(2-ヒ
 ドロキシ-4-メトキシフェニル)イミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-
 3-メトキシフェニル)イミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-メトキ
 シフェニル)-4(5)-メチルイミダゾール、4(5)-エチル-2-(
 2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)イミダゾールが挙げられる。

[0057] また、例えば、4, 5-ジメチル-2-(2-ヒドロキシ-3-メトキシ
 フェニル)イミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)
 -4(5)-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニル-2-(2-ヒド
 ロキシ-3-メトキシフェニル)イミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-
 -メトキシフェニル)イミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシ
 フェニル)-4(5)-メチルイミダゾール、4(5)-エチル-2-(2-
 -ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)イミダゾール、4, 5-ジメチル-
 2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)イミダゾール、2-(2-
 ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)-4(5)-フェニルイミダゾール、
 4, 5-ジフェニル-2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)イミ
 ダゾール、2-(2-ヒドロキシ-6-メトキシフェニル)イミダゾール、

2-(2-ヒドロキシ-6-メトキシフェニル)-4(5)-メチルイミダゾール、4(5)-エチル-2-(2-ヒドロキシ-6-メトキシフェニル)イミダゾール、4,5-ジメチル-2-(2-ヒドロキシ-6-メトキシフェニル)イミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-6-メトキシフェニル)-4(5)-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニル-2-(2-ヒドロキシ-6-メトキシフェニル)イミダゾール、2-(3-エトキシ-2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール、2-(3-エトキシ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-メチルイミダゾール、2-(3-エトキシ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-エチルイミダゾール、4,5-ジメチル-2-(3-エトキシ-2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール、2-(3-エトキシ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-フェニルイミダゾールが挙げられる。

[0058] さらに、例えば、4,5-ジフェニル-2-(3-エトキシ-2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール、2-(5-エトキシ-2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール、2-(5-エトキシ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-メチルイミダゾール、2-(5-エトキシ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-エチルイミダゾール、4,5-ジメチル-2-(5-エトキシ-2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール、2-(5-エトキシ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニル-2-(5-エトキシ-2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール、2-(4-アリル-2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)イミダゾール、2-(4-アリル-2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-4(5)-メチルイミダゾール、2-(4-アリル-2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-4(5)-エチルイミダゾール、2-(4-アリル-2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-4,5-ジメチルイミダゾール、2-(4-アリル-2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-4(5)-フェニルイミダゾール、2-(4-アリル-2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール、2-(4,6-ジメトキシ-2-ヒドロ

キシフェニル) イミダゾールが挙げられる。

[0059] さらにまた、例えば、2-(4, 6-ジメトキシ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-メチルイミダゾール、2-(4, 6-ジメトキシ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-エチルイミダゾール、2-(4, 6-ジメトキシ-2-ヒドロキシフェニル)-4, 5-ジメチルイミダゾール、2-(4, 6-ジメトキシ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-フェニルイミダゾール、2-(4, 6-ジメトキシ-2-ヒドロキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール、2-(2-フルオロ-5-ヒドロキシフェニル)イミダゾール、2-(2-フルオロ-5-ヒドロキシフェニル)-4(5)-メチルイミダゾール、2-(2-フルオロ-5-ヒドロキシフェニル)-4(5)-エチルイミダゾール、2-(2-フルオロ-5-ヒドロキシフェニル)-4, 5-ジメチルイミダゾール、2-(2-フルオロ-5-ヒドロキシフェニル)-4(5)-フェニルイミダゾール、2-(2-フルオロ-5-ヒドロキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール、2-(5-フルオロ-2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール、2-(5-フルオロ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-メチルイミダゾール、2-(5-フルオロ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-エチルイミダゾールが挙げられる。

[0060] またさらに、例えば、2-(5-フルオロ-2-ヒドロキシフェニル)-4, 5-ジメチルイミダゾール、2-(5-フルオロ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-フェニルイミダゾール、2-(5-フルオロ-2-ヒドロキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール、2-(5-クロロ-2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール、2-(5-クロロ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-メチルイミダゾール、2-(5-クロロ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-エチルイミダゾール、2-(5-クロロ-2-ヒドロキシフェニル)-4, 5-ジメチルイミダゾール、2-(5-クロロ-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-フェニルイミダゾール、2-(5-クロロ-2-ヒドロキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール

ル、2-(5-ブromo-2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール、2-(5-ブromo-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-メチルイミダゾール、2-(5-ブromo-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-エチルイミダゾール、2-(5-ブromo-2-ヒドロキシフェニル)-4,5-ジメチルイミダゾール、2-(5-ブromo-2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-フェニルイミダゾール、2-(5-ブromo-2-ヒドロキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール、2-(6-フルオロ-2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)イミダゾールが挙げられる。

[0061] また、例えば、2-(6-フルオロ-2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-4(5)-メチルイミダゾール、2-(6-フルオロ-2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-4(5)-エチルイミダゾール、2-(6-フルオロ-2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-4,5-ジメチルイミダゾール、2-(6-フルオロ-2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-4(5)-フェニルイミダゾール、2-(6-フルオロ-2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール、2-(1-ヒドロキシナフタレン-2-イル)イミダゾール、2-(1-ヒドロキシナフタレン-2-イル)-4(5)-メチルイミダゾール、2-(1-ヒドロキシナフタレン-2-イル)-4(5)-エチルイミダゾール、4,5-ジメチル-2-(1-ヒドロキシナフタレン-2-イル)イミダゾール、2-(1-ヒドロキシナフタレン-2-イル)-4(5)-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニル-2-(1-ヒドロキシナフタレン-2-イル)イミダゾール、2-(2-ヒドロキシナフタレン-1-イル)イミダゾール、2-(2-ヒドロキシナフタレン-1-イル)-4(5)-メチルイミダゾール、2-(2-ヒドロキシナフタレン-1-イル)-4(5)-エチルイミダゾール、4,5-ジメチル-2-(2-ヒドロキシナフタレン-1-イル)イミダゾール、2-(2-ヒドロキシナフタレン-1-イル)-4(5)-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニル-2-(2-ヒドロキシナフタレン-1-イル)イミダゾール等が挙げられる。

[0062] 前記一般式(2)で表される化合物としては、以下に限定されないが、例えば、下記のイミダゾール化合物が挙げられる。

例えば、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(4-フルオロ-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(4-クロロ-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(4-ブロモ-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2,3-ジヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2,5-ジヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-6-メトキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(3-エトキシ-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(5-エトキシ-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(4-アリル-2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(4,6-ジメトキシ-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(5-フルオロ-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(5-クロロ-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(5-ブロモ-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(6-フルオロ-2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(1-ヒドロキシナフタレン-2-イル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシナフタレン-1-イル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール-6-カルボン酸等が挙げられる。

[0063] これらの中でも、エポキシ樹脂(A)や、溶剤への溶解性に優れることで、均一なエポキシ樹脂組成物が得られ、かつ、硬化物の高いガラス転移温度

と高温領域における弾性率の低下を抑制する観点から、前記一般式(1)で表される化合物としては、 R_1 、 R_2 はいずれも水素原子である、又は異なる置換基を有するものが好ましく、例えば、2-(2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール、2-(2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-メチルイミダゾール、4-エチル-(2-ヒドロキシフェニル)-5-メチルイミダゾール、(2-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピル-5-メチルイミダゾール、4-ブチル-(2-ヒドロキシフェニル)-5-メチルイミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-3(5)-メトキシフェニル)イミダゾールがより好ましく、2-(2-ヒドロキシフェニル)イミダゾールがさらに好ましい。

また、同様の効果を得る観点から、前記一般式(2)で表される化合物としては、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-3(5)-メトキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(1-ヒドロキシナフタレン-2-イル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシナフタレン-1-イル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール-6-カルボン酸が好ましく、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-3(5)-メトキシフェニル)ベンゾイミダゾールがより好ましい。

[0064] 成分(B)は、エポキシ基と反応するイミダゾール構造に対して、イミダゾールの2位にヒドロキシフェニル基が置換された構造という構造的特徴を有している。このため、芳香環を有する樹脂類や極性溶剤との相溶性に優れ、種々のエポキシ樹脂や溶剤に対して良好に溶解することができる。

また、安定性と硬化性との両立に関しては、特許文献4に記載のあるように、イミダゾールの反応点である窒素と隣接したヒドロキシフェニル基との間で分子内水素結合を形成することで、保管時はイミダゾール上窒素の求核性が抑えられ安定であるが、加熱時は水素結合が解離して反応することができると考えられる。

一般に安定性の高いイミダゾール化合物としては、エポキシ樹脂との相溶

性を下げた固体分散型のイミダゾール化合物が知られているが、このようなイミダゾール化合物では、固体であるが故に硬化均一性が低下する懸念があるほか、特に樹脂ペーストとして狭い間隙に充填する工程がある場合には、閉塞によって充填性が低下することや、樹脂フィルムのように溶剤を配合して薄膜化する工程がある場合には、粒残りによって成膜性が低下する、極薄膜には適用できない、溶剤種によっては固体分散型であっても溶解して安定性が出ない等の懸念がある。

従って、本実施形態のエポキシ樹脂組成物に用いる成分（B）のように、樹脂や溶剤に均一に溶解しつつ、安定性や反応性を両立できることは、とりわけ狭い間隙に充填して用いる樹脂ペーストや溶剤を用いて薄膜化する樹脂フィルムなどの用途に好適である。

[0065] また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、成分（B）を触媒として含むことにより、驚くべくことに、多官能エポキシ樹脂を配合した際に、硬化温度を超える顕著に高いガラス転移温度を付与し、高温時の弾性率低下を抑えることができる。このような効果は、成分（B）の構造から容易に推測できるものではない。さらに、本発明者らは本発明に至る過程において、種々の構造を有するイミダゾール化合物について効果を検証したが、樹脂や溶剤に溶解して、完全に均一化できる硬化剤又は硬化促進剤のうち、硬化温度を超えるガラス転移温度を付与し、高温時の弾性率低下を顕著に抑制できる化合物としては、成分（B）を含む場合において他になく、多官能エポキシ樹脂と成分（B）とを組み合わせることが上記効果を得る上で極めて有用であることを見出した。

[0066] 成分（B）を併用した際にのみ、上記効果が得られるメカニズムとしては、以下に限定する趣旨はないが、本発明者らは以下のとおり推定している。

一般に、反応により生成する高分子量体が持つガラス転移温度に対して、硬化温度が低い場合は、高分子量体のほとんどはガラス状態となって動けなくなり、反応効率が大きく低下するため、未反応モノマーが残りやすくなる。従って、硬化温度以上のガラス転移温度を得ることは極めて困難である。

特に、多官能エポキシ樹脂を用いた場合は、官能基密度が高いため、架橋が急速に進行して局所的にガラス転移温度の高い高分子量体が形成されやすく、分子鎖の運動性が大きく低下して、反応効率が下がりやすい傾向にある。加えて、急速な高分子量化に伴う増粘により、各種硬化剤や促進剤の拡散性も低下するため、エポキシ樹脂や硬化剤の官能基が反応しきらない、又は、局所的な増粘によって不均一な硬化となってしまう、十分な架橋密度が得られにくい傾向にある。その結果、従来において、多官能エポキシ樹脂を用いたとしても、想定よりもガラス転移温度が低かったり、高温時の弾性率低下が著しかったりする、という問題点を生じる。

さらに、安定性の低い硬化剤又は硬化促進剤においては、より増粘を速めてしまうため、上記問題はより顕著なものとなってしまうし、安定性の高い固体分散型硬化剤又は硬化促進剤を用いた場合は、増粘を抑えることができる一方で、反応進行に伴って各種成分の拡散性が低下した際に、硬化剤又は硬化促進剤の成分が拡散しきらずに、固体のまま組成物中に残ってしまい、不均一硬化してしまう傾向にある。

一方において、成分（B）を用いた場合は、その構造的特徴に由来して、エポキシ基がイミダゾールと反応して開環した際に生じるアニオンに対して、近接するヒドロキシフェニル基がプロトン供与して安定化するという連鎖移動剤としての役割を果たしているものと考えられる。このため、重合反応の際に、急激な高分子量体の生成及び増粘を抑え、系全体で鎖延長反応を起こすことができる。従って、多官能エポキシ樹脂を用いた場合でも、硬化中の増粘を緩やかかつ均一に起こすことができ、未反応のエポキシ基が残存しにくいため、高架橋密度となり、高いガラス転移温度と高温時にも弾性率が低下しにくい硬化層が得られる。

また、成分（B）におけるヒドロキシフェニル基は、エポキシ基へ付加反応して結合を形成すると考えられる。一般に、ポリマーに対して、結合に関与しない化合物が残存する場合、ポリマー鎖間の分子間力を弱め、ガラス転移温度を下げる要因となるが、成分（B）であれば、架橋構造中に結合して

取り込まれているため、ガラス転移温度を下げることがない。さらに、成分（B）は、芳香環を有するため、同じく芳香環を豊富に有するエポキシ樹脂とのスタッキング効果を発現し、ポリマー鎖間の分子間力をより強めるため、ガラス転移温度をより向上させ、かつ、高温領域における弾性率低下をより抑制することができる。

[0067] 以上のメカニズムを踏まえれば、一般式（1）及び／又は（2）で表される構造的特徴を有する成分（B）であれば、官能基を種々置換したものを含めて広く、3官能以上の多官能エポキシ樹脂と併用して本発明の効果が得られると考えられる。

[0068] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、3官能以上の多官能エポキシ樹脂と成分（B）との質量比は、特に限定されるものではなく、硬化条件や所望の反応速度、性能に基づいて適宜設定できるが、例えば、溶剤を除いた不揮発成分の質量比において、3官能以上の多官能エポキシ樹脂を100として、100：0.001～100：20が好ましく、100：0.005～100：15がより好ましく、100：0.005～100：10がさらに好ましく、100：0.01～100：5がさらにより好ましく、100：0.015～100：4がよりさらに好ましく、100：0.02～100：3が特に好ましい。

かかる範囲を取ることによって、成分（B）による多官能エポキシ樹脂の硬化能を過不足なく得ることができ、また、硬化性が良好となるため、均一に硬化でき、さらには保管安定性が良好となる傾向にある。

[0069] また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物全体における、成分（B）の含有量としては、特に限定されないが、十分な硬化性を得る観点から、溶剤を除く全不揮発成分中0.001質量%以上が好ましく、より好ましくは0.01質量%以上であり、さらに好ましくは0.02質量%以上であり、さらにより好ましくは0.04質量%以上であり、よりさらに好ましくは0.05質量%以上である。また、硬化速度の適切に保ち、硬化層の均一性を維持する観点から、40質量%以下が好ましく、より好ましくは30質量%以下で

あり、さらに好ましくは20質量%以下であり、さらにより好ましくは15質量%以下であり、よりさらに好ましくは10質量%以下である。ただし、成分(B)は、成分(A):エポキシ樹脂と触媒的に反応するため、当業者であれば、用いる材料や組成、所望性能を考慮して適切な量を設定できる。

[0070] (エポキシ樹脂組成物の反応感度パラメータ α)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、 $130 \leq T \leq 150$ を満たす温度 T °C一定にて保持した際に、温度 T °Cとなったときを基準として、粘度が $10000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に到達するまでの時間 t 分とした場合、 $1/T$ (横軸) に対して、 $\ln t$ (縦軸) をプロットして得られる直線の傾き α (以下、パラメータ α と記載する場合がある) が $690 \leq \alpha \leq 1000$ を満たす。

本実施形態において、パラメータ α の算出は次のように行う。

$130 \leq T \leq 150$ を満たす温度 T °Cから少なくとも2点以上選択し、レオメーターを用いて、それぞれ選択した温度一定、オシレーション ($f = 1 \text{ Hz}$) 条件下にて、エポキシ樹脂組成物の経時粘度測定を行い、温度 T °Cとなったときを基準として、粘度が $10000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に到達するまでの時間 t 分を測定する。

次に横軸に $1/T$ 、縦軸に $\ln$ (自然対数) t を取り、上記のようにして得られた $1/T$ に対する $\ln t$ の値をプロットする。そして、プロットしたデータ点に対して、最小二乗法によって近似直線を作成し、当該直線の傾きとして α を求めることができる。

レオメーターとしては、Thermo scientific社製HAAKE MARS等を使用することができる。

パラメータ α は、エポキシ樹脂や硬化剤の種類や量に応じて値が変化するが、エポキシ樹脂組成物は、パラメータ α が $690 \leq \alpha \leq 1000$ を満たす場合に、良好な充填性を有し、かつ、硬化後においては高いガラス転移温度と高温時の弾性率低下のいずれをも両立できる。

[0071] パラメータ α が上記範囲を取る際に、上記効果が得られるメカニズムとしては、以下に限定する趣旨はないが、本発明者らは以下のとおり推定してい

る。

パラメータ α は、所定の温度において $10000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ という高粘度のゲル状態に至るまでの時間に依存したパラメータであり、エポキシ樹脂組成物を加熱した際の反応感度を示していると考えられる。例えば、パラメータ α の取る値が小さくなるにつれて、加熱温度に対して反応感度が小さい、すなわち、温度に依存した反応性変化が小さいエポキシ樹脂組成物になることを示していると考えられる。パラメータ α が 690 以上であれば、エポキシ樹脂組成物が、例えば 130°C 以下のような温度帯における増粘を抑えて充填性を維持でき、昇温時には十分な反応性を有することにより十分に硬化し、所望のガラス転移温度や弾性率低下抑制効果を得ることができる。

一方、パラメータ α の取る値が大きくなるにつれて、温度に依存して反応性変化が極端に大きいエポキシ樹脂組成物になることを示す。パラメータ α が 1000 以下であれば、エポキシ樹脂組成物を加熱した際に、反応が速すぎることなく、充填性を確保し、かつ、均一な硬化構造を維持できる。また、反応性変化を起こすために過剰な熱量を必要とせず硬化反応も十分に進行し、所望のガラス転移温度や弾性率低下抑制効果を得ることができる。

以上から、パラメータ α には、エポキシ樹脂組成物の充填性と硬化物物性との観点で最適な範囲があり、その範囲が $690 \leq \alpha \leq 1000$ であると考えられる。

[0072] パラメータ α は、エポキシ樹脂組成物に用いるエポキシ樹脂、硬化剤あるいは硬化促進剤等の種類や量の組み合わせによって制御される。

例えば、エポキシ樹脂として、芳香環を有するエポキシ樹脂は α を小さくする方向へ、脂肪族のエポキシ樹脂では α を大きくする方向へ働く傾向にある。また、エポキシ当量に関しては、小さいほど α を小さくする方向へ、エポキシ当量が大きいほど α を大きくする方向へ働く傾向にある。

硬化剤あるいは硬化促進剤としては、後述の成分(D)その他の硬化剤の選択によって適宜調整される。例えば、硬化剤としての反応性が高いものほど α を小さくする方向へ、反応性が低いものほど α を大きくする方向へ働く

傾向にある。

従って、用いる材料を適宜選択することでエポキシ樹脂組成物のパラメータ α を調整し、その範囲を $690 \leq \alpha \leq 1000$ とすることにより、所望の充填性と硬化物物性とが両立できる。

パラメータ α は、上記効果を得る観点からは、690以上であり、695以上がより好ましく、700以上であることがさらに好ましい。また、同様の観点から、パラメータ α は、1000以下であり、990以下がより好ましく、980以下がさらに好ましく、970以下がよりさらに好ましく、960以下がさらにより好ましく、950以下であることが特に好ましい。

[0073] (成分(C): フィラー)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、フィラー（以下、フィラー(C)、成分(C)と記載する場合がある。）をさらに含んでもよい。

フィラー(C)としては、特に限定されないが、反りを低減する観点では、例えば、無機フィラー（無機充填剤）、無機フィラーを後述のシランカップリング剤(G)で予め処理した無機フィラー、並びに、接着強度向上及び耐クラック性向上の観点では、例えば、有機フィラーよりなる群から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。

これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、フィラー(C)の形状は、特に限定されず、例えば、不定形状、球状、鱗片状のいずれの形態であってもよい。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物と被着基材との線膨張係数を近づけ、反りを低減する観点からは、無機フィラーを含むことが好ましい。

[0074] 無機フィラーとしては、以下に限定されないが、例えば、シリカ、アルミナ、ガラス、コーディエライト、シリコン酸化物、硫酸バリウム、炭酸バリウム、タルク、クレー、雲母粉、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト、ペーライト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化マ

ンガン、ホウ酸アルミニウム、炭酸ストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、及びリン酸タングステン酸ジルコニウム等のセラミック類、カーボンナノチューブ、グラフェン等のカーボン類、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、錫、鉛、半田、インジウム、及びパラジウム等の金属又は合金類、高分子核材に金属薄膜を被覆した粒子等が挙げられる。

これらの中でも、硬化物の反りをより低減する観点からは、シリカを含むことが好ましい。シリカとしては、例えば、無定形シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、合成シリカ、中空シリカ等が挙げられ、充填性やエポキシ樹脂組成物の取り扱い性を良好とする観点から、その形状は球状であることがより好ましい。

市販されている球状溶融シリカとしては、特に限定されないが、例えば、アドマテックス社製商品名：SO-C2、SO-C1、SO-E2、SO-E1等が挙げられる。

[0075] また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物に対して、熱伝導性を付与する場合は、無機充填材としては、例えば、熱伝導性のセラミックス粒子や金属粒子を含むことが好ましく、具体的には、例えば、アルミナ粒子、窒化アルミニウム粒子、窒化ホウ素粒子、酸化亜鉛粒子、窒化ケイ素粒子、炭化ケイ素粒子、酸化マグネシウム粒子、金粒子、銀粒子、ニッケル粒子及びこれら金属薄膜を被覆した粒子を含むことが好ましく、分散性や高熱伝導率、酸化劣化耐性の観点から、例えば、アルミナ粒子、窒化アルミニウム粒子、窒化ホウ素粒子、金粒子、銀粒子がより好ましい。

[0076] フィラー（C）の平均粒径は、特に限定されないが、前記成分（C）を含有するエポキシ樹脂組成物を用いて、微細な間隙への充填性及び密着性及び接着性の観点から、20 μm 以下が好ましく、10 μm 以下がより好ましく、5 μm 以下がさらに好ましく、3 μm 以下がより好ましく、2 μm 以下がさ

らにより好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下がよりさらに好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

一方、エポキシ樹脂組成物を使用して樹脂ペーストを形成する際に、適度な粘度として、取り扱い性の良好な樹脂ペーストとする観点から、成分(C)：フィラーの平均粒径は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、 $0.07\text{ }\mu\text{m}$ 以上がよりさらに好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。

本実施形態において、フィラーの平均粒径はミー(Mie)散乱理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定することができる。具体的にはレーザー一回折式粒度分布測定装置により、フィラーの粒度分布を体積基準で作成し、そのメディアン径を平均粒径とすることで測定することができる。レーザー一回折式粒度分布測定装置としては、Sympatec社製商品名：HELOS等を使用することができる。

[0077] フィラー(C)の含有量は、成分(A)及び(B)の含有量に応じて適宜設定することができる。

フィラー(C)として、無機フィラーを用いる場合は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物中の無機フィラーの含有量は、所望の性能に応じて適宜設定でき、特に限定されないが、溶剤を除く全不揮発成分中、好ましくは5～98質量%であり、より好ましくは10～95質量%であり、さらに好ましくは15～90質量%であり、さらにより好ましくは20～88質量%であり、よりさらに好ましくは25～85質量%であり、特に好ましくは30～80質量%である。

かかる範囲とすることによって、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、(i)適切な粘度を保つことができ、取り扱い性に優れる、(ii)樹脂成分と無機フィラーが過不足ない範囲となり、接着性や密着性、寸法安定性に優れる、(iii)樹脂組成物を硬化させた際の反りや高温領域における弾性率の低下抑制、破断強度に優れる、といった(i)～(iii)の効果を一層発現できる。

[0078] 有機フィラーとは、応力緩和性を有する耐衝撃緩和剤としての機能を有するものである。本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、有機フィラーを含有することにより、各種接続部材との接着性をより一層向上することができ、また、フィレットクラックの発生及び進展を抑制することができる傾向にある。

[0079] 前記有機フィラーとしては、以下に限定されないが、例えば、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ブタジエンゴム、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルブチラル、ポリアリレート、ポリメチルメタクリレート、アクリルゴム、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、シリコン変性樹脂、及びこれらを成分として含む共重合体の有機微粒子等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

接着性向上の観点から、前記有機微粒子としては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキル-ブタジエン-スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸アルキル-シリコン共重合体、シリコン-（メタ）アクリル共重合体、シリコンと（メタ）アクリル酸との複合体、（メタ）アクリル酸アルキル-ブタジエン-スチレンとシリコンとの複合体及び（メタ）アクリル酸アルキルとシリコンとの複合体が好ましい。

[0080] 前記有機フィラーとしては、コアシェル型の構造を有し、コア層とシェル層とで組成が異なる有機微粒子を用いることもできる。

コアシェル型の有機微粒子としては、例えば、シリコン-アクリルゴムをコアとしてアクリル樹脂をグラフトした粒子、及びアクリル共重合体にアクリル樹脂をグラフトとした粒子等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

コアシェル型の有機微粒子の含有による低弾性率化によって、フィレット部に生じる応力が低減され、フィレットクラックの発生を抑制することができる傾向にある。また、フィレットクラックが発生した場合には、含有させたコアシェル型の有機微粒子が応力緩和剤として作用し、フィレットクラッ

クの進展を抑制する傾向にある。

前記コア層の構成材料としては、柔軟性に優れた材料が用いられることが好ましい。コア層の構成材料としては、以下に限定されないが、例えば、シリコン系エラストマー、ブタジエン系エラストマー、スチレン系エラストマー、アクリル系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、及びシリコン／アクリル系複合系エラストマー等が挙げられる。

一方、前記シェル層の構成材料としては、半導体樹脂封止材の他の成分に対する親和性、特にエポキシ樹脂に対する親和性に優れた材料が好ましい。シェル層の構成材料としては、例えば、アクリル樹脂、及びエポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらの中でも、アクリル樹脂が、封止材の他の成分に対する親和性、特にエポキシ樹脂に対する親和性の観点から特に好ましい。

[0081] フィラー（C）として有機フィラーを用いる場合、本実施形態のエポキシ樹脂組成物中の有機フィラーの含有量は、所望の性能に応じて適宜設定でき、特に限定されないが、エポキシ樹脂組成物の総量に対して、好ましくは1～20質量%であり、より好ましくは2～18質量%であり、さらに好ましくは3～16質量%である。

有機フィラーの含有量が1質量%以上であることにより、応力緩和が働き、接着力の向上の効果が得られる傾向にある。

有機フィラーの含有量が20質量%以下であることにより、耐熱リフロー性の効果が得られる傾向にある。

[0082] （成分（D）：その他の硬化剤）

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、上述した成分（B）：一般式（1）、（2）の化合物を除く硬化剤（以下、硬化剤（D）、成分（D）と記載する場合がある。）をさらに含んでもよい。

成分（D）としては、エポキシ樹脂に用いられている従来公知の硬化剤であれば広く使用することができ、特に限定されるものではないが、例えば、アミン系硬化剤、アミド系硬化剤、フェノール系硬化剤、酸無水物系硬化剤

、イミダゾール系硬化剤（ただし、成分（B）を除く。）、活性エステル系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤、カルボジイミド系硬化剤、ベンゾオキサジン系硬化剤、リン系硬化剤、チオール系硬化剤、触媒型硬化剤及びこれらの変性物等が挙げられる。

これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0083] アミン系硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン類や、4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）-ウンデセン等が挙げられる。

脂肪族アミンとしては、以下に限定されないが、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタミン、m-キシレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、イソホロンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ノルボルネンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン等が挙げられる。

芳香族アミンとしては、以下に限定されないが、例えば、ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジエチルトルエンジアミン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミノベンゼン、1, 3, 5-トリエチル-2, 6-ジアミノベンゼン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 5, 3', 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリメチレンビス（4-アミノベンゾエート）、ポリテトラメチレンオキシド-*p*-アミノベンゾエート、アミノベンジルアミン、三菱ケミカル社製商品名：j E R キュアWA、日本化薬社製商品名：K A Y A H A R D A-A、三井化学ファイン社製商品名：エタキュア100、エタキュア100プラス、エタキュア300、エタ

キュア420等が挙げられる。

上記の中でも、ガラス転移温度を良好とする観点からは、芳香族アミンを含むことが好ましく、液状で取り扱い性や充填性、密着性に優れる観点から、ジエチルトルエンジアミン、1-メチル-3,5-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3,5-ジエチル-2,6-ジアミノベンゼン、1,3,5-トリエチル-2,6-ジアミノベンゼン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,5,3',5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンを含むことがより好ましい。

[0084] アミド系硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、ジシアンジアミド及びその誘導体であるグアニジン化合物、又はアミン系硬化剤に酸無水物を付加させたもの、並びにヒドラジド系化合物が挙げられ、高い接着性と入手性の観点から、ジシアンジアミド、ヒドラジド系化合物を含むことが好ましい。

[0085] ヒドラジド系化合物からなるヒドラジド系硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドテレフタル酸ジヒドラジド、p-オキシ安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、フェニルアミノプロピオン酸ヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド等が挙げられる。

[0086] グアニジン化合物からなるグアニジン系硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、ジシアンジアミド、ジシアンジアミド-アニリン付加物、ジシアンジアミド-メチルアニリン付加物、ジシアンジアミド-ジアミノジフェニルメタン付加物、ジシアンジアミド-ジアミノジフェニルエーテル付加物等のジシアンジアミド誘導体、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、リン酸グアニジン、スルファミン酸グアニジン、重炭酸アミノグアニジン等のグアニジン塩、メチルグアニジン、エチルグアニジン、プロピルグアニジン、ブチルグアニジン、ジメチルグアニジン、トリメチルグアニジン、テトラメチルグアニジン、ペンタメチルグアニジン、シクロヘキシルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トルイルグアニジン、アセチル

グアニジン、ジアセチルグアニジン、プロピオニルグアニジン、ジプロピオニルグアニジン、シアノアセチルグアニジン、コハク酸グアニジン、ジエチルシアノアセチルグアニジン、ジシアンジアミジン、N-オキシメチル-N'-シアノグアニジン、N, N'-ジカルボエトキシグアニジン、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン、7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン、1-メチルビグアニド、1-エチルビグアニド、1-n-ブチルビグアニド、1-n-オクタデシルビグアニド、1, 1-ジメチルビグアニド、1, 1-ジエチルビグアニド、1-シクロヘキシルビグアニド、1-アリルビグアニド、1-フェニルビグアニド、1-(α -トリル)ビグアニド等が挙げられる。

[0087] フェノール系硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールA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、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトール-フェノール共縮合ノボラック樹脂、ナフトール-クレゾール共縮合ノボラック樹脂、アリルアクリルフェノール樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノール樹脂、ビフェニル骨格含有フェノール樹脂、ナфтаレン骨格含有フェノール樹脂、及びトリアジン骨格含有フェノール樹脂等が挙げられる。なお、トリアジン骨格含有フェノール樹脂とは、エポキシ樹脂の硬化剤として機能し、トリアジン骨格とフェノール系化合物に由来する構造を一つの分子中に併せ持つものであり、一般にフェノール系化合物とメラミン、ベンゾグアナミン等のトリアジン環を有する化合物とホルムアルデヒドとの縮合により製造される。

これらの中でも、硬化物の高いガラス転移温度と高温領域における弾性率の低下抑制、強度を良好とする観点から、ビスフェノールA型構造、ビスフェノールF型構造、ビスフェノールAF型構造、ナфтаレン構造、フェノールノボラック構造、シクロヘキサン構造、シクロヘキサンジメタノール構造、ブタジエン構造、ビフェニル型構造、ビキシレノール構造、クレゾールノボラック構造、ジシクロペンタジエン構造、トリスフェノール構造、ナフト

ール構造、ナフチレンエーテル構造、アントラセン構造、テトラフェニルエタン構造、ビスフェノールアセトフェノン構造、フルオレン構造、トリアジン構造を含むフェノール系硬化剤を含むことが好ましい。

[0088] 市販されているフェノール系硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、DIC社製商品名：TD2090（フェノールノボラック樹脂）、EXB-9500（ナフタレン骨格含有フェノール樹脂）、LA3018、LA3018-50P、LA7052、LA7054、LA1356（トリアジン骨格含有フェノール樹脂）、UBE社製商品名：HF-1M（フェノールノボラック樹脂）、MEH-7700、MEH-7810、MEH-7851（ビフェニル骨格含有フェノール樹脂）、日本化薬社製商品名：NHN、CBN、GPH（ナフタレン骨格含有フェノール樹脂）、日鉄ケミカル&マテリアル社製商品名：SN170、SN180、SN190、SN475、SN485、SN495、SN375、SN395（ナフタレン骨格含有フェノール樹脂）等が挙げられる。

[0089] 酸無水物系硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

[0090] 前記成分（C）を除くイミダゾール系硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、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-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-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リウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、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'-ウンデシルイミダゾリル-(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物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、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、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1, 2-a]ベンズイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等が挙げられる。

[0091] 活性エステル系硬化剤とは、エポキシ樹脂の硬化剤として機能し、分子中に活性エステルを有するものである。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物が、成分(D)として活性エステル系硬化剤を含む場合、活性エステルとエポキシ基の反応に由来して、エポキシ樹脂組成物中に高誘電正接化の要因である水酸基を生じないため、誘電正接を低くすることができる傾向にある。

活性エステル系硬化剤としては、特に制限はないが、架橋密度を確保する観点から、1分子中に2個以上の活性エステル基を有する化合物が好ましい。また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の高いガラス転移温度と高温領域における弾性率の低下抑制等の観点から、カルボン酸化合物及び／又はチオカルボン酸化合物と、ヒドロキシ化合物及び／又はチオール化合物とを反応させたものから得られる活性エステル化合物がより好ましく、カルボン酸化合物と、フェノール化合物、ナフトール化合物、チオール化合物とから選択される1種又は2種以上とを反応させたものから得られる活性エステル化合物がさらに好ましい。そして、カルボン酸化合物とフェノール性水酸基を有

する芳香族化合物とを反応させたものから得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を有する芳香族化合物がさらにより好ましい。そして、少なくとも2個以上のカルボン酸を1分子中に有する化合物と、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とを反応させたものから得られる芳香族化合物であり、かつ該芳香族化合物の1分子中に2個以上の活性エステル基を有する芳香族化合物がよりさらに好ましい。

また、活性エステル系硬化剤は、直鎖状又は多分岐状であってもよい。また、少なくとも2個以上のカルボン酸を1分子中に有する化合物が脂肪族鎖を含む化合物であればエポキシ樹脂との相溶性を高くすることができ、芳香族環を有する化合物であれば、高いガラス転移温度と高温領域における弾性率の低下を抑制する効果を一層得られる傾向にある。

[0092] ここで、前記カルボン酸化合物としては、例えば、安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。特に、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の高いガラス転移温度と高温領域における弾性率の低下を抑制するの観点からコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましく、イソフタル酸、テレフタル酸がより好ましい。

前記チオカルボン酸化合物としては、例えば、チオ酢酸、チオ安息香酸等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

前記フェノール化合物又はナフトール化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、カテコール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノール

ノボラック等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらのなかでも、高いガラス転移温度と高温領域における弾性率の低下抑制、エポキシ樹脂や溶剤に対する溶解性の観点から、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、カテコール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラックが好ましく、カテコール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラックがより好ましく、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラックがさらに好ましく、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラックがさらに好ましく、ジシクロペンタジエニルジフェノールが特に好ましい。

前記チオール化合物としては、例えば、ベンゼンジチオール、トリアジンジチオール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0093] 活性エステル系硬化剤である活性エステル化合物としては、特に限定されないが、例えば、特開2004-277460号公報、特開2013-40270号公報に開示されている活性エステル化合物を用いてもよく、また市

販の活性エステル化合物を用いることもできる。市販されている活性エステル化合物としては、特に限定されないが、例えば、DIC社製商品名：EXB9451、EXB9460、EXB9460S、HPC-8000-65T（ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物）、EXB9416-70BK（ナフタレン構造を含む活性エステル化合物）、EXB9050L-62M（リン原子含有活性エステル化合物）、三菱ケミカル社製商品名：DC808（フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物）、YLH1026（フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物）等が挙げられる。

[0094] シアネートエステル系硬化剤とは、エポキシ樹脂の硬化剤として機能し、分子中にシアナト基を有するものである。本実施形態のエポキシ樹脂組成物が成分（D）としてシアネートエステル系硬化剤を含むことで、エポキシ基との反応によりオキサゾリン環やオキサゾリジノン環を生成してエポキシ樹脂組成物に可撓性を付与するとともに、シアナト基の三量体化によるトリアジン骨格形成が起きるため、反りを小さくしつつ、特に高いガラス転移温度が得られる傾向にある。また、反応時に水酸基を生じにくいため、誘電正接を低く抑えることができる傾向にある。

[0095] シアネートエステル系硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、ノボラック型（フェノールノボラック型、アルキルフェノールノボラック型など）シアネートエステル樹脂、ジシクロペンタジエン型シアネートエステル樹脂、ビスフェノール型（ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型など）シアネートエステル樹脂、及びこれらが一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。シアネートエステル樹脂の具体例としては、例えば、ビスフェノールAジシアネート、ポリフェノールシアネート（オリゴ（3-メチレン-1,5-フェニレンシアネート）、4,4'-メチレンビス（2,6-ジメチルフェニルシアネート）、4,4'-エチリデンジフェニルジシアネート、ヘキサフルオロビスフェノールAジシアネート、2,2-ビス（4-シアネート）フェニルプロパン、1,1-ビス

(4-シアネートフェニルメタン)、ビス(4-シアネート-3,5-ジメチルフェニル)メタン、1,3-ビス(4-シアネートフェニル-1-(メチルエチリデン))ベンゼン、ビス(4-シアネートフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアネートフェニル)エーテル等の2官能シアネート樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ジシクロペンタジエン構造含有フェノール樹脂等から誘導される多官能シアネート樹脂、これらシアネート樹脂が一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。

これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

市販されているシアネートエステル樹脂としては、特に限定されないが、例えば、三菱ガス化学社製商品名：CYT ESTER（登録商標）TA（ビスフェノールA型シアネートエステル樹脂）等が挙げられる。

[0096] カルボジイミド系硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、日清紡ケミカル社製商品名：カルボジライト V-02B、V-03、V-04K、V-07、V-09、ラインケミー社製商品名：スタバクゾール P、P400、ハイカジル510等が挙げられる。また、特許第7226954号に開示されているようなカルボジイミド化合物の変性物を用いてもよい。

[0097] ベンゾオキサジン系硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、昭和高分子社製商品名：HFB2006M、四国化成ホールディングス社製商品名：P-d、F-a、ALP-d等が挙げられる。

[0098] リン系硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、トリフェニルホスフィン、ホスホニウムボレート化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、n-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラブチルホスホニウムデカン酸塩、(4-メチルフェニル)トリフェニルホスホニウムチオシアネート、テトラフェニルホスホニウムチオシアネート、ブチルトリフェニルホスホニウムチオシアネート等が挙げられる。

[0099] チオール系硬化剤としては、1分子中に2個以上のチオール基を含有するものであればよく、以下に限定されないが、例えば、3,3'-ジチオジプロピオン酸、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、ペンタ

エリスリトールテトラキス（チオグリコレート）、エチレングリコールジチオグリコレート、1, 4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン、トリス〔（3-メルカプトプロピオニルオキシ）-エチル〕-イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス（3-メルカプトブチルオキシエチル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1H, 3H, 5H）-トリオン、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプトプロピオネート）、1, 3, 4, 6-テトラキス（2-メルカプトエチル）グリコールウリル、4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 10-デカンジチオール等が挙げられる。本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化物の耐衝撃性の観点から、1, 4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン、1, 3, 5-トリス（3-メルカプトブチルオキシエチル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1H, 3H, 5H）-トリオン、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）が好ましく、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の低温硬化性の観点から、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）がより好ましい。

[0100] 触媒型硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、カチオン系熱硬化触媒、 BF_3 -アミン錯体等が挙げられる。

[0101] 変性物である硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、ポリアミン化合物、アミン-エポキシアダクト類、アミン-尿素アダクト類、イミダゾール-エポキシアダクト類、アミンイミド化合物又はこれらを被覆してなるマイクロカプセル型硬化剤、多孔質体に吸着させてなる硬化剤等が挙げられる。その具体例としては、以下に限定されないが、旭化成社製商品名：ノバキュア HX-3722、HX-3742、HX-3088、HX-36

13、HXA3932HP、HXA9322HP、HXA9382HP、HXA9192HP、味の素ファインテクノ社製商品名：アミキュア PN-23J、PN-40J、MY-24、富士化成工業社製商品名：フジキュアー FXR-1020、FXR-1030等が挙げられる。

[0102] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物における、成分(D)の含有量は、上述した成分(A)や成分(B)との反応性や所望の性能に応じて適宜設定でき、特に限定されないが、良好な反応性を得る観点から、溶剤を除く全不揮発成分中0.01質量%以上が好ましく、より好ましくは0.1質量%以上であり、さらに好ましくは1.0質量%以上である。また、良好な保管安定性を得る観点から、50質量%以下が好ましく、より好ましくは40質量%以下であり、さらに好ましくは30質量%以下である。

[0103] (成分(E)：熱可塑性樹脂)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、熱可塑性樹脂（以下、熱可塑性樹脂(E)、成分(E)と記載する場合がある。）をさらに含んでもよい。

熱可塑性樹脂(E)を含むことにより、本実施形態のエポキシ樹脂組成物をキャストイング若しくはある一定の厚さで塗布乾燥することでフィルム状に成形した場合に、ヒビや割れを防止し、フィルム形状を維持することができる。

[0104] 熱可塑性樹脂(E)としては、以下に限定されないが、例えば、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、酸無水物基含有ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、スチレン系エラストマー樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスルホン樹脂、及びアクリル樹脂等が挙げられる。

熱可塑性樹脂(E)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0105] 十分な強度を有する硬化層を得る観点から、熱可塑性樹脂(E)の重量平均分子量は、好ましくは10000以上、より好ましくは15000以上、さらに好ましくは20000以上、さらにより好ましくは25000以上又

は30000以上である。良好な相溶性を得る観点から、熱可塑性樹脂（E）の重量平均分子量の上限は、好ましくは200000以下、より好ましくは180000以下、さらに好ましくは160000以下、さらにより好ましくは150000以下である。本実施形態において、熱可塑性樹脂（E）の重量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）法で測定することができる。詳細には、熱可塑性樹脂の重量平均分子量（ポリスチレン換算）は、測定装置として東ソー社製HLC-8320GPCを、カラムとしてレゾナック社製Shodex KF-804/KF-803/KF-802/KF-802を、移動相としてテトラヒドロフラン等を用いて、カラム温度40℃にて測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて算出することができる。

[0106] 硬化物のガラス転移温度や強度を十分なものとする観点からは、熱可塑性樹脂（E）は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群より選択される1種以上の原子又は炭素-炭素二重結合を含有する官能基を有することが好ましい。かかる官能基としては、水酸基、カルボキシ基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、チオール基、エノール基、エナミン基、ウレア基、シアネート基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ジイミド基、アルケニル基、アレニ基及びケテン基からなる群より選択される1種以上が挙げられる。酸無水物基としては、カルボン酸無水物基が好ましい。アルケニル基の好適な例としては、ビニル基、アリル基、スチリル基が挙げられる。熱可塑性樹脂がかかる官能基を含む場合、熱可塑性樹脂（G）の官能基当量は、好ましくは100000以下、より好ましくは90000以下、80000以下、70000以下、60000以下、50000以下、40000以下、30000以下、20000以下、10000以下、8000以下、6000以下又は5000以下である。前記官能基当量の下限は特に限定されないが、通常、50以上、100以上等とし得る。

[0107] 以下に、好適な熱可塑性樹脂（E）についてより詳細に説明するが、公知の手順に従って、以下に示す熱可塑性樹脂に上記の官能基をさらに付加した

熱可塑性樹脂も、成分（E）として、好適に使用することができる。

[0108] フェノキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA骨格、ビスフェノールF骨格、ビスフェノールS骨格、ビスフェノールアセトフェノン骨格、フェノールノボラック骨格、ビフェニル骨格、フルオレン骨格、ジシクロペンタジエン骨格、ノルボルネン骨格、ナフタレン骨格、アントラセン骨格、アダマンタン骨格、テルペン骨格、及びトリメチルシクロヘキサン骨格からなる群から選択される1種以上の骨格を有するフェノキシ樹脂が好適に使用でき、フェノキシ樹脂の末端は、フェノール性水酸基、エポキシ基等のいずれの官能基であってもよい。

フェノキシ樹脂の具体例としては、特に限定されないが、例えば、三菱ケミカル社製商品名：1256、4250（ビスフェノールA骨格含有フェノキシ樹脂）、YX8100（ビスフェノールS骨格含有フェノキシ樹脂）、YX6954、YX6954BH30（ビスフェノールアセトフェノン骨格含有フェノキシ樹脂）、YX7553、YX7553BH30（ビスクレゾールフルオレノン骨格含有フェノキシ樹脂）、YL6794（テルペン骨格含有フェノキシ樹脂）、YL7213、YL7290（トリメチルシクロヘキサン骨格含有フェノキシ樹脂）、YL7500BH30、YL7769BH30、YL7482、日鉄ケミカル&マテリアル社製商品名：FX280、FX293（ビスフェノールフルオレノン骨格含有フェノキシ樹脂）等が挙げられる。

[0109] ポリビニルアセタール樹脂の具体例としては、特に限定されないが、例えば、電気化学工業社商品名：電化ブチラール4000-2、5000-A、6000-C、6000-EP、積水化学工業社製商品名：エスレックBHシリーズ、BXシリーズ、KSシリーズ（例えばKS-1）、BLシリーズ、BMシリーズ等が挙げられる。

[0110] 酸無水物基含有ビニル樹脂は、特に限定されないが、例えば、酸無水物基含有モノマー（d1）とその他のモノマー（d2）とを共重合させることにより得ることができる。酸無水物基含有モノマー（d1）としては、特に限

定されないが、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸が挙げられる。その他のモノマー（d2）としては、酸無水物基含有モノマー（d1）と共重合し得る限り特に限定されず、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、スチレン等のエチレン性不飽和モノマーを使用してよい。酸無水物基含有ビニル樹脂の具体例としては、特に限定されないが、例えば、クレイバレー社製商品名：EF-30、EF-40、EF-60、EF-80が挙げられる。

[0111] ポリイミド樹脂の具体例としては、特に限定されないが、例えば、新日本理化社製商品名：リカコートSN-20、PN-20、DIC社製商品名：ユニディックV-8000等が挙げられる。ポリイミド樹脂の具体例としては、また、2官能性ヒドロキシル基末端ポリブタジエン、ジイソシアネート化合物及び四塩基酸無水物を反応させて得られる線状ポリイミド（特開2006-37083号公報）、ポリシロキサン骨格含有ポリイミド（特開2002-12667号公報、特開2000-319386号公報、WO2010/53186等）等の変性ポリイミド等も挙げられる。

[0112] ポリアミドイミド樹脂の具体例としては、特に限定されないが、例えば、東洋紡社製商品名：バイロマックスHR11NN、HR16NN、レゾナック社製商品名：HPC-5020、HPC-6000、HPC-7200、HPC-9000等が挙げられる。

[0113] スチレン系エラストマー樹脂としては、特に限定されないが、例えば、スチレン若しくはその類似体のブロックを少なくとも一つの末端ブロックとして含み、共役ジエン若しくはその水添物のエラストマーブロックを少なくとも一つの間ブロックとして含むブロック共重合体が挙げられる。具体的には、スチレン-ブタジエンジブロックコポリマー、スチレン-ブタジエントリブロックコポリマー、スチレン-イソプレンジブロックコポリマー、スチレン-イソプレントリブロックコポリマー、水素添加スチレン-ブタジエンジブロックコポリマー、水素添加スチレン-ブタジエントリブロックコポリマー、水素添加スチレン-イソプレンジブロックコポリマー、水素添加スチ

レンーイソプレントリブロックコポリマー、水素添加スチレンーブタジエンランダムコポリマー等が挙げられる。スチレン系エラストマー樹脂の具体例としては、特に限定されないが、例えば、旭化成社製商品名：アサプレン、タフプレン、アサフレックス、クラレ社製商品名：ハイブラー、セプトンが挙げられる。

[0114] ポリエーテルスルホン樹脂の具体例としては、特に限定されないが、例えば、住友化学社製商品名：PES5003P等が挙げられる。

[0115] ポリスルホン樹脂の具体例としては、特に限定されないが、例えば、ソルベィアドバンストポリマーズ社製商品名：ポリスルホンP1700、P3500等が挙げられる。

[0116] ポリブタジエン樹脂の具体例としては、特に限定されないが、例えば、日本曹達社製商品名：G-1000、G-3000、GI-1000、GI-3000、出光石油化学社製商品名：R-45EPI、ダイセル社製商品名：エポフレンドAT501、クレイバレー社製商品名：Ricon130、Ricon142、Ricon150、Ricon657、Ricon130MA等が挙げられる。

[0117] アクリル樹脂の具体例としては、特に限定されないが、例えば、ナガセケムテックス社製商品名：SG-P3、SG-600LB、SG-280、SG-790、SG-K2、根上工業社製商品名：SN-50、AS-3000E、ME-2000等が挙げられる。

[0118] 中でも、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を用いて得られる硬化層のガラス転移温度や強度を十分なものとし、長期接続信頼性を確保すること、及びエポキシ樹脂（A）との相溶性を適切に保ち、硬化均一性を確保する観点からは、熱可塑性樹脂（E）として、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、酸無水物基含有ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、スチレン系エラストマー樹脂及びアクリル樹脂からなる群より選択される1種以上を含むことが好ましい。

[0119] また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を、例えば、フレキシブル配線板

など、折り曲げて電子装置に組み込まれる材料に適用する場合には、熱可塑性樹脂（E）を含有することによりエポキシ樹脂組成物の硬化物層の低弾性化を図ることができ、折れや剥離を抑えることができる。このような低弾性化が求められる用途であれば、熱可塑性樹脂（E）としては、以下に限定されないが、例えば、分子内にポリブタジエン構造、ポリシロキサン構造、ポリ（メタ）アクリレート構造、ポリアルキレン構造、ポリアルキレンオキシ構造、ポリイソプレン構造、ポリイソブチレン構造、及びポリカーボネート構造から選択される1種以上の構造を有する樹脂を含むと、低弾性化の効果を得やすく、好適である。また、ガラス転移温度が25℃以下である又は25℃で液体である熱可塑性樹脂を含んでも、同じく低弾性化の効果をj得る観点から好適に使用できる。

[0120] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物における、熱可塑性樹脂（E）の含有量は、用いる成分（A）～（D）の種類や含有量、所望の性能に応じて適宜設定でき、特に限定されるものではないが、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の密着性や可撓性を確保する観点から、溶剤を除く全不揮発成分中、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、1.2質量%以上がさらに好ましく、1.5質量%以上がさらにより好ましい。本実施形態のエポキシ樹脂組成物の高いガラス転移温度と高温領域における弾性率の低下を抑制するや強度を良好に保つ観点からは、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましく、20質量%以下がさらにより好ましい。

[0121] （成分（F）：溶剤）

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、溶剤（以下、溶剤（F）、成分（F）と記載する場合がある。）をさらに含んでもよい。

溶剤（F）を含むことで、上述した成分（B）の化合物をエポキシ樹脂組成物中に均一に相溶させやすくなる傾向にある。これにより、本実施形態のエポキシ樹脂組成物よりなる硬化物層の硬化均一性を向上させたり、所望の反応温度帯や反応速度に合わせて種々の構造を有する成分（B）を選択した

りすることによって、本発明の効果を一層発現できる組成を設計しやすくなる。

[0122] 溶剤（F）としては、特に制限はなく、公知のものを使用できる。

溶剤（F）としては、以下に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ等の炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸－*n*－ブチル、プロピレングリコールモノメチルエチルエーテルアセテート、 γ －ブチロラクトン等のエステル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*－ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、2－フェノキシエタノール、1－メトキシ－2－プロパノール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*－メチルピロリドン等のアミド系溶媒等が挙げられる。

これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0123] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物における、溶剤（F）の含有量は、特に限定されるものではないが、溶剤を配合してワニスやペーストとして利用する場合には、各種成分を均一に溶解させ、かつ、粘度を適切な範囲に制御して取り扱い性を良好とする観点から、エポキシ樹脂組成物全体に対して、5～80質量%とすることが好ましく、10～75質量%とすることがより好ましく、15～70質量%とすることがさらに好ましく、20～65質量%とすることがさらにより好ましく、25～60質量%とすることがよりさらに好ましい。

なお、上記含有量は、成分（D）が溶剤を含んでいる場合などその他成分に溶剤が含まれる場合は、それら溶剤も含め、エポキシ樹脂組成物全体中の溶剤割合における好ましい範囲である。

[0124] また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を樹脂フィルムとする場合における溶剤（F）の含有量は、特に限定されるものではないが、気泡発生を抑制

する観点からは、エポキシ樹脂組成物全体に対して、10質量%以下であることが好ましく、8質量%以下であることがより好ましく、6質量%以下であることがさらに好ましい。一方、過剰な溶剤の低減による樹脂フィルムの密着性や可撓性が低下することを防ぐ観点からは、エポキシ樹脂組成物全体に対して、0.001質量%以上であることが好ましく、0.01質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらに好ましい。

[0125] (成分(G) : シランカップリング剤)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、シランカップリング剤（以下、シランカップリング剤(G)、成分(G)と記載する場合がある。）をさらに含んでもよい。

シランカップリング剤(G)を含むことで、樹脂成分とフィラー、あるいは樹脂成分と被着基板との親和性を良好とすることができ、フィラー成分の均一分散性向上、エポキシ樹脂組成物の接着性が向上する傾向にあり、好ましい。

[0126] 本実施形態において、シランカップリング剤(G)を含むとは、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を得る工程において、シランカップリング剤が以下(i)～(iii)のいずれかの方法によって、エポキシ樹脂組成物の組成に組み込まれていることを意味する。

(i)の方法：

フィラー(C)に対してシランカップリング剤を処理しておき、処理済みフィラーをエポキシ樹脂組成物に配合する方法。

(ii)の方法：

樹脂組成物に直接シランカップリング剤を添加する方法（インテグラルブレンド法）

(iii)の方法：

用いるエポキシ樹脂(A)や熱可塑性樹脂(E)に対して、樹脂末端あるいは側鎖へシランカップリング剤を反応させる、又はモノマーとシランカッ

プリング剤を共重合させた樹脂を用いるなどのシリル化樹脂として配合する方法。

[0127] 上述した (i) ~ (i i i) の方法はいずれであってもよく、(i) であればシランカップリング反応の副生成物となるアルコールが系内に残留しにくいこと及び一層フィラーの分散性に優れる観点で好ましく、(i i) や (i i i) であれば樹脂とフィラー間に加えて、樹脂と被着基板間で作用させることができ、接着性や密着性をより良好とできる観点で好ましい。

[0128] シランカップリング剤 (G) は、ケイ素原子にアルコキシ基、アリアルオキシ基のような加水分解性基が少なくとも 1 つ結合したものであり、これに加えて、アルキル基、アルケニル基、アリアル基が結合してもよい。また、アルキル基は、アミノ基、アルコキシ基、エポキシ基、(メタ) アクリロイルオキシ基が置換したものであってもよい。

シランカップリング剤 (G) としては、以下に限定されないが、フィラー成分の均一分散性向上、樹脂組成物の接着性や密着性向上の観点から、例えば、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、スチリルシラン系カップリング剤、アクリレートシラン系カップリング剤、イソシアネートシラン系カップリング剤、スルフィドシラン系カップリング剤、ビニルシラン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、オルガノシラザン化合物及びチタネート系カップリング剤より選択される 1 種以上のシランカップリング剤を含むことが好ましい。

[0129] シランカップリング剤 (G) としては、具体的には、特に限定されないが、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン等のアミノシラン系カップリング剤、3-グリシジルオキシ

プロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、グリシジルブチルトリメトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系カップリング剤、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、1,1-メルカプトウンデシルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン系カップリング剤、p-スチリルトリメトキシシラン等のスチリルシラン系カップリング剤、3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルジメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルジエトキシシラン等のアクリレートシラン系カップリング剤、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等のイソシアネートシラン系カップリング剤、ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド等のスルフィドシラン系カップリング剤、メチルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン、t-ブチルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、ヘキサメチルジシラザン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、トリシラザン、シクロトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、ヘキサブチルジシラザン、ヘキサオクチルジシラザン、1,3-ジエチルテトラメチルジシラザン、1,3-ジ-n-オクチルテトラメチルジシラザン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシラザン、1,3-ジメチルテトラフェニルジシラザン、1,3-ジエチルテトラメチルジシラザン、1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ジメチルジシラザン、1,3-ジプロピルテトラメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ジメチルアミノトリメチ

ルシラザン、テトラメチルジシラザン等のオルガノシラザン化合物、テトラ－*n*－ブチルチタネートダイマー、チタニウム－*i*－プロポキシオクチレングリコレート、テトラ－*n*－ブチルチタネート、チタンオクチレングリコレート、ジイソプロポキシチタンビス（トリエタノールアミネート）、ジヒドロキシチタンビスラクテート、ジヒドロキシビス（アンモニウムラクテート）チタニウム、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、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、トリ－*n*－ブトキシチタンモノステアレート、テトラ－*n*－ブチルチタネート、テトラ（２－エチルヘキシル）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－１－ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（*N*－アミドエチル・アミノエチル）チタネート等のチタネート系カップリング剤等が挙げられる。

[0130] これらの中でも、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、オルガノシラザン化合物が好ましく、成分（Ｂ）と併用した際のフィラー流動性の観点からは、アミノシラン系カップリング剤がより好ましい。

市販品としては、特に限定されないが、例えば、信越化学工業社製商品名：ＫＢＭ４０３（３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）、ＫＢＭ８０３（３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン）、ＫＢＥ９０３（３－アミノプロピルトリエトキシシラン）、ＫＢＭ５７３（*N*－フェニル－３

ーアミノプロピルトリメトキシシラン)、SZ-31(ヘキサメチルジシラン)等が挙げられる。

[0131] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物におけるシランカップリング剤(G)の含有量は、特に限定されないが、フィラー(C)の分散性、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の接着性や密着性を良好としつつ、過剰な副反応を抑える観点から、フィラー(C)100質量部に対し、0.1~2.0質量部であることが好ましい。

[0132] (成分(H): ポリアルキレンオキサイド構造を有する末端非エポキシ基化合物)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、上述した成分(A)~(G)を除く、ポリアルキレンオキサイド構造を有し、末端が非エポキシ基である化合物(ポリアルキレンオキサイド構造を有する末端非エポキシ基化合物、以下、成分(H)と記載する場合がある。)をさらに含んでもよい。

成分(H)を含むことで、硬化物層の内部応力を緩和し、反りを抑える効果を得ることができる傾向にある。硬化物の均一性の観点から、成分(H)は、末端が水酸基である化合物であることがより好ましい。

[0133] 成分(H)としては、以下に限定されないが、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等の直鎖型ポリアルキレンオキサイドグリコール(直鎖型ポリアルキレングリコール); ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレントリメチロールプロパンエーテル、ポリオキシプロピレントリメチロールプロパンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレントリメチロールプロパンエーテル、ポリオキシエチレンジグリセリルエーテル、ポリオキシプロピレンジグリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンジグリセリルエーテル、ポリオキシエチレントンタエリスリトールエーテル、ポリオキシプロピレントンタエリスリトールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレ

ンペンタエリスリトールエーテル、ポリオキシエチレンソルビット、ポリオキシプロピレンソルビット、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンソルビット等の多鎖型ポリアルキレンオキサイドグリコール（多鎖型ポリアルキレングリコール）等のポリアルキレンオキサイドグリコール（ポリアルキレングリコール）；ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレンジアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンモノアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンジアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンジアルキルエーテル等のポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル；ポリオキシエチレンモノエステル、ポリオキシエチレンジエステル、ポリプロピレングリコールモノエステル、ポリプロピレングリコールジエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンジエステル等のポリアルキレンオキサイドエステル（酢酸エステル、プロピオン酸エステル、酪酸エステル、（メタ）アクリル酸エステル等を含む）；ポリオキシエチレンモノエステル、ポリオキシエチレンジエステル、ポリオキシプロピレンモノエステル、ポリオキシプロピレンジエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンジエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルエステル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテルエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルエステル等のポリアルキレンオキサイドアルキルエーテルエステル（酢酸エステル、プロピオン酸エステル、酪酸エステル、（メタ）アクリル酸エステル等を含む）；ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルアミン等のポリアルキレンオキサイドアルキルアミン；ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルアミド等のポリアルキレンオキサイドアルキルアミド；ポリオキシエチレンジメチコン、ポリオキシプロピレンジメチコン、ポリオキシエチ

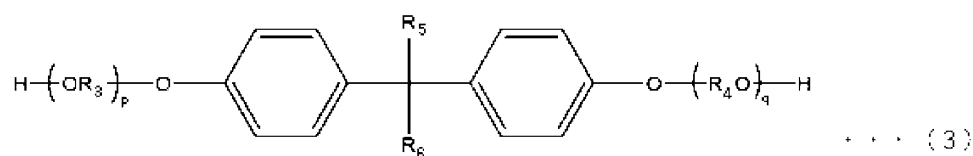
レンポリオキシプロピレンジメチコン、ポリオキシエチレンポリジメチルシロキシアルキルジメチコン、ポリオキシプロピレンポリジメチルシロキシアルキルジメチコン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリジメチルシロキシアルキルジメチコン等のポリアルキレンオキサイド変性シリコーン；ポリオキシエチレンアルキルエーテルジメチコン、ポリオキシプロピレンアルキルエーテルジメチコン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルジメチコン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルポリジメチルシロキシアルキルジメチコン、ポリオキシプロピレンアルキルエーテルポリジメチルシロキシアルキルジメチコン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルポリジメチルシロキシアルキルジメチコン等のアルキルエーテル化ポリアルキレンオキサイド変性シリコーン（ポリエーテル骨格末端が少なくとも一部がアルコキシ基のポリアルキレンオキサイド変性シリコーン）等が挙げられる。

- [0134] 成分（H）の具体例としては、特に限定されないが、例えば、日油社製の「プロノン#102」、「プロノン#104」、「プロノン#201」、「プロノン#202B」、「プロノン#204」、「プロノン#208」、「ユニループ70DP-600B」、「ユニループ70DP-950B」（ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール）；ADEKA社製の「プルロニックL-23」、「プルロニックL-31」、「プルロニックL-44」、「プルロニックL-61」、「アデカプルロニックL-62」、「プルロニックL-64」、「プルロニックL-71」、「プルロニックL-72」、「プルロニックL-101」、「プルロニックL-121」、「プルロニックP-84」、「プルロニックP-85」、「プルロニックP-103」、「プルロニックF-68」、「プルロニックF-88」、「プルロニックF-108」、「プルロニック25R-1」、「プルロニック25R-2」、「プルロニック17R-2」、「プルロニック17R-3」、「プルロニック17R-4」（ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール）；信越シリコーン社製の「KF-6011」、「KF-6011P」

、「KF-6012」、「KF-6013」、「KF-6015」、「KF-6016」、「KF-6017」、「KF-6017P」、「KF-6043」、「KF-6004」、「KF351A」、「KF352A」、「KF353」、「KF354L」、「KF355A」、「KF615A」、「KF945」、「KF-640」、「KF-642」、「KF-643」、「KF-644」、「KF-6020」、「KF-6204」、「X22-4515」、「KF-6028」、「KF-6028P」、「KF-6038」、「KF-6048」、「KF-6025」（ポリアルキレンオキサイド変性シリコン）等が挙げられる。

[0135] また、成分（H）としては、下記式（3）で表される化合物を含んでもよい。

[化8]



（式（3）中、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基であり、 R_3 、 R_4 はそれぞれ同一であっても、異なってもよい。 p 、 q は、それぞれ独立して、1以上の整数である。 R_5 、 R_6 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数6～20のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれる1種である。 R_5 、 R_6 はそれぞれ同一であっても、異なってもよい。）なお、式（3）中、 p 、 q は、特に限定されないが、例えば、硬化物強度と靱性のバランスの観点から、それらの繰返し数の合計値 $p+q$ が2以上12以下であることが好ましく、3以上10以下であることがより好ましく、4以上8以下であることがさらに好ましく、5以上8以下であることがさらに好ましい。

上記式（3）で表される化合物は、成分（A）との相溶性に優れ、かつ、

構造中の芳香環部分による耐熱性や強度の付与と、ポリアルキレンオキサイド鎖部分による低応力、低反り性の両立ができるため、好ましい。

[0136] 上記式(3)で表される化合物としては、以下に限定されないが、例えば、三洋化成工業株式会社製商品名：ニューポールBPE-20、BPE-40、BPE-60、BPE-100、BPE-180、BP-2P、BP-3P、BP-5P等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0137] 成分(H)は、独立して添加し、成分(H)以外の成分と混合してもよく、成分(A)の製造時、又は成分(A)を含むエポキシ樹脂組成物の製造時に、前記成分(H)を含有する構成材料を用いることにより、系中で発生させてもよい。

[0138] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物における成分(H)の含有量は、所望性能に応じて適宜設定でき、特に限定されないが、溶剤を除く全不揮発成分中、好ましくは1質量%以上50質量%以下であり、より好ましくは1.5質量%以上40質量%以下であり、さらに好ましくは2質量%以上30%以下である。成分(H)の含有量を上述の範囲とすることにより、耐熱性や強度と、低応力、低反り性とを両立できる傾向にある。

[0139] (添加剤)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、上述した成分(A)～(H)以外に、添加剤として、希釈剤、反応性希釈剤、顔料、染料、流れ調整剤、増粘剤、強化剤、離型剤、湿潤剤、難燃剤、界面活性剤、安定化剤、密着助剤等を、さらに含んでもよい。

[0140] 希釈剤としては、以下に限定されないが、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ベンジルアルコール等が挙げられる。

[0141] 反応性希釈剤とは、エポキシ基やアクリル基等の硬化構造に組み込まれることが可能な反応性の官能基を有する化合物であり、本実施形態のエポキシ樹脂組成物中に添加することで、エポキシ樹脂組成物を低粘度化する効果のある化合物である。

反応性希釈剤としては、以下に限定されないが、例えば、アクリレート化合物や、反応性を損なわず低粘度化可能なエポキシ化合物が挙げられる。

[0142] 反応性希釈剤であるアクリレート化合物としては、以下に限定されないが、例えば、ポリアルキレンオキシドの両末端に（メタ）アクリロイル基を有する化合物、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン型多官能（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール型多官能（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトール型多官能（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0143] 反応性希釈剤であるエポキシ化合物としては、以下に限定されないが、例えば、*n*-ブチルグリシジルエーテル、*tert*-ブチルグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、*N*, *N'*-グリシジルーオートルイジン、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、*p-tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、及び1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0144] なお、反応性希釈剤として、各種のモノエポキシ化合物や多価アルコールのグリシジルエーテル化合物も使用できるが、成分（B）及び成分（D）との反応に寄与する官能基（エポキシ基、グリシジル基）が1分子中に1つのみであり、揮発してボイドの要因とはならないものの、硬化時に三次元的な架橋を形成することができないことに起因して、エポキシ樹脂組成物のガラス転移温度や強靱性を十分なものとすることができない傾向にある。よって、反応性希釈剤としては、硬化時に三次元的に架橋を形成できる観点で1分子中に2つ以上のグリシジル基を含む化合物が好ましい。

なお、反応性希釈剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせで用いてもよい。

[0145] 反応性希釈剤の含有量は、所望の性能に応じて適宜設定でき、特に限定されないが、エポキシ樹脂（A）100質量部に対して、1.0質量部以上3

0質量部以下が好ましい。含有量が1.0質量部以上であることにより、十分な低粘硬化を得られ、樹脂ペーストの間隙への充填性や樹脂フィルムの密着性良好とできる傾向にある。一方、反応性希釈剤の含有量が、エポキシ樹脂（A）100質量部に対して30質量部以下であることにより、過度な低粘度化による樹脂ペーストの這い上がりや意図しない箇所への漏れを防ぎ、樹脂フィルムの寸法安定性を良好とでき、かつ、吸湿リフロー試験時の剥離を抑制する傾向にある。また、フィラー（C）を高充填化した時に生じる粘度の上昇を抑制する目的で反応性希釈剤をさらに含有させることもまた好ましい。

- [0146] 顔料としては、以下に限定されないが、例えば、カオリン、チョーク粉、石こう、三酸化アンチモン、ペントン、エアロゾル、リトポン、バライト、二酸化チタン等が挙げられる。
- [0147] 染料としては、以下に限定されないが、例えば、茜、藍等の植物由来の染料や、黄土、赤土等の鉱物由来の染料といった天然染料、アリザリン、インディゴ等の合成染料の他、蛍光染料等が挙げられる。
- [0148] 流れ調整剤としては、以下に限定されないが、例えば、チタンテトライソプロポキシドやチタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）のような有機チタン化合物；ジルコニウムテトラノルマルブトキシドやジルコニウムテトラアセチルアセトネート等の有機ジルコニウム化合物等が挙げられる。
- [0149] 増粘剤としては、以下に限定されないが、例えば、ゼラチンのような動物性増粘剤；多糖類やセルロースのような植物性増粘剤；ポリアクリル系、変性ポリアクリル系、ポリエーテル系、ウレタン変性ポリエーテル系、カルボキシメチルセルロースのような化学合成系増粘剤等が挙げられる。
- [0150] 強化剤としては、以下に限定されないが、例えば、住友化学社製の「スミカエクセルPES」等のポリエチレンスルホンパウダー；カネカ社製の「カネエースMX」等のナノサイズの官能基変性コアシェルゴム粒子、ポリオルガノシロキサン等のシリコン系強化剤等が挙げられる。

[0151] 離型剤としては、以下に限定されないが、例えば、フッ素系離型剤、シリコン系離型剤、（メタ）アクリル酸グリシジルと炭素数16～22の直鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体からなるアクリル系離型剤等が挙げられる。

[0152] 湿潤剤としては、以下に限定されないが、例えば、アクリルポリリン酸エステルのような、酸性基を有する不飽和ポリエステルコポリマー系湿潤剤等が挙げられる。

[0153] 難燃剤としては、以下に限定されないが、例えば、臭素系難燃剤、リン系難燃剤、及び無機系難燃剤等が挙げられる。

臭素系難燃剤としては、例えば、テトラブロモフェノール等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

リン系難燃剤としては、例えば、9、10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファナンスレン-10-オキサイド及びそのエポキシ誘導体、トリフェニルホスフィンやその誘導体、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、ホスファゼン化合物等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

窒素系難燃剤としては、ポリリン酸メラミン、イソシアヌル酸、グアニジン系難燃剤、及びトリアジン系難燃剤等を挙げられるが、特にこれらに限定されない。

無機系難燃化合物としては、例えば、水酸化マグネシウム、及び水酸化アルミニウム等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

なお、難燃剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

難燃剤の含有量は、特に限定されないが、エポキシ樹脂（A）の質量（100質量部）に対して、好ましくは5.0質量部以上200質量部以下であり、より好ましくは10質量部以上100質量部以下である。

[0154] 界面活性剤としては、以下に限定されないが、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩やアルキルポリオキシエチレン硫酸塩等のアニオン性界面活性剤、アルキルジメチルアンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤、アルキル

ジメチルアミンオキシドやアルキルカルボキシベタイン等の両性界面活性剤、炭素数25以上の直鎖状アルコールや脂肪酸エステル等の非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

- [0155] 安定化剤としては、エポキシ樹脂組成物の保管安定性を向上させるものとして、例えば、ホウ酸、及び環状ホウ酸エステル化合物、イソシアヌル酸、バルピツール酸、アルミキレート剤等を好適に用いることができるが、特にこれらに限定されない。環状ホウ酸エステル化合物とは、ホウ素が環式構造に含まれているものである。環状ホウ酸エステル化合物は、樹脂との相溶性及び硬化均一性の観点から、2, 2'-オキシビス(5, 5'-ジメチル-1, 3, 2-オキサボリナン)が好ましい。

なお、安定化剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

- [0156] 密着助剤としては、金属や基板材料との配位結合形成や親和性向上を目的として添加される成分であれば、広く使用できるが、被着体表面に良好な皮膜を形成して密着性を高める効果をより一層得られる観点から、チアゾール系化合物やトリアゾール系化合物が好ましい。

- [0157] 上述した添加剤の添加量は、機能的に等価な量で添加でき、例えば、顔料及び／又は染料は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物に所望の色を与えることができる量で添加される。また、当業者であれば、配合内容や所望性能に応じて適宜適切な添加量を設定できる。

- [0158] [エポキシ樹脂組成物、並びにこれを用いた樹脂ペースト]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物、並びにこれを用いた樹脂ペーストは、上述した成分(A)及び成分(B)を含有し、必要に応じて成分(C)～(G)、及び上述した添加剤を添加し、混合することにより得られる。

すなわち、本実施形態の樹脂ペーストは、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を含有する。

混合の方法も特に制限はなく、当業者に公知の方法を適用できる。以下に限定されないが、例えば、3本ロール等のミキシングロール、ディゾルバ、

プラネタリミキサ、回転ミキサー、ニーダ、押出し機等を用いて均一になるまで十分に混合することで得ることができる。

[0159] (エポキシ樹脂組成物、並びにこれを用いた樹脂ペーストの具体的な態様)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、完全に均一、かつ、十分な充填性を有し、多官能エポキシ樹脂を配合していても、高いガラス転移温度に加えて、高温時の弾性率低下を抑えることのできるため、アンダーフィル材、リレー封止材等の電気電子部品の封止材料、各種絶縁性液状接着剤、ダイアタッチペースト、導電性ペースト、熱伝導性ペースト等のペースト材料、ソルダレジストインキ、穴埋めインキ等のインキ材料、繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂、モーターコイルの含浸固着材等の樹脂ペーストとして好適に使用できる。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、例えば、アンダーフィル材においては、完全に均一、かつ、十分な充填性を有しているため、半導体チップと基板間へ加熱浸透させる際の浸透性を確保することができ、特に大面積の半導体チップや狭い間隙を充填できることに加えて、高いガラス転移温度を発揮し、かつ、高温時の弾性率の低下を抑制できるため、電子部品の発熱や長期使用にも耐久しやすく、長期接続信頼性に優れたアンダーフィル材及び半導体装置を提供することができるため、より好適である。

また、例えば、ダイアタッチペースト、導電性ペースト、熱伝導性ペースト等のペースト材料やインキ材料においては、完全に均一である本実施形態のエポキシ樹脂組成物であれば、ペーストやインキを塗布・充填する際の粒残りが発生せず、硬化均一性の高い硬化物が得られ、強度や長期耐久性に優れ、より好適である。また、本実施形態に用いるフィラー(C)を、用途に応じて適切に選択し、シリカあるいは導電性フィラー、熱伝導性フィラーを1種又は2種以上配合することで、本発明の効果を得つつ、所望のダイアタッチ性、導電性、熱伝導性を付与することもできる。

[0160] [樹脂フィルム]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、樹脂フィルムとすることができる。

本実施形態の樹脂フィルムは、支持体と、前記支持体上に、上述したエポキシ樹脂組成物を含む樹脂層と、を有する。具体的には、本実施形態の樹脂フィルムは、例えば、所定の支持体と、上述したエポキシ樹脂組成物から支持体上に形成された樹脂層とを有し、必要により、保護層を有していてもよく、具体的には、例えば、前記樹脂層の支持体と反対側の表面に保護層を有していてもよい。

[0161] (支持体)

前記樹脂フィルムを構成する支持体としては、溶剤乾燥時の温度に耐えられる材料が好ましい。

このような支持体としては、以下に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルム等が挙げられる。

これらのフィルムとしては、必要に応じ延伸されたものも使用可能である。

[0162] (保護層)

保護層としては、前記樹脂フィルムを構成する樹脂層の表面の平滑性を十分に保つことができる材料が好ましい。

このような保護層としては、以下に限定されないが、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、易剥離処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム、オリエンティッドポリプロピレンフィルム等が好ましく使用できる。

[0163] (樹脂フィルムの製造方法)

本実施形態の樹脂フィルムは、支持体及び樹脂層、並びに必要により保護層を順次積層することにより、製造することができる。

支持体、樹脂層、及び保護層の積層方法としては、公知の方法を採用することができる。

具体的には、特に限定されないが、例えば、溶剤（F）を添加した本実施形態のエポキシ樹脂組成物を調製し、先ず、支持体上にアプリーター、バーコーター、リップコーター、ダイコーター、ロールコーター、ドクターブレードコーター等公知の方法を用いて塗布して乾燥させ、支持体上に樹脂層を形成する。乾燥方法としては特に制限はないが、例えば、オープンや熱風吹きつけ等が挙げられる。また、乾燥温度や時間についても特に制限はないが、十分に溶剤を除去しつつ、過剰な加熱による支持体の変形と乾燥時における樹脂層の余剰な反応を抑制する観点から、50℃～160℃の温度範囲内、1分～30分の乾燥時間内で乾燥することが好ましく、80℃～150℃、3分～25分で乾燥することがより好ましい。なお、乾燥温度については、一定温度であってもよく、温度勾配をかけてもよい。次いで、必要により、形成された樹脂層上に保護層を積層することにより、樹脂フィルムを製造することができる。

[0164] （樹脂フィルムの具体的な態様）

本実施形態の樹脂フィルムは、以下に限定されないが、例えば、層間絶縁フィルム、フィルム型ソルダーレジスト、封止シート、ダイアタッチフィルム、導電性フィルム、異方導電性フィルム、非導電性フィルム、熱伝導性フィルム等として利用できる。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物を用いた樹脂フィルムにおいては、塗工乾燥までのワニス保管時安定性、乾燥温度での安定性、フィルム保管安定性といった樹脂フィルムの製造において求められる各種安定性を備えるだけでなく、十分な充填性を有し、硬化層の低反り、高いガラス転移温度と高温領域における弾性率の低下抑制機能をも兼備するため、特に樹脂フィルムのような薄い硬化層部分で信頼性を確保しなければならない材料において有効である。また、成分（B）はエポキシ樹脂組成物あるいは溶剤中に均一に溶解するため、樹脂フィルムの表面平滑性に優れ、基材へ間隙なく密着させるこ

ともできる。

以上の特性は層間絶縁フィルム、フィルム型ソルダーレジスト、封止シート、ダイアタッチフィルム、導電性フィルム、異方導電性フィルム、非導電性フィルム、熱伝導性フィルム等に共通して要求されるものであるため、本実施形態の樹脂フィルムはこれらの態様に好適である。

[0165] 〔硬化物〕

本実施形態の硬化物は、上述のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなる。

[0166] 〔半導体装置〕

本実施形態の半導体装置は、上述の樹脂ペーストを用いて封止又は接着された半導体素子を含むか、又は上述の樹脂フィルムを用いて封止又は接着された半導体素子を含む。したがって、本実施形態の半導体装置は、上述のエポキシ樹脂組成物の硬化物層を有する。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物を用いることにより、均一な封止又は接着が達成され、硬化物層としては、高いガラス転移温度と高温領域における弾性率の低下が抑制されるため、半導体装置の発熱や長期使用に耐える信頼性に優れた半導体装置を作製することができ、好ましい。

[0167] 半導体装置としては、半導体部品を組み込まれて機能する装置であれば、特に限定されるものではないが、例えば、パソコン、スマートフォン、ゲーム機、デジタルカメラ及びテレビ等の電化製品、オートバイ、自動車、電車、船舶及び航空機等の乗り物、及び高速通信用アンテナやサーバー等に用いられる各種半導体装置が挙げられる。

[0168] 本実施形態の半導体装置は、特に限定されないが、例えば、配線基板の回路接続を行う箇所に各種半導体チップを実装して導通を取ることによって製造できる。

[0169] 半導体装置を製造する際の半導体チップの実装方法は、特に限定されないが、具体的には、例えば、ワイヤボンディング実装方法、フリップチップ実装方法、 bumps なしビルドアップ層（BBUL）による実装方法、異方性導電フィルムによる実装方法、非導電性フィルムによる実装方法等が挙げられ

、実装にあたっては、本実施形態のエポキシ樹脂組成物、及びそれを用いた樹脂ペースト、樹脂フィルムを用いて、半導体チップの封止、接着等を行うことができる。

実施例

[0170] 以下、本実施形態について、具体的な実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明は、以下の実施例及び比較例に限定されるものではなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

なお、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り質量基準である。

[0171] [エポキシ樹脂組成物の調製]

下記表1及び2の成分に示す配合部数となるように、各成分を計量し、十分に均一になるまで混合して、エポキシ樹脂組成物を得た。

[0172] (エポキシ樹脂組成物のパラメータ α (反応感度)の算出)

上述のエポキシ樹脂組成物について、 T として 130°C 及び 150°C の2点を選択し、それぞれの温度一定、オシレーション($f = 1\text{ Hz}$)条件下にて、レオメーターによるエポキシ樹脂組成物の継時粘度測定を行い、温度 $T^{\circ}\text{C}$ (130°C 又は 150°C)となったときを基準として、粘度が $10000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ に到達するまでの時間 t 分を測定した。測定装置には、Thermo scientific社製HAAKE MARSを使用した。なお、成分(F)溶剤を含む場合には、 130°C 又は 150°C にて、それぞれ3分間加熱して溶剤を揮発させたエポキシ樹脂組成物にて上記測定を行った。

次に、横軸に $1/T$ 、縦軸に $\ln t$ を取り、上記のようにして得られた $1/T$ に対する $\ln t$ の値をプロットし、プロットしたデータ点に対して最小二乗法によって近似直線を作成し、当該直線の傾きとして α を算出した。

ただし、 130°C 30分間経過後も $10000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ に到達しない場合は、実用的な温度範囲にて反応感度が不足しているエポキシ樹脂組成物と判断し、表中に評価不能と記載した。

[0173] [特性の測定及び評価方法]

(均一性の評価：外観検査)

表1及び2より成分(C)を除いた各成分について計量し、十分に均一になるまで混合して、成分(C)を含まないエポキシ樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を透明なプラスチック製容器に移し、横から目視にて観察し、完全に透明かつ色調の異なる部位や層分離、浮遊あるいは沈降している固体成分がなければ、組成物の均一性は良好として評価し、表中に○と表記し、不透明又は色調の異なる部位や層分離、浮遊あるいは沈降している固体成分がある場合、組成物の均一性は不良として評価し、表中に×と表記した。

[0174] (充填性の評価：130℃低粘度保持時間の測定)

調製したエポキシ樹脂組成物について、130℃一定、オシレーション($f = 1 \text{ Hz}$)条件下にて、レオメーターによる樹脂組成物の継時粘度測定を行い、樹脂組成物が最小粘度を迎えてから、最小粘度の10倍の粘度に至るまでの時間を測定した。測定装置には、Thermo scientific社製HAAKE MARSを使用した。なお、成分(F)溶剤を含む場合には、130℃3分間加熱して溶剤を揮発させた樹脂組成物にて測定を行った。

充填性は、10倍粘度到達時間が5分以上のものを良好として評価し、表中に○と表記し、10倍粘度到達時間が5分未満のものを不良として評価し、表中に×と表記した。

[0175] (耐熱性の評価：ガラス転移温度の測定)

調製したエポキシ樹脂組成物のうち、実施例1～10及び比較例1～8について、予め離型剤を塗布した縦：750mm×幅750mm×厚み0.5mmアルミ板2枚の間に、コの字型のテフロン(登録商標)製の型枠を挟み込み、縦：550mm×幅350mm×厚み2mmの空隙を有する型を作製した。エポキシ樹脂組成物を開口部まで十分に流し入れ、150℃に予熱しておいたオーブンにて1時間加熱硬化させた。一方、実施例11～14及び比較例9～12については、縦15cm、横8cm、厚み1.7mmのアルミ箔の中央部分に対して、長さ12cm、幅5cm、乾燥膜厚150 μm と

なるようにエポキシ樹脂組成物層を塗工した後、120℃に予熱しておいたオープンにて5分間加熱乾燥させてフィルムを形成した後、150℃に予熱しておいたオープンにて1時間加熱硬化させた。

テフロン（登録商標）型又はアルミ箔から取り外して得られたそれぞれの硬化物について、昇温速度4℃/分、25℃～250℃までDMA測定（RSA-G2、TA Instruments, Inc. 製）を行い、 $\tan \delta$ が極大値を取る温度をガラス転移温度とした。

ガラス転移温度は、150℃以上200℃未満を良好、200℃以上をより良好なものとして評価した。

ただし、25℃～250℃までに $\tan \delta$ が極大値を取らなかった場合は、250℃を超えるガラス転移温度として、表中に、>250と記載した。また、硬化物が脆く、試験片を作製できなかった場合は、表中に、評価不能と記載した。

[0176]（信頼性の評価：ガラス転移温度前後での弾性率維持率の測定）

前記（耐熱性の評価）に記載した方法でエポキシ樹脂組成物を硬化させ、硬化物を得た後、昇温速度4℃/分、25℃～250℃までDMA測定（RSA-G2、TA Instruments, Inc. 製）を行い、25℃における貯蔵弾性率（常温弾性率）と、前記（耐熱性の評価）にて測定したガラス転移温度以上の温度帯における貯蔵弾性率の最小値（高温貯蔵弾性率）とを測定し、下記数式（1）にて、ガラス転移温度前後での弾性率維持率を算出した。

$$\text{弾性率維持率（\%）} = \text{高温貯蔵弾性率} / \text{常温弾性率} \times 100 \quad \cdots \text{数式（1）}$$

弾性率維持率は、10%を超えていれば、良好であると評価し、表中に○と表記し、10%以下であれば、不良であると評価し、表中に×と表記した。ただし、硬化物が脆く、試験片を作製できなかった場合は、表中に評価不能と記載した。

[0177]〔成分記載〕

以下、実施例及び比較例のエポキシ樹脂組成物に用いた成分として、下記の表 1 及び 2 中の各成分を示す。

[0178] (成分 (A)) : エポキシ樹脂)

- ・ A-1 : j E R 6 3 0 L S D (グリシジルアミン型エポキシ樹脂、3 官能、エポキシ当量 9 5 g / e q、三菱ケミカル社製)
- ・ A-2 : j E R 1 0 3 2 H 6 0 (トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、3 官能、エポキシ当量 1 6 9 g / e q、三菱ケミカル社製)
- ・ A-3 : C N E 2 2 0 (オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂、多官能 (3 官能以上)、エポキシ当量 2 2 0 g / e q、長春人造樹脂社製)
- ・ A-4 : j E R 8 2 8 (B i s A 型液状エポキシ樹脂、2 官能、エポキシ当量 1 9 0 g / e q、三菱ケミカル社製)
- ・ A-5 : E X A 8 5 0 C R P (B i s A 型液状エポキシ樹脂、2 官能、エポキシ当量 1 8 6 g / e q、D I C 社製)
- ・ A-6 : E X A 8 3 0 C R P (B i s F 型液状エポキシ樹脂、2 官能、エポキシ当量 1 6 0 g / e q、D I C 社製)
- ・ A-7 : H P 4 0 3 2 D (ナフタレン型液状エポキシ樹脂、2 官能、エポキシ当量 1 4 2 g / e q、D I C 社製)
- ・ A-8 : Y X 7 4 0 0 N (ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、2 官能、エポキシ当量 4 4 0 g / e q、三菱ケミカル社製)
- ・ A-9 : G O T (グリシジルアミン型液状エポキシ樹脂、2 官能、エポキシ当量 1 3 5 g / e q、日本化薬社製)
- ・ A-10 : C D M D G (シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、2 官能、反応性希釈剤としても用いられるエポキシ樹脂、エポキシ当量 1 3 6 g / e q、レゾナック社製)
- ・ A-11 : A E R 9 0 0 0 (特殊変性エポキシ樹脂、2 官能、エポキシ当量 3 7 0 g / e q、旭化成社製)
- ・ A-12 : オグゾール E G - 2 8 0 (フルオレン型液状エポキシ樹脂、2 官能、エポキシ当量 4 9 4 g / e q、大阪ガスケミカル社製)

[0179] (成分(B): 一般式(1)、一般式(2)で表される化合物)

- ・ B-1: 2-(2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール (Ambieed, Inc製)
- ・ B-2: 2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール (東京化成工業社製)

[0180] (成分(B)に該当しない化合物)

- ・ R-1: 2MZ-A (2, 4-ジアミノ-6-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]-1, 3, 5-トリアジン、四国化成ホールディングス社製)
- ・ R-2: 2MA-OK (2, 4-ジアミノ-6-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]-1, 3, 5-トリアジンのイソシアヌル酸付加物、四国化成ホールディングス社製)
- ・ R-3: 2P4MZ (2-フェニル-4-メチルイミダゾール、四国化成ホールディングス社製)
- ・ R-4: 1B2PZ (1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、四国化成ホールディングス社製)
- ・ R-5: 2P4MHZ (2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、四国化成ホールディングス社製)
- ・ R-6: KAYAHARD A-A (3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノ-ジフェニルメタン、日本化薬社製)
- ・ R-7: エタキュア100 (ジエチルトルエンジアミン、三井化学ファイン社製)

[0181] (成分(C): フィラー)

- ・ C-1: SO-E2 (球状シリカフィラー、平均粒径0.5 μ m、アドマテックス社製)

[0182] (成分(D): その他の硬化剤)

- ・ D-1: MEH-8000H (液状フェノールノボラック樹脂硬化剤、OH基当量140 g/eq、UBE社製)

- ・ D-2 : HF-1M (固形フェノールノボラック樹脂硬化剤、OH基当量 106g/eq、UBE社製)

[0183] (成分(E): 熱可塑性樹脂)

- ・ E-1 : PKHB (フェノキシ樹脂、重量平均分子量32000、GabrielPhenoxies社製)

[0184] (成分(F): 溶剤)

- ・ F-1 : メチルエチルケトン (富士フィルム和光純薬社製)
- ・ F-2 : シクロヘキサノン (富士フィルム和光純薬社製)

[0185] (成分(G): シランカップリング剤)

- ・ G-1 : KBM-573 (アミノシラン系カップリング剤、信越化学工業社製)

[0186] (成分(H): ポリアルキレンオキサイド構造を有する末端非エポキシ基化合物)

- ・ H-1 : BPE-100 (ビスフェノールAエチレンオキシド10モル付加物、25℃で液状、両末端水酸基構造、三洋化成社製)

[0187] [実施例1~14]、[比較例1~12]

表1及び2に示す割合(質量部)で各成分を配合し、上記方法によりエポキシ樹脂組成物を調製した。

調製したエポキシ樹脂組成物の各特性について上記方法により測定及び評価した。結果を表1及び2に示す。

[0188]

[表1]

種別	成分 (質量部)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
成分 (A) 3官能以上の多官能エポキシ樹脂	A-1	65	65	62.5	62.5	62.5	62.5	100	50	30	30				
	A-2											30	30	30	30
	A-3											10	10	10	10
	A-4														
成分 (A) 2官能以下のエポキシ樹脂	A-5											15	15	15	15
	A-6								50	50	40	15	15	15	15
	A-7									20	20				
	A-8	35	35	17.4	12.4	12.4	22.4								
	A-9			20.1	15.1	15.1	15.1								
	A-10										10				
	A-11				10										
成分 (B)	A-12					10									
	B-1	4	4	4	4	4	4	4	4	2	2	6		0.4	
成分 (B) に 該当しない化合物	B-2												6		0.4
	R-1														
	R-2														
	R-3														
	R-4														
	R-5														
	R-6														
成分 (C)	R-7														
	C-1	254	266	243	243	243	243	243	243	160	160	300	300	300	300
成分 (D)	D-1	5												42	42
	D-2													40	40
成分 (E)	E-1														
成分 (F)	F-1														
	F-2											100	100	150	150
成分 (G)	G-1	2.54	2.66	2.43	2.43	2.43	2.43	2.43	2.43	1.6	1.6	3	3	3	3
成分 (H)	H-1		5						10						
パラメータαの値		717	700	762	832	847	838	743	795	795	804	717	769	910	926
	均一性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ガラス転移温度	充填性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		208	216	203	206	200	208	>250	>250	164	162	184	175	173	172
弾性率維持率		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0189]

[表2]

種別	成分 (質量部)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
成分 (A) 3官能以上の多官能エポキシ樹脂	A-1	30	30	30	50			100	65	62.5			
	A-2										30	30	30
	A-3										10	10	10
	A-4					100							
成分 (A) 2官能以下のエポキシ樹脂	A-5										15	15	15
	A-6	50	40	50	50						15	15	15
	A-7	20	20	20									
	A-8						100		35	17.4			
	A-9									20.1			
	A-10		10										
	A-11												
成分 (B)	A-12												
	B-1					5	4	20					
	B-2												
成分 (B) に 該当しない化合物	R-1								4				
	R-2										6		0.4
	R-3									4			
	R-4	2	2									6	
	R-5				1								
	R-6			32	26								
	R-7			12	19								
成分 (C)	C-1	160	160	225	225	243	243	243	254	243	300	300	300
成分 (D)	D-1								5				
	D-2												42
成分 (E)	E-1										40	40	40
成分 (F)	F-1										100	100	150
	F-2										100	100	150
成分 (G)	G-1	1.6	1.6	2.25	2.25	2.43	2.43	2.43	2.54	2.43	3	3	3
成分 (H)	H-1												
パラメータαの値	均一性	506	522	597	514	611	評価不能	1076	682	488	1058	2328	評価不能
	充填性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	×
ガラス転移温度		144	132	122	117	183	評価不能	>250	211	171	137	113	135
	弾性率維持率	×	×	×	×	×	評価不能	○	○	○	×	×	×

[0190] 成分 (B) と 3 官能以上の多官能エポキシ樹脂を併用し、かつ、パラメータ α が $690 \leq \alpha \leq 1000$ を満たす実施例群は、いずれも十分な均一性、充填性を有し、ガラス転移温度は 150°C を超え、実施例 1 ～ 8 については 200°C も超えていた。また、実施例群は、弾性率維持率についても十分であることが分かった。

成分 (B) に該当しない化合物を用いた比較例 1 ～ 4、10 ～ 12 では、

多官能エポキシ樹脂を用いているにも関わらず、ガラス転移温度について、成分（Ｂ）を用いた実施例群と比較して、最大６０℃前後まで低下してしまっており、弾性率維持率についても十分でなかった。比較例８及び９では、ガラス転移温度は十分であったものの、均一性と充填性いずれも不十分であった。

成分（Ｂ）を用いても、多官能エポキシ樹脂を用いていない比較例５では、充填性、弾性率維持率のいずれも満足しなかった。また、成分（Ｂ）を用いても、多官能エポキシ樹脂を用いていない比較例６では、ガラス転移温度、弾性率維持率のいずれも満足しなかった。また、成分（Ｂ）と多官能エポキシ樹脂を用いても、パラメータ α が $690 \leq \alpha \leq 1000$ を満たしていない比較例７では、充填性が不十分であることが分かった。

以上、３官能以上の多官能エポキシ樹脂と、成分（Ｂ）を含み、かつ、パラメータ α が $690 \leq \alpha \leq 1000$ を満たす実施例群は、均一なエポキシ樹脂組成物が得られ、かつ、充填性、ガラス転移温度、弾性率維持率のいずれをも良好とすることができ、格別の効果を奏するものであることが分かった。

[0191] 本出願は、２０２３年１２月８日出願の日本特許出願（特願２０２３－２０７５７３号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0192] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、完全に均一、かつ、十分な充填性を有し、多官能エポキシ樹脂を配合した際に、硬化温度を超える顕著に高いガラス転移温度に加え、高温時の弾性率低下を抑えることができるため、高い耐熱性及び長期使用に耐えうる信頼性に優れ、例えば、アンダーフィル材、リレー封止材等の電気電子部品の封止材料、各種絶縁性液状接着剤、ダイアタッチペースト、導電性ペースト、熱伝導性ペースト等のペースト材料、ソルダーレジストインキ、穴埋めインキ等のインキ材料、繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂、モーターコイルの含浸固着材等の樹脂ペースト材料や、

層間絶縁フィルム、フィルム型ソルダーレジスト、半導体パッケージ用封止シート、ダイアタッチフィルム、導電性フィルム、異方導電性フィルム、非導電性フィルム、熱伝導性フィルム等のフィルム材料分野において、産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

[請求項1]

成分（A）：エポキシ樹脂と、

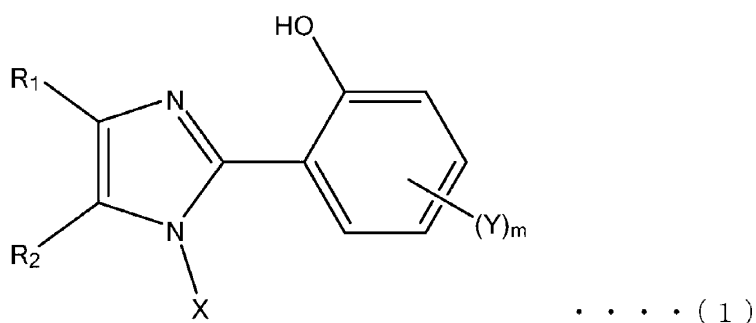
成分（B）：下記式（1）で表される化合物、及び／又は下記式（2）で表される化合物と、を、含み、

前記成分（A）は3官能以上の多官能エポキシ樹脂を少なくとも1種含み、

$130 \leq T \leq 150$ を満たす温度 $T^{\circ}\text{C}$ 一定にて保持した際に、温度 $T^{\circ}\text{C}$ となったときを基準として、粘度が $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ に到達するまでの時間 t 分とした場合、 $1/T$ （横軸）に対して、 $\ln t$ （縦軸）をプロットして得られる直線の傾き α が $690 \leq \alpha \leq 1000$ を満たす、

エポキシ樹脂組成物。

[化1]



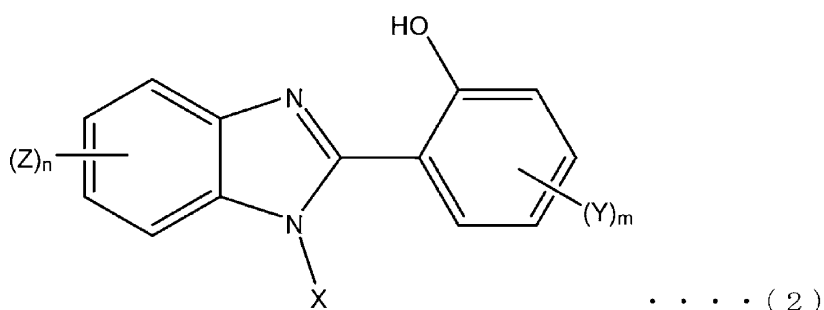
（式（1）中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数6～20のシクロアルキル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、 R_1 、 R_2 は、それぞれ、同一であっても、異なってもよく、 R_1 、 R_2 が結合して芳香族性を有さない縮合環を形成してもよく、

X は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル

基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～20のアラルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数4～20のヘテロアリールアルキル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、

Yは、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリールオキシ基、及び置換基を有してもよい炭素数1～20のアシル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、複数ある場合のYはそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つ以上のYがそれぞれ結合して、単環又は縮合環を形成していてもよく、mは、1～4の整数である。)

[化2]



(式(2)中、Xは、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～20のアラルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数4～20のヘテロアリールアルキル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、

Y、Zは、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、シア

ノ基、ニトロ基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリールオキシ基、及び置換基を有してもよい炭素数1～20のアシル基からなる群より選ばれるいずれか一種であり、Y、Zはそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つ以上のY、2つ以上のZがそれぞれ結合して、単環又は縮合環を形成していてもよく、m、nは、それぞれ独立して、1～4の整数である。)

- [請求項2] 前記成分(A)が、さらに2官能以下のエポキシ樹脂を含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項3] 3官能以上の多官能エポキシ樹脂と2官能以下のエポキシ樹脂との配合比率(質量比)が1:0.1～1:10の範囲である、請求項2に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項4] 前記成分(A)が芳香環を有するエポキシ樹脂を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記成分(A)が芳香環を有さないエポキシ樹脂を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記成分(B)において、式(1)中、Yが、水素原子、水酸基、カルボキシ基、置換基を有さない炭素数1～20のアルコキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアルコキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数6～20のアリール基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数6～20のアリールオキシ基、及び置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアシル基からなる群より選ばれる一種であり、

式(2)中、Y、Zが、水素原子、水酸基、カルボキシ基、置換基を有さない炭素数1～20のアルコキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアルコキシ基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数6～20のアリール基、置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数6～20のアリールオキシ基、及び置換基として水酸基及び／又はカルボキシ基を有する炭素数1～20のアシル基からなる群より選ばれる一種である、

請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項7]

前記成分(B)において、

前記式(1)で表される化合物が、

2-(2-ヒドロキシフェニル)イミダゾール、2-(2-ヒドロキシフェニル)-4(5)-メチルイミダゾール、4-エチル-2-(2-ヒドロキシフェニル)-5-メチルイミダゾール、(2-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピル-5-メチルイミダゾール、4-ブチル-2-(2-ヒドロキシフェニル)-5-メチルイミダゾール、及び2-(2-ヒドロキシ-3(5)-メトキシフェニル)イミダゾールからなる群より選ばれるいずれか、

及び／又は、

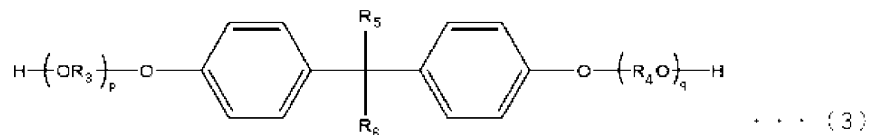
前記式(2)で表される化合物が、

2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシ-3(5)-メトキシフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(1-ヒドロキシナフタレン-2-イル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシナフタレン-1-イル)ベンゾイミダゾール、及び2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール-6-カルボン酸からなる群より選ばれるいずれか、である

請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

- [請求項8] 成分（C）：フィラーを、さらに含む、
請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項9] 成分（E）：熱可塑性樹脂を、さらに含む、
請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項10] 成分（G）：シランカップリング剤を、さらに含む、
請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項11] 前記成分（G）がアミノシラン系カップリング剤である、
請求項 10 に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項12] 成分（H）：ポリアルキレンオキサイド構造を有する末端非エポキシ基化合物を、さらに含む、
請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項13] 前記成分（H）の末端が水酸基である、
請求項 12 に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項14] 前記成分（H）が下記式（3）で表される化合物である、
請求項 13 に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化3]



（式（3）中、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立して炭素数 1 ～ 12 のアルキル基であり、 R_3 、 R_4 はそれぞれ同一であっても、異なってもよい。 p 、 q は、それぞれ独立して、1 以上の整数である。 R_5 、 R_6 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、及び置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 20 のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 20 のアリアル基からなる群より選ばれる 1 種である。 R_5 、 R_6 はそれぞれ同一であっても、異なってもよい。）

- [請求項15] 請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含

む、

樹脂ペースト。

[請求項16]

支持体と、

前記支持体上に、請求項 1 乃至 1 4 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む樹脂層と、

を有する、

樹脂フィルム。

[請求項17]

さらに保護層を有する、

請求項 1 6 に記載の樹脂フィルム。

[請求項18]

請求項 1 乃至 1 4 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなる、硬化物。

[請求項19]

請求項 1 8 に記載の硬化物を層として有する半導体装置。