

明 細 書

発明の名称：エポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂、及び硬化物
技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂、及び硬化物に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂と硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物の硬化物は、半導体パッケージや半導体チップの電子部材等をはじめとする、様々な用途に使用されている。例えば、特許文献1には、アルキレンオキシ基からなる繰り返し単位が3未満のポリエーテル基を有するエポキシ樹脂の製造方法が開示されている。特許文献2には、アルキレンオキシ基からなる繰り返し単位が6未満のポリエーテル基を有するエポキシ樹脂の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特公昭36-020393号公報

特許文献2：特開2003-246837号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、半導体パッケージや半導体チップについては、小型化や薄型化の要請が強くなっている。そのため、これらの材料として用いられるエポキシ樹脂については、低粘度でありながら優れた接着性を有し、その硬化物は優れた可撓性を有することが望まれている。さらには、耐腐食性や電気信頼性の観点から、ハロゲン系不純物の含有量が少ないこと（所謂、低ハロゲン）も望まれている。しかしながら、従来のエポキシ樹脂では、このような要求に十分に応えることができず、未だ開発の余地がある。

[0005] 例えば、特許文献1に開示されたエポキシ樹脂の硬化物は、十分な可撓性が得られない。また、特許文献2に開示されたエポキシ樹脂の硬化物は、十分な可撓性が得られず、接着性も劣る。さらに、このエポキシ樹脂は、両末

端エポキシ基の含有割合が少ないため反応性に劣る。またさらに、粘度が高く、他のエポキシ樹脂等との相溶性に劣る。

[0006] 本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、低粘度でありながら、可撓性、接着性、及び低吸水性に優れた硬化物を得ることができる、エポキシ樹脂組成物及びエポキシ樹脂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

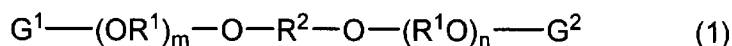
[0007] 本発明者らは鋭意検討した結果、下記の構成を有するエポキシ樹脂組成物やエポキシ樹脂を用いることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下のとおりである。

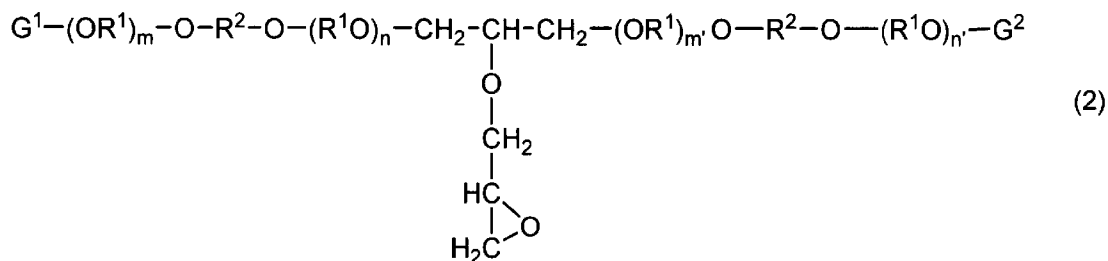
[1]

下記式(1)で表されるエポキシ樹脂と、
下記式(2)で表されるエポキシ樹脂と、
を含む、エポキシ樹脂組成物。

[化1]



[化2]



(式中、 m 、 n 、 m' 、及び n' は、それぞれ独立して、1～30の整数であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～12の2価の脂肪族基、又は炭素数6～40の2価の芳香族基を表し、 R^1 及び R^2 の少なくとも一つは、炭素数6～30の2価の芳香族基を表し、 G^1 は、グリシジル基を表し、 G^2 は、水素原子又はグリシジル基を表す。)

〔2〕

前記式（１）で表されるエポキシ樹脂１００質量部と、

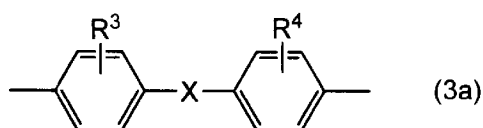
前記式（２）で表されるエポキシ樹脂０．１～１０質量部と、

を含む、〔１〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔３〕

前記式（１）の R^2 が、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、及び下記式（３ａ）で表される構造を有する２価の芳香族基からなる群より選ばれ、いずれかである、〔１〕又は〔２〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔化３〕

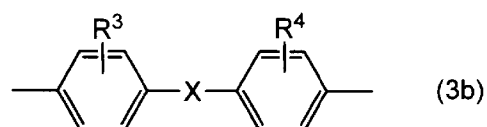


（式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数１～１２のアルコキシ基、カルボキシ基、及び炭素数１～１２のアルキル基からなる群より選ばれ、いずれかを表し、 X は、炭素数１～１０のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-S-S-$ からなる群より選ばれ、いずれかを表す。）

〔４〕

前記式（２）の R^2 の少なくとも１つが、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、及び下記式（３ｂ）で表される構造を有する２価の芳香族基からなる群より選ばれ、いずれかである、〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔化４〕



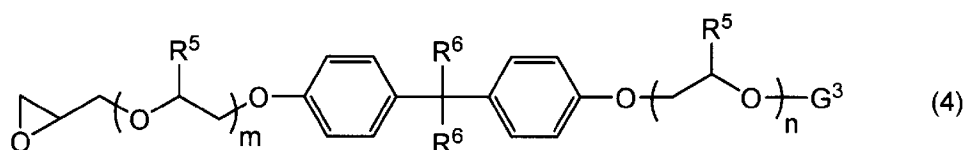
（式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒド

ロキシル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、カルボキシ基、及び炭素数 1 ～ 12 のアルキル基からなる群より選ばれるいずれかを表し、X は、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-S-S-$ からなる群より選ばれるいずれかを表す。
)

[5]

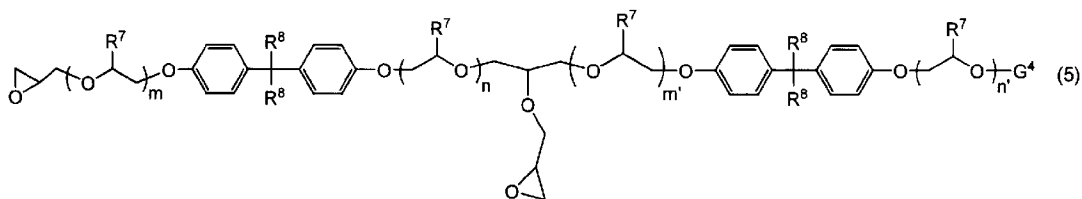
前記式 (1) が、下記式 (4) であり、前記式 (2) が、下記式 (5) である、[1] ～ [4] のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化5]



(式 (4) 中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 G^3 は、水素原子又はグリシジル基を表す。 m 及び n は、それぞれ独立して、1 以上の整数であり、 $3 \leq (m+n) \leq 12$ で表される関係を満たす。
)

[化6]



(式 (5) 中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 G^4 は、水素原子又はグリシジル基を表す。 m 、 n 、 m' 、及び n' は、それぞれ独立して、1 以上の整数であり、 $6 \leq (m+n+m'+n') \leq 20$ で表される関係を満たす。
)

[6]

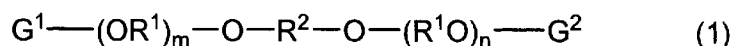
前記式 (5) の G^4 が、グリシジル基である、[5] に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔 7 〕

下記式（１）で表されるエポキシ樹脂であって、前記式（１）中の m 及び n が、それぞれ独立して、 $1 \sim 11$ の整数であり、かつ、 $3 \leq (m+n) \leq 12$ で表される関係を満たし、

前記エポキシ樹脂中における、 m 及び n が、 $6 \leq (m+n) \leq 12$ で表される関係を満たす成分の割合が、 30 モル％以上 70 モル％以下である、エポキシ樹脂。

〔化7〕



（式中、 m 及び n は、それぞれ独立して、 $1 \sim 30$ の整数であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数 $1 \sim 12$ の脂肪族基、又は 2 価の芳香族基を表し、 R^1 及び R^2 の少なくとも一つは、炭素数 $6 \sim 30$ の 2 価の芳香族基を表し、 G^1 は、グリシジル基を表し、 G^2 は、水素原子又はグリシジル基を表す。）

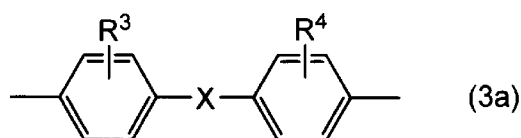
〔 8 〕

前記エポキシ樹脂中における、前記式（１）の G^2 がグリシジル基である成分の割合が、 10 モル％以上 100 モル％以下である、〔 7 〕に記載のエポキシ樹脂。

〔 9 〕

前記式（１）の R^2 が、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、及び下記式（３ a）で表される構造を有する 2 価の芳香族基からなる群より選ばれるいずれかである、〔 7 〕又は〔 8 〕に記載のエポキシ樹脂。

〔化8〕



（式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数 $1 \sim 12$ のアルコキシ基、カルボキシ基、及び炭素数

1～12のアルキル基からなる群より選ばれるいずれかを表し、Xは、炭素数1～10のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-S-S-$ からなる群より選ばれるいずれかを表す。
)

[10]

全塩素量が、1000質量ppm以下である、[7]～[9]のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂。

[11]

[1]～[6]のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物、又は[7]～[10]のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂と、
硬化剤と、
を含有する、エポキシ樹脂組成物。

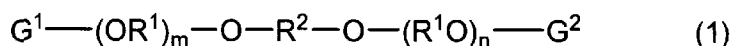
[12]

[11]に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

[13]

下記式(1)で表されるエポキシ樹脂から得られる硬化物であって、
前記硬化物を、動的粘弾性装置を用いて振動数1Hzの硬化物測定をする場合、下記数式(a)で表される関係と下記数式(b)で表される関係とを満たす、硬化物。

[化9]



(式(1)中、m及びnは、それぞれ独立して、1～30の整数であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～12の脂肪族基又は2価の芳香族基を表し、 R^1 及び R^2 の少なくとも一つは、炭素数6～30の2価の芳香族基を表し、 G^1 は、グリシジル基を表し、 G^2 は、水素原子又はグリシジル基を表す。)

$$E' / (273 + T^1 / 3) < 8.5 \quad \dots (a)$$

(数式 (a) 中、 T^1 は、得られた損失正接のピークトップの温度であり、 E' (MPa) は、 30°C で測定した貯蔵弾性率である。)

$$E' (T^1 - 20) > 10 \times E' (T^1 + 20) \quad \dots (b)$$

(数式 (b) 中、 $E' (T^1 - 20)$ は、 $(T^1 - 20)^\circ\text{C}$ で測定した貯蔵弾性率であり、 $E' (T^1 + 20)$ は、 $(T^1 + 20)^\circ\text{C}$ で測定した貯蔵弾性率である。)

[14]

前記硬化物が、下記数式 (c) で表される関係と、下記数式 (d) で表される関係とを更に満たす、[13] に記載の硬化物。

$$E' / (273 + T^1 / 3) < 7 \quad \dots (c)$$

(数式 (c) 中、 E' は、 30°C で測定した貯蔵弾性率であり、 T^1 は、得られた損失正接のピークトップの温度である。)

$$E' (T^1 - 20) > 20 \times E' (T^1 + 20) \quad \dots (d)$$

(数式 (d) 中、 E' は、 30°C で測定した貯蔵弾性率であり、 T^1 は、得られた損失正接のピークトップの温度である。)

[15]

[12] ~ [14] のいずれか一項に記載の硬化物を含む電子部材。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、低粘度でありながら、可撓性、接着性、及び低吸水性に優れた硬化物を得ることができる、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1] 実施例 1 で作製したエポキシ樹脂組成物 A の NMR チャートである。

[図2] 実施例 1 で作製したエポキシ樹脂組成物 A の MALDI-MS チャートである。

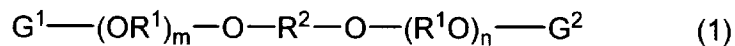
[図3]本実施例で作製した、半導体チップが搭載された半導体装置の概略断面図である。

発明を実施するための形態

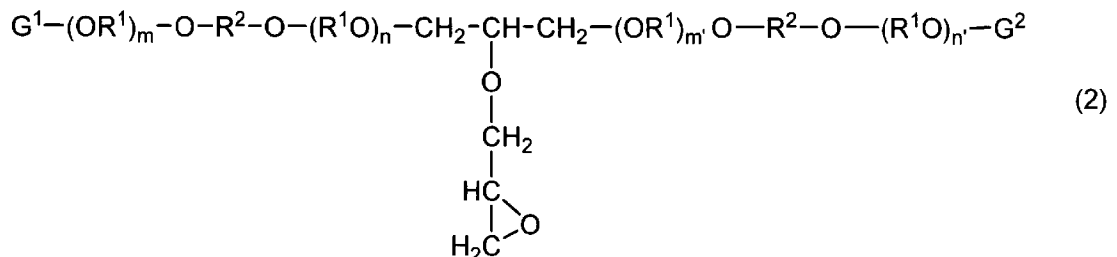
[0011] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明はその趣旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0012] 本実施形態の第1の態様としては、下記式（1）で表されるエポキシ樹脂と、下記式（2）で表されるエポキシ樹脂とを含む、エポキシ樹脂組成物が挙げられる。

[化10]



[化11]



（式中、 m 、 n 、 m' 、及び n' は、それぞれ独立して、1～30の整数であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、炭素数1～12の2価の脂肪族基、又は炭素数6～40の2価の芳香族基を表し、 R^1 及び R^2 の少なくとも一つは、炭素数6～30の2価の芳香族基を表し、 G^1 は、グリシジル基を表し、 G^2 は、水素原子又はグリシジル基を表す。）

[0013] 式（1）中、 R^1 は、直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。さらには、 R^1 は、不飽和結合基を含んでいてもよい。 R^1 の炭素数は、可撓性と耐熱性のバランスの観点から1～6であることが好ましく、製造容易性の観点から1～3であることがより好ましい。 R^1 の具体例としては、例えば、 n -ブチレン基、 sec -ブチレン基、イソブチレン基、 $tert$ -ブチレン基、 n -ペ

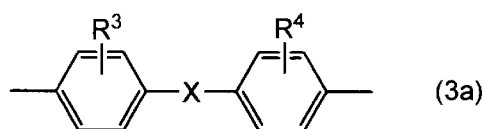
ンチレン基、1-メチルブチレン基、2-メチルブチレン基、3-メチルブチレン基、1-エチルプロピレン基、1,1-ジメチルプロピレン基、1,2-ジメチルプロピレン基、2,2-ジメチルプロピレン基等が挙げられる。これらの中でも、好ましい具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。式(1)の R^1 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0014] 式(1)中、 R^1 が脂肪族基である場合は、 R^2 は芳香族基であることが好ましく、 R^1 が芳香族基である場合は、 R^2 は脂肪族基であることが好ましい。 R^2 は、粘度の観点から炭素数6~20の2価の芳香族基であることが好ましく、製造容易性の観点から炭素数6~15の2価の芳香族基であることがより好ましい。

[0015] 式(1)の R^2 の具体例としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基；フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、テトラブロモビスフェノールA、ビフェニル、テトラメチルビフェニル、テトラブロモビフェニル、ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、フェニルベンゾエート、ジフェニルスルフィド、ジフェニルスルホキシド、ジフェニルスルホン、ジフェニルジスルフィド、ナフタレン、アントラセン、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ジブチルヒドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、及びカテコールからなる群より選ばれるいずれかに由来する2価の芳香族からなる群より選ばれるいずれか等が挙げられる。

[0016] 式(1)の R^2 は、耐熱性の観点から、フェニレン基、ナフチレン基、及び下記式(3a)で表される構造を有する2価の芳香族基からなる群より選ばれるいずれかであることが好ましい。

[化12]



(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1～12のアルコキシ基、カルボキシル基、及び炭素数1～12のアルキル基からなる群より選ばれるいずれかを表し、Xは、炭素数1～10のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-S-S-$ からなる群より選ばれるいずれかを表す。)

[0017] R^3 及び R^4 は、入手容易性の観点から、それぞれ独立して、水素原子、塩素原子、ヒドロキシル基、メチル基、エチル基、tert-ブチル基であることが好ましい。

[0018] 式(3a)で表される構造を有する2価の芳香族基の具体例としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAP、ビスフェノールAF、ビスフェノールB、ビスフェノールBP、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールG、ビスフェノールM、ビスフェノールS、ビスフェノールP、ビスフェノールPH、ビスフェノールTMC、ビスフェノールZ、オキシビフェニル、ジヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ安息香酸-4-ヒドロキシベンゼンエステル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4,4'-スルフィニルビスフェノール、及びビス(4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィドからなる群より選ばれるいずれかに由来する2価の芳香族基等が挙げられる。

[0019] 式(2)の R^1 としては、例えば、式(1)の R^1 の具体例として上述したものが挙げられる。式(2)の R^1 は、式(1)の R^1 と同一であってもよいし、異なってもよい。

[0020] 式(2)の R^1 の好ましい具体例としては、例えば、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基が挙げられる。式(2)の R^1 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

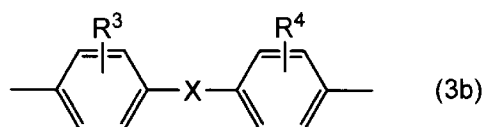
[0021] 式(2)の R^2 としては、例えば、式(1)の R^2 の具体例として上述したものが挙げられる。式(2)の R^2 は、式(1)の R^2 と同一であってもよいし、異なってもよい。式(2)の R^2 は、それぞれ同一であってもよいし

、異なってもよい。

[0022] 式(2)中、 R^1 が脂肪族基である場合は、 R^2 は芳香族基であることが好ましく、 R^1 が芳香族基である場合は、 R^2 は脂肪族基であることが好ましい。式(2)の R^2 は、粘度の観点から炭素数6～20の2価の芳香族基であることが好ましく、製造容易性の観点から炭素数6～15の2価の芳香族基であることがより好ましい。

[0023] 式(2)の R^2 の少なくとも1つは、耐熱性の観点から、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、及び下記式(3b)で表される構造を有する2価の芳香族基からなる群より選ばれるいずれかであることが好ましい。

[化13]

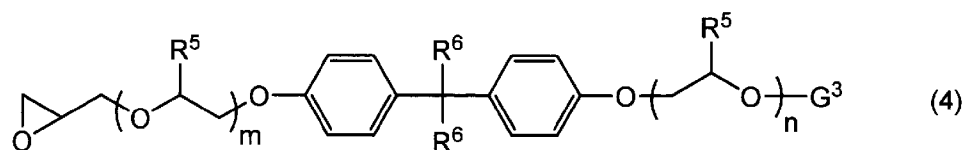


(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルコキシ基、カルボキシ基、及び炭素数1～12のアルキル基からなる群より選ばれるいずれかを表し、Xは、炭素数1～10のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-S-S-$ からなる群より選ばれるいずれかを表す。)

[0024] R^3 及び R^4 は、入手容易性の観点から、それぞれ独立して、水素原子、塩素原子、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、tert-ブチル基であることが好ましい。

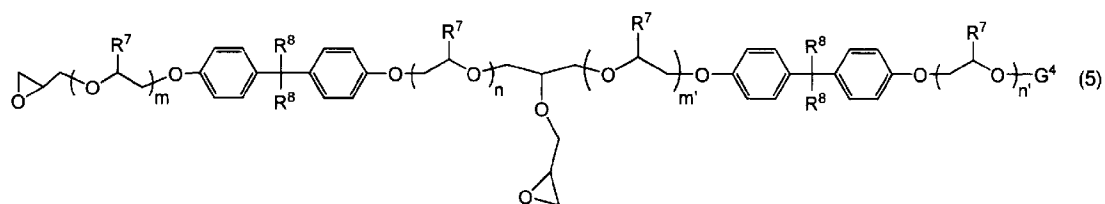
[0025] 式(1)は、耐衝撃性の観点から、下記式(4)であることが好ましい。式(2)は、同じく耐衝撃性の観点から、下記式(5)であることが好ましい。さらに、式(1)は下記式(4)であり、かつ、式(2)は下記式(5)であることがより好ましい。式(1)と式(2)がこのような構造の組み合わせであることで、耐熱性と耐衝撃性とを一層高いレベルで両立させることもでき、ひいては耐リフロー性等を一層向上させることもできる。

[化14]



(式(4)中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 G^3 は、水素原子又はグリシジル基を表す。 m 及び n は、それぞれ独立して、1以上の整数であり、 $3 \leq (m+n) \leq 12$ で表される関係を満たす。)

[化15]



(式(5)中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 G^4 は、水素原子又はグリシジル基を表す。 m 、 n 、 m' 、及び n' は、それぞれ独立して、1以上の整数であり、 $6 \leq (m+n+m'+n') \leq 20$ で表される関係を満たす。)

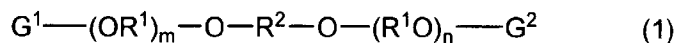
[0026] 式(5)中の G^4 は、吸水性や反応速度の観点から、グリシジル基であることが更に好ましい。

[0027] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、式(1)で表されるエポキシ樹脂100質量部と、式(2)で表されるエポキシ樹脂0.1~10質量部とを含むことが好ましい。式(1)で表されるエポキシ樹脂100質量部に対する式(2)で表されるエポキシ樹脂の含有量が、0.1質量部以上であると、エポキシ樹脂組成物の硬化物は、長期間の接着信頼性が十分に得られる傾向にある。式(1)で表されるエポキシ樹脂100質量部に対する式(2)で表されるエポキシ樹脂の含有量が、10質量部以下であると、エポキシ樹脂組成物を低粘度とすることができ、接着剤等とした際のハンドリング性等が一層向上するとともに、エポキシ当量が大きくなるために硬化性が一

層向上する。式（１）で表されるエポキシ樹脂１００質量部に対する式（２）で表されるエポキシ樹脂の含有量は、０．１～１０質量部であることが好ましく、０．５～９質量部であることがより好ましい。

[0028] 本実施形態の第２の態様としては、下記式（１）で表されるエポキシ樹脂であって、式（１）中の m 及び n が、それぞれ独立して、１～１１の整数であり、かつ、 $3 \leq (m+n) \leq 12$ で表される関係を満たし、エポキシ樹脂中における、 m 及び n が、 $6 \leq (m+n) \leq 12$ で表される関係を満たす成分の割合が、３０モル％以上７０モル％以下である、エポキシ樹脂が挙げられる。

[化16]



（式中、 m 及び n は、それぞれ独立して、１～３０の整数であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数１～１２の脂肪族基、又は２価の芳香族基を表し、 R^1 及び R^2 の少なくとも一つは、炭素数６～３０の２価の芳香族基を表し、 G^1 は、グリシジル基を表し、 G^2 は、水素原子又はグリシジル基を表す。）

[0029] かかるエポキシ樹脂を用いることでも、低粘度でありながら、可撓性、接着性、及び低吸水性に優れた硬化物を得ることができる。

[0030] 式（１）の m 及び n は、それぞれ独立して、１～１１の整数であり、かつ、 $3 \leq (m+n) \leq 12$ の関係を満たすことが好ましい。（ $m+n$ ）が３以上であると、可撓性が一層向上する。（ $m+n$ ）が１２以下であると、粘度を一層低くすることができるため、ハンドリング性が一層向上する。

[0031] 本実施形態のエポキシ樹脂中において、式（１）の m 及び n が $6 \leq (m+n) \leq 12$ の関係を満たす成分（以下、「 a 成分」という場合がある。）の割合は、３０モル％以上７０モル％以下である。本実施形態のエポキシ樹脂中における a 成分の割合が３０モル％以上であると、十分な可撓性が得られ、かつ低吸水性である。また、 a 成分の割合が７０モル％以下であると、低

吸水性かつ低粘度となり、ハンドリング性に優れる。a成分の割合は、可撓性と粘度のバランスの観点から、40モル%以上60モル%以下であることが好ましい。ここで記載のm、n、及び(m+n)等は、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0032] 本実施形態のエポキシ樹脂において、式(1)の G^2 がグリシジル基である成分(以下、「b成分」という場合がある。)の割合は、10モル%以上100モル%以下であることが好ましい。b成分の割合が10モル%以上であると、硬化性が一層向上する。

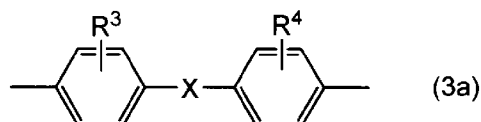
[0033] 式(1)の R^1 は、直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。さらには、 R^1 は、不飽和結合を含んでいてもよい。 R^1 の炭素数は、可撓性と耐熱性のバランスの観点から1~6であることが好ましく、製造容易性の観点から1~4であることがより好ましい。 R^1 の好ましい具体例としては、例えば、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。式(1)の R^1 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0034] 式(1)中、 R^1 が脂肪族基である場合は、 R^2 は芳香族基であることが好ましく、 R^1 が芳香族基である場合は、 R^2 は脂肪族基であることが好ましい。 R^2 は、粘度の観点から炭素数6~20の2価の芳香族基であることが好ましく、製造容易性の観点から炭素数6~15の2価の芳香族基であることがより好ましい。

[0035] 式(1)の R^2 の具体例としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールA D、テトラブロモビスフェノールA、ビフェニル、テトラメチルビフェニル、テトラブロモビフェニル、ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、フェニルベンゾエート、ジフェニルスルフィド、ジフェニルスルホキシド、ジフェニルスルホン、ジフェニルジスルフィド、ナフタレン、アントラセン、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ジブチルヒドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、及びカテコールからなる群より選ばれるいずれかに由来する2価の芳香族基等が挙げられる。

[0036] 式(1)の R^2 は、耐熱性の観点から、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、及び下記式(3a)で表される構造を有する2価の芳香族基からなる群より選ばれるいずれかであることが好ましい。

[化17]



(R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1～12のアルコキシ基、カルボキシ基、又は炭素数1～12のアルキル基を表し、Xは、炭素数1～10のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-S-S-$ からなる群より選ばれるいずれかを表す。)

[0037] R^3 及び R^4 は、入手容易性の観点から、それぞれ独立して、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヒドロキシル基、メチル基、エチル基、及びtert-ブチル基からなる群より選ばれるいずれかであることが好ましい。 R^3 と R^4 は、同一であってもよいし、異なってもよい。 R^3 と R^4 のいずれもが、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヒドロキシル基、メチル基、エチル基、及びtert-ブチル基のいずれかであることが好ましい。

[0038] 式(3a)で表される構造を有する2価の芳香族基の具体例としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、テトラブロモビスフェノールA、ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、フェニルベンゾエート、ジフェニルスルフィド、ジフェニルスルホキシド、ジフェニルスルホン、及びジフェニルジスルフィドからなる群より選ばれるいずれかに由来する2価の芳香族基等が挙げられる。

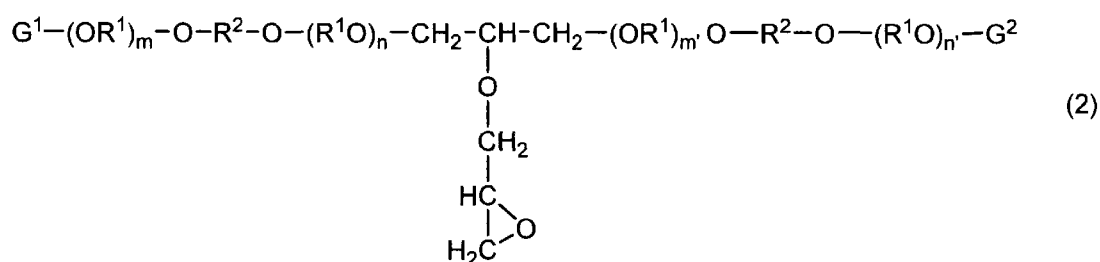
[0039] 式(2)の R^2 の具体例としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、テトラブロモビスフェノールA、ビフェニル、テトラメチルビフェニル、テトラブロモビフェニル、ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、フェニ

ルベンゾエート、ジフェニルスルフィド、ジフェニルスルホキシド、ジフェニルスルホン、ジフェニルジスルフィド、ナフタレン、アントラセン、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ジブチルヒドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、及びカテコールからなる群より選ばれるいずれかに由来する2価の芳香族基等が挙げられる。

[0040] 本実施形態のエポキシ樹脂の全塩素量は、特に限定されないが、全塩素量が少ないほど、反応性、接着性、機械的強度、耐腐食性、及び電気信頼性等が向上する傾向にある。このような観点から、本実施形態のエポキシ樹脂の全塩素量は、1000質量ppm以下であることが好ましく、500質量ppm以下であることがより好ましく、250質量ppm以下であることが更に好ましい。なお、本実施形態において、全塩素量の下限値は特に限定する必要はないが、得られる効果と経済性のバランス等から、1質量ppm以上であってもよい。全塩素量は、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0041] 本実施形態のエポキシ樹脂は、下記式(2)で表されるエポキシ樹脂を更に含むエポキシ樹脂組成物とすることもできる。

[化18]



(式中、 m 、 n 、 m' 、及び n' は、それぞれ独立して、1～30の整数であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～12の2価の脂肪族基、又は2価の芳香族基を表し、 R^1 及び R^2 の少なくとも一つは、炭素数6～30の2価の芳香族基を表し、 G^1 は、グリシジル基を表し、 G^2 は、水素原子又はグリシジル基を表す。)

[0042] 式(2)で表されるエポキシ樹脂としては、第1の実施形態にて説明した

ものと同様のエポキシ樹脂を用いることができる。

[0043] 本実施形態のエポキシ樹脂と、式(2)で表されるエポキシ樹脂との配合比率は、特に限定されないが、本実施形態のエポキシ樹脂100質量部と式(2)で表されるエポキシ樹脂0.1~10質量部と、を含むことが好ましい。本実施形態のエポキシ樹脂100質量部に対する式(2)で表されるエポキシ樹脂の含有量が、0.1質量部以上であると、エポキシ樹脂組成物の硬化物は、長期間の接着信頼性が十分に得られる傾向にある。本実施形態のエポキシ樹脂100質量部に対する式(2)で表されるエポキシ樹脂の含有量が10質量部以下であると、エポキシ樹脂組成物を低粘度とすることができ、接着剤等とした際のハンドリング性等が一層向上するとともに、エポキシ当量が大きくなるため硬化性が一層向上する。式(1)で表されるエポキシ樹脂100質量部に対する式(2)で表されるエポキシ樹脂の含有量は、0.1~10質量部であることが好ましく、0.3~9質量部であることがより好ましい。

[0044] (エポキシ樹脂の製造方法等)

上述した第1の実施形態のエポキシ樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂組成物や、第2の実施形態のエポキシ樹脂は、少なくとも式(1)で表される構造を有するエポキシ樹脂である。以下、式(1)で表される構造を有するエポキシ樹脂の製造方法の一例を説明する。

[0045] このエポキシ樹脂は、式(1)で表されるエポキシ樹脂が得られる反応によって得ることができる。このようなエポキシ樹脂の製造方法としては、例えば、フェノール性水酸基を2つ有する芳香族化合物にフェノール性水酸基2モルに対し3~12倍モルの割合でアルキレンオキシドを付加させた化合物(以下、単に「オキシアルキレン付加物」ともいう。)と、エピハロヒドリンとを、アルカリ性化合物の存在下で反応させる方法等が挙げられる。

[0046] エピハロヒドリンとしては、例えば、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン等が挙げられる。エピハロヒドリンの添加量は、オキシアルキレン付加物のアルコール性水酸基1当量に対し、通常、1~10当量であり、好ま

しくは2～8当量である。

[0047] アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。アルカリ性化合物の状態は、特に限定されず、例えば、固体状、液状、水溶液であってもよい。アルカリ性化合物の添加量は、フェノール性水酸基もしくはアルコール性水酸基1当量に対し、通常、1～10当量であり、好ましくは1.5～7.5当量であり、より好ましくは2～5当量である。

[0048] 本実施形態では、反応を促進させる観点から、相間移動触媒を用いることが好ましい。特に、上記したアルカリ性化合物と相間移動触媒を併用することがより好ましい。

[0049] 相間移動触媒としては、例えば、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムヨージド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、フェニルトリメチルアンモニウムクロリド等の四級アンモニウム塩類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等の四級アンモニウム水酸化物類；15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、ジアザー-18-クラウン-6等のクラウンエーテル類；[2.1.1]-クリプタンド、[2.2.1]-クリプタンド、[2.2.2]-クリプタンド、[2.2.2]-デシルクリプタンド、[2.2.2]-ベンゾクリプタンド等のクリプタンド類が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。相間移動触媒の状態は、特に限定されず、例えば、固体状、液状、水溶液、アルコール溶液等であってもよ

い。

- [0050] 相間移動触媒の添加量は、フェノール性水酸基又はアルコール性水酸基 1 モルに対し、通常、0.25～10モルであり、好ましくは0.5～5モルである。
- [0051] 反応温度は、通常、20～100℃であり、好ましくは30～80℃である。反応温度を20℃以上とすることで反応の進行が早くなるため、オキシアルキレン付加物にエピハロヒドリンのグリシジル基を効率よく導入できる傾向にある。反応温度を100℃以下とすることで、エピハロヒドリン同士の高分子化反応を効率よく抑制できるため、エピハロヒドリンのグリシジル基を効率よく導入できる傾向にある。
- [0052] 反応時間は、通常、1～12時間であり、好ましくは1.5～8時間であり、より好ましくは2～6時間である。
- [0053] 反応終了後、水洗等によって、生成塩、残留するアルカリ性化合物や相間移動触媒等を反応液から除去する。次いで、常圧或いは減圧下で加熱することによって、残留するエピハロヒドリンを除去し、エポキシ樹脂を回収する。
- [0054] エポキシ樹脂の全塩素量を一層低減したい場合には、例えば、上記で回収したエポキシ樹脂を、トルエンやメチルイソブチルケトン等の溶媒に溶解させた後、アルカリ性化合物（固体状でも、液状でも、溶液等でもよい）を新たに加える。これにより、エピハロヒドリンの閉環反応が進行し、加水分解性塩素量を一層低減させることもできる。この場合、アルカリ性化合物の添加量は、加水分解性塩素 1 当量に対し、通常、0.5～5当量であり、好ましくは1～3当量である。通常、閉環反応の反応温度は60～120℃であることが好ましく、反応時間は0.5～3時間であることが好ましい。
- [0055] エポキシ樹脂は、相溶性に優れるため、その他の成分を添加したエポキシ樹脂組成物としても、好適に用いることができる。
- [0056] 次に、式（2）で表される構造を少なくとも有するエポキシ樹脂の製造方法の一例を説明する。式（2）で表される構造であるエポキシ樹脂は、例え

ば、式（１）の製造方法として例示した方法において、その製造条件を適宜制御することでも得ることができる。さらには、製造の際にアルコール性水酸基に対するエピハロヒドリンの量を多くすることで、式（２）で表される構造であるエポキシ樹脂の収率を向上させることもできる。特に、反応中にエピハロヒドリンをさらに追加することによって、式（２）で表されるエポキシ樹脂の収率を一層向上させることができる傾向にある。

[0057] 第１の実施形態のエポキシ樹脂組成物及び／又は第２の実施形態のエポキシ樹脂と；硬化剤と；を含有するエポキシ樹脂組成物を実現できる。このエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、他のエポキシ樹脂、硬化促進剤等を更に含有してもよい。

[0058] 硬化剤としては、例えば、アミン系硬化剤、アミド系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤、潜在性硬化剤、触媒型硬化剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0059] アミン系硬化剤としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン等が挙げられる。脂肪族アミンとしては、例えば、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、イソフォロンジアミン、１，３-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、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、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等が挙げられる。

[0060] アミド系硬化剤としては、ジシアンジアミドや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が挙げられる。

[0061] 酸無水物系硬化剤としては、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。

[0062] フェノール系硬化剤としては、例えば、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、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂、ビフェニル変性フェノールアラルキル樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールーフェノール共縮合ノボラック樹脂、ナフトールー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等が挙げられる。

[0063] 潜在性硬化剤としては、イミダゾール類、ジシアンジアミド及びその誘導体、イミダゾール系潜在性硬化剤やアミンアダクトをカプセル化したもの等が挙げられる。これらは市販品を用いることもでき、例えば、「PN23」、「PN40」、「PN-H」といったアミキュアシリーズ（味の素ファインテクノ社製）や「HX-3088」、「HX-3941」、「HX-3742」といったノバキュアシリーズ（旭化成イーマテリアルズ社製）等が挙げられる。

[0064] 触媒型硬化剤としては、カチオン系熱硬化触媒、 BF_3 -アミン錯体等が挙げられる。これらの硬化剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0065] 上記硬化剤の中でも、可撓性や接着性を重視する場合は、アミン系硬化剤が好ましい。また、耐熱性や低吸水性を重視する場合は、フェノール系硬化剤が好ましい。

[0066] エポキシ樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、エポキシ樹脂の総量100質量部に対して、1～100質量部であることが好ましく、2～90質量部であることがより好ましい。特に、エポキシ樹脂組成物における硬化剤の含有量は、アミン系硬化剤、アミド系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤に関しては、エポキシ樹脂のグリシジル基1当量に対して、0.7～1.5当量であることが好ましい。潜在性硬化剤であれば、エポキシ樹脂1

00質量部に対して5～50質量部であることが好ましい。触媒系硬化剤であれば、エポキシ樹脂100質量部に対して0.5～6.0質量部であることが好ましい。この範囲内であれば、硬化反応が効率よく進み、一層良好な硬化物性が発現する傾向にある。

[0067] 硬化剤以外のその他の成分として、本実施形態の樹脂組成物では、上記したエポキシ樹脂以外の他のエポキシ樹脂を併用してもよい。他の樹脂として併用できる樹脂の構造の具体例としては、例えば、ビスフェノールA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、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、テトラブロモビフェニル型エポキシ樹脂、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、N，N-ジグリシジルアニリン型エポキシ樹脂等の2官能型エポキシ樹脂類；N，N-ジグリシジルアミノベンゼン型エポキシ樹脂、o-（N，N-ジグリシジルアミノ）トルエン型エポキシ樹脂、トリアジン型エポキシ樹脂等の3官能型エポキシ樹脂類；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、ジアミノベンゼン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、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、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、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；及び脂環式エポキシ樹脂類等が挙げられる。さらに、これらをイソシアネート等で変性したエポキシ樹脂等

も併用することができる。

[0068] 他のエポキシ樹脂の含有量は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂成分中の95質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましい。

[0069] また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、硬化促進剤を更に含有してもよい。硬化促進剤の具体例としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール系硬化促進剤；、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン等の3級アミン系硬化促進剤、トリフェニルホスフィン等のリン系硬化促進剤、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。これらは上記した硬化剤と併用することで硬化反応を一層促進させることができる。上記した硬化剤の種類に応じて、適切な硬化促進剤の種類を選択することができる。

[0070] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物における硬化促進剤の含有量は、本実施形態の効果が得られる範囲であれば特に限定されない。通常、エポキシ樹脂の総量100質量部に対して0.1～5.0質量部であることが好ましい。硬化促進剤の含有量を上記範囲とすることにより、硬化反応が十分に促進するとともに、一層良好な硬化物性が得られる傾向にある。

[0071] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて無機充填剤を更に含有してもよい。無機充填剤の具体例としては、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、タルク、窒化ケイ素、窒化アルミ等が挙げられる。

[0072] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物における無機充填剤の含有量は、本実施形態の効果が得られる範囲であれば特に限定されない。通常、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の90質量%以下であることが好ましい。無機充填剤の含有量を上記範囲とすることにより、エポキシ樹脂組成物の粘度が十分低く、取扱性に優れる傾向にある。

[0073] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、難燃剤、液状応力剤

、シランカップリング剤、希釈剤、レベリング剤、離型剤、顔料等の他の配合剤を更に含有してもよい。これらは、本実施形態の効果が得られる範囲であれば、適宜好適なものを選択することができる。

[0074] 難燃剤としては、臭素系難燃剤、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、無機系難燃剤等が挙げられる。臭素系難燃剤としては、テトラブロモフェノールが挙げられる。リン系難燃剤としては、9、10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファナントレン-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。窒素系難燃剤としては、グアニジン系難燃剤、トリアジン構造含有フェノール、ポリリン酸メラミン、イソシアヌル酸等が挙げられる。無機系難燃剤としては、水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム等が挙げられ、耐熱性の観点から、水酸化マグネシウムが好ましい。

[0075] 難燃剤の含有量は、特に限定されないが、エポキシ樹脂の総量に対して、5～200質量%であることが好ましく、10～100質量%であることがより好ましい。

[0076] 液状低応力剤としては、ポリアルキレングリコール類やそのアミン変性体、ポリブタジエン、アクリロニトリル等の有機ゴム、ジメチルシロキサン等のシリコーンゴム、シリコーンオイル等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。液状低応力剤の含有量は、特に限定されないが、エポキシ樹脂に対して、5～40質量%であることが好ましく、10～20質量%であることがより好ましい。

[0077] シランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、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、N-フェニル-γ-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-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチ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-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ)エチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられる。これらの中でも、接着強度の観点から、重合性官能基を有するシランカップリング剤が好ましい。

[0078] 希釈剤としては、アクリル基を含有した多官能アクリレート化合物や一官能のグリシジル基を含有したグリシジル型反応性希釈剤が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。希釈剤の含有量は、特に限定されないが、エポキシ樹脂に対して、1～40質量%であることが好ましく、5～30質量%であることがより好ましい。

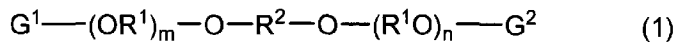
[0079] レベリング剤としては、例えば、シリコン系レベリング剤、アクリル系レベリング剤等が挙げられる。

[0080] 本実施形態の硬化物は、上記エポキシ樹脂組成物を、従来公知の方法等により熱硬化させることで得られる。すなわち、本実施形態の硬化物としては、上記したエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物が挙げられる。例えば、本実施形態のエポキシ樹脂やエポキシ樹脂組成物に、硬化剤、更に必要に応じて硬化促進剤、無機充填剤、及び配合剤等を、押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで充分に混合してエポキシ樹脂組成物とすることもできる。その後、エポキシ樹脂組成物を注型あるいはトランスファー成形機、射出成形機等を用いて成形し、80～200℃程度で2～10時間程度の条件で更に加熱することにより、硬化物を得ることができる。

[0081] また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解させ、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙等の基材に含浸させ加熱乾燥してプリプレグを得る。得られたプリプレグを熱プレス成形すること等により、硬化物を得ることができる。

[0082] 下記式(1)で表されるエポキシ樹脂から得られる硬化物であって、

[化19]



(式(1)中、 m 及び n は、それぞれ独立して、1～30の整数であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～12の脂肪族基又は2価の芳香族基を表し、 R^1 及び R^2 の少なくとも一つは、炭素数6～30の2価の芳香族基を表し、 G^1 は、グリシジル基を表し、 G^2 は、水素原子又はグリシジル基を表す。)

$$E' / (273 + T^1 / 3) < 8.5 \quad \dots (a)$$

(数式(a)中、 T^1 は、得られた損失正接のピークトップの温度であり、 E' (MPa)は、30℃で測定した貯蔵弾性率である。)

$$E' (T^1 - 20) > 10 \times E' (T^1 + 20) \quad \dots (b)$$

(数式(b)中、 $E' (T^1 - 20)$ は、 $(T^1 - 20)$ ℃で測定した貯蔵弾性率であり、 $E' (T^1 + 20)$ は、 $(T^1 + 20)$ ℃で測定した貯蔵弾性率である。)

このような硬化物は、落下衝撃等の物性に優れるだけでなく、温度変化による接着強度の低下が少なく、実装したあとの信頼性に大きく寄与する。このような硬化物は、例えば、上述した第1の実施形態のエポキシ樹脂組成物や、第2の実施形態のエポキシ樹脂を用いることでも得られうる。

[0083] 硬化物は、上記数式(c)で表される関係又は上記数式(d)で表される関係を更に満たすことが好ましい。さらに、硬化物は、上記数式(c)で表される関係と、上記数式(d)で表される関係の両方を更に満たすことがより好ましい。これらの条件を満たす硬化物は、温度変化による接着力の低下を一層抑制することができる。

[0084] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂、及びそれから得られう

る硬化物は、従来、エポキシ樹脂が材料として用いられている種々の用途に使用できる。例えば、電子部材（例えば、封止材、接着剤、プリント基板材、塗料、複合材料等）の用途として特に有用である。それらの中でも、アンダーフィルやモールドイング等の半導体封止材、接着剤、接合用ペースト、接合用フィルム（例えば、層間絶縁材等）、導電材料、異方性導電性フィルム（ACF）等の導電性接着剤、絶縁材料、ソルダーレジストやカバーレイフィルム等の感光性材料、プリント配線基板等に好適に用いられる。他に、コーティング材、プリプレグ、熱伝導性材料、燃料電池用シール材等としても好適に用いられる。

[0085] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物やエポキシ樹脂等から得られる接着剤、接合用ペースト、及び接合用フィルムは、例えば、液状接着剤やフィルム状接着剤、ダイボンディング材等に有用である。フィルム状接着剤の製造方法としては、例えば、特開昭62-141083号公報や、特開平05-295329号公報等に記載された方法が挙げられる。

[0086] 例えば、固形エポキシ樹脂や液状エポキシ樹脂等を、トルエン等の溶媒に溶解させた溶液を作製する。この場合、固形エポキシ樹脂や液状エポキシ樹脂の含有量が、50質量%程度となるように制御することが好ましい。さらには、これらのエポキシ樹脂だけでなく、固形のウレタン樹脂等を配合してもよい。ウレタン樹脂等を配合した場合も、樹脂の総含有量が、50質量%程度となるように制御することが好ましい。

[0087] そして、この溶液に、エポキシ樹脂用硬化剤を更に添加してワニスを得る。エポキシ樹脂用硬化剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。この場合、ワニス中のエポキシ樹脂用硬化剤の総含有量は、30質量%程度であることが好ましい。このワニスを、例えば、厚さが50 μ mである剥離用ポリエチレンテレフタレート基材に塗布し、溶媒（トルエン等）を乾燥させて塗膜を形成させる。この場合、塗膜の厚さが30 μ m程度となるように制御することが好ましい。ワニス中の溶媒（トルエン等）を乾燥させることにより、常温では不活性であり、加熱することにより接着性を

発揮する、接合用フィルムを得ることができる。

[0088] 導電材料としては、導電性フィルム、導電性ペースト等が挙げられる。異方導電材料としては、異方導電性フィルム、異方導電性ペースト等が挙げられる。これらの製造方法としては、例えば、特開平01-113480号公報に記載された方法を採用することができる。例えば、上述の接合用フィルムの製造において説明したワニスの調製時に、導電材料や異方導電材料も配合して、塗布液とする。この塗布液を、基材に塗布した後、乾燥することにより、導電性フィルムや異方導電性フィルムを製造することができる。導電粒子としては、例えば、ハンダ粒子；ニッケル粒子；ナノサイズの金属結晶；金属の表面を他の金属で被覆した複合粒子；銅と銀の傾斜粒子；樹脂粒子（例えば、スチレン樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、スチレンブタジエン樹脂等の樹脂粒子）の表面を導電性薄膜（例えば、金、ニッケル、銀、銅、半田等）で被覆した粒子等が挙げられる。通常、導電粒子は平均粒子径が1～20 μm 程度の略球形の微粒子である。フィルムにする場合に用いることができる基材としては、例えば、ポリエステル、ポリエチレン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等の基材が挙げられる。

[0089] 絶縁材料としては、絶縁接着フィルム、絶縁接着ペーストが挙げられる。前述の接合用フィルムを用いることで、絶縁材料である絶縁接着フィルムを得ることができる。また、封止材料を用いる他、前述の充填剤のうち、絶縁性の充填剤を一液性エポキシ樹脂組成物に配合することで、絶縁接着ペーストを得ることができる。

[0090] 封止材としては、固形状封止材、液状封止材、フィルム状封止材等が挙げられる。液状封止材は、アンダーフィル材、ポッティング材、ダム材等として有用である。封止材の製造方法としては、例えば、特開平05-043661号公報、特開2002-226675号公報等に記載の方法を採用することもできる。より具体的には、本実施形態のエポキシ樹脂組成物やエポキシ樹脂に、無水メチルヘキサヒドロフタル酸等の硬化剤を加えて均一に混合

することにより封止材を得ることができる。さらに、硬化剤だけでなく、球状溶融シリカ粉末等も加えることもできる。

[0091] 感光性材料の製造方法としては、例えば、特開2008-250305号公報等に記載されている方法等を採用することもできる。例えば、本実施形態のエポキシ樹脂組成物やエポキシ樹脂に、カルボキシル基を含有するアルカリ可溶性高分子や、エチレン性不飽和付加重合性モノマーや、光重合開始剤等を均一に混合することで、感光性材料を得ることができる。

[0092] コーティング用材料としては、例えば電子材料のコーティング材、プリント配線板のカバー用のオーバーコート材、プリント基板の層間絶縁用樹脂組成物等が挙げられる。コーティング材の製造方法としては、例えば、特公平04-006116号公報や、特開平07-304931号公報、特開平08-064960号公報、特開2003-246838等に記載の方法を採用することもできる。より具体的には、本実施形態のエポキシ樹脂組成物やエポキシ樹脂と、シリカ等のフィラーと、エポキシ樹脂用硬化剤とを、溶媒（メチルエチルケトン（MEK）等）に溶解させて、樹脂とフィラーを含めた固形分の濃度が50%の溶液を調製する。この溶液には、上記したエポキシ樹脂以外の他の樹脂（例えば、その他のエポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂等）を配合してもよい。この溶液を、ポリイミドフィルム上に50 μ mの厚さで塗布し、さらに銅箔を重ねて、60～150℃でラミネートする。このラミネートされたものを180～200℃で加熱硬化させることで、層間をエポキシ樹脂組成物によりコーティングされた積層板を得ることができる。

[0093] 塗料組成物の製造方法としては、例えば、特開平11-323247号公報、特開2005-113103号公報等に記載された方法を採用することができる。より具体的には、本実施形態のエポキシ樹脂と、二酸化チタンやタルク等とを、混合溶剤（例えば、メチルイソブチルケトン（MIBK）／キシレン＝1／1、体積比）を溶解させて主剤とする。この主剤にエポキシ樹脂用硬化剤を添加し、均一に分散させることにより、塗料組成物を得るこ

とができる。

- [0094] プリプレグの製造方法としては、例えば、特開平０９－０７１６３３号公報、国際公開第９８／４４０１７号パンフレット等に記載された方法を採用することができる。例えば、エポキシ樹脂組成物を補強基材に含浸し、加熱して得る方法が挙げられる。含浸させるワニスの溶剤としては、メチルエチルケトン、アセトン、エチルセルソルブ、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。これらの溶剤はプリプレグ中に残存しないことが好ましい。なお、補強基材の種類は特に限定されないが、例えば、紙、ガラス布、ガラス不織布、アラミド布、液晶ポリマー等が挙げられる。樹脂組成物分と補強基材の割合は、特に限定されないが、通常、プリプレグ中の樹脂分の含有量が２０～８０質量％であることが好ましい。得られたプリプレグを数枚重ねて、加熱成形することで、複合材を得ることができる。
- [0095] 熱伝導性材料の製造方法としては、例えば、特開平０６－１３６２４４号公報、特開平１０－２３７４１０号公報、特開２０００－００３９８７号公報等に記載された方法を採用することができる。より具体的には、本実施形態のエポキシ樹脂組成物やエポキシ樹脂と、硬化剤（例えば、フェノールノボラック硬化剤等）と、熱伝導フィラー（例えば、グラファイト粉末等）を均一に混練することで、熱伝導性樹脂ペーストを得ることができる。
- [0096] 燃料電池用シール材の製造方法としては、特開２００２－３３２３２８号、特開２００４－０７５９５４号等に記載された方法を採用することができる。より具体的には、本実施形態のエポキシ樹脂組成物やエポキシ樹脂と、導電性材料（例えば、人造黒鉛材料等）とを、ミキサー等で混合し、混合物を得る。得られた混合物に、エポキシ樹脂用硬化剤を均一に混合することで組成物を得る。この組成物を、金型温度１７０～１９０℃、成形圧力１５０～３００ｋｇ／ｃｍ^２の条件で圧縮成形することで、燃料電池用シール材を得ることができる。この燃料電池用シール材は、実用上十分な導電性を有し、かつ、バスバリア性や成形加工性に優れている。
- [0097] フレキシブル配線基板用オーバーコート材の製造方法としては、国際公法

第00／64960号パンフレット、特開2006-137838号公報等に記載された方法を採用することができる。より具体的には、まず、本実施形態のエポキシ樹脂組成物やエポキシ樹脂と、これらと反応するカルボキシル変性されたポリブタジエンと、ゴム粒子と、エポキシ樹脂用硬化剤と、硬化促進剤とを均一に分散させて組成物を得る。この組成物をメチルエチルケトン（MEK）に溶解させて、フレキシブル配線基板用オーバーコート材の溶液を調製する。さらに、ジカルボン酸（例えば、コハク酸等）の水溶液を、フレキシブル配線基板用オーバーコート材の溶液に添加する。ポリイミドフィルムに対して、オーバーコート材の溶液を塗布し、乾燥させることで、フレキシブル配線基板用オーバーコート材を得ることができる。この際、乾燥後の膜厚が25 μ m程度となるように制御することが好ましい。

実施例

[0098] 次に、本発明を、実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」、「%」及び「ppm」等は、特に断りがない限り質量基準である。試薬については、特に断りがない限り市販品を精製することなく使用した。

[0099] 本実施例で用いた成分等は以下のとおりであった。

「エポライト40E」：エチレングリコールジグリシジルエーテル（共栄社化学社製；エポキシ当量135 g／eq.、粘度40 mPa・s、グリシジル化率96モル%、全塩素量18220質量ppm）

「YED216D」：1,6-ヘキサメチレンジグリシジルエーテル（三菱化学社製；エポキシ当量120 g／eq.）

「AER260」：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭化成イーマテリアルズ社製；エポキシ当量188 g／eq.）

「AER6011」：固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭化成イーマテリアルズ社製；エポキシ当量425 g／eq.）

「YL983U」：ビスフェノールF型エポキシ樹脂（三菱化学社製；エポキシ当量170 g／eq.）

「ジアミノジフェニルメタン」（和光純薬工業社製；アミン当量49.6 g / eq.）

「エタキュア100」：芳香族アミン（三井化学ファイン社製；アミン当量44.5 g / eq.）

「MEH8000H」：液状フェノール樹脂（明和化成社製；フェノール当量142 g / eq.）

「リカシッドMHT」：4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（新日本理化社製；酸無水物当量168 g / eq.）

「HX3941」：マイクロカプセル型硬化剤（旭化成イーマテリアルズ社製；アミンアダクト系マイクロカプセル型硬化剤）

「AC-5V」：シリカ（龍森社製；平均粒子径5 μm ）

「KBM-403」：シリカ表面処理剤（信越化学工業社製；エポキシ系シランカップリング剤）

[0100] 各物性の測定法は以下のとおりであった。

[0101] （エポキシ当量）

JIS K7236に準拠して、エポキシ当量を測定した。

[0102] （全塩素量）

JIS K7243-3に準拠して、全塩素量を測定した。

[0103] （加水分解性塩素量）

JIS K7243-2に準拠して、加水分解性塩素量を測定した。

[0104] （エポキシ樹脂組成物及びエポキシ樹脂の構造確認等）

高速液体クロマトグラフィー（HPLC）及び質量分析装置（MS）を用いて、エポキシ樹脂組成物やエポキシ樹脂の構造確認等を行った。例えば、式（1）のm及びnに関する（m+n）に関する比率や、式（1）の構造等も確認した。また、式（2）のm、n、m、及びn'に関する比率や、式（2）の構造等も同様にして確認した。

HPLCの測定条件は、以下のとおりであった。

・東ソー社製「LC8020model II」システム、

- ・ カラム：ウォータース社製「NOVA PACK C18」、
- ・ 移動相：蒸留水／アセトニトリル（混合割合は、0分～20分の間において、蒸留水／アセトニトリル＝50／50～0／100（体積比）となるよう、等速的に変化させた。）
- ・ 流量：1.5 mL／分
- ・ 分検出器：280 nm

MSの測定条件は、以下のとおりであった。

- ・ ThermoElectron社製「LCQ」装置
- ・ イオン化法：大気圧光化学イオン化法（APCI）
- ・ スキャンレンジ： $m/z = 150 \sim 2000$

なお、上記式（1）の m 、 n 及び $(m+n)$ の値等は、得られたHPLC及びGCチャート中のそれぞれのピーク面積比より求めた。

[0105]（粘度）

JIS K7117-2（E型粘度計）に準拠して、粘度を測定した。

[0106]（式（1）で表される成分、式（2）で表される成分等の同定及び含有率の算出）

高速液体クロマトグラフィー（HPLC）及び質量分析装置（MS）を用いて、式（1）中の $(m+n)$ の数値、式（2）中の $(m+n+m'+n')$ の数値等を求めた。

HPLCの測定条件は、以下のとおりとした。

- ・ 測定装置：東ソー社製「LC8020 model II」システム、
- ・ カラム：ウォータース社製「NOVA PACK C18」、
- ・ 移動相：蒸留水／メタノール／アセトニトリル系（混合割合は、0分～20分の間において、蒸留水／アセトニトリル＝50／50～0／100（体積比）となるよう、等速的に変化させた。）
- ・ 流量：1.5 mL／分
- ・ 分検出器：280 nm

MSの測定条件は、以下のとおりであった。

- ・測定装置：ThermoElectron社製「LCQ」装置、
- ・イオン化：APCI+
- ・スキャンレンジ： $m/z = 150 \sim 2000$

得られたHPLC及びMSチャート中のそれぞれのピーク面積比より、前記各数値及び含有率を求めた。

[0107] (相溶性評価)

エポキシ樹脂「AER4152」（旭化成エポキシ社製、オキサゾリドン環を有するイソシアネート変性エポキシ樹脂；エポキシ当量 340 g/eq ．）と、後述する合成樹脂と、を $50/50$ の質量比で混合し、 140°C 加熱した。そして室温まで冷却した際の相溶性を評価した。相溶性は、以下の基準に基づき評価した。

○：全体が透明であり、均一相であった。

△：一部はマーブル状であったが、全体としては透明であり、実用上問題がないレベルであった。

×：全体が白濁し、不均一相であった。

[0108] (粘弾性)

表2に従って調製したエポキシ樹脂組成物を 180°C で2時間硬化させて硬化物を得た。得られた硬化物を、ダイヤモンドカッターを用いて切断し、 $10\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ の試験片を得た。この試験片を、固体粘弾性測定装置（DMA；TAインストルメント社製「RSA-G2」）にセットし、温度範囲 $-50 \sim 300^\circ\text{C}$ （昇温速度： 2°C/分 ）の測定条件で測定した。 $\tan \delta$ が最大値になったときの温度をガラス転移点（ T_g ） $= T_1$ とした。得られた測定結果から、 30°C の貯蔵弾性率 E' 、 $(T_g - 20)^\circ\text{C}$ のときの貯蔵弾性率 E' （ $T_g - 20$ ）、 $(T_g + 20)^\circ\text{C}$ のときの貯蔵弾性率 E' （ $T_g + 20$ ）をそれぞれ求めた。

[0109] (曲げ強度)

JIS K7116に準拠して、硬化物の曲げ強度を測定した。

[0110] (破壊靱性（ K_{Ic} ）試験) JIS K6911に準拠して、硬化物の破

壊靱性を測定した。

[0111] (銅板せん断接着強度)

J I S K 6 8 5 0 に準拠して、硬化物の銅板せん断接着強度を測定した。標準試験片 C 1 1 0 0 P (日本テストパネル社製) の表面に、厚さ 1 0 0 μ m のフッ素樹脂製耐熱テープを張り付けて、標準試験片の表面に 2 5 m m $\times$ 5 m m の隙間が形成されるようマスキングした。その隙間 (2 5 m m $\times$ 5 m m) にエポキシ樹脂組成物を塗布し、もう 1 枚の標準試験片 C 1 1 0 0 P とで挟み込んだ。それを、1 8 0 $^{\circ}$ C で 2 時間の条件で加熱することで、エポキシ樹脂組成物を熱硬化させてサンプルを得た。

得られたサンプルについて、2 3 $^{\circ}$ C、5 0 % R H の恒温恒湿室において、引張試験器 A G S - H 5 k N を用いて、ヒートサイクル試験前の銅板せん断接着強度 (a) を測定した。

得られたサンプルについて、- 4 0 $^{\circ}$ C (1 5 分保持) $\sim$ + 1 2 5 $^{\circ}$ C (1 5 分保持) のヒートサイクル試験を 1 0 0 0 サイクル実施した。そして、ヒートサイクル試験後の銅板せん断接着強度 (b) を測定した。

ヒートサイクル試験前の銅板せん断接着強度 (a) に対するヒートサイクル試験後の銅板せん断接着強度 (b) の割合を求めることによって、接着強度保持率 (b / a) を算出した。

[0112] (ゲルタイム)

J A C T 試験法 R S - 5 及び J I S K - 6 9 1 0 - 1 9 9 5 に準拠して、ゲルタイムを測定した。具体的には、表 3 に従って調製したエポキシ樹脂組成物をサンプルとし、ゲル化試験機を用いてゲルタイムを測定した。サンプルを 1 7 0 $^{\circ}$ C のホットプレート上で攪拌しながら加熱し、サンプルと攪拌棒の間で糸を引かなくなるまでの時間をゲルタイムとした。

[0113] (吸水率試験)

J I S K 7 2 0 9 に準拠して、吸水率を測定した。

[0114] (グリシジル化率)

下記式に基づき、グリシジル化率を算出した。

$$\text{グリシジル化率 (\%)} = E_t / E_a \times 100 (\%)$$

E_t = 理論エポキシ当量 (g / eq.)

E_a = 実測エポキシ当量 (g / eq.)

理論エポキシ当量 (E_t) は、100%グリシジル化された構造式から求められる分子量から求めた。

実測エポキシ当量 (E_a) は、上述したように、JIS K7236に準拠して求めた。

[0115] (衝撃試験)

表2に従って調製したエポキシ樹脂組成物を、100mm×100mm×2mmのフッ素樹脂板の型に流し込み、180℃で2時間硬化させて硬化物を得た。得られた硬化物を、デュポン衝撃試験機H50を使用して、衝撃試験を行った。硬化物上に突端の半径3.1mmの撃芯を置き、その上から重りを落として、硬化物が割れるかどうかで判定を行い、以下の基準に基づき評価した。

×：割れたときの重さ (kg) ×高さ (cm) の積が3未満であった。

△：割れたときの重さ (g) ×高さ (cm) の積が3以上7未満であった。

○：割れたときの重さ (g) ×高さ (cm) の積が7以上20未満であった。

◎：割れたときの重さ (g) ×高さ (cm) の積が20以上であった。

[0116] (銀メッキへの接着性)

銀メッキ加工された標準試験片C1100P (日本テストパネル社製) を用いて、「銅板せん断接着強度」の項と同様にしてサンプル10枚を作製した (JIS K6850の準拠)。そのうちの5枚のサンプルについては、「吸湿試験前の銀メッキへの接着強度a」を測定した。接着強度aは、5枚のサンプルの測定値の算術平均であった。

別の5枚のサンプルについては、85℃、85RH%の恒温恒湿室に300時間静置して、吸湿させた。そして、吸湿させた後のサンプルを、「吸湿

試験前の銀メッキへの接着強度 a」の測定方法と同様にして、「吸湿試験後の銀メッキへの接着強度 b」を測定した。接着強度 b は、5 枚の吸湿後のサンプルの測定値の算術平均であった。

接着強度 a に対する接着強度 b の比率を、接着強度保持率 (b/a) とした。

[0117] (浸透試験)

ガラス板上に厚さ $20\ \mu\text{m}$ のフッ素樹脂製シール 2 枚を 30 mm 間隔で置き、もう 1 枚のガラス板で挟んだ。これを、 150°C のホットプレート上に水平に置き、上側のガラス板の温度が 145°C に達したところで、エポキシ樹脂組成物を 2 枚のガラス板の隙間に垂らして、15 分間保持した。エポキシ樹脂組成物が浸透した距離を測定した。評価は以下の基準で行った。

◎：浸透した距離が $30\sim100\text{ mm}$ であり、エポキシ樹脂組成物が均一に硬化した。

○：浸透した距離が $15\sim30\text{ mm}$ であり、エポキシ樹脂組成物が均一に硬化した。

△：浸透した距離が $30\sim100\text{ mm}$ であり、硬化物の濁りやムラが発生した。

×：浸透した距離が 15 mm 以下であったか、あるいは、硬化せずに 100 mm 以上浸透した。

[0118] (硬化物落下試験)

後述する方法にて製造した半導体装置を、コンクリートから 100 cm の高さより水平に 10 回落下させた。落下させた後の半導体装置内のエポキシ樹脂組成物の剥離の有無を、確認した。剥離の有無は、超音波探傷装置（日立建機社製、型式 `microscope hyper`）を用いて確認した。硬化物落下試験の評価は以下の基準で行った。

◎：10 回落下させても剥離しなかった。

○：6～9 回目の落下で剥離した。

△：2～5 回目の落下で剥離した。

×：1回目の落下で剥離した。

[0119] (耐リフロー性)

後述する方法にて製造した半導体装置を、JEDEC耐湿レベル3の吸湿処理（30℃、相対湿度60%で168時間処理）を行った後、IRリフロー処理（ピーク温度260℃、処理時間：60秒）を3回施した。そして、半導体装置内部でのエポキシ樹脂組成物の剥離の有無を確認した。剥離の有無は、超音波探傷装置（日立建機社製、型式*microscope hyper*）を用いて確認した。耐リフロー性の評価は以下の基準で行った。

○：剥離が観察されなかった。

×：剥離が観察された。

[0120] (冷熱サイクル性)

後述する方法にて製造した半導体装置に、-55℃で30分間保持し、続いて20分間で125℃まで昇温し、さらに125℃で30分間保持することを1サイクルとした冷熱サイクル処理を、1000サイクル行った。その際、250サイクル毎に半導体装置内部の半導体チップとエポキシ樹脂組成物との界面の剥離の有無を確認した。界面剥離の有無は、超音波探傷装置（日立建機社製、型式*microscope hyper*）を用いて、を用いて確認した。冷熱サイクル性の評価は以下の基準で行った。

◎：1000サイクル行っても剥離が観察されなかった。

○：750サイクル迄行った時点で剥離が観測された。

△：500サイクル迄行った時点で剥離が観測された。

×：250サイクル迄行った時点で剥離が観察された。

[0121] [実施例1]

(グリシジル化反応)

温度計、滴下ロート、冷却管、及び攪拌機を備えたフラスコに、1モルのビスフェノールAに対してプロピレンオキサイド5モルを付加反応させて得られたジアルコール270g（水酸基1当量）、エピクロロヒドリン463g（5.00モル）、及び50質量%テトラメチルアンモニウムクロリド水

溶液（10 g）を混合し、減圧下に加熱して60～65℃で還流を行った。そして、50質量％水酸化ナトリウム水溶液400 gを2時間かけて滴下した。滴下の際、水をエピクロロヒドリンとの共沸混合物として連続的に除去するとともに、凝縮したエピクロロヒドリン層のみを連続的に反応器に戻した。滴下後、さらに2時間反応させた後、混合物を冷却し、水洗を繰り返して副生した塩化ナトリウムを除去した。過剰のエピクロロヒドリンを減圧下で蒸留して除去し、粗樹脂組成物を得た。

（低塩素化反応）

得られた粗樹脂組成物100 gをメチルイソブチルケトン200 gに溶解し、0.22 gの50質量％水酸化ナトリウム水溶液を加え、80℃で2時間反応させた。反応終了後、水洗によりメチルイソブチルケトン除去してエポキシ樹脂組成物Aを得た。

一例として、図1に、実施例1で得られたエポキシ樹脂組成物AのNMRチャートを示し、図2に、実施例1で得られたエポキシ樹脂組成物AのMALDI-MSチャートを示す。エポキシ樹脂組成物Aを分析したところ、式（1）で表される構造であるエポキシ樹脂a1が100質量部に対して、式（2）で表される構造であるエポキシ樹脂a2が1.3質量部含まれていた。

エポキシ樹脂a1については、R¹がイソプロピレン基であり、R²がビスフェノールAに由来する2価の基であり、G¹がグリシジル基であり、G²の74モル％がグリシジル基であり、G²の26モル％が水素であることが確認された。式（1）のm及びnの範囲は $6 \leq (m+n) \leq 12$ であった。そして、エポキシ樹脂a1における、式（1）のm及びnが $6 \leq (m+n) \leq 12$ の関係を満たす成分（a成分）の割合は、48モル％であった。

エポキシ樹脂a2については、R¹がイソプロピレン基であり、R²がビスフェノールAに由来する2価の基であり、G¹がグリシジル基であり、G²がグリシジル基であることが確認された。式（2）のm、n、m'及びn'については、 $6 \leq (m+n+m'+n') \leq 15$ であることが確認された。

また、エポキシ樹脂Aのエポキシ当量は 371 g/eq. であり、 25°C での粘度は $952\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、全塩素量は 512 ppm であり、加水分解性塩素量は 56 ppm であった。

[0122] [実施例2]

製造例1において用いたジアルコールについて、「1モルのビスフェノールAに対してプロピレンオキサイド5モルを付加反応させて得られたジアルコール」から、「1モルのビフェノールに対してエポキシペンタン2モルを付加反応させて得られたジアルコール」に変更した。その他の条件は実施例1と同様に行い、エポキシ樹脂組成物Bを得た。

得られたエポキシ樹脂組成物Bを分析したところ、式(1)で表される構造であるエポキシ樹脂b1が100質量部に対して、式(2)で表されるエポキシ樹脂b2が2.5質量部含まれていた。

エポキシ樹脂b1については、 R^1 がペンチル基($-\text{CHCH}(\text{C}_3\text{H}_7)-$)であり、 R^2 がビフェニル基であり、 G^1 がグリシジル基であり、 G^2 の99.5モル%がグリシジル基であり、 G^2 の0.5モル%が水素であることが確認された。エポキシ樹脂b1の式(1)の m 及び n の範囲は、 $1 \leq (m+n) \leq 9$ であった。そして、エポキシ樹脂b1における、式(1)の m 及び n が $6 \leq (m+n) \leq 12$ の関係を満たす成分(a成分)の割合は、18モル%であった。

エポキシ樹脂b2については、 R^1 がペンチル基であり、 R^2 がビフェニル基であり、 G^1 がグリシジル基であり、 G^2 がグリシジル基であることが確認された。式(2)の m 、 n 、 m' 及び n' については、 $2 \leq (m+n+m'+n') \leq 13$ であることが確認された。

エポキシ樹脂組成物Bのエポキシ当量は 262 g/eq. であり、 25°C での粘度は $1782\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、全塩素量は 423 ppm であり、加水分解性塩素量は 50 ppm であった。

[0123] [実施例3]

実施例1で製造したエポキシ樹脂組成物Aを270g仕込み、触媒として

、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 1. 8 g を仕込んだ後、60℃に加熱し、フェニルグリシジルエーテル（ナガセケムテックス社製、「EX141」、エポキシ当量 150 g / eq.）36 g を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、60℃で 1. 5 時間反応させた後に、6. 0 g の 50 質量%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、三フッ化ホウ素ジエチルエーテルを失活させたのち、300 g の精製水にて触媒残渣を除去することにより、粗樹脂組成物を 291 g 得た。

得られた粗樹脂組成物 270 g を、実施例 1 における、「1 モルのビスフェノール A に対してプロピレンオキサイド 5 モル付加反応させて得られたジアルコール」の代わりに用いた点以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、エポキシ樹脂組成物 C を得た。

得られたエポキシ樹脂組成物 C を分析したところ、式 (1) で表される構造であるエポキシ樹脂 c 1 が 100 質量部に対して、式 (2) で表される構造であるエポキシ樹脂 c 2 が 1. 2 質量部含まれていた。

エポキシ樹脂 c 1 については、R¹はイソプロピレン基又はフェノキシイソプロピレン基（-CH₂CH(CH₂OC₆H₅)-）であり、R²はビスフェノール A に由来する 2 価の基であり、G¹はグリシジル基であり、G²の 71. 8 モル%がグリシジル基であり、G²の 28. 2 %が水素原子であることが確認された。エポキシ樹脂 c 1 の式 (1) の m 及び n の範囲は、3 ≤ (m + n) ≤ 12 であった。そして、エポキシ樹脂 c 1 における、式 (1) の m 及び n が 6 ≤ (m + n) ≤ 12 の関係を満たす成分（a 成分）の割合は、48 モル%であった。

エポキシ樹脂 c 2 については、R¹の 86 モル%がイソプロピレン基であり、R¹の 14 モル%がフェノキシイソプロピレン基であり、R²がフェノキシイソプロピレン基であり、G¹がグリシジル基であり、G²がグリシジル基であることが確認された。式 (2) の m、n、m' 及び n' については、6 ≤ (m + n + m' + n') ≤ 15 であることが確認された。

エポキシ樹脂組成物 C のエポキシ当量は 385 g / eq. であり、25℃

での粘度は1245 mPa・sであり、全塩素量は621 ppmであり、加水分解性塩素量は57 ppmであった。

[0124] [実施例4]

温度計、及び攪拌機を備えたフラスコにレゾルシノール120gとトリエチレングリコールジビニルエーテル172gを仕込み、1時間かけて120℃まで昇温させた。その後、120℃で6時間反応させて、透明半固形の変性多価フェノール類290gを得た。得られた変性多価フェノール類290g、エピクロロヒドリン735g、n-ブタノール185gを仕込み、溶解させた。そして、減圧下に加熱して60～65℃で還流を行った。50質量%水酸化ナトリウム水溶液130.3gを2時間かけて滴下した。滴下の際、水をエピクロロヒドリンとの共沸混合物として連続的に除去するとともに、凝縮したエピクロロヒドリン層のみを連続的に反応器に戻した。その後、さらに2時間反応させた後、混合物を冷却し、水洗を繰り返して副生した塩化ナトリウムを除去した。そして、過剰のエピクロロヒドリンを減圧下で蒸留して除去し、粗樹脂を得た。

得られた粗樹脂100gをメチルイソブチルケトン200gに溶解させ、0.22gの50質量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、80℃で2時間反応させ、水洗によりメチルイソブチルケトンを留去して、エポキシ樹脂Dを得た。

得られたエポキシ樹脂Dを分析したところ、式(1)で表される構造であって、R¹がフェニレン基であり、R²がトリエチレン基であり、G¹がグリシジル基であり、G²がグリシジル基であるエポキシ樹脂であることが確認された。エポキシ樹脂Dの式(1)のmは1であり、nは1であった。そして、エポキシ樹脂Dにおける、式(1)のm及びnが6 ≤ (m + n) ≤ 12の関係を満たす成分(a成分)の割合は、0モル%であった。

エポキシ樹脂Dのエポキシ当量は286 g/eq.であり、25℃での粘度は12000 mPa・sであり、全塩素量は877 ppmであり、加水分解塩素量は72 ppmであった。

[0125] [実施例 5]

グリシジル化反応において、50質量%水酸化ナトリウム水溶液の滴下後の反応時間を8時間に変更した点以外は実施例1と同様に行い、エポキシ樹脂組成物Eを得た。

得られたエポキシ樹脂組成物Eを分析したところ、式(1)で表される構造であるエポキシ樹脂e1が100質量部に対して、式(2)で表される構造であるエポキシ樹脂e2が2.4質量部含まれていた。

エポキシ樹脂a1については、R¹がイソプロピレン基であり、R²がビスフェノールAに由来する2価の基であり、G¹がグリシジル基であり、G²の80モル%がグリシジル基であり、20モル%が水素であることが確認された。エポキシ樹脂e1の式(1)のm及びnの範囲は、 $3 \leq (m+n) \leq 12$ であった。そして、エポキシ樹脂e1における、式(1)のm及びnが $6 \leq (m+n) \leq 12$ の関係を満たす成分(a成分)の割合は、67モル%であった。

エポキシ樹脂e2については、R¹がイソプロピレン基であり、R²がビスフェノールAに由来する2価の基であり、G¹がグリシジル基であり、G²がグリシジル基であることが確認された。式(2)のm、n、m'及びn'については、 $6 \leq (m+n+m'+n') \leq 15$ であることが確認された。

エポキシ樹脂組成物Eのエポキシ当量は420g/eq.であり、25℃での粘度は1481mPa・sであり、全塩素量は1273ppmであり、加水分解性塩素量は366ppmであった。

[0126] [実施例 6]

グリシジル化反応において、50質量%テトラメチルアンモニウムクロリド水溶液を加えなかった点以外は、実施例1と同様に行い、エポキシ樹脂組成物Fを得た。

得られたエポキシ樹脂組成物Fを分析したところ、式(1)で表される構造であるエポキシ樹脂f1が100質量部に対して、式(2)で表されるエポキシ樹脂f2が0.5質量部含まれていた。

エポキシ樹脂 f 1 については、 R^1 がイソプロピレン基であり、 R^2 がビスフェノール A に由来する 2 価の基であり、 G^1 がグリシジル基であり、 G^2 の 62 モル % がグリシジル基であり、 G^2 の 38 モル % が水素であることが確認された。エポキシ樹脂 f 1 の式 (1) の m 及び n の範囲は、 $3 \leq (m+n) \leq 12$ であった。そして、エポキシ樹脂 f 1 における、式 (1) の m 及び n が $6 \leq (m+n) \leq 12$ の関係を満たす成分 (a 成分) の割合は、35 モル % であった。

エポキシ樹脂 f 2 については、 R^1 がイソプロピレン基であり、 R^2 がビスフェノール A に由来する 2 価の基であり、 G^1 がグリシジル基であり、 G^2 がグリシジル基であることが確認された。式 (2) の m 、 n 、 m' 及び n' については、 $6 \leq (m+n+m'+n') \leq 14$ であることが確認された。

エポキシ樹脂組成物 F のエポキシ当量は 332 g/eq. であり、 25°C での粘度は $1213 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、全塩素量は 530 ppm であり、加水分解性塩素量は 242 ppm であった。

[0127] [実施例 7]

グリシジル化反応において、50 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液 400 g の代わりに、50 質量 % 水酸化カリウム水溶液 640 g を用いた点以外は実施例 1 と同様に行い、エポキシ樹脂組成物 G を得た。

得られたエポキシ樹脂組成物 G を分析したところ、式 (1) で表される構造であるエポキシ樹脂 g 1 が 100 質量部に対して、式 (2) で表されるエポキシ樹脂 g 2 が 5.4 質量部含まれていた。

エポキシ樹脂 g 1 については、 R^1 がイソプロピレン基であり、 R^2 がビスフェノール A に由来する 2 価の基であり、 G^1 がグリシジル基であり、 G^2 の 81 モル % がグリシジル基であり、 G^2 の 19 モル % が水素であることが確認された。エポキシ樹脂 g 1 の式 (1) の m 及び n の範囲は、 $3 \leq (m+n) \leq 12$ であった。そして、エポキシ樹脂 g 1 における、式 (1) の m 及び n が $6 \leq (m+n) \leq 12$ の関係を満たす成分 (a 成分) の割合は、76 モル % であった。

エポキシ樹脂 g 2 については、 R^1 がイソプロピレン基であり、 R^2 がビスフェノール A に由来する 2 価の基であり、 G^1 がグリシジル基であり、 G^2 がグリシジル基であることが確認された。式 (2) の m 、 n 、 m' 及び n' については、 $6 \leq (m + n + m' + n') \leq 18$ であることが確認された。

エポキシ樹脂組成物 G のエポキシ当量は 495 g/eq. であり、 25°C での粘度は $2093 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、全塩素量は 2883 ppm であり、加水分解性塩素量は 657 ppm であった。

[0128] [実施例 8]

グリシジル化反応において、ジアルコールを、「1 モルのビスフェノール A に対してプロピレンオキサイド 5 モルを付加反応させて得られたジアルコール」から、「1 モルのビスフェノール A に対してプロピレンオキサイド 3 モルを付加反応させて得られたジアルコール」に変更した点以外は実施例 1 と同様に行い、エポキシ樹脂組成物 H を得た。

得られたエポキシ樹脂組成物 H を分析したところ、式 (1) で表される構造であるエポキシ樹脂 h 1 が 100 質量部に対して、式 (2) で表されるエポキシ樹脂 h 2 が 1.4 質量部含まれていた。

エポキシ樹脂 h 1 については、 R^1 がイソプロピレン基であり、 R^2 がビスフェノール A に由来する 2 価の基であり、 G^1 がグリシジル基であり、 G^2 の 90 モル% がグリシジル基であり、 G^2 の 10 モル% が水素であることが確認された。エポキシ樹脂 h 1 の式 (1) の m 及び n の範囲は、 $1 \leq (m + n) \leq 10$ であった。そして、エポキシ樹脂 h 1 における、式 (1) の m 及び n が $6 \leq (m + n) \leq 12$ の関係を満たす成分 (a 成分) の割合は、22 モル% であった。

エポキシ樹脂 h 2 については、 R^1 がイソプロピレン基であり、 R^2 がビスフェノール A に由来する 2 価の基であり、 G^1 がグリシジル基であり、 G^2 がグリシジル基であることが確認された。式 (2) の m 、 n 、 m' 及び n' については、 $2 \leq (m + n + m' + n') \leq 12$ であることが確認された。

エポキシ樹脂組成物 H のエポキシ当量 309 g/eq. であり、 25°C で

の粘度は $1565 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、全塩素量は 499 ppm であり、加水分解性塩素量は 50 ppm であった。

[0129] [実施例 9]

(グリシジル化反応)

温度計、滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えたフラスコに、1モルのビスフェノールAに対してプロピレンオキサイド5モルを付加反応させて得られたジアルコール 270 g (水酸基1当量)、エピクロロヒドリン 185 g (2.00モル)、及び50質量%テトラメチルアンモニウムクロリド水溶液 (10 g) を混合し、減圧下に加熱して $60 \sim 65^\circ\text{C}$ で還流を行った。そして、50質量%水酸化ナトリウム水溶液 80 g を2時間かけて滴下した。滴下の際、水をエピクロロヒドリンとの共沸混合物として連続的に除去するとともに、凝縮したエピクロロヒドリン層のみを連続的に反応器に戻した。滴下後、エピクロロヒドリン 370 g を一気に投入し、その後50質量%水酸化ナトリウム水溶液 320 g を2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに2時間反応させた後、混合物を冷却し、水洗を繰り返して副生した塩化ナトリウムを除去した。過剰のエピクロロヒドリンを減圧下で蒸留して除去し、粗樹脂組成物を得た。

[0130] (低塩素化反応)

得られた粗樹脂組成物 100 g をメチルイソブチルケトン 200 g に溶解し、 0.22 g の50質量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、 80°C で2時間反応させた。反応終了後、水洗によりメチルイソブチルケトンを除去してエポキシ樹脂組成物Iを得た。

得られたエポキシ樹脂組成物Iを分析したところ、式(1)で表される構造であるエポキシ樹脂i1が100質量部に対して、式(2)で表されるエポキシ樹脂i2が12.1質量部含まれていた。

エポキシ樹脂i1については、 R^1 がイソプロピレン基であり、 R^2 がビスフェノールAに由来する2価の基であり、 G^1 がグリシジル基であり、 G^2 の87モル%がグリシジル基であり、 G^2 の13モル%が水素であることが確認

された。エポキシ樹脂 i 1 の式 (1) の m 及び n の範囲は、 $3 \leq (m+n) \leq 12$ であった。そして、エポキシ樹脂 i 1 における、式 (1) の m 及び n が $6 \leq (m+n) \leq 12$ の関係を満たす成分 (a 成分) の割合は、56 モル % であった。

エポキシ樹脂 i 2 については、 R^1 がイソプロピレン基であり、 R^2 がビスフェノール A に由来する 2 価の基であり、 G^1 がグリシジル基であり、 G^2 がグリシジル基であることが確認された。式 (2) の m 、 n 、 m' 及び n' については、 $6 \leq (m+n+m'+n') \leq 20$ であることが確認された。

エポキシ樹脂組成物 I のエポキシ当量は 335 g/eq. であり、 25°C での粘度は $8052 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、全塩素量は 612 ppm であり、加水分解性塩素量は 56 ppm であった。

[0131] [実施例 10]

グリシジル化反応時に、凝縮したエピクロロヒドリンを回収することなく、全て反応器に戻した点以外は、実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂組成物 J を得た。

得られたエポキシ樹脂組成物 J を分析したところ、式 (1) で表される構造であるエポキシ樹脂 j 1 が 100 質量部に対して、式 (2) で表される構造であるエポキシ樹脂 j 2 が 0.05 質量部含まれていた。

エポキシ樹脂 j 1 については、 R^1 がイソプロピレン基であり、 R^2 がビスフェノール A に由来する 2 価の基であり、 G^1 がグリシジル基であり、 G^2 の 82 モル % がグリシジル基であり、 G^2 の 18 モル % が水素であることが確認された。エポキシ樹脂 j 1 の式 (1) の m 及び n の範囲は、 $3 \leq (m+n) \leq 12$ であった。そして、エポキシ樹脂 j 1 における、式 (1) の m 及び n が $6 \leq (m+n) \leq 12$ の関係を満たす成分 (a 成分) の割合は、59 モル % であった。

エポキシ樹脂 j 2 については、 R^1 がイソプロピレン基であり、 R^2 がビスフェノール A に由来する 2 価の基であり、 G^1 がグリシジル基であり、 G^2 がグリシジル基であることが確認された。式 (2) の m 、 n 、 m' 及び n' に

ついては、 $6 \leq (m + n + m' + n') \leq 15$ であることが確認された。

エポキシ当量は 385 g/eq. であり、 25°C での粘度は $1020 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、全塩素量は 486 ppm であり、加水分解性塩素量は 47 ppm であった。

[0132] [比較例 1]

(グリシジル化反応)

温度計、滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えたフラスコに、固形ビスフェノール A 型エポキシ（旭化成イーマテリアルズ社製「AER6061」；エポキシ当量 425 g/eq. ） 425 g 、エピクロロヒドリン 463 g （ 5.00 mol ）を混合し、室温で溶解させた。その後、 $50 \text{ 質量\%}$ テトラメチルアンモニウムクロリド水溶液（ 10 g ）を混合し、加熱していき、減圧下に加熱して $60 \sim 65^\circ\text{C}$ で還流を行った。そして、 $50 \text{ 質量\%}$ 水酸化ナトリウム水溶液 80 g を 2 時間かけて滴下した。滴下の際、水をエピクロロヒドリンとの共沸混合物として連続的に除去するとともに、凝縮したエピクロロヒドリン層のみを連続的に反応器に戻した。滴下後、さらに 2 時間反応させた後、混合物を冷却し、水洗を繰り返して副生した塩化ナトリウムを除去した。過剰のエピクロロヒドリンを減圧下で蒸留して除去し、エポキシ樹脂 K を得た。

得られたエポキシ樹脂 K を分析したところ、少なくとも式（1）及び式（2）で表される構造に該当しないことが確認された。

エポキシ樹脂 K のエポキシ当量は 392 g/eq. であり、 25°C での粘度は $1400000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、全塩素量は 1512 ppm であり、加水分解性塩素量は 253 ppm であった。

[0133] 実施例 1 ～ 10 及び比較例 1、2 の物性測定結果を、表 1、2 に示す。

[0134] [実施例 11 ～ 21、比較例 3 ～ 8]

実施例 1 ～ 3、5 ～ 10 及び比較例 1、2 のエポキシ樹脂組成物、あるいは、実施例 4 のエポキシ樹脂に対して、表 3、4 に記載の条件で各材料を混合して、エポキシ樹脂組成物を調製した。なお、実施例 11 では、エポキシ

樹脂組成物 A を単独で用いた。

得られたエポキシ樹脂組成物に、エポキシ基 1 当量に対して活性水素 ($>NH$) が 1 当量となる割合で、ジアミノジフェニルメタン (表 3、4 参照) を添加し、 $180^{\circ}C$ 、2 時間の条件で硬化させてエポキシ樹脂硬化物を得た。このエポキシ樹脂硬化物について、表 3～4 に示す評価を行った。

[0135] [実施例 22～31、比較例 9～13]

表 5、6 に記載の条件で各材料を混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂組成物を封止用エポキシ樹脂組成物として用いて、半導体装置を製造した。

[0136] (半導体装置の製造)

実施例 22～31、比較例 9～13 の封止用エポキシ樹脂組成物をそれぞれ用いて、図 3 に示す半導体装置 1 を作製した。図 3 は、実施例で作製した、半導体チップ 3 が搭載された半導体装置 1 の断面概略図を示す。予め基板 2 (住友ベークライト社製、「ELC4782」) と半導体チップ 3 (パナソニック社製、「BGA377」) が半田バンプ 4 (三菱マテリアル社製、「MUL α S」; 半田バンプ 4 の組成は $Sn/Ag/Cu$) によってフリップチップ接続されている半導体チップ搭載基板とした。半導体チップ 3 のサイズは $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ であり、基板 2 のサイズは $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ であった。基板 2 と半導体チップ 3 は、176 個の半田バンプ 4 によりペリフェラル (外周部のみにバンプがある形状) に接合されており、半田バンプ 4 の高さは 0.08 mm であり、ピッチ間距離は 0.04 mm であった。半導体チップ 3 の回路保護膜 5 には窒化珪素 (SiN) が用いられ、基板 2 上のソルダーレジスト 6 には太陽インキ社製の「AUS308」を用いた。

半導体チップ 3 が搭載された基板 2 に封止用エポキシ樹脂組成物 7 を充填する前に、プラズマ処理を行った。プラズマ装置としては、March Plasma Systems 社製、「AP-1000」を用いた。処理条件は、以下のとおりであった。

ガス種：A r

ガス流量：50 mL / m

処理強さ：350 W

処理時間：420 秒

ダイレクトプラズマモード

[0137] プラズマ処理後、上述の半導体チップ3が搭載された基板2を110℃の熱板上で加熱し、半導体チップ3の一辺に封止用エポキシ樹脂組成物7を12mgディスペンスし、基板2と半導体チップ3の間のギャップ内を充填させた後、150℃のオーブンで120分間維持して、封止用エポキシ樹脂組成物7を熱硬化させて半導体装置1を得た。得られた封止用エポキシ樹脂組成物7、その硬化物及び半導体装置1の評価を行った。それぞれの結果を下記表5、6に示す。

[0138] [表1]

		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
エポキシ樹脂組成物/ エポキシ樹脂		A	B	C	D	E	F	G
グリシジル化率	モル%	74	99.5	71.8	100	80	62	81
[6≤m+n≤12]存在比	モル%	48	18	48	0	67	35	76
エポキシ当量	g/eq.	371	262	385	286	420	332	495
粘度	mPa·s	952	1782	1245	12000	1481	1213	2093
全塩素量	ppm	512	423	621	877	1273	530	2883
式(1)成分100質量部 に対する式(2)成分の 量	質量部	1.3	2.5	1.2	0	2.4	0.5	5.4
相溶性評価		○	○	○	○	○	○	×

[0139] [表2]

		実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2
エポキシ樹脂組成物/ エポキシ樹脂		H	I	J	K	エポライト40E
グリシジル化率	モル%	90	87	82	100	96
[6≤m+n≤12]存在比	モル%	22	56	59	0	0
エポキシ当量	g/eq.	309	335	385	392	135
粘度	mPa·s	1565	8052	1020	1400000	40
全塩素量	ppm	499	612	486	1512	18220
式(1)成分100質量部 に対する式(2)成分の量	質量部	1.4	12.1	0.05	0	0
相溶性評価		△	○	○	○	×

[0140]

[表3]

			実施例										
			11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
配合	エポキシ樹脂組成物A	質量部	100	50									
	エポキシ樹脂組成物B				50								
	エポキシ樹脂組成物C					50							
	エポキシ樹脂D						10						
	エポキシ樹脂組成物E							50					
	エポキシ樹脂組成物F								80				
	エポキシ樹脂組成物G									20			
	エポキシ樹脂組成物H										50		
	エポキシ樹脂組成物I											50	
	エポキシ樹脂組成物J												50
	エポキシ樹脂組成物K												
	エポライト40E												
YED216													
AER260													
AER6011													
YL983U			50	50	50	90	50	20	80	50	50	50	
ジアミノフェニルメタン		13.4	22.7	25.5	22.5	29.4	21.9	19.2	26.8	24.0	23.4	22.5	
測定結果	T _g	°C	15	101	141	98	132	88	48	132	123	118	85
	30℃貯蔵弾性率	MPa	35	1352	1572	1240	2147	1206	873	1762	2083	2158	1209
	(T _g -20)℃の弾性率	MPa	450	872	1347	782	1752	798	898	982	1782	1942	982
	(T _g +20)℃の弾性率	MPa	8.6	11.5	21.5	9.7	85.2	10.8	38.4	27.3	38.5	72.2	31.7
	E'/(273+T _g /3)		0.1	4.4	4.9	4.1	6.8	4.0	3.0	5.6	6.6	6.9	4.0
	E'(T _g -20)/E'(T _g +20)		52.3	75.8	62.7	80.6	20.6	73.9	23.4	36.0	46.3	26.9	31.0
	曲げ強度	MPa	-	320	338	306	329	340	309	342	353	387	294
	破壊靱性(K _{IC})	MPa/m ^{0.5}	-	1.52	1.42	1.52	1.01	1.60	1.33	1.34	1.18	1.18	1.32
	銅板剪断接着強度(a)	N/mm ²	13.4	12.4	14.6	16.2	11.7	12.5	14.2	10.6	11.3	11.4	11.3
	ヒートサイクル後の銅板せん断接着強度(b)	N/mm ²	12.9	11.8	13.8	15.3	9.8	11.9	12.1	10.1	10.7	11.3	8.7
	接着強度保持率(b/a)		0.96	0.95	0.95	0.94	0.84	0.95	0.85	0.95	0.95	0.99	0.77
	ゲルタイム(170℃)	s	424	358	330	310	361	363	407	421	346	283	295
	吸水率	%	2.40	2.43	2.42	2.53	2.55	2.79	2.89	3.01	3.13	2.89	3.02
	衝撃試験		◎	◎	△	◎	△	○	◎	◎	△	◎	○

[0141] [表4]

			比較例					
			3	4	5	6	7	8
配合	エポキシ樹脂組成物A	質量部						
	エポキシ樹脂組成物B							
	エポキシ樹脂組成物C							
	エポキシ樹脂D							
	エポキシ樹脂組成物E							
	エポキシ樹脂組成物F							
	エポキシ樹脂組成物G							
	エポキシ樹脂組成物H							
	エポキシ樹脂組成物I							
	エポキシ樹脂組成物J							
	エポキシ樹脂組成物K		50					
	エポライト40E			50				
	YED216				50			
測定結果	AER260					50		
	AER6011						50	
	YL983U		50	50	50	50	50	100
	ジアミノフェニルメタン		22.0	34.4	36.7	29.2	21.9	29.2
	T _g	°C	142	52	67	163	143	158
	30°C貯蔵弾性率	MPa	3432	1398	1512	3340	2760	4202
	(T _g -20)°Cの弾性率	MPa	2875	1380	673	2673	1024	3980
	(T _g +20)°Cの弾性率	MPa	110	263	102	47.2	36.6	49.7
	E'/(273+T _g /3)		10.7	4.8	5.1	10.2	8.6	12.9
	E'(T _g -20)/E'(T _g +20)		26.1	5.2	6.6	56.6	28.0	80.1
	曲げ強度	MPa	452	367	353	423	382	340
	破壊靱性(K _{IC})	MPa/m ^{0.5}	0.98	1.25	1.18	0.68	0.85	0.63
	銅板剪断接着強度(a)	N/mm ²	10.5	11.9	9.4	11.7	11.2	10.2
	ヒートサイクル後の銅板せん断接着強度(b)	N/mm ²	9.6	7.8	6.3	11.2	8.9	9.6
	接着強度保持率(b/a)		0.91	0.66	0.67	0.96	0.79	0.94
	ゲルタイム(170°C)	s	187	421	346	183	210	173
	吸水率	%	3.35	3.01	3.13	2.51	4.12	2.43
	衝撃試験		×	○	○	×	×	×

[0142]

[表5]

			実施例									
			22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂組成物A	質量部	100									
	エポキシ樹脂組成物B			100								
	エポキシ樹脂組成物C				100							
	エポキシ樹脂D					100						
	エポキシ樹脂組成物E						100					
	エポキシ樹脂組成物F							100				
	エポキシ樹脂組成物G								100			
	エポキシ樹脂組成物H									100		
	エポキシ樹脂組成物I										100	
	エポキシ樹脂組成物J											100
	エポキシ樹脂組成物K											
	エポライト40E											
	YED216											
	AER260											
	YL983U											
硬化剤	エタキュア100		13.3				11.9		10.3	15.7	14.6	
	MEH8000H			58.9	40.9	53.7						
	リカシッドMHT							55.4				48.5
	HX394I		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
充填剤	AC-5V		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
表面処理剤	KBM-403		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
評価	25°C溶融粘度	Pa・s	25	50	47	52	38	30	45	28	110	42
	銀メッキへの接着強度a	N/mm ²	16.2	12.2	13.6	12.5	11.7	13.3	15.2	15.5	15.8	13.4
	吸湿後の銀メッキへの接着強度b	N/mm ²	15.8	12.1	12.6	10.9	11.1	12.1	14.6	14.2	15.8	10.5
	接着強度保持率(b/a)		0.98	0.99	0.93	0.87	0.95	0.91	0.96	0.92	1.00	0.78
	浸透試験		◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	○
	落下試験		◎	△	○	○	○	◎	◎	○	○	○
	耐リフロー性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	冷熱サイクル性		◎	○	◎	△	○	◎	◎	△	○	△

[0143] [表6]

			比較例				
			9	10	11	12	13
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂組成物A	質量部					
	エポキシ樹脂組成物B						
	エポキシ樹脂組成物C						
	エポキシ樹脂D						
	エポキシ樹脂組成物E						
	エポキシ樹脂組成物F						
	エポキシ樹脂組成物G						
	エポキシ樹脂組成物H						
	エポキシ樹脂組成物I						
	エポキシ樹脂組成物J						
	エポキシ樹脂組成物K		100				
	エポライト40E			100			
	YED216				100		
	AER260					100	
	YL983U						100
硬化剤	エタキュア100					25.1	27.5
	MEH8000H						
	リカシッドMHT		47.7	129.3	144.8		
	HX394I		5	5	5	5	5
充填剤	AC-5V		150	150	150	150	150
表面処理剤	KBM-403		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
評価	25°C溶融粘度	Pa・s	142	3.1	2.6	68	58
	銀メッキへの接着強度a	N/mm ²	12.4	12.6	13.2	15.5	15.3
	吸湿後の銀メッキへの接着強度b	N/mm ²	12.2	8.7	9.2	10.8	11.5
	接着強度保持率(b/a)		0.98	0.69	0.70	0.70	0.75
	浸透試験		×	×	×	○	○
	落下試験		×	○	○	×	×
	耐リフロー性		×	×	×	×	×
	冷熱サイクル性		○	×	×	△	△

[0144] 本出願は、2012年07月31日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2012-170493）及び2012年08月23日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2012-184476）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

[0145] 本発明のエポキシ樹脂組成物及びエポキシ樹脂は、封止材、接着剤、プリント基板材、塗料、複合材料、アンダーフィルやモールドディング等の半導体封止材、ACF等の導電性接着剤、ソルダーレジストやカバーレイフィルム等のプリント配線基板等に好適に利用できる。

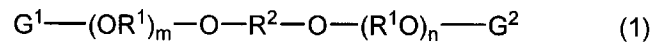
符号の説明

[0146] 1…半導体装置、2…基板、3…半導体チップ、4…半田バンプ、5…回路保護膜、6…ソルダーレジスト、7…封止用エポキシ樹脂組成物

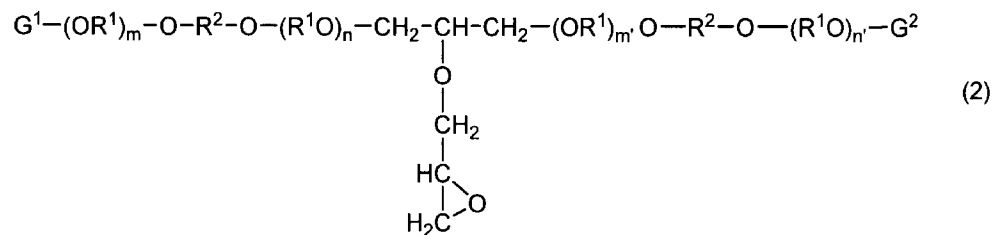
請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるエポキシ樹脂と、
 下記式（２）で表されるエポキシ樹脂と、
 を含む、エポキシ樹脂組成物。

[化1]



[化2]

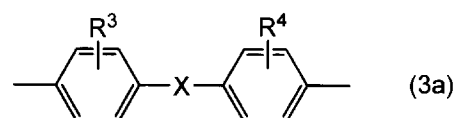


（式中、 m 、 n 、 m' 、及び n' は、それぞれ独立して、１～３０の整数であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数１～１２の２価の脂肪族基、又は炭素数６～４０の２価の芳香族基を表し、 R^1 及び R^2 の少なくとも一つは、炭素数６～３０の２価の芳香族基を表し、 G^1 は、グリシジル基を表し、 G^2 は、水素原子又はグリシジル基を表す。）

[請求項2] 前記式（１）で表されるエポキシ樹脂１００質量部と、
 前記式（２）で表されるエポキシ樹脂０．１～１０質量部と、
 を含む、請求項１に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項3] 前記式（１）の R^2 が、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、及び下記式（３a）で表される構造を有する２価の芳香族基からなる群より選ばれるいずれかである、請求項１又は２に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化3]

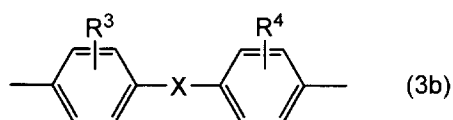


(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルコキシ基、カルボキシ基、及び炭素数1～12のアルキル基からなる群より選ばれるいずれかを表し、 X は、炭素数1～10のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-S-S-$ からなる群より選ばれるいずれかを表す。)

[請求項4]

前記式(2)の R^2 の少なくとも1つが、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、及び下記式(3b)で表される構造を有する2価の芳香族基からなる群より選ばれるいずれかである、請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化4]

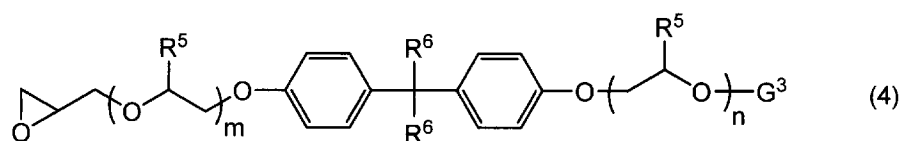


(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルコキシ基、カルボキシ基、及び炭素数1～12のアルキル基からなる群より選ばれるいずれかを表し、 X は、炭素数1～10のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-S-S-$ からなる群より選ばれるいずれかを表す。)

[請求項5]

前記式(1)が、下記式(4)であり、前記式(2)が、下記式(5)である、請求項1～4のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

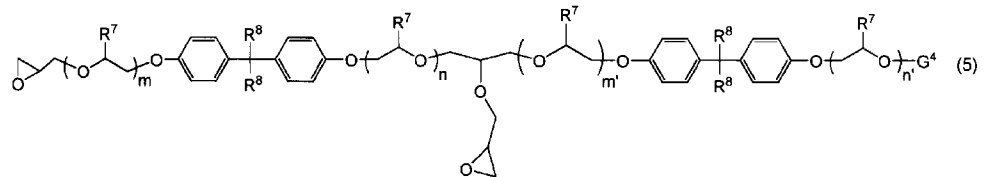
[化5]



(式(4)中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 G^3 は、水素原子又はグリシジル基を表す。 m 及び n

は、それぞれ独立して、1以上の整数であり、 $3 \leq (m+n) \leq 12$ で表される関係を満たす。)

[化6]



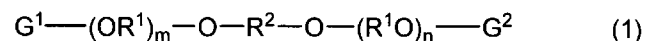
(式(5)中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 G^4 は、水素原子又はグリシジル基を表す。 m 、 n 、 m' 、及び n' は、それぞれ独立して、1以上の整数であり、 $6 \leq (m+n+m'+n') \leq 20$ で表される関係を満たす。)

[請求項6] 前記式(5)の G^4 が、グリシジル基である、請求項5に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項7] 下記式(1)で表されるエポキシ樹脂であって、前記式(1)中の m 及び n が、それぞれ独立して、1～11の整数であり、かつ、 $3 \leq (m+n) \leq 12$ で表される関係を満たし、

前記エポキシ樹脂中における、 m 及び n が、 $6 \leq (m+n) \leq 12$ で表される関係を満たす成分の割合が、30モル%以上70モル%以下である、エポキシ樹脂。

[化7]



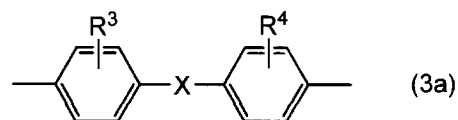
(式中、 m 及び n は、それぞれ独立して、1～30の整数であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～12の脂肪族基、又は2価の芳香族基を表し、 R^1 及び R^2 の少なくとも一つは、炭素数6～30の2価の芳香族基を表し、 G^1 は、グリシジル基を表し、 G^2 は、水素原子又はグリシジル基を表す。)

[請求項8] 前記エポキシ樹脂中における、前記式(1)の G^2 がグリシジル基である成分の割合が、10モル%以上100モル%以下である、請求

項 7 に記載のエポキシ樹脂。

[請求項9] 前記式 (1) の R^2 が、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、及び下記式 (3a) で表される構造を有する 2 価の芳香族基からなる群より選ばれるいずれかである、請求項 7 又は 8 に記載のエポキシ樹脂。

[化8]



(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、カルボキシ基、及び炭素数 1 ～ 12 のアルキル基からなる群より選ばれるいずれかを表し、X は、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-S-S-$ からなる群より選ばれるいずれかを表す。)

[請求項10] 全塩素量が、1000質量ppm以下である、請求項 7 ～ 9 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂。

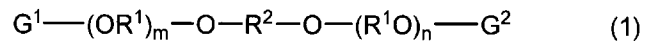
[請求項11] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物、又は請求項 7 ～ 10 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂と、
硬化剤と、
を含有する、エポキシ樹脂組成物。

[請求項12] 請求項 11 に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

[請求項13] 下記式 (1) で表されるエポキシ樹脂から得られる硬化物であって、

前記硬化物を、動的粘弾性装置を用いて振動数 1 Hz の硬化物測定をする場合、下記数式 (a) で表される関係と下記数式 (b) で表される関係とを満たす、硬化物。

[化9]



(式(1)中、 m 及び n は、それぞれ独立して、1～30の整数であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～12の脂肪族基又は2価の芳香族基を表し、 R^1 及び R^2 の少なくとも一つは、炭素数6～30の2価の芳香族基を表し、 G^1 は、グリシジル基を表し、 G^2 は、水素原子又はグリシジル基を表す。)

$$E' / (273 + T^1 / 3) < 8.5 \quad \dots (a)$$

(数式(a)中、 T^1 は、得られた損失正接のピークトップの温度であり、 E' (MPa) は、30℃で測定した貯蔵弾性率である。)

$$E' (T^1 - 20) > 10 \times E' (T^1 + 20) \quad \dots (b)$$

(数式(b)中、 $E' (T^1 - 20)$ は、 $(T^1 - 20)$ ℃で測定した貯蔵弾性率であり、 $E' (T^1 + 20)$ は、 $(T^1 + 20)$ ℃で測定した貯蔵弾性率である。)

[請求項14] 前記硬化物が、下記数式(c)で表される関係と、下記数式(d)で表される関係とを更に満たす、請求項13に記載の硬化物。

$$E' / (273 + T^1 / 3) < 7 \quad \dots (c)$$

(数式(c)中、 E' は、30℃で測定した貯蔵弾性率であり、 T^1 は、得られた損失正接のピークトップの温度である。)

$$E' (T^1 - 20) > 20 \times E' (T^1 + 20) \quad \dots (d)$$

(数式(d)中、 E' は、30℃で測定した貯蔵弾性率であり、 T^1 は、得られた損失正接のピークトップの温度である。)

[請求項15] 請求項12～14のいずれか一項に記載の硬化物を含む電子部材。