

明 細 書

発明の名称：熱硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は新規な重合体を含む熱硬化性樹脂組成物、及び当該熱硬化性樹脂組成物から得られる成形体及び硬化物、並びにＩＣチップなどに代表される半導体デバイスを製造する工程において、被積層物間を接着する接着剤組成物、又はフリップチップボンディングに用いられるアンダーフィル組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話機、ＩＣカードなどの電子機器の高機能化及び小型化に伴い、半導体デバイスの高集積化が求められている。その手法として、半導体素子そのものの微細化、半導体素子間を縦方向に積み上げるスタック構造が検討されている。スタック構造の作製においては、半導体素子間の接合に接着剤が使用される。

[0003] スタック構造の作製において、基板上にＩＣチップを実装する方法として、フリップチップボンディングが知られている。これは、ＩＣチップにバンプ（突起状端子）を複数設け、当該バンプと基板の電極端子とを電氣的に接続させる方法である。そして、その基板とＩＣチップとの隙間を埋め、湿気及び外部応力からＩＣチップを保護するために、アンダーフィル剤が使用される。アンダーフィル剤としては、エポキシ樹脂を含む組成物が採用されており（例えば、特許文献１及び特許文献２）、従来は基板とＩＣチップとをバンプ接続後にアンダーフィル剤を注入し（後入れ型アンダーフィル）、熱硬化させる方法が主に用いられていた。しかし、バンプの小型化、狭ピッチ化及びＩＣチップの大型化が進むと、アンダーフィル剤の後入れは困難となる。そのため、ウェハーをダイシングする前に、バンプ付きウェハー上にアンダーフィル剤を予め形成し、その後ダイシングしたＩＣチップをフリップチップボンディングさせる先入れ型アンダーフィルが今後主流になると考えら

れる。

[0004] このようなフリップチップボンディングでは、アンダーフィルのボンディング後、速やかに bumps を接続するため、特許文献 3 に記載されているような従来の接着剤では、接着剤が未硬化の状態で瞬間的に高温にさらされるため、ボイドの発生を避けることは困難であった。

[0005] また、別のスタック構造の作製方法として、特許文献 4 に記載されている W O W (ウェハーオンウェハー) 構造では、ウェハーとウェハーをボイドが全く発生することなく接着する必要があるため、ボイドの原因となる低分子成分や耐熱性が低く分解する成分の適用は困難であった。

[0006] ところで、主鎖に芳香族ベンゾオキサジン環を有する化合物を含む熱硬化性の樹脂組成物が知られている (例えば、特許文献 5 及び特許文献 6)。また、ベンゾオキサジン樹脂が優れた耐熱性や電気特性を有することも知られている。しかし、特許文献 5 及び特許文献 6 に記載の、主鎖に芳香族ベンゾオキサジン環を有する化合物を含む熱硬化性の樹脂組成物では、架橋密度が低くガラス転移点以上での線膨張係数が高く、熱履歴によるクラックや剥がれなど信頼性の低下が懸念される。

[0007] さらに、公知の技術として、ベンゾオキサジン樹脂にエポキシ樹脂を混合し、架橋密度を向上させることが知られている。しかし、上記の混合樹脂は架橋反応が遅く、十分な架橋密度が得られない。そのため、イミダゾール系の化合物に代表される、エポキシ樹脂硬化剤を添加することが広く知られているが、エポキシ樹脂硬化剤は耐熱性が低いため、ボイドの発生に起因する信頼性の低下が懸念される。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1 : 特許第 4 8 8 7 8 5 0 号公報

特許文献 2 : 特許第 4 9 3 1 0 7 9 号公報

特許文献 3 : 特開 2 0 0 8 - 2 0 1 9 9 8 号公報

特許文献 4 : 国際公開 W O 2 0 1 0 / 0 3 2 7 2 9 号

特許文献5：国際公開WO 2007 / 1 2 9 6 4 0号

特許文献6：国際公開WO 2009 / 0 0 8 4 6 8号

発明の概要

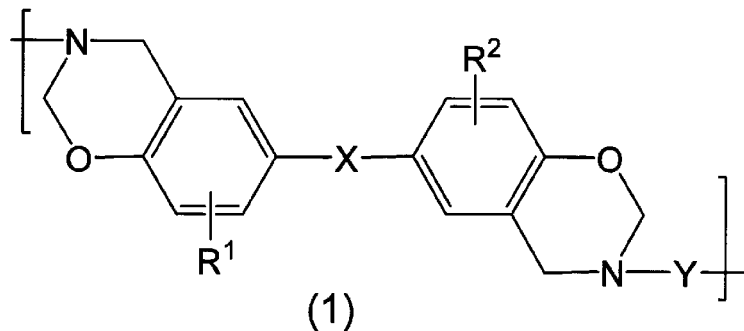
発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、耐熱性が高く、優れた電気特性を有しかつエポキシ樹脂の硬化を促進する熱硬化性樹脂組成物、及び当該熱硬化性樹脂組成物から得られる成形体及び硬化物、並びに熱硬化性の接着剤組成物又はアンダーフィル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

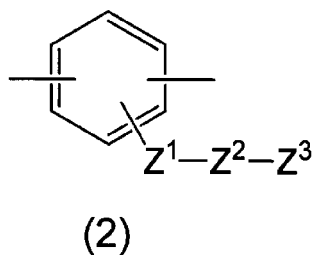
[0010] 本発明は、下記式（1）で表される構造単位を少なくとも一種有する重合体を含む熱硬化性樹脂組成物である。

[化1]



{式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1乃至4のアルキル基を表し、 X は単結合又は2価の有機基を表し、 Y は下記式（2）：

[化2]



（式中、 Z^1 はカルボニル基又は $-CONH-$ 基を表し、 Z^2 は炭素原子数1

乃至5のアルキレン基、又は窒素原子を少なくとも1つ含有する5員環又は6員環の2価の飽和複素環基を表し、 Z^3 は水素原子の少なくとも1つが炭素原子数1乃至5のアルキル基で置換されていてもよい、窒素原子を2つ含有する5員環又は6員環の芳香族複素環基を表す。)

で表されるアリーレン基を表す。}

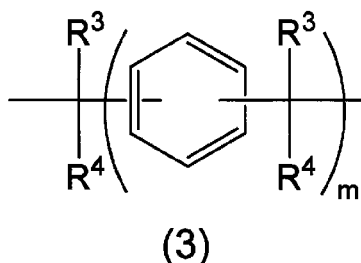
[0011] 前記式(2)において、 Z^2 が窒素原子を少なくとも1つ含有する5員環又は6員環の2価の飽和複素環基を表す場合、飽和複素環として例えば、ピペラジン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環を挙げることができる。また、前記式(2)において Z^3 で表される、窒素原子を2つ含有する5員環又は6員環の芳香族複素環基の芳香族複素環として、例えば、イミダゾール環、ピリミジン環、ピラジン環、ピラゾール環を挙げることができる。

[0012] 前記式(2)において、 Z^3 は例えばイミダゾリル基を表し、 Z^2 は例えば炭素原子数1乃至5のアルキレン基を表し、 Z^1 は例えば $-CONH-$ 基を表す。

[0013] 前記式(1)においてXは、例えば、水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1乃至6のアルキレン基、環状アルキレン基、水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子で置換されていてもよいアリーレン基、スルホニル基、カルボニル基、 $-O-$ 基又は $-COO-$ 基を含む2価の有機基を表す。

[0014] 前記式(1)においてXは、例えば下記式(3)：

[化3]



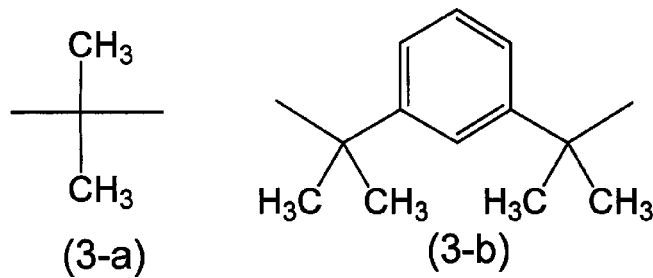
(式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、又は水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子で置換されていてもよいメチル基を表し、 m は0又は

1を表す。)

で表される2価の有機基を表す。

[0015] 前記式(3)で表される2価の有機基は、例えば下記式(3-a)又は式(3-b)：

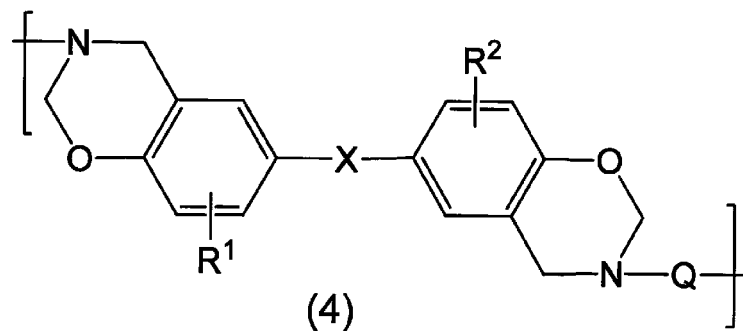
[化4]



で表される。

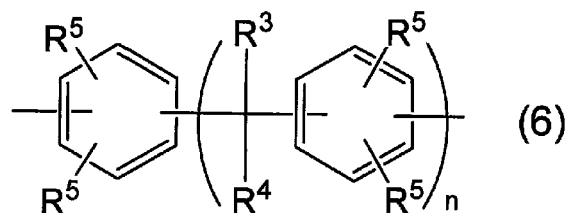
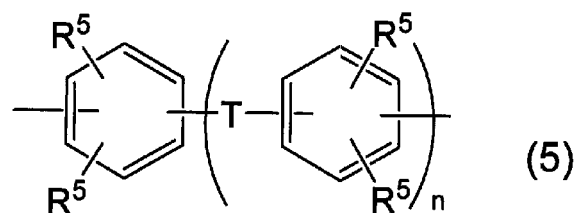
[0016] 本発明の熱硬化性樹脂組成物に含まれる前記重合体は、前記式(1)で表される構造単位に加えて、下記式(4)で表される構造単位をさらに有することができる。

[化5]



{式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1乃至4のアルキル基を表し、Xは単結合又は2価の有機基を表し、Qは下記式(5)又は式(6)：

[化6]

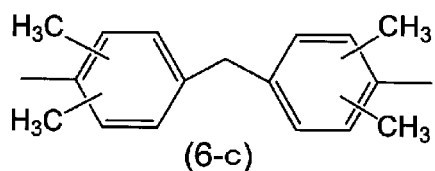
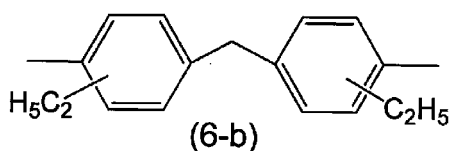
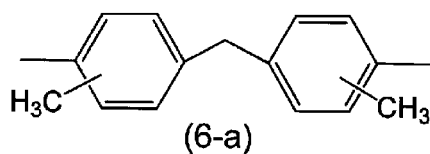
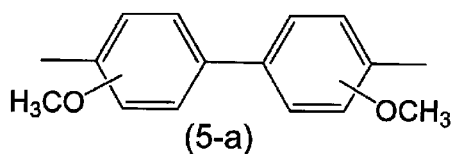


(式中、Tは単結合、スルホニル基又は－O－基を表し、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素原子、又は水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子で置換されていてもよいメチル基を表し、4つのR⁵はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基又はメトキシ基を表し、nは0又は1を表す。)

で表される2価の有機基を表す。}

[0017] 前記式(5)又は式(6)で表される二価の有機基は、例えば下記式(5-a)、式(6-a)、式(6-b)又は式(6-c)：

[化7]



で表される。

[0018] 前記重合体の重量平均分子量は、例えば1,000乃至100,000であ

る。

[0019] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂をさらに含むことができる。

[0020] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、シランカップリング剤をさらに含むことができる。

[0021] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、粒子径 1 nm 以上 700 nm 以下の無機フィラーをさらに含むことができる。

[0022] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、溶剤をさらに含むことができる。

[0023] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、例えば接着剤組成物又はアンダーフィル組成物である。

発明の効果

[0024] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、200℃以下という比較的低温で硬化させることができ、また、エポキシ樹脂の硬化反応を促進することができる。本発明の熱硬化性樹脂組成物から形成された膜は、ボイドが発生することなく良好な接着性を具備し、接着後に剥離が生じにくく、さらに耐熱性に優れると共に、良好な電気特性を示す。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂が混合されることで、架橋密度が向上する。したがって、本発明の熱硬化性樹脂組成物はエポキシ硬化促進剤、接着剤又はアンダーフィル剤として有用である。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明の熱硬化性樹脂組成物が、前記式(1)で表される構造単位を少なくとも一種有する重合体とエポキシ樹脂とを含む場合、当該エポキシ樹脂としては、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物を使用することができる。そのようなエポキシ樹脂として、例えば、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,2-エポキシ-4-(エポキシエチル)シクロヘキサン、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、2,6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、1,1,3-トリス[p-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]プロパン、1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジリエステル、4,4

’-メチレンビス（N，N-ジグリシジルアニリン）、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリグリシジルー-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルー-1，3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、ビスフェノール-S-ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルレゾルシノールジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、ネオペンチル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、テトラブロモビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、ビスフェノールヘキサフルオロアセトンジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、トリス-（2，3-エポキシプロピル）イソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、1，4-ビス（2，3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル）シクロヘキサン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1，6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエーテル、o-フタル酸ジグリシジルエーテル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、1，2，7，8-ジエポキシオクタン、1，6-ジメチロールパーフルオロヘキサンジグリシジルエーテル、4，4’-ビス（2，3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル）ジフェニルエーテル、2，2-ビス（4-グリシジルオキシフェニル）プロパン、3’，4’-エポキシシクロヘキシルメチルー-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3，4-エポキシシクロヘキシルオキシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）-3’，4’-エポキシ-1，3-ジオキサン-5-スピロシクロヘキサン、1，2-エチレンジオキシービス（3，4-エポキシシクロヘキシルメタン）、

4', 5' -エポキシ-2' -メチルシクロヘキシルメチル-4, 5-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレングリコール-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル) エーテル、 ϵ -カプロラクトン変性テトラ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) ブタンテトラカルボキシレート、 ϵ -カプロラクトン変性3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、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、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル) シクロヘキサン付加物、エポキシ化ポリブタジエン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート、ポリグリシジルメタクリレート、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のエポキシ化物、及び多核フェノールグリシジルエーテル誘導樹脂を挙げることができる。これらの例示の中で、好ましくは、エポキシシクロヘキシル基を有するエポキシ樹脂である。

[0026] 上記エポキシ樹脂は、一種のみを使用することができ、また、二種以上を組み合わせて用いることもできる。本発明の熱硬化性樹脂組成物に含まれる重合体に対して、1質量%乃至80質量%、又は5質量%乃至60質量%、又は10質量%乃至50質量%のエポキシ樹脂を使用することができる。

[0027] 本発明の熱硬化性樹脂組成物が溶剤を含む場合、当該溶剤としては、半導体デバイス製造工程で利用できる有機溶剤であれば特に限定はない。そのような有機溶剤として、例えば、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、テトラヒドロフラン、メチルイソアミルケトン、2-ブタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノアセテート、並びにこれらのモノメチルエー

テル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、モノフェニルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサン等の環式エーテル類；及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を用いることが好ましい。これらの有機溶剤は一種のみを用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。本発明の熱硬化性樹脂組成物から上記有機溶剤を除いた成分を固形分とすると、当該固形分の割合は、例えば1質量%乃至70質量%である。

[0028] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて無機フィラー、シランカップリング剤、界面活性剤、レオロジー調整剤、架橋剤などの添加剤をさらに含有していてもよい。

[0029] 上記無機フィラーとしては、例えば、粒子径が1 nm以上700 nm以下の、シリカ、窒化アルミ、窒化ボロン、ジルコニア、アルミナなどのゾルを挙げることができる。当該無機フィラーに含まれる粒子は、後述するシランカップリング剤で表面処理されていてもよい。

[0030] 上記シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルプロピルトリエトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリエトキシシラン、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、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）メ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）メチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、及び3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。

[0031] 上記レオロジー調整剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、及びノルマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げることができる。

[0032] 上記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップ（登録商標）EF301、同EF303、同EF352（三菱マテリアル電子化成（株）製）、メガファック（登録商標）F171、同F173、同R30、同R30N、同R40、同R40-LM（DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード（登録商標）AG710、サーフロン（登録商標）S-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC1

04、同SC105、同SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、及びオルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）を挙げることができる。これらの界面活性剤は一種のみを添加してもよいし、二種以上の組合せで添加することもできる。

[0033] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は必ずしも上記架橋剤を必要としないが、もし使用するなら、当該架橋剤としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ブトキシメチル基、ヘキシルオキシメチル基等のアルコキシメチル基又はヒドロキシメチル基で置換された窒素原子を有する含窒素化合物を挙げることができる。さらに、フェノール基含有化合物、アリル基含有化合物、アリル基含有ポリマー、イソシアネート基含有化合物又はイソシアネート基含有ポリマーを架橋剤として用いることができる。

[0034] 上記含窒素化合物としては、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、1, 3, 4, 6-テトラキス（ブトキシメチル）グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス（ヒドロキシメチル）グリコールウリル、1, 3-ビス（ヒドロキシメチル）尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス（ブトキシメチル）尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス（メトキシメチル）尿素、1, 3-ビス（ヒドロキシメチル）-4, 5-ジヒドロキシー-2-イミダゾリノン、1, 3-ビス（メトキシメチル）-4, 5-ジメトキシ-2-イミダゾリノン等の含窒素化合物が挙げられる。上記架橋剤としては、また、日本サイテックインダストリーズ（株）製メトキシメチルタイプメラミン化合物（商品名：CYMEL（登録商標）300、同301、同303、同350）、ブトキシメチルタイプメラミン化合物（商品名：マイコート（登録商標）506、同508）、グリコールウリル化合物（商品名：CYMEL（登録商標）1170、POWDERLINK（登録商標）1174）、メチル化尿素樹脂（商品名：UFR65）、ブチル化尿素樹脂（商品名：UFR300、U-VAN10S60、U-VAN10R、U-VAN11HV）、DIC（株）製尿素／ホルムアルデヒド系樹脂（高縮合型、商品名：ベッカミン（登録商標）J-300S、同P-95

5、同N)の市販されている化合物を挙げることができる。

[0035] 上記架橋剤は、一種の化合物のみを使用することができ、また、二種以上の化合物を組み合わせて用いることもできる。本発明の熱硬化性樹脂組成物に含まれる重合体に対して、1質量%乃至50質量%、又は8質量%乃至40質量%、又は15質量%乃至30質量%の架橋剤を使用することができる。

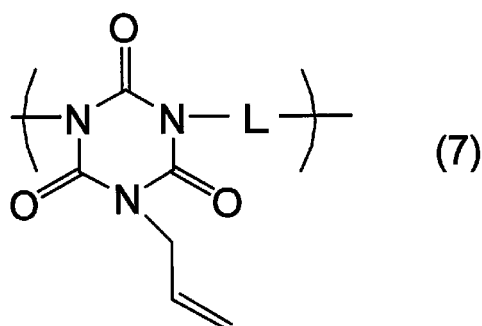
[0036] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、上記架橋剤と共に架橋触媒を含むことができる。架橋触媒を使用することにより、上記架橋剤の反応が促進される。架橋触媒としては、例えば、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホナート、サリチル酸、カンファースルホン酸、5-スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸及び1-ナフタレンスルホン酸を挙げることができる。上記架橋触媒は、一種のみを使用することができ、また、二種以上を組み合わせて用いることもできる。本発明の熱硬化性樹脂組成物に含まれる重合体に対して0.01質量%乃至10質量%、又は0.05質量%乃至8質量%、又は0.1質量%乃至5質量%、又は0.3質量%乃至3質量%、又は0.5質量%乃至1質量%の架橋触媒を使用することができる。

[0037] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、接着剤組成物又はアンダーフィル組成物として使用することができる。本発明の熱硬化性樹脂組成物を接着剤組成物又はアンダーフィル組成物として使用する場合、本発明における本質的な特性を損なわない範囲で、さらに、混和性のある添加剤、例えば接着剤の性能を改良するための付加的樹脂、粘着付与剤、可塑剤、接着助剤、安定剤、着色剤、消泡材、フラックスなどの慣用されている添加剤を添加することができる。

[0038] 接着剤の性能を改良するための付加的樹脂（ポリマー）としては、ポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリビニルエーテル、フェノールノボラック、ナフトールノボラック、ポ

リエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート等の付加重合ポリマー又は縮重合ポリマーを使用することができ、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の芳香環を有するポリマーが好ましく使用される。前記トリアジン環を有するポリマーとして、例えば下記式（7）で表される構造単位を有するポリエステルを挙げることができる。

[化8]



（式中、Lは二価の有機基を表す。）

[0039] 上記のような付加的樹脂（ポリマー）としては、例えば、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、スチレン、ヒドロキシスチレン、ベンジルビニルエーテル、N-フェニルマレイミド等の付加重合性モノマーをその構造単位として含む付加重合ポリマー、及びフェノールノボラック、ナフトールノボラック等の縮重合ポリマーを挙げることができる。また、付加的樹脂（ポリマー）としては芳香環を有さないポリマーを使用することもできる。そのようなポリマーとしては、例えば、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、アクリロニトリル、マレイミド、N-アルキルマレイミド、マレイン酸無水物等の芳香環を有さない付加重合性モノマーのみをその構造単位として含む付加重合ポリマーを挙げることができる。付加的樹脂（ポリマー）として付加重合ポリマーが使用される場合、そのポリマーは単独重合体でもよく共重合体であってもよい。

[0040] 本発明の熱硬化性樹脂組成物を使用した接着剤組成物又はアンダーフィル組成物に添加される付加的樹脂（ポリマー）の重量平均分子量は、例えば、1,000乃至1,000,000、又は3,000乃至300,000、又は5,000乃至200,000、又は10,000乃至100,000である。本発明の接着剤組成物又はアンダーフィル組成物に付加的樹脂（ポリマー）が含まれる場合、その含有量としては、固形分中で例えば40質量%以下、又は20質量%以下、又は1乃至19質量%である。

[0041] 上記粘着付与剤は、弾性率、粘性及び表面状態の制御のために添加される。かかる粘着付与剤の種類は、粘性を考慮して定めることが好ましいが、例えば、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族・芳香族共重合系石油樹脂、脂環族系水添石油樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロンインデン樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水素化テルペン樹脂、ロジン系樹脂、水添ロジン系樹脂、不均化ロジン系樹脂、二量化ロジン系樹脂、及びエステル化ロジン系樹脂から選択される一種又は二種以上の組み合わせが挙げられる。この粘着付与剤は、本発明の接着剤組成物又はアンダーフィル組成物に含まれる重合体に対して、例えば100質量%以下、又は50質量%以下の割合で含有することができる。

実施例

[0042] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0043] 以下に記載する合成例で得られた重合体のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）分析は、下記の装置を用い、測定条件は下記のとおりである。

装置：一体型高速GPCシステム HLC-8220GPC 東ソー（株）製

カラム：KF-G, KF-804L

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン（THF）

流量：1.0 mL／分

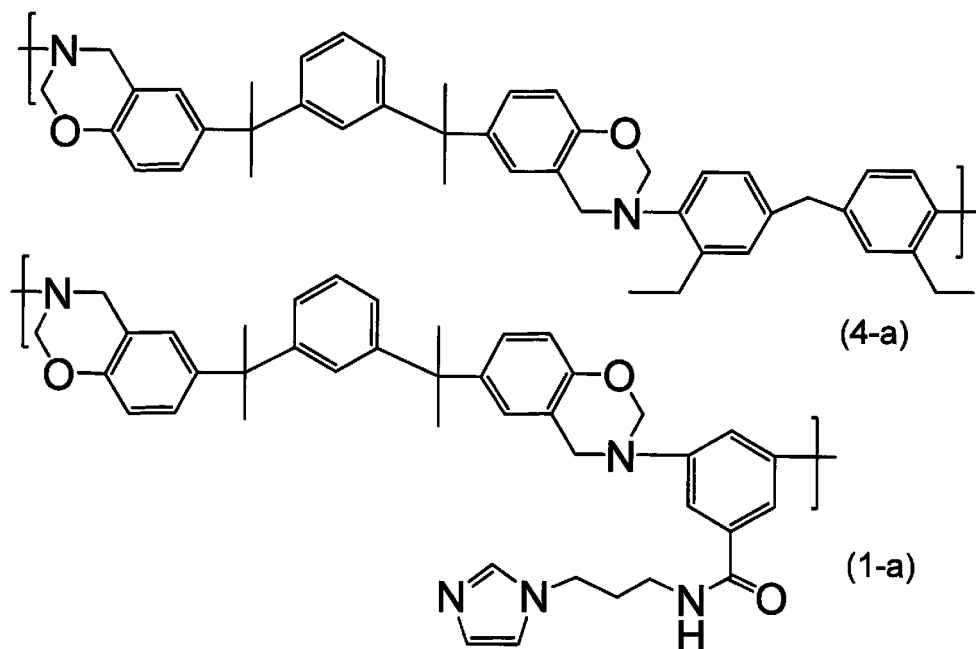
標準試料：ポリスチレン

ディテクター：RI

[0044] ＜合成例1＞

3-イミダゾリルプロピル-1, 5-ジアミノベンズアミド（別名：1-イミダゾリルプロピル-3, 5-ジアミノベンズアミド）4.68 g、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン（日本化薬（株）製、KAYAHARD A-A）41.21 g、ビスフェノールM（三井化学ファイン（株）製）69.29 g、パラホルムアルデヒド（東京化成工業（株）製）25.34 g及びトリエチルアミン4.06 gをN-メチル-2-ピロリドン327.49 gに溶解させた後、窒素置換し90℃で20時間反応させポリマーを含む溶液を得た。その後、得られた溶液をメタノールに滴下し、再沈殿させた。その後、ブフナーロートで吸引ろ過し、メタノールにて2回洗浄し、得られた粉体を減圧乾燥機で12時間乾燥させ重合体を得た。得られた重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は3,800であった。なお、得られた重合体は、下記式（4-a）で表される構造単位及び下記式（1-a）で表される構造単位を有すると推定される。

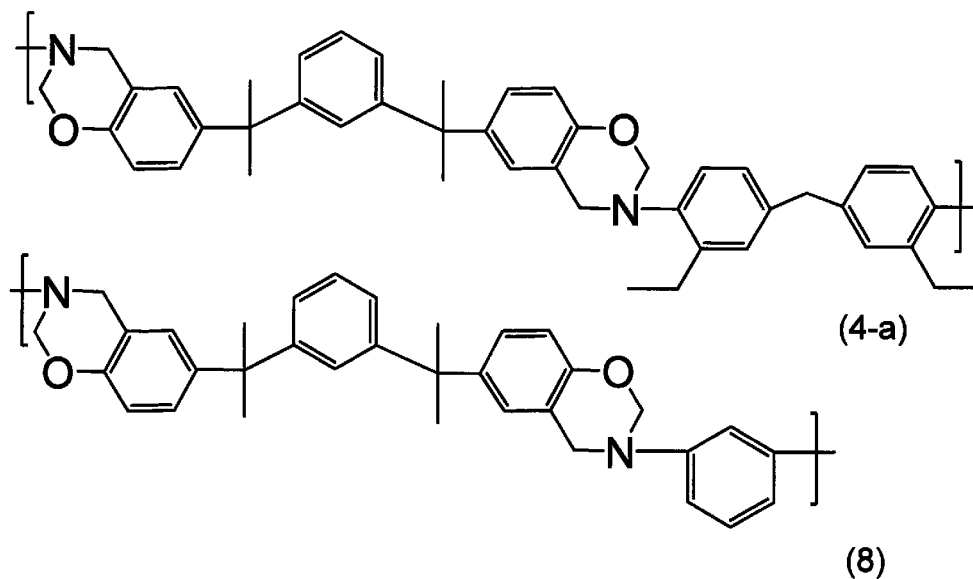
[化9]



[0045] <合成例 2>

3-イミダゾリルプロピル-1, 5-ジアミノベンズアミド（別名：1-イミダゾリルプロピル-3, 5-ジアミノベンズアミド）4.68 g、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン（日本化薬（株）製、KAYABOND 200S）41.21 g、ビスフェノールM（三井化学ファイン（株）製）69.29 g、パラホルムアルデヒド（東京化成工業（株）製）25.34 g及びトリエチルアミン4.05 gをN-メチル-2-ピロリドン327.49 gに溶解させた後、窒素置換し90℃で20時間反応させポリマーを含む溶液を得た。その後、得られた溶液をメタノールに滴下し、再沈殿させた。その後、ブフナーロートで吸引ろ過し、メタノールにて2回洗浄し、得られた粉体を減圧乾燥機で12時間乾燥させ重合体を得た。得られた重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は5,000であった。なお、得られた重合体は、下記式（4-b）で表される構造単位及び下記式（1-a）で表される構造単位を有すると推定される。

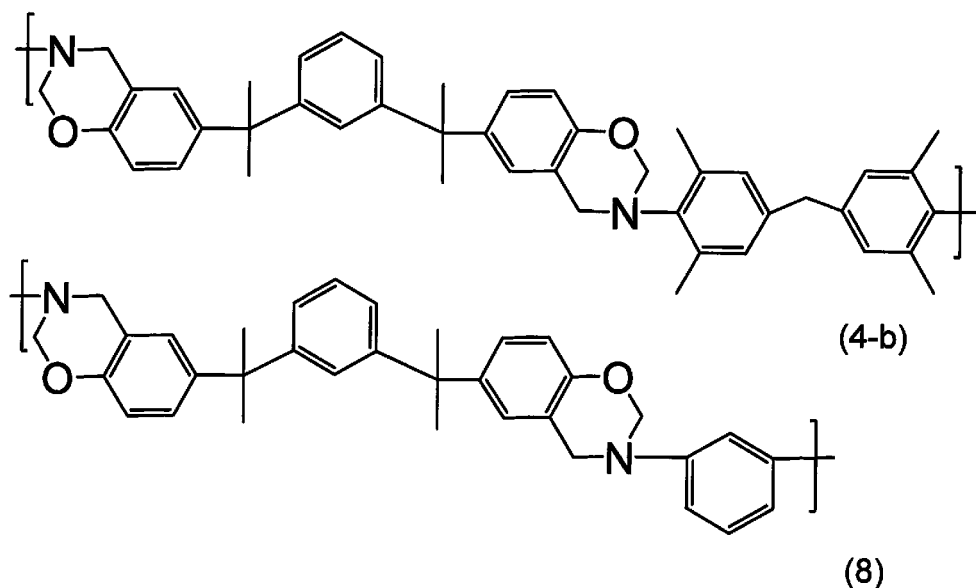
[化11]



[0047] <合成例4>

1, 3-フェニレンジアミン（東京化成工業（株）製）1.95 g、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン（日本化薬（株）製、KAYABOND 200S）41.20 g、ビスフェノールM（三井化学ファイン（株）製）69.34 g、パラホルムアルデヒド（東京化成工業（株）製）22.82 g及びトリエチルアミン4.09 gをN-メチル-2-ピロリドン320.75 gに溶解させた後、窒素置換し90℃で20時間反応させポリマーを含む溶液を得た。その後、得られた溶液をメタノールに滴下し、再沈殿させた。その後、ブフナーローで吸引ろ過し、メタノールにて2回洗浄し、得られた粉体を減圧乾燥機で12時間乾燥させ重合体を得た。得られた重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は7,700であった。なお、得られた重合体は、下記式（4-b）で表される構造単位及び下記式（8）で表される構造単位を有すると推定される。

[化12]



[0048] <比較例 1>

エポキシ樹脂硬化剤である 1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール（東京化成工業（株）製）を用意した。

[0049] <比較例 2>

エポキシ樹脂硬化剤である 2-エチル-4-メチルイミダゾール（東京化成工業（株）製）を用意した。

[0050] <比較例 3>

エポキシ樹脂硬化剤である 4-メチル-2-フェニルイミダゾール（東京化成工業（株）製）を用意した。

[0051] [耐熱性評価]

合成例 1 及び合成例 2 で得られた重合体、並びに比較例 1 乃至比較例 3 で用意されたイミダゾール系のエポキシ樹脂硬化剤の耐熱性について、TG-DTA（NETZSCH社製、TG/DTA2010SR）にて、試料を 10℃/分で昇温し 5 質量%の重量減少を生ずる温度（以下、本明細書では 5 質量%重量減温度と略称する。）を測定した結果から評価した。5 質量%重量減温度の測定結果を下記表 1 に示す。

[0052]

[表1]

表 1

	5 質量%重量減温度 (°C)
合成例 1	3 9 1
合成例 2	3 9 2
比較例 1	2 3 1
比較例 2	1 1 2
比較例 3	2 0 7

[0053] 合成例 1 及び合成例 2 で得られた重合体の 5 質量%重量減温度はいずれも 380°C 以上となり、比較例 1 乃至比較例 3 で用意されたイミダゾール系のエポキシ樹脂硬化剤と比較して高い耐熱性を示した。

[0054] [熱硬化性樹脂組成物の調製]

<実施例 1>

合成例 1 で得られた重合体 10 g をテトラヒドロフラン 40 g に溶解させ、その後、孔径 0.2 μ m のポリテトラフルオロエチレン（以下、本明細書では PTFE と略称する。）製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を 20 質量%含有する組成物を調製した。

[0055] <実施例 2>

合成例 1 で得られた重合体 7 g とエポキシ樹脂であるエポリド GT401（株式会社ダイセル製）3 g をテトラヒドロフラン 40 g に溶解させ、その後、孔径 0.2 μ m の PTFE 製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を 20 質量%含有する組成物を調製した。

[0056] <実施例 3>

合成例 1 で得られた重合体 5 g とエポキシ樹脂であるエポリド GT401（株式会社ダイセル製）5 g をテトラヒドロフラン 40 g に溶解させ、その後、孔径 0.2 μ m の PTFE 製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を 20 質量%含有する組成物を調製した。

[0057] <実施例 4>

合成例2で得られた重合体10gをテトラヒドロフラン40gに溶解させ、その後、孔径0.2 μ mのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を20質量%含有する組成物を調製した。

[0058] <実施例5>

合成例2で得られた重合体7gとエポキシ樹脂であるエポリドGT401（株式会社ダイセル製）3gをテトラヒドロフラン40gに溶解させ、その後、孔径0.2 μ mのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を20質量%含有する組成物を調製した。

[0059] <実施例6>

合成例2で得られた重合体5gとエポキシ樹脂であるエポリドGT401（株式会社ダイセル製）5gをテトラヒドロフラン40gに溶解させ、その後、孔径0.2 μ mのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を20質量%含有する組成物を調製した。

[0060] <実施例7>

合成例1で得られた重合体50gをシクロペンタノン50gに溶解させ、その後、孔径5.0 μ mのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を50質量%含有する組成物を調製した。

[0061] <実施例8>

合成例1で得られた重合体35gとエポキシ樹脂であるエポリドGT401（株式会社ダイセル製）15gをシクロペンタノン50gに溶解させ、その後、孔径5.0 μ mのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を50質量%含有する組成物を調製した。

[0062] <実施例9>

合成例1で得られた重合体25gとエポキシ樹脂であるエポリドGT401（株式会社ダイセル製）25gをシクロペンタノン50gに溶解させ、その後、孔径5.0 μ mのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を50質量%含有する組成物を調製した。

[0063] <実施例10>

合成例2で得られた重合体50gをシクロペンタノン50gに溶解させ、その後、孔径5.0 μ mのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を50質量%含有する組成物を調製した。

[0064] <実施例11>

合成例2で得られた重合体35gとエポキシ樹脂であるエポリドGT401（株式会社ダイセル製）15gをシクロペンタノン50gに溶解させ、その後、孔径5.0 μ mのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を50質量%含有する組成物を調製した。

[0065] <実施例12>

合成例2で得られた重合体25gとエポキシ樹脂であるエポリドGT401（株式会社ダイセル製）25gをシクロペンタノン50gに溶解させ、その後、孔径5.0 μ mのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を50質量%含有する組成物を調製した。

[0066] <実施例13>

合成例1で得られた重合体5g、エポキシ樹脂であるエポリドGT401（株式会社ダイセル製）5g及び3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン（東京化成工業株式会社製）2gをテトラヒドロフラン65.5gに溶解させ、その後、無機フィラーであるオルガノシリカゾル〔3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理したシリカのメチルエチルケトン分散液、前記シリカの一次粒子径40nm乃至50nm、固形分30.8質量%、比重（20℃）1.007、粘度（20℃）2.5mPa・s、水分0.08質量%〕32.5gを混和させ、固形分を20質量%含有する組成物を調製した。

[0067] <実施例14>

合成例1で得られた重合体5g、エポキシ樹脂であるエポリドGT401（株式会社ダイセル製）5g及び3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン（東京化成工業株式会社製）2gをシクロペンタノン22gに溶解させ、その後、無機フィラーであるオルガノシリカゾル〔3-メタクリロキシ

プロピルトリメトキシシランで表面処理したシリカのメチルエチルケトン分散液、前記シリカの一次粒子径40nm乃至50nm、固形分30.8質量%、比重(20℃)1.007、粘度(20℃)2.5mPa・s、水分0.08質量%]32.5gを混和させた。その後エバポレーターを用いて濃縮を行い、固形分を50質量%含有する組成物を調製した。

[0068] <比較例4>

合成例3で得られた重合体7gとエポキシ樹脂であるエポリドGT401(株式会社ダイセル製)3gをテトラヒドロフラン40gに溶解させ、その後、孔径0.2μmのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を20質量%含有する組成物を調製した。

[0069] <比較例5>

合成例3で得られた重合体5gとエポキシ樹脂であるエポリドGT401(株式会社ダイセル製)5gをテトラヒドロフラン40gに溶解させ、その後、孔径0.2μmのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を20質量%含有する組成物を調製した。

[0070] <比較例6>

合成例4で得られた重合体7gとエポキシ樹脂であるエポリドGT401(株式会社ダイセル製)3gをテトラヒドロフラン40gに溶解させ、その後、孔径0.2μmのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を20質量%含有する組成物を調製した。

[0071] <比較例7>

合成例4で得られた重合体5gとエポキシ樹脂であるエポリドGT401(株式会社ダイセル製)5gをテトラヒドロフラン40gに溶解させ、その後、孔径0.2μmのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を20質量%含有する組成物を調製した。

[0072] <比較例8>

合成例3で得られた重合体35gとエポキシ樹脂であるエポリドGT401(株式会社ダイセル製)15gをシクロペンタノン50gに溶解させ、そ

の後、孔径5.0 μm のPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を50質量%含有する組成物を調製した。

[0073] <比較例9>

合成例3で得られた重合体25gとエポキシ樹脂であるエポリドGT401（株式会社ダイセル製）25gをシクロペンタノン50gに溶解させ、その後、孔径5.0 μm のPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を50質量%含有する組成物を調製した。

[0074] <比較例10>

合成例4で得られた重合体35gとエポキシ樹脂であるエポリドGT401（株式会社ダイセル製）15gをシクロペンタノン50gに溶解させ、その後、孔径5.0 μm のPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を50質量%含有する組成物を調製した。

[0075] <比較例11>

合成例4で得られた重合体25gとエポキシ樹脂であるエポリドGT401（株式会社ダイセル製）25gをシクロペンタノン50gに溶解させ、その後、孔径5.0 μm のPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を50質量%含有する組成物を調製した。

[0076] <比較例12>

合成例3で得られた重合体25g、比較例1の1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール0.5g及びエポキシ樹脂であるエポリドGT401（株式会社ダイセル製）25.5gをシクロペンタノン51.0gに溶解させ、その後、孔径5.0 μm のPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形分を50質量%含有する組成物を調製した。

[0077] <比較例13>

合成例4で得られた重合体25g、比較例1の1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール0.5g及びエポキシ樹脂エポリドGT401（株式会社ダイセル製）25.5gをシクロペンタノン51.0gに溶解させ、その後、孔径5.0 μm のPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過し、固形

分を50質量%含有する組成物を調製した。

[0078] [硬化性評価]

実施例1乃至実施例6及び実施例13で調製した組成物1g並びに比較例4乃至比較例7で調製した組成物1gを直径40mmの金属製カップにいれ、50℃で60分間ベーク後、65℃で60分間ベークし、更に80℃で30分間ベークして溶媒を蒸発させ、熱硬化性の樹脂膜を形成した。その後、前記樹脂膜の硬化温度を、レオメーター（アントンパール社製、MCR102）を用いて5℃/分で昇温して評価し、硬化温度が190℃未満なら○、190℃以上なら×と判断した。なお、ここで示す硬化温度とは、樹脂膜の硬化反応によって複素粘度が10,000Pa・sとなる温度である。その硬化温度の結果を下記表2に示す。

[0079] [表2]

表2

	硬化性
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13	○
比較例4	×
比較例5	×
比較例6	×
比較例7	×

[0080] 実施例1乃至実施例6及び実施例13で調製した組成物から形成された樹脂膜は、比較例4乃至比較例7で調製した組成物から形成された樹脂膜と比較して硬化温度が低い結果となり、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ硬化反応を促進していることが示された。

[0081] [接着性評価]

実施例 7 乃至実施例 1 2 及び実施例 1 4 で調製した組成物並びに比較例 1 2 乃至比較例 1 3 で調製した組成物を、4 インチのシリコンウェハー上に、ベーク後の厚みが $15\ \mu\text{m}$ 乃至 $25\ \mu\text{m}$ となるようスピコートし、 100°C で 5 分間ベーク後、 150°C で 5 分間ベークして溶媒を蒸発させ、熱硬化性の樹脂膜を形成した。その後、貼り合せ装置（アユミ工業（株）製、VJ-300）を使用して、真空度 $10\ \text{Pa}$ 以下、温度 140°C 、印加荷重 $300\ \text{kg}$ の条件下で、前記樹脂膜を形成したシリコンウェハーを他の 4 インチガラスウェハーと接着させ、その後、 180°C で 60 分間加熱して樹脂を硬化させた。ボイド無く良好に接着できた場合を○、ボイドが存在し接着不良が見られた場合を×と評価した。その結果を下記表 3 に示す。

[0082] [接着後耐熱性]

上記接着性の評価で良好に接着できたサンプルについて、 200°C で 5 分間の加熱後、 250°C のホットプレートに載せ、剥離発生の有無を確認した。前記ホットプレートにそのサンプルを載せてから 1 時間以上経過しても剥離が発生しない場合を○、1 時間未満にて剥離が発生する場合を×と評価した。その結果を下記表 3 に示す。

[0083] [表 3]

表 3

	接着性	接着後耐熱性
実施例 7	○	○
実施例 8	○	○
実施例 9	○	○
実施例 1 0	○	○
実施例 1 1	○	○
実施例 1 2	○	○
実施例 1 4	○	○
比較例 1 2	×	—
比較例 1 3	×	—

[0084] 実施例 7 乃至実施例 1 2 及び実施例 1 4 で調製した組成物は、良好な接着性と接着後の耐熱性を有することがわかった。一方、既存のエポキシ樹脂硬化

剤である 1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールを使用した比較例 12 及び比較例 13 で調製した組成物は耐熱性が低く、昇華に起因すると考えられるボイドが発生した。

[0085] [硬化膜の物性評価]

実施例 8、実施例 9、実施例 11、実施例 12 及び実施例 14 で調製した組成物並びに比較例 8 乃至比較例 13 で調製した組成物を、アルミ箔をラミネートしたシリコンウェハー上に、ベーク後の厚みが $15\ \mu\text{m}$ 乃至 $25\ \mu\text{m}$ となるようスピコートし、 100°C で 5 分間ベーク後、 150°C で 5 分間ベークして溶媒を蒸発させ、アルミ箔に積層された熱硬化性の樹脂膜を得た。その後、窒素雰囲気中でさらに 180°C で 60 分間ベークして樹脂膜を硬化させた後、 $6\ \text{mol/L}$ の塩酸水溶液に投入してアルミ箔を溶解させ、硬化膜を得た。得られた硬化膜を幅 $5\ \text{mm}$ にカットし、 T_g と、 T_g 前温度及び T_g 後温度の線膨張係数 (CTE) を、TMA (NETZSCH 社製、TMA4000SA) で $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で室温から 200°C まで昇温したときの硬化膜の伸びを測定することにより評価した。 T_g は 140°C 以上を○、 140°C 未満を×と判断し、 T_g 前温度の CTE は $70\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 未満を○、 $70\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以上を×と判断し、 T_g 後温度の CTE は $1000\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 未満を○、 $1000\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以上を×と判断した。ここでいう T_g は、硬化膜の伸び量の変曲する温度である。測定結果を下記表 4 に示す。

[0086]

[表4]

表 4

	T _g	T _g 前温度の CTE	T _g 後温度の CTE
実施例 8	○	○	○
実施例 9	○	○	○
実施例 1 1	○	○	○
実施例 1 2	○	○	○
実施例 1 4	○	○	○
比較例 8	×	○	×
比較例 9	×	×	×
比較例 1 0	×	○	×
比較例 1 1	×	×	×
比較例 1 2	×	○	○
比較例 1 3	×	○	○

[0087] 実施例 8、実施例 9、実施例 1 1、実施例 1 2 及び実施例 1 4 で調製した組成物から得られた硬化膜は、エポキシ樹脂の架橋が十分進み、良好な硬化膜特性が得られた。一方、比較例 8 乃至比較例 1 3 で調製した組成物から得られた硬化膜は、エポキシ樹脂との架橋が不十分と考えられる特性不良を生じた。

[0088] [電気特性評価]

実施例 7 乃至実施例 1 2 で調製した組成物に、シクロペンタノンを加えて希釈し、シリコンウェハー上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上において 1 0 0℃で 2 分間ベーク後、1 3 0℃で 2 分間ベークを行い、さらに、窒素置換されたオープン中で、1 8 0℃で 6 0 分間ベークを行い、膜厚 5 0 0 n m の硬化膜を形成した。作製したサンプルに対し、C v m a p 9 2 B (F o u r D i m e n s i o n s 社製) にて 1 M V / c m の電界を印加したときのリーク電流値、及び誘電率を測定した。その結果を下記表 5 に示す。

[0089]

[表5]

表 5

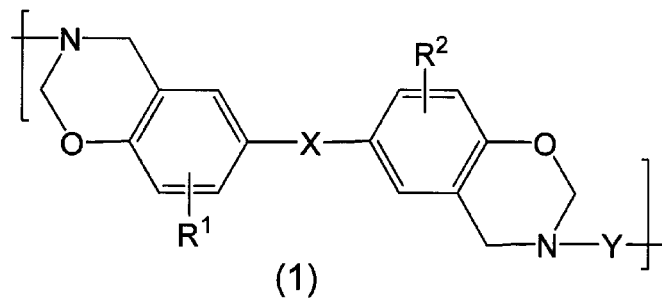
	誘電率	リーク電流値 (A / c m ²)
実施例 7	3. 0	$0. 5 \times 10^{-9}$
実施例 8	3. 2	$1. 3 \times 10^{-9}$
実施例 9	3. 4	$1. 9 \times 10^{-9}$
実施例 10	3. 0	$0. 6 \times 10^{-9}$
実施例 11	3. 3	$1. 9 \times 10^{-9}$
実施例 12	3. 5	$3. 8 \times 10^{-9}$

[0090] 実施例 7 乃至実施例 12 で調製した組成物から得られた硬化膜は、接着剤又はアンダーフィル用途として良好な電気特性を有することがわかった。

請求の範囲

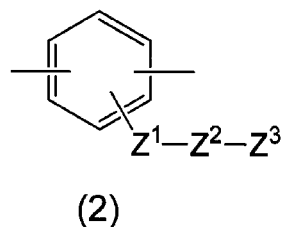
[請求項1] 下記式（１）で表される構造単位を少なくとも一種有する重合体を含む熱硬化性樹脂組成物。

[化1]



{式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基を表し、 X は単結合又は 2 価の有機基を表し、 Y は下記式（２）：

[化2]



（式中、 Z^1 はカルボニル基又は $-CONH-$ 基を表し、 Z^2 は炭素原子数 1 乃至 5 のアルキレン基、又は窒素原子を少なくとも 1 つ含有する 5 員環又は 6 員環の 2 価の飽和複素環基を表し、 Z^3 は水素原子の少なくとも 1 つが炭素原子数 1 乃至 5 のアルキル基で置換されていてもよい、窒素原子を 2 つ含有する 5 員環又は 6 員環の芳香族複素環基を表す。）

で表されるアリーレン基を表す。}

[請求項2] 前記式（２）において Z^3 はイミダゾリル基を表す、請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記式（２）において Z^2 は炭素原子数 1 乃至 5 のアルキレン基を表

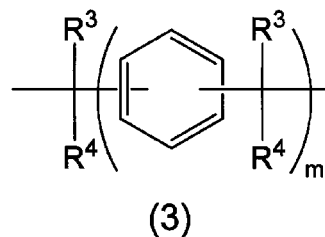
す、請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項 4] 前記式 (2) において Z^1 は $-CONH-$ 基を表す、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項 5] 前記式 (1) において X は、水素原子の少なくとも 1 つがハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 乃至 6 のアルキレン基、環状アルキレン基、水素原子の少なくとも 1 つがハロゲン原子で置換されていてもよいアリーレン基、スルホニル基、カルボニル基、 $-O-$ 基又は $-COO-$ 基を含む 2 価の有機基を表す、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項 6] 前記式 (1) において X は下記式 (3) :

[化 3]

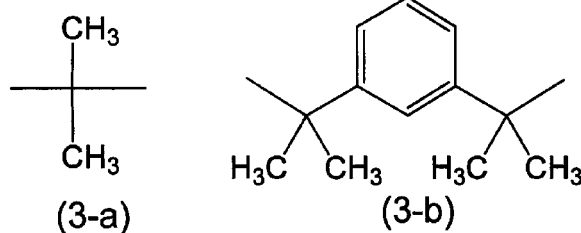


(式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、又は水素原子の少なくとも 1 つがハロゲン原子で置換されていてもよいメチル基を表し、 m は 0 又は 1 を表す。)

で表される 2 価の有機基を表す、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項 7] 前記式 (3) で表される 2 価の有機基は下記式 (3-a) 又は式 (3-b) :

[化 4]

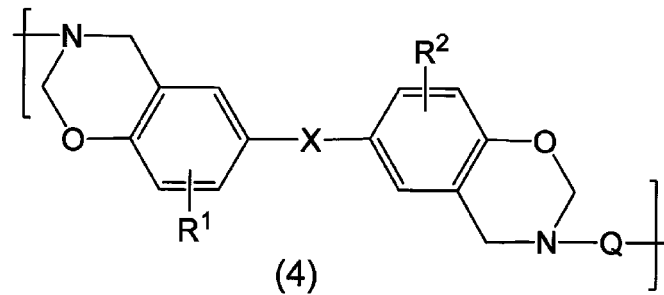


で表される、請求項 6 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項 8]

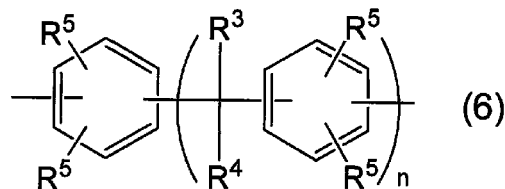
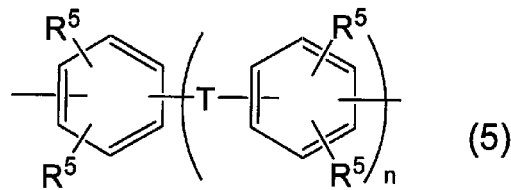
前記重合体は下記式 (4) で表される構造単位をさらに有する、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[化 5]



{式中、 R^1 、 R^2 及びXは請求項 1 における定義と同義であり、Qは下記式 (5) 又は式 (6) :

[化 6]



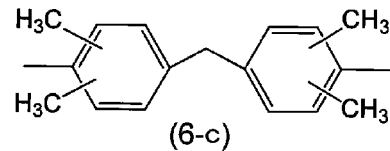
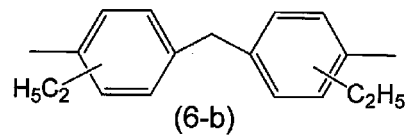
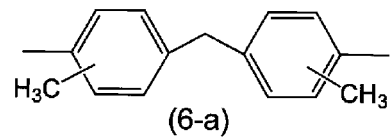
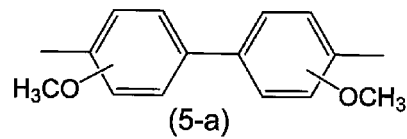
(式中、Tは単結合、スルホニル基又は－O－基を表し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、又は水素原子の少なくとも 1 つがハロゲン原子で置換されていてもよいメチル基を表し、4つの R^5 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基又はメトキシ基を表し、nは 0 又は 1 を表す。)

で表される 2 価の有機基を表す。}

[請求項 9]

前記式 (5) 又は式 (6) で表される二価の有機基は下記式 (5-a)、式 (6-a)、式 (6-b) 又は式 (6-c) :

[化7]



で表される請求項 8 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

- [請求項10] 前記重合体の重量平均分子量は 1, 0 0 0 乃至 1 0 0, 0 0 0 である請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項11] エポキシ樹脂をさらに含む請求項 1 乃至請求項 1 0 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項12] 溶剤をさらに含む請求項 1 乃至請求項 1 1 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項13] 接着剤組成物又はアンダーフィル組成物である請求項 1 乃至請求項 1 2 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項14] シランカップリング剤をさらに含む請求項 1 乃至請求項 1 3 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項15] 粒子径が 1 n m 以上 7 0 0 n m 以下の無機フィラーをさらに含む請求項 1 乃至請求項 1 4 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。