

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年6月30日(30.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/138343 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/40 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
C09J 7/35 (2018.01) H01L 21/52 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01) H05K 3/46 (2006.01)

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/046127

(22) 国際出願日: 2021年12月14日(14.12.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-212769 2020年12月22日(22.12.2020) JP
特願 2021-005649 2021年1月18日(18.01.2021) JP

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鬼塚 賢三 (ONIZUKA, Kenzo); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 上村 直弥 (KAMIMURA, Naoya); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 真典 (YOSHIDA, Masanori); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION, ADHESIVE FILM, PRINTED WIRING BOARD, SEMICONDUCTOR CHIP PACKAGE, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND METHOD FOR USING ADHESIVE FILM

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物、接着フィルム、プリント配線板、半導体チップパッケージ、半導体装置、及び接着フィルムの使用方法

(57) Abstract: Provided is an epoxy resin composition including an epoxy resin (A) and a latent curing agent (B) wherein the latent curing agent (B) is solid at 25°C.

(57) 要約: エポキシ樹脂 (A) と、潜在性硬化剤 (B) と、を、含有し、前記潜在性硬化剤 (B) は、25°Cで固体であるエポキシ樹脂組成物。

WO 2022/138343 A1

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂組成物、接着フィルム、プリント配線板、半導体チップパッケージ、半導体装置、及び接着フィルムの使用方法

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂組成物、接着フィルム、プリント配線板、半導体チップパッケージ、半導体装置、及び接着フィルムの使用方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体素子の接着剤やプリント配線板の接着剤としては、接着性に優れ、かつ高い信頼性を示すエポキシ樹脂等を含む熱硬化性樹脂組成物が用いられている。前記熱硬化性樹脂組成物の構成成分としては、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、及び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触媒が一般に用いられている。

近年、半導体素子やプリント配線板の高性能化が進み、これらはビルドアップ層が使用され、かつ、多層化しており、配線の微細化及び高密度化、さらには低誘電正接化が求められている。また、半導体素子やプリント配線板の多層化実装に伴い、低温条件下で硬化可能な接着剤が要求されている。

[0003] これに対し、様々な取り組みがなされている。

例えば、特許文献1には、(A) エポキシ樹脂、(B) エポキシ樹脂の硬化剤としての活性エステル化合物、(C) トリアジン含有クレゾールノボラック樹脂、及び(D) 平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の無機充填材を含有するエポキシ樹脂組成物であって、前記エポキシ樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、(D) 平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の無機充填材の含有量が48質量%以上85質量%以下である、多層プリント配線板の絶縁層形成用のエポキシ樹脂組成物が開示されている。かかる特許文献1には、前記エポキシ樹脂組成物が、めっき導体に対して高い密着力を示し、かつ絶縁層の低線膨

張率化、低誘電正接化を達成し得ることが記載されている。

- [0004] また、特許文献2には、プリント配線板が薄型であっても、部品の実装工程において良好なりフロー挙動を示すプリント配線用の樹脂組成物として、
(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、及び(C) 特定の表面処理剤で表面処理された無機充填材を含有するエポキシ樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特許第6190092号公報
特許文献2：特開2020-045501号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特許文献1及び2に開示されているエポキシ樹脂組成物は、フィルム化後の保存安定性が不十分であり、微配線の埋め込み性が悪く、また、硬化時に高温が必要なため基板の反り性が悪く、硬化性能が実用上不十分であり、これらの特性に改善の余地があるという問題点を有している。
- [0007] そこで、本発明は、フィルム化後の保存安定性が良好で、微配線の埋め込み性及び基板の反り性が良好で、硬化性能に優れるエポキシ樹脂組成物、前記エポキシ樹脂組成物を含む樹脂層を有する接着フィルム、プリント配線板、半導体チップパッケージ、及び半導体装置等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

- [0008] 本発明者は、上述した課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、エポキシ樹脂(A)と、潜在性硬化剤(B)とを含有する樹脂組成物において、特定の条件を満たす潜在性硬化剤(B)を採用することにより、上述した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。

すなわち、本発明は、以下の通りである。

- [0009] [1]

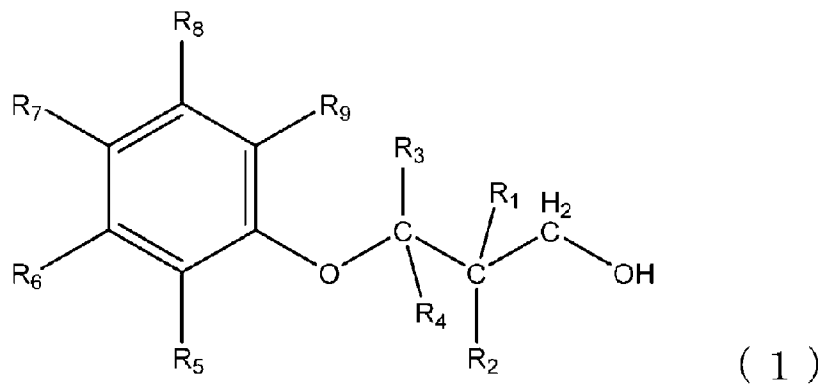
エポキシ樹脂（A）と、
 潜在性硬化剤（B）と、
 を、含有し、

前記潜在性硬化剤（B）は、25℃で固体であるエポキシ樹脂組成物。

〔2〕

下記式（1）で示されるアルコール（C）をさらに含む、前記〔1〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

[0010] [化1]



[0011] 前記式（1）中、 $R_1 \sim R_9$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、芳香族基、ヘテロ原子を含む置換基、及びハロゲン原子を含む置換基よりなる群から選ばれる一種であり、 $R_1 \sim R_9$ は、それぞれ同一であっても、異なってもよく、また、 $R_5 \sim R_9$ から選ばれるいずれかが互いに結合して環構造を形成していてもよく、該環構造は式中に示されているベンゼン環との縮合環であってもよい。

[0012] [3]

前記潜在性硬化剤（B）が、アミン部位を有するアミン系硬化剤である、前記〔1〕又は〔2〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔4〕

前記潜在性硬化剤（B）は、
 篩下積算分率50%の粒径D50が0.3μmを超えて10μm以下であり、

篩下積算分率99%の粒径D99と前記篩下積算分率50%の前記粒径D50との比率(D99/D50)で表される粒度分布が6以下である、前記〔1〕乃至〔3〕のいずれかーに記載のエポキシ樹脂組成物。

〔5〕

前記潜在性硬化剤(B)は、

比表面積値(=Y(m²/g))と前記篩下積算分率50%の前記粒径D50(=X(μm))とが、下記式(2)で表される関係を満たす、

前記〔1〕乃至〔4〕のいずれかーに記載のエポキシ樹脂組成物。

$$4.0X-1 \leq Y \leq 8.3X-1 \quad (2)$$

(前記潜在性硬化剤(B)がカプセル化剤で硬化剤成分をカプセル化したものである場合、カプセル化前の前記硬化剤成分が上記式(2)を満たす。)

〔6〕

前記潜在性硬化剤(B)は、

硬化剤成分であるコア(c)と、前記コア(c)を被覆するシェル(s)と、を有し、

前記シェル(s)は、少なくとも、波数1630cm⁻¹以上1680cm⁻¹以下の赤外線を吸収する結合基(x)と、波数1680cm⁻¹以上1725cm⁻¹以下の赤外線を吸収する結合基(y)と、波数1730cm⁻¹以上1755cm⁻¹以下の赤外線を吸収する結合基(z)と、を有する、

前記〔1〕乃至〔5〕のいずれかーに記載のエポキシ樹脂組成物。

〔7〕

前記式(1)中のR₁が、ヒドロキシル基である、前記〔2〕乃至〔6〕のいずれかーに記載のエポキシ樹脂組成物。

〔8〕

前記アルコール(C)を、

前記エポキシ樹脂(A)と前記潜在性硬化剤(B)の合計100質量部に対し、

0.001質量部以上20質量部以下、含有する、

前記〔2〕乃至〔7〕のいずれかーに記載のエポキシ樹脂組成物。

〔9〕

前記アルコール（C）を、

前記エポキシ樹脂（A）と前記潜在性硬化剤（B）の合計100質量部に
対し、

0.1質量部以上20質量部以下、含有する、

前記〔2〕乃至〔8〕のいずれかーに記載のエポキシ樹脂組成物。

〔10〕

前記潜在性硬化剤（B）以外に、フェノール系硬化剤、活性エステル硬化
剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、及びチオール系硬化剤よりなる群
から選択される一種以上の硬化剤を、さらに含む、前記〔1〕乃至〔9〕の
いずれかーに記載のエポキシ樹脂組成物。

〔11〕

フィルム形成性ポリマー（D）を、さらに含む、前記〔1〕乃至〔10〕
のいずれかーに記載のエポキシ樹脂組成物。

〔12〕

充填剤（E）をさらに含む、前記〔1〕乃至〔11〕のいずれかーに記載
のエポキシ樹脂組成物。

〔13〕

前記充填剤（E）が、無機充填剤である、前記〔1〕乃至〔12〕のい
ずれかーに記載のエポキシ樹脂組成物。

〔14〕

添加剤（F）をさらに含む、前記〔1〕乃至〔13〕のいずれかーに記載
のエポキシ樹脂組成物。

〔15〕

支持体と、

前記支持体上に、前記〔1〕乃至〔14〕のいずれかーに記載のエポキシ
樹脂組成物を含む樹脂層と、

を、有する、

接着フィルム。

〔16〕

厚さが20 μ m以下である、前記〔15〕に記載の接着フィルム。

〔17〕

プリント配線板のビルドアップ層形成用の接着フィルムである、前記〔15〕又は〔16〕に記載の接着フィルム。

〔18〕

半導体チップパッケージの絶縁層用の接着フィルムである、前記〔15〕又は〔16〕に記載の接着フィルム。

〔19〕

前記〔15〕又は〔16〕に記載の接着フィルムを硬化した層を含む、プリント配線板。

〔20〕

前記〔15〕又は〔16〕に記載の接着フィルムを硬化した層を含む、半導体チップパッケージ。

〔21〕

前記〔19〕に記載のプリント配線板及び／又は前記〔20〕に記載の半導体チップパッケージを備える、半導体装置。

〔22〕

前記〔15〕又は〔16〕に記載の接着フィルムを、圧着圧力40MPa以下の条件下でラミネートし、その後、温度220℃以下の加熱条件下で積層材、又は半導体チップパッケージを製造する、接着フィルムの使用方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、フィルム化後の保存安定性が良好で、微配線の埋め込み性や硬化性能に優れ、保存安定性と反応性の両立が可能な、エポキシ樹脂組成物が得られる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」ともいう。）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、本発明はその本実施形態のみに限定されるものではない。すなわち、本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

なお、本明細書において、「～」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いる。

[0015] [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、

エポキシ樹脂（A）と、

潜在性硬化剤（B）を含有し、

前記潜在性硬化剤（B）は、25℃で固体である。

上記構成を有することにより、フィルム化後の保存安定性が良好で、微配線の埋め込み性や硬化性能に優れ、保存安定性及び反応性に優れたエポキシ樹脂組成物が得られる。

また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を用いることにより、多層化、配線の微細化及び高密度化、低誘電正接化等が求められる接着フィルム、プリント配線板、半導体チップパッケージ、及び半導体装置等において、信頼性を高めることができる。

[0016] (エポキシ樹脂（A）)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂（A）を含有する。

エポキシ樹脂（A）は、特に限定されるものではなく、各種公知のものを適宜選択して用いることができる。

エポキシ樹脂（A）は、1種単独で用いてもよく、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0017] エポキシ樹脂（A）としては、以下に限定されないが、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、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、テトラプロモ

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、テトラフルオロビフェニル型エポキシ樹脂、テトラブromo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が挙げられる。

[0018] また、エポキシ樹脂（A）としては、例えば、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romo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。

[0019] さらに、エポキシ樹脂（A）としては、例えば、（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、ブタンジオ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、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレンエーテルグリコ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、ネオペンチルグリコール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のようなジエポキシ樹脂；トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルのようなトリエポキシ樹脂が挙げられる。

[0020] さらにまた、エポキシ樹脂（A）としては、例えば、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-ジオキサンのような脂環式エポキシ樹脂；1，3-ジグリシジル-5-メチル-5-エチルヒダントインのようなヒダントイン型エポキシ樹脂；及び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のようなシリコン骨格を有するエポキシ樹脂が挙げられる。

[0021] またさらに、エポキシ樹脂（A）としては、例えば、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、シクロヘキサン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-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、シリコン変性エポキシ樹脂、（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、ブタンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレンエーテルグリコ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、ネオペンチルグリコール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、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリ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、テトラグリシジルビス（アミノメチル）シクロヘキサンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂、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-s-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-t-e-r-t-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-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシ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、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、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各種エポキシ樹脂類；等が挙げられる。

[0022] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂(A)として、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを併用することができる。

液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを併用する場合、それらの質量比(液状エポキシ樹脂：固体状エポキシ樹脂)は、特に限定されないが、1：0.1～1：6の範囲が好ましい。液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂との質量比を前記範囲とすることにより、(i)支持体と樹脂層とを有する接着フィルムであって、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を樹脂層に用いた接着フィルムにおいて、適度な粘着性が得られる、(ii)前記接着フィルムの形態で使用する場合に十分な可撓性が得られ、取り扱い性が向上する、並びに、(iii)十分な破断強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。

上記(i)～(iii)の効果の観点から、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂の質量比(液状エポキシ樹脂：固体状エポキシ樹脂)は、1：0.3～1：5の範囲がより好ましく、1：0.6～1：4の範囲がさらに好ましい。

[0023] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物における、エポキシ樹脂(A)の含有量は、本実施形態のエポキシ樹脂に対する所望の性能に応じて適宜設定でき、

特に限定されないが、硬化性の観点から、2.5質量%以上が好ましく、より好ましくは5質量%以上であり、さらに好ましくは10質量%以上である。また、成膜性の観点から、99質量%以下が好ましく、より好ましくは95質量%以下であり、さらに好ましくは90質量%以下である。

[0024] (潜在性硬化剤 (B))

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、潜在性硬化剤 (B) を含有する。

潜在性硬化剤 (B) は、常温 (25℃) で固体である。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物が、常温 (25℃) で固体の潜在性硬化剤 (B) を含むことにより、室温での安定性が向上し、前記エポキシ樹脂 (A) との反応性が良好となる。また、潜在性硬化剤 (B) 以外の、その他の硬化剤を併用した場合に、硬化触媒となり得るため、好ましい。

[0025] 常温 (25℃) で固体の潜在性硬化剤 (B) としては、アミン部位を有するアミン系硬化剤が好ましい。

「アミン部位」とは、アンモニアの有機誘導体であり、塩基として挙動する官能基である。

潜在性硬化剤 (B) として、アミン部位を有するアミン系硬化剤を用いることにより、所定温度で高い反応性が得られる、という効果を奏することができる。

[0026] 潜在性硬化剤 (B) としては、以下に限定されるものではないが、例えば、イミダゾール類、イミダゾール系アダクトやアミンアダクト、及びこれらをカプセル化したもの等が挙げられる。

具体的には、アミキュア PN-23J、PN-40J、MY-24 (味の素ファインテクノ株式会社製)、フジキュアー FXR-1020、FXR-1030 (富士化成工業株式会社製) 等が挙げられる。

潜在性硬化剤 (B) は、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0027] さらに、潜在性硬化剤 (B) は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の均質な硬化物を得る観点、及び潜在性硬化剤 (B) の粒子同士の凝集を防止して

エポキシ樹脂組成物の硬化物の良好な物性を確保する観点から、篩下積算分率50%の粒径D50が、0.3 μ mを超えて10 μ m以下の粒子からなるものであることが好ましく、より好ましくは1 μ m以上8 μ m以下、さらに好ましくは1.5 μ m以上5 μ m以下である。潜在性硬化剤(B)の粒径D50が10 μ m以下であると、エポキシ樹脂組成物において均質な硬化物を得ることができる傾向にあり、粒径D50が0.3 μ m超であると、潜在性硬化剤間での凝集を抑制でき、硬化ムラが発生せず、硬化物の耐熱性が向上する傾向にある。

潜在性硬化剤(B)の粒径D50を0.3 μ m超10 μ m以下とする方法としては、力学的な粉碎を行う方法、溶媒中での粒子成長を行う方法が挙げられる。

[0028] 潜在性硬化剤(B)は、篩下積算分率50%の粒径D50に対する篩下積算分率99%の粒径D99の比率(以下、単に「D99/D50」と記載する場合がある。)で表される粒度分布が、粒子同士の凝集を防止する観点から、6.0以下であることが好ましく、より好ましくは5.5以下であり、さらに好ましくは5.0以下である。

D99/D50が6.0以下であることにより、潜在性硬化剤(B)の粉体粒子中の粗大粒子が少なく、凝集物の生成を抑制し、エポキシ樹脂組成物の硬化物の物性が損なわれることを抑制する傾向にある。

D99/D50の値が小さいほど、潜在性硬化剤(B)の粒度の分布がシャープであることを意味し、本実施形態のエポキシ樹脂組成物において均質な硬化物を得やすく、良好な硬化性能が得られる傾向にある。

また、D99/D50の値が6.0以下であることにより、潜在性硬化剤(B)の粒度分布が狭く、粒径の比較的大きな粒子が存在しにくくなるため、本実施形態のエポキシ樹脂組成物をフィルム化したときにおいて、当該フィルムの所定の間隙への浸透性が優れたものとなる傾向にある。

[0029] また、D99/D50は、1.2以上であることが好ましい。

D99/D50が1.2以上であることにより、潜在性硬化剤(B)の粒

子間に、多くの隙間ができることを抑制する傾向にある。D99/D50は、より好ましくは1.5以上であり、さらに好ましくは1.7以上であり、さらにより好ましくは2.0以上である。

[0030] 潜在性硬化剤(B)のD99/D50は、粗大粒子や微粒系粒子の除去といった分級操作により、6以下に制御することができる。

[0031] なお、潜在性硬化剤(B)は、単層の粒子であってもよいが、硬化剤成分のコアと前記コアを被覆するシェルとを有するコアシェル型の硬化剤粒子であってもよい。

前記コアとして用いるエポキシ樹脂用の硬化剤粒子(硬化剤成分)を、「エポキシ樹脂用硬化剤粒子(H)」、「硬化剤粒子(H)」、又は「硬化剤(H)」という。

潜在性硬化剤(B)としてのコアシェル型の硬化剤粒子は、エポキシ樹脂用硬化剤粒子(H)等から形成されるコア(以下、「コア(c)」ともいう。)と、前記コア(c)を被覆するシェル(以下、「シェル(s)」ともいう。)と、を有し、前記シェル(s)が、波数 1630 cm^{-1} 以上 1680 cm^{-1} 以下の赤外線を吸収する結合基(以下、「結合基(x)」、ともいう。)と、波数 1680 cm^{-1} 以上 1725 cm^{-1} 以下の赤外線を吸収する結合基(以下、「結合基(y)」ともいう。)と、波数 1730 cm^{-1} 以上 1755 cm^{-1} 以下の赤外線を吸収する結合基(以下、「結合基(z)」ともいう。)と、を少なくともその表面に有することが好ましい。

このように構成されていると、潜在性硬化剤(B)の粒子同士の凝集比率が低減され、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、硬化性、貯蔵安定性、及び隙間浸透性のいずれにも優れたものとなる傾向にある。

上述したようなコアシェル型の硬化剤粒子であって前記シェル(s)が上述したような所定の結合基(x)、結合基(y)、結合基(z)を有するものである潜在性硬化剤(B)を得る方法としては、コアの硬化剤成分に、所定のカプセル化剤を選択してこれらを反応させる方法が挙げられる。

[0032] また、潜在性硬化剤(B)は、比表面積値(= $Y\text{ (m}^2/\text{g)}$)と前記篩下

積算分率50%の前記粒径D50(=X(μm))とが、下記式(2)で表される関係を満たすことが好ましい。

$$4.0X-1 \leq Y \leq 8.3X-1 \quad (2)$$

下記式(2)中、Xは、潜在性硬化剤(B)の篩下積算分率50%の粒径D50(μm)を示し、Yは、比表面積値(m²/g)を示す。

比表面積値と粒径D50とを上記式(2)の関係を満たすようにする方法としては、例えば、潜在性硬化剤(B)の表面を改質する方法が挙げられる。

また、Yが4.0X-1以上であることにより、潜在性硬化剤(B)の粒子同士の凝集を抑制でき、Yが8.3X-1以下であることにより、潜在性硬化剤(B)とエポキシ樹脂(A)とを混合した後の安定性が向上させることができる。

なお、潜在性硬化剤(B)が硬化剤成分のコアと前記コアを被覆するシェルとを有するコアシェル型の硬化剤粒子である場合、例えばカプセル化剤で硬化剤成分をカプセル化したものである場合、カプセル化前の前記硬化剤成分が、上記式(2)を満たせばよい。

[0033] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物における、潜在性硬化剤(B)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、反応性の観点から、0.2質量%以上が好ましく、より好ましくは1.0質量%以上であり、さらに好ましくは2.0質量%以上である。また、安定性の観点から、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。

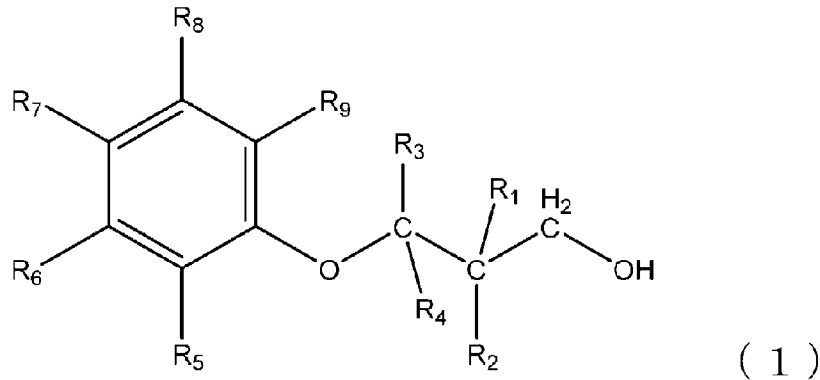
[0034] (アルコール(C))

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、下記一般式(1)で表されるアルコール(C)をさらに含有することが好ましい。

アルコール(C)を含有することにより、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、安定性を維持しつつ反応性が向上する傾向にある。

[0035]

[化2]



[0036] 前記式 (1) 中、 $R_1 \sim R_9$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、芳香族基、ヘテロ原子を含む置換基、及びハロゲン原子を含む置換基よりなる群から選ばれる一種であり、 $R_1 \sim R_9$ は、それぞれ同一であっても、異なってもよく、また、 $R_5 \sim R_9$ から選ばれるいずれかが互いに結合して環構造を形成していてもよく、該環構造は式中に示されているベンゼン環との縮合環であってもよい。

[0037] 前記式 (1) で示されるアルコール (C) は、上述した潜在性硬化剤 (B) への優れた配位性と、芳香環を有することによるエポキシ樹脂 (A) との相容性を兼ね備え、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化性を向上させる機能を有する。

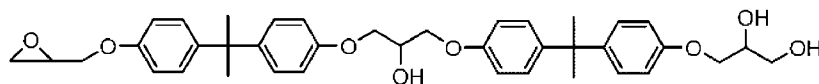
[0038] 潜在性硬化剤 (B) が 25°C で固体のアミン系硬化剤の場合、アルコール (C) は、室温条件下では潜在性硬化剤 (B) に作用をしない。しかし、所定の温度以上の条件下になると、アルコール (C) はエポキシ樹脂 (A) への溶解性が向上し、溶解パラメーターである S P 値がアミン系硬化剤である潜在性硬化剤 (B) に近づき、潜在性硬化剤 (B) をエポキシ樹脂 (A) に溶解しやすくする作用により硬化性が向上するようになる。そのため、 25°C で固体のアミン系硬化剤である潜在性硬化剤 (B) の存在下に、アルコール (C) を添加することにより、本実施形態のエポキシ樹脂組成物における室温安定性と、加温時の硬化性の両立を達成できる。この効果は潜在性硬化剤 (B) がカプセル型であるとより顕著に表れる。

[0039] また、潜在性硬化剤（B）への配位性を高め、より本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化性を向上させる観点から、前記アルコール（C）を表す式（1）中のR₁が、ヒドロキシル基であることが好ましい。

[0040] さらに、ヒドロキシル基の配位性を立体障害により阻害しない観点から、前記式（1）中のR₂、R₃及びR₄が水素原子であることが好ましい。

[0041] 前記式（1）で示されるアルコール（C）としては、以下に限定されないが、例えば、3-フェノキシ-1-プロパノール、3-フェノキシ-1,2-プロパンジオール、3-フェノキシ-1,3-プロパンジオール、メフェネシン（3-(2-メチルフェノキシ)-1,2-プロパンジオール）、グアイフェネシン（3-(2-メトキシフェノキシ)プロパン-1,2-ジオール）、ビスフェノールA（3-ヒドロキシプロピル）グリシジルエーテル、ビスフェノールA（2,3-ジヒドロキシプロピル）グリシジルエーテル、及び下記式（1-1）で表される化合物（以下「化合物1」とも記す）が挙げられる。

[0042] [化3]



3-(4-(2-(4-(2-hydroxy-3-(4-(2-(4-(oxiran-2-ylmethoxy)phenyl)propan-2-yl)phenoxy)propoxy)phenyl)propan-2-yl)phenoxy)propane-1,2-diol (1-1)

[0043] また、前記式（1）で示されるアルコール（C）としては、例えば、ビスフェノールF型エポキシ樹脂の末端エポキシ基が開環することで生成する1-プロパノール構造を有する化合物、ビスフェノールF型エポキシ樹脂の末端エポキシ基が開環することで生成する1,2-プロパンジオール構造を有する化合物（例えばビスフェノールFグリシジル2,3-ジヒドロキシプロピルエーテル）、ナフタレン型エポキシ樹脂末端エポキシ基が開環することで生成する1-プロパノール構造を有する化合物、ナフタレン型エポキシ樹脂末端エポキシ基が開環することで生成する1,2-プロパンジオール構造を有する化合物、フェノールノボラック型エポキシ樹脂末端エポキシ基が開環す

ることで生成する1-プロパノール構造を有する化合物、フェノールノボラック型エポキシ樹脂末端エポキシ基が開環することで生成する1,2-プロパンジール構造を有する化合物、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂末端エポキシ基が開環することで生成する1-プロパノール構造を有する化合物、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂末端エポキシ基が開環することで生成する1,2-プロパンジール構造を有する化合物等が挙げられる。

特に、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の増粘開始温度を低下させる効果が高く、エポキシ樹脂(A)との相容性が良好であるために均一なエポキシ樹脂組成物が得られる観点から、アルコール(C)としては、3-フェノキシ-1-プロパノール、3-フェノキシ-1,2-プロパンジオール、ビスフェノールA(3-ヒドロキシプロピル)グリシジルエーテル、ビスフェノールA(2,3-ジヒドロキシプロピル)グリシジルエーテル、前記化合物1が好ましい。

[0044] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物における、アルコール(C)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、反応性を向上させる観点から、エポキシ樹脂(A)と潜在性硬化剤(B)の合計100質量部に対し、0.001質量部以上が好ましく、より好ましくは0.005質量部以上であり、さらに好ましくは0.01質量部以上であり、さらに好ましくは0.1質量部以上である。

また、安定性や硬化後の物性の観点から、20質量部以下が好ましく、より好ましくは15質量部以下であり、さらに好ましくは10質量部以下である。

[0045] (他の硬化剤成分)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、上述した潜在性硬化剤(B)以外の他の硬化剤成分として、フェノール系硬化剤、活性エステル硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、及びチオール系硬化剤よりなる群から選択される一種以上の硬化剤を含んでいてもよい。

[0046] <フェノール系硬化剤>

フェノール樹脂系硬化剤としては、エポキシ樹脂（A）を硬化できるものであれば、特に限定されないが、例えば、フェノールノボラック、ビスフェノールAノボラック、クレゾールノボラック、ナフトールノボラック、トリアジン環含有フェノールノボラック等が挙げられる。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物の誘電正接を向上させる観点から、フェノール系硬化剤としては、トリアジン環含有フェノールノボラックが好ましい。具体的にはLA3018、LA3018-50P、EXB9808、EXB9829（DIC（株）製）等が挙げられる。

[0047] <活性エステル硬化剤>

活性エステル硬化剤としては、エポキシ樹脂（A）の硬化剤として機能し、活性エステルを有するものであれば、特に限定されないが、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。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物の耐熱性等の観点から、活性エステル硬化剤は、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、及びチオール化合物とからなる群より選択される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、かつ前記芳香族化合物の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。

活性エステル硬化剤は、直鎖状又は分岐状であってもよい。また、前記「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る場合、当該「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」を用いて得られる活性エステル硬化剤は、エポキシ樹脂（A）との相容性が高くなる。また、かかる活性エステル硬化剤が芳香族環を有する化合物であれば、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の耐熱性を高くすることができる。

[0048] ここで、活性エステル硬化剤の生成に用いるカルボン酸化合物としては、以下に限定されないが、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耐熱性の観点から、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。

[0049] 活性エステル硬化剤の生成に用いるチオカルボン酸化合物としては、以下に限定されないが、例えば、チオ酢酸、チオ安息香酸等が挙げられる。

[0050] 活性エステル硬化剤の生成に用いるフェノール化合物又はナフトール化合物としては、以下に限定されないが、例えば、ヒドロキノン、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。これらのなかでも、本実施形態のエポキシ樹脂組成物から得られた硬化物の耐熱性、活性エステル硬化剤の溶解性の観点から、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より好ましく、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殊更好ましく、ジシクロペンタジエニルジフェノールがよりさらに好ましい。

[0051] 活性エステル硬化剤の生成に用いるチオール化合物としては、以下に限定されないが、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。

[0052] 前記活性エステル硬化剤としては、特開2004-277460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、また市販のもの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、以下に限定されないが、例えば、ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含むもの、フェノールノボラックのアセチル化物、フェノールノボラックのベンゾイル化物が好ましく、特に、ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含むものがより好ましい。ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含むものとしては、例えば、EXB9451、EXB9460、EXB9460S (DIC (株) 製)、フェノールノボラックのアセチル化物としてDC808

(三菱ケミカル(株)製)、フェノールノボラックのベンゾイル化物として Y L H 1 0 2 6 (三菱ケミカル(株)製)等が挙げられる。

[0053] <アミン系硬化剤>

アミ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、ジシアンジアミドーアニリン付加物、ジシアンジアミドーメチルアニリン付加物、ジシアンジアミドージアミノジフェニルメタン付加物、ジシアンジアミドー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、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、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等が挙げられる。

なお、上述した潜在性硬化剤(B)がアミン部位を有するアミン系硬化剤である場合、これらの(B)成分以外のアミン系硬化剤とは、潜在性を有するか否かにより区別できる。

[0054] <酸無水物系硬化剤>

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。

[0055] <チオール系硬化剤>

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'-ジチオジブ

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から得られた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。

[0056] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物における、前記潜在性硬化剤（B）以外の他の硬化剤成分の含有量は、所望の性能に応じて適宜設定でき、特に限定されないが、反応性の観点から、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、安定性の観点から、50質量%以下が好ましく、より好ましくは45質量%以下であり、さらに好ましくは40質量%以下である。

[0057]（フィルム形成性ポリマー（D））

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、フィルム形成性ポリマー（D）を含有してもよい。

フィルム形成性ポリマー（D）としては、キャストイング又はある一定の厚さで塗布乾燥することでフィルム状に形成した場合に、ヒビや割れの発生を防止でき、フィルム形状を維持できる機能を有するポリマー全般を使用できる。

フィルム形成性ポリマー（D）としては、以下に限定されないが、例えば、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、並びに、カルボキシル基、ヒドロキシシル基、ビニル基及びアミノ基等の官能基を有するエラストマー類等が挙げられる。

フィルム形成性ポリマー（D）は、1種を単独で用いてもよく、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

フィルム形成性ポリマー（D）としては、長期接続信頼性に優れるフェノキシ樹脂が好ましい。フェノキシ樹脂としては、以下に限定されないが、例えば、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂、ビスフェノールF型フェノキシ樹脂、ビスフェノールAビスフェノールF混合型フェノキシ樹脂、ビスフェノールAビフェニル混合型フェノキシ樹脂、ビスフェノールAビスフェノールS混合型フェノキシ樹脂、フルオレン環含有フェノキシ樹脂、カプロラクトン変性ビスフェノールA型フェノキシ樹脂等が挙げられる。

[0058] フィルム形成性ポリマー（D）の分子量は、特に限定されないが、数平均分子量が9,000以上23,000以下であることが好ましく、より好ましくは9,500以上21,000以下であり、さらに好ましくは10,000以上20,000以下である。ここで数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下GPCと称す。）によるポリスチレン換算の数平均分子量であり、ポリスチレン換算分子量が728以上の領域について平均値を算出した値である。

フィルム形成性ポリマー（D）の数平均分子量が9,000以上であることにより、硬化したエポキシ樹脂（A）の架橋構造からのフィルム形成性が

リマー（D）のすり抜けを抑制でき、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化物の凝集力の低下を抑制でき、よって、プリント配線板内の基板同士や、プリント配線板と半導体パッケージとの接続信頼性の低下を抑制できるため好ましい。

一方、フィルム形成性ポリマー（D）の数平均分子量が23,000以下であることにより、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を接着層の材料として用いた接着フィルムが、所定の基板又はICチップ等の被接着物と高い密着性を維持でき、また、接続時に局所的な硬化不良の発生が抑制でき、配線及び電極の腐食の発生が起き難く、高い絶縁信頼性が得られるため好ましい。

[0059] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物における、フィルム形成用ポリマー（D）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、本実施形態のエポキシ樹脂組成物をフィルム化した後の割れ防止の観点から、5質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上であり、さらに好ましくは15質量%以上である。また、ワニスの取り扱い性やフィルムの作製容易性の観点から、90質量%以下が好ましく、より好ましくは80質量%以下であり、さらに好ましくは70質量%以下である。

フィルム形成用ポリマー（D）の含有量を上記数値範囲とすることにより、フィルム化した際の保存安定性が良好で、埋め込み性や硬化性能に優れるエポキシ樹脂組成物が得られる。

[0060] （充填剤（E））

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、充填剤（E）を、さらに含んでいることが好ましい。

充填剤（E）としては、特に限定されないが、熱膨張係数や熱伝導性の観点から、無機充填剤、無機充填剤をシランカップリング剤で処理した無機充填剤、並びに、接着強度向上及び耐クラック性向上の観点から、有機充填剤等が挙げられる。

充填剤（E）は、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。また、充填剤（E）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。

[0061] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物が無機充填剤を含有することにより、熱膨張係数を調整でき、耐熱性及び耐湿性が向上する傾向にある。

無機充填剤としては、以下に限定されないが、例えば、タルク、焼成クレー、未焼成クレー、マイカ、ガラス等のケイ酸塩；酸化チタン、酸化アルミニウム（アルミナ）、溶融シリカ（溶融球状シリカ、溶融破碎シリカ）、合成シリカ、結晶シリカ等の酸化シリカ等の酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等の炭酸塩；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化物；硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；亜硫酸カルシウム等亜硫酸塩；ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩；窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素等の窒化物が挙げられる。これらの中でも、本実施形態のエポキシ樹脂組成物から得られる硬化物の耐熱性、耐湿性、及び強度を向上できる観点から、溶融シリカ、結晶シリカ、及び合成シリカ粉末が好ましく、また、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、及び窒化ホウ素のいずれかが好ましい。これらを用いることにより、本実施形態のエポキシ樹脂組成物から得られる硬化物の熱膨張係数を抑制できるため、冷熱サイクル試験の改善等が見込まれる。

[0062] 充填剤（E）として無機充填剤を用いる場合、本実施形態のエポキシ樹脂組成物中の無機充填剤の含有量は、所望性能に応じて適宜設定でき、特に限定されないが、エポキシ樹脂組成物の総量に対して、好ましくは10質量%以上90質量%以下であり、より好ましくは20質量%以上85質量%以下である。

無機充填剤の含有量を10質量%以上とすることにより、優れた低熱膨張係数が実現できる傾向にある。無機充填剤の含有量を90質量%以下とすることにより、弾性率の上昇をより抑えることができる傾向にある。

[0063] 無機充填剤は、シランカップリング剤で表面処理されていることが好ましい。

シランカップリング剤は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物中に含有させることでも、その性能は発揮されるが、シランカップリング剤で無機充填剤の表面処理を行うことにより、本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、一層の低粘度化を実現できる傾向にある。

[0064] シランカップリング剤としては、以下に限定されないが、例えば、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等が挙げられる。

これらの中でも、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化後の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。

[0065] 有機充填剤は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、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。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、有機充填剤を含有することにより、各種接続部材との接着性がより一層向上する。また、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。

[0066] 有機充填剤としては、以下に限定されないが、例えば、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ブタジエンゴム、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、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、NBR、SBR、シリコーン変性樹脂、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。

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。

[0067] 前記有機充填剤としては、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、以下に限定されないが、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。

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、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、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、クラックの進展を抑制する傾向にある。

[0068] 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、以下に限定されないが、例えば、アクリル樹脂、及びエポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、アクリル樹脂が、本実施形態のエポキシ樹脂組成物中の他の成分に対する親和性、特にエポキシ樹脂(A)に対する親和性の観点から特に好ましい。

[0069] 充填剤(E)として有機充填剤を用いる場合、本実施形態のエポキシ樹脂組成物中の有機充填剤の含有量は、所望の性能に応じて適宜設定でき、特に

限定されないが、エポキシ樹脂組成物の総量に対して、好ましくは1質量%以上20質量%以下であり、より好ましくは2質量%以上18質量%以下であり、さらに好ましくは3質量%以上16質量%以下である。

有機充填剤の含有量が1質量%以上であることにより、応力緩和が働き、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の接着力が向上する効果が得られる。有機充填剤の含有量が20質量%以下であることにより、本実施形態のエポキシ樹脂組成物において耐熱リフロー性が向上する効果が得られる。

[0070] (添加剤 (F))

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、上述したアルコール (C)、フィルム形成性ポリマー (D)、及び充填剤 (E) 以外の、他の添加剤 (F) をさらに含んでもよい。

添加剤 (F) としては、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の粘度調整等の観点から、例えば、反応性希釈剤、溶剤、熱可塑性ポリマー、安定化剤、液状低応力剤、難燃剤、及びレベリング剤等を用いることができる。

添加剤 (F) 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。

添加剤 (F) 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、本実施形態のエポキシ樹脂組成物全体に対して、0.00001質量%以上が好ましく、0.0001質量%以上がより好ましく、0.001質量%以上がさらに好ましい。また、添加剤 (F) の含有量は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物全体に対して、20質量%未満が好ましく、15質量%未満がより好ましく、10質量%未満がさらに好ましく、8質量%未満がさらにより好ましく、7質量%未満がよりさらに好ましく、6質量%未満が特に好ましく、5質量%未満がより一層好ましく、3質量%未満がさらに極めて好ましく、2質量%未満が特に極めて好ましい。

[0071] <反応性希釈剤>

反応性希釈剤は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の粘度を下げるとともに、潜在性硬化剤 (B) と反応して硬化物の一部となり得るものである。

反応性希釈剤は、その分子内にグリシジル基を1つ以上含有する化合物を用いることができる。反応性希釈剤としては、以下に限定されないが、例えば、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-*o*-トルイジン、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。

また、先に述べた反応性希釈剤として使用できるエポキシ樹脂が挙げられる。すなわち、反応希釈剤としては、例えば、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、シクロヘキサン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、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、(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、ブタンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレンエーテルグリコ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、ネオペンチルグリコール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、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリ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、テトラグリシジルビス(アミノメチル)シクロヘキサンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂、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-s*-ブチルフェニ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、*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*-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシ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、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、ネオデカン酸グリシジルエステル等の各種エポキシ樹脂類等も挙げられる。

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、これらは、潜在性硬化剤(B)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、硬化時に三次元的な架橋を形成することができないため、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度(T_g)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、1分子中に2以上のグリシジル基を含む化合物が、硬化時に三次元的に架橋を形成できるため、好ましい。これにより、硬化時におけるガラス転移温度(T_g)や強靱性の低下を抑制する傾向にある。

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用いてもよい。

[0072] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物中の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30質量部以下が好ましい。反応性希釈剤の含有量が1.0質量部以上であることにより、常温でのエポキシ樹脂組成物の粘度の上昇を抑制し、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を配線埋め込み用フィルムとして使用する場合に、良好な埋め込み性が得られる傾向にある。また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化時におけるガラス転移温度(T_g)や強靱性の低下を抑制し、フィレットクラックの発生及び進展を抑制する傾向にある。

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、被着体との密着性の低下を抑制し、吸

湿リフロー試験時の剥離を抑制する傾向にある。

また、充填剤（E）を高充填化した時に生じるエポキシ樹脂組成物の粘度の上昇を抑制する目的で反応性希釈剤の含有量を多く調整してもよい。

[0073] <溶剤>

溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等の脂肪族ケトン、アセトフェノン等の芳香族ケトン等のケトン類溶剤；等が挙げられる。

また、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤を、上記溶剤と組み合わせて使用することもできる。これらの中でも、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の溶解性と沸点の観点から、エステル類として酢酸エチルを用いことが好ましい。

酢酸エチルと組み合わせる上記溶剤としては、トルエンのような沸点が120℃以下の芳香族系溶剤が好ましい。なお、溶剤は、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。

[0074] <熱可塑性ポリマー>

熱可塑性ポリマーとしては、以下に限定されないが、例えば、ポリアミド樹脂、ポリイミド、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、カルボン酸ビニルエステル、及びポリエーテル樹脂等が挙げられる。これらの中でも、アクリル樹脂が好ましく、カルボン酸ビニルエステルがより好ましい。なお、熱可塑性ポリマーは、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。

なお、アクリル樹脂としては、ガラス転移温度（T_g）が25℃以下のアクリル樹脂が好ましく、ヒドロキシ基含有アクリル樹脂、カルボキシ基含有アクリル樹脂、酸無水物基含有アクリル樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂、イソシアネート基含有アクリル樹脂、及びウレタン基含有アクリル樹脂が

らなる群から選択される1種以上の樹脂がより好ましく、フェノール性水酸基含有アクリル樹脂がさらに好ましい。ここで、「アクリル樹脂」とは、(メタ)アクリレート構造を含有する樹脂をいい、これらの樹脂において(メタ)アクリレート構造は主鎖に含まれていても側鎖に含まれていてもよい。

アクリル樹脂の数平均分子量(M_n)は、好ましくは10,000以上1,000,000以下、より好ましくは30,000以上900,000以下である。ここで、アクリル樹脂の数平均分子量(M_n)は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)を使用して測定されるポリスチレン換算の数平均分子量である。

また、アクリル樹脂が官能基を有する場合の官能基当量は、好ましくは1000以上50000以下、より好ましくは2500以上30000以下である。

カルボン酸ビニルエステルは、前記カルボン酸ビニルエステルと共重合可能なモノマーをモノマー単位として含んでいてもよい。このようなモノマーとしては、例えば、カルボン酸アリルエステル、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられ、具体的には、酢酸アリル、(メタ)アクリル酸メチル及び(メタ)アクリル酸エチルが挙げられる。

[0075] <安定化剤>

安定化剤としては、貯蔵安定性を向上させる材料を用いることができ、以下に限定されないが、例えば、ホウ酸、及び環状ホウ酸エステル化合物等が挙げられる。

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としては、2,2'-オキシビス(5,5'-ジメチルー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。

[0076] <液状低応力剤>

液状低応力剤としては、以下に限定されないが、例えば、ポリアルキレン

グリコール類及びそのアミン変性体、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ンゴム；シリコンオイル等が挙げられる。

なお、液状低応力剤は、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。

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（A）の質量（100質量部）に対して、好ましくは5.0質量部以上40質量部以下であり、より好ましくは10質量部以上20質量部以下である。

[0077] <難燃剤>

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、以下に限定されないが、例えば、テトラブロモフェノール等が挙げられる。

リン系難燃剤としては、以下に限定されないが、例えば、9、10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファナン-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、以下に限定されないが、例えば、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、及びイソシアヌル酸等が挙げられる。

無機系難燃化合物としては、以下に限定されないが、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。無機系難燃化合物は、耐熱性の観点から水酸化マグネシウムが好ましい。

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。

[0078] <レベリング剤>

レベリング剤としては、以下に限定されないが、例えば、シリコン系レベリング剤、及びアクリル系レベリング剤等が挙げられる。

なお、レベリング剤は、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。

[0079] [接着フィルム]

本実施形態の接着フィルムは、支持体と前記支持体上に本実施形態のエポキシ樹脂組成物を含む樹脂層を有する。

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、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、更には離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔等が挙げられ、これらをマット処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。支持体の厚みは、好ましくは10 μ m以上150 μ m以下である。

樹脂層は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を50質量%以上100質量%以下含有することが信頼性の観点から好ましい。樹脂層は、その他、導電粒子を含有してもよい。

本実施形態の接着フィルムは、プリント配線板のビルドアップ層形成用の接着フィルムや、半導体チップパッケージの絶縁層用の接着フィルムとすることができる。

本実施形態のプリント配線板は、前記接着フィルムの硬化物を具備するものであり、本実施形態の半導体チップパッケージは、前記接着フィルムの硬化物を具備する。

本実施形態の半導体装置は、前記プリント配線板及び／又は半導体チップパッケージを具備する。

[0080] [エポキシ樹脂組成物の製造方法]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、上述したエポキシ樹脂（A）と、潜

在性硬化剤（B）と、必要に応じて、前記潜在性硬化剤（B）以外の他の硬化剤、アルコール（C）、フィルム形成用ポリマー（D）、充填剤（E）、添加剤（F）等と、を混合することにより製造できる。混合方法は、当業界で公知の手法を適用することができる。例えば、硬化しない程度の温度まで加温して混合したり、有機溶媒に各樹脂組成物を溶解したり分散したりしてワニス化したりする方法が挙げられる。

[0081] [接着フィルムの作製方法]

接着フィルムの製造方法としては、例えば、エポキシ樹脂（A）、潜在性硬化剤（B）、及び、必要に応じて、前記潜在性硬化剤以外の他の硬化剤、アルコール（C）、フィルム形成用ポリマー（D）、充填剤（E）、及び添加剤（F）等を加温により溶剤に溶解させ、または均一に分散させた後、必要に応じて50℃以下に冷却し、エポキシ樹脂組成物のワニスを得る。ワニス中の固形分濃度は、特に限定されないが、好ましくは30質量%以上80質量%以下である。

[0082] 溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等の脂肪族ケトン、アセトフェノン等の芳香族ケトン等のケトン類溶剤；等が挙げられる。また、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のその他の溶剤を併せて使用することもできる。これらの中でも、エポキシ樹脂組成物の溶解性と沸点の観点から、その他の溶剤として酢酸エチルを組み合わせる用いることが好ましい。酢酸エチルと組み合わせる上述した溶剤としては、トルエンのような沸点が120℃以下の芳香族系溶剤を使用することが好ましい。なお、溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせる用いてもよい。

[0083] 本実施形態の接着フィルムの製造工程においては、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を、酢酸エチル類を含む混合溶剤に室温で溶解することが好まし

い。ここでいう室温で溶解するとは、固形分濃度が10質量%で混合したときに、室温において溶液状態が得られることを意味し、実質的に固形分が存在しない状態が1日以上、好ましくは30日以上保たれる状態をいう。

[0084] 本実施形態の接着フィルムは、上記のエポキシ樹脂組成物のワニス和支持フィルムの上に塗布し、加熱乾燥することにより溶剤を除去してフィルム化することで、製造することができる。これにより、半硬化状の接着フィルムが得られる。上述のように加熱乾燥した後の接着フィルムの厚みは、5 μm 以上200 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは5 μm 以上120 μm 以下、さらに好ましくは7 μm 以上70 μm 以下であり、さらにより好ましくは10 μm 以上20 μm 以下である。

本実施形態の接着フィルムは、使用部材を小さくできる観点から、厚みが200 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは120 μm 以下であり、さらに好ましくは70 μm 以下であり、さらに好ましくは20 μm 以下である。また、埋め込み性、絶縁性確保の観点から、厚みが5 μm 以上であることが好ましい。より好ましくは7 μm 以上であり、さらに好ましくは10 μm 以上である。

[0085] 上記加熱乾燥条件としては、加熱温度が60 $^{\circ}\text{C}$ 以上150 $^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは90 $^{\circ}\text{C}$ 以上120 $^{\circ}\text{C}$ 以下であり、加熱時間が1分以上20分以下、好ましくは2分以上10分以下である。

加熱乾燥条件がこの範囲内であると、得られる接着フィルム中に残留する溶剤が十分に除去され、接着フィルム中の揮発分を1質量%以下にすることができる。また、成膜による接着フィルムの硬化を抑制でき、本実施形態の接着フィルムを、所定の内層回路基板上に積層して用いる場合、配線間の埋め込み性を確保し得る。

[0086] 接着フィルムの製造工程において、支持体に、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を含有するワニスを塗工する方法としては、公知の方法を適用することができる。特に限定されないが、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が挙げられる。

[0087] [プリント配線板]

本実施形態のプリント配線板は、上した本実施形態の接着フィルムを硬化した層を含む。接着フィルムを使用してプリント配線板を製造する場合は、上記の方法で製造した接着フィルムをパターン加工された内層回路基板に貼り合わせ、支持体側から加圧、加熱しながらラミネートする。内層回路表面は予め粗化処理されていてもよい。ラミネートは常圧または減圧下で、バッチ式またはロールでの連続式で行うが、両面同時にラミネートすることが好ましい。このときのラミネート条件は、圧着温度が70℃～150℃、圧着圧力が0.1～60MPaの範囲が好ましい。また、ボイド削減の観点から2kPa以下の減圧下でラミネートすることが好ましい。圧着後の接着フィルムの厚みを保持する観点から、圧着圧力は40MPa以下が好ましい。

ラミネート後、室温まで冷却してから、接着フィルムから支持体を剥離した後、内層回路基板に積層された樹脂層を加熱硬化させる。硬化の条件としては、硬化温度が130～250℃、硬化時間が30分～180分の範囲内が好ましい。

次に、バイアホールとなる箇所を炭酸ガスレーザー等のレーザーで形成した後、スミアの除去とめっきとの密着性向上を目的として、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、オゾン等の酸化剤で粗面化処理を行う。その後、無電解めっき、電解めっきにより縁層の樹脂層上に選択的に導体回路を形成し、同時にバイアホールの内壁に導体層を形成することで外層回路を形成する。その後、150～250℃の範囲の温度で、30分～60分の範囲の時間アニール処理することで、導体層と樹脂層との密着性を向上させることができる。このようにして得られた導体回路層の上に、さらに、本実施形態の接着フィルムを用いて上記の製造方法を繰り返すことにより、多段のビルドアップ層を形成して多層プリント配線板を製造することができる。

加熱硬化の際は、有機化合物を揮発させ、かつ分解を抑制する観点から、220℃以下の条件下で行うことが好ましい。

[0088] [半導体チップパッケージ、半導体装置]

本実施形態の半導体チップパッケージは、前記接着フィルムの硬化物を具備する。

本実施形態の半導体装置は、前記プリント配線板及び／又は半導体チップパッケージを具備する。

[0089] [接着フィルムの使用方法]

本実施形態の接着フィルムは、上記〔プリント配線板〕に記載したように、圧着圧力40MPa以下の条件下でラミネートし、その後、温度220℃以下の加熱条件下で加熱硬化を行い、所定の積層材や、半導体チップパッケージを作製することが好ましい。

圧着圧力は、より好ましくは20MPa以下であり、さらに好ましくは10MPa以下である。

加熱硬化の温度は、より好ましくは200℃以下であり、さらに好ましくは180℃以下である。

圧着圧力を40MPa以下とすることにより、圧着後において、実用上十分な厚みを確保できる。

また、加熱硬化の温度を220℃以下とすることにより、有機化合物を十分に揮発でき、さらには、接着フィルムの樹脂層の分解を防止できる。

実施例

[0090] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本実施形態をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであり、本発明は以下の実施例及び比較例により限定されるものではない。すなわち、当業者は以下に示す実施例に様々な変更を加えて本発明を実施することができる。

なお、以下において特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

また、以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限又は下限の好ましい値としての意味を持つ。好ましい範囲は前記した上限又は下限の好ましい値としての意味をもつものであり、好ましい範囲は前記した上限又は下限の値と、下記実施例の値又は実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

[0091] [エポキシ樹脂組成物の構成材料の製造]

以下、後述する実施例及び比較例のエポキシ樹脂組成物に用いる構成材料の製造例を示す。

((製造例1) エポキシ樹脂用硬化剤1の製造)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱ケミカル（株）製：商品名「jER828EL」）1当量と、2-エチル-4-メチルイミダゾール1当量（活性水素換算）を、n-ブタノールとトルエンとの1：1混合溶媒中、80℃で反応させた。その後、減圧下で過剰のアミンを溶剤と共に留去し、25℃で固体のブロック状エポキシ樹脂用硬化剤を得た。

次いで、前記ブロック状エポキシ樹脂硬化剤をジェットミルで粉碎し、さらには、分級機による分級操作を実施して、比表面積値が $3.63\text{ m}^2/\text{g}$ 、篩下平均粒径D50が $2.50\text{ }\mu\text{m}$ 、D99/D50が5.4の分布を持つエポキシ樹脂用硬化剤である、エポキシ樹脂用硬化剤1を得た。

[0092] ((製造例2) カプセル化されたエポキシ樹脂用硬化剤2の製造)

ヘキサン200質量部中に、前記エポキシ樹脂用硬化剤1を100質量部、均一分散させ、カプセル化剤（東ソー（株）製：商品名「MR-400」）30質量部を加え、50℃で攪拌しながら3時間反応を行い、25℃で固体のカプセル化されたエポキシ樹脂用硬化剤2を得た。

得られたエポキシ樹脂用硬化剤2のIR測定を行ったところ、シエルにおいて、波数 1630 cm^{-1} 以上 1680 cm^{-1} 以下の赤外線を吸収する結合基（x）、波数 1680 cm^{-1} 以上 1725 cm^{-1} 以下の赤外線を吸収する結合基（y）、波数 1730 cm^{-1} 以上 1755 cm^{-1} 以下の赤外線を吸収する結合基（z）に起因するピークが確認された。

[0093] ((製造例3) エポキシ樹脂用硬化剤3の製造)

前記（製造例1）で得たエポキシ樹脂用硬化剤1を用いて、アーステクニカ株式会社製のクリプトロンオーブを使用し、温度10℃、湿度30%の環境下、回転速度 13500 rpm 、供給速度 10 kg/hr 、風量 $3\text{ m}^3/\text{min}$ で、形状補正処置を行った。分級機にサイクロン式捕集機、バグフィル

ターを付属させ、分級操作を行って、比表面積値が $2.67\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D50$ が $3.1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D99/D50$ が 4.5 となる粒度の分布を持つエポキシ樹脂用硬化剤であるエポキシ樹脂用硬化剤3を得た。

[0094] ((製造例4) カプセル化されたエポキシ樹脂用硬化剤4の製造)

ヘキサン200質量部中に、前記エポキシ樹脂用硬化剤3を100質量部、均一分散させ、カプセル化剤(東ソー(株)製:商品名「コロネートT100」)20質量部を加え、 50°C で攪拌しながら3時間反応を続け、 25°C で固体のカプセル化されたエポキシ樹脂用硬化剤4を得た。

得られたエポキシ樹脂用硬化剤4のIR測定を行ったところ、シェルにおいて、波数 1630 cm^{-1} 以上 1680 cm^{-1} 以下の赤外線を吸収する結合基(x)、波数 1680 cm^{-1} 以上 1725 cm^{-1} 以下の赤外線を吸収する結合基(y)、波数 1730 cm^{-1} 以上 1755 cm^{-1} 以下の赤外線を吸収する結合基(z)に起因するピークが確認された。

[0095] ((製造例5) エポキシ樹脂用硬化剤5の製造)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱ケミカル(株)製:商品名「jER828EL」)1当量と、2-メチルイミダゾール1当量(活性水素換算)を、n-ブタノールとトルエンとの1:1混合溶媒中、 80°C で反応させた。その後、減圧下で過剰のイミダゾールと溶剤とを共に留去し、 25°C で固体のブロック状エポキシ樹脂用硬化剤を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤に対し、ターボミルで粉碎を行い、比表面積値が $0.36\text{ m}^2/\text{g}$ 、篩下平均粒径 $D50$ が $9.80\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D99/D50$ が 4.2 となるエポキシ樹脂用硬化剤5を得た。

[0096] ((製造例6) フィルム形成用ポリマーD-1の製造)

ビフェニル型エポキシ樹脂(三菱ケミカル(株)製:商品名「YX4000」)170質量部、ビスフェノール:110質量部、キシレン:30質量部及びトリエチルアミン:0.05質量部を混合し、窒素雰囲気下、攪拌しながら 170°C で2時間反応を行った。反応終了後、キシレンを系外へ除去しながら 200°C まで3時間かけて昇温し、 200°C でさらに7時間反応を続

け、数平均分子量：22,500のフィルム形成ポリマーD-1を得た。

[0097] ((製造例7) アルコールC-1の製造)

ビスフェノールAジグリシジルエーテル (BADGE、Aldrich 試薬、エポキシ当量172g/eq) : 50質量部、メタノール : 10質量部、水 : 1質量部、及びトリメチルアンモニウムクロリド : 0.005質量部を混合し、窒素雰囲気下、攪拌しながら60℃で2時間反応を行った。

反応終了後、減圧下140℃でメタノール及び残った水を留去し、アルコール性水酸基当量が約20000g/eqのアルコールC-1を得た。

[0098] [特性の評価方法]

以下、後述する実施例及び比較例の樹脂組成物の特性の評価方法を示す。

((1) フィルム保存安定性の評価)

実施例及び比較例のエポキシ樹脂組成物の50%MEK (メチルエチルケトン) 溶液を作製してワニスとした。ワニス調製直後に塗工機を用いて、PETフィルム上に厚さ約50μmに塗工した後、オーブンにて100℃で5分間乾燥を行い、接着フィルムを得た。

得られた接着フィルムに対し、FT-IR測定を行い、エポキシ基由来の926cm⁻¹のピーク (P1) とフェニル基由来の1510cm⁻¹のピーク (P2) とのピーク比率F1 (P1/P2) を算出した。

さらにこの接着フィルムを9℃で30日間保存した後に同様の手法でFT-IR測定を行い、保存後のピーク比率F2 (P1/P2) を算出した。

前記F1とF2とを比較するため、エポキシ基のピーク比率残存量 ((F2/F1) × 100) を算出した。エポキシ基のピーク比率残存量が90%以上99%以上であれば「◎」、70%以上90%未満であれば「○」、50%以上70%未満であれば「△」、50%未満であれば「×」と評価した。

[0099] ((2) 埋め込み性の評価)

ドライフィルムレジストを用いたダイレクトイメージング処理により描写された配線のライン/スペースが10μm/10μm、配線厚み7μmの配

線ラインを施したFR-5基板（17cm×34cm、厚さ0.4mm）上に、ロール式ラミネーターを用いて、圧着温度90℃、圧着圧力0.3～0.5MPa、ラミネート速度0.4m/分の条件で、前記（1）において作製した、接着フィルムを、PETフィルムを付けたままの状態にラミネートした。

配線間に樹脂が入っていない隙間を気泡と判断し、気泡の存在を目視で調べ、気泡が存在しない場合は「○」、存在する場合は「×」と評価した。

[0100] （（3）反り性の評価）

前記（（2）埋め込み性）の試験でラミネートした後、接着フィルムからPETフィルムを剥離し、さらに175℃×45分、40MPaで圧着硬化させ、試験片を得た。硬化後、室温にて、下に凸の状態に置き、試験片の17cmの一边を机の上に押し付けたときに、もう一边が机から浮いた高さを測定した。

このときの机からの高さが1.0cm未満を「◎」、1.0cm以上1.5cm未満を「○」、1.5以上3cm未満を「△」、3cm以上を「×」と評価した。

[0101] （（4）耐熱性の評価）

前記（（3）反り性）で作製した試験片において、気泡が存在しない部分を0.5cm×0.5cmの大きさに切断し、測定機器TMAQ400（TAインスツルメンタル社製）を用いて288℃一定で加熱し、膨れが生じるまでの時間を測定した。

膨れが生じるまでの時間が60分以上のものを「○」、45分以上60分未満のものを「△」、45分以下のものを「×」と評価した。

[0102] （（5）ピール強度の評価）

PETフィルムを剥がしたフィルム状接着剤を、FR-5基板と箔厚1/2ozの銅箔の間に挟み、165℃、30分間、40MPaで圧着した。次に、基板上の銅箔に対し、幅10mm、長さ150mmの部分に切れ込みを入れ、90度ピール強度測定を実施した。

ピール強度：1.0 kgf/cm以上を「◎」、0.8以上1.0未満 kgf/cmを「○」、0.6以上0.8未満を「△」、0.4以上0.6未満を「×」、0.4未満を「××」と評価した。

[0103] ((6) 誘電率、誘電正接の測定)

PETフィルムを剥がしたフィルム状接着剤を40枚重ね、減圧下で180℃、60分間、硬化し、硬化物を得た。

得られた硬化物を、幅2mm、長さ80mmに切断して試験片を得た。この試験片に対し、関東応用電子開発(株)製空洞共振器摂動法誘電率測定装置、及びアジレントテクノロジー(株)製ネットワークアナライザーE8362Bを使用して、空洞共振法で測定周波数1.0GHzにて誘電率(ϵ)、誘電正接($\tan \delta$)の測定を行った。

5本の試験片について測定を行い、平均値を算出し、 $\sqrt{\epsilon \times \tan \delta}$ の値が0.01未満を「◎」、0.01以上0.012未満を「○」、0.012以上0.015未満を「△」、0.015以上を「×」として評価した。

[0104] [実施例1~10]、[比較例1、2]

表1及び表2に記載の配合割合で、(A)成分、(B)成分、(D)成分、その他の硬化剤成分、充填剤(E)、及び添加剤(F)を、60℃に加温した溶剤に溶解又は均一に分散させ、その後、30℃まで冷却し、さらに(C)成分を混合して均一に分散させることで、エポキシ樹脂組成物を得た。

また、前記エポキシ樹脂組成物を、PETフィルム上に厚さ約50 μ mにダイコーターで塗工した後、オープンにて100℃で5分間乾燥を行うことにより、上記評価に用いた接着フィルムを作製した。

[0105] [エポキシ樹脂組成物の構成材料]

下記表1、表2に記載する各成分を以下に示す。

((A) エポキシ樹脂)

A-1 : エピクロン850CRP (ビスフェノールA型エポキシ樹脂、DIC(株)製、エポキシ当量175g/eq)

A-2 : YX4000 (ビフェニル型エポキシ樹脂、三菱ケミカル(株)製)

、エポキシ当量170g/e q)

A-3 : NC3000H (ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、日本化薬(株)製、エポキシ当量269g/e q)

A-4 : HP4710 (ナフタレン型エポキシ樹脂、DIC(株)製、エポキシ当量170g/e q)

A-5 : YX7760 (フッ素含有エポキシ樹脂、三菱ケミカル(株)製、エポキシ当量235g/e q)

[0106] ((B)成分)

B-1 : 製造例1のエポキシ樹脂用硬化剤1

B-2 : 製造例2のエポキシ樹脂用硬化剤2

B-3 : 製造例3のエポキシ樹脂用硬化剤3

B-4 : 製造例4のエポキシ樹脂用硬化剤4

B-5 : 製造例5のエポキシ樹脂用硬化剤5

[0107] (その他の硬化剤成分)

DMAP : 4-ジメチルアミノピリジン (広栄化学(株)製、水分量が1.7%、比表面積値0.1m²/g、篩下平均粒径D50が15.4μm、D99/D50が6.4)

LA7054 : (フェノールノボラック型樹脂、DIC(株)製、水酸基当量125g/e q)

LA3018 : (フェノールノボラック型樹脂、DIC(株)製、水酸基当量150g/e q)

EXB9460S : (活性エステル樹脂、DIC(株)製、エステル当量223g/e q)

HPC8000 : (活性エステル樹脂、DIC(株)製、エステル当量223g/e q)

[0108] ((C)成分)

C-1 : 製造例7のアルコール

C-2 : 3-フェノキシ-1-プロパノール (試薬、東京化成(株)製)

C-3 : 3-フェノキシ-1,2-プロパンジオール (試薬、東京化成 (株) 製)

[0109] ((D) フィルム形成ポリマー)

D-1 : 製造例6のフィルム形成ポリマー

D-2 : YP50 (フェノキシ樹脂 (日鉄ケミカル&マテリアル (株) 社製))

[0110] ((E) 成分)

E-1 : アミノシラン処理合成球状シリカSO-C2 ((株) アドマテックス製)

[0111] ((F) 成分)

F-1 : YED216L (1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、三菱ケミカル (株) 製)

F-2 : CDMDG (1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、昭和電工 (株) 製)

[0112]

[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	実施例8	実施例9	実施例10
A-1	質量部	5	5		8	15	5	5	5	5
A-2	質量部	15	5	20	7		10	10	5	5
A-3	質量部	10	15	10	10	5			5	5
A-4	質量部	5	5	5	5	10			10	5
A-5	質量部						15	15		10
B-1	質量部	4								
B-2	質量部		5			5				
B-3	質量部			4						
B-4	質量部			5			3	3	3	3
B-5	質量部				10					
DMAP	質量部									
LA7054	質量部	20		7	10					
LA3018	質量部		6			6	10	10	6	6
EXB9460S	質量部		20	20		20	20	20	20	20
HPG8000	質量部			20						
C-1	質量部	1	1	1						12
C-2	質量部			1						
C-3	質量部						0.001	0.0005	10	
D-1	質量部	10	10		10					
D-2	質量部			10		10	20	20	20	20
E-1	質量部	90	90	120	130	90	140	140	120	120
F-1	質量部			5	6				5	5
F-2	質量部						5	5		
合計	155.0	162.0	192.0	203.0	181.0	161.0	228.0	228.0	209.0	211.0
ファイル保存安定性	△	○	○	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎
埋め込み性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
反り性	△	○	○	◎	○	○	◎	◎	◎	○
耐熱性	○	△	△	○	△	△	○	○	△	×
ピール強度	○	○	◎	◎	◎	×	△	×	△	△
誘電率	3.6	3.7	3.6	3.5	3.6	3.7	3.3	3.3	3.8	3.7
誘電正接	0.007	0.006	0.005	0.0045	0.007	0.008	0.004	0.004	0.007	0.008
$\sqrt{\epsilon \times \tan \delta}$	△	○	◎	◎	△	○	◎	◎	△	×

[0113] [表2]

		比較例1	比較例2
A-1	質量部		
A-2	質量部	10	
A-3	質量部	20	20
A-4	質量部		10
A-5	質量部		
B-1	質量部		
B-2	質量部		
B-3	質量部		
B-4	質量部		
B-5	質量部		
DMAP	質量部	1	
LA7054	質量部		
LA3018	質量部	8	7
EXB9460S	質量部	15	20
HPC8000	質量部		
C-1	質量部		
C-2	質量部		
C-3	質量部		
D-1	質量部	10	
D-2	質量部		10
E-1	質量部	70	90
F-1	質量部		
F-2	質量部		
合計		134.0	157.0
フィルム保存安定性		×	◎
埋め込み性		×	×
反り性		△	○
耐熱性		△	×
ピール強度		×	××
誘電率		3.5	3.7
誘電正接		0.009	0.009
$\sqrt{\epsilon} \times \tan \delta$		×	×

[0114] 表1及び表2に示すように、実施例1～10においては、フィルム化後の保存安定性が良好で、微配線の埋め込み性や硬化性能に優れ、保存安定性と反応性の両立が可能な、エポキシ樹脂組成物が得られた。

[0115] 本出願は、2020年12月22日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2020-212769、及び2021年1月18日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2021-005649）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

[0116] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、多層化、配線の微細化及び高密度化、低誘電正接化等が求められる接着フィルム、プリント配線板、半導体チップパッケージ、及び半導体装置等の分野において、産業上の利用可能性を有している。

請求の範囲

[請求項1]

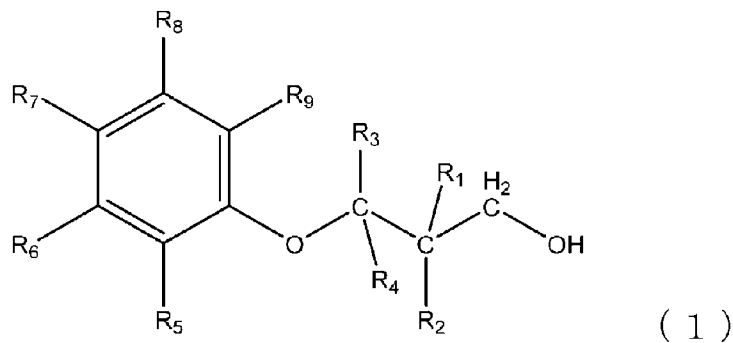
エポキシ樹脂（A）と、
潜在性硬化剤（B）と、
を、含有し、

前記潜在性硬化剤（B）は、25℃で固体であるエポキシ樹脂組成物。

[請求項2]

下記式（1）で示されるアルコール（C）をさらに含む、
請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化1]



（前記式（1）中、 $R_1 \sim R_9$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、芳香族基、ヘテロ原子を含む置換基、及びハロゲン原子を含む置換基よりなる群から選ばれる一種であり、 $R_1 \sim R_9$ は、それぞれ同一であっても、異なってもよく、また、 $R_5 \sim R_9$ から選ばれるいずれかが互いに結合して環構造を形成していてもよく、該環構造は式中に示されているベンゼン環との縮合環であってもよい。）

[請求項3]

前記潜在性硬化剤（B）が、アミン部位を有するアミン系硬化剤である、

請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項4]

前記潜在性硬化剤（B）は、

篩下積算分率50%の粒径D50が0.3μmを超えて10μm以下であり、

篩下積算分率99%の粒径D99と前記篩下積算分率50%の前記粒径D50との比率(D99/D50)で表される粒度分布が6以下である、

請求項1乃至3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項5]

前記潜在性硬化剤(B)は、

比表面積値(=Y(m²/g))と前記篩下積算分率50%の前記粒径D50(=X(μm))とが、下記式(2)で表される関係を満たす、

請求項1乃至4のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

$$4.0X - 1 \leq Y \leq 8.3X - 1 \quad (2)$$

(前記潜在性硬化剤(B)がカプセル化剤で硬化剤成分をカプセル化したものである場合、カプセル化前の前記硬化剤成分が上記式(2)を満たす。)

[請求項6]

前記潜在性硬化剤(B)は、

硬化剤成分であるコア(c)と、前記コア(c)を被覆するシェル(s)と、を有し、

前記シェル(s)は、少なくとも、波数1630cm⁻¹以上1680cm⁻¹以下の赤外線を吸収する結合基(x)と、波数1680cm⁻¹以上1725cm⁻¹以下の赤外線を吸収する結合基(y)と、波数1730cm⁻¹以上1755cm⁻¹以下の赤外線を吸収する結合基(z)と、を有する、

請求項1乃至5のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項7]

前記式(1)中のR₁が、ヒドロキシル基である、

請求項2乃至6のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項8]

前記アルコール(C)を、

前記エポキシ樹脂(A)と前記潜在性硬化剤(B)の合計100質量部に対し、

0.001質量部以上20質量部以下、含有する、

- 請求項 2 乃至 7 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項 9] 前記アルコール (C) を、
前記エポキシ樹脂 (A) と前記潜在性硬化剤 (B) の合計 100 質量部に対し、
0.1 質量部以上 20 質量部以下、含有する、
請求項 2 乃至 8 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項 10] 前記潜在性硬化剤 (B) 以外に、フェノール系硬化剤、活性エステル硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、及びチオール系硬化剤よりなる群から選択される一種以上の硬化剤を、さらに含む、
請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項 11] フィルム形成性ポリマー (D) を、さらに含む、
請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項 12] 充填剤 (E) をさらに含む、
請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項 13] 前記充填剤 (E) が、無機充填剤である、
請求項 1 乃至 12 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項 14] 添加剤 (F) をさらに含む、
請求項 1 乃至 13 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項 15] 支持体と、
前記支持体上に請求項 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層と、
を、有する、
接着フィルム。
- [請求項 16] 厚さが 20 μm 以下である、
請求項 15 に記載の接着フィルム。
- [請求項 17] プリント配線板のビルドアップ層形成用の接着フィルムである、
請求項 15 又は 16 に記載の接着フィルム。
- [請求項 18] 半導体チップパッケージの絶縁層用の接着フィルムである、

請求項 15 又は 16 に記載の接着フィルム。

[請求項19] 請求項 15 又は 16 に記載の接着フィルムを硬化した層を含む、プリント配線板。

[請求項20] 請求項 15 又は 16 に記載の接着フィルムを硬化した層を含む、半導体チップパッケージ。

[請求項21] 請求項 19 に記載のプリント配線板及び／又は請求項 20 に記載の半導体チップパッケージを備える、半導体装置。

[請求項22] 請求項 15 又は 16 に記載の接着フィルムを、圧着圧力 40 MPa 以下の条件下でラミネートし、その後、温度 220℃以下の加熱条件下で積層材、又は半導体チップパッケージを製造する、
接着フィルムの使用方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/046127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08G 59/40</i>(2006.01)i; <i>C09J 7/35</i>(2018.01)i; <i>C09J 11/04</i>(2006.01)i; <i>C09J 11/06</i>(2006.01)i; <i>C09J 11/08</i>(2006.01)i; <i>C09J 163/00</i>(2006.01)i; <i>H01L 21/52</i>(2006.01)i; <i>H01L 23/29</i>(2006.01)i; <i>H01L 23/31</i>(2006.01)i; <i>H05K 3/46</i>(2006.01)i FI: C08G59/40; C09J163/00; C09J11/04; C09J11/06; C09J11/08; H01L23/30 R; H01L21/52 E; H05K3/46 T; C09J7/35</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G59/40; C09J7/35; C09J11/04; C09J11/06; C09J11/08; C09J163/00; H01L21/52; H01L23/29; H01L23/31; H05K3/46		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	総説 エポキシ樹脂 基礎編I, 初版, 19 November 2003, pp. 186-191, non-official translation (Review, Epoxy resins. foundation I, first edition) pp. 186-191	1, 3-4, 10, 12-14
X	JP 2017/095570 A (ASAHI KASEI CORP.) 01 June 2017 (2017-06-01) claims, paragraph [0093], examples	1, 3-4, 6, 10-16
Y		17-22
X	JP 2014-156515 A (AJINOMOTO CO., INC.) 28 August 2014 (2014-08-28) claims, paragraphs [0062]-[0079], [0097], examples, comparative example (particularly, comparative example 6)	1, 3-4, 10-22
Y		17-22
X	JP 60-079031 A (SUMITOMO KAGAKU KOGYO KK) 04 May 1985 (1985-05-04) claims, page 2, upper left column, examples	1-3, 7-9
X	JP 60-079030 A (SUMITOMO KAGAKU KOGYO KK) 04 May 1985 (1985-05-04) claims, page 2, upper left column, examples	1-3, 7-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 01 February 2022		Date of mailing of the international search report 22 February 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/046127

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-220205 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 18 August 2005 (2005-08-18) claims, paragraph [0026], examples	1-2, 7
X	JP 2005-179580 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 07 July 2005 (2005-07-07) claims, paragraphs [0023], [0025], examples	1-2, 7
A	WO 2016/080202 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 26 May 2016 (2016-05-26) paragraph [0063]	1-22
A	JP 2019-127507 A (NATOKO KK) 01 August 2019 (2019-08-01) paragraph [0162]	1-22
A	WO 2011/039879 A1 (IHI AEROSPACE CO., LTD.) 07 April 2011 (2011-04-07) paragraph [0039]	1-22
A	JP 2017/095571 A (ASAHI KASEI CORP.) 01 June 2017 (2017-06-01) claims, examples	1-22
P, A	JP 2021-155508 A (ASAHI KASEI CORP.) 07 October 2021 (2021-10-07) claims, examples	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/046127

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-095570 A	01 June 2017	(Family: none)	
JP 2014-156515 A	28 August 2014	KR 10-2014-0102613 A	
JP 60-079031 A	04 May 1985	(Family: none)	
JP 60-079030 A	04 May 1985	(Family: none)	
JP 2005-220205 A	18 August 2005	(Family: none)	
JP 2005-179580 A	07 July 2005	(Family: none)	
WO 2016/080202 A1	26 May 2016	US 2017/0362427 A1 paragraph [0103] EP 3222646 A1 CN 107001592 A KR 10-2017-0084027 A	
JP 2019-127507 A	01 August 2019	(Family: none)	
WO 2011/039879 A1	07 April 2011	(Family: none)	
JP 2017-095571 A	01 June 2017	(Family: none)	
JP 2021-155508 A	07 October 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G 59/40(2006.01)i; C09J 7/35(2018.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; H01L 21/52(2006.01)i; H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i; H05K 3/46(2006.01)i FI: C08G59/40; C09J163/00; C09J11/04; C09J11/06; C09J11/08; H01L23/30 R; H01L21/52 E; H05K3/46 T; C09J7/35</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G59/40; C09J7/35; C09J11/04; C09J11/06; C09J11/08; C09J163/00; H01L21/52; H01L23/29; H01L23/31; H05K3/46</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年																
日本国実用新案公報	1922-1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>総説 エポキシ樹脂 基礎編 I, 初版, 2003.11.19, 第186-191頁 第186-191頁</td> <td>1,3-4,10,12-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-095570 A (旭化成株式会社) 01.06.2017 (2017-06-01) 特許請求の範囲, 段落[0093], 実施例</td> <td>1,3-4,6,10-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>17-22</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-156515 A (味の素株式会社) 28.08.2014 (2014-08-28) 特許請求の範囲, 段落[0062]-[0079], [0097], 実施例, 比較例(特に比較例6)</td> <td>1,3-4,10-22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>17-22</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 60-079031 A (住友化学工業株式会社) 04.05.1985 (1985-05-04) 特許請求の範囲, 第2頁左上欄, 実施例</td> <td>1-3,7-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 60-079030 A (住友化学工業株式会社) 04.05.1985 (1985-05-04) 特許請求の範囲, 第2頁左上欄, 実施例</td> <td>1-3,7-9</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	総説 エポキシ樹脂 基礎編 I, 初版, 2003.11.19, 第186-191頁 第186-191頁	1,3-4,10,12-14	X	JP 2017-095570 A (旭化成株式会社) 01.06.2017 (2017-06-01) 特許請求の範囲, 段落[0093], 実施例	1,3-4,6,10-16	Y		17-22	X	JP 2014-156515 A (味の素株式会社) 28.08.2014 (2014-08-28) 特許請求の範囲, 段落[0062]-[0079], [0097], 実施例, 比較例(特に比較例6)	1,3-4,10-22	Y		17-22	X	JP 60-079031 A (住友化学工業株式会社) 04.05.1985 (1985-05-04) 特許請求の範囲, 第2頁左上欄, 実施例	1-3,7-9	X	JP 60-079030 A (住友化学工業株式会社) 04.05.1985 (1985-05-04) 特許請求の範囲, 第2頁左上欄, 実施例	1-3,7-9
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																								
X	総説 エポキシ樹脂 基礎編 I, 初版, 2003.11.19, 第186-191頁 第186-191頁	1,3-4,10,12-14																								
X	JP 2017-095570 A (旭化成株式会社) 01.06.2017 (2017-06-01) 特許請求の範囲, 段落[0093], 実施例	1,3-4,6,10-16																								
Y		17-22																								
X	JP 2014-156515 A (味の素株式会社) 28.08.2014 (2014-08-28) 特許請求の範囲, 段落[0062]-[0079], [0097], 実施例, 比較例(特に比較例6)	1,3-4,10-22																								
Y		17-22																								
X	JP 60-079031 A (住友化学工業株式会社) 04.05.1985 (1985-05-04) 特許請求の範囲, 第2頁左上欄, 実施例	1-3,7-9																								
X	JP 60-079030 A (住友化学工業株式会社) 04.05.1985 (1985-05-04) 特許請求の範囲, 第2頁左上欄, 実施例	1-3,7-9																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																										
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献													
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																									
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																									
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																									
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																									
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																										
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>01.02.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>22.02.2022</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>佐藤 貴浩 4J 5811</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-220205 A (日本化薬株式会社) 18.08.2005 (2005 - 08 - 18) 特許請求の範囲, 段落[0026], 実施例	1-2, 7
X	JP 2005-179580 A (日本化薬株式会社) 07.07.2005 (2005 - 07 - 07) 特許請求の範囲, 段落[0023], [0025], 実施例	1-2, 7
A	WO 2016/080202 A1 (東レ株式会社) 26.05.2016 (2016 - 05 - 26) 段落[0063]	1-22
A	JP 2019-127507 A (ナトコ株式会社) 01.08.2019 (2019 - 08 - 01) 段落[0162]	1-22
A	WO 2011/039879 A1 (株式会社 I H I エアロスペース) 07.04.2011 (2011 - 04 - 07) 段落[0039]	1-22
A	JP 2017-095571 A (旭化成株式会社) 01.06.2017 (2017 - 06 - 01) 特許請求の範囲, 実施例	1-22
P, A	JP 2021-155508 A (旭化成株式会社) 07.10.2021 (2021 - 10 - 07) 特許請求の範囲, 実施例	1-22

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/046127

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-095570 A	01.06.2017	(ファミリーなし)	
JP 2014-156515 A	28.08.2014	KR 10-2014-0102613 A	
JP 60-079031 A	04.05.1985	(ファミリーなし)	
JP 60-079030 A	04.05.1985	(ファミリーなし)	
JP 2005-220205 A	18.08.2005	(ファミリーなし)	
JP 2005-179580 A	07.07.2005	(ファミリーなし)	
WO 2016/080202 A1	26.05.2016	US 2017/0362427 A1 段落[0103] EP 3222646 A1 CN 107001592 A KR 10-2017-0084027 A	
JP 2019-127507 A	01.08.2019	(ファミリーなし)	
WO 2011/039879 A1	07.04.2011	(ファミリーなし)	
JP 2017-095571 A	01.06.2017	(ファミリーなし)	
JP 2021-155508 A	07.10.2021	(ファミリーなし)	