

(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
2025年2月6日(06.02.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/028611 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/50 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) C09J 163/00 (2006.01)
C08K 5/18 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)
C08K 5/22 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/027545

(22) 国際出願日: 2024年8月1日(01.08.2024)

(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 2023-125550 2023年8月1日(01.08.2023) JP
特願 2023-125565 2023年8月1日(01.08.2023) JP

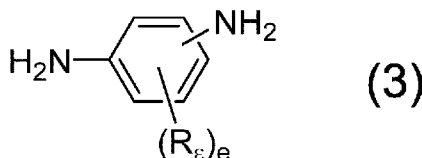
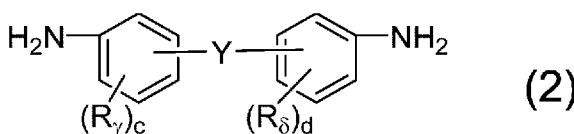
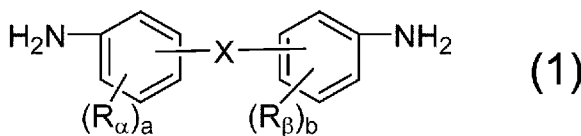
(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 加藤 聡(KATO, Satoshi); 〒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). 佐藤 雄太(SATO, Yuta); 〒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). 岡本 凌輔(OKAMOTO, Ryoosuke); 〒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-

(54) Title: CURING AGENT FOR EPOXY RESINS, EPOXY RESIN COMPOSITION, CURED OBJECT, SEALING MATERIAL, AND ADHESIVE

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂用硬化剤、エポキシ樹脂組成物、硬化物、封止材及び接着剤



(57) Abstract: Provided is a curing agent for epoxy resins which comprises an aromatic amine compound represented by formula (1), (2), or (3) and an aromatic amine adduct that is a product of reaction between an aromatic amine compound (A-1) and a reactive compound having a functional group capable of reacting with the aromatic amine compound. R_α and R_β in formula (1), R_γ and R_δ in formula (2), and R_ε in formula (3) each independently represent a C1-C20 monovalent organic group or a halogen atom; a and b are each independently an integer of 0-4; X represents a divalent organic group having one or more aromatic rings or represents -O-, -CO-, -C(=O)O-, -SO₂-, or -C(=O)NH-; c and d are each independently an integer of 1-4; Y represents a divalent organic group or a single

1 六本木ヒルズ森タワー 2 3 階 T M I
 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, 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.

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

bond; and e is an integer of 1-4.

(57) 要約: 式(1)、式(2)又は式(3)で表される芳香族アミン化合物と、芳香族アミン化合物(A-1)と、芳香族アミン化合物と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である芳香族アミンアダクトと、を含むエポキシ樹脂用硬化剤。式(1)中の R_a 及び $R_{\beta 2}$ 、式(2)中の R_γ 及び R_δ 、式(3)中の R_e はそれぞれ独立に炭素数1~20の1価の有機基又はハロゲンを表し、a及びbはそれぞれ独立に0~4の整数であり、Xは芳香環を1つ以上有する二価の有機基又は-O-、-CO-、-C(=O)O-、-SO₂-、若しくは-C(=O)NH-を表す。c及びdはそれぞれ独立に1~4の整数であり、Yは2価の有機基又は単結合を表す。eは1~4の整数である。

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂用硬化剤、エポキシ樹脂組成物、硬化物、封止材及び接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂用硬化剤、エポキシ樹脂組成物、硬化物、封止材及び接着剤に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、その硬化物が種々の性能を有することから、塗料、電気電子用絶縁材料、接着剤等の幅広い用途に利用されている。

[0003] 特許文献1には、特定の一般式で表されるエポキシ樹脂が記載されている。

[0004] 特許文献2には、(A) エポキシ樹脂、(B) 芳香族アミン系硬化剤、(C) 硬化促進剤、及び(D) 安定化剤を含有してなり、上記(A) エポキシ樹脂中の全エポキシ基1当量に対する上記(B) 芳香族アミン系硬化剤中の全アミノ基の当量の比が0.7～1.5であり、上記(C) 硬化促進剤がアリールボレート塩又はアリールボラン錯体から選ばれる有機ホウ素化合物であり、上記(D) 安定化剤がアリールホスフィンからなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第6282515号公報

特許文献2：特開2019-172738号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 現在、一般的に使用されているエポキシ樹脂組成物としては、使用時にエポキシ樹脂と硬化剤とを混合する、いわゆる二液性エポキシ樹脂組成物がある。

[0007] 二液性エポキシ樹脂組成物は、室温で硬化し得る反面、エポキシ樹脂と硬化剤とを別々に保管し、必要に応じて両者を計量及び混合した後に使用する。そのため、保管及び取り扱いが煩雑である。その上、使用可能時間が限られているため、予め大量に混合しておくことができず、配合頻度が多くなり、効率の低下を免れない、という課題がある。

[0008] こうした二液性エポキシ樹脂組成物の課題を解決する目的で、これまでいくつかの一液性エポキシ樹脂組成物が提案されてきている。例えば、エポキシ樹脂用硬化剤をエポキシ樹脂に配合したエポキシ樹脂組成物が挙げられる。

[0009] ところで、昨今の電子デバイス機器に対する要求は多岐にわたる。上記要求としては、例えば、小型化、高機能化、軽量化、高機能化、多機能化等が挙げられる。より具体的には、例えば、半導体のチップの実装技術において、電極パッド及びパッドピッチのファインピッチ化による一層の微細化、小型化及び高密度化が求められている。

また、バンプ接続部及びチップの回路面を保護する等の目的でチップと基板との隙間に配置する接着剤としてアンダーフィルが用いられる。高度なファインピッチ化の要求を満たす観点から、より狭いギャップに浸透するアンダーフィルが求められている。

さらに、近年、ファインピッチ化だけではなく半導体チップの大面積化の要求も進んでいることから、アンダーフィルの浸透時間が増加する可能性がある。そのため、アンダーフィルとしては、浸透時の高温環境及び保管中において粘度変化が小さいことも求められる。

[0010] 以上のように、一液性エポキシ樹脂組成物を構成する潜在性硬化剤にはエポキシ樹脂と混合した後の良好な硬化性と保存安定性との両立が求められる。さらには炭素繊維やガラス繊維などの密集繊維間、電子部材の狭ギャップ部位等の微細な領域に対する良好な浸透性も求められる。

[0011] 上記特許文献1は、使用されている硬化剤は固形であり、狭いギャップへの浸透性に改善の余地がある。

[0012] 上記特許文献 2 は、硬化剤の保存安定性及び接着性向上のために添加剤を加える等の工程を要し、保管及び取り扱い性の観点から改善の余地がある。

[0013] 本発明が解決しようとする課題は、エポキシ樹脂と混合した後に、浸透性に優れ、かつ、硬化性と保存安定性とを両立できるエポキシ樹脂用硬化剤、上記エポキシ樹脂用硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物、硬化物、封止材及び接着剤を提供することである。

課題を解決するための手段

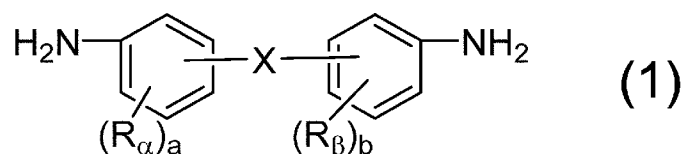
[0014] 本実施形態は、下記の態様を含む。

< 1 > 下記式 (1)、下記式 (2) 又は下記式 (3) で表される芳香族アミン化合物 (A-1) と、

前記芳香族アミン化合物 (A-1) と、前記芳香族アミン化合物 (A-1) と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である芳香族アミンアダクト (A-2) と、

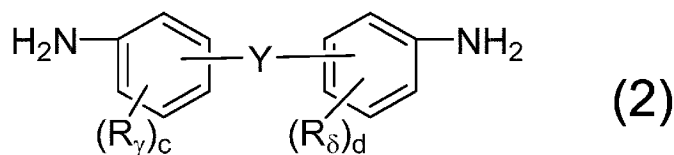
を含むエポキシ樹脂用硬化剤。

[0015] [化1]



[0016] 式 (1) 中、 R_α 及び R_β は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基又はハロゲンを表し、 a 及び b は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数であり、 X は芳香環を 1 つ以上有する二価の有機基、又は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、若しくは $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ を表す。

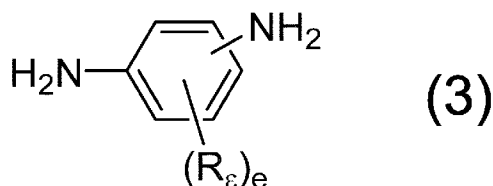
[0017] [化2]



[0018] 式 (2) 中、 R_γ 及び R_δ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基又はハロゲンを表し、 c 及び d は、それぞれ独立に、1 ~ 4 の整数であ

り、Yは2価の有機基又は単結合を表す。

[0019] [化3]



[0020] 式(3)中、 R_e は、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 e は1～4の整数である。

<2> 昇温速度5℃/分で測定される示差走査型熱量分析(DSC分析)により検出されるガラス転移温度(T_g)が、10℃以下である<1>に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

<3> 昇温速度5℃/分で測定される示差走査型熱量分析(DSC分析)により検出される少なくとも1つの融点(T_m)が、60℃以下である<1>又は<2>に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

<4> 芳香族アミン化合物(A-1)と、

前記芳香族アミン化合物と、前記芳香族アミン化合物と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である芳香族アミンアダクト(A-2)と、

を含み、

昇温速度5℃/分で示差走査型熱量分析(DSC分析)により検出されるガラス転移温度(T_g)が、20℃以下であるエポキシ樹脂用硬化剤。

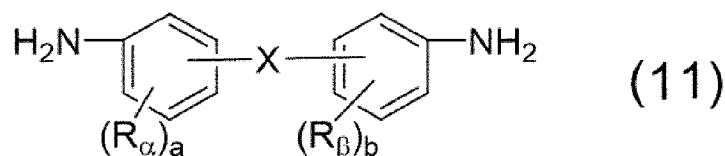
<5> 昇温速度5℃/分の示差走査型熱量分析(DSC分析)により検出されるガラス転移温度(T_g)が、5℃以下である<4>に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

<6> 昇温速度5℃/分の示差走査型熱量分析(DSC分析)により検出されるガラス転移温度(T_g)が、-20℃以下である<4>又は<5>に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

<7> 前記芳香族アミン化合物(A-1)が、下記式(11)又は下記式(12)で表される芳香族アミン化合物である<4>～<6>のいずれか1

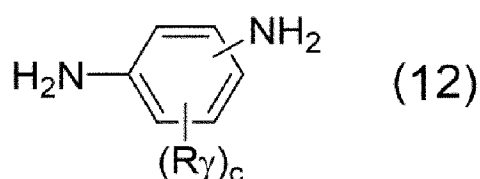
つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

[0021] [化4]



[0022] 式(11)中、 R_α 及び R_β は、それぞれ独立に、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 a 及び b は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、 X は2価の有機基又は単結合を表す。

[0023] [化5]



[0024] 式(12)中、 R_γ は、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 c は1～4の整数である。

<8> -50℃～200℃の温度範囲において、昇温速度5℃/分で測定される示差走査型熱量分析(DSC分析)において、-20℃～60℃の範囲において、融点(T_m)が検出されない<1>～<7>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

<9> 前記芳香族アミンアダクト(A-2)が、前記芳香族アミン化合物(A-1)1分子に対して前記反応性化合物1分子が付加した芳香族アミンアダクト(A-2-1)を含み、

液体クロマトグラフィー分析(UV検出器)から得られる、前記芳香族アミン化合物(A-1)と前記芳香族アミンアダクト(A-2-1)との比率(A-1/A-2-1)が、0.10～0.45である<1>～<8>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

<10> 前記芳香族アミンアダクト(A-2)が、前記芳香族アミン化合物(A-1)1分子に対して前記反応性化合物1分子が付加した芳香族アミ

シアダクト（A-2-1）を含み、

液体クロマトグラフィー分析（UV検出器）から得られる、前記芳香族アミン化合物（A-1）と前記芳香族アミンシアダクト（A-2-1）との比率（A-1/A-2-1）が、0.5～2.0である＜1＞～＜8＞のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

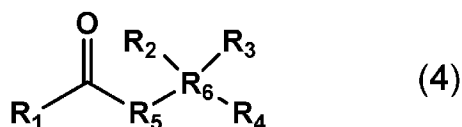
＜11＞ 前記反応性化合物が、分子内に1つのグリシジル基を有する化合物である＜1＞～＜10＞のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

＜12＞ ＜1＞～＜11＞のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂（B）と、無機充填剤（C）と、を含むエポキシ樹脂組成物。

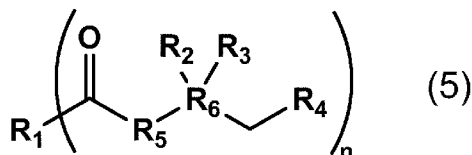
＜13＞ さらに、硬化促進剤（D）を含む＜12＞に記載のエポキシ樹脂組成物。

＜14＞ 前記硬化促進剤（D）が下記式（4）、下記式（5）又は下記式（6）で表される化合物（D-1）、及び、イミダゾール系化合物（D-2）からなる群から選択される少なくとも1つである＜13＞に記載のエポキシ樹脂組成物。

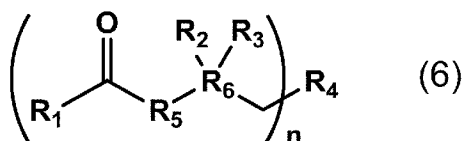
[0025] [化6]



[0026] [化7]



[0027] [化8]



[0028] （式（4）～式（6）中、R₁は、各々独立して、水素原子を表すか、又は、

水酸基、カルボニル基、エステル結合若しくはエーテル結合を有していてもよい、炭素数1～15の n 価の有機基を表し； R_2 及び R_3 は、各々独立して、無置換又は置換基を有する、炭素数1～12のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基を表すか、又は、連結して炭素数7以下のヘテロ環を形成し； R_4 は、各々独立して、水素原子を表すか、又は、酸素原子を含んでもよい、炭素数1～50の n 価の有機基を表し； n は1～3の整数を表す。 R_5 は負の電荷を有する窒素原子を表し、 R_6 は正の電荷を有する窒素原子を表す。）

<15> 前記無機充填剤(C)の含有量が、エポキシ樹脂組成物の全量に対して、40質量%～70質量%である<12>～<14>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

<16> 110℃で60分間放置した後の粘度(η_2)が、0.01Pa・s～1.50Pa・sである<12>～<15>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

<17> 110℃で5分間放置した後の粘度(η_1)に対する110℃で60分間放置した後の粘度(η_2)の比率(増粘率、 η_2/η_1)が1.0倍以上40.0倍以下であり、

165℃で硬化させた際の反応率が80%以上99%以下である<16>に記載のエポキシ樹脂組成物。

<18> 25℃における粘度が50Pa・s以下である<12>～<17>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

<19> <12>～<18>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

<20> <19>に記載の硬化物を含む封止材。

<21> 半導体用封止材である<20>に記載の封止材。

<22> <12>～<18>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物を含む接着剤。

<23> <19>に記載の硬化物を含む半導体パッケージ。

< 2 4 > < 1 2 >に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体パッケージを製造する工程を含む半導体パッケージの製造方法。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、エポキシ樹脂と混合した後に、浸透性に優れ、かつ、硬化性と保存安定性とを両立できるエポキシ樹脂用硬化剤、上記エポキシ樹脂用硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物、硬化物、封止材及び接着剤を提供できる。

発明を実施するための形態

[0030] 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。

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

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。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

[0031] 本実施形態は、以下の第1実施形態及び第2実施形態を含む。

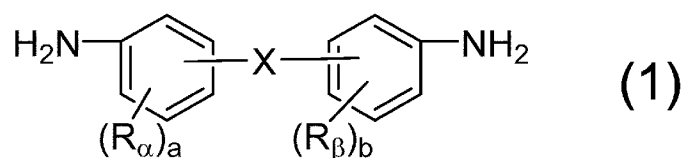
[0032] [第1実施形態]

《エポキシ樹脂用硬化剤》

第1実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、下記式(1)、下記式(2)又は下記式(3)で表される芳香族アミン化合物(A-1)と、

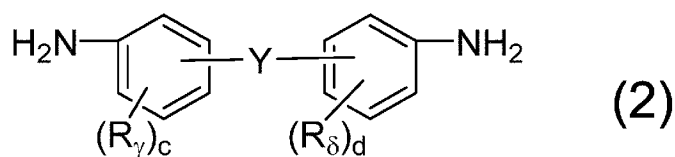
芳香族アミン化合物(A-1)と、芳香族アミン化合物(A-1)と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である芳香族アミンアダクト(A-2)と、
を含む。

[0033] [化9]



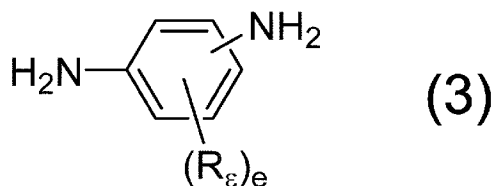
[0034] 式(1)中、 R_α 及び R_β は、それぞれ独立に、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 a 及び b は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、 X は芳香環を1つ以上有する二価の有機基、又は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、若しくは $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ を表す。

[0035] [化10]



[0036] 式(2)中、 R_γ 及び R_δ は、それぞれ独立に、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 c 及び d は、それぞれ独立に、1～4の整数であり、 Y は2価の有機基又は単結合を表す。

[0037] [化11]



[0038] 式(3)中、 R_ϵ は、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 e は1～4の整数である。

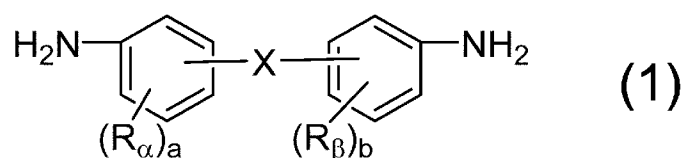
[0039] 第1実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、上記の各構成を含むことで、エ

ポキシ樹脂と混合した後に、浸透性に優れ、かつ、硬化性と保存安定性とを両立できる。

[0040] <芳香族アミン化合物 (A-1)>

芳香族アミン化合物 (A-1) は、式 (1)、下記式 (2) 又は下記式 (3) で表される。

[0041] [化12]



[0042] 式 (1) 中、 R_{α} 及び R_{β} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基又はハロゲンを表し、 a 及び b は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数であり、 X は芳香環を 1 つ以上有する二価の有機基、又は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-SO_2-$ 、若しくは $-C(=O)NH-$ を表す。

X は、より好ましくは、芳香環を 1 つ以上有する二価の有機基、又は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、若しくは $-C(=O)NH-$ を表す。これによって、反応性及びエポキシ樹脂との相溶性が低下することで、粘度の安定性には優れるものの硬化性に劣り、 T_g が低くなることを防ぐことができる。

[0043] R_{α} 及び R_{β} において、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基は、好ましくは炭素数 1 ~ 10 であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 5 であり、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 3 である。

a 及び b は、それぞれ独立に、好ましくは 0 ~ 2 の整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

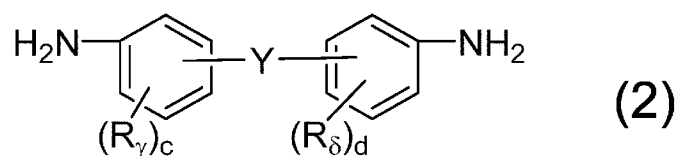
X において、芳香環を 1 つ以上有する二価の有機基としては、芳香環を 1 つ有することが好ましく、ベンゼン環を 1 つ有することがより好ましい。

式 (1) で表される芳香族アミン化合物の例としては、例えば、4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート (APAB)、2-メチル-4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート、3-メチル-4-アミノフェニル-

4-アミノベンゾエート、2-フルオロ-4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート、3-フルオロ-4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート、3-メチル-4-アミノフェニル-3-メチル-4-アミノベンゾエート、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン等を挙げることができ、これらからなる群から選択される1種以上を使用することが好ましい。

上記の中でも、エポキシ樹脂と混合した後に、硬化性と保存安定性とを両立する観点から、式(1)で表される芳香族アミン化合物は、Xとして-O-、-CO-、-C(=O)O-若しくは-C(=O)NH-を有することが好ましく、-CO-、-C(=O)O-若しくは-C(=O)NH-結合を有することが好ましく、-C(=O)O-結合を有することがより好ましい。

[化13]



[0045] 式(2)中、 R_γ 及び R_δ は、それぞれ独立に、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 c 及び d は、それぞれ独立に、1～4の整数であり、 Y は2価の有機基又は単結合を表す。

[0046] R_γ 及び R_δ において、炭素数1～20の1価の有機基は、好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数1～5であり、さらに好ましくは炭素数1～3である。

c 及び d は、それぞれ独立に、好ましくは0～2の整数であり、より好ましくは0又は1である。

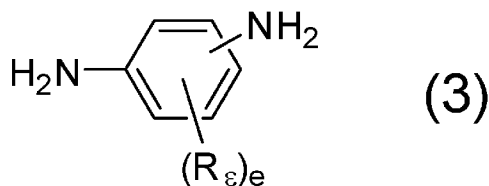
なお、式(2)で表される芳香族アミン化合物は、式(1)で表される芳香族アミン化合物以外の化合物である。そのため、式(2)の Y において、2価の有機基は芳香環を有しない2価の有機基であり得る。

[0047] 式(2)で表される芳香族アミン化合物の例としては、例えば、 m -トリジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-5, 5'-テトラエチルジフェニルメタン等を挙げることができ、これらから群から選択される1種以上を使用することが好ましい。

上記の中でも、エポキシ樹脂と混合した後に、硬化性と保存安定性とを両立する観点から、式(2)で表される芳香族アミン化合物としては、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンがより好ましい。

[0048]

[化14]



[0049] 式(3)中、 R_{ϵ} は、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 e は1～4の整数である。

R_{ϵ} において、炭素数1～20の1価の有機基は、好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数1～5であり、さらに好ましくは炭素数1～3である。

e は、好ましくは1～3の整数であり、より好ましくは1又は2である。

[0050] 式(3)で表される芳香族アミン化合物の例としては、例えば、ジエチルトルエンジアミン(2,4-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエン、2,6-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエン)、ジメチルチオトルエンジアミン等を挙げることができ、これらからなる群から選択される1種以上を使用することが好ましい。

上記の中でも、エポキシ樹脂と混合した後に、硬化性と保存安定性とを両立する観点から、式(3)で表される芳香族アミン化合物としては、ジエチルトルエンジアミン(2,4-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエン及び2,6-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエン)が好ましい。

[0051] <芳香族アミンアダクト(A-2)>

芳香族アミンアダクト(A-2)は、芳香族アミン化合物(A-1)と、芳香族アミン化合物(A-1)と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である。

[0052] (反応性化合物)

反応性化合物は、芳香族アミン化合物(A-1)と反応し得る官能基を有する。

上記官能基としては、例えば、 $-C(=O)OC(=O)-$ 基、カルボキシル基、スルホ基、イソシアナト基、カルボニル基、エポキシ基、フルオロ

基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基等が挙げられる。

[0053] 反応性化合物は、酸無水物、酸二無水物、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、イソシアネート化合物、尿素化合物、エポキシ化合物及びハロゲン化アルキル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

[0054] カルボン酸化合物としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、ダイマー酸等が挙げられる。

[0055] スルホン酸化合物としては、例えば、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

[0056] イソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂肪族トリイソシアネート、ポリイソシアネートを挙げるができる。

脂肪族ジイソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げるができる。

脂環式ジイソシアネートの例としては、イソホロンジイソシアネート、4-4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1,4-イソシアナトシクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン、1,3-ビス(2-イソシアナトプロピル-2-イル)-シクロヘキサン等を挙げるができる。

芳香族ジイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート等を挙げるができる。

脂肪族トリイソシアネートの例としては、1,3,6-トリイソシアネートメチルヘキサン、2,6-ジイソシアナトヘキサン酸-2-イソシアナトエチル等を挙げるができる。

ポリイソシアネートの例としては、ポリメチレンポリフェニルポリイソシ

アネートや上記ジイソシアネート化合物から誘導されるポリイソシアネートが例示される。

上記ジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートとしては、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレタン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート、カルボジイミド型ポリイソシアネート等がある。

尿素化合物としては、例えば、尿素、メチル尿素、ジメチル尿素、エチル尿素、*t*-ブチル尿素等が挙げられる。

[0057] エポキシ化合物としては、モノエポキシ化合物、多価エポキシ化合物のいずれか、又はそれらの混合物が用いられる。

モノエポキシ化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル 1020304050 (5) JPWO2004/037885 A12004. 5. 6ル、フェニ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、ドデシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、パラ-*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、パラキシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート等を挙げることができる。

多価エポキシ化合物としては、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、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、テトラフルオロビスフェノールA等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ化合物；ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等の2価フェノール類をグリシジル化したエポキシ化合物；1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4-(1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチリデン)

ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ化合物；1, 1, 2, 2, -テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ化合物；フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ化合物；グリセリン、ポリエチレングリコール等の多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ化合物；p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ化合物；フタル酸、テレフタル酸等のポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ化合物；4, 4-ジアミノジフェニルメタン、m-アミノフェノール等のアミン化合物をグリシジル化したエポキシ化合物、トリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ化合物をグリシジル化したエポキシ化合物などのグリシジル型エポキシ化合物；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等の脂環族エポキシ化合物；等が挙げられる。

[0058] 上記の中でも、硬化性及び保存安定性に優れる観点から、反応性化合物としては、エポキシ化合物が好ましく、分子内に1つのグリシジル基を有するエポキシ化合物であることがより好ましい。

[0059] エポキシ化合物の全塩素量は、高い硬化性と保存安定性の両立のためには、400ppm以下が好ましい。より好ましくは300ppm以下であり、さらに好ましくは200ppm以下であり、特に好ましくは180ppm以下であり、より一層好ましくは150ppm以下であり、さらに一層好ましくは100ppm以下であり、特に一層好ましくは80ppm以下であり、さらにより一層好ましくは50ppm以下である。

第1実施形態において全塩素量とは、化合物中に含まれる有機塩素及び無機塩素の総量のことであり、化合物に対する質量基準の値である。

全塩素の内、1, 2-クロロヒドリン基に含まれる塩素は一般に加水分解

性塩素と呼ばれるが、第1実施形態に使用されるエポキシ化合物中の加水分解性塩素量は、好ましくは50ppm以下、より好ましくは0.01~20ppm、さらに好ましくは0.05~10ppmである。加水分解性塩素量が50ppm以下であれば、高い硬化性と保存安定性の両立に対し有利であり、優れた電気特性を示し好ましい。

第1実施形態において、エポキシ化合物の全塩素量を低減させたい場合、非プロトン溶媒中で塩基触媒を用いて脱塩素反応を行い、その後水洗によりエポキシ化合物を精製する方法や、ビス（トリアルキルシリル）アミド金属塩等の金属アミド化合物を触媒として脱塩素反応を行い、その後水洗によりエポキシ化合物を精製する方法等が例示される。

[0060] 芳香族アミンアダクト（A-2）は、芳香族アミン化合物（A-1）と、芳香族アミン化合物（A-1）と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である。

第1実施形態に用いられる芳香族アミンアダクト（A-2）は、例えば、1~5モルの芳香族アミン化合物（A-1）と1~5モルの反応性化合物（例えばエポキシ化合物）とを、必要に応じて溶剤の存在下において、例えば50~250℃の温度で0.1~24時間反応させ、必要に応じ未反応の芳香族アミン化合物（A-1）と溶剤を除去することにより得ることができる。

ここで用いられる溶剤としては、特別に制限するものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類；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ケトン類；酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；メタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類；水、等であり、これらの溶剤は併用してもよい。

また、室温で液体の芳香族アミン化合物（A-1）を用いる場合は、溶剤を用いなくてもよい。

[0061] <ガラス転移温度 (T_g)>

第1実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、昇温速度5℃/分で測定される示差走査型熱量分析(DSC分析)により検出されるガラス転移温度(T_g)が、10℃以下であることが好ましい。

T_gが10℃以下であることで、浸透時の高温環境及び保管中において粘度変化を抑制することができ、浸透性に優れる。

上記の観点から、T_gが、10℃以下であることがより好ましく、5℃以下であることがさらに好ましく、0℃以下であることが特に好ましい。

一方、粘度変化を抑制する観点から、T_gが、-50℃以上であることが好ましく、-45℃以上であることがより好ましく、-40℃以上であることがさらに好ましい。

[0062] エポキシ樹脂用硬化剤のガラス転移温度(T_g)は、下記の方法によって測定する。

示差走査熱量測定機(例えばティーエーインストルメンツ・ウォーターズ社製、示差走査熱量測定システム、「DSC Q2000」)を用いて、サンプル量10mgを、昇温速度5℃/分で、-50℃から200℃まで昇温させて、窒素気流下(40mL/分)にて測定する。

エポキシ樹脂用硬化剤のT_gはDSC微分曲線のピークトップ温度(JIS K6240:2011)とする。

[0063] 第1実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、昇温速度5℃/分で測定される示差走査型熱量分析(DSC分析)により検出される少なくとも1つの融点(T_m)が、60℃以下であることが好ましい。

T_mが60℃以下であることで、浸透時の高温環境及び保管中において粘度変化を抑制することができ、浸透性に優れる。

上記の観点から、T_mが、60℃以下であることがより好ましく、50℃以下であることがさらに好ましく、40℃以下であることが特に好ましい。

一方、硬化性に優れる観点から、T_mが、-40℃以上であることが好ましく、-20℃以上であることがより好ましく、-10℃以上であることが

さらに好ましい。

[0064] 第1実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、 $-50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定される示差走査型熱量分析（DSC分析）において、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲において、融点（ T_m ）が検出されないことも好ましい。

式（2）又は式（3）で表される芳香族アミン化合物は側鎖に置換基を有することによって分子間の相互作用が阻害されることで非晶性を示す。

つまり、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲において、融点（ T_m ）が検出されないことで、浸透時の温度における粘度に優れ、浸透性に優れる。

[0065] エポキシ樹脂用硬化剤の融点（ T_m ）は、下記の方法によって測定する。

示差走査熱量測定機（例えばティーエーインストルメンツ・ウォーターズ社製、示差走査熱量測定システム、「DSC Q2000」）を用いて、サンプル量 10mg を、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、 -50°C から 200°C まで昇温させて、窒素気流下（ $40\text{mL}/\text{分}$ ）にて測定する。

エポキシ樹脂用硬化剤の T_m はDSC曲線の吸熱ピークの頂点温度（JIS K7121：1987）とする。

[0066] 第1実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、芳香族アミンアダクト（A-2）が、芳香族アミン化合物（A-1）1分子に対して反応性化合物1分子が付加した芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び、芳香族アミン化合物（A-1）1分子に対して反応性化合物2分子以上が付加した芳香族アミンアダクト（A-2-2X）を含み得る。

[0067] 第1実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、芳香族アミンアダクト（A-2）が、芳香族アミン化合物（A-1）1分子に対して反応性化合物1分子が付加した芳香族アミンアダクト（A-2-1）を含むことが好ましい。また、液体クロマトグラフィー分析（UV検出器）から得られる、芳香族アミン化合物（A-1）と芳香族アミンアダクト（A-2-1）との比率（ $A-1/A-2-1$ ）が、 $0.10\sim 0.45$ であることが好ましい。

（ $A-1/A-2-1$ ）が 0.10 以上であることで、より硬化性に優れ

る。

上記の観点から、 $(A-1/A-2-1)$ が、0.10以上であることがより好ましく、0.12以上であることがさらに好ましく、0.15以上であることが特に好ましい。

一方、 $(A-1/A-2-1)$ が0.45以下であることで、より浸透性に優れる。

上記の観点から、 $(A-1/A-2-1)$ が、0.45以下であることがより好ましく、0.42以下であることがさらに好ましく、0.40以下であることが特に好ましい。

したがって、 $(A-1/A-2-1)$ が、0.10～0.45であることによって、硬化性と優れた浸透性をより両立できる。

[0068] 第1実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、芳香族アミンアダクト ($A-2$) が、芳香族アミン化合物 ($A-1$) 1分子に対して反応性化合物1分子が付加した芳香族アミンアダクト ($A-2-1$) を含むことが好ましい。また、液体クロマトグラフィー分析 (UV検出器) から得られる、芳香族アミン化合物 ($A-1$) と芳香族アミンアダクト ($A-2-1$) との比率 ($A-1/A-2-1$) が、0.50～2.00であることが好ましい。

$(A-1/A-2-1)$ が0.50以上であることで、エポキシ樹脂との硬化物とした時の耐熱性に優れる。

上記の観点から、 $(A-1/A-2-1)$ が、0.5以上であることがより好ましく、0.75以上であることがさらに好ましく、1.2以上であることが特に好ましい。

一方、 $(A-1/A-2-1)$ が2.0以下であることで、浸透性と保存安定性に優れる。

上記の観点から、 $(A-1/A-2-1)$ が、2.0以下であることがより好ましく、1.9以下であることがさらに好ましく、1.8以下であることが特に好ましい。

したがって、 $(A-1/A-2-1)$ が、0.50～2.00であること

によって、エポキシ樹脂と硬化させたときの耐熱性に優れ、浸透性と保存安定性をも両立できる。

[0069] [エポキシ樹脂用硬化剤中の成分の分析]

エポキシ樹脂用硬化剤中の各成分についての分析方法は下記の通りである。

合成例で合成したアミンアダクトにつき、THFで濃度を10質量%に調整した後、1mg/mLのアセトニトリル溶液を調製し、LC/MS測定に供した。LC/MS測定の詳細な条件は下記の通りである。

LC ;

装置 : Waters, UPLC

カラム : Waters, ACQUITY UPLC BEH C8 1.7 μ m (2.1mm I.D. $\times$ 50mm)

検出 : PDA 200–400nm

流速 : 0.3mL/分

移動相 : A=水 (0.1% HCOOH)

B=アセトニトリル (0.1% HCOOH)

[0070] [表1]

グラジエント	時間 (分)	A (%)	B (%)
	0	50	50
	10	0	100
	13	0	100
	13.1	50	50
	18	50	50

[0071] 注入量 : 0.2 μ L

MS ;

装置 : Waters, Synapt G2

イオン化 : ESI+

測定範囲 : m/z 50~2000

上記LC/MS測定により得られた300nmにおけるPDAクロマトグ

ラムの各々のピーク面積を求め、そのピーク面積比から下記計算式（１）に従って、芳香族アミン化合物（Ａ－１）、芳香族アミンアダクト（Ａ－２－１）及び芳香族アミンアダクト（Ａ－２－２Ｘ）の各ピーク面積を算出する。

得られたすべてのピーク面積の和から各ピーク面積の比率を、下記計算式（１）を用いて算出する。

芳香族アミン化合物の比率（％）：〔（アミン化合物のピーク面積）／｛（アミン化合物のピーク面積）＋（１付加体のピーク面積）＋（多付加体のピーク面積）｝〕×１００・・・（計算式（１））

[0072] 《エポキシ樹脂組成物》

第１実施形態のエポキシ樹脂組成物は、第１実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂（Ｂ）と、無機充填剤（Ｃ）と、を含む。

[0073] ＜エポキシ樹脂（Ｂ）＞

エポキシ樹脂としては、一般に使用されているエポキシ樹脂を特に制限なく用いることができる。例えば、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であることが好ましい。

エポキシ樹脂は、常温で固形状であっても液状であってもよいが、充填性の観点から、常温で液状であることが好ましい。エポキシ樹脂としては、特に、常温で液状のエポキシ樹脂（以下、「液状エポキシ樹脂」ともいう）であってもよく、一般に使用されている液状エポキシ樹脂を用いることができる。

上記液状エポキシ樹脂は、常温におけるＥ型粘度計で測定される粘度が、例えば、０．０００１～１０Ｐａ・ｓであることが好ましい。

[0074] エポキシ樹脂としては、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、ビスフェノールＳ、水添ビスフェノールＡ等のビスフェノール型エポキシ樹脂等のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のフェノール類とアルデヒド類とから得られるノボラック樹脂をエポキシ化したエポキシ樹脂；フタル酸、ダイ

マー酸等の多塩基酸とエピクロルヒドリンとの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂；p-アミノフェノール、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のアミン化合物とエピクロルヒドリンとの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂；オレフィン結合を過酢酸等の過酸により酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂及び脂環族エポキシ樹脂；1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル；ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルの過酸化水素によるエポキシ化反応の生成物などが挙げられる。エポキシ樹脂は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0075] これらの中でも、流動性の観点からは、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、p-アミノフェノールとエピクロルヒドリンとの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル；、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルの過酸化水素によるエポキシ化反応の生成物等が好ましい。また、耐熱性、接着性及び流動性の観点からは、例えば、上記グリシジルアミン型エポキシ樹脂が好ましい。

エポキシ樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びグリシジルアミン型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。

ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、流動性の観点から、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂）及びビスフェノールFのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（ビスフェノールF型エポキシ樹脂）からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

ビスフェノール型エポキシ樹脂及びグリシジルアミン型エポキシ樹脂は、流動性の観点から、いずれも常温で液状であることが好ましい。

ビスフェノール型エポキシ樹脂及びグリシジルアミン型エポキシ樹脂は、いずれかを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。耐熱性、接着性及び流動性の観点からは、ビスフェノール型エポキシ樹脂と

グリシジルアミン型エポキシ樹脂とを併用することが好ましい。

ビスフェノール型エポキシ樹脂及びグリシジルアミン型エポキシ樹脂の合計含有量は、特に制限はないが、耐熱性、接着性及び流動性の観点から、エポキシ樹脂全量に対して、例えば、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、80質量%以上であることが特に好ましい。上記合計含有量の上限値に特に制限はなく、粘度、ガラス転移温度及び耐熱性等の観点から、所望の性状及び特性が得られる範囲で決めることができ、100質量%であってもよい。

[0076] ビスフェノール型エポキシ樹脂とグリシジルアミン型エポキシとを併用する場合、その質量比（ビスフェノール型エポキシ樹脂：グリシジルアミン型エポキシ）は、特に制限はないが、耐熱性、接着性及び流動性の観点から、例えば、20：80～95：5であることが好ましく、40：60～90：10であることがより好ましく、60：40～80：20であることがさらに好ましい。

また、第1実施形態において、常温で固形状のエポキシ樹脂を使用することもできる。

常温で固形状のエポキシ樹脂の含有量は、流動性の観点から、エポキシ樹脂全量に対して、例えば、0～20質量%であることが好ましく、0～10質量%であることがより好ましく、0～5質量%であることがさらに好ましい。

エポキシ樹脂のエポキシ当量に特に制限はないが、耐熱性の観点から、好ましくは60～400 g/mol、より好ましくは70～300 g/mol、さらに好ましくは80～250 g/molである。

ここで、エポキシ当量は、エポキシ基あたりの樹脂の質量（g/eq）であり、JIS K 7236に規定された方法に従って測定することができる。具体的には、株式会社三菱化学アナリテックの自動滴定装置「GT-200型」を用いて、200 ml ビーカーにエポキシ樹脂2 gを秤量し、メチ

ルエチルケトン 90 ml を滴下し、超音波洗浄器溶解後、氷酢酸 10 ml 及び臭化セチルトリメチルアンモニウム 1.5 g を添加し、0.1 mol/L の過塩素酸／酢酸溶液で滴定することにより求められる。

エポキシ樹脂の純度は高いことが好ましい。特に加水分解性塩素量は、IC (Integrated Circuit) 等の素子上のアルミ配線腐食に係わるため、少ない方が好ましく、耐湿性に優れる観点からは、例えば、500 ppm 以下であることが好ましい。

ここで、加水分解性塩素量とは、試料のエポキシ樹脂 1 g をジオキサン 30 ml に溶解し、1N-KOH (水酸化カリウム) メタノール溶液 5 ml を添加して 30 分間還流させた後、電位差滴定により求めた値を尺度としたものである。

エポキシ樹脂の含有量は、特に制限はないが、耐熱性、接着性及び流動性の観点から、(C) 無機充填材を除くエポキシ樹脂組成物の全量中、例えば、40～90 質量%であることが好ましく、50～80 質量%であることがより好ましく、55～70 質量%であることがさらに好ましい。

[0077] <無機充填剤 (C)>

無機充填材としては、特に制限はないが、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ等のシリカ、炭酸カルシウム、クレー、酸化アルミナ等のアルミナ、窒化珪素、炭化珪素、窒化ホウ素、珪酸カルシウム、チタン酸カリウム、窒化アルミ、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォルステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、又はこれらを球形化したビーズ、ガラス繊維などが挙げられる。

[0078] 無機充填材としては難燃効果のある無機充填材を用いてもよい。難燃効果のある無機充填材としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛等が挙げられる。

[0079] 無機充填材は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、入手容易性、化学的安定性及び材料コストの観点からは

、例えば、シリカが好ましく、ゾルゲルシリカ及び溶融シリカがより好ましい。無機充填材の粒子形状は、特に制限はなく、不定形であっても球状であってもよいが、エポキシ樹脂組成物の微細間隙への流動性及び浸透性の観点からは、球状シリカ、特に球状溶融シリカ及びゾルゲルシリカが好ましく用いられる。

[0080] また、無機充填材は表面処理されていてもよい。

無機充填材は、具体的には、シランカップリング剤を用いて表面処理されていてもよい。

シランカップリング剤としては、例えば、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、フェニルシラン系カップリング剤、アルキルシラン系カップリング剤、アルケニルシラン系カップリング剤、アルキニルシラン系カップリング剤、ハロアルキルシラン系カップリング剤、シロキサン系カップリング剤、ヒドロシラン系カップリング剤、シラザン系カップリング剤、アルコキシシラン系カップリング剤、クロロシラン系カップリング剤、(メタ)アクリルシラン系カップリング剤、アミノシラン系カップリング剤、イソシアヌレートシラン系カップリング剤、ウレイドシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、スルフィドシラン系カップリング剤及びイソシアネートシラン系カップリング剤等が挙げられる。

[0081] 無機充填材の体積平均粒径は、特に制限はないが、例えば、0.1～10 μm であることが好ましく、0.3～5 μm であることより好ましく、0.5～3 μm であることがさらに好ましい。無機充填材の体積平均粒径が0.1 μm 以上とすることで、エポキシ樹脂への分散性が向上し、エポキシ樹脂組成物にチキソトロピック性が付与されにくく、エポキシ樹脂組成物の流動特性が向上する傾向がある。一方、10 μm 以下とすることで、エポキシ樹脂組成物中での無機充填材の沈降を抑制し易くなる傾向があり、かつ、エポキシ樹脂組成物としての微細間隙への浸透性及び流動性が向上して、ボイド及び未充填部分の発生を抑制できる傾向がある。

なお、体積平均粒径とは、粒子の全体積を100%として粒径による累積度数分布曲線を求めたとき、体積50%に相当する点の粒径のことであり、レーザー回折散乱法を用いた粒度分布測定装置等で測定することができる。

[0082] 無機充填剤の含有量は、特に制限はないが、エポキシ樹脂組成物の全量に対して、40質量%～70質量%であることが好ましい。

無機充填材の含有量が40質量%以上とすることで、熱膨張係数の低減効果及び耐温度サイクル性の向上効果が得られ易い傾向にある。無機充填材の含有量を70質量%以下とすることで、エポキシ樹脂組成物の粘度の上昇を抑制し、流動性、浸透性及びディスペンス性が良好となる傾向にある。特に、耐温度サイクル性の向上効果の観点からは、無機充填材の含有量の下限値は高いほど好ましい。

第1実施形態においては、無機充填材の含有量を上記の様に高くしても、エポキシ樹脂組成物を低粘度に維持することが可能である。

[0083] <硬化促進剤(D)>

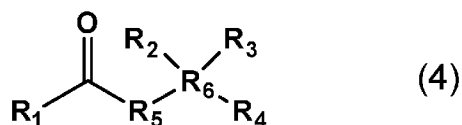
第1実施形態のエポキシ樹脂組成物は、さらに、硬化促進剤(D)を含むことが好ましい。

硬化促進剤(D)としては、式(4)、式(5)又は式(6)で表される化合物(D-1)、及び、イミダゾール系化合物(D-2)からなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

[0084] (化合物(D-1))

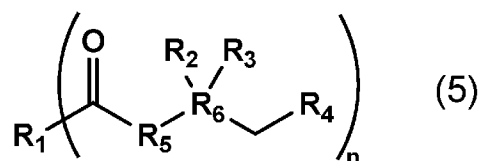
化合物(D-1)は、下記式(4)、下記式(5)又は下記式(6)で表される。

[0085] [化15]

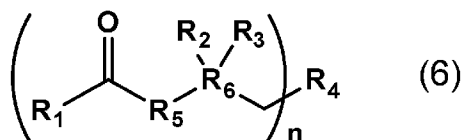


[0086]

[化16]



[0087] [化17]



[0088] (式(4)～式(6)中、 R_1 は、各々独立して、水素原子を表すか、又は、水酸基、カルボニル基、エステル結合若しくはエーテル結合を有していてもよい、炭素数1～15の n 価の有機基を表し； R_2 及び R_3 は、各々独立して、無置換又は置換基を有する、炭素数1～12のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基を表すか、又は、連結して炭素数7以下のヘテロ環を形成し； R_4 は、各々独立して、水素原子を表すか、又は、酸素原子を含んでもよい、炭素数1～50の n 価の有機基を表し； n は1～3の整数を表す。 R_5 は負の電荷を有する窒素原子を表し、 R_6 は正の電荷を有する窒素原子を表す。)

[0089] 式(4)、式(5)又は及び式(6)において、 R_1 は、N－N結合の開裂の低エネルギー化に寄与すると推測される。 R_2 及び R_3 は、立体障害による不安定化による開裂反応の低エネルギー化に寄与すると推測される。 R_4 は、化合物の液状化、得られる硬化物のガラス転移温度の低下の抑制に寄与すると推測される。

以下、各基の詳細について説明する。

[0090] 式(4)、(5)及び(6)中、 R_1 は、各々独立して、水素原子を表すか、又は、水酸基、カルボニル基、エステル結合若しくはエーテル結合を有していてもよい、炭素数1～15の n 価の有機基を表す。

[0091] R_1 中、有機基としては、特に制限されないが、例えば、炭化水素基、炭化水素基における炭素原子に結合した水素原子が水酸基又はカルボニル基により置換された基、又は、炭化水素基における炭素原子の一部がエステル結合

又はエーテル結合に置き換えられた基が挙げられる。

[0092] R_1 中、炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基等の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基；ビニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、オクチニル基、デシニル基、ドデシニル基、ヘキサデシニル基、オクタデシニル基等のアルケニル基；フェニル基等アリール基；メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基等のアルキル基とフェニル基との組み合わせを含むアラルキル基等が挙げられる。

[0093] R_1 中、有機基は、その他置換基を有してもよい。置換基としては、特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボニル基、シアノ基、アゾ基、アジ基、チオール基、スルホ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アシル基、アルデヒド基等が挙げられる。

R_1 中、有機基の炭素数は、1～15であり、好ましくは1～12であり、より好ましくは1～7である。有機基の炭素数が上記範囲内であることにより、適度な粘度を有する液状の化合物が得られやすく、また化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。また、有機基の炭素数が上記範囲内であることにより、原料の入手容易性がより向上する。

[0094] R_2 及び R_3 は、各々独立して、無置換又は置換基を有する、炭素数1～12のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基を表すか、又は、連結して炭素数7以下のヘテロ環を形成する。

[0095] R_2 及び R_3 中、炭素数1～12のアルキル基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ネオペンチル基、2-ヘキシル基、2-オクチル基、2-デシル基、2-ドデシル基等の分岐状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロ

ドデシル基等の環状アルキル基等が挙げられる。

また、上記アルキル基は、直鎖状アルキル基又は分岐状アルキル基と環状アルキル基との組み合わせを含むアルキル基であってもよい。さらに、上記アルキル基は、不飽和結合基を含んでいてもよい。

[0096] R_2 及び R_3 中、アルキル基の炭素数は、各々独立して、1～12であり、好ましくは2～10であり、より好ましくは5～10である。

アルキル基の炭素数が少ない非対称ジアルキルヒドラジン化合物（例えばジメチルヒドラジンなど）は、爆発などの危険の他、人体への有毒性を示す場合がある。 R_2 及び R_3 中のアルキル基の炭素数が2以上であることにより、上記毒性等のリスクを有する原料の使用を回避することができる。

また、 R_2 及び R_3 中のアルキル基の炭素数を5以上とすることにより、適度な粘度を有する液状の化合物が得られやすく、また化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。

[0097] R_2 及び R_3 中、アリール基としては、特に制限されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。

[0098] R_2 及び R_3 中、アラルキル基としては、特に制限されないが、例えば、メチルフェニル基、エチルフェニル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基が挙げられる。

[0099] このなかでも、 R_2 及び R_3 としては、アラルキル基が好ましく、メチルフェニル基（ベンジル基）がより好ましい。これにより、化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。なお、 R_2 又は R_3 で表されるアリール基及びアラルキル基の炭素数は、特に制限されないが、6～20である。

[0100] R_2 及び R_3 中、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基の置換基としては、特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボニル基、シアノ基、アゾ基、アジ基、チオール基、スルホ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アシル基、アルデヒド基等が挙げられる。

[0101] R_2 及び R_3 は、連結して炭素数7以下のヘテロ環を形成してもよい。

ヘテロ環としては、特に制限されないが、例えば、アゼチジン環等の4員

環；ピロリジン環、ピロール環、モルホリン環、チアジン環等の5員環；ピペリジン環等の6員環；ヘキサメチレンイミン環、アゼピン環等の7員環等が挙げられる。

このなかでも、ヘテロ環としては、ピロール環、モルホリン環、チアジン環、ピペリジン環、ヘキサメチレンイミン環及びアゼピン環が好ましく、6員環及び7員環がより好ましい。このような基を有することにより、液状の化合物が得られやすく、また化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。

[0102] また、置換基としては、特に限定されないが、例えば、アルキル基、アリール基、又は上述した R_2 及び R_3 における置換基が挙げられる。さらに、ヘテロ環が置換基としてアルキル基を有する場合、 R_6 に隣接する炭素原子に結合したメチル基などを例示することができる。

[0103] 式(4)、(5)及び(6)中、 R_4 は、各々独立して、水素原子を表すか、又は、酸素原子を含んでもよい、炭素数1～50の n 価の有機基を表す。

R_4 中、有機基としては、特に制限されないが、例えば、炭化水素基、炭化水素基における炭素原子に結合した水素原子が水酸基、カルボニル基又はケイ素原子を含む基により置換された基、炭化水素基における炭素原子の一部がエステル結合、エーテル結合又はケイ素原子に置き換えられた基等が挙げられる。

R_4 中、炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基等の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基；ビニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、オクチニル基、デシニル基、ドデシニル基、ヘキサデシニル基、オクタデシニル基等のアルケニル基；フェニル基等のアリール基；メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基等のアルキル基とフェニル基との組み合わせを含むアラルキル基等が挙げられる。

[0104] R_4 中、炭化水素基には、ビスフェノールA型骨格、ビスフェノールAP型骨格、ビスフェノールB型骨格、ビスフェノールC型骨格、ビスフェノール

E型骨格、ビスフェノールF型骨格などのビスフェノール骨格が含まれ得る。

ビスフェノール骨格を含む有機基としては、特に制限されないが、例えば、各ビスフェノール骨格の水酸基にポリオキシアルキレン基が付加した基が挙げられる。

[0105] これらのなかでも、式(4)又は式(5)における R_4 で表される有機基は、アルキル基、アルケニル基及びアラルキル基が好ましく、アルキル基及びアルケニル基がより好ましく、分岐状アルキル基及び分岐状アルケニル基がさらに好ましい。なお、これら好ましい基は置換基を有してもよい。このような基を有することにより、適度な粘度を有する液状の化合物が得られやすく、また化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。また、化合物を用いて得られる硬化物の T_g がより向上する傾向にある。

[0106] R_4 中、有機基の炭素数は、1～50であり、好ましくは1～30であり、より好ましくは1～20であり、より好ましくは1～15であり、さらに好ましくは1～8である。 R_4 中の有機基の炭素数が上記範囲内であることにより、適度な粘度を有する液状の化合物が得られやすく、また化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。また、本化合物を用いて得られる硬化物の T_g がより向上し、さらに、 R_4 中の有機基の炭素数が上記範囲内であることにより、原料の入手容易性がより向上する。

[0107] 上記の中でも、式(4)又は式(5)における R_4 は、直鎖状若しくは分岐状の炭素数3～12のアルキル基、及び、直鎖状若しくは分岐状の炭素数3～6のアルケニル基が好ましい。このような基を有することにより、適度な粘度を有する液状の化合物が得られやすく、また化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。

硬化温度制御又は粘度制御の観点から、化合物(D-1)は式(4)、式(5)又は式(6)で表される化合物を複数含むことが好ましい。なお、同じ式で表される異なる構造の化合物を複数含んでもよい。

[0108] 特に粘度制御の観点から、化合物(D-1)は、式(4)及び式(6)で

表される化合物を含むことが好ましい。

式（４）、（５）又は（６）で表される化合物を複数含む場合、その含有割合は、式（４）で表される化合物の含有量が、式（４）、（５）又は（６）で表される化合物の全量に対して、０．１質量％～９９．５質量％であることが好ましい。これによって容易に粘度をコントロールすることができる。

式（４）、（５）又は（６）で表される化合物を複数含む組成物は、複数の化合物を混合することによって得ることもできるし、後述する化合物の製造方法において、複数の化合物を同時に製造することによって得ることもできる。

[0109] 式（４）、式（５）又は式（６）で表される化合物は、以下に限定されないが、例えば、エステル化合物、ヒドラジン化合物、及びグリシジルエーテル化合物を反応させて製造することができる。

[0110] エステル化合物としては特に限定されないが、例えば、モノカルボン酸エステル化合物、ジカルボン酸エステル化合物等が挙げられる。

[0111] モノカルボン酸エステル化合物の具体例としては、乳酸メチル、乳酸エチル、マンデル酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、吉草酸メチル、イソ吉草メチル、ピバル酸メチル、ヘプタン酸メチル、オクタン酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、イソクロトン酸メチル、ベンゾイルギ酸メチル、２－メトキシベンゾイルメチル、３－メトキシベンゾイルメチル、４－メトキシベンゾイルメチル、２－エトキシベンゾイルメチル、４－tert-ブトキシベンゾイルメチル等が挙げられる。

また、これらに替えて、エチルエステル類、プロピルエステル類等を用いてもよい。

[0112] ジカルボン酸エステル化合物の具体例としては、しゅう酸ジメチル、マロン酸ジメチル、こはく酸ジメチル、酒石酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ピメリン酸ジメチル、スベリン酸ジメチル、アゼライ

ン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、1, 3-アセトンジカルボン酸ジメチル、及び1, 3-アセトンジカルボン酸ジエチル等が挙げられる。また、これらに替えて、環状エステル類等を用いてもよい。

環状エステル類の具体例としては、 α アセトラクトン、 β プロピオンラクトン、 γ ブチロラクトン、 δ バレロラクトン、 γ バレロラクトン、 ε カプロラクトン等が挙げられる。また、これらに替えて、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類等を用いてもよい。

[0113] これらの中でも、硬化性と液状化との観点から、エステル化合物としては、乳酸エチル、マンデル酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、吉草酸メチル、イソ吉草メチル、ピバル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、イソクロトン酸メチル、ベンゾイルギ酸メチル、しゅう酸ジメチル、マロン酸ジメチル、こはく酸ジメチル、酒石酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ピメリン酸ジメチル、スベリン酸ジメチル、アゼライン酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、フタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、1, 3-アセトンジカルボン酸ジメチル、1, 3-アセトンジカルボン酸ジエチル、 γ ブチロラクトン、 δ バレロラクトン、及び γ バレロラクトンが好ましい。

[0114] ヒドラジン化合物としては、特に限定されないが、例えば、ジメチルヒドラジン、ジエチルヒドラジン、メチルエチルヒドラジン、メチルプロピルヒドラジン、メチルブチルヒドラジン、メチルペンチルヒドラジン、メチルヘキシルヒドラジン、エチルプロピルヒドラジン、エチルブチルヒドラジン、エチルペンチルヒドラジン、エチルヘキシルヒドラジン、ジプロピルヒドラジン、ジブチルヒドラジン、ジペンチルヒドラジン、ジヘキシルヒドラジン、メチルフェニルヒドラジン、エチルフェニルヒドラジン、メチルトリルヒドラジン、エチルトリルヒドラジン、ジフェニルヒドラジン、ベンジルフェ

ニルヒドラジン、ジベンジルヒドラジン、ジニトロフェニルヒドラジン、1-アミノピペリジン、N-アミノホモピペリジン、1-アミノ-2,6-ジメチルピペリジン、1-アミノピロリジン、1-アミノ-2-メチルピロリジン、1-アミノ-2-フェニルピロリジン、1-アミノモルホリン等が挙げられる。

これらの中でも、硬化性と液状化との観点から、ヒドラジン化合物としては、ジメチルヒドラジン、ジベンジルヒドラジン、1-アミノピペリジン、1-アミノピロリジン、及び1-アミノモルホリンが好ましい。さらにこれらの中でも、入手容易性と安全性の観点から、ジベンジルヒドラジン、及び1-アミノピペリジンがより好ましい。ヒドラジン化合物は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0115] グリシジルエーテル化合物としては、特に限定されないが、例えば単官能のモノグリシジルエーテル化合物、2官能以上のポリグリシジルエーテル化合物等を用いることができる。

[0116] モノグリシジルエーテル化合物の具体例としては、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、t-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、ドデシルグリシジルエーテル高級アルコールグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、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、オルソフェニルフェノールグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、ビフェニルグリシジルエーテル、4-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、t-ブチルジメチルシリルグリシジルエーテル、3-[ジエトキシ(メチル)シリル]プロピルグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0117] ポリグリシジルエーテル化合物の具体例としては、エチレングリコールジ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、トリエチレングリコ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、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピ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、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールグリシジルエーテル、ヘキサジオール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、グリセリンポリグリシジルエーテル、ジグリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族系ポリグリシジルエーテル、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールF型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールS型ジグリシジルエーテル、エチレンオキサイド付加型ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、プロピレンオキサイド付加型ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、これらの縮合物の水素化物等の脂環族系ポリグリシジルエーテル化合物、レゾルシノールジグリシジルエーテル等の芳香族系ポリグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

[0118] これらの中でも、硬化性と液状化との観点から、グリシジルエーテル化合物としては、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、*n*-ブチルグリシジルエーテル、*t*-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、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、*t*-ブチルジメチルシリル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、ジエチレングリコ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、ブタンジオールグリシジルエーテル、ヘキサジオール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、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールF型ジグリシジルエーテル、エチレンオキサイド付加型ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、プロピレンオキサイド付加型ビスフェノールA型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、及び1-フェノキシ-1,4-(オキシラニルメトキシ)-3,6,9,12-テトラオキサテトラデカンが好ましい。

[0119] さらに、接着性の観点からエーテル構造を有するエポキシ樹脂が好ましい。具体例としてはポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、及び1-

フェノキシ-1, 4-(オキシラニルメトキシ)-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカンが好ましい。

グリシジルエーテル化合物は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0120] 反応系に対するエステル化合物、ヒドラジン化合物、及びグリシジルエーテル化合物の添加量は、官能基のモル比を基準に設定することができる。

エステル化合物のエステル基は、ヒドラジン化合物の1級アミン1モルに対し、好ましくは0.8モル～3.0モルであり、より好ましくは0.9モル～2.8モルであり、さらに好ましくは0.95モル～2.5モルである。

また、グリシジルエーテル化合物のグリシジル基は、ヒドラジン化合物の1級アミン1モルに対し、好ましくは0.8モル～2.0モルであり、より好ましくは0.9モル～1.5モルであり、さらに好ましくは0.95モル～1.4モルである。

[0121] グリシジルエーテル化合物のグリシジル基の、ヒドラジン化合物の1級アミン1モルに対する添加量を制御することで、式(5)及び式(4)で表される化合物を含む組成物を同時に製造することができる。

具体的にはグリシジルエーテル化合物のグリシジル基は、ヒドラジン化合物の1級アミン1モルに対し、好ましくは0.1モル～3.0モルであり、より好ましくは0.3モル～2.0モルであり、さらに好ましくは0.5モル～1.0モルである。

上述の化合物、組成物の製造方法では、反応を均一に進行させる観点から、溶媒を用いてもよい。

[0122] 溶媒は、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、t-ブチルアルコール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。

[0123] 反応温度は、好ましくは10以上100℃以下であり、より好ましくは4

0以上90℃以下である。反応温度が10℃以上であることにより、反応の進行が早くなり、得られる化合物の純度がより向上する傾向にある。また、反応温度が90℃以下であることにより、グリシジルエーテル化合物同士の高分子化反応を効率よく抑制できるため、化合物の純度がより向上する傾向にある傾向にある。

[0124] 反応時間としては、好ましくは、1時間以上168時間以下であり、より好ましくは1時間以上96時間以上であり、さらに好ましくは1時間以上48時間以下である。

反応終了後、得られた反応物は、洗浄、抽出、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の公知の精製方法により、精製することができる。例えば、有機溶剤に溶解させた反応液を水により洗浄した後に、有機層を常圧又は減圧下で加熱することによって、未反応の原料や有機溶剤を反応液から除去し、目的の化合物を回収することができる。カラムクロマトグラフィーで精製し、目的の化合物を回収することもできる。上述の洗浄に用いる溶媒は、原料の残留物が溶解できれば特に限定はされないが、収率、純度、除去容易性の観点から、1-ヘキサン、1-ペンタン及びシクロヘキサンが好ましい。

[0125] 上述の抽出に用いる有機溶剤は、目的の化合物が溶解できれば特に限定されないが、収率、純度、除去容易性の観点から、酢酸エチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トルエン、ジエチルエーテル及びメチルイソブチルケトンが好ましく、酢酸エチル、クロロホルム、トルエン及びメチルイソブチルケトンを用いることがより好ましい。

[0126] カラムクロマトグラフィーに用いる充填剤は、アルミナ、シリカゲル等の公知のものを用いることができる。また、展開溶媒は、酢酸エチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、アセトン、メチルイソブチルケトン、アセトニトリル、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の公知のものを単独又は混合して用いることができる。

[0127] 第1実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤において、化合物(D-1)は、式

(5) 及び式 (6) における n が、2 又は 3 であることが好ましい。これにより、硬化時の架橋密度が向上して強靱な硬化物を作製でき、接着性及び信頼性が向上できる。

[0128] (イミダゾール系化合物 (D-2))

イミダゾール系化合物 (D-2) としては、特に制限なく用いることができる。

イミダゾール系化合物 (D-2) としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテート、イミダゾリルコハク酸、2-メチルイミダゾールコハク酸、2-エチルイミダゾールコハク酸、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール等が挙げられる。

[0129] 第1実施形態のエポキシ樹脂組成物は、25℃における粘度が、浸透性の観点から、50 Pa・s 以下であることが好ましく、40 Pa・s 以下であることがより好ましく、20 Pa・s 以下であることがさらに好ましい。

第1実施形態のエポキシ樹脂組成物は、25℃における粘度が、ブリード抑制の観点から、0.1 Pa・s 以上であることが好ましく、1 Pa・s 以上であることがより好ましく、2 Pa・s 以上であることがさらに好ましい。

[0130] エポキシ樹脂組成物の25℃における粘度 (Pa・s) は、エポキシ樹脂組成物を測定カップに滴下し、試料温度が25℃になってから5分後にE型粘度計 (例えば東機産業株式会社製「TV-20」) で測定することで得る (コーン No. 5、3°、 $R=12\text{ mm}$)。

[0131] 第1実施形態のエポキシ樹脂組成物は、110℃で60分間放置した後の粘度 (η_2) が、0.01 Pa・s ~ 1.50 Pa・s であることが好ましく、0.01 Pa・s ~ 1.0 Pa・s であることがより好ましく、0.01 Pa・s ~ 0.5 Pa・s であることがさらに好ましい。

110℃で60分間放置した後の粘度は、レオメータ (例えば、HAAK

E MARS、Thermo scientific製)を用いて測定する。

[0132] 第1実施形態のエポキシ樹脂組成物は、110℃で60分間放置した後の増粘率が、1.0倍以上40.0倍以下であることが好ましく、1.0倍以上30倍以下であることがより好ましく、1.0倍以上20倍以下であることがさらに好ましい。

110℃で60分間放置した後の増粘率は、エポキシ樹脂組成物を測定プレート上に滴下し、試料温度が110℃になってから5分後、及び60分後にレオメータ(HAAKE MARS、Thermo scientific製)を用いて測定するアルミコンプレートR=20mm、せん断速度20(/sec))。

5分後の粘度を「 $\eta 1$ 」とし、60分後の粘度を「 $\eta 2$ 」として、 $\eta 2 / \eta 1$ で算出した値を増粘率とする。

[0133] 第1実施形態のエポキシ樹脂組成物は、165℃で硬化させた際の反応率が、70%以上100%以下であることが好ましく、80%以上100%以下であることがより好ましく、90%以上100%以下であることがさらに好ましい。

[0134] エポキシ樹脂組成物を165℃で硬化させた際の反応率は、EXSTER 6000(株式会社 日立ハイテクサイエンス)を用いて、25℃から300℃まで5℃/min昇温し、100℃から250℃の温度範囲にて観察された発熱量の総量を算出する。

さらに、180℃の小型高温チャンバー(エスベック社製)に2時間投入後にも同様に測定して、同じ温度範囲における発熱量変化を百分率で算出してもよい。また、165℃の小型高温チャンバー(エスベック社製)に2時間投入後にも同様に測定して、同じ温度範囲における発熱量変化を百分率で算出してもよい。

算出式は以下のとおりである。

初期発熱量A: 配合物のDSCピーク発熱量

硬化後発熱量 B : 加熱後の配合物の D S C ピーク発熱量

反応率 (%) = $100 \times (\text{初期発熱量 A} - \text{硬化後発熱量 B}) \div \text{初期発熱量 A}$

[0135] 第 1 実施形態のエポキシ樹脂組成物及び硬化物は、接着剤、封止材、充填材料、絶縁材料、導電材料、異方導電材料、シール材料、プリプレグ等として有用である。接着剤としては、液状接着剤やフィルム状接着剤、ダイボンディング材等として有用である。封止材としては、固形封止材や液状封止材、フィルム状封止材等として有用であり、液状封止材としては、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。絶縁材料としては、絶縁接着フィルム、絶縁接着ペースト、ソルダーレジスト等として、導電材料としては導電フィルム、導電ペースト等として、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として有用である。

[0136] <<接着剤>>

第 1 実施形態のエポキシ樹脂組成物は、接着剤として好適に用いることができる。

第 1 実施形態の接着剤は、第 1 実施形態のエポキシ樹脂組成物を含む。

[0137] <<硬化物>>

第 1 実施形態の硬化物は、第 1 実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化物である。

第 1 実施形態の硬化物は、封止剤として好適に用いることができ、上記封止剤は半導体用封止材であることが好ましい。

第 1 実施形態の封止材は、第 1 実施形態の硬化物を含む。

[0138] また、第 1 実施形態の硬化物は、半導体パッケージとして好適に用いることができる。

第 1 実施形態の半導体パッケージは、第 1 実施形態の硬化物を含む。

第 1 実施形態の半導体パッケージの製造方法は、第 1 実施形態のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体パッケージを製造する工程を含む。

第 1 実施形態のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体パッケージを製造する工程は、第 1 実施形態のエポキシ樹脂組成物を準備する工程を含み得る。

第1実施形態のエポキシ樹脂組成物は、例えば、第1実施形態のエポキシ樹脂組成物に含まれる各成分を自転・公転ミキサー（例えば株式会社シンキー製「ARE-310」）で攪拌混合した後、3本ロールで混練することにより得てもよい。

[0139] 第1実施形態のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体パッケージを製造する工程としては、準備したエポキシ樹脂組成物を適宜成形し、所定の温度及び時間にて加熱して硬化させることで、半導体パッケージを製造する工程であってもよい。

[0140] [第2実施形態]

《エポキシ樹脂用硬化剤》

第2実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、芳香族アミン化合物（A-1）と、芳香族アミン化合物と、芳香族アミン化合物と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である芳香族アミンアダクト（A-2）と、を含み、昇温速度5℃/分で示差走査型熱量分析（DSC分析）により検出されるガラス転移温度（T_g）が、20℃以下である。

[0141] 第2実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、上記の各構成を含むことで、エポキシ樹脂と混合した後に、浸透性に優れ、かつ、硬化性と保存安定性とを両立できる。

[0142] <ガラス転移温度（T_g）>

第2実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、昇温速度5℃/分で示差走査型熱量分析（DSC分析）により検出されるガラス転移温度（T_g）が、20℃以下である。

T_gが20℃以下であることで、浸透時の高温環境及び保管中において粘度変化を抑制することができ、浸透性に優れる。

上記の観点から、T_gが、5℃以下であることがより好ましく、0℃以下であることがさらに好ましく、-20℃以下であることが特に好ましい。

一方、耐熱性に優れる観点から、T_gが、-40℃以上であることが好ましく、-30℃以上であることがより好ましく、-20℃以上であることが

さらに好ましい。

[0143] エポキシ樹脂用硬化剤のガラス転移温度（ T_g ）は、下記の方法によって測定する。

示差走査熱量測定機（例えばティーエーインストルメンツ・ウォーターズ社製、示差走査熱量測定システム、「DSC Q2000」）を用いて、サンプル量 10 mg を、昇温速度 5℃/分で、−50℃から 200℃まで昇温させて、窒素気流下（40 mL/分）にて測定する。

エポキシ樹脂用硬化剤の T_g は DSC 微分曲線のピークトップ温度（JIS K6240:2011）とする。

[0144] ガラス転移温度（ T_g ）を 10℃（好ましくは 5℃）以下とするためには、芳香族アミン化合物（A-1）として −20℃〜60℃の範囲に融点を有さない化合物を用いることが好ましい。例えば、式（12）で表されるエタキュア 100+ は室温で液体の芳香族アミン化合物であり、反応性化合物と反応させて得られるアミンアダクトも液体であり、 T_g は 10℃以下となる。

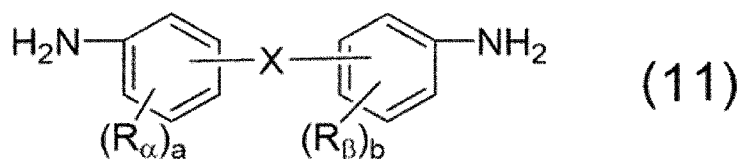
また、芳香族アミン化合物（A-1）として分子骨格に屈曲性のある置換基を有する骨格を用い、反応性化合物としてアルキル鎖を有する化合物を用いることが好ましい。例えば、4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエートは骨格に屈曲性のエステル結合を有し、アルキル基を有する反応性化合物である 2-エチルヘキシルグリシジルエーテルと反応させることで T_g は 10℃以下となる。また、芳香族アミン化合物（A-1）1 mol に対して反応性化合物を 1 mol 超反応させることによっても T_g を 20℃以下とすることができる。

[0145] <芳香族アミン化合物（A-1）>

第2実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、芳香族アミン化合物（A-1）を含む。

芳香族アミン化合物（A-1）は、下記式（11）又は下記式（12）で表される芳香族アミン化合物であることが好ましい。

[0146] [化18]



[0147] 式(11)中、 R_α 及び R_β は、それぞれ独立に、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 a 及び b は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、 X は2価の有機基又は単結合を表す。

[0148] R_α 及び R_β において、炭素数1～20の1価の有機基は、好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数1～5であり、さらに好ましくは炭素数1～3である。

a 及び b は、それぞれ独立に、好ましくは0～2の整数であり、より好ましくは0又は1である。

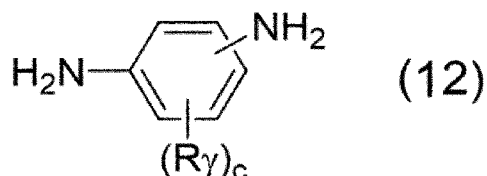
X において、2価の有機基の炭素数は、1～10が好ましく、1～8がより好ましく、1～6がさらに好ましい。

[0149] 式(11)で表される芳香族アミンの例としては、例えば、4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート (APAB)、2-メチル-4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート、3-メチル-4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート、2-フルオロ-4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート、3-フルオロ-4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート、3-メチル-4-アミノフェニル-3-メチル-4-アミノベンゾエート、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス〔4- (

4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、m-トリジン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-5,5'-テトラエチルジフェニルメタン等を挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上を使用することが好ましい。

この中でも、エポキシ樹脂との組成物とした時の硬化性と安定性を両立する観点から、式(11)で表される芳香族アミンは、Xとして、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-SO_2-$ 若しくは $-C(=O)NH-$ 結合を有する芳香族アミンが好ましく、その中でも $-C(=O)O-$ 結合を有する芳香族アミンが好ましい。

[0150] [化19]



[0151] 式(12)中、 R_γ は、炭素数1~20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 c は1~4の整数である。

R_y において、炭素数1～20の1価の有機基は、好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数1～5であり、さらに好ましくは炭素数1～3である。

c は、好ましくは1～3の整数であり、より好ましくは1又は2である。

[0152] 式(12)で表される芳香族アミンの例としては、例えば、ジエチルトルエンジアミン(2,4-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエン、2,6-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエン)、ジメチルチオトルエンジアミン等を挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上を使用することが好ましい。

この中でも、エポキシ樹脂との組成物とした時の硬化性と安定性を両立する観点から、式(12)で表される芳香族アミンとして、ジエチルトルエンジアミン(2,4-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエン、2,6-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエン)が好ましい。

[0153] <芳香族アミンアダクト(A-2)>

芳香族アミンアダクト(A-2)は、芳香族アミン化合物(A-1)と、芳香族アミン化合物(A-1)と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である。

[0154] (反応性化合物)

反応性化合物は、芳香族アミン化合物(A-1)と反応し得る官能基を有する。

上記官能基としては、例えば、カルボキシル基、スルホ基、イソシアナト基、カルボニル基、エポキシ基等が挙げられる。

[0155] 反応性化合物は、芳香族アミン化合物(A-1)と反応し得る官能基を有する。

上記官能基としては、例えば、 $-C(=O)OC(=O)-$ 基、カルボキシル基、スルホ基、イソシアナト基、カルボニル基、エポキシ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基等が挙げられる。

反応性化合物は、酸無水物、酸二無水物、カルボン酸化合物、スルホン酸

化合物、イソシアネート化合物、尿素化合物、エポキシ化合物及びハロゲン化アルキルからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

[0156] カルボン酸化合物としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、ダイマー酸等が挙げられる。

[0157] スルホン酸化合物としては、例えば、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

[0158] イソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂肪族トリイソシアネート、ポリイソシアネートを挙げるができる。

脂肪族ジイソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げるができる。

脂環式ジイソシアネートの例としては、イソホロンジイソシアネート、4-4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1,4-イソシアナトシクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン、1,3-ビス(2-イソシアナトプロピル-2-イル)-シクロヘキサン等を挙げるができる。

芳香族ジイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート等を挙げるができる。

脂肪族トリイソシアネートの例としては、1,3,6-トリイソシアネートメチルヘキサン、2,6-ジイソシアナトヘキサン酸-2-イソシアナトエチル等を挙げるができる。

ポリイソシアネートの例としては、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートや上記ジイソシアネート化合物から誘導されるポリイソシアネートが例示される。

上記ジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートとしては、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレタン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート、カルボジイミド型ポリイソシアネート等がある。

[0159] 尿素化合物としては、例えば、尿素、メチル尿素、ジメチル尿素、エチル尿素、*t*-ブチル尿素等が挙げられる。

[0160] エポキシ化合物としては、モノエポキシ化合物、多価エポキシ化合物のいずれか、又はそれらの混合物が用いられる。

モノエポキシ化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニ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、ドデシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、パラ-*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、パラキシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート等を挙げることができる。

多価エポキシ化合物としては、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、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、テトラフルオロビスフェノールA等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ化合物；ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等の2価フェノール類をグリシジル化したエポキシ化合物；1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4-(1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチリデン)ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ化合物；1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ化合物；フェノールノボ

ラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ化合物；グリセリン、ポリエチレングリコール等の多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ化合物；p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ化合物；フタル酸、テレフタル酸等のポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ化合物；4,4'-ジアミノジフェニルメタン、m-アミノフェノール等のアミン化合物をグリシジル化したエポキシ化合物、トリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ化合物をグリシジル化したエポキシ化合物などのグリシジル型エポキシ化合物；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等の脂環族エポキシ化合物；等が挙げられる。

[0161] 上記の中でも、硬化性及び保存安定性に優れる観点から、反応性化合物としては、エポキシ化合物が好ましく、分子内に1つのグリシジル基を有するエポキシ化合物であることがより好ましい。

[0162] エポキシ化合物の全塩素量は、高い硬化性と保存安定性の両立のためには、400ppm以下が好ましい。より好ましくは300ppm以下であり、さらに好ましくは200ppm以下であり、特に好ましくは180ppm以下であり、より一層好ましくは171ppm以下であり、さらに一層好ましくは100ppm以下であり、特に一層好ましくは80ppm以下であり、さらにより一層好ましくは50ppm以下である。

第2実施形態において全塩素量とは、化合物中に含まれる有機塩素及び無機塩素の総量のことであり、化合物に対する質量基準の値である。

全塩素の内、1,2-クロロヒドリン基に含まれる塩素は一般に加水分解性塩素と呼ばれるが、第2実施形態に使用されるエポキシ化合物中の加水分解性塩素量は、好ましくは50ppm以下、より好ましくは0.01~20ppm、さらに好ましくは0.05~10ppmである。加水分解性塩素量

が50ppm以下であれば、高い硬化性と保存安定性の両立に対し有利であり、優れた電気特性を示し好ましい。

第2実施形態において、エポキシ化合物の全塩素量を低減させたい場合、非プロトン溶媒中で塩基触媒を用いて脱塩素反応を行い、その後水洗によりエポキシ化合物を精製する方法や、ビス（トリアルキルシリル）アミド金属塩等の金属アミド化合物を触媒として脱塩素反応を行い、その後水洗によりエポキシ化合物を精製する方法等が例示される。

[0163] 芳香族アミンアダクト（A-2）は、芳香族アミン化合物（A-1）と、芳香族アミン化合物（A-1）と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である。

第2実施形態に用いられる芳香族アミンアダクト（A-2）は、例えば、1～5モルの芳香族アミン化合物（A-1）と1～5モルの反応性化合物（例えばエポキシ化合物）とを、必要に応じて溶剤の存在下において、例えば50～250℃の温度で0.1～10時間反応させ、必要に応じ未反応の芳香族アミン化合物（A-1）と溶剤を除去することにより得ることができる。

ここで用いられる溶剤としては、特別に制限するものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類；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ケトン類；酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；メタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類；水、等であり、これらの溶剤は併用してもよい。

[0164] 第2実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、昇温速度5℃/分で示差走査型熱量分析（DSC分析）により検出される少なくとも1つの融点（T_m）が、60℃以下であることが好ましい。

T_mが60℃以下であることで、浸透時の高温環境及び保管中において粘度変化を抑制することができ、浸透性に優れる。

上記の観点から、 T_m が、 60°C 以下であることがより好ましく、 50°C 以下であることがさらに好ましく、 40°C 以下であることが特に好ましい。

一方、耐熱性に優れる観点から、 T_m が、 -40°C 以上であることが好ましく、 -30°C 以上であることがより好ましく、 -20°C 以上であることがさらに好ましい。

[0165] もしくは、第2実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、温度範囲 -50°C ～ 200°C 、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定される示差走査型熱量分析（DSC分析）において、 -20°C ～ 60°C の範囲に、融点（ T_m ）が検出されないことが好ましい。

式（11）又は（12）で示される構造を有する化合物が側鎖に置換基を有する場合、分子間の相互作用が阻害されるため、非晶性である。つまり、 -20°C ～ 60°C の範囲において、融点（ T_m ）が検出されないことで、浸透時の温度における粘度に優れ、浸透性に優れる。

[0166] ガラス転移温度（ T_m ）を 60°C 以下とするためには、芳香族アミン化合物（A-1）として -20°C ～ 60°C の範囲に融点を有さない化合物を用いることが好ましい。例えば、式（12）で表されるエタキュア100+は室温で液体の非晶性の芳香族アミン化合物であり、反応性化合物と反応させて得られるアミンアダクトも液体かつ非晶性であるため、 -20 ～ 60°C の範囲に T_m は観測されない。

また、芳香族アミン化合物（A-1）として分子骨格に屈曲性のある置換基を有する骨格を用い、反応性化合物としてアルキル鎖を有する化合物を用いることが好ましい。例えば、4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエートは骨格に屈曲性のエステル結合を有し、アルキル基を有する反応性化合物である2-エチルヘキシルグリシジルエーテルと反応させることで T_m は 60°C 以下となる。また、芳香族アミン化合物（A-1）1molに対して反応性化合物として例えば2-エチルヘキシルグリシジルエーテルを1mol以上反応させることによっても T_m を 60°C 以下とすることもできる。

[0167] エポキシ樹脂用硬化剤の融点（ T_m ）は、下記の方法によって測定する。

示差走査熱量測定機（例えばティーエーインストルメンツ・ウォーターズ社製、示差走査熱量測定システム、「DSC Q2000」）を用いて、サンプル量 10 mg を、昇温速度 5℃/分で、−50℃から 200℃まで昇温させて、窒素気流下（40 mL/分）にて測定する。

エポキシ樹脂用硬化剤の T_m は DSC 曲線の吸熱ピークの頂点温度（JIS K7121：1987）とする。

[0168] 第2実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、芳香族アミンアダクト（A-2）が、芳香族アミン化合物（A-1）1分子に対して反応性化合物1分子が付加した芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び、芳香族アミン化合物（A-1）1分子に対して反応性化合物2分子以上が付加した芳香族アミンアダクト（A-2-2X）を含み得る。

[0169] 第2実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤は、芳香族アミンアダクト（A-2）が、芳香族アミン化合物（A-1）1分子に対して反応性化合物1分子が付加した芳香族アミンアダクト（A-2-1）を含むことが好ましい。また、液体クロマトグラフィー分析（UV検出器）から得られる、芳香族アミン化合物（A-1）と芳香族アミンアダクト（A-2-1）との比率（ $A-1/A-2-1$ ）が、0.10～0.45であることが好ましい。

（ $A-1/A-2-1$ ）が0.10以上であることで、より硬化性に優れるために硬化性と保存安定性とを両立できる。

上記の観点から、（ $A-1/A-2-1$ ）が、0.1以上であることがより好ましく、0.12以上であることがさらに好ましく、0.15以上であることが特に好ましい。

一方、（ $A-1/A-2-1$ ）が0.45以下であることで、より浸透性に優れる。

上記の観点から、（ $A-1/A-2-1$ ）が、0.45以下であることがより好ましく、0.42以下であることがさらに好ましく、0.40以下であることが特に好ましい。

したがって、（ $A-1/A-2-1$ ）が、0.10～0.45であること

によって、硬化性と優れた浸透性とをより良好に両立できる。

[0170] また、液体クロマトグラフィー分析（UV検出器）から得られる、芳香族アミン化合物（A-1）と芳香族アミンアダクト（A-2-1）との比率（ $A-1/A-2-1$ ）が、0.50～2.00であることも好ましい。

（ $A-1/A-2-1$ ）が0.50以上であることで、エポキシ樹脂との硬化物とした時の耐熱性に優れる。

上記の観点から、（ $A-1/A-2-1$ ）が、0.5以上であることがより好ましく、0.75以上であることがさらに好ましく、1.2以上であることが特に好ましい。

一方、（ $A-1/A-2-1$ ）が2.0以下であることで、浸透性と保存安定性に優れる。

上記の観点から、（ $A-1/A-2-1$ ）が、2.0以下であることがより好ましく、1.9以下であることがさらに好ましく、1.8以下であることが特に好ましい。

したがって、（ $A-1/A-2-1$ ）が、0.50～2.00であることによって、エポキシ樹脂と硬化させたときの耐熱性に優れ、浸透性と保存安定性とをより良好に両立できる。

[0171] [エポキシ樹脂用硬化剤中の成分の分析]

エポキシ樹脂用硬化剤中の各成分についての分析方法は下記の通りである。

合成例で合成したアミンアダクトにつき、THFで濃度を10質量％に調整した後、1mg/mLのアセトニトリル溶液を調製し、LC/MS測定に供した。LC/MS測定の詳細な条件は下記の通りである。

LC；

装置：Waters, UPLC

カラム：Waters, ACQUITY UPLC BEH C8 1.7 μ m (2.1mm I.D. $\times$ 50mm)

検出：PDA 200–400nm

流速：0.3 mL／分

移動相：A＝水（0.1％ HCOOH）

B＝アセトニトリル（0.1％ HCOOH）

[0172] [表2]

グラジエント	時間（分）	A（％）	B（％）
	0	50	50
	10	0	100
	13	0	100
	13.1	50	50
	18	50	50

[0173] 注入量：0.2 μ L

MS；

装置：Waters, Synapt G2

イオン化：ESI+

測定範囲：m/z 50～2000

上記LC／MS測定により得られた300 nmにおけるPDAクロマトグラムの各々のピーク面積を求め、そのピーク面積比から下記計算式（1）に従って、芳香族アミン化合物（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の各ピーク面積を算出する。

得られたすべてのピーク面積の和から各ピーク面積の比率を、下記計算式（1）を用いて算出する。

芳香族アミン化合物の比率（％）：〔（アミン化合物のピーク面積）／{（アミン化合物のピーク面積）＋（1付加体のピーク面積）＋（多付加体のピーク面積）}〕×100・・・（計算式（1））

[0174] 《エポキシ樹脂組成物》

第2実施形態のエポキシ樹脂組成物は、第2実施形態のエポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂（B）と、無機充填剤（C）と、を含む。

[0175] <エポキシ樹脂（B）>

第2実施形態におけるエポキシ樹脂（B）の具体例、好ましい具体例、含有量等の好ましい態様などの詳細は、第1実施形態におけるエポキシ樹脂（B）の具体例、好ましい具体例、含有量等の好ましい態様などの詳細と同様である。

[0176] <無機充填剤（C）>

第2実施形態における無機充填剤（C）の具体例、好ましい具体例、含有量等の好ましい態様などの詳細は、第1実施形態における無機充填剤（C）の具体例、好ましい具体例、含有量等の好ましい態様などの詳細と同様である。

[0177] <硬化促進剤（D）>

第2実施形態における硬化促進剤（D）の具体例、好ましい具体例、含有量等の好ましい態様などの詳細は、第1実施形態における硬化促進剤（D）の具体例、好ましい具体例、含有量等の好ましい態様などの詳細と同様である。

[0178] 第2実施形態のエポキシ樹脂組成物は、25℃における粘度が、浸透性の観点から、50 Pa・s以下であることが好ましく、40 Pa・s以下であることがより好ましく、20 Pa・s以下であることがさらに好ましい。

[0179] 第2実施形態のエポキシ樹脂組成物は、25℃における粘度が、ブリード抑制の観点から、0.1 Pa・s以上であることが好ましく、1 Pa・s以上であることがより好ましく、2 Pa・s以上であることがさらに好ましい。

[0180] エポキシ樹脂組成物の25℃における粘度（Pa・s）は、エポキシ樹脂組成物を測定カップに滴下し、試料温度が25℃になってから5分後にE型粘度計（例えば東機産業株式会社製「TV-20」）で測定することで得る（コーンNo. 5、3°、R=12 mm）。

[0181] 第2実施形態のエポキシ樹脂組成物は、110℃で60分間放置した後の粘度が、0.01 Pa・s～1.50 Pa・sであることが好ましく、0.01 Pa・s～1.3 Pa・sであることがより好ましく、0.01 Pa・

$s \sim 1.0 \text{ Pa} \cdot s$ であることがさらに好ましい。

110℃で60分間放置した後の粘度は、レオメータ（例えば、HAAKE MARS、Thermo scientific製）を用いて測定する。

[0182] 第2実施形態のエポキシ樹脂組成物は、110℃で60分間放置した後の増粘率が、1.0倍以上40.0倍以下であることが好ましく、1倍以上30倍以下であることがより好ましく、1倍以上20倍以下であることがさらに好ましい。

110℃で60分間放置した後の増粘率は、エポキシ樹脂組成物を測定プレート上に滴下し、試料温度が110℃になってから5分後、及び60分後にレオメータ（HAAKE MARS、Thermo scientific製）を用いて測定する（アルミコンプレート、 $R=20 \text{ mm}$ 、せん断速度20（ $/\text{sec}$ ））。

5分後の粘度を「 $\eta 1$ 」とし、60分後の粘度を「 $\eta 2$ 」として、 $\eta 2 / \eta 1$ で算出した値を増粘率とする。

[0183] 第2実施形態のエポキシ樹脂組成物は、165℃で硬化させた際の反応率が、70%以上100%以下であることが好ましく、80%以上100%以下であることがより好ましく、90%以上100%以下であることがさらに好ましい。

[0184] エポキシ樹脂組成物を165℃、もしくは180℃で硬化させた際の反応率は、例えばEXSTER6000（株式会社 日立ハイテクサイエンス）を用いて、25℃から300℃まで5℃/minで昇温し、100℃から250℃の温度範囲にて観察された発熱量の総量を算出する。

さらに、180℃の小型高温チャンバー（エスベック社製）に2時間投入後にも同様に測定して、同じ温度範囲における発熱量変化を百分率で算出してもよい。また、165℃の小型高温チャンバー（エスベック社製）に2時間投入後にも同様に測定して、同じ温度範囲における発熱量変化を百分率で算出してもよい。算出式は以下のとおりである。

初期発熱量 A : 配合物の DSC ピーク発熱量

硬化後発熱量 B : 加熱後の配合物の DSC ピーク発熱量

反応率 (%) = $100 \times (\text{初期発熱量 A} - \text{硬化後発熱量 B}) \div \text{初期発熱量 A}$

[0185] 第 2 実施形態のエポキシ樹脂組成物及び硬化物は、接着剤、封止材、充填材料、絶縁材料、導電材料、異方導電材料、シール材料、プリプレグ等として有用である。接着剤としては、液状接着剤やフィルム状接着剤、ダイボンディング材等として有用である。封止材としては、固形封止材や液状封止材、フィルム状封止材等として有用であり、液状封止材としては、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。絶縁材料としては、絶縁接着フィルム、絶縁接着ペースト、ソルダーレジスト等として、導電材料としては導電フィルム、導電ペースト等として、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として有用である。

[0186] <<接着剤>>

第 2 実施形態のエポキシ樹脂組成物は、接着剤として好適に用いることができる。

第 2 実施形態の接着剤は、第 2 実施形態のエポキシ樹脂組成物を含む。

[0187] <<硬化物>>

第 2 実施形態の硬化物は、第 2 実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化物である。

第 2 実施形態における硬化物の具体的態様、好ましい態様などの詳細は、第 1 実施形態における硬化物の具体的態様、好ましい態様などの詳細と同様である。

実施例

[0188] 以下、第 1 実施形態について、具体的な実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明は、以下の実施例及び比較例に限定されるものではない。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。

[0189] [エポキシ樹脂用硬化剤中の成分の分析]

上述の「エポキシ樹脂用硬化剤中の成分の分析」の項に記載の方法にて分析した。

[0190] [エポキシ樹脂用硬化剤のガラス転移温度（ T_g ）、融点（ T_m ）の測定方法]

エポキシ樹脂用硬化剤のガラス転移温度（ T_g ）及び融点（ T_m ）は、示差走査熱量測定機（ティーエーインストルメンツ・ウォーターズ社製、示差走査熱量測定システム、「DSC Q2000」）を用いて、サンプル量 10 mg を、昇温速度 5℃/分で、−50℃から 200℃まで昇温させて、窒素気流下（40 mL/分）にて測定した。

アミンアダクトの T_m は DSC 曲線の吸熱ピークの頂点温度（JIS K 7121-1987）とし、 T_g は DSC 微分曲線のピークトップ温度（JIS K 6240）とした。

得られた T_g 及び T_m について、下記の評価基準に従って評価した。

[T_g の評価基準]

- A : T_g が −20℃ 以下であった。
- B : T_g が −20℃ 超 5℃ 以下であった。
- C : T_g が 5℃ 超 10℃ 以下であった。
- D : T_g が 10℃ 超であった。

[T_m の評価基準]

- A : 明確なピークトップ温度を有さなかった。
- B : T_m が −20℃ 以上 20℃ 未満であった。
- C : T_m が 20℃ 以上 60℃ 以下であった。
- D : T_m が 60℃ 超であった。

[0191] [エポキシ樹脂組成物の 25℃ における粘度の測定方法]

エポキシ樹脂組成物の 25℃ における粘度（Pa・s）は、樹脂組成物（0.3 mL）を測定カップに滴下し、試料温度が 25℃ になってから 5 分後に E 型粘度計（東機産業株式会社製「TV-20」）で測定した（コーン N

o. 5、3°、 $R = 12\text{ mm}$)。得られた粘度について、下記の評価基準に従って評価した。

〔評価基準〕

A：25℃における粘度が $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であった。

B：25℃における粘度が $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であった。

C：25℃における粘度が $50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であった。

D：25℃における粘度が $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であった。

[0192] [エポキシ樹脂組成物の110℃における粘度の測定方法]

エポキシ樹脂組成物の110℃における粘度($\text{Pa}\cdot\text{s}$)は、樹脂組成物(0.2 mL)を測定プレート上に滴下し、試料温度が110℃になってから5分後にレオメータ(HAAKE MARS、Thermo scientific製)を用いて測定した(アルミコーンプレート $R = 20\text{ mm}$ 、せん断速度20 ($/\text{sec}$))。得られた粘度について、下記の評価基準に従って評価した。

〔評価基準〕

A：110℃における粘度が $0.10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であった。

B：110℃における粘度が $0.10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $0.20\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であった。

C：110℃における粘度が 0.20 以上 $0.50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であった。

D：110℃における粘度が 0.50 以上であった。

[0193] [110℃(高温)での粘度安定性の評価方法]

エポキシ樹脂組成物の110℃における粘度安定性の評価は、樹脂組成物(0.2 mL)を測定プレート上に滴下し、試料温度が110℃になってから5分後、及び60分後にレオメータ(HAAKE MARS、Thermo scientific製)により、測定温度一定(110℃)、オシレーションモード($f = 1\text{ Hz}$)にて測定した(アルミ平行プレート $R = 20\text{ mm}$ 、20 ($/\text{sec}$))。

5分後の粘度を「 $\eta 1$ 」とし、60分後の粘度を「 $\eta 2$ 」とした場合、 η

2 / η 1 で算出した値を増粘率として求めた。得られた増粘率について、下記の評価基準に従って評価した。

〔評価基準〕

- A：増粘率が3.0倍未満であった。
- B：増粘率が3.0倍以上10.0倍未満であった。
- C：増粘率が10.0倍以上40.0倍未満であった。
- D：増粘率が40.0倍以上であった。

[0194] 〔フロー性の評価〕

ガラス基板（26mm幅×75mm長）上に、25 μ mの間隙を設けて、半導体素子の代わりにガラス板を固定した試験片を作製した。次に、この試験片を110℃に設定したホットプレート上に置き、ガラス板の一端側にエポキシ樹脂組成物を塗布し、樹脂が間隙を通過し20mmの地点まで到達するのに要した時間（秒）を測定した。得られた時間について、下記の評価基準に従って評価した。

〔評価基準〕

- A：到達時間が80秒未満であった。
- B：到達時間が80秒以上120秒未満であった。
- C：到達時間が120秒以上200秒未満であった。
- D：到達時間が200秒以上であった。

[0195] 〔硬化物のT_g測定方法〕

エポキシ樹脂組成物を165℃（アミンイミドを含まない場合は180℃）、2時間の条件で硬化して試験片（2mm厚×20mm長×10mm幅）を作製した。上記試験片について、熱機械分析装置（ティー・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社製、RSA-G2）を用い、Force Trackingモードにて、初期荷重0.5N、測定温度0℃～250℃、昇温速度5℃/分の条件で測定し、Tan δ のピークトップ温度をT_gとした。得られたT_gについて、下記の評価基準に従って評価した。

〔評価基準〕

A : T_g が 120°C 以上であった。

B : T_g が 120°C 未満 100°C 以上であった。

C : T_g が 100°C 未満 80°C 以上であった。

D : T_g が 80°C 未満であった。

[0196] [165°C で硬化させた際の反応率]

エポキシ樹脂組成物を 165°C で硬化させた際の反応率を下記の方法で測定した。EXSTER6000（株式会社 日立ハイテクサイエンス）を用いて、 25°C から 300°C まで $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 昇温し、 100°C から 250°C の温度範囲にて観察された発熱量の総量を算出した。さらに、実施例 1-1 ~ 1-11 及び比較例 1-1 については、 180°C の小型高温チャンバー（エスベック社製）に 2 時間投入後にも同様に測定して、同じ温度範囲における発熱量変化を百分率で算出した。また、実施例 1-12 ~ 1-14 については、 165°C の小型高温チャンバー（エスベック社製）に 2 時間投入後にも同様に測定して、同じ温度範囲における発熱量変化を百分率で算出した。算出式は以下のとおりである。

初期発熱量 A : 配合物の DSC ピーク発熱量

硬化後発熱量 B : 加熱後の配合物の DSC ピーク発熱量

反応率 (%) = $100 \times (\text{初期発熱量 A} - \text{硬化後発熱量 B}) \div \text{初期発熱量 A}$

得られた反応率について、下記の評価基準に従って評価した。

[評価基準]

A : 反応率が 90% 以上であった。

B : 反応率が 90% 未満 80% 以上であった。

C : 反応率が 80% 未満 70% 以上であった。

D : 反応率が 70% 未満であった。

[0197] 本実施例における各成分の略称は、それぞれ、以下の意味である。

(芳香族アミン (A-1))

APAB : 4-アミノフェニル-4'-アミノベンゾエート

44DAS : 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン

34ODA : 3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

TPE-M : 1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン

m-TB : m-トリジン

エタキュア300 : ジエチルチオトルエンジアミンを含む硬化剤 (三井化学ファイン株式会社製)

エタキュア100プラス (+) : ジエチルトルエンジアミンを含む硬化剤 (三井化学ファイン株式会社製)

カヤハードAA : 3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを含む硬化剤 (日本化薬株式会社製)

[0198] (反応性化合物)

2-EH : 2-エチルヘキシルグリシジルエーテル

BGE : ブチルグリシジルエーテル

ph-GE : フェニルグリシジルエーテル

[0199] (エポキシ樹脂)

EXA-850CRP (DIC株式会社製)

EXA-830CRP (DIC株式会社製)

JER-630LSD (三菱ケミカル株式会社製)

[0200] (硬化促進剤)

2P4MHZ-PW (四国化成工業株式会社製)

[0201] (無機充填剤)

SE203G-SEJ (株式会社アドマテックス製)

[0202] <エポキシ樹脂用硬化剤の調製>

(合成例1-1)

還流管及び攪拌羽を備えた500mlの四つ口フラスコを窒素置換した後、1-ブタノールを20g、3, 4'-オキシジアニリン (34ODA) を0.05mol投入し、内温が120℃となるまで加熱した。その後、滴下漏斗を用いて、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル (2-EH) 0.05molを30分かけて滴下した。滴下終了後、反応溶液を120℃で6時

間加熱しながら攪拌して反応を完結させた。得られた溶液からエバポレータを用いて、温度が80℃、圧力が15mmHg以下に保った上で、2時間かけて1-ブタノールを留去し、エポキシ樹脂用硬化剤(A-1)を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン(A-1)、芳香族アミンアダクト(A-2-1)、及び芳香族アミンアダクト(A-2-2X)の比率をLC/MS測定により求めた。結果を表3に示す。

[0203] (合成例1-2)

2-EHをブチルグリシジルエーテル(BGE)に変更した以外は、合成例1-1と同様の方法を行い、エポキシ樹脂用硬化剤(A-2)を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン(A-1)、芳香族アミンアダクト(A-2-1)、及び芳香族アミンアダクト(A-2-2X)の比率をLC/MS測定により求めた。

[0204] (合成例1-3)

3,4'-オキシジアニリン(34ODA)を1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-M)に変更した以外は合成例1-1と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤(B)を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン(A-1)、芳香族アミンアダクト(A-2-1)、及び芳香族アミンアダクト(A-2-2X)の比率をLC/MS測定により求めた。

[0205] (合成例1-4)

3,4'-オキシジアニリン(34ODA)を4-アミノフェニル-4'-アミノベンゾエート(APAB)に変更した以外は合成例1-1と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤(C-1)を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン(A-1)、芳香族アミンアダクト(A-2-1)、及び芳香族アミンアダクト(A-2-2X)の比率をLC/MS測定により求めた。

[0206] (合成例1-5)

2-エチルヘキシルグリシジルエーテルをブチルグリシジルエーテルに変

更した以外は合成例 1-4 と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤 (C-2) を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン (A-1)、芳香族アミンアダクト (A-2-1)、及び芳香族アミンアダクト (A-2-2X) の比率を LC/MS 測定により求めた。

[0207] (合成例 1-6)

3, 4'-オキシジアニリン (34ODA) を m-トリジン (m-TB) に変更した以外は合成例 1-1 と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤 (D) を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン (A-1)、芳香族アミンアダクト (A-2-1)、及び芳香族アミンアダクト (A-2-2X) の比率を LC/MS 測定により求めた。

[0208] (合成例 1-7)

3, 4'-オキシジアニリン (34ODA) をカヤハード AA に変更した以外は合成例 1-1 と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤 (E-1) を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン (A-1)、芳香族アミンアダクト (A-2-1)、及び芳香族アミンアダクト (A-2-2X) の比率を LC/MS 測定により求めた。

[0209] (合成例 1-8)

2-エチルヘキシルグリシジルエーテルをブチルグリシジルエーテルに変更した以外は合成例 1-7 と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤 (E-2) を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン (A-1)、芳香族アミンアダクト (A-2-1)、及び芳香族アミンアダクト (A-2-2X) の比率を LC/MS 測定により求めた。

[0210] (合成例 1-9)

3, 4'-オキシジアニリン (34ODA) をエタキュア 100 プラスに変更した以外は合成例 1-1 と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキ

シ樹脂用硬化剤（F-1）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率をLC/MS測定により求めた。

[0211]（合成例1-10）

2-エチルヘキシルグリシジルエーテルをフェニルグリシジルエーテルに変更した以外は合成例1-9と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（F-2）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率をLC/MS測定により求めた。

[0212]（合成例1-11）

3,4'-オキシジアニリン（34ODA）をDMTDAに変更した以外は合成例1-1と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（G）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率をLC/MS測定により求めた。

[0213]（合成例1-12）

2-エチルヘキシルグリシジルエーテルを0.05molから0.03molに変更した以外は合成例1-4と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（C-3）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率をLC/MS測定により求めた。

[0214]（合成例1-13）

ブチルグリシジルエーテルを0.05molから0.035molに変更した以外は合成例1-5と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（C-4）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる

芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率をLC/MS測定により求めた。

[0215]（合成例1-14）

2-エチルヘキシルグリシジルエーテルを0.05molから0.025molに変更した以外は合成例1-7と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（E-3）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率をLC/MS測定により求めた。

[0216]（合成例1-15）

フェニルグリシジルエーテルを0.05molから0.04molに変更した以外は合成例1-8と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（E-4）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率をLC/MS測定により求めた。

[0217]（合成例1-16）

2-エチルヘキシルグリシジルエーテルを0.05molから0.025molに変更した以外は合成例1-9と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（F-3）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率をLC/MS測定により求めた。

[0218]（合成例1-17）

2-エチルヘキシルグリシジルエーテルを0.05molからブチルグリシジルエーテルを0.03molに変更した以外は合成例1-9と同様の条件で、合成及び精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（F-4）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）

の比率をLC／MS測定により求めた。

[0219] [表3]

	合成例	エポキシ樹脂用 硬化剤の番号	芳香族アミン(A-1)		反応性 化合物	反応比 芳香族アミン(A-1)/ 反応性化合物 (mol比)	LC/MS ² ピーク面積比率				(A-1)/ (A-2-1)	Tg		Tm	
			種類	式			芳香族アミン (A-1)	芳香族 アミンアダクト (A-2-1)	芳香族 アミンアダクト (A-2-2X)	℃		評価	℃	評価	
実施例1	1-1	A-1	34ODA	式 (1)	2-EH	1/1	17	44	39	0.39	-27	A	-	A	
実施例2	1-2	A-2	34ODA	式 (1)	BGE	1/1	20	45	35	0.44	-10	B	-	A	
実施例3	1-3	B	TPE-M	式 (1)	2-EH	1/1	22	64	14	0.34	-26	A	-	A	
実施例4	1-4	C-1	APAB	式 (1)	2-EH	1/1	21	55	24	0.38	-1	B	50	C	
実施例5	1-5	C-2	APAB	式 (1)	BGE	1/1	20	56	24	0.36	3	B	58	C	
実施例6	1-6	D	m-TB	式 (2)	2-EH	1/1	10	46	44	0.22	-17	B	-	A	
実施例7	1-7	E-1	カヤハートAA	式 (2)	2-EH	1/1	11	46	43	0.24	-35	A	-	A	
実施例8	1-8	E-2	カヤハートAA	式 (2)	ph-GE	1/1	10	45	45	0.22	-5	B	-	A	
実施例9	1-9	F-1	イタキュア100+	式 (3)	2-EH	1/1	23	63	14	0.37	-40	A	-	A	
実施例10	1-10	F-2	イタキュア100+	式 (3)	ph-GE	1/1	20	68	12	0.29	-4	B	-	A	
実施例11	1-11	G	イタキュア300	式 (3)	2-EH	1/1	6	63	31	0.1	-40	A	-	A	
実施例12	1-12	C-3	APAB	式 (1)	2-EH	1/0.6	50	35	15	1.43	5	B	50	C	
実施例13	1-13	C-4	APAB	式 (1)	BGE	1/0.7	40	42	18	0.95	9	C	60	C	
実施例14	1-14	E-3	カヤハートAA	式 (2)	2-EH	1/0.5	25	50	25	0.50	-38	A	-	A	
実施例15	1-15	E-4	カヤハートAA	式 (2)	ph-GE	1/0.8	21	41	38	0.51	-5	B	-	A	
実施例16	1-16	F-3	イタキュア100+	式 (3)	2-EH	1/0.5	54	43	3	1.26	-48	A	-	A	
実施例17	1-17	F-4	イタキュア100+	式 (3)	BGE	1/0.6	55	40	5	1.38	-40	A	-	A	

[0220] <エポキシ樹脂組成物の調製>

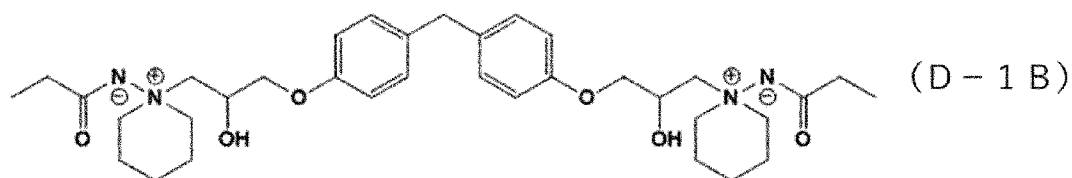
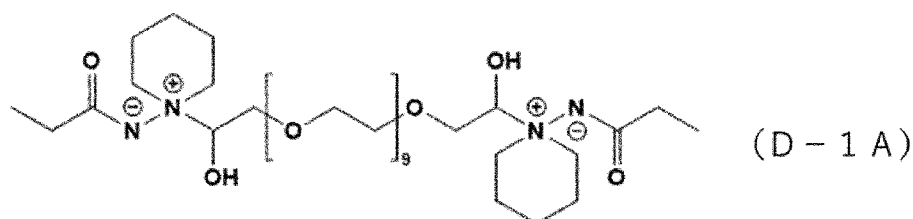
(化合物 (D-1A) 及び (D-1B) を含む混合物) の合成)

プロピオン酸エチル 7.20 g (0.07 モル)、デナコール EX-830 13.17 g (0.0245 モル)、EX-830CRP を 1.67 g (0.0105 モル) をナスフラスコに計量し、フラスコを 90℃ になるまでオイルバスで加温した。次に、1-アミノピペリジン を 6.00 g (0.06 モル) を 15 分間かけて滴下し、滴下終了後から、90℃ に保ったまま 4 時間攪拌しながら反応させ、反応を完結させた。得られた反応液を 80℃ で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去し、液状の生成物である化合物 A [化合物 (D-1 A) 及び (D-1 B) を含む混合物] を得た。

化合物 (D-1 A) 及び (D-1 B) は式 (6) で表される化合物に該当する。

なお、化合物 (D-1 A) 及び (D-1 B) の構造は下記の通りである。

[0221] [化20]



[0222] (化合物 (D-1 C) の合成)

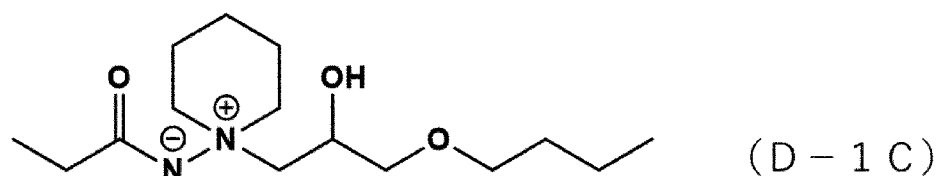
プロピオン酸エチル 3.93 g (0.038 モル)、ブチルグリシジルエーテル 5.00 g (0.038 モル) をナスフラスコに計量し、フラスコを 90℃ になるまでオイルバスで加温した。次に、1-アミノピペリジン を 3.85 g (0.038 モル) を 15 分間かけて滴下し、滴下終了後から、9

0℃に保ったまま4時間攪拌しながら反応させ、反応を完結させた。得られた反応液を80℃で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去し、液状の生成物である化合物(D-1C)を得た。

化合物(D-1C)は式(4)で表される化合物に該当する。

なお、化合物(D-1C)の構造は下記の通りである。

[0223] [化21]



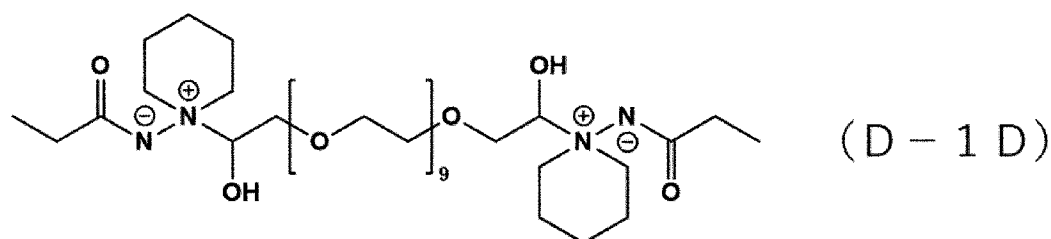
[0224] (化合物(D-1D)の合成)

プロピオン酸エチル1.94g(0.019mol)、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル5.00g(0.009mol)をナスフラスコに計量し、フラスコを90℃になるまでオイルバスで加温した。次に、1-アミノピペリジンを1.62g(0.016mol)を15分間かけて滴下し、滴下終了後から、90℃に保ったまま4時間攪拌しながら反応させ、反応を完結させた。得られた反応液を80℃で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去し、液状の生成物である化合物(D-1D)を得た。

化合物(D-1D)は式(6)で表される化合物に該当する。

なお、化合物(D-1D)の構造は下記の通りである。

[0225] [化22]



[0226] (実施例1-1～実施例1-11、実施例1-15～実施例1-20、比較

例 1 - 1)

表 4 ～ 6 に記載の各成分を表 4 ～ 6 に記載の量で、プラスチック製の攪拌容器に入れ、これを自転・公転ミキサー（株式会社シンキー製 「ARE - 310」）で攪拌混合した後、3 本ロールで混練することによりエポキシ樹脂組成物を調製した。

また、得られたエポキシ樹脂組成物をテフロン（登録商標）の金杵に流し込み、180℃で2時間加熱して硬化物を作製した。得られた硬化物を用いて、T_gを評価した。

[0227]（実施例 1 - 12 ～ 実施例 1 - 14、実施例 1 - 21 ～ 実施例 1 - 24、比較例 1 - 1）

表 4 ～ 6 に記載の各成分を表 4 ～ 6 に記載の量で、プラスチック製の攪拌容器に入れ、これを自転・公転ミキサー（株式会社シンキー製 「ARE - 310」）で攪拌混合した後、3 本ロールで混練することによりエポキシ樹脂組成物を調製した。

また、得られたエポキシ樹脂組成物をテフロンの金杵に流し込み、165℃で2時間加熱して硬化物を作製した。得られた硬化物を用いて、T_gを評価した。

[0228]

[表4]

エポキシ樹脂組成物の組成 (質量部)				実施例1-1	比較例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4	実施例1-5	実施例1-6
エポキシ樹脂 (B)	EXA-850CRP			32	32	—	—	—	—	—
	EXA-830CRP			—	—	31	31	—	—	—
	JER-630LSD			—	—	—	—	26	27	24
エポキシ樹脂用 硬化剤	A-1			13	—	—	—	—	—	—
	A-2			—	—	14	—	—	—	—
	B			—	—	—	14	—	—	—
	C-1			—	—	—	—	19	—	—
	C-2			—	—	—	—	—	18	—
	D			—	—	—	—	—	—	21
	E-1			—	—	—	—	—	—	—
	E-2			—	—	—	—	—	—	—
	F-1			—	—	—	—	—	—	—
	F-2			—	—	—	—	—	—	—
	G			—	—	—	—	—	—	—
	34ODA			—	13	—	—	—	—	—
硬化促進剤 (D)	化合物D-1A/D-1B			—	—	—	—	—	—	—
	2P4MHZ-PW			—	—	—	—	—	—	—
無機充填剤 (C)		SE203G-SEJ		55	55	55	55	55	55	55
評価	エポキシ樹脂 組成物	25℃粘度	評価	B	D	B	B	B	B	B
			Pa・s	15	>100	20	16	20	25	30
		110℃粘度	評価	C	C	B	B	B	C	C
			Pa・s	0.2	0.3	0.24	0.15	0.1	0.2	0.25
		粘度安定性	評価	C	D	C	B	B	B	C
			η1 [110℃, 5分]	0.2	0.3	0.24	0.15	0.1	0.2	0.25
			η2 [110℃, 60分]	3.5	10	4.5	0.5	0.9	1.8	3
			η2/η1	17.5	33.3	18.8	3.3	9.0	9.0	10.0
		フロー性	評価	B	D	C	B	B	B	B
			秒	119	>300	130	110	110	115	119
		反応率	評価	A	A	A	A	A	A	A
			%	90	91	92	91	91	93	95
	硬化物	Tg	評価	B	A	B	B	B	B	A
			℃	103	130	108	105	116	119	128

[0229]

[表5]

エポキシ樹脂組成物の組成 (質量部)			実施例1-7	実施例1-8	実施例1-9	実施例1-10	実施例1-11	実施例1-12	実施例1-13	実施例1-14	実施例1-15	
エポキシ樹脂 (B)	EXA-850CRP		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	EXA-830CRP		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	JER-630LSD		23	22	29	29	26	25	25	29	30	
エポキシ樹脂用 硬化剤	A-1		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A-2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	B		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C-1		—	—	—	—	—	18	19	—	—	
	C-2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	D		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	E-1		22	—	—	—	—	—	—	—	—	
	E-2		—	23	—	—	—	—	—	—	—	
	F-1		—	—	16	—	—	—	—	15	—	
	F-2		—	—	—	16	—	—	—	—	—	
	G		—	—	—	—	19	—	—	—	—	
	C-3		—	—	—	—	—	—	—	—	15	
	C-4		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	E-3		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	E-4		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	F-3		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	F-4		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	硬化促進剤 (D)	340DA		—	—	—	—	—	—	—	—	—
化合物D-1A/D-1B		—	—	—	—	—	2	—	1	—		
化合物D-1C		—	—	—	—	—	—	—	—	—		
化合物D-1D		—	—	—	—	—	—	—	—	—		
無機充填剤 (C)	2P4MHZ-PW		—	—	—	—	—	—	1	—	—	
	SE203G-SEJ		55	55	55	55	55	55	55	55	55	
評価	エポキシ樹脂 組成物	25℃粘度	評価	B	B	A	B	A	B	A	B	
			Pa・s	10	13	7	12	9	25	30	9	45
		110℃粘度	評価	A	A	A	A	A	B	B	A	B
			Pa・s	0.09	0.09	0.06	0.09	0.07	0.12	0.15	0.08	0.25
		粘度安定性	評価	B	C	A	A	B	B	B	A	B
			η1 [110℃, 5分]	0.09	0.09	0.06	0.09	0.07	0.12	0.15	0.06	0.25
			η2 [110℃, 60分]	0.8	0.96	0.09	0.12	0.32	1.1	1.4	0.1	2.4
			η2/η1	8.9	10.7	1.5	1.3	4.6	9.2	9.3	1.7	9.6
		フロー性	評価	A	A	A	A	A	B	C	A	B
			秒	76	79	60	68	73	110	121	60	118
	反応率	評価	A	A	B	B	B	A	A	A	A	
		%	91	92	88	89	85	99	97	98	94	
硬化物	Tg	評価	C	B	C	B	C	A	A	B	A	
		℃	99	103	95	106	90	135	127	109	124	

[0230]

[表6]

エポキシ樹脂組成物の組成 (質量部)			実施例1-16	実施例1-17	実施例1-18	実施例1-19	実施例1-20	実施例1-21	実施例1-22	実施例1-23	実施例1-24
エポキシ樹脂 (B)	EXA-850CRP		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	EXA-830CRP		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	JER-630LSD		29	26	22	33	32	30	32	32	30
エポキシ樹脂用 硬化剤	A-1		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A-2		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-1		—	—	—	—	—	—	—	—	2
	C-2		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	D		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	E-1		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	E-2		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	F-1		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	F-2		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	G		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-3		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-4		16	—	—	—	—	—	—	—	—
	E-3		—	19	—	—	—	—	—	—	—
	E-4		—	—	23	—	—	—	—	—	—
	F-3		—	—	—	12	—	12	12	12	12
	F-4		—	—	—	—	13	—	—	—	—
	340DA		—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化促進剤 (D)	化合物D-1A/D-1B		—	—	—	—	—	3	—	—	1
	化合物D-1C		—	—	—	—	—	—	1	—	—
	化合物D-1D		—	—	—	—	—	—	—	1	—
	2P4MHZ-PW		—	—	—	—	—	—	—	—	—
無機充填剤 (C)			SE203G-SEJ	55	55	55	55	55	55	55	55
評価	エポキシ樹脂 組成物	25℃粘度	評価	B	B	B	A	A	A	A	A
			Pa・s	49	10	13	6	8	5	5	9
		110℃粘度	評価	C	A	A	A	A	A	A	A
			Pa・s	0.3	0.09	0.09	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05
		粘度安定性	評価	B	C	C	A	B	A	A	A
			η_1 [110℃, 5分]	0.3	0.09	0.09	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05
			η_2 [110℃, 60分]	2.9	1.3	1.5	0.11	0.20	0.11	0.10	0.14
			η_2/η_1	9.7	14.4	16.7	2.8	4.0	2.8	2.5	2.8
		フロー性	評価	B	A	A	A	B	A	A	A
			秒	118	70	72	55	57	52	50	49
		反応率	評価	A	A	A	A	A	A	A	A
			%	93	93	91	91	92	99	98	99
	硬化物	Tg	評価	A	B	B	A	A	A	A	A
			℃	124	105	110	130	132	150	143	140

[0231] 表4～6に示す通り、式(1)、下記式(2)又は下記式(3)で表される芳香族アミン化合物(A-1)と、芳香族アミン化合物(A-1)と、芳香族アミン化合物(A-1)と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である芳香族アミンアダクト(A-2)と、を含むエポキシ樹脂用硬化剤を用いた実施例は、フロー性、硬化性及び保存安定性に優れた。そのため、実施例のエポキシ樹脂用硬化剤は、浸透性に優れ、かつ、硬化性と保存安定性とを両立できた。

芳香族アミン化合物(A-1)と反応性化合物との反応生成物である芳香族アミンアダクト(A-2)を用いていない比較例1-1は、フロー性に劣

っていたため、浸透性に劣っていた。この理由は、比較例 1-1 に記載のエポキシ樹脂組成物は、芳香族アミンアダクト（A-2）を含まないため、粘度の安定性に劣っていたためであると推測される。

[0232] さらに、実施例 1-12～1-14 及び実施例 1-21～1-24 に記載のエポキシ樹脂組成物はアミンアダクトの反応性を補う役割として硬化促進剤（硬化触媒）を添加することによって、180℃から165℃に温度を下げたとしても十分な硬化性を有することが確認できた。実施例のエポキシ樹脂組成物は、封止材、特に半導体チップなどの封止に用いられるアンダーフィル材等に好適に用いることができる。

[0233] 式（1）、式（2）又は式（3）で表される芳香族アミン化合物（A-1）を用いない場合は、フロー性に劣るため、浸透性に劣る。上記の場合は、エポキシ樹脂用硬化剤の T_g、T_m が比較的高くなるため、エポキシ樹脂組成物とした際の粘度に劣り、結果として、フロー性が低下する。

第 1 実施形態における芳香族アミン化合物（A-1）以外の芳香族アミン化合物を用いる場合には、粘度の安定性には優れるものの硬化性に劣り、T_g が低くなることがある。この理由は、例えば、芳香族アミン化合物としてスルホン基のような電子吸引性基を有するアミン（4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン等）を用いることで反応性及びエポキシ樹脂との相溶性が低下するためである。

また、第 1 実施形態における芳香族アミン化合物（A-1）以外の芳香族アミン化合物を用いる場合には、エポキシ樹脂組成物の粘度が低いものの、粘度の安定性に劣り、フロー性が低下することがある。この理由は、例えば、芳香族アミン化合物としてメチレン基等の官能基を有し、側鎖に置換基を有さない芳香族アミン（4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等）を用いることで、使用している芳香族アミン化合物の反応性が高すぎるためである。

[0234] 以下、第 2 実施形態について、具体的な実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明は、以下の実施例及び比較例に限定されるものではない。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。

[0235] [エポキシ樹脂用硬化剤中の成分の分析]

上述の「エポキシ樹脂用硬化剤中の成分の分析」の項に記載の方法にて分析した。

[0236] [エポキシ樹脂用硬化剤のガラス転移温度（ T_g ）、融点（ T_m ）の測定方法]

エポキシ樹脂用硬化剤のガラス転移温度（ T_g ）及び融点（ T_m ）は、示差走査熱量測定機（ティーエーインストルメンツ・ウォーターズ社製、示差走査熱量測定システム、「DSC Q2000」）を用いて、サンプル量 10 mg を、昇温速度 5℃/分で、−50℃から 200℃まで昇温させて、窒素気流下（40 mL/分）にて測定した。アミンアダクトの T_m は DSC 曲線の吸熱ピークの頂点温度（JIS K7121-1987）とし、 T_g は DSC 微分曲線のピークトップ温度（参考：JIS K6240）とした。

得られた T_g 及び T_m について、下記の評価基準に従って評価した。

[T_g の評価基準]

- A： T_g が −20℃以下であった。
- B： T_g が −20℃超 5℃未満であった。
- C： T_g が 5℃超 20℃以下であった。
- D： T_g が 20℃超であった。

[T_m の評価基準]

- A：明確なピークトップ温度を持たなかった。
- B： T_m が −20℃以上 20℃未満であった。
- C： T_m が 20℃以上 60℃以下であった。
- D： T_m が 60℃超であった。

[0237] [エポキシ樹脂組成物の 25℃における粘度の測定方法]

エポキシ樹脂組成物の 25℃における粘度（Pa・s）は、樹脂組成物（0.3 mL）を測定カップに滴下し、試料温度が 25℃になってから 5 分後

にE型粘度計（東機産業株式会社製「TV-20」）で測定した（コーンNo. 5、 3° 、 $R=12\text{ mm}$ ）。得られた粘度について、下記の評価基準に従って評価した。

〔評価基準〕

A： 25°C における粘度が $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であった。

B： 25°C における粘度が $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であった。

C： 25°C における粘度が $50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であった。

D： 25°C における粘度が $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であった。

[0238] [エポキシ樹脂組成物の 110°C における粘度の測定方法]

エポキシ樹脂組成物の 110°C における粘度（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）は、樹脂組成物（ 0.2 mL ）を測定プレート上に滴下し、試料温度が 110°C になってから5分後にレオメータ（HAAKE MARS、Thermo scientific製）を用いて測定した（アルミコーンプレート $R=20\text{ mm}$ 、せん断速度 $20\text{ (}\text{/}\text{s}\text{ec}\text{)}$ ）。得られた粘度について、下記の評価基準に従って評価した。

〔評価基準〕

A： 110°C における粘度が $0.10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であった。

B： 110°C における粘度が $0.10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $0.20\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であった。

C： 110°C における粘度が 0.20 以上 $0.50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であった。

D： 110°C における粘度が 0.50 以上であった。

[0239] [110°C （高温）での粘度安定性の評価方法]

エポキシ樹脂組成物の 110°C における粘度安定性の評価は、樹脂組成物（ 0.2 mL ）を測定プレート上に滴下し、試料温度が 110°C になってから5分後、及び60分後にレオメータ（HAAKE MARS、Thermo scientific製）を用いて測定した（アルミ平行プレート $R=20\text{ mm}$ 、せん断速度 $20\text{ (}\text{/}\text{s}\text{ec}\text{)}$ ）。

5分後の粘度を「 η_1 」とし、60分後の粘度を「 η_2 」とした場合、 η

2 / η 1 で算出した値を増粘率として求めた。得られた増粘率について、下記の評価基準に従って評価した。

〔評価基準〕

- A：増粘率が3.0倍未満であった。
- B：増粘率が3.0倍以上10.0倍未満であった。
- C：増粘率が10.0倍以上40.0倍未満であった。
- D：増粘率が40.0倍以上であった。

[0240] 〔フロー性の評価〕

ガラス基板（26mm幅×75mm長）上に、25 μ mの間隙を設けて、半導体素子の代わりにガラス板を固定した試験片を作製した。次に、この試験片を110℃に設定したホットプレート上に置き、ガラス板の一端側にエポキシ樹脂組成物を塗布し、樹脂が間隙を通過し20mmの地点まで到達するのに要した時間（秒）を測定した。得られた時間について、下記の評価基準に従って評価した。

〔評価基準〕

- A：到達時間が80秒未満であった。
- B：到達時間が80秒以上120秒未満であった。
- C：到達時間が120秒以上200秒未満であった。
- D：到達時間が200秒以上であった。

[0241] 〔硬化物のT_g測定方法〕

エポキシ樹脂組成物を165℃（アミンイミドを含まない場合は180℃）、2時間の条件で硬化して試験片（2mm厚×20mm長×10mm幅）を作製した。上記試験片について、熱機械分析装置（ティー・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社製、RSA-G2）を用い、Force Trackingモードにて、初期荷重0.5N、測定温度0℃～250℃、昇温速度5℃/分の条件で測定し、Tan δ のピークトップ温度をT_gとした。得られたT_gについて、下記の評価基準に従って評価した。

〔評価基準〕

A : T_g が 120°C 以上であった。

B : T_g が 120°C 未満 100°C 以上であった。

C : T_g が 100°C 未満 80°C 以上であった。

D : T_g が 80°C 未満であった。

[0242] [165°C で硬化させた際の反応率]

エポキシ樹脂組成物を 165°C で硬化させた際の反応率を、下記の方法で測定した。EXSTER6000（株式会社 日立ハイテクサイエンス）を用いて、 25°C から 300°C まで $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 昇温し、 100°C から 250°C の温度範囲にて観察された発熱量の総量を算出した。さらに、実施例 1-1 ~ 1-11、1-15 ~ 1-24 及び比較例 1-1 については、 180°C の小型高温チャンバー（エスベック社製）に 2 時間投入後にも同様に測定して、同じ温度範囲における発熱量変化を百分率で算出した。また、実施例 1-12 ~ 1-14 については、 165°C の小型高温チャンバー（エスベック社製）に 2 時間投入後にも同様に測定して、同じ温度範囲における発熱量変化を百分率で算出した。算出式は以下のとおりである。

初期発熱量 A : 配合物の DSC ピーク発熱量

硬化後発熱量 B : 加熱後の配合物の DSC ピーク発熱量

反応率 (%) = $100 \times (\text{初期発熱量 A} - \text{硬化後発熱量 B}) \div \text{初期発熱量 A}$

得られた反応率について、下記の評価基準に従って評価した。

[評価基準]

A : 反応率が 90% 以上であった。

B : 反応率が 90% 未満 80% 以上であった。

C : 反応率が 80% 未満 70% 以上であった。

D : 反応率が 70% 未満であった。

[0243] 本実施例における各成分の略称は、それぞれ、以下の意味である。

(芳香族アミン (A-1))

APAB : 4-アミノフェニル-4'-アミノベンゾエート

34ODA : 3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (T_g : 室温 (20°C))

℃) 以上) (T_m : 74℃)

TPE-M: 1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン

m-TB: m-トリジン

エタキュア300: ジエチルチオトルエンジアミンを含む硬化剤(三井化学ファイン株式会社製)

エタキュア100プラス(+): ジエチルトルエンジアミンを含む硬化剤(三井化学ファイン株式会社製)

カヤハードAA: 3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを含む硬化剤(日本化薬株式会社製)

44DAS: 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン

[0244] (反応性化合物)

2-EH: 2-エチルヘキシルグリシジルエーテル

BGE: ブチルグリシジルエーテル

ph-GE: フェニルグリシジルエーテル

1-BH: 1-ブロモヘキサン

[0245] (エポキシ樹脂)

EXA-850CRP (DIC株式会社製)

EXA-830CRP (DIC株式会社製)

JER-630LSD (三菱ケミカル株式会社製)

[0246] (硬化促進剤)

2P4MHZ-PW (四国化成工業株式会社製)

[0247] (無機充填剤)

SE203G-SEJ (株式会社アドマテックス製)

[0248] <エポキシ樹脂用硬化剤の調製>

[0249] (合成例1-1)

2-エチルヘキシルグリシジルエーテル(2-EH) 0.05molをブチルグリシジルエーテル(BGE) 0.055molに変更した以外は、合成例1-1と同様の方法を行い、エポキシ樹脂用硬化剤(A-2)を得た。得

られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率をLC/MS測定により求めた。

[0250]（合成例1-2）

3,4'-オキシジアニリン（34ODA）0.05molを1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン（TPE-M）0.055molに変更した以外は合成例1-1と同様の条件で、合成・精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（B）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率をLC/MS測定により求めた。

[0251]（合成例1-3）

2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（2-EH）をブチルグリシジルエーテル（BGE）0.06molに変更した以外は合成例1-4と同様の条件で、合成・精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（C-2）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率をLC/MS測定により求めた。

[0252]（合成例1-4）

3,4'-オキシジアニリン（34ODA）をm-トリジン（m-TB）に変更し、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（2-EH）0.05molを0.075molに変更した以外は合成例1-1と同様の条件で、合成・精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（D）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率をLC/MS測定により求めた。

[0253]（合成例1-5）

2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（2-EH）0.05molをフェニルグリシジルエーテル（ph-GE）0.065molに変更した以外は

合成例 1-7 と同様の条件で、合成・精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（E-2）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率を LC/MS 測定により求めた。

[0254]（合成例 1-6）

2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（2-EH）0.05 mol をフェニルグリシジルエーテル（ph-GE）0.060 mol に変更した以外は合成例 1-9 と同様の条件で、合成・精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（F-2）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率を LC/MS 測定により求めた。

[0255]（合成例 1-7）

3,4'-オキシジアニリン（34ODA）をエタキュア 300 に変更し、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（2-EH）0.05 mol を 0.055 mol に変更した以外は合成例 1-1 と同様の条件で、合成・精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（G）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率を LC/MS 測定により求めた。

[0256]（合成例 1-8）

2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（2-EH）を 0.05 mol から 0.75 mol に変更した以外は合成例 1-4 と同様の条件で、合成・精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（C-3）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率を LC/MS 測定により求めた。

[0257]（合成例 1-9）

ブチルグリシジルエーテル（BGE）を 0.05 mol から 0.075 mol

○ I に変更した以外は合成例 1-5 と同様の条件で、合成・精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤 (C-4) を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン (A-1)、芳香族アミンアダクト (A-2-1)、及び芳香族アミンアダクト (A-2-2 X) の比率を LC/MS 測定により求めた。

[0258] (合成例 1-10)

2-エチルヘキシルグリシジルエーテル (2-EH) を 0.05 mol から 0.03 mol に変更した以外は合成例 1-7 と同様の条件で、合成・精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤 (E-3) を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン (A-1)、芳香族アミンアダクト (A-2-1)、及び芳香族アミンアダクト (A-2-2 X) の比率を LC/MS 測定により求めた。

[0259] (合成例 1-11)

フェニルグリシジルエーテル (ph-GE) を 0.05 mol から 0.035 mol に変更した以外は合成例 1-8 と同様の条件で、合成・精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤 (E-4) を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン (A-1)、芳香族アミンアダクト (A-2-1)、及び芳香族アミンアダクト (A-2-2 X) の比率を LC/MS 測定により求めた。

[0260] (合成例 1-12)

2-エチルヘキシルグリシジルエーテル (2-EH) を 0.05 mol から 0.025 mol に変更した以外は合成例 1-9 と同様の条件で、合成・精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤 (F-3) を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン (A-1)、芳香族アミンアダクト (A-2-1)、及び芳香族アミンアダクト (A-2-2 X) の比率を LC/MS 測定により求めた。

[0261] (合成例 1-13)

2-エチルヘキシルグリシジルエーテル (2-EH) を 0.05 mol から

らブチルグリシジルエーテル（BGE）を0.035molに変更した以外は合成例1-9と同様の条件で、合成・精製を行い、エポキシ樹脂用硬化剤（F-4）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率をLC/MS測定により求めた。

[0262]（合成例1-14）

還流管及び攪拌羽を備えた500mlの四つ口フラスコを窒素置換した後、1-ブタノールを7.5g、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン（44DAS）を0.02mol投入し、内温が120℃となるまで加熱した。その後、滴下漏斗を用いて、1-ブロモヘキサン（1-BH）0.02molを30分かけて滴下した。滴下終了後、反応溶液を120℃で24時間加熱しながら攪拌して反応を完結させた。得られた溶液からエバポレータを用いて、温度が80℃、圧力が15mmHg以下に保った上で、2時間かけて1-ブタノールを留去し、エポキシ樹脂用硬化剤（A-1）を得た。得られたエポキシ樹脂用硬化剤中に含まれる芳香族アミン（A-1）、芳香族アミンアダクト（A-2-1）、及び芳香族アミンアダクト（A-2-2X）の比率をLC/MS測定により求めた。

[0263]

[表7]

	合成例	エポキシ樹脂用 硬化剤の番号	芳香族アミン(A-1)		反応性 化合物	反応比 芳香族アミン(A-1)/ 反応性化合物 (mol比)	LC/MSI ² -ク面積比率			(A-1)/ (A-2-1)		Tg		Tm	
			種類	式			芳香族アミン (A-1)	芳香族 アミンアタクト (A-2-1)	芳香族 アミンアタクト (A-2-2X)			℃	評価	℃	評価
実施例1	1-1	A-2	34ODA	式 (11)	BGE	1/1.1	18	46	36	0.39	-11	B	-	A	
実施例2	1-2	B	TPE-M	式 (11)	2-EH	1/1.1	19	60	21	0.32	-25	A	-	A	
実施例3	1-3	C-2	APAB	式 (11)	BGE	1/1.2	18	60	22	0.30	1	B	52	C	
実施例4	1-4	D	m-TB	式 (11)	2-EH	1/1.5	3	30	67	0.10	-25	A	-	A	
実施例5	1-5	E-2	カヤハートAA	式 (11)	ph-GE	1/1.3	5	50	45	0.10	0	B	-	A	
実施例6	1-6	F-2	エタキユア100+	式 (12)	ph-GE	1/1.2	15	60	25	0.25	-3	B	-	A	
実施例7	1-7	G	エタキユア300	式 (12)	2-EH	1/1.1	5	66	29	0.08	-42	A	-	A	
実施例8	1-8	C-3	APAB	式 (11)	2-EH	1/1.5	13	40	47	0.33	-10	B	40	C	
実施例9	1-9	C-4	APAB	式 (11)	BGE	1/1.5	12	42	46	0.29	-5	B	50	C	
実施例10	1-10	E-3	カヤハートAA	式 (11)	2-EH	1/0.6	30	52	18	0.58	-39	A	-	A	
実施例11	1-11	E-4	カヤハートAA	式 (11)	ph-GE	1/0.7	28	44	28	0.64	0	B	-	A	
実施例12	1-12	F-3	エタキユア100+	式 (12)	2-EH	1/0.5	54	43	3	1.26	-48	A	-	A	
実施例13	1-13	F-4	エタキユア100+	式 (12)	BGE	1/0.7	50	39	11	1.28	-40	A	-	A	
実施例14	1-14	H	44DAS	式 (11)	1-BH	1/1	18	50	32	0.36	3	B	-	A	

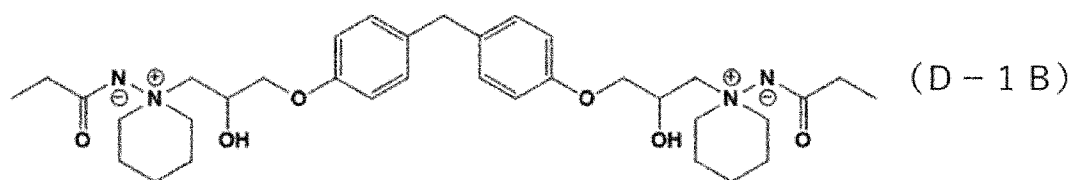
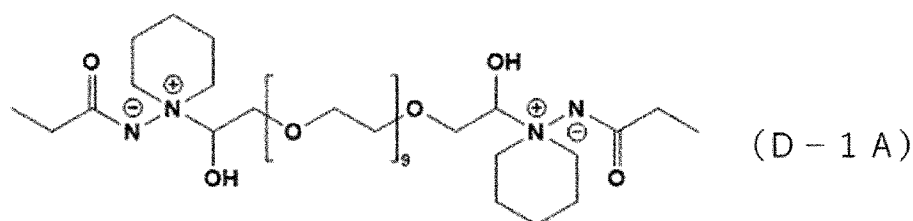
[0264] <エポキシ樹脂組成物の調製>

(化合物 (D-1 A) および D-1 B を含む混合物) の合成)

プロピオン酸エチル 7.20 g (0.07 モル)、デナコール EX-830 13.17 g (0.0245 モル)、EX-830 CRP を 1.67 g (0.0105 モル) をナスフラスコに計量し、フラスコを 90℃ になるまでオイルバスで加温した。次に、1-アミノピペリジン を 6.00 g (0.06 モル) を 15 分間かけて滴下し、滴下終了後から、90℃ に保ったまま 4 時間攪拌しながら反応させ、反応を完結させた。得られた反応液を 80℃ で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去し、液状の生成物である化合物 A [化合物 (D-1 A) 及び (D-1 B) を含む混合物] を得た。

なお、化合物 (D-1 A) 及び (D-1 B) の構造は下記の通りである。

[0265] [化23]



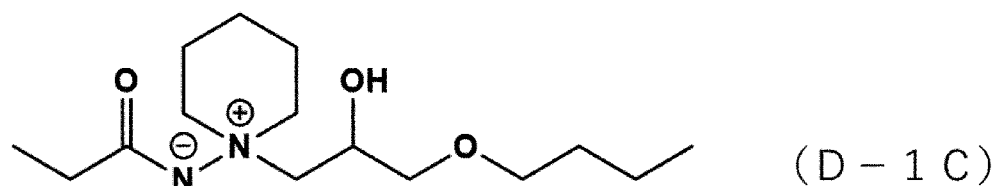
[0266] (化合物 (D-1 C) の合成)

プロピオン酸エチル 3.93 g (0.038 モル)、ブチルグリシジルエーテル 5.00 g (0.038 モル) をナスフラスコに計量し、フラスコを 90℃ になるまでオイルバスで加温した。次に、1-アミノピペリジン を 3.85 g (0.038 モル) を 15 分間かけて滴下し、滴下終了後から、90℃ に保ったまま 4 時間攪拌しながら反応させ、反応を完結させた。得られた反応液を 80℃ で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応

の原料を留去し、液状の生成物である化合物（D－1 C）を得た。

なお、化合物（D－1 C）の構造は下記の通りである。

[0267] [化24]

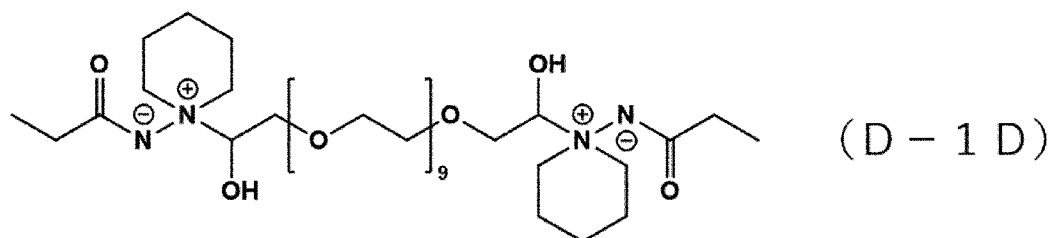


[0268] (化合物（D－1 D）の合成)

プロピオン酸エチル 1.94 g (0.019 モル)、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル 5.00 g (0.009 モル) をナスフラスコに計量し、フラスコを 90℃ になるまでオイルバスで加温した。次に、1-アミノピペリジンを 1.62 g (0.016 モル) を 15 分間かけて滴下し、滴下終了後から、90℃ に保ったまま 4 時間攪拌しながら反応させ、反応を完結させた。得られた反応液を 80℃ で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去し、液状の生成物である化合物（D－1 D）を得た。

なお、化合物（D－1 D）の構造は下記の通りである。

[0269] [化25]



[0270] (実施例 1－1～実施例 1－7、実施例 1－11～実施例 1－17、比較例 1－1)

表 8～表 10 に記載の各成分を表 8～表 10 に記載の量で、プラスチック製の攪拌容器に入れ、これを自転・公転ミキサー（株式会社シンキー製「ARE－310」）で攪拌混合した後、3 本ロールで混練することによりエ

ポキシ樹脂組成物を調製した。

また、得られたエポキシ樹脂組成物をテフロン（登録商標）の金枠に流し込み、180℃で2時間加熱して硬化物を作製した。得られた硬化物を用いて、T_gを評価した。

[0271]（実施例1－8～実施例1－10、実施例1－18～実施例1－20）

表8～表10に記載の各成分を表8～表10に記載の量で、プラスチック製の攪拌容器に入れ、これを自転・公転ミキサー（株式会社シンキー製「ARE－310」）で攪拌混合した後、3本ロールで混練することによりエポキシ樹脂組成物を調製した。

また、得られたエポキシ樹脂組成物をテフロンの金枠に流し込み、165℃で2時間加熱して硬化物を作製した。得られた硬化物を用いて、T_gを評価した。

[0272]

[表8]

エポキシ樹脂組成物の組成 (質量部)				比較例1-1	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4	
エポキシ樹脂 (B)		EXA-850CRP		32	—	—	—	—	
		EXA-830CRP		—	31	31	—	—	
		JER-630LSD		—	—	—	27	24	
エポキシ樹脂用 硬化剤		A-1		—	—	—	—	—	
		A-2		—	14	—	—	—	
		B		—	—	14	—	—	
		C-1		—	—	—	—	—	
		C-2		—	—	—	18	—	
		D		—	—	—	—	21	
		E-1		—	—	—	—	—	
		E-2		—	—	—	—	—	
		F-1		—	—	—	—	—	
		F-2		—	—	—	—	—	
		G		—	—	—	—	—	
		34ODA		13	—	—	—	—	
硬化促進剤 (D)		化合物D-1A/D-1B		—	—	—	—	—	
		2P4MHZ-PW		—	—	—	—	—	
無機充填剤 (C)		SE203G-SEJ		55	55	55	55	55	
評価	エポキシ樹脂 組成物	25℃ 粘度	評価	D	B	B	B	B	
			Pa・s	>100	20	15	21	27	
		110℃ 粘度	評価	C	C	B	B	C	
			Pa・s	0.3	0.24	0.14	0.19	0.23	
		粘度 安定性	評価	D	C	B	B	C	
			η1 [110℃,5分]	0.3	0.23	0.14	0.19	0.23	
			η2 [110℃,60分]	10	4	0.48	1.5	2	
			η2/η1	33.3	17.4	3.4	7.9	10.4	
		フロー性	評価	D	C	B	B	B	
			秒	>300	132	106	104	115	
		反応率	評価	A	A	A	A	A	
			%	91	91	91	91	92	
		硬化物	Tg	評価	A	B	B	B	A
				℃	130	105	102	115	120

[0273]

[表9]

エポキシ樹脂組成物の組成 (質量部)				実施例1-5	実施例1-6	実施例1-7	実施例1-8	実施例1-9	実施例1-10	実施例1-11	
エポキシ樹脂 (B)	EXA-850CRP			—	—	—	—	—	—	—	
	EXA-830CRP			—	—	—	—	—	—		
	JER-630LSD			22	29	26	25	25	25	23	
エポキシ樹脂用 硬化剤	A-1			—	—	—	—	—	—	—	
	A-2			—	—	—	—	—	—	—	
	B			—	—	—	—	—	—	—	
	C-1			—	—	—	18	19	—	—	
	C-2			—	—	—	—	—	—	—	
	D			—	—	—	—	—	—	—	
	E-1			—	—	—	—	—	—	—	
	E-2			23	—	—	—	—	—	—	
	F-1			—	—	—	—	—	—	—	
	F-2			—	16	—	—	—	—	—	
	G			—	—	19	—	—	19	—	
	C-3			—	—	—	—	—	—	22	
	C-4			—	—	—	—	—	—	—	
	E-3			—	—	—	—	—	—	—	
	E-4			—	—	—	—	—	—	—	
	F-3			—	—	—	—	—	—	—	
	F-4			—	—	—	—	—	—	—	
	H			—	—	—	—	—	—	—	
	34ODA			—	—	—	—	—	—	—	
硬化促進剤 (D)	化合物D-1A/D-1B			—	—	—	2	—	1	—	
	化合物D-1C			—	—	—	—	—	—	—	
	化合物D-1D			—	—	—	—	—	—	—	
	2P4MHZ-PW			—	—	—	—	1	—	—	
無機充填剤 (C)				SE203G-SEJ	55	55	55	55	55	55	55
評価	エポキシ樹脂 組成物	25℃ 粘度	評価	B	B	A	B	B	A	B	
			Pa・s	13	13	9	25	30	9	14	
		110℃ 粘度	評価	A	A	A	B	B	A	A	
			Pa・s	0.08	0.09	0.07	0.12	0.15	0.08	0.14	
		粘度 安定性	評価	C	A	B	B	B	A	B	
			η1 [110℃,5分]	0.08	0.09	0.07	0.12	0.15	0.06	0.14	
			η2 [110℃,60分]	0.92	0.14	0.29	1.1	1.4	0.1	1	
			η2/η1	11.5	1.6	4.1	9.2	9.3	1.7	7.1	
		フロー性	評価	A	A	A	B	C	A	B	
			秒	72	69	71	110	121	60	90	
		反応率	評価	A	A	B	A	A	B	B	
			%	90	90	84	99	97	98	87	
	硬化物	Tg	評価	C	B	C	A	A	A	B	
			℃	97	106	88	135	127	121	109	

[0274]

[表10]

エポキシ樹脂組成物の組成 (質量部)			実施例1-12	実施例1-13	実施例1-14	実施例1-15	実施例1-16	実施例1-17	実施例1-18	実施例1-19	実施例1-20	
エポキシ樹脂 (B)	EXA-850CRP		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	EXA-830CRP		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	JER-630LSD	22	26	24	33	32	30	30	32	30		
エポキシ樹脂用 硬化剤	A-1		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A-2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	B		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C-1		—	—	—	—	—	—	—	—	2	
	C-2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	D		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	E-1		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	E-2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	F-1		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	F-2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	G		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C-3		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C-4	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	E-3	—	19	—	—	—	—	—	—	—	—	
	E-4	—	—	21	—	—	—	—	—	—	—	
	F-3	—	—	—	12	—	—	12	12	12	12	
	F-4	—	—	—	—	13	—	—	—	—	—	
	H	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	
	340DA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
硬化促進剤 (D)	化合物D-1A/D-1B	—	—	—	—	—	—	3	—	1	—	
	化合物D-1C	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	
	化合物D-1D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2P4MHZ-PW	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
無機充填剤 (C)		SE203G-SEJ	55	55	55	55	55	55	55	55	55	
評価	エポキシ樹脂 組成物	25℃ 粘度	評価	B	B	B	A	A	B	A	A	A
		Pa・s	15	11	13	6	8	19	5	5	9	
		110℃ 粘度	評価	B	B	A	A	A	B	A	A	A
		Pa・s	0.15	0.1	0.09	0.04	0.05	0.19	0.04	0.04	0.05	
		評価	B	C	C	A	B	A	A	A	A	
		η ₁ [110℃,5分]	0.15	0.1	0.09	0.04	0.05	0.19	0.04	0.04	0.05	
		η ₂ [110℃,60分]	1.1	1.4	1.5	0.11	0.18	0.5	0.11	0.10	0.14	
		η ₂ /η ₁	7.3	14.0	16.7	2.8	3.6	2.6	2.8	2.5	2.8	
		フロー性	評価	B	A	A	A	A	B	A	A	A
		秒	92	70	72	55	57	97	52	50	58	
		反応率	評価	B	A	A	A	A	B	A	A	A
		%	87	93	94	91	91	88	99	98	99	
	硬化物	Tg	評価	B	B	B	A	A	B	A	A	A
		℃	109	105	110	130	129	113	150	143	140	

[0275] 表8～表10に示す通り、芳香族アミン化合物(A-1)と、芳香族アミン化合物と、芳香族アミン化合物と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である芳香族アミンアダクト(A-2)と、を含み、昇温速度5℃/分で示差走査型熱量分析(DSC分析)により検出されるガラス転移温度(T_g)が、20℃以下であるエポキシ樹脂用硬化剤を用いた実施例は、フロー性、硬化性及び保存安定性に優れた。そのため、実施例のエポキシ樹脂用硬化剤は、浸透性に優れ、かつ、硬化性と保存安定性とを両立できた。

昇温速度5℃/分で示差走査型熱量分析(DSC分析)により検出されるガラス転移温度(T_g)が、20℃以下ではない硬化剤を用いている比較例

1-1は、フロー性に劣っていたため、浸透性に劣っていた。この理由は、エポキシ樹脂との親和性に劣るため、エポキシ樹脂組成物とした際の粘度に劣る結果として、フロー性が低下したためであると考えられる。

[0276] さらに、実施例1-8～1-10、1-18～1-20に記載のエポキシ樹脂組成物はアミンアダクトの反応性を補う役割として硬化触媒を添加することによって、180℃から165℃に温度を下げたとしても十分な硬化性を有することが確認できた。実施例のエポキシ樹脂組成物は、封止材、特に半導体チップなどの封止に用いられるアンダーフィル材等に好適に用いることができる。

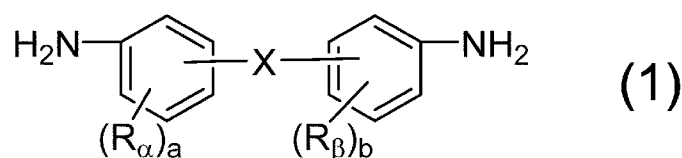
[0277] ガラス転移温度（ T_g ）が、20℃以下でないエポキシ樹脂用硬化剤を用いる場合は、フロー性に劣るため、浸透性に劣る。上記の場合は、エポキシ樹脂用硬化剤の T_g 、 T_m が比較的高くなるため、硬化剤としての粘度が高く、エポキシ樹脂との親和性に劣るため、エポキシ樹脂組成物とした際の粘度に劣り、結果として、フロー性が低下する。

ガラス転移温度（ T_g ）が20℃以下でないエポキシ樹脂用硬化剤を用いる場合には、硬化剤としての反応性には優れるものの硬化剤としての粘度が高く、エポキシ樹脂との親和性に劣るため、エポキシ樹脂組成物とした際の硬化性に劣り、熱硬化した後も反応が十分進行せず、 T_g が低くなることもある。

[0278] 本実施形態における第1実施形態は以下の態様も含む。

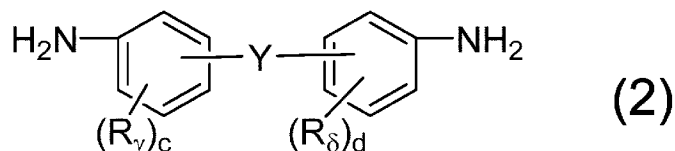
<1> 下記式（1）、下記式（2）又は下記式（3）で表される芳香族アミン化合物（A-1）と、前記芳香族アミン化合物（A-1）と、前記芳香族アミン化合物（A-1）と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である芳香族アミンアダクト（A-2）と、を含むエポキシ樹脂用硬化剤。

[0279] [化26]



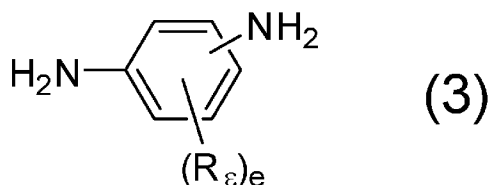
[0280] 式(1)中、 R_α 及び R_β は、それぞれ独立に、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 a 及び b は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、 X は芳香環を1つ以上有する二価の有機基、又は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 若しくは $-C(=O)NH-$ を表す。

[0281] [化27]



[0282] 式(2)中、 R_γ 及び R_δ は、それぞれ独立に、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 c 及び d は、それぞれ独立に、1～4の整数であり、 Y は2価の有機基又は単結合を表す。

[0283] [化28]



[0284] 式(3)中、 R_ϵ は、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 e は1～4の整数である。

<2> 昇温速度5℃/分で測定される示差走査型熱量分析(DSC分析)により検出されるガラス転移温度(T_g)が、10℃以下である<1>に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

<3> 昇温速度5℃/分で測定される示差走査型熱量分析(DSC分析)により検出される少なくとも1つの融点(T_m)が、60℃以下である<1>又は<2>に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

<4> -50℃～200℃の温度範囲において、昇温速度5℃/分で測定される示差走査型熱量分析(DSC分析)において、-20℃～60℃の範囲において、融点(T_m)が検出されない<1>～<3>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

<5> 前記芳香族アミンアダクト(A-2)が、前記芳香族アミン化合物

(A-1) 1分子に対して前記反応性化合物1分子が付加した芳香族アミンアダクト(A-2-1)を含み、液体クロマトグラフィー分析(UV検出器)から得られる、前記芳香族アミン化合物(A-1)と前記芳香族アミンアダクト(A-2-1)との比率(A-1/A-2-1)が、0.10~0.45である<1>~<4>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

<6> 前記芳香族アミンアダクト(A-2)が、前記芳香族アミン化合物(A-1)1分子に対して前記反応性化合物1分子が付加した芳香族アミンアダクト(A-2-1)を含み、液体クロマトグラフィー分析(UV検出器)から得られる、前記芳香族アミン化合物(A-1)と前記芳香族アミンアダクト(A-2-1)との比率(A-1/A-2-1)が、0.5~2.0である<1>~<5>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

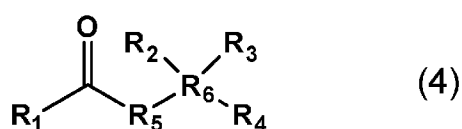
<7> 前記反応性化合物が、分子内に1つのグリシジル基を有する化合物である<1>~<6>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

<8> <1>~<7>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂(B)と、無機充填剤(C)と、を含むエポキシ樹脂組成物。

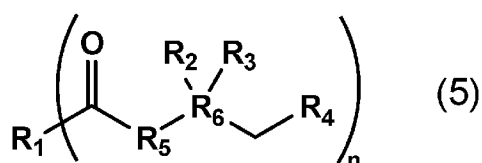
<9> さらに、硬化促進剤(D)を含む<8>に記載のエポキシ樹脂組成物。

<10> 前記硬化促進剤(D)が下記式(4)、下記式(5)又は下記式(6)で表される化合物(D-1)、及び、イミダゾール系化合物(D-2)からなる群から選択される少なくとも1つである<9>に記載のエポキシ樹脂組成物。

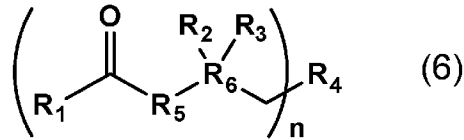
[0285] [化29]



[0286] [化30]



[0287] [化31]



[0288] (式(4)～式(6)中、 R_1 は、各々独立して、水素原子を表すか、又は、水酸基、カルボニル基、エステル結合若しくはエーテル結合を有していてもよい、炭素数1～15の n 価の有機基を表し； R_2 及び R_3 は、各々独立して、無置換又は置換基を有する、炭素数1～12のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基を表すか、又は、連結して炭素数7以下のヘテロ環を形成し； R_4 は、各々独立して、水素原子を表すか、又は、酸素原子を含んでもよい、炭素数1～50の n 価の有機基を表し； n は1～3の整数を表す。 R_5 は負の電荷を有する窒素原子を表し、 R_6 は正の電荷を有する窒素原子を表す。)

<11> 前記無機充填剤(C)の含有量が、エポキシ樹脂組成物の全量に対して、40質量%～70質量%である<8>～<10>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

<12> 110℃で60分間放置した後の粘度(η_2)が、0.01Pa・s～1.50Pa・sである<8>～<11>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

<13> 110℃で5分間放置した後の粘度(η_1)に対する110℃で60分間放置した後の粘度(η_2)の比率(増粘率、 η_2/η_1)が1.0倍以上40.0倍以下であり、165℃で硬化させた際の反応率が80%以上99%以下である<12>に記載のエポキシ樹脂組成物。

<14> <8>～<13>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

<15> <14>に記載の硬化物を含む封止材。

<16> 半導体用封止材である<15>に記載の封止材。

<17> <8>～<13>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物を含む接着剤。

<18> <14>に記載の硬化物を含む半導体パッケージ。

<19> <8>~<13>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体パッケージを製造する工程を含む半導体パッケージの製造方法。

[0289] 本実施形態における第2実施形態は以下の態様も含む。

<1> 芳香族アミン化合物(A-1)と、前記芳香族アミン化合物と、前記芳香族アミン化合物と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である芳香族アミンアダクト(A-2)と、を含み、昇温速度5℃/分で示差走査型熱量分析(DSC分析)により検出されるガラス転移温度(T_g)が、5℃以下であるエポキシ樹脂用硬化剤。

<2> 温度範囲-50℃~200℃、昇温速度5℃/分で測定される示差走査型熱量分析(DSC分析)において、-20℃~60℃の範囲に、融点(T_m)が検出されない<1>に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

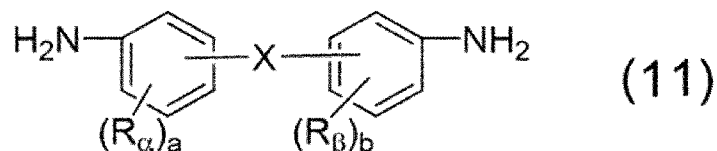
<3> 前記芳香族アミンアダクト(A-2)が、前記芳香族アミン化合物(A-1)1分子に対して前記反応性化合物1分子が付加した芳香族アミンアダクト(A-2-1)を含み、液体クロマトグラフィー分析(UV検出器)から得られる、前記芳香族アミン化合物(A-1)と前記芳香族アミンアダクト(A-2-1)との比率(A-1/A-2-1)が、0.10~0.45である<1>又は<2>に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

<4> 前記芳香族アミンアダクト(A-2)が、前記芳香族アミン化合物(A-1)1分子に対して前記反応性化合物1分子が付加した芳香族アミンアダクト(A-2-1)を含み、液体クロマトグラフィー分析(UV検出器)から得られる、前記芳香族アミン化合物(A-1)と前記芳香族アミンアダクト(A-2-1)との比率(A-1/A-2-1)が、0.50~2.00である<1>~<3>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

<5> 昇温速度5℃/分の示差走査型熱量分析(DSC分析)により検出されるガラス転移温度(T_g)が、-20℃以下である<1>~<4>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

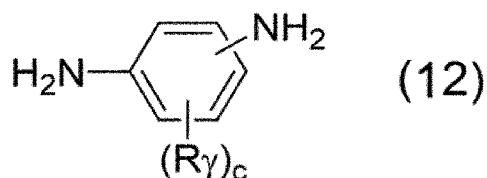
<6> 前記芳香族アミン化合物（A-1）が、下記式（1）又は下記式（2）で表される芳香族アミン化合物である<1>～<5>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

[0290] [化32]



[0291] 式（1）中、 R_α 及び R_β は、それぞれ独立に、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 a 及び b は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、 X は2価の有機基又は単結合を表す。

[0292] [化33]



[0293] 式（2）中、 R_γ は、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 c は1～4の整数である。

<7> 前記反応性化合物が、分子内に1つのグリシジル基を有するエポキシ化合物である<1>～<6>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

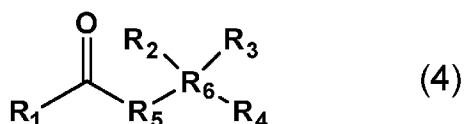
<8> <1>～<7>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂（B）と、無機充填剤（C）と、を含むエポキシ樹脂組成物。

<9> さらに、硬化促進剤（D）を含む<8>に記載のエポキシ樹脂組成物。

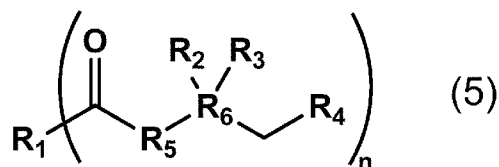
<10> 前記硬化促進剤が下記式（4）、下記式（5）又は下記式（6）で表される化合物（D-1）、及び、イミダゾール系化合物（D-2）からなる群から選択される少なくとも1つである<8>又は<9>に記載のエポキシ樹脂組成物。

[0294]

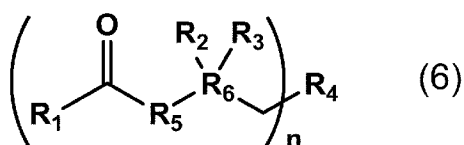
[化34]



[0295] [化35]



[0296] [化36]



[0297] (式(4)～式(6)中、 R_1 は、各々独立して、水素原子を表すか、又は、水酸基、カルボニル基、エステル結合若しくはエーテル結合を有していてもよい、炭素数1～15の n 価の有機基を表し； R_2 及び R_3 は、各々独立して、無置換又は置換基を有する、炭素数1～12のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基を表すか、又は、連結して炭素数7以下のヘテロ環を形成し； R_4 は、各々独立して、水素原子を表すか、又は、酸素原子を含んでもよい、炭素数1～50の n 価の有機基を表し； n は1～3の整数を表す。 R_5 は負の電荷を有する窒素原子を表し、 R_6 は正の電荷を有する窒素原子を表す。)

<11> 前記無機充填剤(C)の含有量が、エポキシ樹脂組成物の全量に対して、50質量%～70質量%である<8>～<10>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

<12> 110℃で60分間放置した後の粘度が、0.01Pa・s～1.50Pa・sである<8>～<11>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

<13> 110℃で60分間放置した後の増粘率が1.0倍以上40.0倍以下であり、165℃で硬化させた際の反応率が80%以上99%以下で

ある<12>に記載のエポキシ樹脂組成物。

<14> 25℃における粘度が50Pa・s以下である<8>~<13>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

<15> <8>~<14>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

<16> <15>に記載の硬化物を含む封止材。

<17> 半導体用封止材である<16>に記載の封止材。

<18> <8>~<14>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物を含む接着剤。

<19> <15>に記載の硬化物を含む半導体パッケージ。

<20> <14>に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体パッケージを製造する工程を含む半導体パッケージの製造方法。

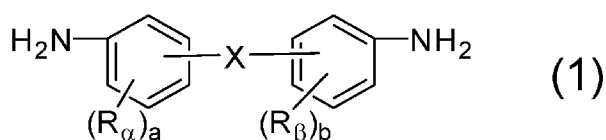
[0298] 2023年8月1日出願された日本国特許出願2023-125550号及び2023年8月1日出願された日本国特許出願2023-125565号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）、下記式（２）又は下記式（３）で表される芳香族アミン化合物（Ａ－１）と、

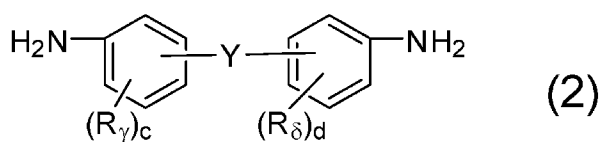
前記芳香族アミン化合物（Ａ－１）と、前記芳香族アミン化合物（Ａ－１）と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である芳香族アミンアダクト（Ａ－２）と、
を含むエポキシ樹脂用硬化剤。

[化1]



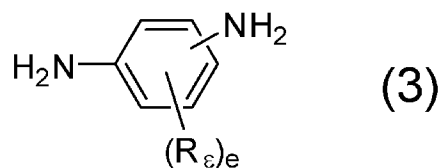
式（１）中、 R_α 及び R_β は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の１価の有機基又はハロゲンを表し、 a 及び b は、それぞれ独立に、０～４の整数であり、 X は芳香環を１つ以上有する二価の有機基、又は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、若しくは $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ を表す。

[化2]



式（２）中、 R_γ 及び R_δ は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の１価の有機基又はハロゲンを表し、 c 及び d は、それぞれ独立に、１～４の整数であり、 Y は２価の有機基又は単結合を表す。

[化3]



式（３）中、 R_ϵ は、炭素数１～２０の１価の有機基又はハロゲン

を表し、 e は 1 ～ 4 の整数である。

[請求項2] 昇温速度 5℃／分で測定される示差走査型熱量分析（DSC分析）により検出されるガラス転移温度（ T_g ）が、10℃以下である請求項1に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

[請求項3] 昇温速度 5℃／分で測定される示差走査型熱量分析（DSC分析）により検出される少なくとも1つの融点（ T_m ）が、60℃以下である請求項1に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

[請求項4] 芳香族アミン化合物（A-1）と、
前記芳香族アミン化合物と、前記芳香族アミン化合物と反応し得る官能基を有する反応性化合物との反応生成物である芳香族アミンアダクト（A-2）と、
を含み、

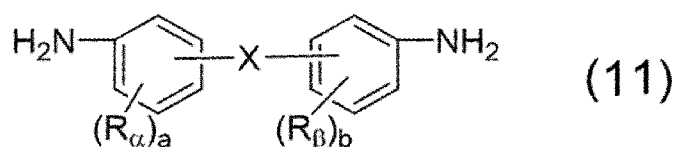
昇温速度 5℃／分で示差走査型熱量分析（DSC分析）により検出されるガラス転移温度（ T_g ）が、20℃以下であるエポキシ樹脂用硬化剤。

[請求項5] 昇温速度 5℃／分の示差走査型熱量分析（DSC分析）により検出されるガラス転移温度（ T_g ）が、5℃以下である請求項4に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

[請求項6] 昇温速度 5℃／分の示差走査型熱量分析（DSC分析）により検出されるガラス転移温度（ T_g ）が、-20℃以下である請求項4に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

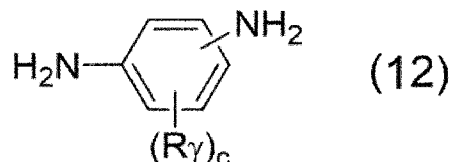
[請求項7] 前記芳香族アミン化合物（A-1）が、下記式（1）又は下記式（2）で表される芳香族アミン化合物である請求項4に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

[化4]



式(1)中、 R_{α} 及び R_{β} は、それぞれ独立に、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 a 及び b は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、 X は2価の有機基又は単結合を表す。

[化5]



式(2)中、 R_{γ} は、炭素数1～20の1価の有機基又はハロゲンを表し、 c は1～4の整数である。

[請求項8] $-50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定される示差走査型熱量分析(DSC分析)において、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲において、融点(T_m)が検出されない請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

[請求項9] 前記芳香族アミンアダクト(A-2)が、前記芳香族アミン化合物(A-1)1分子に対して前記反応性化合物1分子が付加した芳香族アミンアダクト(A-2-1)を含み、

液体クロマトグラフィー分析(UV検出器)から得られる、前記芳香族アミン化合物(A-1)と前記芳香族アミンアダクト(A-2-1)との比率(A-1/A-2-1)が、 $0.10 \sim 0.45$ である請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

[請求項10] 前記芳香族アミンアダクト(A-2)が、前記芳香族アミン化合物(A-1)1分子に対して前記反応性化合物1分子が付加した芳香族アミンアダクト(A-2-1)を含み、

液体クロマトグラフィー分析(UV検出器)から得られる、前記芳香族アミン化合物(A-1)と前記芳香族アミンアダクト(A-2-1)との比率(A-1/A-2-1)が、 $0.5 \sim 2.0$ である請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

[請求項11] 前記反応性化合物が、分子内に1つのグリシジル基を有する化合物

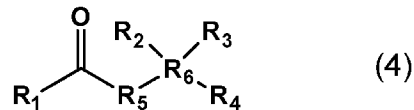
である請求項 1 又は 2 に記載のエポキシ樹脂用硬化剤。

[請求項12] 請求項 1 又は 2 に記載のエポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂（B）と、無機充填剤（C）と、を含むエポキシ樹脂組成物。

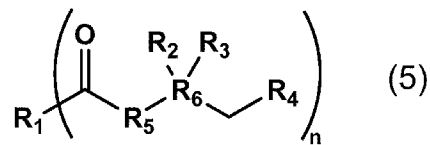
[請求項13] さらに、硬化促進剤（D）を含む請求項 1 2 に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項14] 前記硬化促進剤（D）が下記式（4）、下記式（5）又は下記式（6）で表される化合物（D-1）、及び、イミダゾール系化合物（D-2）からなる群から選択される少なくとも 1 つである請求項 1 3 に記載のエポキシ樹脂組成物。

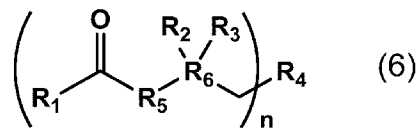
[化6]



[化7]



[化8]



（式（4）～式（6）中、 R_1 は、各々独立して、水素原子を表すか、又は、水酸基、カルボニル基、エステル結合若しくはエーテル結合を有していてもよい、炭素数 1～15 の n 価の有機基を表し； R_2 及び R_3 は、各々独立して、無置換又は置換基を有する、炭素数 1～12 のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基を表すか、又は、連結して炭素数 7 以下のヘテロ環を形成し； R_4 は、各々独立して、水素原子を表すか、又は、酸素原子を含んでもよい、炭素数 1～50 の n 価の有機基を表し； n は 1～3 の整数を表す。 R_5 は負の電荷を有する窒素原子を表し、 R_6 は正の電荷を有する窒素原子を表す。）

- [請求項15] 前記無機充填剤（C）の含有量が、エポキシ樹脂組成物の全量に対して、40質量％～70質量％である請求項12に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項16] 110℃で60分間放置した後の粘度（ η_2 ）が、0.01Pa・s～1.50Pa・sである請求項12に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項17] 110℃で5分間放置した後の粘度（ η_1 ）に対する110℃で60分間放置した後の粘度（ η_2 ）の比率（増粘率、 η_2/η_1 ）が1.0倍以上40.0倍以下であり、
165℃で硬化させた際の反応率が80％以上99％以下である請求項16に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項18] 25℃における粘度が50Pa・s以下である請求項12に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項19] 請求項12に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。
- [請求項20] 請求項19に記載の硬化物を含む封止材。
- [請求項21] 半導体用封止材である請求項20に記載の封止材。
- [請求項22] 請求項12に記載のエポキシ樹脂組成物を含む接着剤。
- [請求項23] 請求項19に記載の硬化物を含む半導体パッケージ。
- [請求項24] 請求項12に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体パッケージを製造する工程を含む半導体パッケージの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/027545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/50(2006.01)i; **C08K 3/013**(2018.01)i; **C08K 5/18**(2006.01)i; **C08K 5/22**(2006.01)i; **C08L 63/00**(2006.01)i; **C09J 11/04**(2006.01)i; **C09J 11/06**(2006.01)i; **C09J 163/00**(2006.01)i; **C09K 3/10**(2006.01)i; **H01L 23/29**(2006.01)i; **H01L 23/31**(2006.01)i

FI: C08G59/50; C08L63/00 C; C08K3/013; C08K5/18; C08K5/22; H01L23/30 R; C09J11/04; C09J11/06; C09J163/00; C09K3/10 L

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/50; C08K3/013; C08K5/18; C08K5/22; C08L63/00; C09J11/04; C09J11/06; C09J163/00; C09K3/10; H01L23/29; H01L23/31

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	CN 115724776 A (HUBEI GREATSEA NEWPOWER TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 March 2023 (2023-03-03)	1, 9-13, 15-24
Y	claims 1-3, 6, paragraph [0001], examples 1-8, tables 1, 2	1, 9-24
X	CN 101096412 A (TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF THE CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 02 January 2008 (2008-01-02)	1-9, 11-13, 15-24
Y	claims 1-4, page 3, lines 2-11, examples 1-16	1-9, 11-24
X	CN 102532486 A (GUILIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 04 July 2012 (2012-07-04)	1-8, 10-13, 15-24
Y	claim 1, paragraph [0002], examples 1, 2	1-8, 10-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 October 2024

Date of mailing of the international search report

15 October 2024

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/JP2024/027545

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/039630 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 04 March 2021 (2021-03-04) claims 1, 3, 6, 7, paragraph [0043], examples 1-7, tables 1, 2	1-13, 15-19, 23, 24
Y		1-19, 23, 24
Y	WO 2023/127800 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 06 July 2023 (2023-07-06) claims 1, 2, 4, 5, 9-12, paragraphs [0092]-[0094], synthesis examples 1-17, examples 56-62, table 7	1-24
A	WO 2022/014646 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 20 January 2022 (2022-01-20) claims 1, 14, 15, 19, 20, paragraphs [0109], [0112], [0114]-[0115], synthesis examples 1-24, examples 1-76, tables 1-10	1-24
A	WO 2022/050415 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 10 March 2022 (2022-03-10)	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/027545

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115724776	A	03 March 2023	(Family: none)			
CN	101096412	A	02 January 2008	(Family: none)			
CN	102532486	A	04 July 2012	(Family: none)			
WO	2021/039630	A1	04 March 2021	CN	113710747	A	
WO	2023/127800	A1	06 July 2023	KR	10-2024-0044519	A	
				TW	202334313	A	
WO	2022/014646	A1	20 January 2022	US	2023/0212132	A1	
				claims 1, 14, 15, 19, 20, paragraphs [0127], [0130], [0133]- [0134], synthesis examples 1-24, examples 1-76, tables 1-10			
				KR	10-2023-0024366	A	
				CN	115803323	A	
				TW	202206416	A	
WO	2022/050415	A1	10 March 2022	EP	4129676	A1	
				CN	115702185	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08G 59/50(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 5/18(2006.01)i; C08K 5/22(2006.01)i;
C08L 63/00(2006.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i;
C09K 3/10(2006.01)i; H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i
FI: C08G59/50; C08L63/00 C; C08K3/013; C08K5/18; C08K5/22; H01L23/30 R; C09J11/04; C09J11/06;
C09J163/00; C09K3/10 L

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C08G59/50; C08K3/013; C08K5/18; C08K5/22; C08L63/00; C09J11/04; C09J11/06; C09J163/00; C09K3/10;
H01L23/29; H01L23/31

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

日本国実用新案公報1922-1996年
日本国公開実用新案公報1971-2024年
日本国実用新案登録公報1996-2024年
日本国登録実用新案公報1994-2024年

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

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	CN 115724776 A (HUBEI GREATSEA NEWPOWER TECHNOLOGY CO., LTD.) 03.03.2023 (2023 - 03 - 03) 請求項1-3, 6, [0001], 実施例1-8, 表1, 2	1, 9-13, 15-24
Y		1, 9-24
X	CN 101096412 A (TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF THE CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 02.01.2008 (2008 - 01 - 02) 請求項1-4, 第3ページ2-11行, 実施例1-16	1-9, 11-13, 15-24
Y		1-9, 11-24
X	CN 102532486 A (GUILIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 04.07.2012 (2012 - 07 - 04) 請求項1, [0002], 実施例1, 2	1-8, 10-13, 15-24
Y		1-8, 10-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
“I” 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）
“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

“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
“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
“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
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
01.10.2024

国際調査報告の発送日
15.10.2024

名称及びあて先
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

権限のある職員（特許庁審査官）

今井 督 4J 5812

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C. 関連すると認められる文献		
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	WO 2021/039630 A1 (デンカ株式会社) 04.03.2021 (2021 - 03 - 04) 請求項1, 3, 6, 7, [0043], 実施例1-7, 表1, 2	1-13, 15-19, 23, 24
Y		1-19, 23, 24
Y	WO 2023/127800 A1 (旭化成株式会社) 06.07.2023 (2023 - 07 - 06) 請求項1, 2, 4, 5, 9-12, [0092]-[0094], 合成例1-17, 実施例56-62, 表7	1-24
A	WO 2022/014646 A1 (旭化成株式会社) 20.01.2022 (2022 - 01 - 20) 請求項1, 14, 15, 19, 20, [0109], [0112], [0114]-[0115], 合成例1-24, 実施例1-76, 表 1-10	1-24
A	WO 2022/050415 A1 (デンカ株式会社) 10.03.2022 (2022 - 03 - 10)	1-24

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/JP2024/027545

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	115724776	A	03.03.2023	(ファミリーなし)	
CN	101096412	A	02.01.2008	(ファミリーなし)	
CN	102532486	A	04.07.2012	(ファミリーなし)	
WO	2021/039630	A1	04.03.2021	CN	113710747 A
WO	2023/127800	A1	06.07.2023	KR	10-2024-0044519 A
				TW	202334313 A
WO	2022/014646	A1	20.01.2022	US	2023/0212132 A1
				請求項1, 14, 15, 19, 20, [0127], [0130], [0133]- [0134], 合成例1-24, 実施例 1-76, 表1-10	
				KR	10-2023-0024366 A
				CN	115803323 A
				TW	202206416 A
WO	2022/050415	A1	10.03.2022	EP	4129676 A1
				CN	115702185 A