

(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
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/188641 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/62 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/010896

(22) 国際出願日: 2019年3月15日(15.03.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 藤岡 蔵(FUJIOKA, Osamu); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 池葉 香澄(IKEBA, Kasumi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 田中 実佳(TANAKA, Mika); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) **Title:** EPOXY RESIN COMPOSITION, ELECTRONIC COMPONENT DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC COMPONENT DEVICE

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物、電子部品装置及び電子部品装置の製造方法

(57) **Abstract:** This epoxy resin composition comprises: an epoxy resin; and a phenolic resin having a structural unit including an alkenyl group.

(57) 要約: エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、アルケニル基を含む構造単位を有するフェノール樹脂と、を含有する。



WO 2020/188641 A1

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂組成物、電子部品装置及び電子部品装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂組成物、電子部品装置及び電子部品装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、第5世代移動通信システムの検討が世界的に進められており、使用する周波帯の候補に約30GHz～70GHzの範囲の幾つかが挙げられている。今後は無線通信の主流がこれほどの高周波帯での通信になるため、通信部材の材料には誘電正接の低さが求められている。

通信のために発信された電波が誘電体において熱変換されることで発生する伝送損失の量は、周波数と比誘電率の平方根と誘電正接との積として表される。つまり伝送信号は周波数に比例して熱に変わりやすいので、伝送損失を抑制するために高周波帯ほど通信部材の材料に低誘電特性が要求される。

例えば特許文献1～特許文献2には、エポキシ樹脂用硬化剤として活性エステル化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物が開示されており、硬化物の誘電正接を低く抑えることができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2018／8416号

特許文献2：特開2018－9129号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、エポキシ樹脂用硬化剤として活性エステル化合物を用いると、硬化物のガラス転移温度が低下し、硬化物で封止された電子部品と硬化物との界面における剥離が生じやすくなり、硬化物で封止された電子部品の

信頼性を確保できなくなる場合がある。

そのため、低誘電正接でありながら高ガラス転移温度の硬化物を形成可能な樹脂組成物が求められている。

本開示は上記従来の事情に鑑みてなされたものであり、本開示の一形態は、低誘電正接且つ高ガラス転移温度の硬化物を形成可能なエポキシ樹脂組成物並びにこのエポキシ樹脂組成物を用いた電子部品装置及び電子部品装置の製造方法を提供することを目的とする。

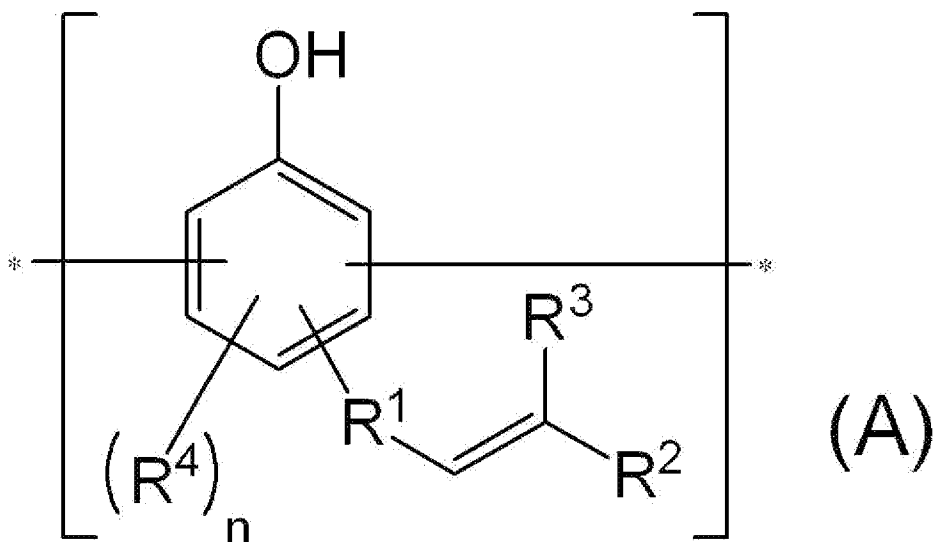
課題を解決するための手段

[0005] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

<1> エポキシ樹脂と、アルケニル基を含む構造単位を有するフェノール樹脂と、を含有するエポキシ樹脂組成物。

<2> 前記アルケニル基を含む構造単位が、下記式（A）で表される構造単位を含む<1>に記載のエポキシ樹脂組成物。

[0006] [化1]



[0007] (式 (A) において、 R^1 は単結合又はアルキレン基を示し、 R^2 及び R^3 は各々独立に、水素原子又はアルキル基を示し、 R^4 はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、又はニトロ基を示す。 n は 0～2 の整数を示す。＊は、結合手を示す。

)

<3> 前記アルケニル基が、アリル基及び1-プロペニル基の少なくとも一方を含む<1>又は<2>に記載のエポキシ樹脂組成物。

<4> 前記フェノール樹脂として、前記アルケニル基を含む構造単位が互いに異なる少なくとも2種類のフェノール樹脂を含有する<1>~<3>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

<5> 前記フェノール樹脂として、アリル基を含む構造単位を有する第一のフェノール樹脂と、1-プロペニル基を含む構造単位を有する第二のフェノール樹脂と、を含有する<4>に記載のエポキシ樹脂組成物。

<6> 活性エステル化合物をさらに含有する<1>~<5>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

<7> 25℃で固体である<1>~<6>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

<8> 回路層を有する基板と、
前記基板上に配置され、前記回路層と電氣的に接続された電子部品と、
前記基板と前記電子部品との間隙に少なくとも配置された<1>~<7>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と、
を備える電子部品装置。

<9> 回路層を有する基板と、前記基板上に配置され、前記回路層と電氣的に接続された電子部品とを、<1>~<7>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて封止する工程を有する電子部品装置の製造方法。

発明の効果

[0008] 本開示の一形態によれば、低誘電正接且つ高ガラス転移温度の硬化物を形成可能なエポキシ樹脂組成物並びにこのエポキシ樹脂組成物を用いた電子部品装置及び電子部品装置の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、

その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

本開示において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示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、本開示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。

本開示において、各成分には、該当する物質が複数種含まれていてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において、各成分に該当する粒子には、複数種の粒子が含まれていてもよい。組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、各成分の粒子径は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本開示において「層」との語には、当該層が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

本開示において「（メタ）アクリロイルオキシ基」とは、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基の少なくとも一方を意味する。

[0010] <エポキシ樹脂組成物>

本開示のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、アルケニル基を含む構

造単位を有するフェノール樹脂（以下、特定フェノール樹脂と称することがある。）と、を含有する。

本開示のエポキシ樹脂組成物によれば、低誘電正接且つ高ガラス転移温度の硬化物を形成可能となる。

以下、エポキシ樹脂組成物を構成する各成分について説明する。エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と特定フェノール樹脂とを含有し、必要に応じて活性エステル化合物、無機充填材等のその他の成分をさらに含有してもよい。

[0011] （エポキシ樹脂）

エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂を含有する。エポキシ樹脂の種類は特に限定されず、公知のエポキシ樹脂を使用することができる。

具体的には、例えば、フェノール化合物（例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA及びビスフェノールF）及びナフトール化合物（例えば、 α -ナフトール、 β -ナフトール及びジヒドロキシナフタレン）からなる群より選択される少なくとも1種と、アルデヒド化合物（例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド及びサリチルアルデヒド）とを、酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化した樹脂（例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂）；ビスフェノール（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールF及びビスフェノールS）及びビスフェノール（例えば、アルキル置換又は非置換のビスフェノール）からなる群より選択される少なくとも1種のジグリシジルエーテル；フェノール・アラールキル樹脂のエポキシ化物；フェノール化合物とジシクロペンタジエン及びテルペン化合物からなる群より選択される少なくとも1種との付加物又は重付加物のエポキシ化物；多塩基酸（例えば、フタル酸及びダイマー酸）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；ポリアミン（例えば、ジアミノジフェニルメタン及びイソシアヌル酸）

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アミン型エポキシ樹脂；オレフィン結合を過酸（例えば、過酢酸）で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂；脂環族エポキシ樹脂；並びに；トリス（ヒドロキシフェニル）メタン型エポキシ樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

[0012] エポキシ樹脂のエポキシ当量は、エポキシ樹脂組成物の粘度調整の観点から、 $80\text{ g/eq} \sim 400\text{ g/eq}$ であることが好ましく、 $85\text{ g/eq} \sim 350\text{ g/eq}$ であることがより好ましく、 $90\text{ g/eq} \sim 320\text{ g/eq}$ 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は、秤量したエポキシ樹脂をメチルエチルケトン等の溶媒に溶解させ、酢酸と臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液を加えた後、過塩素酸酢酸標準液によって電位差滴定することにより測定される。この滴定には、指示薬を用いてもよい。

[0013] IC (Integrated Circuit) 等の素子上のアルミニウム配線又は銅配線の腐食防止の観点から、エポキシ樹脂の純度は高いほど好ましく、加水分解性塩素量は少ないほど好ましい。エポキシ樹脂組成物の耐湿性の向上の観点からは、加水分解性塩素量は質量基準で 500 ppm 以下であることが好ましい。

[0014] ここで、加水分解性塩素量は、試料のエポキシ樹脂 1 g をジオキサン 30 ml に溶解し、 1 N-KOH メタノール溶液 5 ml を添加して 30 分間リフラックスした後、電位差滴定により求めた値である。

[0015] エポキシ樹脂組成物に占めるエポキシ樹脂の含有率は、 $2.5\text{ 質量}\% \sim 10\text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $3.5\text{ 質量}\% \sim 8\text{ 質量}\%$ であることがより好ましく、 $3.5\text{ 質量}\% \sim 6\text{ 質量}\%$ であることがさらに好ましい。

必要に応じて用いられる無機充填材を除くエポキシ樹脂組成物に占めるエポキシ樹脂の含有率は、 $25\text{ 質量}\% \sim 70\text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $30\text{ 質量}\% \sim 64\text{ 質量}\%$ であることがより好ましく、 $35\text{ 質量}\% \sim 55\text{ 質量}\%$ であることがさらに好ましい。

[0016] (硬化剤)

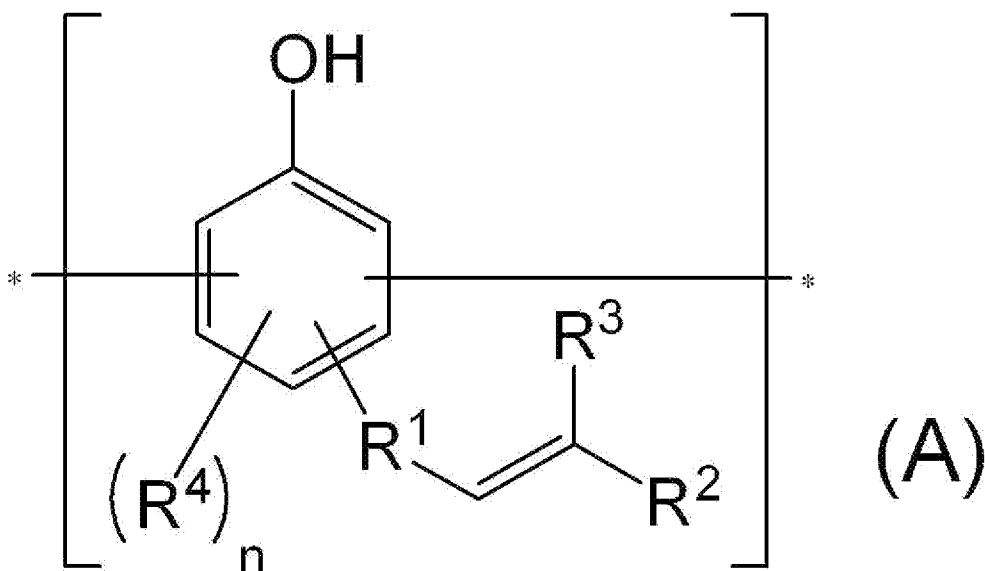
エポキシ樹脂組成物は、特定フェノール樹脂を含有する。特定フェノール樹脂は、エポキシ樹脂の硬化剤として機能する。エポキシ樹脂組成物は、活性エステル化合物等の特定フェノール樹脂以外のその他の硬化剤を含有してもよい。

[0017] ー特定フェノール樹脂ー

特定フェノール樹脂は、アルケニル基を含む構造単位を含むフェノール樹脂であれば特に限定されるものではない。アルケニル基を含む構造単位には、フェノール性水酸基が含まれていてもよいし、含まれていなくともよい。

[0018] 特定フェノール樹脂が有するアルケニル基を含む構造単位は、下記式 (A) で表される構造単位を含んでいてもよい。

[0019] [化2]



[0020] 式 (A) において、 R^1 は単結合又はアルキレン基を示し、 R^2 及び R^3 は各々独立に、水素原子又はアルキル基を示し、 R^4 はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、又はニトロ基を示す。 n は 0 ~ 2 の整数を示す。 $*$ は、結合手を示す。

[0021] R^1 で示されるアルキレン基としては、例えば、炭素数が 1 ~ 30 のアルキレン基が挙げられ、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基、ド

デシレン基等が挙げられる。

R^1 としては、単結合又は炭素数が1～3のアルキレン基が好ましく、単結合、メチレン基又はエチレン基がより好ましく、単結合又はメチレン基がさらに好ましい。

[0022] R^2 及び R^3 で示されるアルキル基としては、例えば、炭素数が1～30のアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、及びアルキル基の水素原子をアルコキシ基、アリール基、水酸基、アミノ基、ハロゲン原子、(メタ)アクリロイルオキシ基、メルカプト基、イミノ基、ウレイド基、イソシアネート基等の置換基で置換したものが挙げられる。

R^2 及び R^3 としては、水素原子又は炭素数が1～3のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。

[0023] R^4 で示されるアルキル基としては、例えば、炭素数が1～30のアルキル基が挙げられ、その具体例は、 R^2 及び R^3 で示されるアルキル基の具体例と同様である。

[0024] R^4 で示されるアルコキシ基としては、例えば、炭素数が1～30のアルコキシ基が挙げられ、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。

[0025] n としては、0又は1が好ましく、0がより好ましい。

[0026] 式(A)で表される構造単位に含まれるアルケニル基としては、アリル基(2-プロペニル基)及び1-プロペニル基の少なくとも一方であることが好ましい。

[0027] 特定フェノール樹脂の水酸基価は、100mg KOH/g～400mg KOH/gであることが好ましく、120mg KOH/g～350mg KOH/g

／gであることがより好ましく、140mg KOH／g～300mg KOH／gであることがさらに好ましい。

本開示において、水酸基価は、JIS K0700：1992に準拠して測定された値をいう。

[0028] エポキシ樹脂組成物は、特定フェノール樹脂として、アルケニル基を含む構造単位が互いに異なる少なくとも2種類のフェノール樹脂を含有してもよい。

エポキシ樹脂組成物が特定フェノール樹脂として2種類のフェノール樹脂を含有する場合、特定フェノール樹脂が有するアルケニル基の硬化性を向上するため、特定フェノール樹脂として、アリル基を含む構造単位を有する第一のフェノール樹脂と、1-プロペニル基を含む構造単位を有する第二のフェノール樹脂と、を含有することが好ましい。

[0029] 特定フェノール樹脂は、アルケニル基を含む構造単位以外のその他の構造単位を含んでもよい。その他の構造単位としては、アリーレン基を含む構造単位が挙げられる。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニリレン基、トリフェニリレン基等が挙げられ、これらの中でもビフェニリレン基が好ましい。

[0030] アルケニル基を含む構造単位及び必要に応じて含まれるその他の構造単位は、アルキレン基により連結されていてもよい。各構造単位を連結するアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、メチン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基等が挙げられる。

また、式(A)で表される構造単位における2つ結合手の一方は、水素原子と結合していてもよい。

[0031] 特定フェノール樹脂の具体例としては、アリル基を含有する特定フェノール樹脂として、SBA、APG-1、LVA01等、1-プロペニル基を含有する特定フェノール樹脂として、PPN-80、APG-2、BPN01、TPMP等（いずれも、群栄化学工業株式会社）が挙げられる。

[0032] -その他のフェノール樹脂-

エポキシ樹脂組成物は、特定フェノール樹脂以外のその他のフェノール樹脂を含有してもよい。その他のフェノール樹脂としては、例えば、フェノール化合物（例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA及びビスフェノールF）及びナフトール化合物（例えば、 α -ナフトール、 β -ナフトール及びジヒドロキシナフタレン）からなる群より選択される少なくとも1種と、アルデヒド化合物（例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド及びサリチルアルデヒド）とを、酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂；フェノール・アラルキル樹脂；ビフェニル・アラルキル樹脂；並びにナフトール・アラルキル樹脂；が挙げられる。

硬化剤としてその他のフェノール樹脂を併用する場合、全フェノール樹脂に占める特定フェノール樹脂の割合は、70質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。

[0033] ー活性エステル化合物ー

エポキシ樹脂組成物は、硬化剤として活性エステル化合物をさらに含有してもよい。活性エステル化合物は、エポキシ基と反応するエステル基を分子中に1個以上有する化合物であればその種類は特に制限されない。

[0034] エポキシ樹脂組成物の硬化剤として特定フェノール樹脂を用いることで、エポキシ樹脂のエポキシ基と特定フェノール樹脂のフェノール性水酸基との硬化反応及びアルケニル基同士の硬化反応により高いガラス転移温度を実現可能となる。また、アルケニル基同士の硬化反応では、硬化物の誘電正接が上昇する要因の一つと考えられているアルコール性水酸基等の極性基は生じないため、硬化物の誘電正接を低下させることができる。しかしながら、エポキシ基とフェノール性水酸基との反応によりアルコール性水酸基が生ずることから、このアルコール性水酸基が本開示のエポキシ樹脂組成物の硬化物の誘電正接に影響を与える可能性がある。そのため、特定フェノール樹脂以外の硬化剤を併用することでエポキシ樹脂組成物の硬化物の誘電正接をさら

に低減させることが望ましい。

エポキシ樹脂組成物の硬化剤として活性エステル化合物を併用することで、エポキシ樹脂と活性エステル化合物が反応した場合にアルコール性水酸基が生じないため、硬化物の誘電正接が低くなりやすい傾向にある。

[0035] 活性エステル化合物としては、フェノールエステル化合物、チオフェノールエステル化合物、N-ヒドロキシアミンエステル化合物、複素環ヒドロキシ化合物のエステル化物等が挙げられる。

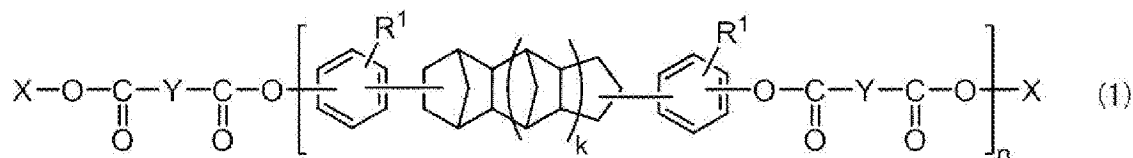
[0036] 活性エステル化合物としては、例えば、脂肪族カルボン酸及び芳香族カルボン酸の少なくとも1種と脂肪族ヒドロキシ化合物及び芳香族ヒドロキシ化合物の少なくとも1種とから得られるエステル化合物が挙げられる。脂肪族化合物を重縮合の成分とするエステル化合物は、脂肪族鎖を有することによりエポキシ樹脂との相溶性に優れる傾向にある。芳香族化合物を重縮合の成分とするエステル化合物は、芳香環を有することにより耐熱性に優れる傾向にある。

[0037] 活性エステル化合物の具体例としては、芳香族カルボン酸とフェノール性水酸基との縮合反応にて得られる芳香族エステルが挙げられる。中でも、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルプロパン、ジフェニルメタン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン等の芳香環の水素原子の2個～4個をカルボキシ基で置換した芳香族カルボン酸成分と、前記した芳香環の水素原子の1個を水酸基で置換した1価フェノールと、前記した芳香環の水素原子の2個～4個を水酸基で置換した多価フェノールとの混合物を原材料として、芳香族カルボン酸とフェノール性水酸基との縮合反応にて得られる芳香族エステルが好ましい。すなわち、上記芳香族カルボン酸成分由来の構造単位と上記1価フェノール由来の構造単位と上記多価フェノール由来の構造単位とを有する芳香族エステルが好ましい。

[0038] 活性エステル化合物の具体例としては、特開2012-246367号公報に記載されている、脂肪族環状炭化水素基を介してフェノール化合物が結節された分子構造を有するフェノール樹脂と、芳香族ジカルボン酸又はその

ハライドと、芳香族モノヒドロキシ化合物とを反応させて得られる構造を有する活性エステル化合物が挙げられる。当該活性エステル化合物としては、下記の構造式（１）で表される化合物が好ましい。

[0039] [化3]

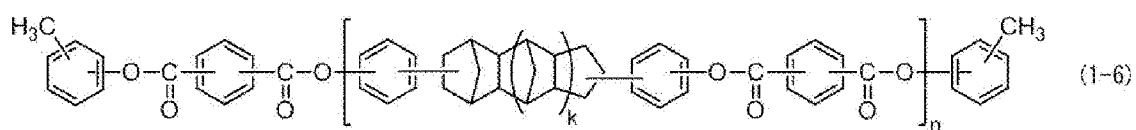
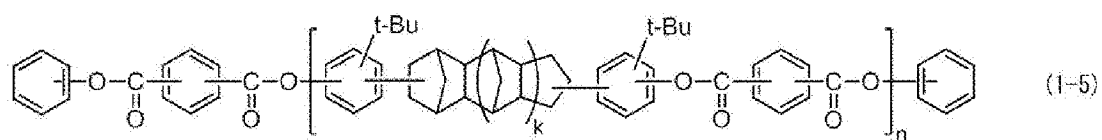
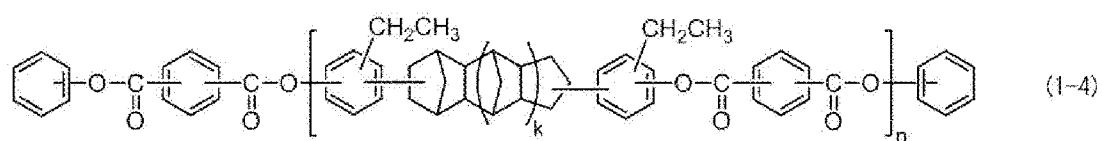
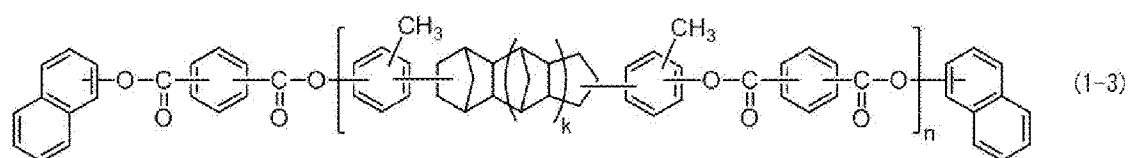
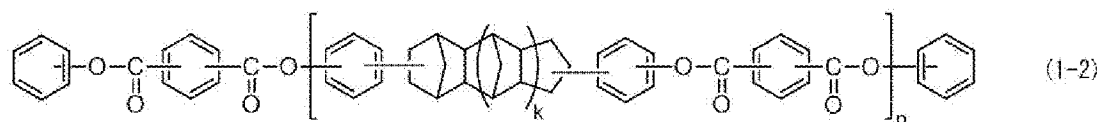
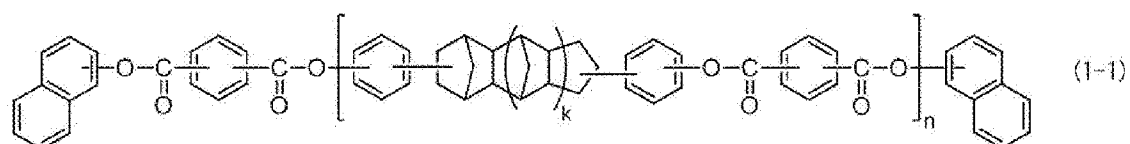


[0040] 構造式（１）中、 R^1 は炭素数１～４のアルキル基であり、 X はベンゼン環、ナフタレン環、炭素数１～４のアルキル基で置換されたベンゼン環若しくはナフタレン環、又はビフェニル基であり、 Y はベンゼン環、ナフタレン環、又は炭素数１～４のアルキル基で置換されたベンゼン環若しくはナフタレン環であり、 k は０又は１であり、 n は繰り返し数の平均を表し０．２５～１．５である。

[0041] 構造式（１）で表される化合物の具体例としては、例えば、下記の例示化合物（１－１）～（１－１０）が挙げられる。構造式中の $t-Bu$ は、 $tert$ -ブチル基である。また、下記の例示化合物（１－１）～（１－１０）における n 及び k は、構造式（１）における n 及び k と同義である。

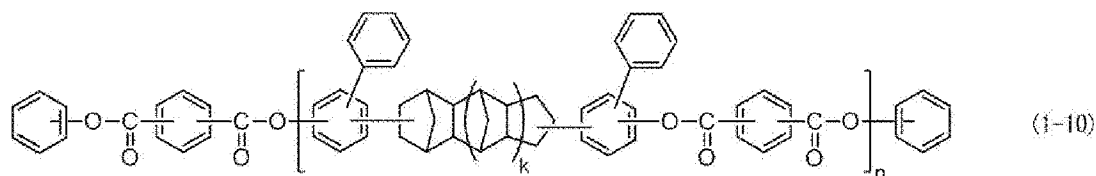
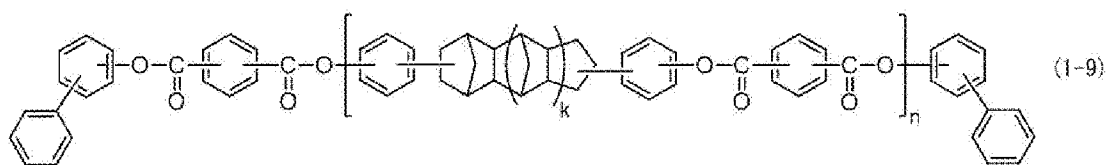
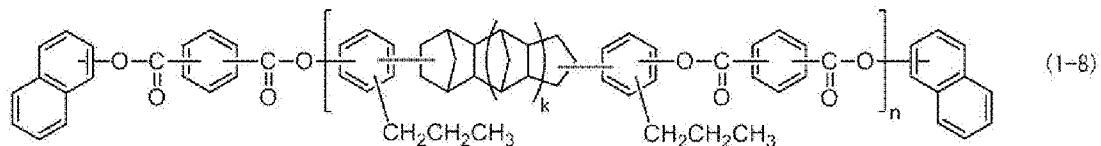
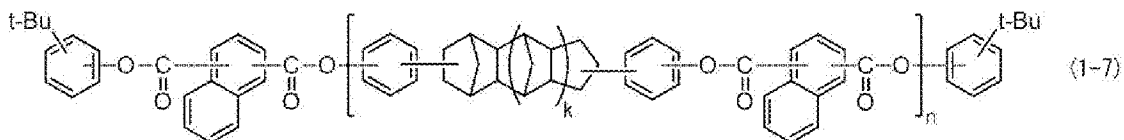
[0042]

[化4]



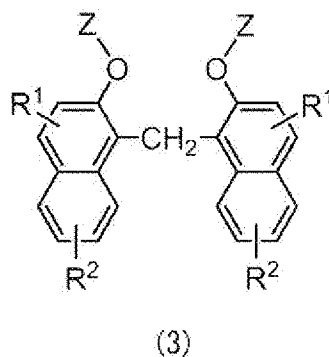
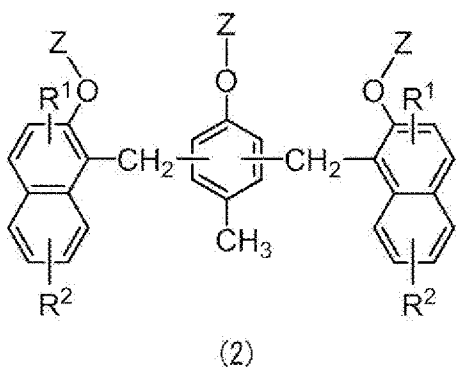
[0043]

[化5]



[0044] 活性エステル化合物の別の具体例としては、特開2014-114352号公報に記載されている、下記の構造式(2)で表される化合物及び下記の構造式(3)で表される化合物が挙げられる。

[0045] [化6]



[0046] 構造式(2)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のアルコキシ基であり、Zはベンゾイル基、ナフトイル基、炭素数1～4のアルキル基で置換されたベンゾイル基又はナフトイル基、及び炭素数2～6のアシル基からなる群から選ばれるエステル形成構造部位(z1)、又は水素原子(z2)であり、Zのうち少なくとも

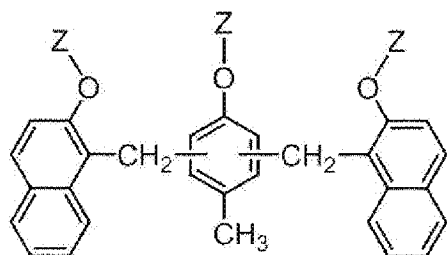
も 1 個はエステル形成構造部位 (z 1) である。

[0047] 構造式 (3) 中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基であり、Z はベンゾイル基、ナフトイル基、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されたベンゾイル基又はナフトイル基、及び炭素数 2 ~ 6 のアシル基からなる群から選ばれるエステル形成構造部位 (z 1)、又は水素原子 (z 2) であり、Z のうち少なくとも 1 個はエステル形成構造部位 (z 1) である。

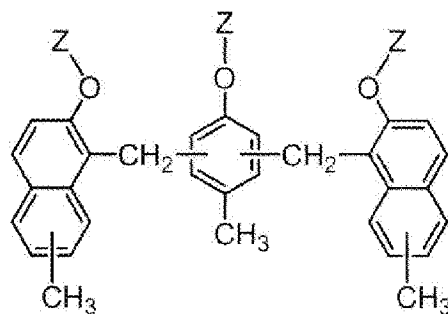
[0048] 構造式 (2) で表される化合物の具体例としては、例えば、下記の例示化合物 (2-1) ~ (2-6) が挙げられる。

[0049]

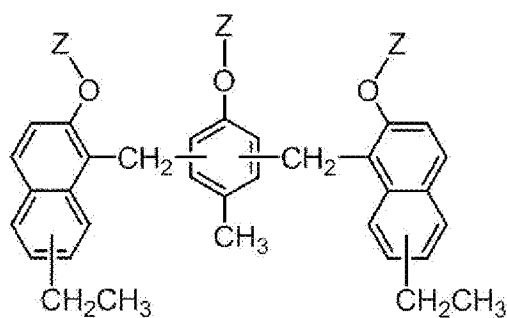
[化7]



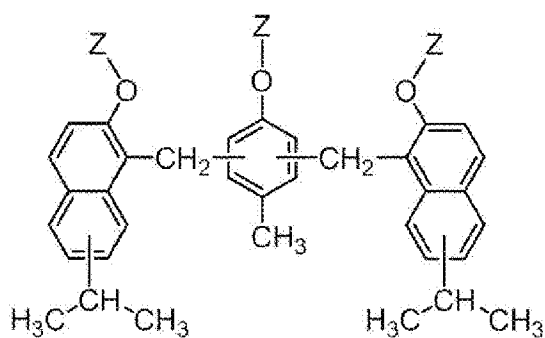
(2-1)



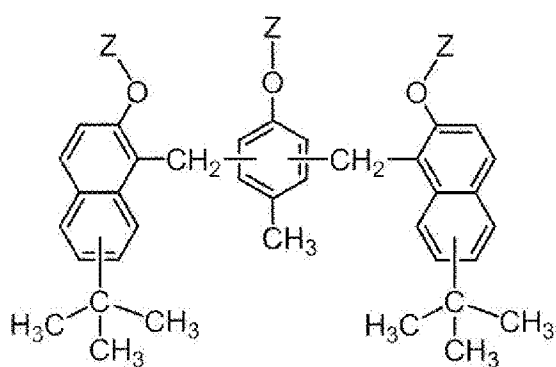
(2-2)



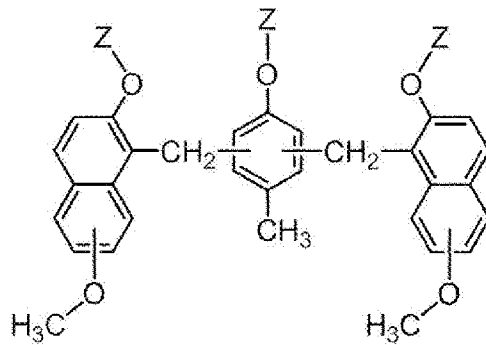
(2-3)



(2-4)



(2-5)

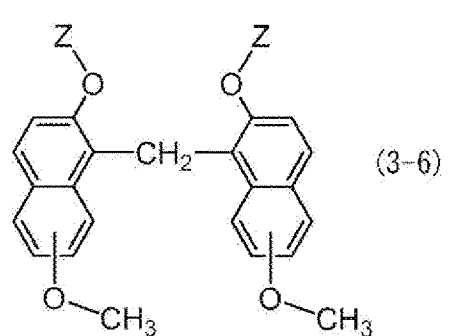
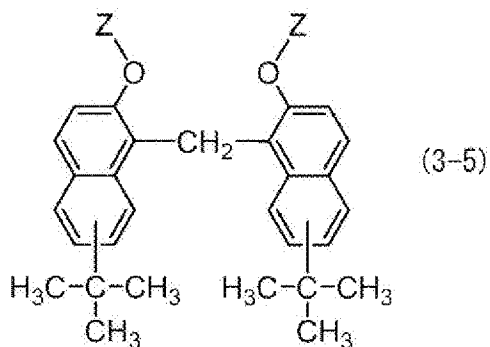
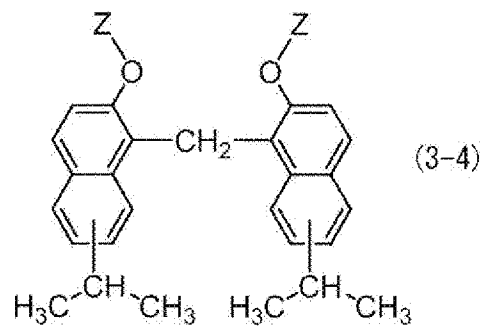
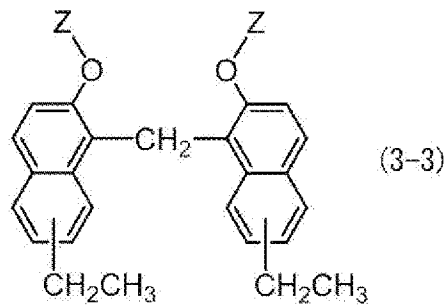
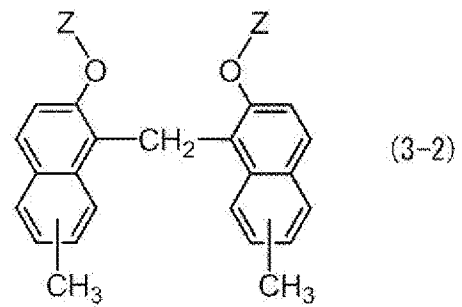
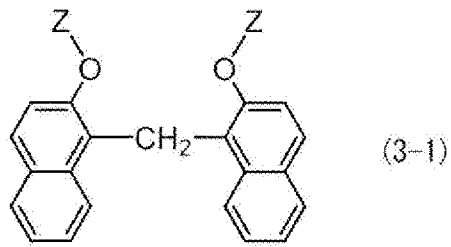


(2-6)

[0050] 構造式(3)で表される化合物の具体例としては、例えば、下記の例示化合物(3-1)～(3-6)が挙げられる。

[0051]

[化8]



[0052] 活性エステル化合物としては、市販品を用いてもよい。活性エステル化合物の市販品としては、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物として「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000-65T」等（DIC株式会社製）；芳香族構造を含む活性エステル化合物として「EXB9416-70BK」、「EXB-8」、「EXB-9425」等（DIC株式会社製）；フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物として「DC808」等（三菱ケミカル株式会社製）；フェノールノボラックのベンゾイル化物

を含む活性エステル化合物として「YLH1026」等（三菱ケミカル株式会社製）などが挙げられる。

[0053] 活性エステル化合物は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

[0054] 活性エステル化合物のエステル基当量は、特に制限されない。成形性、耐リフロー性、電氣的信頼性等の各種特性バランスの観点からは、 $150\text{ g/eq} \sim 400\text{ g/eq}$ が好ましく、 $170\text{ g/eq} \sim 300\text{ g/eq}$ がより好ましく、 $200\text{ g/eq} \sim 250\text{ g/eq}$ がさらに好ましい。

[0055] 活性エステル化合物のエステル基当量は、JIS K 0070:1992に準じた方法により測定される値とする。

[0056] ーその他の硬化剤ー

エポキシ樹脂組成物は、フェノール樹脂及び必要に応じて用いられる活性エステル化合物以外のその他の硬化剤を含有してもよい。その他の硬化剤としては、酸無水物系硬化剤、アミン系硬化剤等が挙げられる。

[0057] ー硬化剤の含有率ー

硬化剤の含有率は特に限定されるものではなく、硬化剤の官能基（例えば、特定フェノール樹脂のフェノール性水酸基及び必要に応じて併用される活性エステル化合物のエステル基の合計）の当量がエポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.5当量～1.5当量になるように、硬化剤が配合されることが好ましく、0.7当量～1.2当量になるように硬化剤が配合されることがより好ましい。

[0058] 硬化剤として特定フェノール樹脂と活性エステル化合物とを併用する場合、特定フェノール樹脂の水酸基当量と活性エステル化合物のエステル基当量との比（水酸基当量／エステル基当量）は、0.5～1.5であることが好ましく、0.7～1.2であることがより好ましい。

[0059] （硬化促進剤）

エポキシ樹脂組成物は、硬化促進剤を含有してもよい。硬化促進剤は、エポキシ樹脂と硬化剤との硬化反応を促進する。

エポキシ樹脂及び硬化剤と共に用いられる硬化促進剤としては、特に限定されるものではなく、当技術分野で通常用いられているものでよい。

硬化促進剤としては、1, 8-ジアザービスクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、1, 5-ジアザービスクロ(4, 3, 0)ノネン、5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザービスクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の3級アミン類及びこれらの誘導体、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類及びそれらの誘導体、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等の有機ホスフィン類及びこれらのホスフィン類に無水マレイン酸、ベンゾキノン、ジアゾフェニルメタン等の π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有するリン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、N-メチルテトラフェニルホスホニウム-テトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンとベンゾキノンの付加物、トリフェニルホスホニウム-トリフェニルボランなどが挙げられる。硬化促進剤は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

硬化促進剤の配合割合は、エポキシ樹脂組成物全体の0.1質量%~5.0質量%の割合に設定することが好ましい。さらに、エポキシ樹脂組成物の流動性を考慮すると、より好ましくは、0.15質量%~0.35質量%である。

[0060] (ラジカル重合開始剤)

エポキシ樹脂組成物は、ラジカル重合開始剤を含有してもよい。ラジカル重合開始剤は、アルケニル基同士の硬化反応を促進する。

ラジカル重合開始剤は特に限定されず、従来から公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、熱により遊離ラジ

カルを発生させるラジカル重合開始剤等が挙げられ、具体的には、無機過酸化物、有機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。

無機過酸化物としては、過硫酸カリウム（ペルオキソ硫酸二カリウム）、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

有機過酸化物としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド、1, 1-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサノール、2, 2-ジ（4, 4-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキシル）プロパン等のパーオキシケタール、*p*-メンタンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド、 α 、 α' -ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサノール、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-ヘキシルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、ジ（4-メチルベンゾイル）パーオキシド等のジアシルパーオキシド、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート等のパーオキシエステルなどが挙げられる。

アゾ化合物としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノン-1-カルボニトリル、アゾジベンゾイル等が挙げられる。

[0061] これらの中でも、特に中温領域での温度安定性の観点から有機過酸化物内にフェニル基を有するジアルキルパーオキシド等が好ましく、ジクミルパ

ーオキサイドがより好ましい。

[0062] エポキシ樹脂組成物中のラジカル重合開始剤の含有量は、特に制限されない。例えば、ラジカル重合開始剤の含有量は、特定フェノール樹脂の100質量部に対して0.1質量部～20質量部であることが好ましく、硬化性の観点から0.5質量部～10質量部であることがより好ましい。ラジカル重合開始剤の含有量が特定フェノール樹脂の100質量部に対して20質量部以下であると、揮発分が発生しにくく硬化物中のボイドの発生が抑制される傾向にある。また、ラジカル重合開始剤の含有量が特定フェノール樹脂の100質量部に対して0.1質量部以上であると、硬化性が向上する傾向にある。

[0063] (カップリング剤)

本開示のエポキシ樹脂組成物は、カップリング剤を含有してもよい。カップリング剤の種類は、特に制限されず、公知のカップリング剤を使用することができる。カップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤及びチタンカップリング剤が挙げられる。カップリング剤は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

[0064] シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -[ビス(β -ヒドロキシエチル)]アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(β -アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン、N-(ジメトキシメチルシリルイソプロピル)エチレンジアミン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、N-(β -(N-ビニルベンジルアミノ)エチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメト

キシシラン、ヘキサメチルジシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン（N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン）、ビニルトリメトキシシラン及び γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランが挙げられる。

[0065] チタンカップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル-アミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート及びテトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネートが挙げられる。

[0066] エポキシ樹脂組成物がカップリング剤を含有する場合、カップリング剤の含有率は、エポキシ樹脂組成物の全体に対して10質量%以下であることが好ましく、その効果を発揮させる観点からは、0.1質量%以上であることが好ましい。

[0067] （無機充填材）

エポキシ樹脂組成物は、無機充填材を含有してもよい。

無機充填材としては、特に限定されるものではなく、当技術分野で通常用いられているものでよい。

無機充填材としては、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、二酸化チタン等の粉体又はこれらを球形化したビーズ、中空粒子、チ

タン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ等の単結晶繊維、ガラス繊維等が挙げられる。無機充填材としては、好ましくは、球状熔融シリカ粉末、破碎シリカ粉末等が挙げられる。無機充填材は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

無機充填材の配合割合は、エポキシ樹脂組成物全体の70質量%～95質量%の割合に設定することが好ましく、より好ましくは、75質量%～90質量%である。

無機充填材の平均粒子径は、1 μm ～150 μm であることが好ましく、より好ましくは、5 μm ～75 μm である。

無機充填材の平均粒子径は、レーザー回折法を用いて測定され、体積累積粒度分布曲線を小粒径側から描いた場合に、体積累積が50%となる粒子径に対応する。レーザー回折法を用いた粒度分布測定は、レーザー回折散乱粒度分布測定装置（例えば、ベックマン・コールター社製、LS230）を用いて行なうことができる。

[0068] （離型剤）

本開示のエポキシ樹脂組成物は、離型剤を含有してもよい。離型剤の種類は特に制限されず、公知の離型剤を使用することができる。具体的には、例えば、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、カルナバワックス及びポリエチレン系ワックスが挙げられる。離型剤は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

エポキシ樹脂組成物が離型剤を含有する場合、離型剤の含有率は、エポキシ樹脂と硬化剤の合計量に対して、10質量%以下であることが好ましく、その効果を発揮させる観点からは、0.2質量%以上であることが好ましい。

[0069] （着色剤、分散剤及び改質剤）

本開示のエポキシ樹脂組成物は、着色剤（例えば、カーボンブラック）を含有してもよい。また、エポキシ樹脂組成物は、改質剤（例えば、シリコーン樹脂及びシリコーンゴム）を含有してもよい。また、エポキシ樹脂組成物

は、分散剤（例えば、マレイン酸系共重合樹脂）を含有してもよい。着色剤、分散剤及び改質剤は、それぞれ、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

[0070] 着色剤としてカーボンブラック等の導電性粒子を用いる場合、導電性粒子は、粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の含有率が1質量%以下であることが好ましい。

エポキシ樹脂組成物が導電性粒子を含有する場合、導電性粒子の含有率は、エポキシ樹脂と硬化剤の合計量に対して3質量%以下であることが好ましい。

[0071] <エポキシ樹脂組成物の調製方法>

エポキシ樹脂組成物の調製方法は特に制限されず、公知の方法により行うことができる。例えば、所定の配合量の原材料の混合物をミキサー等によって充分混合した後、熱ロール、押出機等によって混練し、冷却、粉碎等の処理を経ることによって調製することができる。エポキシ樹脂組成物の状態は特に制限されず、粉末状、固形状、液体状等であってよい。

エポキシ樹脂組成物は、ハンドリングの観点から、 25°C で固体であることが好ましい。

[0072] <電子部品装置>

本開示の電子部品装置は、回路層を有する基板と、前記基板上に配置され、前記回路層と電氣的に接続された電子部品と、前記基板と前記電子部品との間隙に少なくとも配置された本開示のエポキシ樹脂組成物の硬化物と、を備える。本開示のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、基板と電子部品との間隙に少なくとも配置されており、電子部品の全体が硬化物により覆われていてもよい。

本開示の電子部品装置は、本開示のエポキシ樹脂組成物により電子部品を封止して得ることができる。電子部品が本開示のエポキシ樹脂組成物によって封止されることで、本開示の電子部品装置は、信頼性に優れる。

[0073] 電子部品装置としては、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、リ

ジッド配線板、フレキシブル配線板、ガラス、シリコンウエハ等の回路層を有する基板に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子；コンデンサ、抵抗体、抵抗アレイ、コイル、スイッチ等の受動素子；などの電子部品を搭載し、必要な部分を本開示のエポキシ樹脂組成物で封止して得られる電子部品装置が挙げられる。

特に、リジッド配線板、フレキシブル配線板又はガラス上に形成した配線に、半導体素子を bumps 接続によりフリップチップボンディングした半導体装置が、本開示のエポキシ樹脂組成物を適応しうる対象の1つとして挙げられる。具体的な例としては、フリップチップBGA (Ball Grid Array)、LGA (Land Grid Array)、COF (Chip On Film) 等の電子部品装置が挙げられる。

[0074] 本開示のエポキシ樹脂組成物は信頼性に優れた固形封止材として好適である。本開示のエポキシ樹脂組成物が特に好適に適用されるフリップチップの分野としては、配線基板と半導体素子を接続する bumps 材質が従来の鉛含有はんだである場合のみならず、Sn-Ag-Cu系等の鉛フリーはんだを用いたフリップチップ半導体部品である場合も挙げられる。従来の鉛はんだと比較して物性的に脆い鉛フリーはんだを用いて bumps 接続をしたフリップチップに対しても、本開示のエポキシ樹脂組成物は良好な信頼性を維持できる傾向にある。また、ウエハーレベルCSP (Chip Size Package) 等のチップスケールパッケージを基板に実装する際にも本開示のエポキシ樹脂組成物を適用することで、信頼性の向上を図ることができる傾向にある。

[0075] <電子部品装置の製造方法>

本開示の電子部品装置の製造方法は、回路層を有する基板と、前記基板上に配置され、前記回路層と電氣的に接続された電子部品とを、本開示のエポキシ樹脂組成物を用いて封止する工程を有する。

本開示のエポキシ樹脂組成物を用いて回路層を有する基板と電子部品とを封止する工程に特に限定はない。例えば、トランスファーモールド法が一般

的であるが、コンプレッションモールド法、インジェクション成形法等を用いてもよい。

実施例

[0076] 以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、下記実施例において、部及び％は特に断りのない限り、質量部及び質量％を示す。

[0077] (実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 3)

表 1 に示す組成となるように各成分を配合し、三本ロール及び真空ライカ機にて混練し、分散して、実施例 1 ～ 実施例 2 及び比較例 1 ～ 比較例 3 のエポキシ樹脂組成物を調製した。なお、表 1 中の配合単位はフィラーを除き質量部であり、また「－」は「配合無し」を表す。

なお、硬化剤は、エポキシ樹脂のエポキシ当量と硬化剤の官能基（水酸基及びエステル基）当量の合計とが 1 : 1 の比率となるように配合した。また、表 1 における硬化剤の欄の括弧書きの数値は、各硬化剤の当量比を表す。例えば、硬化剤 A が 50 で硬化剤 B が 50 である場合、硬化剤 A と硬化剤 B とを 50 : 50 の当量比で配合したことを表す。

エポキシ樹脂組成物に占めるフィラーの含有率は、体積基準の割合（体積％）で 78 体積％とした。78 体積％は、87 質量％に相当する。

[0078] 以下にエポキシ樹脂組成物の調製に用いた材料とその略号を示す。

－エポキシ樹脂－

・エポキシ樹脂 1 : トリス（ヒドロキシフェニル）メタン型エポキシ樹脂、
エポキシ当量 : 167 g / eq

・エポキシ樹脂 2 : ビフェニル型エポキシ樹脂、エポキシ当量 : 186 g /
eq

－硬化剤－

・フェノール樹脂 1 : フェノールノボラック樹脂、水酸基価 : 103 mg K
OH / g

・フェノール樹脂 2 : アリル変性フェノール樹脂（アリル基を含む構造単位

及びビフェニレン基を有する)、水酸基価: 260 mg KOH/g

・フェノール樹脂3: アリル変性フェノール樹脂(アリル基を含む構造単位を有する)、水酸基価: 148 mg KOH/g

・フェノール樹脂4: プロペニル変性フェノール樹脂(1-プロペニル基を含む構造単位及びビフェニレン基を有する)、水酸基価: 253 mg KOH/g

・活性エステル化合物: エステル基当量: 209 g/eq

—硬化促進剤—

・硬化促進剤1: p-ベンゾキノンとトリ-n-ブチルホスフィンとの付加体

・硬化促進剤2: ジアザビスクロウンデセン

—ラジカル重合開始剤—

・ジクミルパーオキサイド(40%希釈品)

—カップリング剤—

・カップリング剤1: N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン

・カップリング剤2: γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

—その他の成分—

・離型剤1: モンタン酸エステル

・離型剤2: 酸化ポリエチレンワックス

・着色剤: カーボンブラック

・分散剤: 無水マレイン酸-α-オレフィン共重合体

・フィラー: 球状溶融シリカ(平均粒子径: 53 μm)

[0079] <評価>

調製した各エポキシ樹脂組成物を用いて下記評価を実施した。

[0080] —流動性—

流動性の評価は、スパイラルフロー試験により行った。EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いてエポキシ樹脂組成物を成形

し、エポキシ樹脂組成物の成形物の流動距離（インチ）を測定した。エポキシ樹脂組成物の成形は、トランスファー成形機を用い、金型温度 180℃、成形圧力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒の条件下で行った。

[0081] ー粘度ー

粘度の評価は、高化式フローテスター（株式会社島津製作所製）により行った。エポキシ樹脂組成物の 175℃における最低溶融粘度を、高化式フローテスターを用いて測定した。

[0082] ー硬化度ー

硬化度の評価は、キュラストメータ（JSRトレーディング株式会社製）により行った。エポキシ樹脂組成物のゲルタイムを、キュラストメータ（JSRトレーディング株式会社製）を用い、試料量 1.5 ml、175℃の条件で測定した。得られたチャートのトルクの立ち上がり開始の時間をゲルタイムとした。

[0083] ー耐熱性及び信頼性ー

耐熱性及び信頼性の評価は、エポキシ樹脂組成物の硬化物に対して行った。エポキシ樹脂組成物の硬化物は、175℃、360分間加熱硬化して作製した。

エポキシ樹脂組成物の硬化物について、SII社のDMS6100を用いてDMA（Dynamic Mechanical Analysis、動的粘弾性測定）法によりガラス転移温度（T_g）を測定した。昇温速度を 3℃/minとし、測定周波数を 10 Hzとした。

また T_g 以下の温度範囲における熱膨張係数を α_1 とし、T_g 以上の温度範囲における熱膨張係数を α_2 とした。

[0084] ー誘電特性ー

誘電特性の評価に用いた樹脂板は、以下の手順により作製した。

エポキシ樹脂組成物を粉碎し、それらを型の中にいれ、プレス機に投入した。プレス機の熱板温度を 175℃に保持し、減圧しながら圧力 7 MPa で 30 分間プレスした。その後、型からエポキシ樹脂組成物の硬化物を取り出

し、それを誘電正接測定用の樹脂板とした。

上記のようにして作製された樹脂板を、幅 2 mm、長さ 70 mm の試験片に切り出し、PNA ネットワークアナライザ（キーサイト・テクノロジー株式会社製、N5227A）とスプリット・シリンダー空洞共振器（キーサイト・テクノロジー株式会社製）とを用いて、60 GHz での誘電正接（Df）及び誘電率（Dk）を測定した。測定温度は 25℃とした。

[0085] [表1]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2
エポキシ樹脂 1	28.7				
エポキシ樹脂 2	65.2				
分散剤	3.3				
活性エステル化合物	120.0 (100)	—	60.0 (50)	60.0 (50)	60.0 (50)
フェノール樹脂 1	—	60.8 (100)	30.4 (50)	—	—
フェノール樹脂 2	—	—	—	37.3 (25)	18.6 (12.5)
フェノール樹脂 3	—	—	—	—	10.6 (12.5)
フェノール樹脂 4	—	—	—	36.3 (25)	36.3 (25)
硬化促進剤 1	3.5				
硬化促進剤 2	0.03				
ラジカル重合開始剤	—	—	—	1.25	1.25
カップリング剤 1	5.0				
カップリング剤 2	0.15				
離型剤 1	1.0				
離型剤 2	6.5				
着色剤	2.7				
フィラー	78体積%				

[0086]

[表2]

評価特性	評価項目	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2
流動性	スパイラルフロー (6.9MPa、inch)	25.0	22.3	25.1	20.2	18.1
粘度	最低熔融粘度 (175℃、Poise)	97	191	109	141	120
硬化度	ゲルタイム (175℃、sec)	61	39	38	39	35
耐熱性 信頼性	α_1 (ppm/℃)	9	9	9	10	10
	α_2 (ppm/℃)	37	36	35	37	38
	Tg(℃)	150	234	174	162	171
誘電特性	Dk@60GHz	3.59	3.56	3.63	3.61	3.59
	Df@60GHz	0.0040	0.0092	0.0073	0.0065	0.0061

[0087] 得られた評価結果から、比較例 1 のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、誘電正接が低いもののガラス転移温度が低いことがわかる。また、比較例 2 及び比較例 3 のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、ガラス転移温度は高いものの誘電正接も高いことがわかる。

一方、実施例 1 及び実施例 2 のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、ガラス転移温度が比較例 1 に比較して高く、且つ誘電正接が比較例 2 及び比較例 3 に比較して低い。実施例 1 及び実施例 2 のエポキシ樹脂組成物の硬化物は高いガラス転移温度と低い誘電正接とを両立していることがわかる。

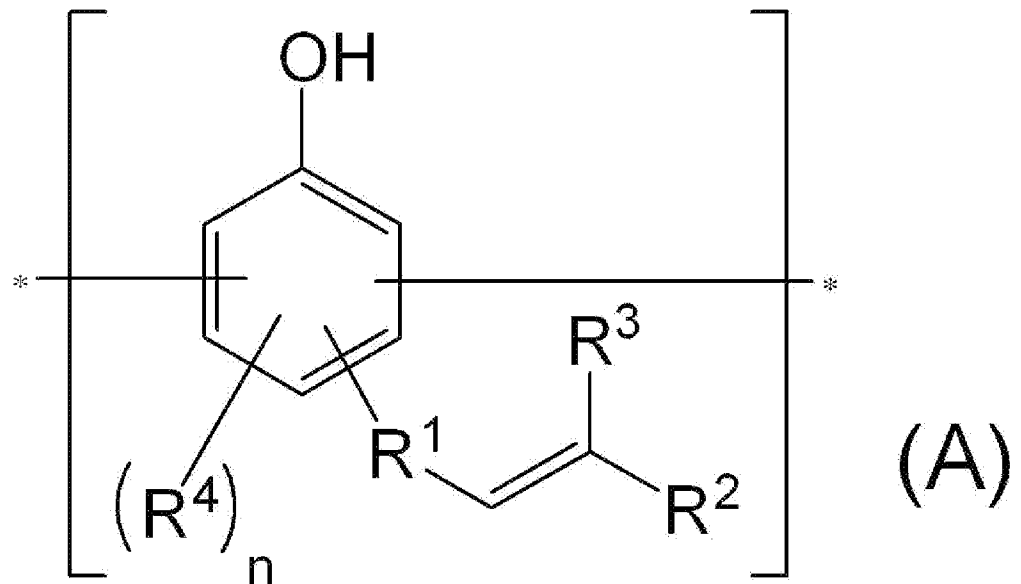
[0088] 本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] エポキシ樹脂と、アルケニル基を含む構造単位を有するフェノール樹脂と、を含有するエポキシ樹脂組成物。

[請求項2] 前記アルケニル基を含む構造単位が、下記式（A）で表される構造単位を含む請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化1]



（式（A）において、 R^1 は単結合又はアルキレン基を示し、 R^2 及び R^3 は各々独立に、水素原子又はアルキル基を示し、 R^4 はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、又はニトロ基を示す。 n は0～2の整数を示す。 $*$ は、結合手を示す。）

[請求項3] 前記アルケニル基が、アリル基及び1-プロペニル基の少なくとも一方を含む請求項1又は請求項2に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項4] 前記フェノール樹脂として、前記アルケニル基を含む構造単位が互いに異なる少なくとも2種類のフェノール樹脂を含有する請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 前記フェノール樹脂として、アリル基を含む構造単位を有する第一のフェノール樹脂と、1-プロペニル基を含む構造単位を有する第二

のフェノール樹脂と、を含有する請求項 4 に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項6] 活性エステル化合物をさらに含有する請求項 1 ～請求項 5 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項7] 25℃で固体である請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項8] 回路層を有する基板と、
前記基板上に配置され、前記回路層と電氣的に接続された電子部品と、
前記基板と前記電子部品との間隙に少なくとも配置された請求項 1 ～請求項 7 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と、
を備える電子部品装置。

[請求項9] 回路層を有する基板と、前記基板上に配置され、前記回路層と電氣的に接続された電子部品とを、請求項 1 ～請求項 7 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて封止する工程を有する電子部品装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/010896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08G59/62 (2006.01) i, C08G59/42 (2006.01) i, H01L23/29 (2006.01) i, H01L23/31 (2006.01) i

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)

Int. Cl. C08G59/62, C08G59/42, 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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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	WO 2016/125664 A1 (AJINOMOTO CO., INC.) 11 August	1-3, 6-9
Y	2016, claims, paragraphs [0006], [0040], [0042],	6
A	[0114], [0157], examples 1-3, 6-9 & TW 201704333 A	4-5
X	JP 04-314723 A (FUJITSU LTD.) 05 November 1992,	1-5, 7-9
Y	claims, paragraphs [0001], [0006], [0011], [0024],	6
	examples (Family: none)	
X	JP 03-229717 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 11	1-5, 7-9
A	October 1991, claims, page 2, upper left column,	6
	line 9 to upper right column, line 7, page 3,	
	upper right column, line 2 to lower right column,	
	line 1, examples 1-4, experimental example II	
	(Family: none)	



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

“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
15.05.2019

Date of mailing of the international search report
28.05.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/010896

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-077310 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 08 April 2010 (Family: none)	1-9
A	JP 07-138201 A (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 30 May 1995 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/62(2006.01)i, C08G59/42(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

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))

Int.Cl. C08G59/62, C08G59/42, 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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 Y A	WO 2016/125664 A1 (味の素株式会社) 2016.08.11, [特許請求の範囲], [0006], [0040], [0042], [0114], [0157], [実施例 1-3, 6-9] & TW 201704333 A	1-3, 6-9 6 4-5
X Y	JP 04-314723 A (富士通株式会社) 1992.11.05, [特許請求の範囲], [0001], [0006], [0011], [0024], [各実施例] (ファミリーなし)	1-5, 7-9 6

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

「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

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「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矛盾するものではなく、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

15.05.2019

国際調査報告の発送日

28.05.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横山 法緒

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

6191

C (続き) . 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 A	JP 03-229717 A (信越化学工業株式会社) 1991. 10. 11, [特許請求の範囲], [第 2 ページ左上欄第 9 行～右上欄第 7 行], [第 3 ページ右上欄第 2 行～右下欄第 1 行], [実施例 1-4], [実験例 II] (ファミリーなし)	1-5, 7-9 6
A	JP 2010-077310 A (住友ベークライト株式会社) 2010. 04. 08, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 07-138201 A (第一工業製薬株式会社) 1995. 05. 30, (ファミリーなし)	1-9