

(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
2018年1月4日(04.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/003513 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 8/12 (2006.01) H01L 23/14 (2006.01)
C08G 59/62 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/022074

(22) 国際出願日: 2017年6月15日(15.06.2017)

(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 2016-128864 2016年6月29日(29.06.2016) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 広田 陽祐 (HIROTA Yousuke);
〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地
D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 谷
井 翔太(TANII Shota); 〒3628577 埼玉県北足
立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C
株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D
I C 株式会社内 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,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PHENOL NOVOLAK RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: フェノールノボラック樹脂、硬化性樹脂組成物及びその硬化物

(57) Abstract: Provided are a phenol novolak resin having an excellent balance of hot elastic modulus and molding shrinkage rate when a composition containing the phenol novolak resin is cured by heating, a composition, a method for producing the same, and a cured product thereof. A phenol novolak resin that is an alkyl phenol novolak resin obtained by linking alkyl phenol (I) having a C4-8 alkyl group as a substituent on an aromatic ring via methylene groups, wherein the ratio (a)/(b) of the integral value (a) of 146-148 ppm and the integral value (b) of 146-153 ppm in ¹³C-NMR measurement is in the 0.05-0.30 range, and the area ratio of the alkyl phenol (I) in GPC measurement is in the 0.01-3.0% range, a curable composition using the same, and a cured product thereof.

(57) 要約: フェノールノボラック樹脂を含有する組成物の加熱硬化時の成形収縮率、熱時弾性率のバランスに優れるフェノールノボラック樹脂、組成物、その製造方法、およびその硬化物を提供すること。炭素数4~8のアルキル基を芳香環上の置換基として有するアルキルフェノール(I)がメチレン基を介して連結されてなるアルキルフェノールノボラック樹脂であり、¹³C-NMR測定における146~148 ppmの積分値(a)と146~153 ppmの積分値(b)との比(a)/(b)が0.05~0.30の範囲であって、且つGPC測定におけるアルキルフェノール(I)の面積比が0.01~3.0%の範囲であることを特徴とするフェノールノボラック樹脂、これを用いる硬化性樹脂組成物、及びその硬化物。



WO 2018/003513 A1

明 細 書

発明の名称：

フェノールノボラック樹脂、硬化性樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、流動性、加熱硬化時の高収縮率、低弾性率のバランスに優れ、半導体封止材料等に好適に用いることができるフェノールノボラック樹脂、および当該フェノールノボラック樹脂を含有する硬化性樹脂組成物とその硬化物に関する。

背景技術

[0002] フェノールノボラック樹脂は、例えばエポキシ樹脂の硬化剤と組み合わせて硬化性樹脂組成物とし、接着剤、成形材料、塗料、フォトレジスト材料、顕色材料等に用いられるほか、得られる硬化物の優れた耐熱性や耐湿性などの点から半導体封止材やプリント配線板用絶縁材料等の電気・電子分野で幅広く用いられている。

[0003] これらの各種用途のうち、電気・電子分野では薄型化・軽量化の要求が強く、これらの要求に応える実装技術の1つとして、ウエハレベルパッケージング技術がある。ウエハレベルパッケージング技術は、ウエハの状態で樹脂封止や再配線、電極形成を行ない、ダイシングによって個片化することで、半導体パッケージを製造する実装技術である。封止樹脂による一括封止を行う為、樹脂硬化時の収縮と、チップの線膨張係数と封止樹脂の線膨張係数に起因した収縮量差により反りが生じる。この反りがパッケージの信頼性を著しく低下させる為、反りを抑える目的で、封止樹脂に対して低粘度化、低収縮化、低弾性率化が要求されている。

[0004] 電子材料用、特には、耐湿、耐ハンダ性に優れる積層板用途におけるエポキシ樹脂用硬化剤として好適に使用できるフェノールノボラック樹脂として、例えば、3官能性化合物を25質量%以上含むフェノールノボラック樹脂であって、当該樹脂を構成する少なくとも1つのフェノールの芳香環上に置

換基を有することを特徴とする樹脂が提供されている（例えば、特許文献1参照）。或いは、ナフチレンエーテル骨格含有エポキシ樹脂が半導体封止材として好適に用いることも知られている（例えば、特許文献2参照）。

[0005] 前述のように、芳香環上に置換基を有するフェノール類を原料とする硬化性樹脂組成物を用いることで、得られる硬化物の強度や耐湿性において一定の効果が得られるものの、近年要求される樹脂組成物の粘度、加熱硬化時の成形収縮率、弾性率のバランスレベルを十分満足できるものではなく、さらなる改良が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平7－10967号公報

特許文献2：特開2016－89096号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、本発明が解決しようとする課題は、フェノールノボラック樹脂を含有する組成物の加熱硬化時の成形収縮率、弾性率のバランスに優れるフェノールノボラック樹脂、組成物、およびその硬化物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、前記課題を解決するため、鋭意検討した結果、芳香環上の置換基として炭素数4～8のアルキル基を有するアルキルフェノールのノボラック樹脂において、原料のアルキルフェノールを含有し、且つ ^{13}C -NMR測定における146～148ppmの積分値（a）と146～153ppmの積分値（b）との比が特定範囲のものを用いると、加熱硬化時の成形収縮率、弾性率のバランスに優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、炭素数4～8のアルキル基を芳香環上の置換基として有するアルキルフェノール（I）がメチレン基を介して連結されてなるアルキルフェノール

ルノボラック樹脂であり、

^{13}C -NMR測定における146～148 ppmの積分値(a)と146～153 ppmの積分値(b)との比(a)/(b)が0.05～0.30の範囲であって、且つ

GPC測定におけるアルキルフェノール(I)の面積比が0.01～3.0%の範囲であることを特徴とするフェノールノボラック樹脂、およびこれ含む硬化性樹脂組成物とその硬化物を提供するものである。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、樹脂組成物の加熱硬化時の成形収縮率、弾性率のバランスに優れ、半導体封止材料等に好適に用いることができるフェノールノボラック樹脂、硬化性樹脂組成物、前記性能を兼備した硬化物、半導体封止材料、半導体装置、プリプレグ、回路基板、ビルドアップフィルム、ビルドアップ基板、繊維強化複合材料、及び繊維強化成形品を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は合成例1で合成したフェノールノボラック樹脂(A-1)の ^{13}C -NMRチャートである。

[図2]図2は合成例1で合成したフェノールノボラック樹脂(A-1)のGPCチャートである。

[図3]図3は合成例3で合成したフェノールノボラック樹脂(A-3)の ^{13}C -NMRチャートである。

[図4]図4は合成例3で合成したフェノールノボラック樹脂(A-3)のGPCチャートである。

[図5]図5は比較合成例1で合成したフェノールノボラック樹脂(A'-1)の ^{13}C -NMRチャートである。

[図6]図6は比較合成例1で合成したフェノールノボラック樹脂(A'-1)のGPCチャートである。

[図7]図7は比較合成例2で合成したフェノールノボラック樹脂(A'-2)の ^{13}C -NMRチャートである。

[図8]図8は比較合成例2で合成したフェノールノボラック樹脂(A' - 2)のGPCチャートである。

[図9]図9は比較合成例3で合成したフェノールノボラック樹脂(A' - 3)の ^{13}C -NMRチャートである。

[図10]図10は比較合成例3で合成したフェノールノボラック樹脂(A' - 3)のGPCチャートである。

発明を実施するための形態

[0012] <フェノールノボラック樹脂>

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のフェノールノボラック樹脂は、芳香環上の置換基として炭素数4～8のアルキル基を有するアルキルフェノール(1)を原料とするフェノールノボラック樹脂であって、 ^{13}C -NMR測定における146～148ppmの積分値(a)と146～153ppmの積分値(b)との比、(a)/(b)が0.05～0.35の範囲であり、GPC測定におけるアルキルフェノール(1)の面積比が0.01～3.0%の範囲であることを特徴とする。

[0013] ^{13}C -NMR測定において、146～148ppm、146～153ppmのそれぞれの範囲で検出されるピークは、当該フェノールノボラック樹脂を構成する芳香環において、水酸基と結合している炭素原子に由来するピークであり、146～148ppmは1分子中の末端以外に存在する芳香環、146～153ppmは、1分子中の水酸基と結合している芳香環の全ての炭素原子に帰属される。

[0014] 本発明においては、このピークの比(a)/(b)が一定の範囲内、具体的には0.05～0.30の範囲内にある樹脂を硬化性樹脂組成物の1成分として使用すると、芳香環上の置換基として炭素数4～8のアルキル基を有することに依り、加熱硬化時の成形収縮率、弾性率のバランスに優れることを見出したものである。この比(a)/(b)が0.05未満では、硬化物の架橋密度が不足することに依り、耐熱性が不足し成形収縮率が大きくなっ

てしまう。また0.30を超えると、熔融粘度が封止材とするには不適となるほか、フェノールノボラック樹脂中の内部の水酸基濃度が高くなる上嵩高い置換基が立体障害となることで、硬化反応に寄与しない水酸基が残存しやすくなり、硬化時の成形収縮率が高くなり、硬化物の耐熱性が低下する為、実用的ではない。

[0015] 尚、本発明における ^{13}C -NMRは下記の測定方法によって行っている。

装置：日本電子株式会社製 AL-400

測定モード：逆ゲート付きデカップリング

溶媒：重水素化クロロホルム

パルス角度： 30° パルス

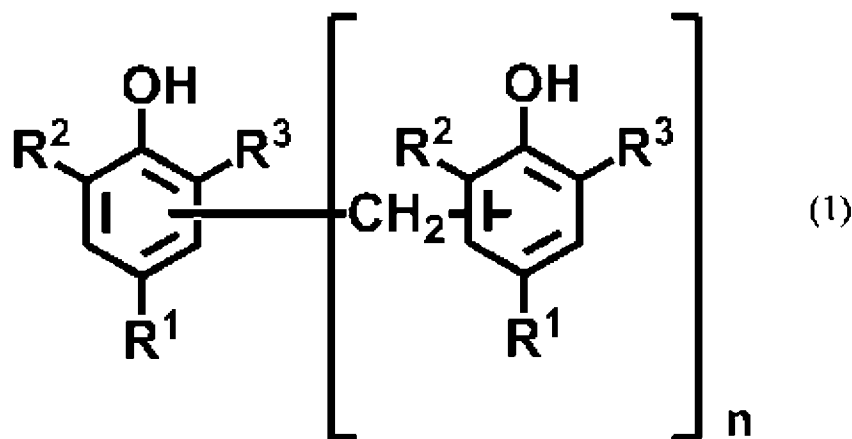
試料濃度：30wt%

積算回数：4000回

[0016] 更に、本発明のフェノールノボラック樹脂には、原料として用いたアルキルフェノール(1)をGPC測定における面積比として0.01~3.0%の範囲で含有する。この範囲でアルキルフェノール(1)を含有することに依り、硬化物における架橋密度が適切な範囲となり、耐熱性と成形収縮率のバランスに優れたものとなる。

[0017] 本発明のフェノールノボラック樹脂は、下記一般式(1)

[0018] [化1]



〔式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数4~8のアルキル基であり、少なくともいずれか1つは炭素数4~8のアルキル基

であって、 n は0～5の整数である。]

で表されるものを例示することができる。即ち、芳香環上の置換基は、フェノールの水酸基に対してオルト位、パラ位であることが、硬化反応が良好に進行する観点、原料の工業的入手が容易である観点、加熱硬化時の成形収縮率、弾性率のバランスがより優れる観点から好ましいものである。更に、繰返し数の平均値としては、0.01～2の範囲であることがより好ましい。

[0019] 特に後述するような他の樹脂と組み合わせて硬化性樹脂組成物とした際に、硬化物の架橋密度がより適切な範囲としやすい観点から、芳香環上の置換基は、 t -ブチル基、 t -オクチル基等の分岐構造を有するアルキル基であることが好ましく、特に t -ブチル基であることが最も好ましい。

[0020] また、前記一般式(1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 のいずれかが1つもしくは2つが t -ブチル基であることが、硬化物の耐熱性、成形収縮率、弾性率、樹脂の熔融粘度のバランスが優れる点で好ましく、 R^1 が t -ブチル基であり R^2 、 R^3 が水素原子であることが、より一層好ましいものである。

[0021] なお、本発明における前記一般式(1)中の n は、下記の条件によるGPC測定によって求めることができる。

<GPC測定条件>

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8320 GPC」、

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「HXL-L」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G3000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G4000HXL」

検出器：RI（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製「GPCワークステーション EcoSEC-WorkStation」

測定条件：カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0 ml / 分

標準 : 前記「GPCワークステーション EcoSEC-Work Station」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

(使用ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

試料 : 樹脂固形分換算で1.0質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの(50 μ l)。

[0022] <フェノールノボラック樹脂の製造方法>

前記のように、本発明のフェノールノボラック樹脂は、前述のように特定の¹³C-NMRチャートを与える。このようなフェノールノボラック樹脂を得る方法としては、炭素数4～8のアルキル基を芳香環上の置換基として有するアルキルフェノール(1)を用いて、アルデヒド類と酸性触媒下50～180℃の条件にて反応させる方法が挙げられる。

[0023] 前記炭素数4～8のアルキル基を芳香環上の置換基として有するアルキルフェノール(1)としては、例えば、*t*-ブチルフェノール、ジ-*t*-ブチ

ルフェノール、*t*-オクチルフェノールなどが挙げられ、1種のみからなるものであっても、2種以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、得られるフェノールノボラック樹脂を用いた硬化性樹脂組成物の加熱収縮率の観点から、より嵩高い構造のアルキル基を有するものであることが好ましく、さらに原料の入手容易性、得られる樹脂組成物の硬化時の特性の観点より、*p*-*t*-ブチルフェノール、*o*-*t*-ブチルフェノール、2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール、*p*-*t*-オクチルフェノールを用いることが好ましく、*p*-*t*-ブチルフェノールを用いることが最も好ましい。

[0024] 前記アルデヒド類としては、前述のアルキルフェノール(1)と縮合反応を生じてノボラック型樹脂を形成しうるものであれば良く、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、テトラオキシメチレン、ポリオキシメチレン、クロラール、ヘキサメチレンテトラミン等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、反応性に優れることからホルムアルデヒドを用いることが好ましい。ホルムアルデヒドは水溶液の状態であるホルマリリンとして用いても、固形の状態であるパラホルムアルデヒドとして用いても、どちらでも良い。

[0025] また、前記酸性触媒は、例えば、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸、三フッ化ホウ素、無水塩化アルミニウム、塩化亜鉛などのルイス酸などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0026] 本発明のフェノールノボラック樹脂を効率よく得る方法としては、例えば、アルキルフェノール(1)中の水酸基1モルに対し、前記アルデヒド類を0.05~0.40モルの範囲で用い、前記酸性触媒の存在下、50~180℃の温度条件下で反応させる方法が挙げられる。

[0027] 前記アルキルフェノール(1)と前記アルデヒド類との反応は、必要に応じて溶媒中で行っても良い。ここで用いる溶媒は、例えば、水；メタノール、エタノール、プロパノール、乳酸エチル、エチレングリコール、1,2-

プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、2-エトキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの溶媒は、それぞれ単独で用いても良いし、2種類以上の混合溶媒として用いても良い。

[0028] 反応終了後は、必要に応じて未反応原料や溶媒等を留去する工程、水洗或いは再沈殿等にて精製する工程等を行っても良い。

[0029] <硬化性樹脂組成物>

本発明のフェノールノボラック樹脂は、水酸基と反応する官能基を有する、その他の化合物を併用することで、硬化性樹脂組成物とすることができる。硬化性樹脂組成物は、接着剤や塗料、フォトレジスト、プリント配線基板、半導体封止材料等の各種の電気・電子部材用途に好適に用いることが出来る。

[0030] 本発明で用いる水酸基と反応する官能基を有する、その他の化合物は、例えば、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換されたメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、レゾール樹脂、エポキシ樹脂、イソ

シアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基等の2重結合を含む化合物、酸無水物、オキサゾリン化合物等が挙げられる。

[0031] 前記メラミン化合物は、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1～6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～6個がアシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

[0032] 前記グアナミン化合物は、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

[0033] 前記グリコールウリル化合物は、例えば、1, 3, 4, 6-テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス（ブトキシメチル）グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス（ヒドロキシメチル）グリコールウリル等が挙げられる。

[0034] 前記ウレア化合物は、例えば、1, 3-ビス（ヒドロキシメチル）尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス（ブトキシメチル）尿素及び1, 1, 3, 3-テトラキス（メトキシメチル）尿素等が挙げられる。

[0035] 前記レゾール樹脂は、例えば、フェノール、クレゾールやキシレノール等のアルキルフェノール、フェニルフェノール、レゾルシノール、ビフェニル、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のフェノール性水酸基含有化合物と、アルデヒド化合物とをアルカリ性触媒条件下で反応させて得られる重合体が挙げられる。

[0036] 前記エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフ

エニル型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂、フェノールアララルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ジグリシジルオキシナフタレン、ナフトールアララルキル型エポキシ樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型エポキシ樹脂、ビフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂、1, 1'-ビス(2, 7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、リン原子含有エポキシ樹脂、フェノール性水酸基含有化合物とアルコキシ基含有芳香族化合物との共縮合物のポリグリシジルエーテル等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂の中でも、特に難燃性に優れる硬化物が得られる点においては、テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニルアララルキル型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂を用いることが好ましく、誘電特性に優れる硬化物が得られる点においては、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂が好ましい。

[0037] 前記イソシアネート化合物は、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等が挙げられる。

[0038] 前記アジド化合物は、例えば、1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ビスアジド、4, 4'-メチリデンビスアジド、4, 4'-オキシビスアジド等が挙げられる。

[0039] 前記アルケニルエーテル基等の2重結合を含む化合物は、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジ

ビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等が挙げられる。

[0040] 前記酸無水物は例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-(イソプロピリデン)ジフタル酸無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物等の芳香族酸無水物；無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水ドデセニルコハク酸、無水トリアルキルテトラヒドロフタル酸等の脂環式カルボン酸無水物等が挙げられる。

[0041] これらの中でも、硬化性や硬化物における耐熱性に優れる硬化性組成物となることから、エポキシ樹脂が特に好ましい。

[0042] 更に前記エポキシ樹脂を使用する場合には、エポキシ樹脂用硬化剤を配合してもよい。

[0043] ここで用いることのできる硬化剤としては、例えば、アミン系化合物、アミド系化合物、酸無水物系化合物、フェノール系化合物などの各種の公知のエポキシ樹脂用の硬化剤が挙げられる。

[0044] 具体的には、アミン系化合物としてはジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、イミダゾール、BF₃-アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられ、アミド系化合物としては、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂等が挙げられる。

。酸無水物系化合物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。フェノール系化合物としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂（ザイロック樹脂）、ナフトールアラルキル樹脂、トリフェニロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールーフェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトールークレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール性水酸基含有化合物）、ビフェニル変性ナフトール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物）、アミノトリアジン変性フェノール樹脂（メラミン、ベンゾグアナミンなどでフェノール核が連結された多価フェノール性水酸基含有化合物）やアルコキシ基含有芳香環変性ノボラック樹脂（ホルムアルデヒドでフェノール核及びアルコキシ基含有芳香環が連結された多価フェノール性水酸基含有化合物）等の多価フェノール性水酸基含有化合物が挙げられる。

[0045] また、本発明の硬化性樹脂組成物は、その他の熱硬化性樹脂を併用しても良い。

[0046] その他の熱硬化性樹脂としては、例えば、シアネートエステル樹脂、ベンゾオキサジン構造を有する樹脂、マレイミド化合物、活性エステル樹脂、ビニルベンジル化合物、アクリル化合物、スチレンとマレイン酸無水物の共重合体などが挙げられる。前記した他の熱硬化性樹脂を併用する場合、その使用量は本発明の効果を阻害しなければ特に制限をうけないが、硬化性樹脂組成物 100 質量部中 1 ～ 50 質量部の範囲であることが好ましい。

[0047] 前記シアネートエステル樹脂としては、例えば、ビスフェノール A 型シアネートエステル樹脂、ビスフェノール F 型シアネートエステル樹脂、ビスフ

エノールE型シアネートエステル樹脂、ビスフェノールS型シアネートエステル樹脂、ビスフェノールスルフィド型シアネートエステル樹脂、フェニレンエーテル型シアネートエステル樹脂、ナフチレンエーテル型シアネートエステル樹脂、ビフェニル型シアネートエステル樹脂、テトラメチルビフェニル型シアネートエステル樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型シアネートエステル樹脂、フェノールノボラック型シアネートエステル樹脂、クレゾールノボラック型シアネートエステル樹脂、トリフェニルメタン型シアネートエステル樹脂、テトラフェニルエタン型シアネートエステル樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型シアネートエステル樹脂、フェノールアララルキル型シアネートエステル樹脂、ナフトールノボラック型シアネートエステル樹脂、ナフトールアララルキル型シアネートエステル樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型シアネートエステル樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型シアネートエステル樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型シアネートエステル樹脂、ビフェニル変性ノボラック型シアネートエステル樹脂、アントラセン型シアネートエステル樹脂等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

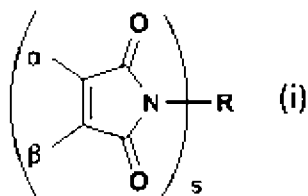
[0048] これらのシアネートエステル樹脂の中でも、特に耐熱性に優れる硬化物が得られる点においては、ビスフェノールA型シアネートエステル樹脂、ビスフェノールF型シアネートエステル樹脂、ビスフェノールE型シアネートエステル樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型シアネートエステル樹脂、ナフチレンエーテル型シアネートエステル樹脂、ノボラック型シアネートエステル樹脂を用いることが好ましく、誘電特性に優れる硬化物が得られる点においては、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型シアネートエステル樹脂が好ましい。

[0049] ベンゾオキサジン構造を有する樹脂としては、特に制限はないが、例えば、ビスフェノールFとホルマリンとアニリンの反応生成物（F-a型ベンゾオキサジン樹脂）やジアミノジフェニルメタンとホルマリンとフェノールの

反応生成物（P－d型ベンゾオキサジン樹脂）、ビスフェノールAとホルマリンとアニリンの反応生成物、ジヒドロキシジフェニルエーテルとホルマリンとアニリンの反応生成物、ジアミノジフェニルエーテルとホルマリンとフェノールの反応生成物、ジシクロペンタジエン－フェノール付加型樹脂とホルマリンとアニリンの反応生成物、フェノールフタレインとホルマリンとアニリンの反応生成物、ジフェニルスルフィドとホルマリンとアニリンの反応生成物などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

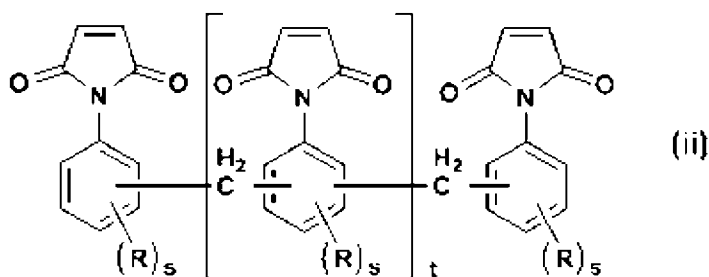
[0050] 前記マレイミド化合物としては、例えば、下記構造式（i）～（iii）の何れかで表される各種の化合物等が挙げられる。

[0051] [化2]



（式中Rはm価の有機基であり、 α 及び β はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基の何れかであり、sは1以上の整数である。）

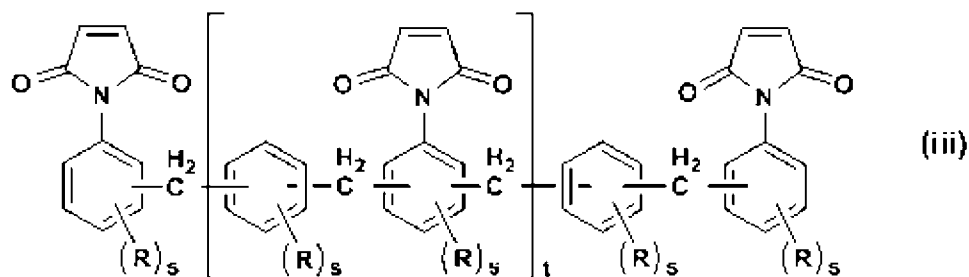
[0052] [化3]



（式中Rは水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基の何れかであり、sは1～3の整数、tは繰り返し単位の平均で0～10である。）

[0053]

[化4]



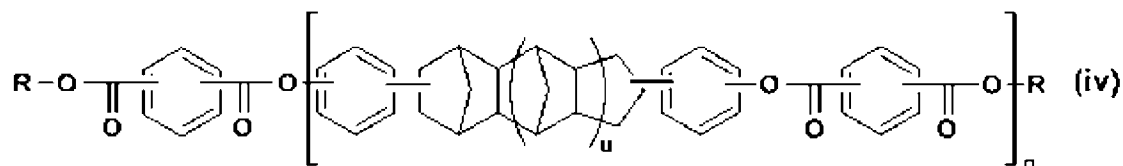
(式中Rは水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基の何れかであり、sは1～3の整数、tは繰り返し単位の平均で0～10である。)これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0054] 前記活性エステル樹脂としては、特に制限はないが、一般にフェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の反応活性の高いエステル基を1分子中に2個以上有する化合物が好ましく用いられる。前記活性エステル樹脂は、カルボン酸化合物及び／又はチオカルボン酸化合物と、ヒドロキシ化合物及び／又はチオール化合物との縮合反応によって得られるものが好ましい。特に耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物又はそのハライドとヒドロキシ化合物とから得られる活性エステル樹脂が好ましく、カルボン酸化合物又はそのハライドと、フェノール化合物及び／又はナフトール化合物とから得られる活性エステル樹脂がより好ましい。カルボン酸化合物としては、例えば安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等、又はそのハライドが挙げられる。フェノール化合物又はナフトール化合物としては、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシジフェニルエーテル、フェノールフタレイン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、カテコール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-

ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエン-フェノール付加型樹脂等が挙げられる。

[0055] 活性エステル樹脂として、具体的にはジシクロペンタジエン-フェノール付加構造を含む活性エステル系樹脂、ナフタレン構造を含む活性エステル樹脂、フェノールノボラックのアセチル化物である活性エステル樹脂、フェノールノボラックのベンゾイル化物である活性エステル樹脂等が好ましく、なかでもピール強度の向上に優れるという点で、ジシクロペンタジエン-フェノール付加構造を含む活性エステル樹脂、ナフタレン構造を含む活性エステル樹脂がより好ましい。ジシクロペンタジエン-フェノール付加構造を含む活性エステル樹脂として、より具体的には下記一般式 (iv) で表される化合物が挙げられる。

[0056] [化5]



[0057] 但し、式 (iv) 中、Rはフェニル基又はナフチル基であり、uは0又は1を表し、nは繰り返し単位の平均で0.05～2.5である。なお、樹脂組成物の硬化物の誘電正接を低下させ、耐熱性を向上させるという観点から、Rはナフチル基が好ましく、uは0が好ましく、また、nは0.25～1.5が好ましい。

[0058] 更に、各種の本発明のフェノールノボラック樹脂以外のノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン等の脂環式ジエン化合物とフェノール化合物との付加重合樹脂、フェノール性水酸基含有化合物とアルコキシ基含有芳香族化合物との変性ノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂（ザイロック樹脂）、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂、ビフェニル変性ナフトール

樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂、及び各種のビニル重合体を併用してもよい。

[0059] 前記各種のノボラック樹脂は、より具体的には、フェノール、フェニルフェノール、レゾルシノール、ビフェニル、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のフェノール性水酸基含有化合物と、アルデヒド化合物とを酸触媒条件下で反応させて得られる重合体が挙げられる。

[0060] 前記各種のビニル重合体は、ポリヒドロキシスチレン、ポリスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルカルバゾール、ポリインデン、ポリアセナフチレン、ポリノルボルネン、ポリシクロデセン、ポリテトラシクロドデセン、ポリノルトリシクレン、ポリ（メタ）アクリレート等のビニル化合物の単独重合体或いはこれらの共重合体が挙げられる。

[0061] これらその他の樹脂を用いる場合、本発明のフェノールノボラック樹脂とその他の樹脂との配合割合は、用途に応じて任意に設定することが出来るが、本発明が奏する加熱硬化時の成形収縮率、熱時弾性率のバランス効果がより顕著に発現することから、本発明のフェノールノボラック樹脂100質量部に対し、その他の樹脂が0.5～100質量部となる割合であることが好ましい。

[0062] 本発明の硬化性樹脂組成物には、硬化促進剤を併用してもよい。硬化促進剤としてはイミダゾール、ジメチルアミノピリジンなどの3級アミン化合物；トリフェニルホスフィンなどの燐系化合物；3フッ化ホウ素、3フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体などの3フッ化ホウ素アミン錯体；チオジプロピオン酸等の有機酸化合物；チオジフェノールベンズオキサジン、スルホニルベンズオキサジン等のベンズオキサジン化合物；スルホニル化合物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。これら触媒の添加量は、硬化性樹脂組成物100質量部中0.001～15質量部の範囲であることが好ましい。

[0063] また、本発明の硬化性樹脂組成物に高い難燃性が求められる用途に用いる場合には、実質的にハロゲン原子を含有しない非ハロゲン系難燃剤を配合してもよい。

[0064] 前記非ハロゲン系難燃剤は、例えば、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、シリコン系難燃剤、無機系難燃剤、有機金属塩系難燃剤等が挙げられ、それらの使用に際しても何等制限されるものではなく、単独で使用しても、同一系の難燃剤を複数用いても良く、また、異なる系の難燃剤を組み合わせ用いることも可能である。

[0065] 前記リン系難燃剤は、無機系、有機系のいずれも使用することができる。無機系化合物としては、例えば、赤リン、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸アンモニウム類、リン酸アミド等の無機系含窒素リン化合物が挙げられる。

[0066] また、前記赤リンは、加水分解等の防止を目的として表面処理が施されていることが好ましく、表面処理方法としては、例えば、(i) 水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、硝酸ビスマス又はこれらの混合物等の無機化合物で被覆処理する方法、(ii) 水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等の無機化合物、及びフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂の混合物で被覆処理する方法、(iii) 水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等の無機化合物の被膜の上にフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂で二重に被覆処理する方法等が挙げられる。

[0067] 前記有機リン系化合物は、例えば、リン酸エステル化合物、ホスホン酸化合物、ホスフィン酸化合物、ホスフィンオキシド化合物、ホスホラン化合物、有機系含窒素リン化合物等の汎用有機リン系化合物の他、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-(2, 5-ジヒドロオキシフェニル)-10H-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-(2, 7-ジヒドロオキシナフチル)-10H-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オ

キシド等の環状有機リン化合物及びそれをエポキシ樹脂やフェノール樹脂等の化合物と反応させた誘導体等が挙げられる。

[0068] これらリン系難燃剤の配合量としては、リン系難燃剤の種類、樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した樹脂組成物100質量部中、赤リンを非ハロゲン系難燃剤として使用する場合には0.1質量部～2.0質量部の範囲で配合することが好ましく、有機リン化合物を用いる場合には同様に0.1質量部～10.0質量部の範囲で配合することが好ましく、0.5質量部～6.0質量部の範囲で配合することがより好ましい。

[0069] また前記リン系難燃剤を使用する場合、該リン系難燃剤にハイドロタルサイト、水酸化マグネシウム、ホウ素化合物、酸化ジルコニウム、黒色染料、炭酸カルシウム、ゼオライト、モリブデン酸亜鉛、活性炭等を併用してもよい。

[0070] 前記窒素系難燃剤は、例えば、トリアジン化合物、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物、フェノチアジン等が挙げられ、トリアジン化合物、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物が好ましい。

[0071] 前記トリアジン化合物は、例えば、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メロン、メラム、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、ポリリン酸メラミン、トリグアナミン等の他、例えば、(1) 硫酸グアニルメラミン、硫酸メレム、硫酸メラムなどの硫酸アミノトリアジン化合物、(2) フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール等のフェノール類と、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ホルムグアナミン等のメラミン類及びホルムアルデヒドとの共縮合物、(3) 前記(2)の共縮合物とフェノールホルムアルデヒド縮合物等のフェノール樹脂類との混合物、(4) 前記(2)、(3)を更に桐油、異性化アマニ油等で変性したもの等が挙げられる。

[0072] 前記シアヌル酸化合物は、例えば、シアヌル酸、シアヌル酸メラミン等を

挙げることができる。

[0073] 前記窒素系難燃剤の配合量としては、窒素系難燃剤の種類、樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した樹脂組成物100質量部中、0.05～10質量部の範囲で配合することが好ましく、0.1質量部～5質量部の範囲で配合することがより好ましい。

[0074] また前記窒素系難燃剤を使用する際、金属水酸化物、モリブデン化合物等を併用してもよい。

[0075] 前記シリコン系難燃剤は、ケイ素原子を含有する有機化合物であれば特に制限がなく使用でき、例えば、シリコンオイル、シリコンゴム、シリコン樹脂等が挙げられる。前記シリコン系難燃剤の配合量としては、シリコン系難燃剤の種類、樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した樹脂組成物100質量部中、0.05～20質量部の範囲で配合することが好ましい。また前記シリコン系難燃剤を使用する際、モリブデン化合物、アルミナ等を併用してもよい。

[0076] 前記無機系難燃剤は、例えば、金属水酸化物、金属酸化物、金属炭酸塩化合物、金属粉、ホウ素化合物、低融点ガラス等が挙げられる。

[0077] 前記金属水酸化物は、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ジルコニウム等を挙げることができる。

[0078] 前記金属酸化物は、例えば、モリブデン酸亜鉛、三酸化モリブデン、スズ酸亜鉛、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等を挙げることができる。

[0079] 前記金属炭酸塩化合物は、例えば、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、炭

酸鉄、炭酸コバルト、炭酸チタン等を挙げることができる。

[0080] 前記金属粉は、例えば、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ等を挙げることができる。

[0081] 前記ホウ素化合物は、例えば、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸、ホウ砂等を挙げることができる。

[0082] 前記低融点ガラスは、例えば、シープリー（ボクスイ・ブラウン社）、水和ガラス $\text{SiO}_2\text{--MgO--H}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{ZnO--P}_2\text{O}_5\text{--MgO}$ 系、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3\text{--PbO--MgO}$ 系、 P--Sn--O--F 系、 $\text{PbO--V}_2\text{O}_5\text{--TeO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ 系、ホウ珪酸鉛系等のガラス状化合物を挙げることができる。

[0083] 前記無機系難燃剤の配合量としては、無機系難燃剤の種類、樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した樹脂組成物 100 質量部中、0.05 質量部～20 質量部の範囲で配合することが好ましく、0.5 質量部～15 質量部の範囲で配合することがより好ましい。

[0084] 前記有機金属塩系難燃剤は、例えば、フェロセン、アセチルアセトナート金属錯体、有機金属カルボニル化合物、有機コバルト塩化合物、有機スルホン酸金属塩、金属原子と芳香族化合物又は複素環化合物がイオン結合又は配位結合した化合物等が挙げられる。

[0085] 前記有機金属塩系難燃剤の配合量としては、有機金属塩系難燃剤の種類、樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した樹脂組成物 100 質量部中、0.005 質量部～10 質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0086] 本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じて無機充填材を配合することができる。前記無機充填材は、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、

窒化珪素、水酸化アルミ等が挙げられる。前記無機充填材の配合量を特に大きくする場合は溶融シリカを用いることが好ましい。前記溶融シリカは破砕状、球状のいずれでも使用可能であるが、溶融シリカの配合量を高め且つ成形材料の溶融粘度の上昇を抑制するためには、球状のものを主に用いる方が好ましい。更に球状シリカの配合量を高めるためには、球状シリカの粒度分布を適当に調整することが好ましい。その充填率は難燃性を考慮して、高い方が好ましく、エポキシ樹脂組成物の全質量に対して20質量%以上が特に好ましい。また導電ペーストなどの用途に使用する場合は、銀粉や銅粉等の導電性充填剤を用いることができる。

[0087] 本発明の硬化性樹脂組成物は、この他、必要に応じて、シランカップリング剤、離型剤、顔料、乳化剤等の種々の配合剤を添加することができる。

[0088] <硬化性樹脂組成物の用途>

本発明の硬化性樹脂組成物は、半導体封止材料、半導体装置、プリプレグ、プリント回路基板、ビルドアップ基板、ビルドアップフィルム、繊維強化複合材料、繊維強化樹脂成形品、導電ペースト等に適用することができる。

[0089] 1. 半導体封止材料

本発明の硬化性樹脂組成物から半導体封止材料を得る方法としては、前記硬化性樹脂組成物、及び無機充填剤等の配合剤とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に溶融混合する方法が挙げられる。その際、無機充填剤としては、通常、溶融シリカが用いられるが、パワーランジスタ、パワーIC用高熱伝導半導体封止材として用いる場合は、溶融シリカよりも熱伝導率の高い結晶シリカ、アルミナ、窒化ケイ素などの高充填化、または溶融シリカ、結晶性シリカ、アルミナ、窒化ケイ素などを用いるとよい。その充填率は硬化性樹脂組成物100質量部当たり、無機充填剤を30質量部～95質量部の範囲で用いることが好ましく、中でも、難燃性や耐湿性や耐半田クラック性の向上、線膨張係数の低下を図るためには、70質量部以上がより好ましく、80質量部以上であることがさらに好ましい。

[0090] 2. 半導体装置

本発明の硬化性樹脂組成物から半導体装置を得る方法としては、前記半導体封止材料を注型、或いはトランスファー成形機、射出成形機などを用いて成形し、さらに50～200℃で2～10時間の間、加熱する方法が挙げられる。

[0091] 3. プリプレグ

本発明の硬化性樹脂組成物からプリプレグを得る方法としては、有機溶剤を配合してワニス化した硬化性樹脂組成物を、補強基材（紙、ガラス布、ガラス不織布、アラミド紙、アラミド布、ガラスマット、ガラスロービング布など）に含浸したのち、用いた溶剤種に応じた加熱温度、好ましくは50～170℃で加熱することによって、得る方法が挙げられる。この時用いる樹脂組成物と補強基材の質量割合としては、特に限定されないが、通常、プリプレグ中の樹脂分が20質量%～60質量%となるように調製することが好ましい。

[0092] ここで用いる有機溶剤としては、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、メトキシプロパノール、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、エチルジグリコールアセテート、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が挙げられ、その選択や適正な使用量は用途によって適宜選択し得るが、例えば、下記のようにプリプレグからプリント回路基板をさらに製造する場合には、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド等の沸点が160℃以下の極性溶剤を用いることが好ましく、また、不揮発分が40質量%～80質量%となる割合で用いることが好ましい。

[0093] 4. プリント回路基板

本発明の硬化性樹脂組成物からプリント回路基板を得る方法としては、前記プリプレグを、常法により積層し、適宜銅箔を重ねて、1～10MPaの加圧下に170～300℃で10分～3時間、加熱圧着させる方法が挙げられる。

[0094] 5. ビルドアップ基板

本発明の硬化性樹脂組成物からビルドアップ基板を得る方法としては、工程1～3を経由する方法が挙げられる。工程1では、まず、ゴム、フィラーなどを適宜配合した前記硬化性樹脂組成物を、回路を形成した回路基板にスプレーコーティング法、カーテンコーティング法等を用いて塗布した後、硬化させる。工程2では、必要に応じて、硬化性樹脂組成物が塗布された回路基板に所定のスルーホール部等の穴あけを行った後、粗化剤により処理し、その表面を湯洗することによって、前記基板に凹凸を形成させ、銅などの金属をめっき処理する。工程3では、工程1～2の操作を所望に応じて順次繰り返し、樹脂絶縁層及び所定の回路パターンの導体層を交互にビルドアップしてビルドアップ基板を成形する。なお、前記工程において、スルーホール部の穴あけは、最外層の樹脂絶縁層の形成後に行うとよい。また、本発明のビルドアップ基板は、銅箔上で当該樹脂組成物を半硬化させた樹脂付き銅箔を、回路を形成した配線基板上に、170～300℃で加熱圧着することで、粗化面を形成、メッキ処理の工程を省き、ビルドアップ基板を作製することも可能である。

[0095] 6. ビルドアップフィルム

本発明の硬化性樹脂組成物からビルドアップフィルムを得る方法としては、例えば、支持フィルム上に硬化性樹脂組成物を塗布したのち、乾燥させて、支持フィルムの上に樹脂組成物層を形成する方法が挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物をビルドアップフィルムに用いる場合、該フィルムは、真空ラミネート法におけるラミネートの温度条件（通常70℃～140℃）で軟化し、回路基板のラミネートと同時に、回路基板に存在するビアホール或いはスルーホール内の樹脂充填が可能な流動性（樹脂流れ）を示すことが肝要であり、このような特性を発現するよう前記各成分を配合することが好ましい。

[0096] ここで、回路基板のスルーホールの直径は通常0.1～0.5mm、深さは通常0.1～1.2mmであり、通常この範囲で樹脂充填を可能とするの

が好ましい。なお回路基板の両面をラミネートする場合はスルーホールは1／2程度充填されることが望ましい。

[0097] 前記したビルドアップフィルムを製造する具体的な方法としては、有機溶剤を配合してワニス化した樹脂組成物を調製した後、支持フィルム（Y）の表面に、前記組成物を塗布し、更に加熱、あるいは熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥して樹脂組成物の層（X）を形成する方法が挙げられる。

[0098] ここで用いる有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を用いることが好ましく、また、不揮発分30質量%～60質量%となる割合で使うことが好ましい。

[0099] なお、形成される前記樹脂組成物の層（X）の厚さは、通常、導体層の厚さ以上とする必要がある。回路基板が有する導体層の厚さは通常5～70μmの範囲であるので、樹脂組成物層の厚さは10～100μmの厚みを有するのが好ましい。なお、本発明における前記樹脂組成物の層（X）は、後述する保護フィルムで保護されていてもよい。保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。

[0100] 前記した支持フィルム及び保護フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、更には離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを挙げることができる。なお、支持フィルム及び保護フィルムはマッド処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。支持フィルムの厚さは特に限定されないが、通常10～150μmであり、好ましくは25～50μmの範囲で用いられる。また保護フィルムの厚さ

は $1 \sim 40 \mu\text{m}$ とするのが好ましい。

[0101] 前記した支持フィルム（Y）は、回路基板にラミネートした後に、或いは加熱硬化することにより絶縁層を形成した後に、剥離される。ビルドアップフィルムを構成する樹脂組成物層が加熱硬化した後に支持フィルム（Y）を剥離すれば、硬化工程でのゴミ等の付着を防ぐことができる。硬化後に剥離する場合、通常、支持フィルムには予め離型処理が施される。

[0102] なお、前記のようにして得られたビルドアップフィルムから多層プリント回路基板を製造することができる。例えば、前記樹脂組成物の層（X）が保護フィルムで保護されている場合はこれらを剥離した後、前記樹脂組成物の層（X）を回路基板に直接接するように回路基板の片面又は両面に、例えば真空ラミネート法によりラミネートする。ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。また必要により、ラミネートを行う前にビルドアップフィルム及び回路基板を必要により加熱（プレヒート）しておいてもよい。ラミネートの条件は、圧着温度（ラミネート温度）を $70 \sim 140^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、圧着圧力を $1 \sim 11 \text{ kgf/cm}^2$ ($9.8 \times 10^4 \sim 107.9 \times 10^4 \text{ N/m}^2$) とすることが好ましく、空気圧を 20 mmHg (26.7 hPa) 以下の減圧下でラミネートすることが好ましい。

[0103] 7. 繊維強化複合材料

本発明の樹脂組成物から繊維強化複合材料（樹脂が強化繊維に含浸したシート状の中間材料）を得る方法としては、樹脂組成物を構成する各成分を均一に混合してワニス进行调整し、次いでこれを強化繊維からなる強化基材に含浸した後、重合反応させることにより製造する方法が挙げられる。

[0104] かかる重合反応を行う際の硬化温度は、具体的には、 $50 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲であることが好ましく、特に、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ で硬化させ、タックフリー状の硬化物にした後、更に、 $120 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度条件で処理することが好ましい。

[0105] ここで、強化繊維は、有撚糸、解撚糸、又は無撚糸などいずれでも良いが

、解燃系や無燃系が、繊維強化プラスチック製部材の成形性と機械強度を両立することから、好ましい。さらに、強化繊維の形態は、繊維方向が一方向に引き揃えたものや、織物が使用できる。織物では、平織り、朱子織りなどから、使用する部位や用途に応じて自由に選択することができる。具体的には、機械強度や耐久性に優れることから、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維などが挙げられ、これらの2種以上を併用することもできる。これらの中でもとりわけ成形品の強度が良好なものとなる点から炭素繊維が好ましく、かかる、炭素繊維は、ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、レーヨン系などの各種のものが使用できる。中でも、容易に高強度の炭素繊維が得られるポリアクリロニトリル系のものが好ましい。ここで、ワニス強化繊維からなる強化基材に含浸して繊維強化複合材料とする際の強化繊維の使用量は、該繊維強化複合材料中の強化繊維の体積含有率が40%～85%の範囲となる量であることが好ましい。

[0106] 8. 繊維強化樹脂成形品

本発明の樹脂組成物から繊維強化成形品（樹脂が強化繊維に含浸したシート状部材が硬化した成形品）を得る方法としては、型に繊維骨材を敷き、前記ワニスを多重積層してゆくハンドレイアップ法やスプレーアップ法、オス型・メス型のいずれかを使用し、強化繊維からなる基材にワニスを含浸させながら積み重ねて成形、圧力を成形物に作用させることのできるフレキシブルな型をかぶせ、気密シールしたものを真空（減圧）成型する真空バッグ法、あらかじめ強化繊維を含有するワニスをシート状にしたものを金型で圧縮成型するSMCプレス法、繊維を敷き詰めた合わせ型に前記ワニスを注入するRTM法などにより、強化繊維に前記ワニスを含浸させたプリプレグを製造し、これを大型のオートクレーブで焼き固める方法などが挙げられる。なお、前記で得られた繊維強化樹脂成形品は、強化繊維と樹脂組成物の硬化物とを有する成形品であり、具体的には、繊維強化成形品中の強化繊維の量は、40質量%～70質量%の範囲であることが好ましく、強度の点から50質量%～70質量%の範囲であることが特に好ましい。

[0107] 9. 導電ペースト

本発明の樹脂組成物から導電ペーストを得る方法としては、例えば、微細導電性粒子を該硬化性樹脂組成物中に分散させる方法が挙げられる。前記導電ペーストは、用いる微細導電性粒子の種類によって、回路接続用ペースト樹脂組成物や異方性導電接着剤とすることができる。

実施例

[0108] 次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明するが、以下において「部」及び「%」は特に断わりのない限り質量基準である。尚、GPC、¹³C-NMRスペクトルは以下の条件にて測定した。

[0109] <GPC測定条件>

測定装置 : 東ソー株式会社製「HLC-8320 GPC」、

カラム : 東ソー株式会社製ガードカラム「HXL-L」

+ 東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+ 東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+ 東ソー株式会社製「TSK-GEL G3000HXL」

+ 東ソー株式会社製「TSK-GEL G4000HXL」

検出器 : RI (示差屈折計)

データ処理 : 東ソー株式会社製「GPCワークステーション EcoSEC-WorkStation」

測定条件 : カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0 ml / 分

標準 : 前記「GPCワークステーション EcoSEC-WorkStation」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

(使用ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

試料 : 樹脂固形分換算で1.0質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの(50 μ l)。

[0110] < ^{13}C -NMRの測定条件>

装置 : 日本電子株式会社製 AL-400、

測定モード : 逆ゲート付きデカップリング、

溶媒 : 重水素化クロロホルム、

パルス角度 : 30° パルス、

試料濃度 : 30wt%、

積算回数 : 4000回。

[0111] 合成例1

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、p-tert-ブチルフェノール900質量部(6.0mol)、蔞酸18質量部を仕込み、室温から98℃まで45分で昇温しながら攪拌した。続いて、42質量%ホルマリン水溶液54質量部(0.75mol)を2時間要して滴下した。滴下終了後、さらに98℃で1時間攪拌し、その後180℃まで3時間で昇温した。反応終了後、反応系内に残った水分と未反応物を加熱減圧下に除去しフェノールノボラック樹脂(A-1)を得た。得られたフェノールノボラック樹脂(A-1)の ^{13}C -NMRチャートを図1、GPCチャートを

図2に示す。フェノールノボラック樹脂(A-1)の水酸基当量は156 g / eq、150℃における溶融粘度(ICI)は0.1 dPa・s、(a) / (b)値は0.07、n=0体のGPC測定による面積比は0.8%であった。

[0112] 合成例2

p-tert-ブチルフェノール900質量部(6.0モル)を、p-tert-ブチルフェノール675質量部(4.3モル)、o-tert-ブチルフェノール225質量部(1.7モル)に変更した以外は合成例1と同様にして、フェノール樹脂(A-2)を得た。得られたフェノールノボラック樹脂(A-2)の水酸基当量は156 g / eq、150℃における溶融粘度(ICI)は0.1 dPa・s、(a) / (b)値は0.07、n=0体のGPC測定による面積比は0.4%であった。

[0113] 合成例3

p-tert-ブチルフェノール900質量部(6.0モル)を、p-tert-ブチルフェノール675質量部(4.3モル)と2,4-ジ-tert-ブチルフェノール225質量部(1.1モル)に、42質量%ホルマリン水溶液を343質量部(4.7モル)に変更した以外は合成例1と同様にして、フェノール樹脂(A-3)を得た。得られたフェノールノボラック樹脂(A-3)の¹³C-NMRチャートを図3、GPCチャートを図4に示す。フェノールノボラック樹脂(A-3)の水酸基当量は166 g / eq、150℃における溶融粘度(ICI)は0.2 dPa・s、(a) / (b)値は0.08、n=0体のGPC測定による面積比は0.7%であった。

[0114] 比較合成例1

42質量%ホルマリン水溶液を369質量部(5.1モル)とした以外は合成例1と同様にして、フェノール樹脂(A'-1)を得た。得られたフェノールノボラック樹脂(A'-1)の¹³C-NMRチャートを図5、GPCチャートを図6に示す。得られたフェノールノボラック樹脂(A'-1)の水酸基当量は157 g / eq、(a) / (b)値は0.315、n=0体の

面積は0.6%であった。

[0115] 比較合成例2

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、フェノールノボラック樹脂(A'-1)100質量部、p-tert-ブチルフェノール4質量部を仕込み、150℃で3時間混合しフェノールノボラック樹脂(A'-2)を得た。得られたフェノールノボラック樹脂(A'-2)の¹³C-NMRチャートを図7、GPCチャートを図8に示す。フェノールノボラック樹脂(A'-2)の水酸基当量は157g/eq、[a]/[b]値は0.298、n=0体の面積は4.4%であった。

[0116] 比較合成例3

p-tert-ブチルフェノール900質量部(6.0モル)を、p-tert-ブチルフェノール675質量部(4.3モル)、p-tert-オクチルフェノール225質量部(1.1モル)に、42質量%ホルマリン水溶液を343質量部(4.7モル)に変更した以外は合成例1と同様にして、フェノール樹脂(A'-3)を得た。得られたフェノールノボラック樹脂(A'-3)の¹³C-NMRチャートを図9、GPCチャートを図10に示す。フェノールノボラック樹脂(A'-3)の水酸基当量は168g/eq、150℃における溶融粘度(ICI)は1.9dPa·s、(a)/(b)値は0.37、n=0体のGPC測定による面積比は5.1%であった。

[0117] 下記化合物を表1～2に示す組成で配合したのち、2本ロールを用いて90℃の温度で5分間溶融混練して目的の硬化性樹脂組成物を調製した。なお、表1～2における略号は、下記の化合物を意味している。

- ・樹脂A-1：合成例1で得られたフェノールノボラック樹脂
- ・樹脂A-2：合成例2で得られたフェノールノボラック樹脂
- ・樹脂A-3：合成例3で得られたフェノールノボラック樹脂
- ・樹脂A'-1：比較合成例1で得られたフェノールノボラック樹脂
- ・樹脂A'-2：比較合成例2で得られたフェノールノボラック樹脂
- ・樹脂A'-3：比較合成例3で得られたフェノールノボラック樹脂

・樹脂A' - 4 : 2, 2 ' - メチレンビス (4 - ターシャリーブチルフェノール) (水酸基当量 156 g / eq、(a) / (b) 値 0、n = 0 体面積 0 %)

・エポキシ樹脂：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「N-655-E X P-S」当量：201 g / eq (DIC株式会社製)

・TPP：トリフェニルホスフィン

・溶融シリカ：球状シリカ「FB-560」電気化学株式会社製

・シランカップリング剤：γ-グリシドキシトリエトキシシラン「KBM-403」信越化学工業株式会社製

・カルナウバワックス：「PEARL WAX No. 1-P」電気化学株式会社製

[0118] <流動性の測定>

前記で得られた硬化性樹脂組成物を試験用金型に注入し、175℃、70 kg / cm²、120秒の条件でスパイラルフロー値を測定した。その結果を表1～2に示す。

[0119] 次いで、前記で得られた硬化性樹脂組成物を粉砕して得られたものを、トランスファー成形機にて、圧力70 kg / cm²、温度175℃、時間180秒でφ50 mm×3 (t) mmの円板状に成形し、180℃で5時間さらに硬化した。

[0120] <ガラス転移温度、弾性率の測定>

前記で作製した成形物を厚さ0.8 mmの硬化物を幅5 mm、長さ54 mmのサイズに切り出し、これを試験片1とした。この試験片1を粘弾性測定装置 (DMA：レオメトリック社製固体粘弾性測定装置「RSA II」、レクタングュラーテンション法：周波数1 Hz、昇温速度3℃ / 分) を用いて、弾性率変化が最大となる (tan δ 変化率が最も大きい) 温度をガラス転移温度、40℃での貯蔵弾性率を常温弾性率、260℃での貯蔵弾性率を熱時弾性率として測定した。

[0121] <成形時の収縮率の測定>

トランスファー成形機（コータキ精機製、KTS-15-1.5C）を用いて、金型温度150℃、成形圧力9.8MPa、硬化時間600秒の条件下で、樹脂組成物を注入成形して、縦110mm、横12.7mm、厚さ1.6mmの試験片を作製した。その後試験片を175℃で5時間ポストキュアし、金型キャビティの内径寸法と、室温（25℃）での試験片の外径寸法とを測定し、下記式により収縮率を算出した。

収縮率（％）＝ {（金型の内径寸法）－（25℃での硬化物の縦方向の寸法）} ÷ （175℃での金型キャビティの内径寸法）× 100（％）

これらの結果を表1～2に示す。

[0122] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
フェノール樹脂	A-1	211	211				
	A-2			211	211		
	A-3					218	218
	A'-1						
	A'-2						
	A'-3						
	A'-4						
エポキシ樹脂	N-655-EXP-S	272	272	272	272	265	265
TPP		5	5	5	5	5	5
溶融シリカ		500	0	500	0	500	0
シランカップリング剤		7	0	7	0	7	0
カルナウバワックス		5	0	5	0	5	0
測定結果							
スパイラルフロー（cm）		111	—	115	—	121	—
ガラス転移温度（℃）		—	122	—	121	—	125
常温弾性率（MPa）		—	2600	—	2500	—	2200
熱時弾性率（MPa）		—	5	—	4	—	3
成形時の収縮率（％）		0.7	—	0.8	—	0.6	—

[0123]

[表2]

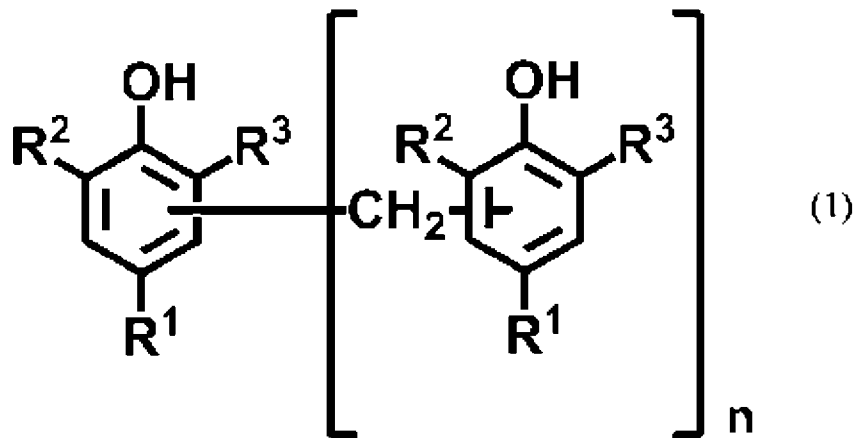
		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
フェノール樹脂	A-1								
	A-2								
	A-3								
	A'-1	212	212						
	A'-2			212	212				
	A'-3					220	220		
	A'-4							211	211
エポキシ樹脂	N-655-EXPS	271	271	271	271	263	263	272	272
TPP		5	5	5	5	5	5	5	5
溶融シリカ		500	0	500	0	500	0	500	500
シランカップリング剤		7	0	7	0	7	0	7	7
カルナウバワックス		5	0	5	0	5	0	5	5
測定結果									
スパイラルフロー (cm)		91	-	99	-	85	-	110	-
ガラス転移温度 (°C)		-	122	-	119	-	111	-	117
常温弾性率 (MPa)		-	2600	-	2500	-	2600	-	2900
熱弾性率 (MPa)		-	8	-	6	-	8	-	5
成形時の収縮率 (%)		1.1	-	1.2	-	1.0	-	1.0	-

請求の範囲

[請求項1] 炭素数4～8のアルキル基を芳香環上の置換基として有するアルキルフェノール(1)がメチレン基を介して連結されてなるアルキルフェノールノボラック樹脂であり、
 ^{13}C -NMR測定における146～148ppmの積分値(a)と146～153ppmの積分値(b)との比(a)/(b)が0.05～0.30の範囲であって、且つ
 GPC測定におけるアルキルフェノール(1)の面積比が0.01～3.0%の範囲であることを特徴とするフェノールノボラック樹脂。

[請求項2] 前記フェノールノボラック樹脂が下記一般式(1)

[化1]



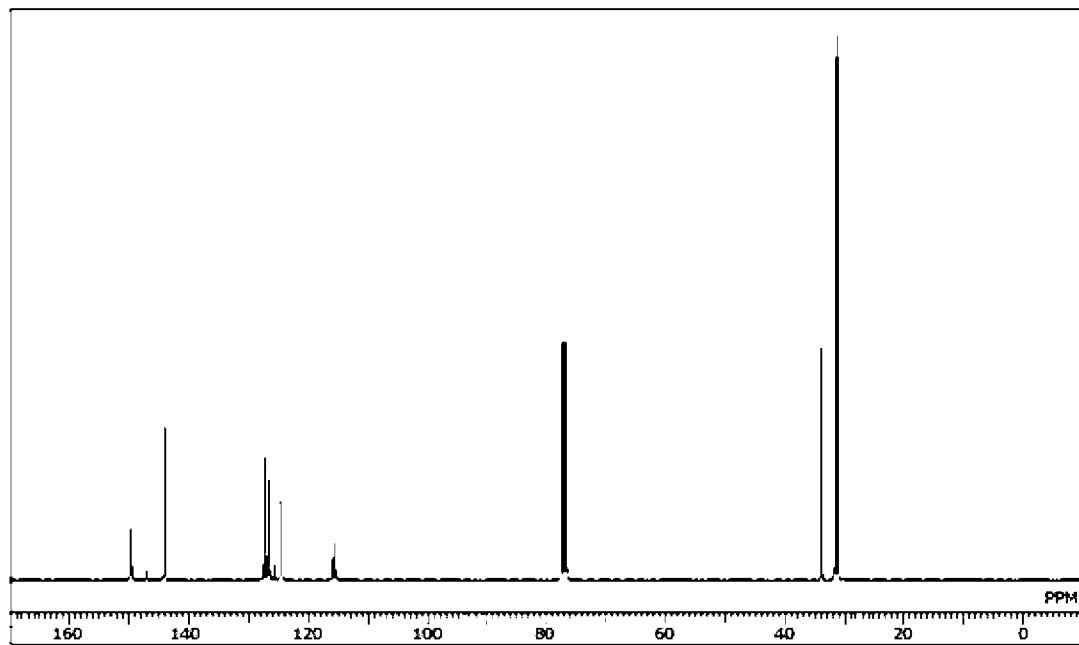
〔式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数4～8のアルキル基であり、少なくともいずれか1つは炭素数4～8のアルキル基であって、 n は0～5の整数である。〕

で表されるものであって、GPC測定における $n=0$ 体の面積比が0.01～3.0%の範囲である請求項1記載のフェノールノボラック樹脂。

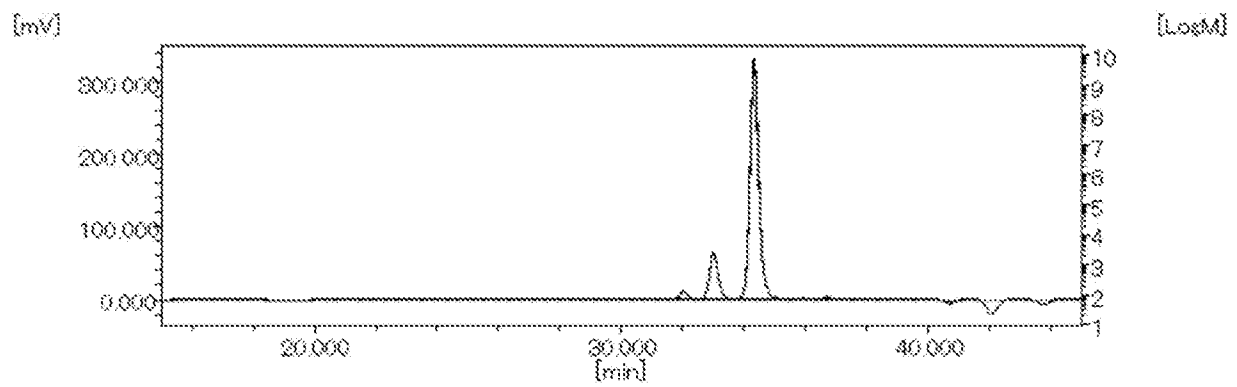
[請求項3] 前記一般式(1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 の何れか1つ又は2つが t -ブチル基であり、残りが水素原子である請求項2記載のフェノールノボラック樹脂。

- [請求項4] 前記フェノールノボラック樹脂の150℃における1C1粘度が0.01～3.0dPa・sである請求項1～3の何れか1項記載のフェノールノボラック樹脂。
- [請求項5] 請求項1～3の何れか1項記載のフェノールノボラック樹脂と、水酸基と反応する官能基を有する樹脂とを必須成分とする硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記水酸基と反応する官能基を有する樹脂がエポキシ樹脂である請求項5記載の硬化性樹脂組成物
- [請求項7] 更に、前記フェノールノボラック樹脂以外のエポキシ樹脂用硬化剤を含有する請求項6記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項5～7の何れか1項記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。
- [請求項9] 請求項5～7の何れか1項記載の硬化性樹脂組成物と無機充填材とを含有する半導体封止材料。
- [請求項10] 請求項9に記載の半導体封止材料の硬化物である半導体装置。
- [請求項11] 請求項5～7の何れか1項記載の硬化性樹脂組成物と補強基材とを有する含浸基材の半硬化物であるプリプレグ。
- [請求項12] 請求項5～7の何れか1項記載の硬化性樹脂組成物の板状賦形物と銅箔とからなる回路基板。
- [請求項13] 請求項5～7の何れか1項記載の硬化性樹脂組成物の硬化物と基材フィルムとからなるビルドアップフィルム。
- [請求項14] 請求項5～7の何れか1項記載の硬化性樹脂組成物と強化繊維とを含有する繊維強化複合材料。
- [請求項15] 請求項14記載の繊維強化複合材料の硬化物である繊維強化成形品。

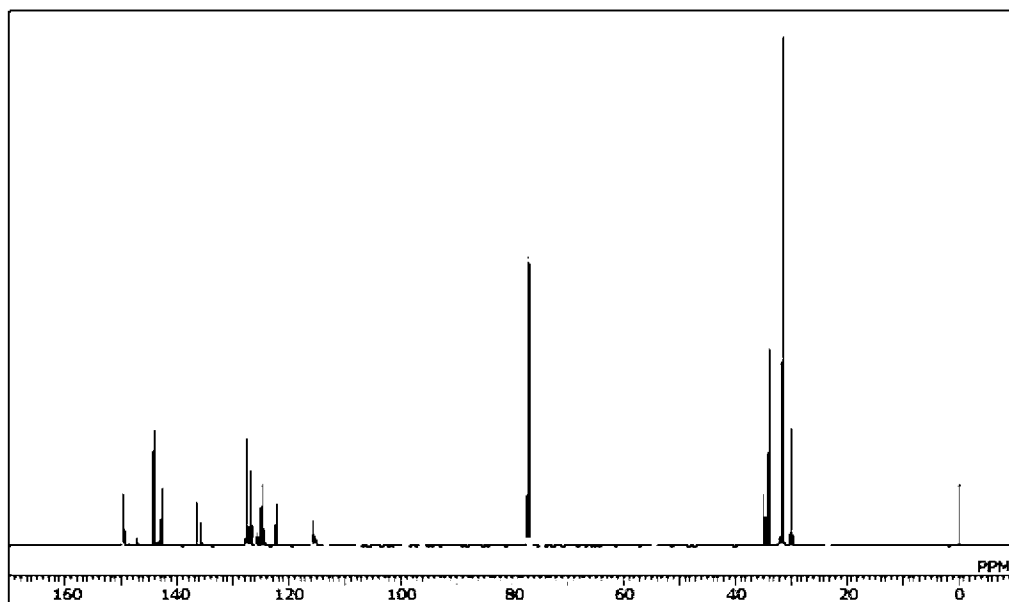
[図1]



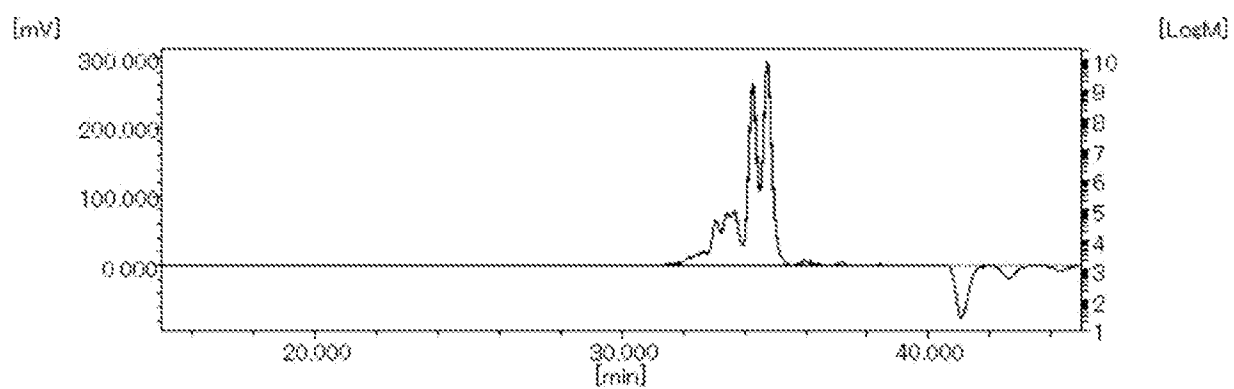
[図2]



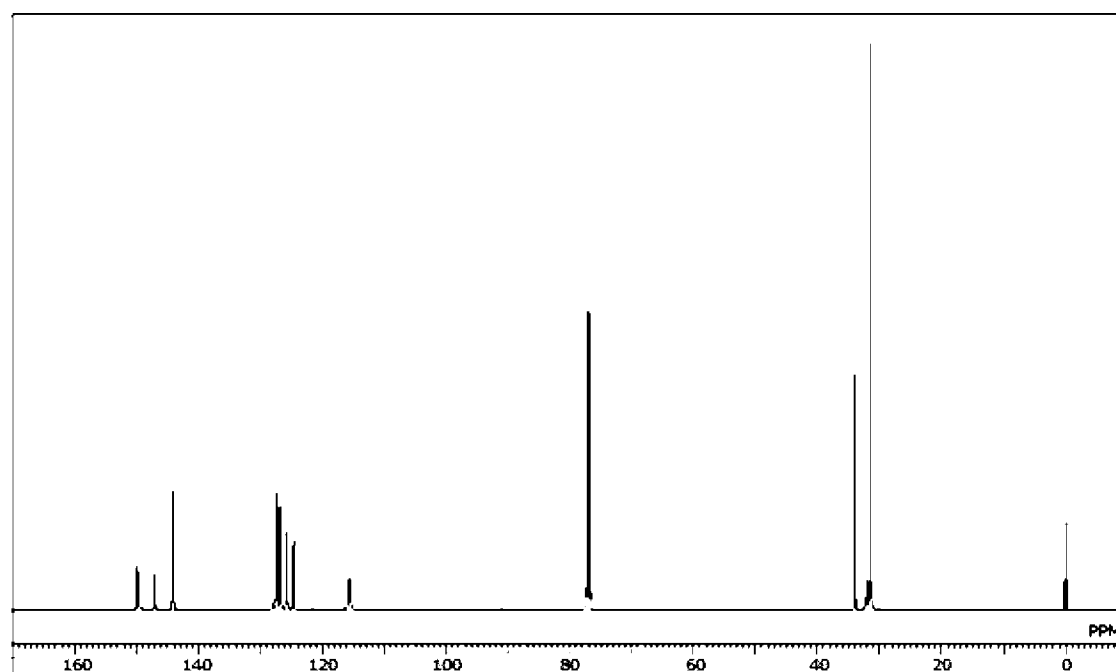
[図3]



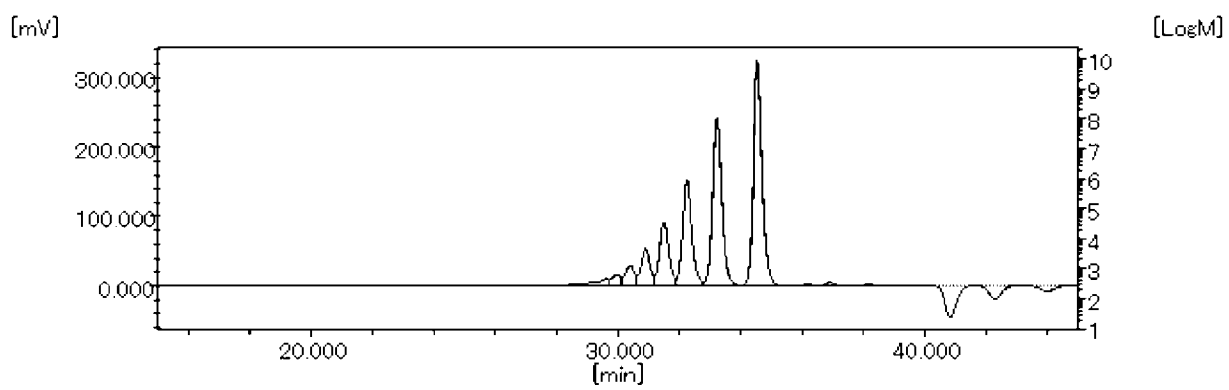
[図4]



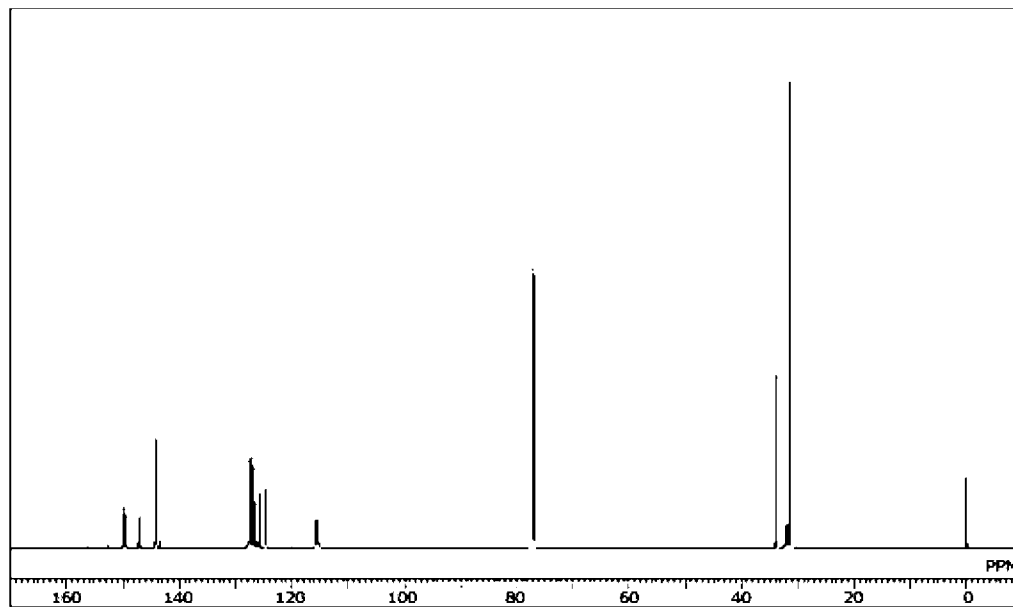
[図5]



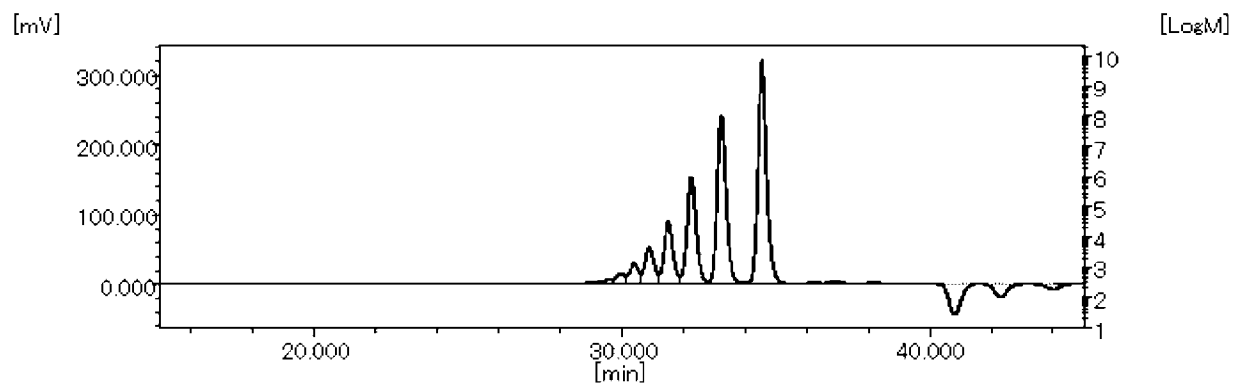
[図6]



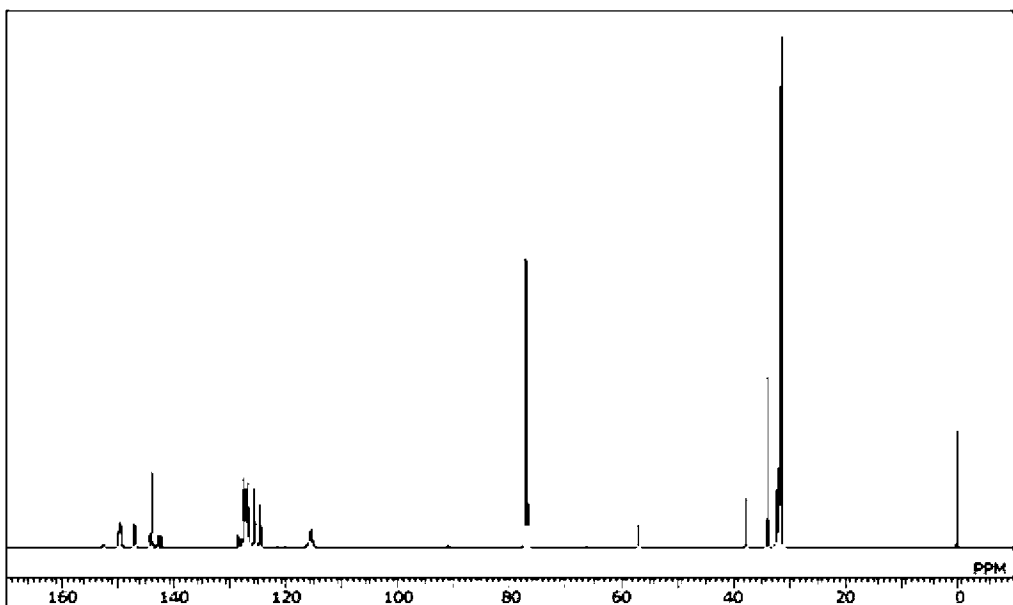
[図7]



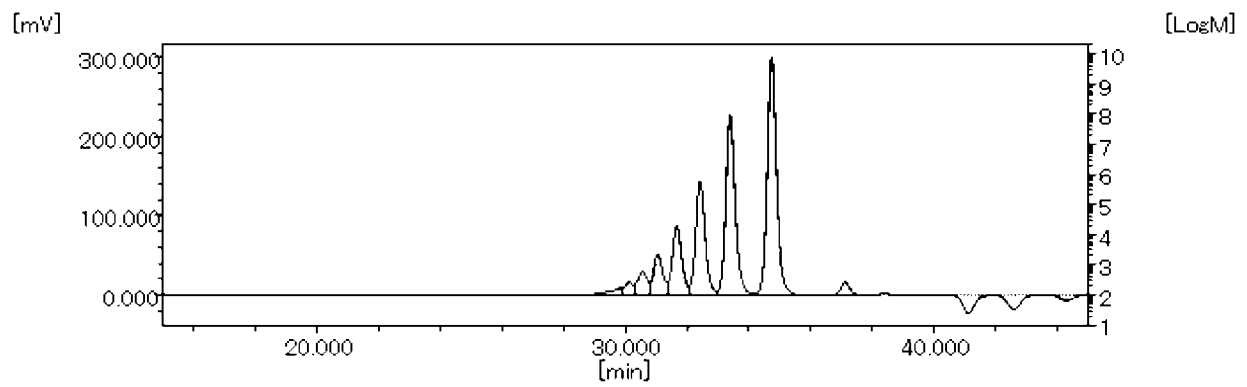
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G8/12(2006.01)i, C08G59/62(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, H01L23/14(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)

C08G8/12, C08G59/62, C08J5/04, H01L23/14, H01L23/29, H01L23/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-238618 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 26 August 2004 (26.08.2004), claims; paragraphs [0009], [0048]; examples; particularly, examples 5, 10 (Family: none)	1-4 5-15
Y	JP 2002-302525 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 18 October 2002 (18.10.2002), paragraph [0001] (Family: none)	5-15
Y	WO 2012/141174 A1 (Gunei Chemical Industry Co., Ltd.), 18 October 2012 (18.10.2012), paragraph [0002] & TW 201302837 A	5-15

☒ 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
01 September 2017 (01.09.17)

Date of mailing of the international search report
12 September 2017 (12.09.17)

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/JP2017/022074

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-74220 A (DIC Corp.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0001], [0049] (Family: none)	5-15
Y	JP 2010-235643 A (DIC Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), paragraphs [0063], [0095] (Family: none)	5-15
A	JP 2009-96894 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 8-193110 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 30 July 1996 (30.07.1996), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 6-49159 A (Sumitomo Durez Co., Ltd.), 22 February 1994 (22.02.1994), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 6-41262 A (The Dow Chemical Co.), 15 February 1994 (15.02.1994), entire text & US 4649188 A whole document & WO 1986/004075 A1 & EP 209572 A1	1-15
A	JP 62-212410 A (Asahi Ciba Co., Ltd.), 18 September 1987 (18.09.1987), entire text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G8/12(2006.01)i, C08G59/62(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, H01L23/14(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. C08G8/12, C08G59/62, C08J5/04, H01L23/14, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

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	JP 2004-238618 A (住友ベークライト株式会社) 2004.08.26, 特許請求の範囲、【0009】、【0048】、実施例、特に実施例5, 10 (ファミリーなし)	1-4 5-15
Y	JP 2002-302525 A (住友ベークライト株式会社) 2002.10.18, 【0001】 (ファミリーなし)	5-15
Y	WO 2012/141174 A1 (群栄化学工業株式会社) 2012.10.18, 【0002】 & TW 201302837 A	5-15

☑ 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

01.09.2017

国際調査報告の発送日

12.09.2017

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)

大久保 智之

4 J

3446

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
Y	JP 2011-74220 A (D I C株式会社) 2011. 04. 14, 【0 0 0 1】、【0 0 4 9】 (ファミリーなし)	5-15
Y	JP 2010-235643 A (D I C株式会社) 2010. 10. 21, 【0 0 6 3】、【0 0 9 5】 (ファミリーなし)	5-15
A	JP 2009-96894 A (昭和高分子株式会社) 2009. 05. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 8-193110 A (日本化薬株式会社) 1996. 07. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 6-49159 A (住友デュレズ株式会社) 1994. 02. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 6-41262 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 1994. 02. 15, 全文 & US 4649188 A, whole document & WO 1986/004075 A1 & EP 209572 A1	1-15
A	JP 62-212410 A (旭チバ株式会社) 1987. 09. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-15