

(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
2017年11月2日(02.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/188455 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/62 (2006.01) C08G 59/32 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/017100

(22) 国際出願日: 2017年4月28日(28.04.2017)

(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 2016-091768 2016年4月28日(28.04.2016) JP

(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: 石黒 正 (ISHIGURO, Tadashi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9

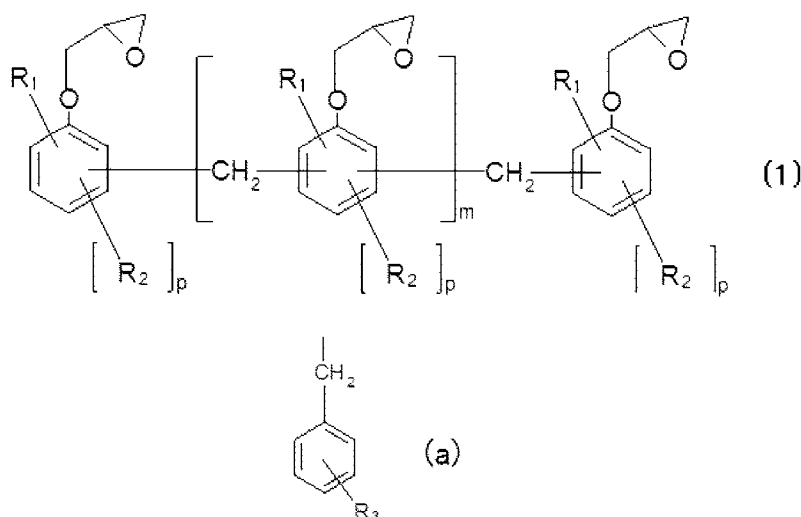
番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
馬場 徹 (BABA, Toru); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(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, 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,

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION AND ELECTRONIC COMPONENT DEVICE

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物及び電子部品装置



(57) Abstract: Provided is an epoxy resin composition containing an epoxy resin including a compound represented by general formula (1), and a curing agent including at least one selected from the group consisting of biphenylene type phenol aralkyl resin, phenol aralkyl resin, and triphenylmethane type phenol resin. R₁ moieties each independently represent a hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms, R₂ moieties represent a substituent group represented by formula (a), m represents a number from 0 to 20, p represents a range from 0.5 to 2.0, and R₃ moieties each independently represent a hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms.

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))

(57) 要約: 下記一般式(1)で示される化合物を含むエポキシ樹脂と、ビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂、フェノールアラルキル樹脂、及びトリフェニルメタン型フェノール樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む硬化剤と、を含有するエポキシ樹脂組成物。R₁は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~6の一価の炭化水素基を示し、R₂は式(a)で示される置換基を示し、mは0~20の数を示し、pは0.5~2.0を示し、R₃は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~6の一価の炭化水素基を示す。

明 細 書

発明の名称：エポキシ樹脂組成物及び電子部品装置

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂組成物及び電子部品装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子の高密度実装化が進んでいる。これに伴い、樹脂封止型半導体装置は従来のピン挿入型のパッケージから面実装型のパッケージが主流になっている。面実装型のＩＣ（Integrated Circuit）、ＬＳＩ（Large Scale Integration）等は、実装密度を高くし、実装高さを低くするために薄型且つ小型のパッケージになっている。そのため、素子のパッケージに対する占有面積が大きくなり、パッケージの厚さは非常に薄くなってきている。

[0003] 更に、これらのパッケージは従来のピン挿入型パッケージとは実装方法が異なっている。すなわち、ピン挿入型パッケージはピンを配線板に挿入した後、配線板の裏面からはんだ付けを行うため、パッケージが直接高温に曝されることがなかった。しかし、面実装型ＩＣは配線板表面に仮止めを行い、はんだバス、リフロー装置等で処理されるため、直接はんだ付け温度（リフロー温度）に曝される。この結果、パッケージが吸湿している場合、リフロー時にこの吸湿水分が気化して、発生した蒸気圧が剥離応力として働き、素子、リードフレーム等のインサートと封止材との間で剥離が発生し、パッケージクラックの発生及び電気的な特性不良の原因となる。そのため、はんだ耐熱性（耐リフロー性）に優れた封止材料の開発が望まれている。

[0004] 封止材料としては、低吸湿に加え、リードフレーム（材質として、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕ、Ｐｄ等）、チップ界面などの異種材料に対する接着性又は密着性の向上が強く求められている。これらの要求に対応するために、主材となるエポキシ樹脂に対して様々な検討がなされ、例えば、ビフェニル型エポキシ樹脂を用いる方法が検討されている（例えば、特許文献１参照）。また、上記背景から種々のエポキシ樹脂の改質剤が検討されており、その中の一例

として硫黄原子含有化合物（例えば、特許文献 2 及び 3 参照）並びに硫黄原子含有シランカップリング剤（例えば、特許文献 4 参照）がある。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭 6 4 － 6 5 1 1 6 号公報
特許文献2：特開平 1 1 － 1 2 4 4 2 号公報
特許文献3：特開 2 0 0 2 － 3 7 0 4 号公報
特許文献4：特開 2 0 0 0 － 1 0 3 9 4 0 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

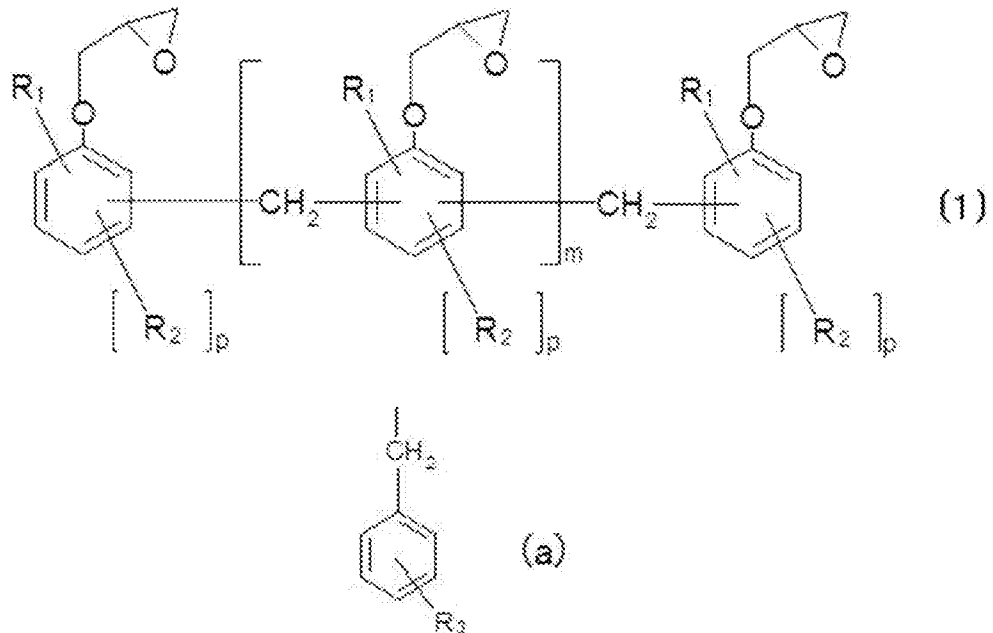
- [0006] しかしながら、硫黄原子含有シランカップリング剤（例えば、特許文献 4 参照）を用いた場合は A g、A u 等の貴金属との接着性の向上効果が乏しく、また、硫黄原子含有化合物（例えば、特許文献 2 及び 3 参照）を文献開示の量で添加しても貴金属との接着性が十分に向上せず、いずれも耐リフロー性を満足するに至っていない。
- [0007] 本発明の一形態はかかる状況に鑑みなされたもので、耐リフロー性に優れ、且つ流動性を低下させずに難燃性が良好なエポキシ樹脂組成物、及びこれにより封止された素子を備える電子部品装置を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定のエポキシ樹脂を配合したエポキシ樹脂組成物により上記の目的を達成しうることを見出した。
- [0009] < 1 > 下記一般式（1）で示される化合物を含むエポキシ樹脂と、
ビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂、フェノールアラルキル樹脂、及びトリフェニルメタン型フェノール樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む硬化剤と、

を含有するエポキシ樹脂組成物。

[化1]



〔 R_1 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～6の一価の炭化水素基を示し、 R_2 は式(a)で示される置換基を示し、 m は0～20の数を示し、 p は0.5～2.0を示し、 R_3 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～6の一価の炭化水素基を示す。〕

[0010] <2> 更に、硬化促進剤を含有する<1>に記載のエポキシ樹脂組成物。

[0011] <3> 前記硬化促進剤が、第三ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物を含む<2>に記載のエポキシ樹脂組成物。

[0012] <4> 更に、無機充填剤を含有する<1>～<3>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

[0013] <5> 前記無機充填剤の含有率が、60質量%～95質量%である<4>に記載のエポキシ樹脂組成物。

[0014] <6> 更に、カップリング剤を含有する<1>～<5>のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

[0015] <7> 前記カップリング剤が、2級アミノ基を有するシランカップリング剤を含む<6>に記載のエポキシ樹脂組成物。

[0016] <8> 素子と、

前記素子を封止する<1>～<7>のいずれか1つ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。

発明の効果

[0017] 本発明の一形態によれば、耐リフロー性に優れ、且つ流動性を低下させずに難燃性が良好なエポキシ樹脂組成物、及びこれにより封止された素子を備える電子部品装置を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0018] 本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

更に、本明細書において組成物中の各成分の含有率は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計の含有率を意味する。

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。

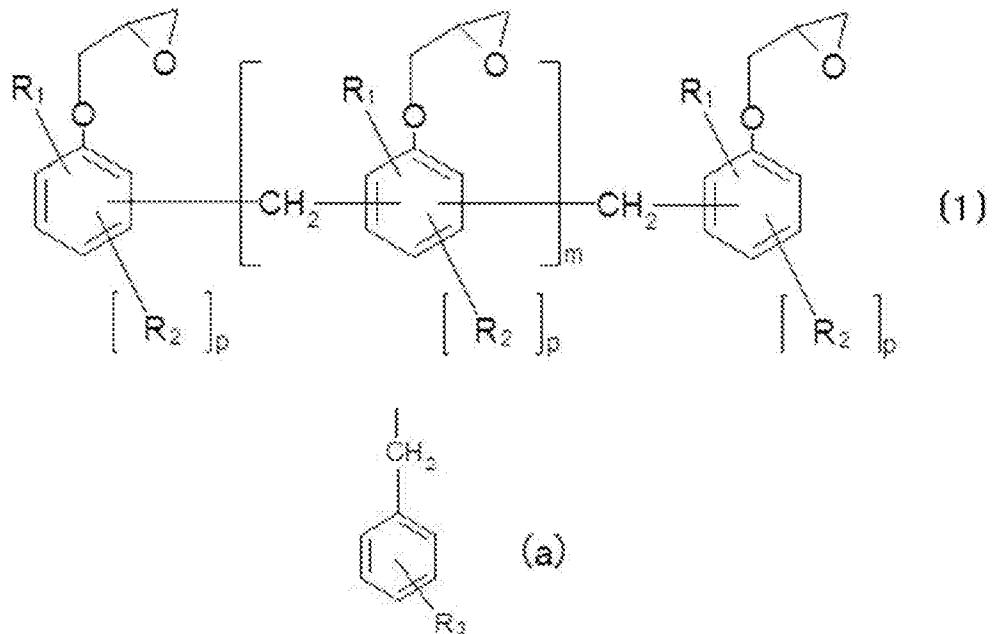
本明細書において組成物中の各成分の粒子径は、組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

[0019] <エポキシ樹脂組成物>

本発明の一実施形態に係るエポキシ樹脂組成物は、下記一般式(1)で示される化合物(以下、「特定エポキシ樹脂」ともいう)を含むエポキシ樹脂と、ビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂、フェノールアラルキル樹脂

、及びトリフェニルメタン型フェノール樹脂からなる群より選択される少なくとも１種を含む硬化剤（以下「特定の硬化剤」ともいう）と、を含有する。

[0020] [化2]



[0021] R_1 は、各々独立に、水素原子又は炭素数１～６の一価の炭化水素基を示し、 R_2 は式（a）で示される置換基を示し、 m は０～２０の数を示し、 p は０．５～２．０を示し、 R_3 は、各々独立に、水素原子又は炭素数１～６の一価の炭化水素基を示す。

[0022] エポキシ樹脂組成物をこのような構成とすることにより、Cu、Ag、Au、Pd等の金属との接着性が良好であることから耐リフロー性に優れ、且つ流動性を低下させずに難燃性が良好となる。この理由は明らかではないが、以下のように考えることができる。

[0023] ノボラック型フェノール樹脂のエポキシ化物であるエポキシ樹脂に、ベンジル基を特定量導入することにより、被着体との相互作用が高くなって接着性が向上する。また、耐湿性が向上し、吸湿水分に起因するリードフレーム

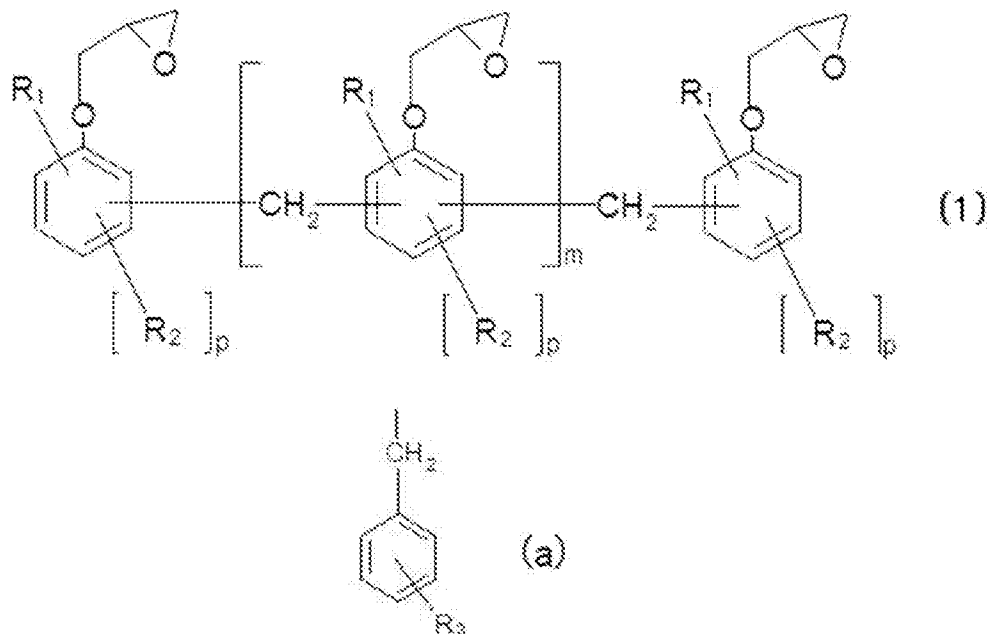
等のインサートに対する剥離の発生が抑えられ、高温の熱に曝されるリフローにおいても接着性が維持されて、耐リフロー性が向上するものと考えられる。特に、特定の硬化剤を組み合わせることにより、リードフレームの材質として用いられ得る Ag との接着性が高くなるため、相乗効果的に耐リフロー性が向上する。

また、熔融粘度が低くなることにより流動性が高くなって成形性に優れると考えられる。

[0024] (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。エポキシ樹脂は、下記一般式 (1) で示される化合物を含む。

[0025] [化3]



[0026] R_1 は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 6 の一価の炭化水素基を示し、 R_2 は式 (a) で示される置換基を示し、 m は 0 ～ 20 の数を示し、 p は 0 . 5 ～ 2 . 0 を示し、 R_3 は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 6 の一価の炭化水素基を示す。

- [0027] 一般式(1)において、 R_2 は式(a)で表される置換基(以下「ベンジル基」ともいう)を示す。 p は0.5～2.0の数を示し、これは1個のベンゼン環に置換するベンジル基の平均の数(数平均)を意味する。 p は0.5～2.0であり、0.7～1.5が好ましい。 p が0.7以上であると耐リフロー性がより向上し、 p が1.5以下であると、硬化性がより向上する。
- [0028] ここで、 p について説明する。一般式(1)で示される化合物における両末端のベンゼン環には最大3個のベンジル基が置換できる。中間のベンゼン環には最大2個のベンジル基が置換できることから、 m が1の場合にはベンジル基の最大総数は8個となり、この場合の p の最大値は、 2.7 となる($8/3 \div 2.7$)。しかしながら、本実施形態では、一般式(1)における p は0.5～2.0である。なお、本実施形態では、 p は数平均の値であるため、一般式(1)におけるベンゼン環の中に水素原子がベンジル基に置換されていないものがあるのもよい。
- [0029] 式(a)において、 R_3 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～6の一価の炭化水素基を示し、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。
- [0030] 一般式(1)において、 R_1 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～6の一価の炭化水素基を示し、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。また、 R_1 は、ベンゼン環のオルト位、メタ位、及びパラ位のいずれに位置していてもよいが、好ましくは、ベンゼン環のオルト位に位置している。
- [0031] 一般式(1)において、 m は平均値であり、 m は0～2.0の数を示し、好ましくは、1.0～5.0の数を示す。
- [0032] 特定エポキシ樹脂の150℃における溶融粘度は、0.01Pa・s～0.30Pa・sであることが好ましく、0.01Pa・s～0.20Pa・sであることがより好ましい。作業性の面からは、溶融粘度は上記範囲において低い程好ましい。
- [0033] 溶融粘度は、回転型粘弾性測定装置(例えば、株式会社島津製作所、製品

名：CFD-100Dを用いて、次の方法により測定される。

(1) 温度レンジを150℃に設定して、(2) 試料0.15g～0.25gをプレート上で熔融し、コーンを降ろし、温度コントロールランプの点滅を5回繰り返すまで放置する。(3) コーンの上下攪拌を約20秒行い、その後温度コントロールランプの点滅が5回繰り返されるまで放置する。(4) コーン回転後、約15秒後の値を読む。(5) 値が同一になるまで(3)～(4)の操作を繰り返し、その値を記録する。(6) 同一ロットで3回以上(2)～(5)の操作を繰り返し、その平均値を粘度とする。

[0034] 特定エポキシ樹脂のエポキシ当量は、240g/eq～270g/eqであることが好ましく、255g/eq～270g/eqであることがより好ましく、257g/eq～270g/eqであることが更に好ましく、259g/eq～270g/eqであることが特に好ましい。

[0035] エポキシ当量は、以下の方法により測定される。

100mLのフラスコにエポキシ樹脂を固形分が3g～4gになるよう量り、酢酸20mL、臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液（臭化テトラエチルアンモニウム100gと酢酸400mLの混合液）を10mL、クリスタルバイオレットを4滴～5滴加える。この溶液を0.1mol/Lの過塩素酸酢酸溶液で滴定する。同様にブランクを滴定する。エポキシ当量は以下の式により算出する。

[0036]
$$\text{エポキシ当量} = 1,000 \times \text{実際に量りとしたエポキシ樹脂の質量[g]} \times \text{エポキシ樹脂の固形分濃度[質量\%]} / ((\text{滴定量[mL]} - \text{ブランク滴定量[mL]}) \times 0.1 \text{ mol/L} \times \text{過塩素酸酢酸溶液のファクター f})$$

[0037] 特定エポキシ樹脂の軟化点は、成形性と耐リフロー性の観点から、50℃～80℃であることが好ましく、55℃～70℃であることがより好ましく、56℃～65℃であることが更に好ましい。特定エポキシ樹脂の軟化点は、環球法により測定される。環球法とは、水浴中で支え環に樹脂をセットし、その環の中央に3.5±0.05gの球を置き浴温を毎分5±0.5℃の速さで上昇させたあと、球の重みによって樹脂がたれさがった時の温度を測

定するというものである。詳細は J I S K 7 2 3 4 : 1 9 8 6 に準拠して測定される。

[0038] 特定エポキシ樹脂は、一般式 (1) に対応するフェノールノボラック樹脂 (以下、「原料フェノールノボラック樹脂」ともいう) に、式 (a) に対応するベンジル基を含有する化合物 (以下、「原料ベンジル基含有化合物」ともいう) を、酸触媒の存在下で反応させて、特定のフェノールノボラック樹脂を得て、この特定のフェノールノボラック樹脂をエポキシ化させることにより得ることができる。

[0039] 原料フェノールノボラック樹脂と原料ベンジル基含有化合物との配合割合は、一般式 (1) における p の所望の数値に応じて調整する。したがって、原料フェノールノボラック樹脂のベンゼン環 1 個に対して原料ベンジル基含有化合物が好ましくは 0.5 個～2.0 個、より好ましくは 0.7 個～1.5 個付加するように、原料フェノールノボラック樹脂と原料ベンジル基含有化合物とを配合することが好ましい。ここで、原料フェノールノボラック樹脂のベンゼン環は 1 個の水酸基を有することから、原料フェノールノボラック樹脂における水酸基 1 モルに対して、原料ベンジル基含有化合物の配合割合は、0.5 モル～2.0 モルであることが好ましく、0.7 モル～1.5 モルがより好ましい。

[0040] 原料フェノールノボラック樹脂は、 R_1 (水素原子又は炭素数 1～6 の一価の炭化水素基) を有するフェノール化合物をメチレン基で連結した構造を有する。フェノール化合物としては、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、イソプロピルフェノール、*n*-プロピルフェノール、イソブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、*n*-ペンチルフェノール、*n*-ヘキシルフェノール等が挙げられる。これらの中でも、フェノール化合物としては、*o*-クレゾール又は *o*-クレゾールを主成分とするクレゾールであることが好ましい。*o*-クレゾールを主成分とするクレゾールを用いる場合、クレゾール全体に対する *o*-クレゾールの含有率は、50 質量%以上であることが好ましく、70 質量%以上であることがより好ましい。*o*-クレゾールを主成

分とするクレゾールを用いる場合、*o*-クレゾールを主成分とするクレゾールが、*m*-クレゾール及び*p*-クレゾールを含んでもよい。

[0041] 原料フェノールノボラック樹脂は、 R_1 を有するフェノール化合物をメチレン基で連結した構造以外に、他のフェノール化合物をメチレン基で連結した構造を一部有していてもよい。他のフェノール化合物としては、アリルフェノール、フェニルフェノール、2, 6-キシレノール、2, 6-ジエチルフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、1-ナフトール、2-ナフトール、1, 5-ナフタレンジオール、1, 6-ナフタレンジオール、1, 7-ナフタレンジオール、2, 6-ナフタレンジオール、2, 7-ナフタレンジオール等が挙げられる。一般式(1)で示される化合物の一部には、他のフェノール化合物に由来する構造単位が含まれていてもよく、一般式(1)で示される化合物は、他のフェノール化合物に由来する構造単位を全構造単位に対して、10質量%以下含むことが好ましく、5質量%以下含むことがより好ましく、実質的に含まないことが更に好ましい。

[0042] 原料ベンジル基含有化合物は、 R_3 （水素原子又は炭素数1～6の一価の炭化水素基）を有するベンジル基を有する化合物である。原料ベンジル基含有化合物としては、ベンジルアルコール、塩化ベンジル、臭化ベンジル、ヨウ化ベンジル等が挙げられる。ベンジルアルコール、塩化ベンジル、臭化ベンジル、ヨウ化ベンジル等の原料ベンジル基含有化合物は、 R_3 として炭素数1～6の一価の炭化水素基を有していてもよい。炭素数1～6の一価の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、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

[0043] 酸触媒としては、周知の無機酸及び有機酸より適宜選択すればよい。具体的には、塩酸、硫酸、燐酸等の鉱酸；ギ酸、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、*p*-トルエンスルホン酸、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等の有機酸；塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸；イオン交換樹脂、活性白土、シリカーアルミナ、ゼオライト等の固体酸などが挙げられ

る。

[0044] 特定のフェノールノボラック樹脂を合成する反応は、通常、 10°C ～ 250°C で1時間～20時間行われる。更に、反応の際には、溶媒を用いてもよい。溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のアルコール溶剤；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溶剤；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶剤；ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族化合物などが挙げられる。

[0045] この反応は、例えば、原料フェノールノボラック樹脂及び原料ベンジル基含有化合物の全原料を一括投入し、そのまま所定の温度で反応させる方法、及び原料フェノールノボラック樹脂及び触媒を投入し、所定の温度に保ちつつ、原料ベンジル基含有化合物を滴下させながら反応させる方法が挙げられる。この際、滴下時間は、通常、1時間～10時間であり、5時間以下であることが好ましい。反応後、溶媒を使用した場合は、必要により、触媒を取り除いた後、溶媒を留去して、特定のフェノールノボラック樹脂を得る。

[0046] 特定のフェノールノボラック樹脂をエポキシ化する方法は、例えば、特定のフェノールノボラック樹脂とエピクロルヒドリンを反応させる方法、及び特定のフェノールノボラック樹脂とハロゲン化アリルを反応させ、アリルエーテル化合物とした後、過酸化物と反応させる方法が挙げられる。

[0047] 例えば、特定のフェノールノボラック樹脂を過剰のエピクロルヒドリンに溶解した後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の存在下で、 20°C ～ 150°C 、好ましくは 30°C ～ 80°C の範囲で、1時間～10時間反応させる方法が挙げられる。この際のアルカリ金属水酸化物の使用量は、特定のフェノールノボラック樹脂の水酸基1モルに対して、0.8モル～1.5モルであることが好ましく、0.9モル～1.2モルであることがより好ましい。また、エピクロルヒドリンは特定のフェノールノボラック樹脂の水酸基1モルに対して過剰に用いられるが、通常、特定のフェ

ノールノボラック樹脂の水酸基 1 モルに対して、1.5 モル～30 モル、好ましくは、2 モル～15 モルの範囲である。反応終了後、過剰のエピクロルヒドリンを留去し、残留物をトルエン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解し、濾過し、水洗して無機塩を除去し、次いで溶剤を留去することにより目的の特定エポキシ樹脂を得ることができる。

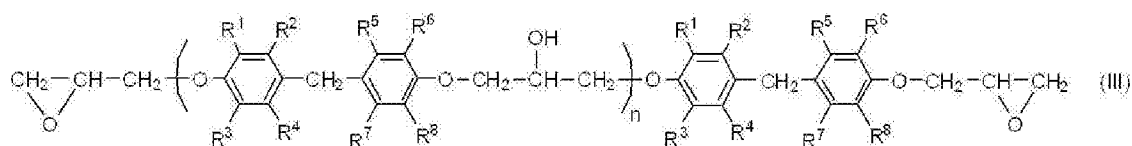
[0048] エポキシ樹脂組成物は、特定エポキシ樹脂以外に、更に従来公知のエポキシ樹脂を併用してもよい。併用可能なエポキシ樹脂としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノール A、ビスフェノール F 等のフェノール化合物及び α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール化合物から選択される少なくとも 1 種と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したノボラック型エポキシ樹脂〔例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（特定エポキシ樹脂を除く）、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（特定エポキシ樹脂を除く）及びトリフェニルメタン型エポキシ樹脂〕；ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、アルキル置換又は非置換のビフェノール等のジグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂；スチルベン型エポキシ樹脂；ハイドロキノン型エポキシ樹脂；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；ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のポリアミン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；ジシクロペンタジエンとフェノール化合物との共縮合樹脂のエポキシ化物であるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂；ナフタレン環を有するナフタレン型エポキシ樹脂；フェノールアラルキル樹脂のエポキシ化物であるフェノールアラルキル型エポキシ樹脂；ビフェニレン骨格を含有するビフェニレン型エポキシ樹脂；ナフトールアラルキル樹脂のエポキシ化物であるナフトールアラルキル型エポキシ樹脂；トリメチロールプロパ

ン型エポキシ樹脂；テルペン変性エポキシ樹脂；オレフィン結合を過酢酸等の過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；硫黄原子含有エポキシ樹脂などが挙げられる。併用可能なエポキシ樹脂は、これら１種を単独で用いても２種以上を組み合わせ併用して用いてもよい。

[0049] 中でも、併用可能なエポキシ樹脂としては、流動性及び耐リフロー性の観点からは、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂及びフェノールアラルキル型エポキシ樹脂が好ましく、硬化性の観点からはノボラック型エポキシ樹脂（特定エポキシ樹脂を除く）が好ましく、低吸湿性の観点からはジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が好ましく、耐熱性及び低反り性の観点からはナフタレン型エポキシ樹脂及びトリフェニルメタン型エポキシ樹脂が好ましく、難燃性の観点からはビフェニレン型エポキシ樹脂及びナフトールアラルキル型エポキシ樹脂が好ましい。難燃性の良好なエポキシ樹脂を併用して、ノンハロゲン、ノンアンチモン等のエポキシ樹脂組成物とすることが高温放置特性の向上の観点から好ましい。

[0050] ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式（ⅠⅠⅠ）で示されるエポキシ樹脂が挙げられ、硫黄原子含有エポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式（ⅠⅤ）で示されるエポキシ樹脂が挙げられ、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式（Ⅴ）で示されるエポキシ樹脂が挙げられる。

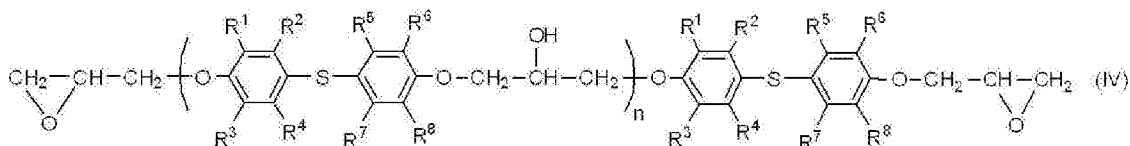
[0051] [化4]



[0052] 一般式（ⅠⅠⅠ）中、R¹～R⁸は、各々独立に、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数６～１０のアリール基、又は炭素数７～１０のアラルキル基を示す。nは平均値であり、０～

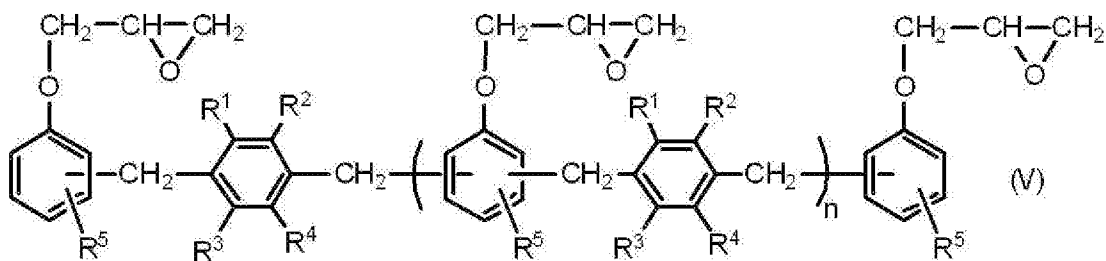
3 の数を示す。R¹～R⁸で表されるアルキル基、アルコキシ基、アリール基及びアラルキル基は、各々独立に、置換基を有していても、有していなくてもよい。

[0053] [化5]



[0054] 一般式 (IV) 中、R¹～R⁸は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、又は炭素数 1～10 のアルコキシ基を示す。n は平均値であり、0～3 の数を示す。R¹～R⁸で表されるアルキル基及びアルコキシ基は、各々独立に、置換基を有していても、有していなくてもよい。

[0055] [化6]



[0056] 一般式 (V) 中、R¹～R⁵は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 1～2 のアルコキシ基を示す。n は平均値であり、0～3 の数を示す。R¹～R⁵で表されるアルキル基及びアルコキシ基は、各々独立に、置換基を有していても、有していなくてもよい。

[0057] 一般式 (III) で示されるビスフェノール F 型エポキシ樹脂としては、例えば、R¹、R³、R⁶及びR⁸がメチル基で、R²、R⁴、R⁵及びR⁷が水素原子であり、n = 0 を主成分とする YSLV-80XY (新日鉄住金化学株式会社、商品名) が市販品として入手可能である。

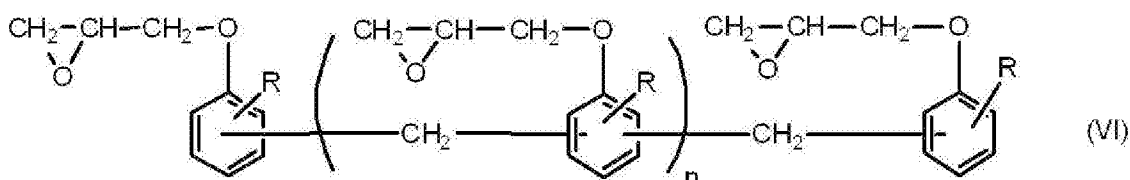
[0058] 一般式 (IV) で示される硫黄原子含有エポキシ樹脂の中でも、R²、R³、R⁶及びR⁷が水素原子で、R¹、R⁴、R⁵及びR⁸がアルキル基であるエポ

キシ樹脂が好ましく、 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 が水素原子で、 R^1 及び R^8 が t -ブチル基で、 R^4 及び R^5 がメチル基であるエポキシ樹脂がより好ましい。このような化合物としては、例えば、YSLV-120TE（新日鉄住金化学株式会社、商品名）が市販品として入手可能である。

[0059] 一般式（V）で示されるエポキシ樹脂としては、例えば、 $R^1 \sim R^5$ が水素原子であるNC-2000L（日本化薬株式会社、商品名）が市販品として入手可能である。これらのエポキシ樹脂はいずれか1種を単独で併用に用いても、2種以上を組み合わせ併用に用いてもよい。

[0060] ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式（VI）で示されるエポキシ樹脂が挙げられる。

[0061] [化7]



[0062] 一般式（VI）中、 R は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～10の一価の炭化水素基（但し、一般式（1）における式（a）で示される置換基ではない）を示し、 n は平均値であり、0～10の数を示す。 R で表される炭化水素基は、各々独立に、置換基を有していても、有していなくてもよい。

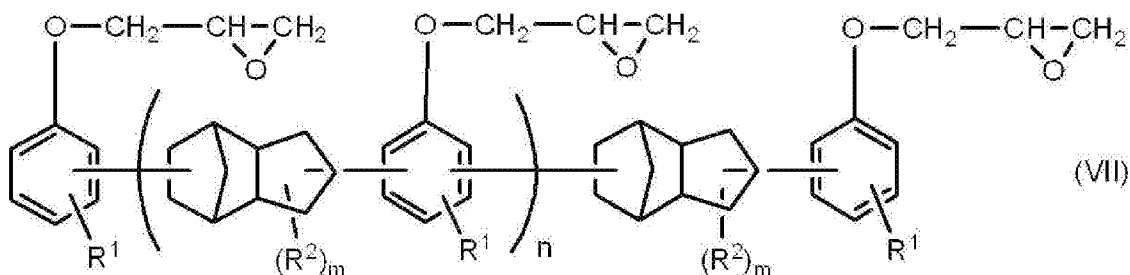
[0063] 一般式（VI）で示されるノボラック型エポキシ樹脂は、ノボラック型フェノール樹脂にエピクロルヒドリンを反応させることによって得られる。中でも、一般式（VI）中の R としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、又はメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。 n は0～3の整数が好ましい。

[0064] 一般式（VI）で示されるノボラック型エポキシ樹脂の中でも、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。このような化合物としては

、例えば、E O C N - 1 0 2 0（日本化薬株式会社、商品名）が市販品として入手可能である。

[0065] ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式（V I I）で示されるエポキシ樹脂が挙げられる。

[0066] [化8]



[0067] 一般式（V I I）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～10の一価の炭化水素基を示し、 n は平均値であり、0～10の数を示し、 m は0～6の整数を示す。 R^1 及び R^2 で表される炭化水素基は、各々独立に、置換基を有していても、有していなくてもよい。

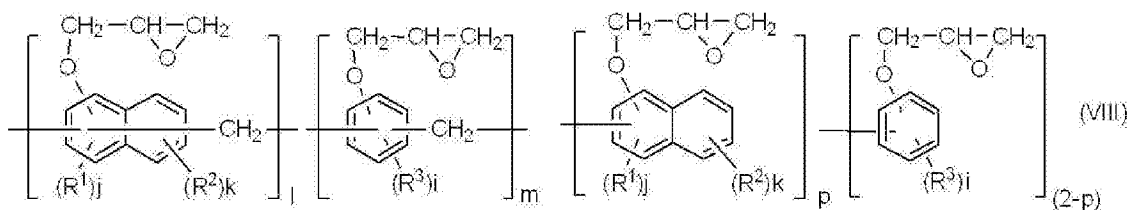
[0068] 一般式（V I I）中の R^1 としては、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基；ハロゲン化アルキル基、アミノ基置換アルキル基、メルカプト基置換アルキル基等の置換基を有する炭素数1～5の一価の炭化水素基などが挙げられ、中でもメチル基、エチル基等のアルキル基又は水素原子が好ましく、メチル基又は水素原子がより好ましい。

[0069] 一般式（V I I）中の R^2 としては、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基；ハロゲン化アルキル基、アミノ基置換アルキル基、メルカプト基置換アルキル基等の置換基を有する炭素数1～5の一価の炭化水素基などが挙げられ、中でも水素原子が好ましい。このような化合物としては、例えば、H P - 7 2 0 0（D I C株式会社、商

品名) が市販品として入手可能である。

[0070] ナフタレン型エポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式 (V I I I) で示されるエポキシ樹脂が挙げられる。トリフェニルメタン型エポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式 (I X) で示されるエポキシ樹脂が挙げられる。

[0071] [化9]

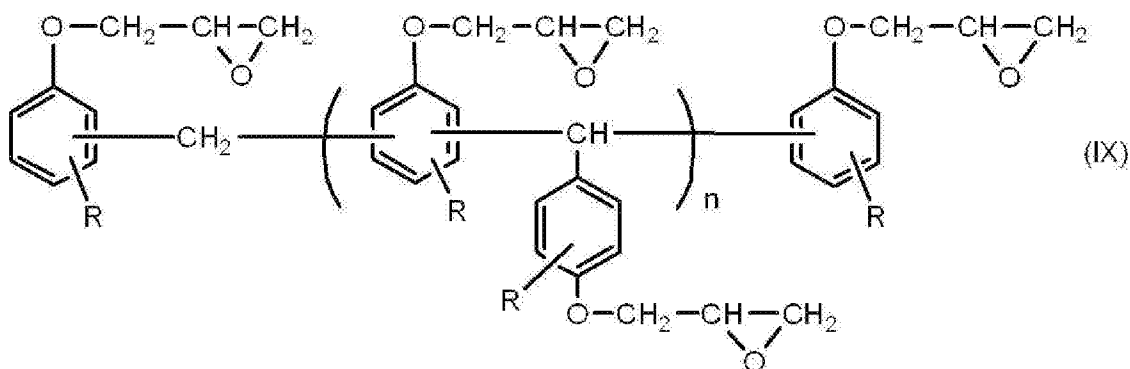


[0072] 一般式 (V I I I) 中、 $R^1 \sim R^3$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 12 の一価の炭化水素基を示す。 p は平均値であり、0 ～ 2 の数を示し、 l 及び m は平均値であり、各々独立に 0 ～ 11 の数を示し、 $(l + m)$ が 1 ～ 11 の数で且つ $(l + p)$ が 1 ～ 12 の数となるよう選ばれる。 i は 0 ～ 3 の整数を示し、 j は 0 ～ 2 の整数を示し、 k は 0 ～ 4 の整数を示す。 $R^1 \sim R^3$ で表される炭化水素基は、各々独立に、置換基を有していても、有してなくてもよい。

[0073] 一般式 (V I I I) で示されるナフタレン型エポキシ樹脂としては、1 個の構成単位及び m 個の構成単位をランダムに含むランダム共重合体、交互に含む交互共重合体、規則的に含む共重合体及びブロック状に含むブロック共重合体が挙げられ、これらのいずれか 1 種を単独で用いても、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。 R^1 及び R^2 が水素原子で、 R^3 がメチル基である上記化合物としては、例えば、NC-7000 (日本化薬株式会社、商品名) が市販品として入手可能である。

[0074]

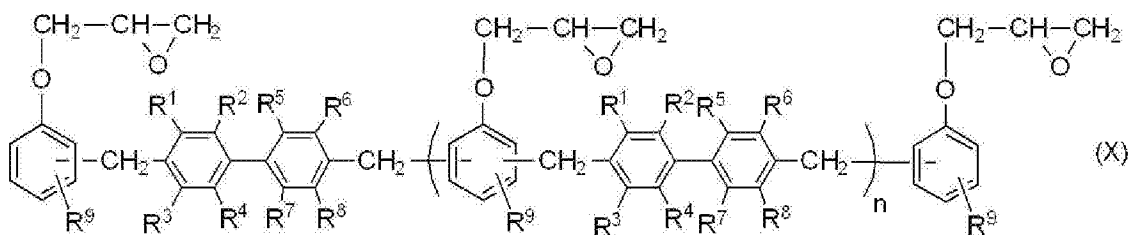
[化10]



[0075] 一般式 (IX) 中、R は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1～10 の一価の炭化水素基を示し、n は平均値であり、0～10 の数を示す。R で表される炭化水素基は、各々独立に、置換基を有していても、有していなくてもよい。R が水素原子である上記化合物としては、例えば、E-1032 (三菱化学株式会社、商品名) が市販品として入手可能である。

[0076] ビフェニレン型エポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式 (X) で示されるエポキシ樹脂が挙げられる。ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式 (XI) で示されるエポキシ樹脂が挙げられる。

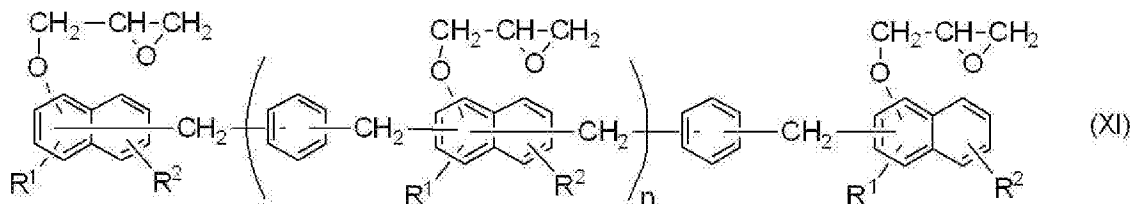
[0077] [化11]



[0078] 一般式 (X) 中、R¹～R⁹ は、各々独立に、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数 1～10 のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～10 のアルコキシ基；フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数 6～10 のアリール基；又はベンジル基、フェネチル基等の炭素数 7～10 のアラルキル基を示し、中でも水素原子又はメチル基が好ましい。n

は平均値であり、0～10の数を示す。R¹～R⁹で表されるアルキル基、アルコキシ基、アリール基及びアラルキル基は、各々独立に、置換基を有していても、有していなくてもよい。

[0079] [化12]

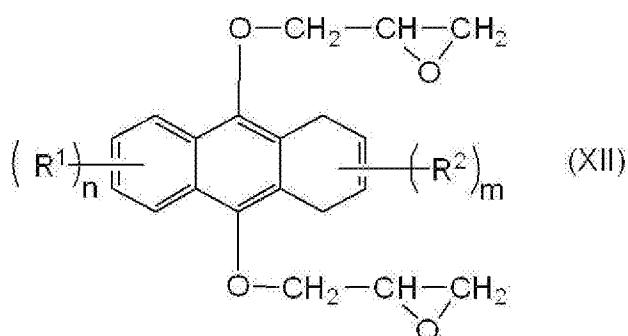


[0080] 一般式 (X I) 中、R¹及びR²は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～12の一価の炭化水素基を示し、nは平均値であり、0～10の数を示す。R¹及びR²で表される炭化水素基は、各々独立に、置換基を有していても、有していなくてもよい。

[0081] ビフェニレン型エポキシ樹脂としては、例えば、NC-3000（日本化学株式会社、商品名）が市販品として入手可能である。またナフトールアラルキル型エポキシ樹脂としては、例えば、ESN-175（新日鉄住金化学株式会社、商品名）が市販品として入手可能である。ビフェニレン型エポキシ樹脂はいずれか1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0082] またエポキシ樹脂として、下記一般式 (X I I) で示されるエポキシ樹脂を使用してもよい。

[0083] [化13]



[0084] 一般式 (X I I) 中のR¹は、各々独立に、炭素数1～12の炭化水素基、

又は炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基を示し、 n は平均値であり、0 ～ 4 の数
を示す。また、 R^2 は、各々独立に、炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基又は炭素数
1 ～ 12 のアルコキシ基を示し、 m は平均値であり、0 ～ 2 の数を示す。 R^1
及び R^2 で表される炭化水素基及びアルコキシ基は、各々独立に、置換基を有
していても、有していなくてもよい。中でも、難燃性及び成形性の観点から
は n 及び m がゼロであるエポキシ樹脂が好ましい。このような化合物として
は、例えば、YX-8800（三菱化学株式会社、商品名）が入手可能であ
る。

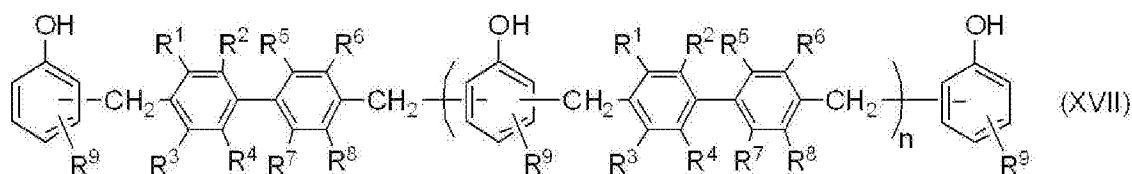
[0085] エポキシ樹脂の総量に対する特定エポキシ樹脂の含有率は、30質量%以
上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、70
質量%以上であることが更に好ましい。

[0086] (硬化剤)

エポキシ樹脂組成物は硬化剤を含有する。硬化剤は、ビフェニレン型フェ
ノールアラルキル樹脂、フェノールアラルキル樹脂、及びトリフェニルメタ
ン型フェノール樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む。

[0087] 下記一般式 (XVII) で示されるビフェニレン型フェノールアラルキル
樹脂が好ましい。

[0088] [化14]



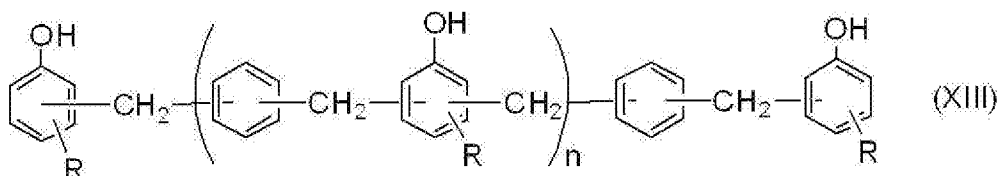
[0089] ここで、 $R^1 \sim R^9$ は、各々独立に、水素原子；メチル基、エチル基、プロ
ピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数 1 ～ 10 のア
ルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数
1 ～ 10 のアルコキシ基；フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数 6
～ 10 のアリール基；又はベンジル基、フェネチル基等の炭素数 7 ～ 10 の
アラルキル基を示し、中でも水素原子又はメチル基が好ましい。 n は平均値
であり、0 ～ 10 の数を示す。 $R^1 \sim R^9$ で表されるアルキル基、アルコキシ

基、アリール基又はアラルキル基は、各々独立に、置換基を有していても、有していなくてもよい。

[0090] 一般式 (X V I I) で示されるビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂としては、例えば、 $R^1 \sim R^9$ が全て水素原子である化合物が挙げられ、中でも溶融粘度の観点から、 n が 1 以上の縮合体を 50 質量%以上含む縮合体の混合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、MEH-7851 (明和化成株式会社、商品名) が市販品として入手可能である。これらのビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂を用いる場合、その含有率は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して 30 質量%以上であることが好ましく、50 質量%以上であることがより好ましい。

[0091] 耐リフロー性、難燃性及び成形性の観点からは、下記一般式 (X I I I) で示されるフェノールアラルキル樹脂が好ましい。

[0092] [化15]



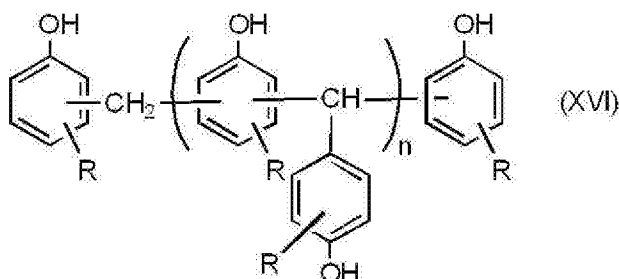
[0093] 一般式 (X I I I) 中、 R は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の一価の炭化水素基を示し、 n は平均値であり、0 ~ 10 の数を示す。 R で表される炭化水素基は、各々独立に、置換基を有していても、有していなくてもよい。

[0094] 一般式 (X I I I) で示される化合物の中でも、 R が水素原子で、 n の平均値が 0 ~ 8 であるフェノールアラルキル樹脂がより好ましい。具体例としては、 p -キシリレン型フェノールアラルキル樹脂、 m -キシリレン型フェノールアラルキル樹脂等が挙げられる。このような化合物としては、例えば、XLC (三井化学株式会社、商品名) が市販品として入手可能である。これらのフェノールアラルキル樹脂を用いる場合、その含有率は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して 30 質量%以上であることが好ましく、

50質量%以上であることがより好ましい。

[0095] 反りの低減の観点からは、トリフェニルメタン型フェノール樹脂が好ましい。トリフェニルメタン型フェノール樹脂としては、例えば、下記一般式（XVI）で示されるフェノール樹脂が挙げられる。

[0096] [化16]



[0097] 一般式（XVI）中、Rは、各々独立に、水素原子又は炭素数1～10の一価の炭化水素基を示し、nは平均値であり、0～10の数を示す。Rで表される炭化水素は、各々独立に、置換基を有していても、有していなくてもよい。Rが水素原子である上記化合物としては、例えば、MEH-7500（明和化成株式会社、商品名）が市販品として入手可能である。これらのトリフェニルメタン型フェノール樹脂を用いる場合、その含有率は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましい。

[0098] 特定の硬化剤は、いずれか1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

硬化剤は、更に特定の硬化剤以外に他の硬化剤を併用してもよい。全硬化剤中の特定の硬化剤の含有率は、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが更に好ましい。

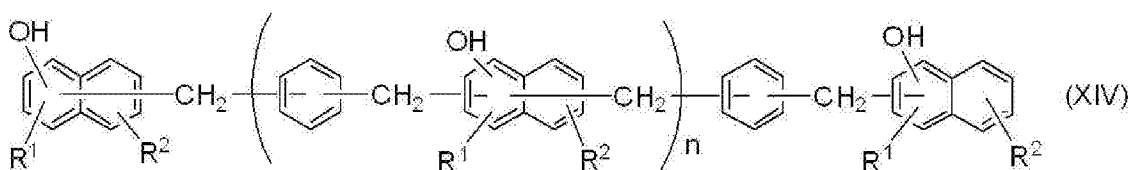
[0099] 他の硬化剤としては、ノボラック型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、パラキシリレン変性フェノール樹脂、メタキシリレン変性フェノール

樹脂、メラミン変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン変性フェノール樹脂、これら2種以上を共重合して得たフェノール樹脂等が挙げられる。

[0100] ノボラック型フェノール樹脂としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂等が挙げられ、中でもフェノールノボラック樹脂が好ましい。

[0101] ナフトールアラルキル樹脂としては、例えば、下記一般式（XⅠV）で示されるフェノール樹脂が挙げられる。

[0102] [化17]

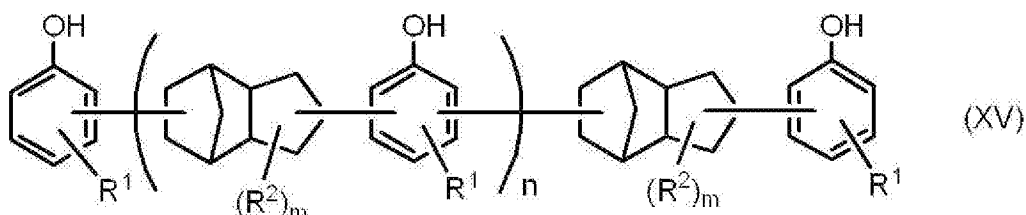


[0103] 一般式（XⅠV）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～10の一価の炭化水素を示し、 n は平均値であり、0～10の数を示す。 R^1 及び R^2 で表される炭化水素基は、各々独立に、置換基を有していても、有していなくてもよい。

[0104] 一般式（XⅠV）で示されるナフトールアラルキル樹脂としては、例えば、 R^1 及び R^2 が全て水素原子である化合物が挙げられ、このような化合物としては、例えば、SN-170（新日鉄住金化学株式会社、商品名）が市販品として入手可能である。

[0105] ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂としては、例えば、下記一般式（XⅤ）で示されるフェノール樹脂が挙げられる。

[0106] [化18]



[0107] 一般式 (XV) 中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の一価の炭化水素基を示し、 n は平均値であり、0 ～ 10 の数を示し、 m は 0 ～ 6 の整数を示す。 R^1 及び R^2 で表される炭化水素基は、各々独立に、置換基を有していても、有していなくてもよい。 R^1 及び R^2 が水素原子である上記化合物としては、例えば、DPP (新日本石油化学株式会社、商品名) が市販品として入手可能である。

[0108] 他の硬化剤は、これら 1 種を単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。併用する他の硬化剤の中では、ノボラック型フェノール樹脂が硬化性の観点から好ましい。

[0109] 硬化剤の水酸基当量は、 $100\text{ g/eq} \sim 199\text{ g/eq}$ であることが好ましく、 $130\text{ g/eq} \sim 199\text{ g/eq}$ であることがより好ましく、 $175\text{ g/eq} \sim 199\text{ g/eq}$ であることが更に好ましい。

[0110] 硬化剤における水酸基当量の測定方法は、以下の通りである。

ピリジン-塩化アセチル法を用い、硬化剤の水酸基をピリジン溶液中で塩化アセチル化した後にその過剰の試薬を水で分解し、生成した酢酸を水酸化カリウム及びエタノールを含む溶液で滴定して、水酸基当量を求める。

[0111] エポキシ樹脂と硬化剤との当量比、すなわち、エポキシ樹脂中のエポキシ基数に対する硬化剤中の水酸基数の比 (硬化剤中の水酸基数 / エポキシ樹脂中のエポキシ基数) は、特に制限されず、それぞれの未反応分を少なく抑えるために 0.5 ～ 2 の範囲に設定されることが好ましく、0.6 ～ 1.3 の範囲に設定されることがより好ましい。成形性及び耐リフロー性に優れるエポキシ樹脂組成物を得るためには 0.8 ～ 1.2 の範囲に設定されることが更に好ましい。

[0112] (硬化促進剤)

エポキシ樹脂組成物には、エポキシ樹脂と硬化剤の反応を促進させる観点から、必要に応じて硬化促進剤を用いてもよい。

硬化促進剤は、エポキシ樹脂組成物に一般に使用されているものを特に制限なく用いることができる。硬化促進剤としては、1,8-ジアザビシク

ロ [5. 4. 0] ウンデセン-7、1, 5-ジアザ-ビシクロ [4. 3. 0] ノネン、5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザ-ビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7等のシクロアミジン化合物；シクロアミジン化合物に無水マレイン酸、1, 4-ベンゾキノン、2, 5-トルキノン、1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルベンゾキノン、2, 6-ジメチルベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノン、フェニル-1, 4-ベンゾキノン等のキノン化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の 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化合物；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級アミン化合物；3級アミン化合物の誘導体；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化合物；イミダゾール化合物の誘導体；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、トリス（4-メチルフェニル）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ホスフィン化合物；これらのホスフィン化合物に無水マレイン酸、上記キノン化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の 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-メチルモルホリントテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩；テトラフェニルボロン塩の誘導体などが挙げられる。硬化促進剤は、これら1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0113] 中でも、難燃性、硬化性、流動性及び離型性の観点からは、硬化促進剤としては、第三ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物が好ましい。

[0114] 第三ホスフィン化合物としては、特に制限されず、トリシクロヘキシルホスフィン、トリブチルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、ブチルジ

フェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（４－メチルフェニル）ホスフィン、トリス（４－エチルフェニル）ホスフィン、トリス（４－プロピルフェニル）ホスフィン、トリス（４－ブチルフェニル）ホスフィン、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフィン、トリス（ｔ－ブチルフェニル）ホスフィン、トリス（２，４－ジメチルフェニル）ホスフィン、トリス（２，６－ジメチルフェニル）ホスフィン、トリス（２，４，６－トリメチルフェニル）ホスフィン、トリス（２，６－ジメチル－４－エトキシフェニル）ホスフィン、トリス（４－メトキシフェニル）ホスフィン、トリス（４－エトキシフェニル）ホスフィン等のアルキル基又はアリール基を有する第三ホスフィン化合物が挙げられる。

[0115] キノン化合物としては、ｏ－ベンゾキノン、ｐ－ベンゾキノン、ジフェノキノン、１，４－ナフトキノン、アントラキノン等が挙げられる。中でも、キノン化合物としては、耐湿性及び保存安定性の観点から、ｐ－ベンゾキノンが好ましい。

[0116] 硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィンとｐ－ベンゾキノンとの付加物が耐リフロー性の観点から好ましく、トリス（４－メチルフェニル）ホスフィンとｐ－ベンゾキノンとの付加物が離型性の観点から好ましい。

[0117] 硬化促進剤の含有率は、硬化促進効果が達成される量であれば特に制限されるものではない。エポキシ樹脂組成物が硬化促進剤を含有する場合、硬化促進剤の含有率は、エポキシ樹脂組成物中、０．００５質量％～２質量％であることが好ましく、０．０１質量％～０．５質量％であることがより好ましい。０．００５質量％以上では硬化性が向上する傾向があり、２質量％以下ではポットライフが向上する傾向がある。

[0118] （無機充填剤）

エポキシ樹脂組成物は、更に、無機充填剤を含有してもよい。無機充填剤を含有すると、吸湿性の低減、線膨張係数の低減、熱伝導性の向上及び強度の向上の傾向がある。無機充填剤としては、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、チタン酸カリウム、炭

化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、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。更に、難燃効果のある無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、複合金属水酸化物、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛等が挙げられる。ここで、ホウ酸亜鉛としては、FB-290、FB-500 (U. S. Borax 社)、FRZ-500C (水澤化学工業株式会社) 等が各々市販品として入手可能であり、モリブデン酸亜鉛としては、KEMGARD 911B、911C、1100 (Sherwin-Williams 社) 等が各々市販品として入手可能である。

[0119] これらの無機充填剤は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、充填性及び線膨張係数の低減の観点からは溶融シリカが好ましく、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましい。無機充填剤の形状は、充填性及び金型摩耗性の観点から球形が好ましい。

[0120] 無機充填剤の平均粒径は、 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ であることがより好ましい。平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上であるとエポキシ樹脂組成物の粘度の上昇が抑制される傾向があり、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下であると、狭い隙間への充填性が向上する傾向がある。無機充填剤の平均粒径は、レーザー散乱回折法粒度分布測定装置により、体積平均粒径として測定される。

[0121] 無機充填剤の比表面積は、難燃性、流動性の観点から、 $1\text{m}^2/\text{g}\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $2\text{m}^2/\text{g}\sim 4\text{m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

[0122] エポキシ樹脂組成物が無機充填剤を含有する場合、無機充填剤の含有率は、流動性、難燃性、成形性、吸湿性の低減、線膨張係数の低減、強度の向上及び耐リフロー性の観点から、エポキシ樹脂組成物中、50質量%以上であることが好ましく、60質量%～95質量%であることが難燃性の観点からより好ましく、70質量%～90質量%であることが更に好ましい。無機充

填剤の含有率が50質量%以上であると流動性が向上する傾向にあり、95質量%以下であると難燃性及び耐リフロー性が向上する傾向にある。

[0123] (カップリング剤)

エポキシ樹脂組成物は、更に、カップリング剤を含有してもよい。エポキシ樹脂組成物に無機充填剤を用いる場合、カップリング剤は樹脂成分と無機充填剤との接着性を高める傾向にある。カップリング剤としては、エポキシ樹脂組成物に一般に使用されているものを特に制限なく用いることができる。カップリング剤としては、1級、2級又は3級アミノ基を有するシラン化合物、エポキシシラン、メルカプトシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン等の各種シラン化合物、チタン化合物、アルミニウムキレート化合物、アルミニウム及びジルコニウム含有化合物等が挙げられる。

[0124] カップリング剤を例示すると、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、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、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メトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アニリノプロピルトリメトキシシラン、γ-アニリノプロピルトリエトキシシラン、γ-(N,N-ジメチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(N,N-ジエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(N,N-ジブチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(N-メチル)アニリノプロピルトリメトキシシラン、γ-(N-エチル)アニリノプロピルトリメトキシシラン、γ-(N,N-ジメチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-(N,N-ジエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-(N,N-ジブチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-(N-メチル)アニリノプロピルトリエトキシシラン、γ-(N-

エチル) アニリノプロピルトリエトキシシラン、 γ - (N, N-ジメチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - (N, N-ジエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - (N, N-ジブチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - (N-メチル) アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - (N-エチル) アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、N- (トリメトキシシリルプロピル) エチレンジアミン、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、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、 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、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のシランカップリング剤；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、イソプロピルトリス (N-アミノエチルーアミノエチル) 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ー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、テトライソプロピルビス (ジオクチルホスファイト) チタネート等のチタネートカップリング剤などが挙げられる。カップリング剤としては、これら1種を単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0125] 中でも流動性、金線変形の低減及び難燃性の観点からは、カップリング剤としては、2級アミノ基を有するシランカップリング剤が好ましい。2級アミノ基を有するシランカップリング剤は、分子内に2級アミノ基を有するシラン化合物であれば特に制限はない。

[0126] 2級アミノ基を有するシランカップリング剤としては、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -アニリノメチルトリメトキシシラン、 γ -アニリノメチルトリエトキシシラン、 γ -アニリノメチルメチルジメトキシシラン、 γ -アニリノメチルメチルジエトキシシラン、 γ -アニリノメチルエチルジエトキシシラン、 γ -アニリノメチルエチルジメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルエチルジエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -(N-メチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-エチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-ブチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-ベンジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-メチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-エチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-ブチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-ベンジル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-メチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N-エチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N-ブチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N-ベンジル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、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)アミノプロピルトリメトキシシラン、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等が挙げられる。

[0127] 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中、0.037質量%～5質量%であることが好ましく、0.05質量%～4.75質量%であることがより好ましく、0.1質量%～2.5質量%であることが更に好ましい。0.037質量%以上ではフレイムとの接着性が向上し、5質量%以下であると硬化性が向上する。

[0128] (難燃剤)

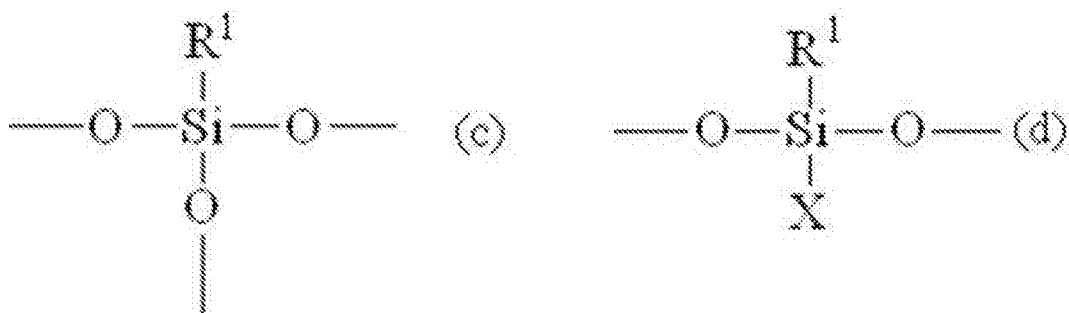
エポキシ樹脂組成物は、難燃性の向上の観点から、更に、従来公知の難燃剤、特に環境対応、信頼性の観点からはノンハロゲン及びノンアンチモンの難燃剤を必要に応じて含有してもよい。難燃剤としては、赤リン、リン酸エステル、酸化亜鉛等の無機化合物、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂で被覆された赤リン、ホスフィンオキサイド等の樹脂被覆リン化合物、メラミン、メラミン誘導体、メラミン変性フェノール樹脂、トリアジン環を有する化合物、シアヌル酸誘導体、イソシアヌル酸誘導体等の窒素含有化合物、シクロホスファゼン等のリン、窒素含有化合物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、複合金属水酸化物、酸化亜鉛、錫酸亜鉛、硼酸亜鉛、酸化鉄、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛、ジシクロペンタジエニル鉄等の金属元素を含む化合物などが挙げられる。難燃剤は、これらの1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0129] (ケイ素含有重合物)

エポキシ樹脂組成物は、反り低減の観点から、ケイ素含有重合物を含有してもよい。ケイ素含有重合物としては、下記の結合(c)及び(d)を有し、末端がR¹、水酸基及びアルコキシ基からなる群より選択される基であり、エポキシ当量が500g/eq～4000g/eqである化合物が好ましい。ケイ素含有重合物として、例えば、シリコーンレジンと呼ばれる分岐状ポリシロキサンが挙げられる。

[0130]

[化19]



[0131] ここで、 R^1 は、各々独立に、炭素数1～12の1価の炭化水素基を示す。

X はエポキシ基を含む1価の有機基を示す。 R^1 で表される炭化水素基は、置換基を有していてもよい。 X に含まれるエポキシ基が開環反応し、 X が2価の基となってもよい。

[0132] 結合(c)及び(d)中の R^1 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基などが挙げられ、中でもメチル基又はフェニル基が好ましい。

[0133] また、結合(d)中の X は、エポキシ基を含む1価の有機基である。有機基におけるエポキシ基の結合位置は特に制限されず、エポキシ基は有機基の末端に結合することが好ましい。

[0134] 具体的に X としては、2,3-エポキシプロピル基、3,4-エポキシブチル基、4,5-エポキシペンチル基、2-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等が挙げられ、中でも3-グリシドキシプロピル基が好ましい。

[0135] また、ケイ素含有重合物の末端は、重合物の保存安定性の観点から、 R^1 は

、各々独立に、水酸基又はアルコキシ基であることが好ましい。末端としてのアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

[0136] ケイ素含有重合物がエポキシ基を有する場合、エポキシ当量は $500 \text{ g/eq} \sim 4000 \text{ g/eq}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $1000 \text{ g/eq} \sim 2500 \text{ g/eq}$ である。ケイ素含有重合物のエポキシ当量が 500 g/eq 以上の場合、エポキシ樹脂組成物の流動性が向上する傾向にあり、 4000 g/eq 以下の場合、硬化物の表面への染み出しを抑え、成形不良の発生が低下する傾向にある。

[0137] エポキシ樹脂組成物がケイ素含有重合物を含有する場合、ケイ素含有重合物の含有率はエポキシ樹脂組成物中、 $0.2 \text{ 質量}\% \sim 1.5 \text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $0.3 \text{ 質量}\% \sim 1.3 \text{ 質量}\%$ であることがより好ましい。 $0.2 \text{ 質量}\%$ 以上であるとパッケージの反り量低減効果が向上する傾向にあり、 $1.5 \text{ 質量}\%$ 以下であると硬化性が向上する傾向にある。

[0138] (その他の成分)

エポキシ樹脂組成物は、IC等の半導体素子の耐湿性及び高温放置特性を向上させる観点から、必要に応じて下記組成式 (XXXI) で表される化合物及び下記組成式 (XXXV) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含有してもよい。

[0139] [化20]



($0 < x \leq 0.5$ 、 m は正の数)

[0140] [化21]



($0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq z \leq 0.4$)

[0141] なお、式（XXXⅠⅠⅠ）の化合物は市販品として協和化学工業株式会社の商品名DHT-4Aとして入手可能である。また、式（XXXⅠⅤ）の化合物は市販品として東亜合成株式会社の商品名IXE500として入手可能である。また必要に応じてその他の陰イオン交換体を添加することもできる。陰イオン交換体としては特に制限はなく、従来公知のものを用いることができ、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、アンチモン等の元素の含水酸化物などが挙げられる。陰イオン交換体としては、これら1種を単独又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0142] 更に、エポキシ樹脂組成物には、その他の添加剤として、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、エステルワックス、ポリオレフィンワックス、ポリエチレン、酸化ポリエチレン等の離型剤、カーボンブラック等の着色剤、シリコンオイル、シリコンゴム粉末等の応力緩和剤などを必要に応じて含有してもよい。

[0143] ＜エポキシ樹脂組成物の調製方法＞

エポキシ樹脂組成物は、各種原材料を均一に分散混合できるのであれば、いかなる手法を用いて調製してもよい。一般的な調製方法として、所定の配合量の原材料をミキサー等によって充分混合した後、ミキシングロール、押出機、らいかい機、プラネタリミキサ等によって混合又は溶融混練し、冷却し、必要に応じて脱泡し、粉碎する方法等が挙げられる。また、エポキシ樹脂組成物は、必要に応じて成形条件に合うような寸法及び質量でタブレット化してもよい。

[0144] ＜電子部品装置＞

本発明の一実施形態に係る電子部品装置は、素子と、前記素子を封止する前述のエポキシ樹脂組成物の硬化物と、を備える。本実施形態のエポキシ樹脂組成物を封止材として用いて、素子を封止する方法としては、低圧トランスファ成形法が一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法等も挙げられる。エポキシ樹脂組成物の付与方法として、ディスペンス方式、注型方式、印刷方式等を用いてもよい。

- [0145] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物により封止された素子を備える本実施形態の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、配線板、ガラス、シリコンウエハ等の支持部材、実装基板などに、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、コイル等の受動素子などの素子を搭載し、必要な部分を本実施形態のエポキシ樹脂組成物で封止した、電子部品装置等が挙げられる。
- [0146] ここで、実装基板としては特に制限するものではなく、有機基板、有機フィルム、セラミック基板、ガラス基板等のインターポーザ基板、液晶用ガラス基板、MCM (Multi Chip Module) 用基板、ハイブリットIC用基板などが挙げられる。
- [0147] このような素子を備えた電子部品装置としては、例えば、半導体装置が挙げられ、具体的には、リードフレーム（アイランド、タブ）上に半導体チップ等の素子を固定し、ボンディングパッド等の素子の端子部とリード部をワイヤボンディング又はバンプで接続した後、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を用いてトランスファ成形等により封止してなる、DIP (Dual Inline Package)、PLCC (Plastic Leaded Chip Carrier)、QFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package)、SOJ (Small Outline J-Lead Package)、TSOP (Thin Small Outline Package)、TQFP (Thin Quad Flat Package) 等の樹脂封止型IC、テープキャリアにリードボンディングした半導体チップを、本実施形態のエポキシ樹脂組成物で封止したTCP (Tape Carrier Package)、配線板、ガラス上に形成した配線等に、ワイヤボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した半導体チップを、本実施形態のエポキシ樹脂組成物で封止して得られるCOB (Chip On Board)、COG (Chip On Glass) 等のベアチップ実装した半導体装置、配線板、ガラス上に形成した配線等に、ワイヤボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した半導体チップ、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、コイル等の受動素子などを、本実施形態のエポキシ樹脂組成物で封止したハイブリットIC

、MCM (Multi Chip Module) マザーボード接続用の端子を形成したインターポーザ基板に半導体チップを搭載し、 bumps 又はワイヤボンディングにより半導体チップとインターポーザ基板に形成された配線を接続した後、本実施形態のエポキシ樹脂組成物で半導体チップ搭載側を封止して得られる BGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package)、MCP (Multi Chip Package) などが挙げられる。また、これらの半導体装置は、実装基板上に素子が 2 個以上重なった形で搭載されたスタックド (積層) 型パッケージであっても、2 個以上の素子を一度にエポキシ樹脂組成物で封止した一括モールド型パッケージであってもよい。

実施例

[0148] 次に合成例、実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0149] [合成例 1 ～ 4]

特定エポキシ樹脂は以下のように合成できる。

原料フェノールノボラック樹脂を酸触媒である p-トルエンスルホン酸を用いて原料ベンジル基含有化合物と反応させ、まず特定のフェノールノボラック樹脂を得る。この時、前述の硬化剤における水酸基当量の測定方法と同様にして水酸基当量を測定し、この値から一般式 (1) における p の値を求める。

次に上記で得られた特定のフェノールノボラック樹脂をエピクロロヒドリンにてエポキシ化する。得られた樹脂のエポキシ当量、軟化点及び 150℃ の溶融粘度を以下の表 1 に示す。なお、得られた特定エポキシ樹脂は、一般式 (1) における R_2 がベンジル基 (R_3 が水素原子) であった。

[0150]

[表1]

樹脂特性	合成例			
	1	2	3	4
p	0.6	0.9	1.0	1.1
エポキシ当量 (g/eq)	240	263	264	265
軟化点 (°C)	55	58	60	61
熔融粘度 (Pa・s) (150°C)	0.08	0.10	0.11	0.12

[0151] [実施例 1～4、比較例 1～8]

下記成分をそれぞれ表 2 及び 3 に示す質量部で配合し、混練温度 80°C、混練時間 10 分の条件でロール混練を行い、実施例 1～4、比較例 1～8 を作製した。

[0152] (エポキシ樹脂)

- ・エポキシ樹脂 1 : エポキシ当量 240 g/eq、軟化点 55°C、一般式 (1) で示される化合物であり、 $p = 0.6$ のエポキシ樹脂
- ・エポキシ樹脂 2 : エポキシ当量 263 g/eq、軟化点 58°C、一般式 (1) で示される化合物であり、 $p = 0.9$ のエポキシ樹脂
- ・エポキシ樹脂 3 : エポキシ当量 264 g/eq、軟化点 60°C、一般式 (1) で示される化合物であり、 $p = 1.0$ のエポキシ樹脂
- ・エポキシ樹脂 4 : エポキシ当量 265 g/eq、軟化点 61°C、一般式 (1) で示される化合物であり、 $p = 1.1$ のエポキシ樹脂
- ・エポキシ樹脂 5 : エポキシ当量 251 g/eq、軟化点 60°C、2-メトキシナフタレンとオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の共重合物 (DIC 株式会社、商品名 HP-5000)
- ・エポキシ樹脂 6 : エポキシ当量 190 g/eq、融点 59°C、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (DIC 株式会社、商品名 N-500P-1)

[0153] (硬化剤)

- ・硬化剤 1 : 水酸基当量 175 g/eq、軟化点 70°C のフェノールアラル

キル樹脂（明和化成株式会社、商品名MEH-7800SS）

・硬化剤2：水酸基当量106g／eq、軟化点82℃のノボラック型フェ

ノール樹脂（日立化成株式会社、商品名HP-850N）

[0154]（硬化促進剤）

・硬化促進剤1：トリフェニルホスフィンと1，4-ベンゾキノンの付加物

[0155]（カップリング剤）

・エポキシシラン：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

[0156]（無機充填剤）

・球状溶融シリカ：平均粒径14.5μm、比表面積2.8m²／g

[0157]（その他の添加剤）

・カルナバワックス（クラリアント社）

・カーボンブラック（三菱化学株式会社、商品名MA-600）

[0158] [表2]

配合成分	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
エポキシ樹脂1	100				100			
エポキシ樹脂2		100				100		
エポキシ樹脂3			100				100	
エポキシ樹脂4				100				100
エポキシ樹脂5								
エポキシ樹脂6								
硬化剤1	73	67	66	66				
硬化剤2					44	40	40	40
硬化促進剤1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
エポキシシラン	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
カルナバワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
溶融シリカ	1220	1182	1182	1157	1032	1009	1009	994
充填剤量 （質量%）	87	87	87	87	87	87	87	87

[0159]

[表3]

配合成分	比較例			
	5	6	7	8
エポキシ樹脂 1				
エポキシ樹脂 2				
エポキシ樹脂 3				
エポキシ樹脂 4				
エポキシ樹脂 5	100		100	
エポキシ樹脂 6		100		100
硬化剤 1	70	92		
硬化剤 2			42	56
硬化促進剤 1	3.0	3.0	3.0	3.0
エポキシシラン	4.0	4.0	4.0	4.0
カルナバワックス	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	2.5	2.5	2.5	2.5
溶融シリカ	1208	1357	1025	1115
充填剤量 (質量%)	87	87	87	87

[0160] 作製した実施例 1～4、比較例 1～8のエポキシ樹脂組成物の特性を、次の各試験により求めた。結果を表 4 及び 5 に示す。

[0161] (1) スパイラルフロー（流動性の指標）

EMM I-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トランスファ成形機により、金型温度 180℃、成形圧力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒の条件で成形し、流動距離（cm）を求めた。

[0162] (2) 熱時硬度

エポキシ樹脂組成物を上記（1）の成形条件で直径 50 mm×厚さ 3 mm の円板に成形し、成形後直ちにショア D 型硬度計を用いて測定した。

[0163] (3) 難燃性

厚さ 1 / 32 インチ (0.8 mm) の試験片を成形する金型を用いて、エポキシ樹脂組成物を上記 (1) の成形条件で成形して、更に 180℃ で 5 時間後硬化を行い、UL-94 試験法に従って難燃性を評価した。

[0164] (4) 耐リフロー性

(4.1) Cu リードフレーム

8 mm × 10 mm × 0.4 mm のシリコンチップを搭載した外形寸法 20 mm × 14 mm × 2 mm の 80 ピンフラットパッケージ (QFP) (リードフレーム材質: 銅合金、ダイパッド部上面及びリード先端銀メッキ処理品) を、エポキシ樹脂組成物を用いて上記 (3) の条件で成形、後硬化して作製し、85℃、85%RH の条件で加湿して所定時間経過したものを 240℃、10 秒の条件でリフロー処理を行い、クラックの有無を目視で観察し、試験パッケージ数 (5 個) に対するクラック発生パッケージ数で評価した。

[0165] (4.2) PPF リードフレーム

リードフレームに PPF (コア材質: 銅合金、三層 (Ni / Pd / Au) メッキ処理品) を用いた以外は (4.1) と同様にして評価を実施した。

[0166] (5) 耐湿性

5 μm 厚の酸化ケイ素膜上に線幅 10 μm、厚さ 1 μm のアルミ配線を施した 6 mm × 6 mm × 0.4 mm のテスト用シリコンチップを搭載した外形寸法 20 mm × 14 mm × 2.7 mm の 80 ピンフラットパッケージ (QFP) を、エポキシ樹脂組成物を用いて上記 (3) の条件で成形、後硬化して作製し、前処理を行った後、加湿して所定時間経過したものについてアルミ配線腐食による断線不良を調べ、試験パッケージ数 (10 個) に対する不良パッケージ数で評価した。

[0167] なお、前処理は 85℃、85%RH、72 時間の条件でフラットパッケージを加湿後、215℃、90 秒間のベーパーフェーズリフロー処理を行った。その後の加湿は 0.2 MPa、121℃ の条件で行った。

[0168] (6) 高温放置特性

5 μm 厚の酸化ケイ素膜上に線幅 10 μm 、厚さ 1 μm のアルミ配線を施した 5 mm $\times$ 9 mm $\times$ 0.4 mm のテスト用シリコンチップを、部分銀メッキを施した 42 アロイのリードフレーム上に銀ペーストを用いて搭載し、サーモニック型ワイヤボンダにより、200℃でチップのボンディングパッドとインナリードを Au 線にて接続した 16 ピン型 DIP (Dual Inline Package) を、エポキシ樹脂組成物を用いて上記 (3) の条件で成形、後硬化して作製して、200℃の高温槽中に保管し、所定時間経過したものを取り出して導通試験を行い、試験パッケージ数 (10 個) に対する導通不良パッケージ数で、高温放置特性を評価した。

[0169] [表4]

特性		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
難燃性	総残炎時間 (s)	35	33	30	33	32	40	42	41
判定		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
スパイラルフロー	(cm)	108	118	117	115	76	79	79	80
熱時硬度	(Shore D)	83	82	81	81	85	84	83	82
耐リフロー性	48 h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
Cu リードフレーム	72 h	0/5	0/5	0/5	0/5	1/5	0/5	0/5	0/5
	96 h	0/5	0/5	0/5	0/5	2/5	1/5	1/5	1/5
	168 h	2/5	1/5	1/5	0/5	5/5	2/5	3/5	1/5
耐リフロー性	48 h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
PPF リードフレーム	72 h	1/5	0/5	0/5	0/5	2/5	0/5	0/5	0/5
	96 h	3/5	2/5	0/5	0/5	4/5	0/5	0/5	0/5
	168 h	5/5	5/5	5/5	5/5	4/5	4/5	3/5	4/5
耐湿性	100 h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	500 h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000 h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500 h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	2000 h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	3000 h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
高温放置特性	500 h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000 h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500 h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	2000 h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10

[0170]

[表5]

特性		比較例			
		5	6	7	8
難燃性 総残炎時間 (s)		40	42	42	75
判定		V-0	V-1	V-0	V-1
スパイラルフロー (cm)		118	117	79	76
熱時硬度 (Shore D)		76	80	77	83
耐リフロー性	48 h	0/5	0/5	0/5	0/5
Cuリードフレーム	72 h	0/5	1/5	1/5	2/5
	96 h	0/5	2/5	2/5	3/5
	68 h	2/5	5/5	5/5	5/5
耐リフロー性	48 h	0/5	1/5	0/5	2/5
PPFリードフレーム	72 h	2/5	3/5	2/5	4/5
	96 h	3/5	4/5	4/5	4/5
	68 h	5/5	5/5	5/5	5/5
耐湿性	100 h	0/10	0/10	0/10	0/10
	500 h	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000 h	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500 h	0/10	0/10	0/10	0/10
	2000 h	0/10	0/10	0/10	0/10
	3000 h	0/10	0/10	0/10	0/10
高温放置特性	500 h	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000 h	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500 h	0/10	0/10	0/10	0/10
	2000 h	0/10	0/10	0/10	0/10

[0171] 一般式(1)で示される化合物を含有していない比較例5及び7は熱時硬度が低いため成型性が劣っている。比較例6及び8は耐リフロー性に劣っており、且つ難燃性がV-0を達成していない。

特定の硬化剤を用いない比較例1～4では、実施例1～4に比べてスパイラルフローが小さく、成型性に劣っていた。また、特定の硬化剤を用いる実施例1～4に比べて、特定の硬化剤を用いない比較例1～4では、Cuリードフレームにおける耐リフロー性（特に、72 h及び96 h）も若干劣っていた。

[0172] これに対し、一般式(1)で示される化合物を含有している実施例1～4

は流動性及び耐リフロー性が良好で、全てUL-94 V-0を達成し、難燃性が良好で、また成形性も良好である。

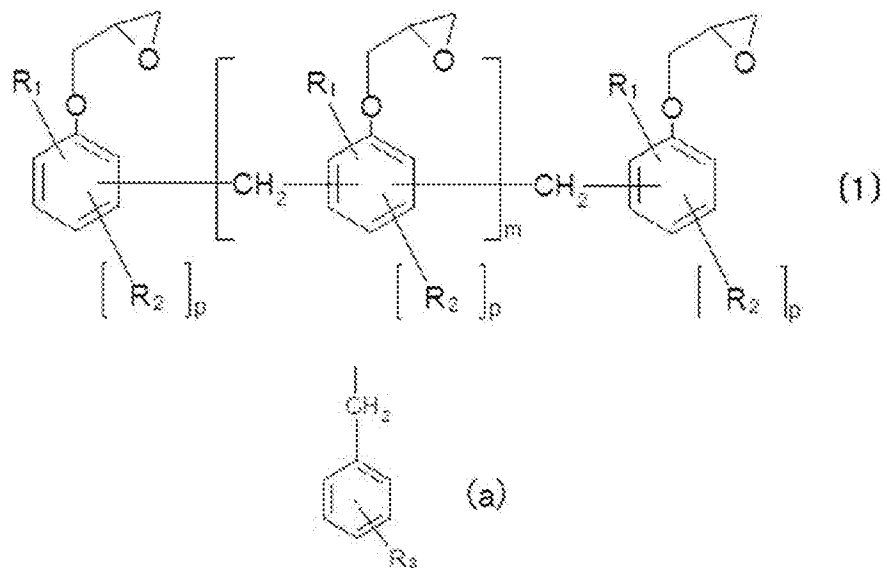
[0173] 2016年4月28日に出願された日本国特許出願2016-091768の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、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且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] 下記一般式（１）で示される化合物を含むエポキシ樹脂と、
 ビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂、フェノールアラルキル
 樹脂、及びトリフェニルメタン型フェノール樹脂からなる群より選択
 される少なくとも１種を含む硬化剤と、
 を含有するエポキシ樹脂組成物。

[化1]



〔 R_1 は、各々独立に、水素原子又は炭素数１～６の一価の炭化水素基を示し、 R_2 は式（a）で示される置換基を示し、 m は０～２０の数を示し、 p は０．５～２．０を示し、 R_3 は、各々独立に、水素原子又は炭素数１～６の一価の炭化水素基を示す。〕

[請求項2] 更に、硬化促進剤を含有する請求項１に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項3] 前記硬化促進剤が、第三ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物を含む請求項２に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項4] 更に、無機充填剤を含有する請求項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] 前記無機充填剤の含有率が、60質量%～95質量%である請求項4に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項6] 更に、カップリング剤を含有する請求項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] 前記カップリング剤が、2級アミノ基を有するシランカップリング剤を含む請求項6に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項8] 素子と、
前記素子を封止する請求項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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/62(2006.01) i, C08G59/32(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)

C08G59/62, C08G59/32

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	WO 2013/125620 A1 (Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims 1, 3, 4, 8 to 11; paragraphs [0001], [0040] to [0052], [0064], [0066], [0067], [0070] to [0099]; example 14 & CN 104334597 A example 14	1, 2, 4-8 3-8
X Y	WO 2014/073557 A1 (DIC Corp.), 15 May 2014 (15.05.2014), claims 7, 12, 14; paragraphs [0001], [0050] to [0092], [0099], [0106], [0130] to [0132], [0139] to [0171]; example 6 & US 2015/0291861 A1 example 6 & CN 104822722 A	1, 2, 4-8 3-8

☒ 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
25 July 2017 (25.07.17)

Date of mailing of the international search report
01 August 2017 (01.08.17)

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/JP2017/017100

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 10-025335 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 January 1998 (27.01.1998), claims 1, 4, 5; paragraph [0006] (Family: none)	3-8
A	JP 2003-064164 A (Sumikin Air Water Chemical Inc.), 05 March 2003 (05.03.2003), paragraph [0062] (Family: none)	1-8

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, C08G59/32(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, C08G59/32

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	WO 2013/125620 A1（新日鉄住金化学株式会社）2013.08.29 請求項 1、3、4、8-11、[0001]、[0040]-[0052]、[0064]、[0066]、 [0067]、[0070]-[0099]実施例 14 & CN 104334597 A、実施例 14	1、2、4-8 3-8

☒ 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

25.07.2017

国際調査報告の発送日

01.08.2017

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）

中村 英司

4 J

4772

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
X Y	WO 2014/073557 A1 (D I C株式会社) 2014. 05. 15 請求項 7、12、14、[0001]、[0050]-[0092]、[0099]、[0106]、 [0130]-[0132]、[0139]-[0171]実施例 6 & US 2015/0291861 A1、実施例 6 & CN 104822722 A	1、2、4-8 3-8
Y	JP 10-025335 A (日立化成工業株式会社) 1998. 01. 27 請求項 1、4、5、[0006] (ファミリーなし)	3-8
A	JP 2003-064164 A (住金エア・ウォーター・ケミカル株式会社) 2003. 03. 05 [0062] (ファミリーなし)	1-8