

(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
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



(10) 国際公開番号

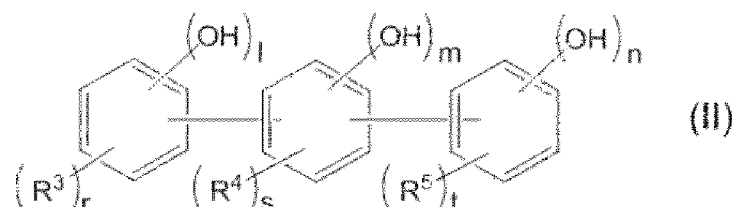
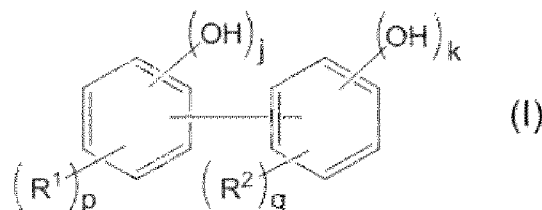
WO 2014/199661 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 39/10 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C07C 37/14 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C08G 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054139
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 21 日(21.02.2014)
- (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 2013-125566 2013 年 6 月 14 日(14.06.2013) 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 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 泰(SATOU Yutaka); 〒2908585 千葉県
市原市八幡海岸通 1 2 番地 D I C 株式会社
千葉工場内 Chiba (JP). 高橋 歩(TAKAHASHI Ay-
umi); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通 1 2 番
地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 秋
元 源祐(AKIMOTO Gensuke); 〒2908585 千葉県
市原市八幡海岸通 1 2 番地 D I C 株式会社
千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目 1 0 1 番地
ワテラストワー 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, 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, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: COMPOUND CONTAINING PHENOLIC HYDROXYL GROUP, PHENOLIC RESIN, CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, SEMICONDUCTOR SEALING MATERIAL, AND PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: フェノール性水酸基含有化合物、フェノール樹脂、硬化性組成物、その硬化物、半導体封止材料、及びプリント配線基板



(57) Abstract: Provided are: a compound containing a phenolic hydroxyl group and having superior heat resistance and flame retardance of the cured product thereof; a phenolic resin containing same; a curable composition and cured product thereof; a semiconductor sealing material; and a printed circuit board. The phenolic resin is characterized by containing, as required components, a binuclear compound (X) represented by structural formula (I) [in the formula: j and k are each 1 or 2; and at least one of j and k is 2] and a trinuclear compound (Y) represented by structural formula (II) [in the formula: l, m, and n are each 1 or 2; and at least one of l, m, and n is 2].

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/199661 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

硬化物における耐熱性及び難燃性に優れるフェノール性水酸基含有化合物、これを含むフェノール樹脂、硬化性組成物とその硬化物、半導体封止材料、及プリント配線基板を提供すること。下記構造式 (I) [式中、j、kはそれぞれ1又は2であり、j、kの少なくとも一方は2である。] で表される2核体化合物(X)と、下記構造式 (I I) [式中、l、m、nはそれぞれ1又は2、であり、l、m、nの少なくとも一つは2である。] で表される3核体化合物(Y)とを必須の成分として含有することを特徴とするフェノール樹脂。

明 細 書

発明の名称：

フェノール性水酸基含有化合物、フェノール樹脂、硬化性組成物、その硬化物、半導体封止材料、及びプリント配線基板

技術分野

[0001] 本発明は、硬化物における耐熱性及び難燃性に優れるフェノール性水酸基含有化合物、これを含むフェノール樹脂、硬化性組成物とその硬化物、半導体封止材料、及びプリント配線基板に関する。

背景技術

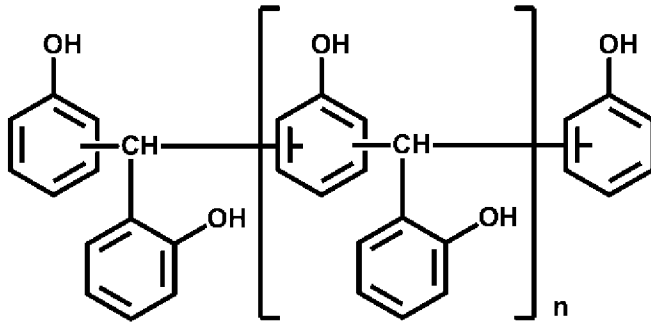
[0002] フェノール樹脂は、例えばエポキシ樹脂の硬化剤として利用されており、フェノール樹脂を硬化剤とするエポキシ樹脂組成物は、接着剤や成形材料、塗料材料の他、硬化物が耐熱性や耐湿性などに優れる点から半導体封止材料やプリント配線板用絶縁材料等の電気・電子分野等にも広く用いられている。

[0003] このうち、車載用パワーモジュールに代表されるパワー半導体は電気・電子機器における省エネルギー化の鍵を握る重要な技術であり、パワー半導体の更なる大電流化、小型化、高効率化に伴い、従来のシリコン（Si）半導体から炭化ケイ素（SiC）半導体への移行が進められている。SiC半導体の利点はより高温条件下での動作が可能な点にあり、従って、半導体封止材にはこれまで以上に高い耐熱性が要求される。これに加え、ハロゲン系難燃剤を用いずとも高い難燃性を示すことも半導体封止材用樹脂の重要な要求性能であり、これらの性能を兼備する樹脂材料が求められている。

[0004] これら様々な要求特性に対応するための樹脂材料として、例えば、下記構造式

[0005]

[化1]



で表されるフェノール性水酸基含有化合物が知られている（特許文献 1 参照）。このようなフェノール性水酸基含有化合物は硬化物における耐熱性には非常に優れる特徴を有するものの、難燃性が十分ではないものであった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2 0 0 2 - 1 1 4 8 8 9 号

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、硬化物における耐熱性及び難燃性に優れるフェノール樹脂、硬化性組成物とその硬化物、半導体封止材料、及びプリント配線基板を提供することにある。

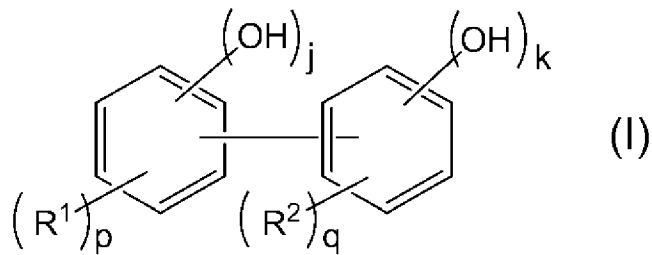
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定構造の 2 核体化合物及び特定構造の 3 核体化合物を必須の成分として含有するフェノール樹脂は、硬化物における耐熱性及び難燃性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、本発明は、下記構造式（I）

[0010]

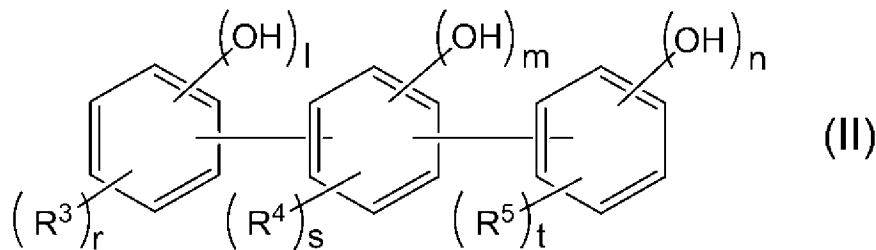
[化2]



[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、アリール基、アラルキル基の何れかであり、 p 、 q はそれぞれ0、1、2の何れかである。 p 又は q が2の場合、2つの R^1 又は R^2 は同一であっても良いし、それぞれ異なっても良い。また、 j 、 k はそれぞれ1又は2であり、 j 、 k の少なくとも一方は2である。]

で表される2核体化合物(X)と、下記構造式(II)

[0011] [化3]



[式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、アリール基、アラルキル基の何れかであり、 r 、 s 、 t はそれぞれ0、1、2の何れかである。 r 、 s 又は t が2の場合、2つの R^3 、 R^4 又は R^5 は同一であっても良いし、それぞれ異なっても良い。また、 l 、 m 、 n はそれぞれ1又は2、であり、 l 、 m 、 n の少なくとも一つは2である。]

で表される3核体化合物(Y)とを必須の成分として含有することを特徴とするフェノール樹脂に関する。

[0012] 本発明は更に、前記フェノール樹脂及び硬化剤を必須の成分とする硬化性組成物に関する。

[0013] 本発明は更に、前記硬化性組成物を硬化反応させてなる硬化物に関する。

[0014] 本発明は更に、前記硬化性組成物に加え、更に無機充填材を含有する半導体封止材料に関する。

[0015] 本発明は更に、前記硬化性組成物に有機溶剤を配合してワニス化した樹脂組成物を、補強基材に含浸し銅箔を重ねて加熱圧着させることにより得られたプリント配線基板に関する。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、硬化物における耐熱性及び難燃性に優れるフェノール樹脂、硬化性組成物とその硬化物、半導体封止材料、及びプリント配線基板を提供できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、実施例1で得られたフェノール樹脂(1)のGPCチャートである。

[図2]図2は、実施例1で得られたフェノール樹脂(1)の ^{13}C -NMRチャートである。

[図3]図3は、実施例1で得られたフェノール樹脂(1)のMSスペクトルである。

[図4]図4は、実施例2で得られたフェノール樹脂(2)のGPCチャートである。

[図5]図5は、実施例3で得られたフェノール樹脂(3)のGPCチャートである。

[図6]図6は、実施例3で得られたフェノール樹脂(3)の ^{13}C -NMRチャートである。

[図7]図7は、実施例3で得られたフェノール樹脂(3)のMSスペクトルである。

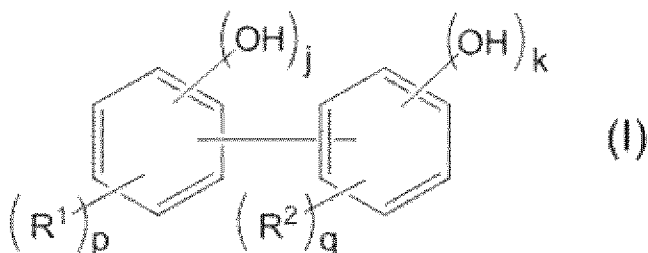
[図8]図8は、実施例4で得られたフェノール樹脂(4)のGPCチャートである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のフェノール樹脂は、下記構造式 (I)

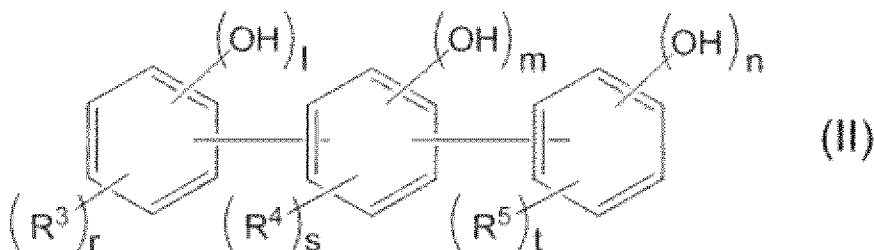
[0019] [化4]



[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、アリール基、アラルキル基の何れかであり、 p 、 q はそれぞれ0、1、2の何れかである。 p 又は q が2の場合、2つの R^1 又は R^2 は同一であっても良いし、それぞれ異なっても良い。また、 j 、 k はそれぞれ1又は2であり、 j 、 k の少なくとも一方は2である。]

で表される2核体化合物(X)と、下記構造式 (II)

[0020] [化5]



[式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、アリール基、アラルキル基の何れかであり、 r 、 s 、 t はそれぞれ0、1、2の何れかである。 r 、 s 又は t が2の場合、2つの R^3 、 R^4 又は R^5 は同一であっても良いし、それぞれ異なっても良い。また、 l 、 m 、 n はそれぞれ1又は2、であり、 l 、 m 、 n の少なくとも一つは2である。]

で表される3核体化合物(Y)とを必須の成分として含有することを特徴とする。

[0021] これらのフェノール性水酸基含有化合物は、メチレン鎖を介さずに芳香核同士が結合した構造を有することから、分子量が低く、かつ、芳香環及び水

酸基濃度が高い特徴を有する。このような化合物は硬化物の耐熱性に優れる反面、易燃性の水酸基濃度が高くなり、また多数の反応性基が近接して存在するため難燃性に劣る傾向がある。これに対し本発明のフェノール性水酸基含有化合物は、ビフェニル骨格或いはターフェニル骨格を有すること、分子中の水酸基が反応性に優れることから、硬化物における耐熱性と難燃性との両方に優れる特徴を有する。

[0022] 本発明のフェノール樹脂中の前記2核体化合物(X)及び前記3核体化合物(Y)の含有量は、溶融粘度と硬化物における耐熱性及び難燃性とのバランスに一層優れることから、前記2核体化合物(X)の含有量がGPC測定における面積比率で2～50%の範囲であり、前記3核体化合物(Y)の含有量がGPC測定における面積比率で10～95%の範囲であることがより好ましい。

[0023] なお、本発明において、フェノール樹脂中の前記2核体化合物(X)、前記3核体化合物(Y)、及びその他の成分の含有率とは、下記の条件によるGPC測定データから算出される、フェノール樹脂の全ピーク面積に対する前記各成分のピーク面積の割合である。

<GPC測定条件>

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 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-8020モデルIIバージョン4.10」

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-8020モデルIIバージョン4.10」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」

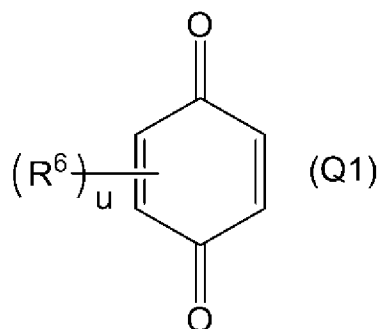
試料 : 樹脂固形分換算で1.0質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの(50 μ l)。

[0024] 前本発明のフェノール樹脂は、例えば、分子構造中にキノン構造を有する化合物(Q)と、分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物(P)とを、無触媒又は酸触媒条件下、40～180℃の温度範囲で反応させる方法により製造されるものが挙げられる。

[0025] 前記分子構造中にキノン構造を有する化合物(Q)は、例えば、下記構造式(Q1)

[0026]

[化6]

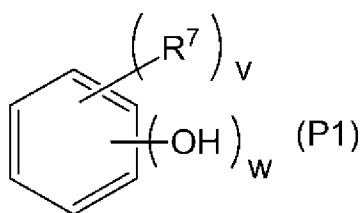


[式中、 R^6 は炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、アリール基又はアラルキル基の何れかであり、 u は0、1又は2である。 u が2の場合、2つの R^6 は同一であっても良いし、それぞれ異なっているても良い。]

で表される化合物が挙げられ、具体的には、パラベンゾキノン、2-メチルベンゾキノン等が挙げられる。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。

[0027] 前記分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物(P)は、例えば、下記構造式(P1)

[0028] [化7]



[式中 R^7 は炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、アリール基又はアラルキル基の何れかであり、 v は0、1又は2である。 v が2の場合、2つの R^7 は同一であっても良いし、それぞれ異なっているても良い。また、 w は1又は2である。]

で表される化合物が挙げられ、具体的には、フェノール、オルソクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾール、2,6-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、4-イソプロピルフェノール、4-tert-ブチルフェノール

、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2,6-ジメトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-エトキシフェノール、3-エトキシフェノール、4-エトキシフェノール、2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ベンジルフェノール、1,2-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,4-ジヒドロキシベンゼン等が挙げられる。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。

[0029] 中でも、硬化物における耐熱性及び難燃性にも優れるフェノール樹脂となることから、フェノール又は各種のジヒドロキシベンゼンがより好ましい。

[0030] 前記分子構造中にキノン構造を有する化合物（Q）と前記分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物（P）との反応は、反応性が高いことから無触媒条件下でも進行するが、適宜酸触媒を用いても良い。ここで用いる酸触媒は例えば、塩酸、硫酸、リン酸、などの無機酸や、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸、三フッ化ホウ素、無水塩化アルミニウム、塩化亜鉛等のルイス酸等が挙げられる。これら酸触媒を用いる場合は、前記分子構造中にキノン構造を有する化合物（Q）と前記分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物（P）との合計質量に対し、5.0質量%以下の量で用いることが好ましい。

[0031] また、該反応は無溶剤条件下で行うことが好ましいが、必要に応じ有機溶媒中で行っても良い。ここで用いる有機溶媒は例えば、メチルセロソルブ、イソプロピルアルコール、エチルセロソルブ、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。これら有機溶剤を用いる場合は、反応効率が向上することから、前記分子構造中にキノン構造を有する化合物（Q）と前記分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物（P）との合計100質量部に対し、有機溶剤が50～200質量部の範囲となる割合で用いることが好ましい。

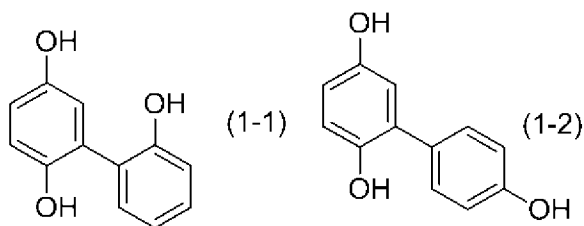
[0032] 前記分子構造中にキノン構造を有する化合物（Q）と前記分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物（P）との反応終了後は、減圧乾燥するなどして目的のフェノール樹脂を得ることが出来る。

[0033] 本発明のフェノール樹脂は、前記構造式（I）で表される2核体化合物（X）と前記構造式（II）で表される3核体化合物（Y）とを必須の成分として含有するものであればいずれも硬化物における耐熱性及び難燃性に優れるという本願発明の効果を奏するものである。以下、本発明のフェノール樹脂のより好ましいものについて詳述する。

[0034] 前記分子構造中にキノン構造を有する化合物（Q）としてパラベンゾキノンを用い、前記分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物（P）としてフェノールを用いて得られるフェノール樹脂（以下「フェノール樹脂（1）」と略記する。）は、本発明のフェノール樹脂の中でも硬化物における耐熱性及び難燃性に優れる特徴を有する。

[0035] フェノール樹脂（1）が含有する前記構造式（I）で表される2核体化合物（X）は、例えば、下記構造式（1-1）又は（1-2）

[0036] [化8]

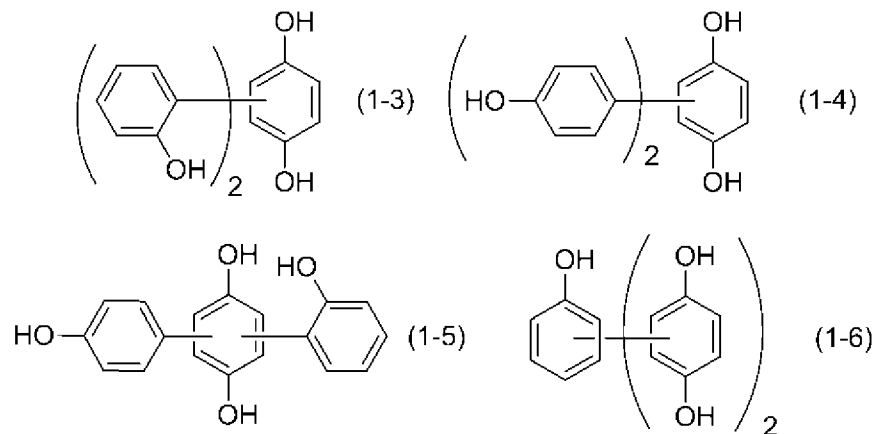


の何れかで表される化合物等が挙げられる。

[0037] フェノール樹脂（1）が含有する前記構造式（II）で表される3核体化合物（Y）は、例えば、下記構造式（1-3）～（1-6）

[0038]

[化9]



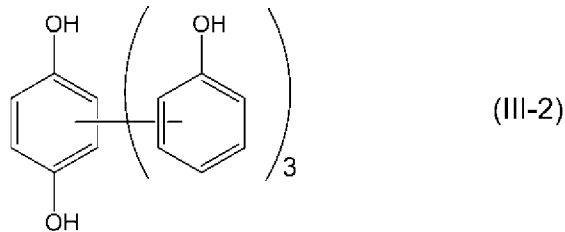
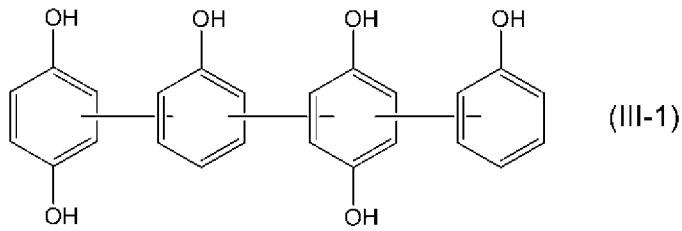
の何れかで表される化合物等が挙げられる。

[0039] 前述の通り、本発明のフェノール樹脂は前記 2 核体化合物 (X) と前記 3 核体化合物 (Y) とを必須の成分として含有する。フェノール樹脂 (1) における各成分の含有量は、溶融粘度が低く、硬化物における耐熱性及び難燃性に優れることから、前記 2 核体化合物 (X) の含有量が GPC 測定における面積比率で 2 ~ 50 % の範囲であり、前記 3 核体化合物 (Y) の含有量が GPC 測定における面積比率で 10 ~ 95 % の範囲であることが好ましく、前記 2 核体化合物 (X) の含有量が GPC 測定における面積比率で 10 ~ 50 % の範囲であり、かつ、前記 3 核体化合物 (Y) の含有量が GPC 測定における面積比率で 10 ~ 50 % の範囲であることがより好ましい。

[0040] 更に、耐熱性に一層優れる硬化物が得られる点においては、前記 2 核体化合物 (X) 及び前記 3 核体化合物 (Y) に加え、下記構造式 (I I I - 1) 又は (I I I - 2)

[0041]

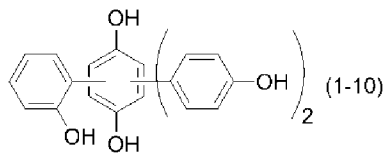
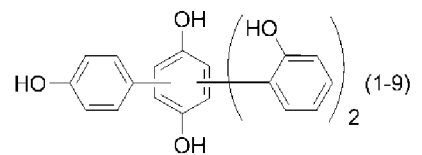
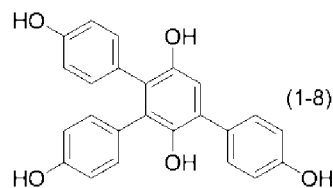
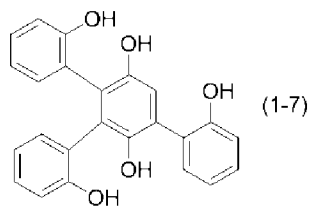
[化10]



の何れかで表される4核体化合物（Z）を含有することが好ましく、このとき、フェノール樹脂（1）中の前記4核体化合物（Z）の含有量は、GPC測定における面積比率で2～30%の範囲であることが好ましい。

[0042] 前記構造式（1-1-2）で表される4核体化合物（Z）は、例えば、下記構造式（1-7）～（1-10）

[0043] [化11]



の何れかで表される化合物等が挙げられる。

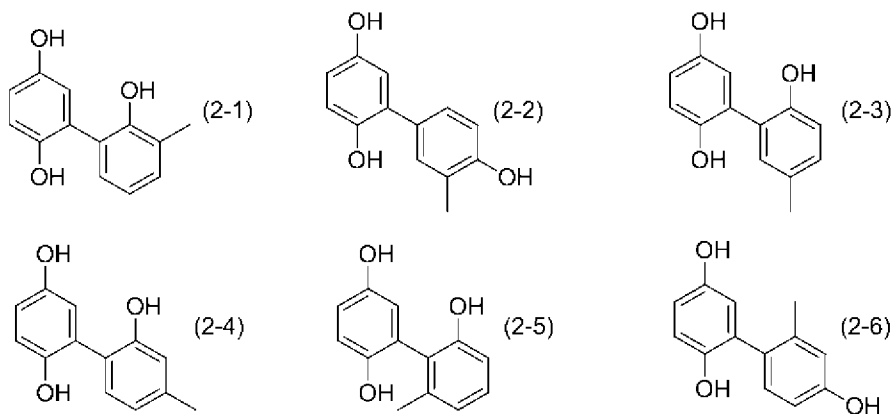
[0044] フェノール樹脂（1）は、前記分子構造中にキノン構造を有する化合物（Q）としてパラベンゾキノンを、前記分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物（P）としてフェノールを用い、前述の方法により製造することが出来る。このときパラベンゾキノンとフェノールとの反応割合は、硬化物における耐熱性及び難燃性に一層優れるフェノール樹脂が得られることから

、パラベンゾキノン 1 モルに対し、フェノールが 0.1 ～ 10.0 モルの範囲となる割合であることが好ましい。

[0045] 前記分子構造中にキノン構造を有する化合物 (Q) としてパラベンゾキノンを用い、前記分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物 (P) としてクレゾールを用いて得られるフェノール樹脂 (以下「フェノール樹脂 (2)」) と略記する。) について説明する。

[0046] フェノール樹脂 (2) が含有する前記構造式 (1) で表される 2 核体化合物 (X) は、例えば、下記構造式 (2-1) ～ (2-6)

[0047] [化12]

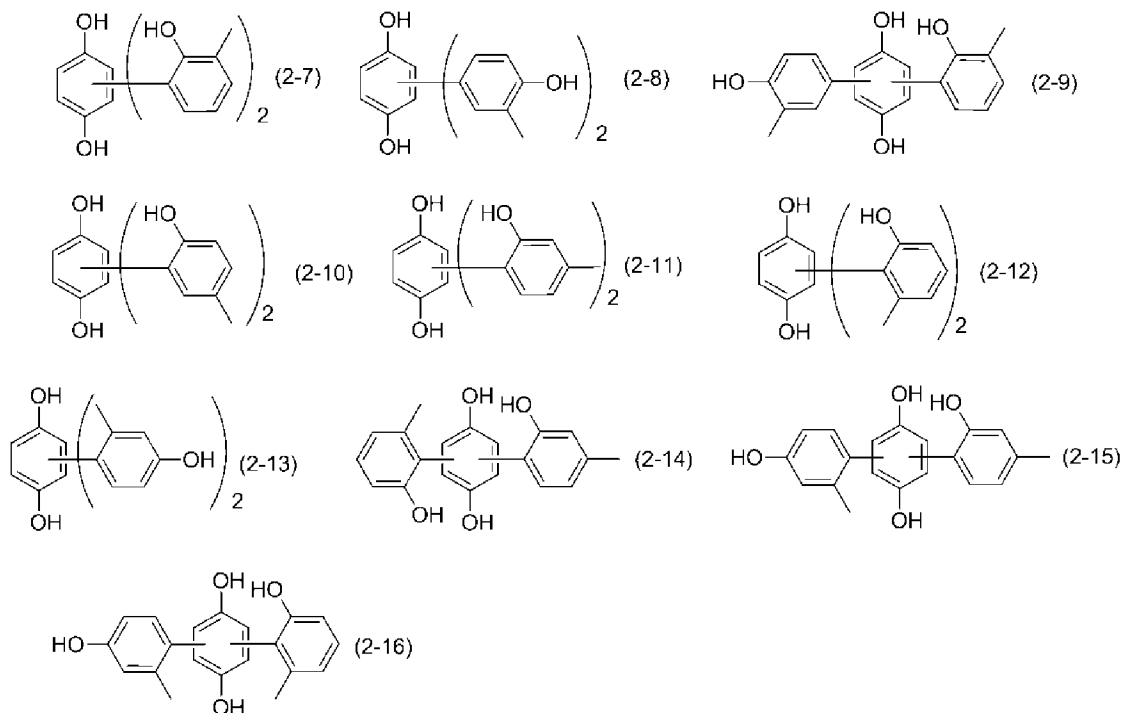


の何れかで表される化合物等が挙げられる。

[0048] フェノール樹脂 (2) が含有する前記構造式 (11) で表される 3 核体化合物 (Y) は、例えば、下記構造式 (2-7) ～ (2-16)

[0049]

[化13]



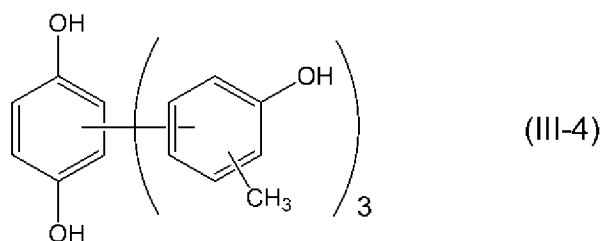
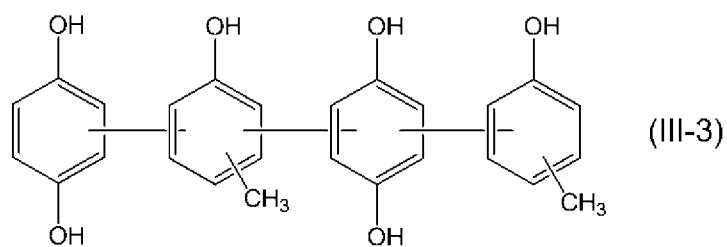
の何れかで表される化合物等が挙げられる。

[0050] 前述の通り、本発明のフェノール樹脂は前記2核体化合物(X)と前記3核体化合物(Y)とを必須の成分として含有する。フェノール樹脂(2)における各成分の含有量は、硬化物における耐熱性及び難燃性に優れることから、前記2核体化合物(X)の含有量がGPC測定における面積比率で2～50%の範囲であり、前記3核体化合物(Y)の含有量がGPC測定における面積比率で10～95%の範囲であることが好ましく、前記2核体化合物(X)の含有量がGPC測定における面積比率で10～50%の範囲であり、かつ、前記3核体化合物(Y)の含有量がGPC測定における面積比率で30～90%の範囲であることがより好ましい。

[0051] 更に、耐熱性に一層優れる硬化物が得られる点においては、前記2核体化合物(X)及び前記3核体化合物(Y)に加え、下記構造式(III-3)又は(III-4)

[0052]

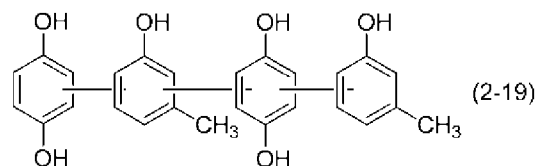
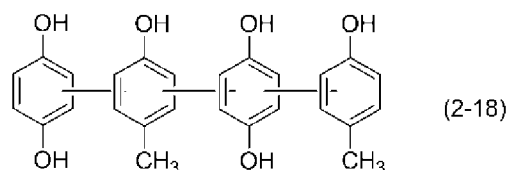
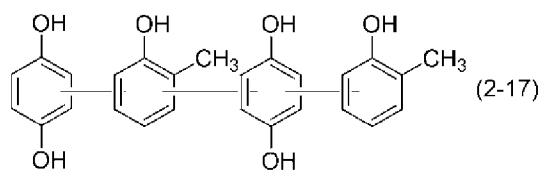
[化14]



の何れかで表される4核体化合物（Z）を含有することが好ましく、このとき、フェノール樹脂（2）中の前記4核体化合物（Z）の含有量は、GPC測定における面積比率で2～20％の範囲であることが好ましい。

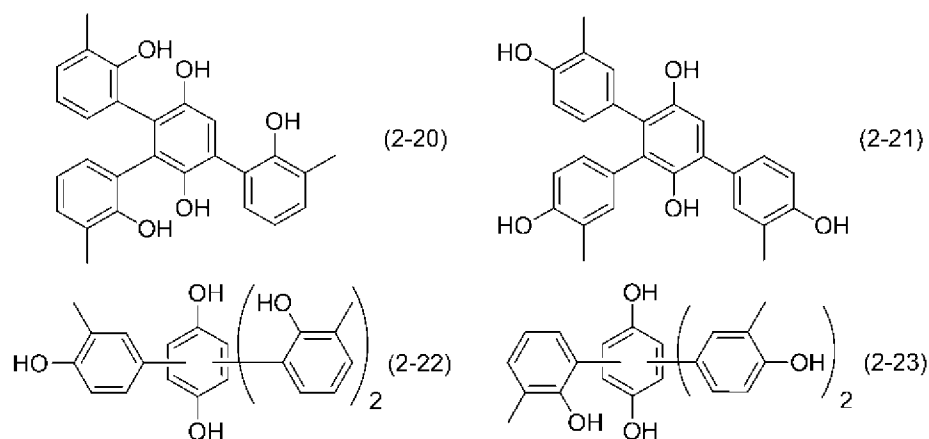
[0053] 前記構造式（III-3）又は（III-4）で表される4核体化合物（Z）は、例えば、下記構造式（2-17）～（2-34）

[0054] [化15]

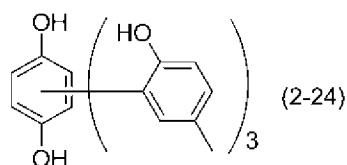


[0055]

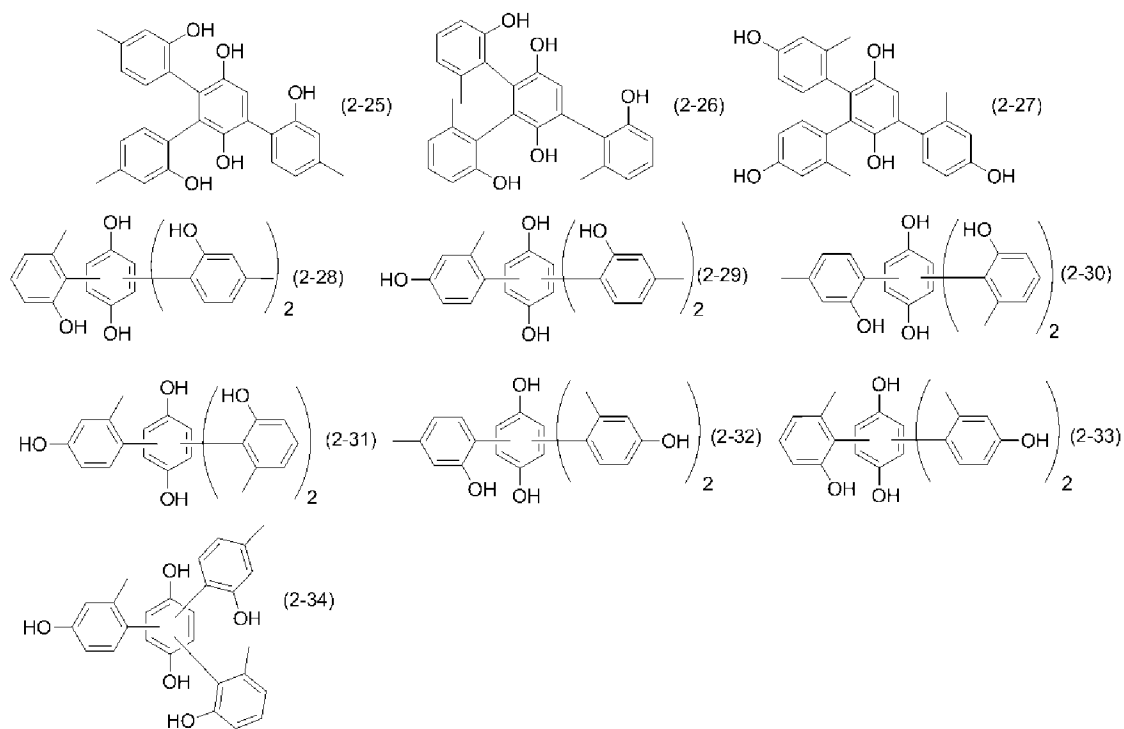
[化16]



[0056] [化17]



[0057] [化18]



の何れかで表される化合物等が挙げられる。

[0058] フェノール樹脂(2)は、前記分子構造中にキノン構造を有する化合物(Q)としてパラベンゾキノンを、前記分子構造中にフェノール性水酸基を有

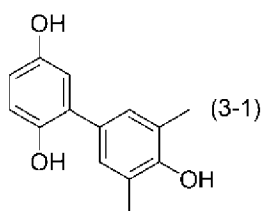
する化合物（P）としてクレゾールを用い、前述の方法により製造することが出来る。このときパラベンゾキノンとクレゾールとの反応割合は、硬化物における耐熱性及び難燃性に一層優れるフェノール樹脂が得られることから、パラベンゾキノン 1 モルに対し、クレゾールが 0.1～10.0 モルの範囲となる割合であることが好ましい。

[0059] ここで用いるクレゾールは、オルソクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾールの何れでも良く、また、複数種を併用しても良い。中でも、硬化物における耐熱性及び難燃性にも優れるフェノール樹脂が得られることから、オルソクレゾールが好ましい。

[0060] 前記分子構造中にキノン構造を有する化合物（Q）としてパラベンゾキノンを用い、前記分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物（P）としてジメチルフェノールを用いて得られるフェノール樹脂（以下「フェノール樹脂（3）」と略記する。）について説明する。

[0061] フェノール樹脂（3）が含有する前記構造式（1）で表される 2 核体化合物（X）は、例えば、下記構造式（3-1）

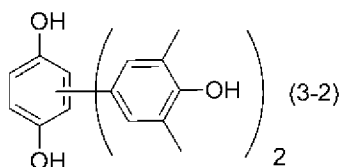
[0062] [化19]



で表される化合物等が挙げられる。

[0063] フェノール樹脂（3）が含有する前記構造式（11）で表される 3 核体化合物（Y）は、例えば、下記構造式（3-2）

[0064] [化20]

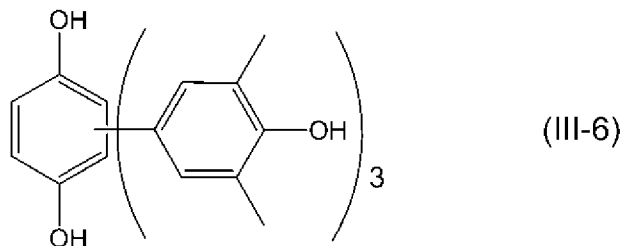
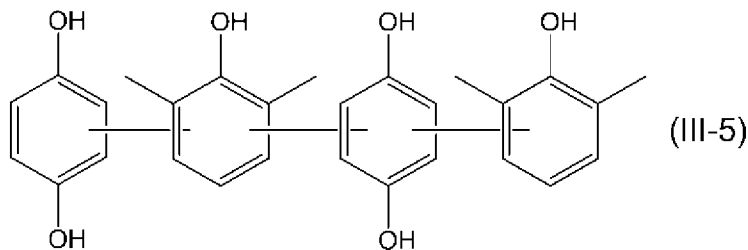


で表される化合物等が挙げられる。

[0065] 前述の通り、本発明のフェノール樹脂は前記 2 核体化合物 (X) と前記 3 核体化合物 (Y) とを必須の成分として含有する。フェノール樹脂 (3) における各成分の含有量は、溶融粘度が低く、硬化物における耐熱性及び難燃性に優れることから、前記 2 核体化合物 (X) の含有量が GPC 測定における面積比率で 2 ~ 50 % の範囲であり、前記 3 核体化合物 (Y) の含有量が GPC 測定における面積比率で 10 ~ 95 % の範囲であることが好ましく、前記 2 核体化合物 (X) の含有量が GPC 測定における面積比率で 2 ~ 25 % の範囲であり、かつ、前記 3 核体化合物 (Y) の含有量が GPC 測定における面積比率で 50 ~ 95 % の範囲であることがより好ましい。

[0066] 更に、耐熱性に一層優れる硬化物が得られる点においては、前記 2 核体化合物 (X) 及び前記 3 核体化合物 (Y) に加え、下記構造式 (III-5) 又は (III-6)

[0067] [化21]



の何れかで表される 4 核体化合物 (Z) を含有することが好ましく、このとき、フェノール樹脂 (1) 中の前記 4 核体化合物 (Z) の含有量は、GPC 測定における面積比率で 0.5 ~ 10 % の範囲であることが好ましい。

[0068] フェノール樹脂 (3) は、前記分子構造中にキノン構造を有する化合物 (Q) としてパラベンゾキノンを、前記分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物 (P) としてジメチルフェノールを用い、前述の方法により製造することが出来る。このときパラベンゾキノンとジメチルフェノールとの反

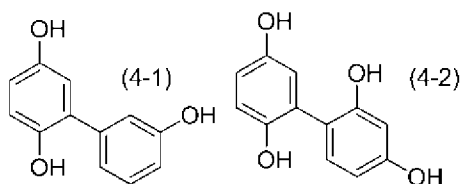
応割合は、溶融粘度が低く、硬化物における耐熱性及び難燃性に一層優れるフェノール樹脂が得られることから、パラベンゾキノン 1 モルに対し、ジメチルフェノールが 0.1 ～ 10.0 モルの範囲となる割合であることが好ましい。

[0069] ここで用いるジメチルフェノールは 2, 6-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール等何れの位置異性体のものでも良い。中でも、硬化物における耐熱性及び難燃性にも優れるフェノール樹脂が得られることから、2, 6-ジメチルフェノールが好ましい。

[0070] 前記分子構造中にキノン構造を有する化合物 (Q) としてパラベンゾキノンを用い、前記分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物 (P) としてジヒドロキシベンゼンを用いて得られるフェノール樹脂 (以下「フェノール樹脂 (4)」と略記する。) は、本発明のフェノール樹脂の中でも特に、硬化物における耐熱性及び難燃性とのバランスに優れる特徴を有する。

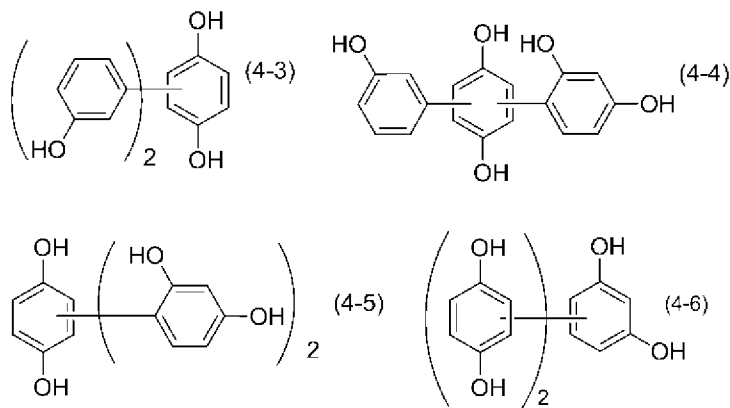
[0071] フェノール樹脂 (4) が含有する前記構造式 (1) で表される 2 核体化合物 (X) は、例えば、下記構造式 (4-1) 又は (4-2)

[0072] [化22]



で表される化合物等が挙げられる。

[0073] フェノール樹脂 (4) が含有する前記構造式 (11) で表される 3 核体化合物 (Y) は、例えば、下記構造式 (4-3) ～ (4-6)



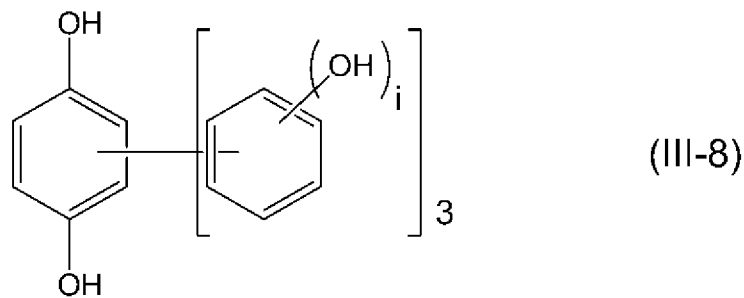
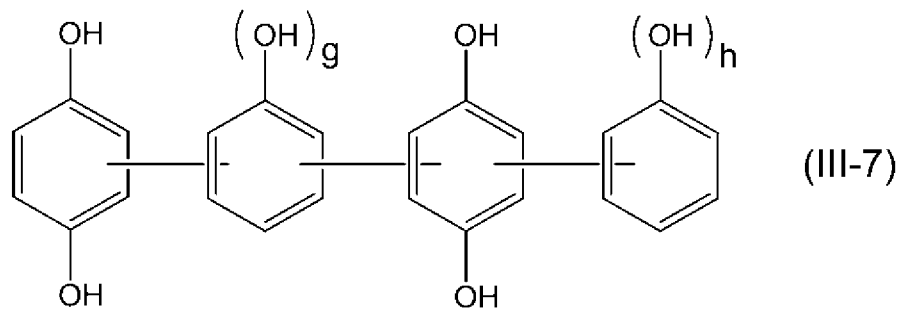
の何れかで表される化合物などが挙げられる。

[0074] 前述の通り、本発明のフェノール樹脂は前記 2 核体化合物 (X) と前記 3 核体化合物 (Y) とを必須の成分として含有する。フェノール樹脂 (4) における各成分の含有量は、硬化物における耐熱性及び難燃性に優れることから、前記 2 核体化合物 (X) の含有量が GPC 測定における面積比率で 2 ~ 50 % の範囲であり、前記 3 核体化合物 (Y) の含有量が GPC 測定における面積比率で 10 ~ 95 % の範囲であることが好ましく、前記 2 核体化合物 (X) の含有量が GPC 測定における面積比率で 5 ~ 40 % の範囲であり、かつ、前記 3 核体化合物 (Y) の含有量が GPC 測定における面積比率で 10 ~ 50 % の範囲であることがより好ましい。

[0075] 更に、耐熱性に一層優れる硬化物が得られる点においては、前記 2 核体化合物 (X) 及び前記 3 核体化合物 (Y) に加え、下記構造式 (I I I - 7) 又は (I I I - 8)

[0076]

[化23]

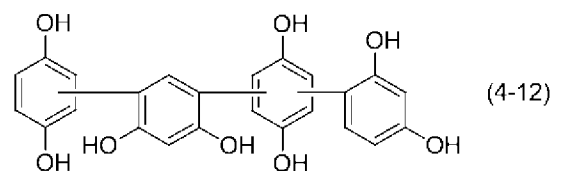
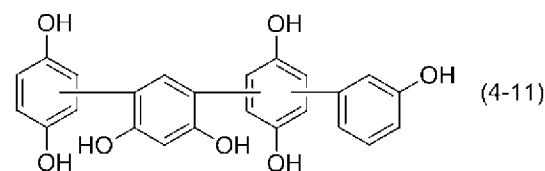
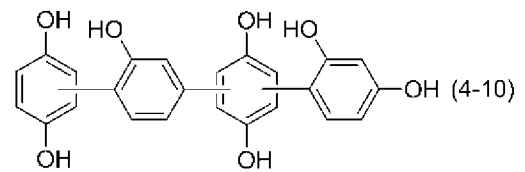
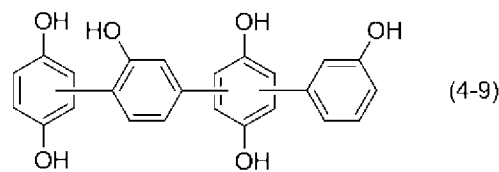
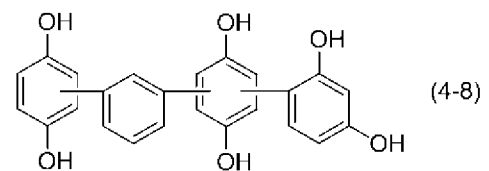
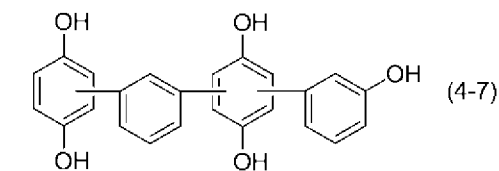


[式中 g は 0 ～ 2 の整数、 h は 1 又は 2、 i はそれぞれ 1 又は 2 を表す。]

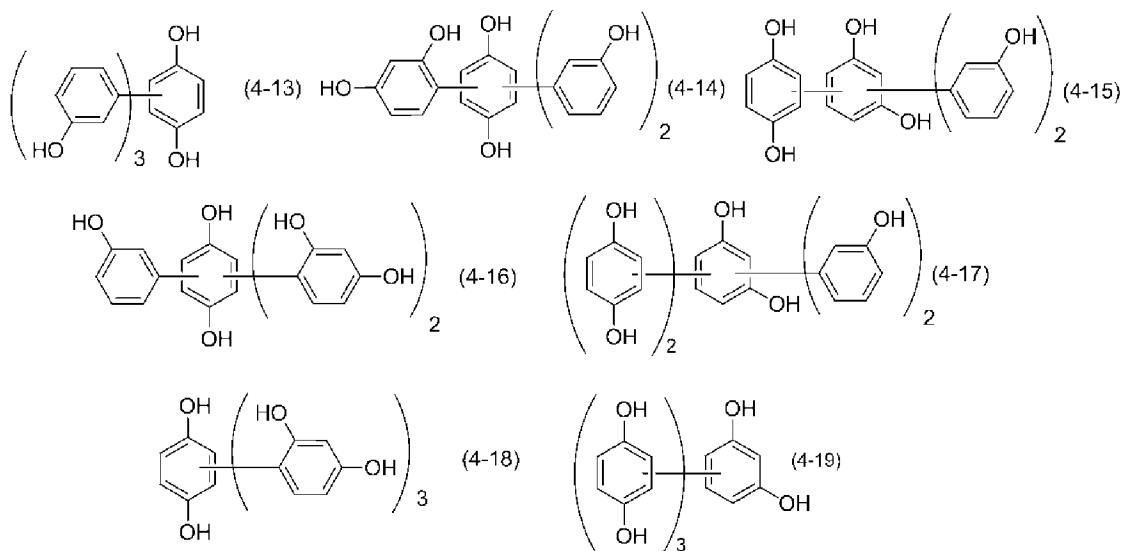
の何れかで表される 4 核体化合物 (Z) を含有することが好ましく、このとき、フェノール樹脂 (4) 中の前記 4 核体化合物 (Z) の含有量は、GPC 測定における面積比率で 5 ～ 40% の範囲であることが好ましい。

[0077] 前記構造式 (III-7) 又は (III-8) で表される 4 核体化合物 (Z) は、例えば、下記構造式 (4-7) ～ (4-19)

[0078] [化24]



[0079] [化25]



の何れかで表される化合物等が挙げられる。

[0080] 前記フェノール樹脂（４）は、例えば、前記分子構造中にキノン構造を有する化合物（Ｑ）としてパラベンゾキノンを、前記分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物（Ｐ）としてジヒドロキシベンゼンを用い、前述の方法により製造することが出来る。このときパラベンゾキノンとジヒドロキシベンゼンとの反応割合は、硬化物における耐熱性及び難燃性に一層優れるフェノール樹脂となることから、パラベンゾキノン１モルに対し、ジヒドロキシベンゼンが０．１～１０．０モルの範囲となる割合であることが好ましい。

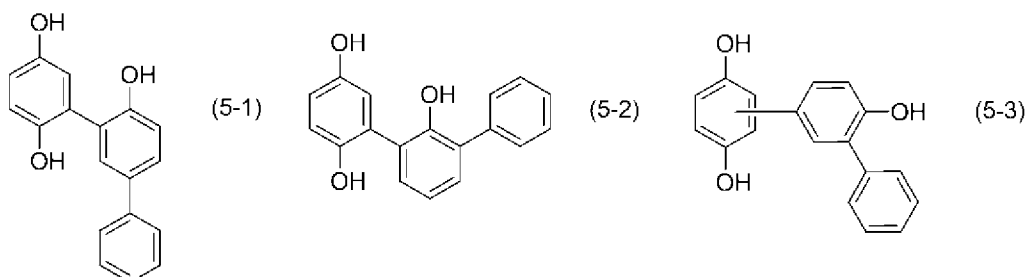
[0081] ここで用いるジヒドロキシベンゼンは、１，２－ジヒドロキシベンゼン、１，３－ジヒドロキシベンゼン、１，４－ジヒドロキシベンゼン等何れでも良い。中でも、硬化物における耐熱性及び難燃性にも優れるフェノール樹脂が得られることから、１，３－ジヒドロキシベンゼンが好ましい。

[0082] 前記分子構造中にキノン構造を有する化合物（Ｑ）としてパラベンゾキノンを、前記分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物（Ｐ）としてフェニルフェノールを用いて得られるフェノール樹脂（以下「フェノール樹脂（５）」と略記する。）について説明する。

[0083] フェノール樹脂（５）が含有する前記構造式（１）で表される２核体化合

物（X）は、例えば、下記構造式（５－１）～（５－３）

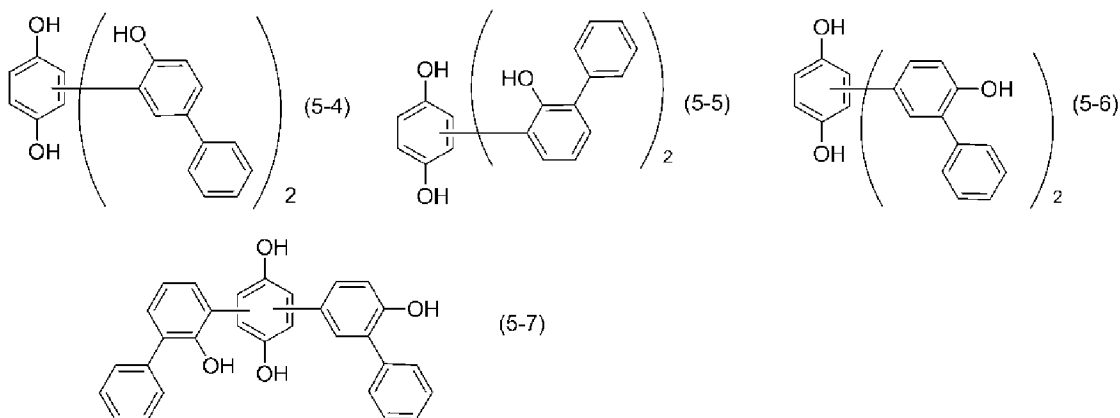
[0084] [化26]



の何れかで表される化合物等が挙げられる。

[0085] フェノール樹脂（５）が含有する前記構造式（１１）で表される３核体化合物（Ｙ）は、例えば、下記構造式（５－４）～（５－７）

[0086] [化27]



の何れかで表される化合物等が挙げられる。

[0087] 前述の通り、本発明のフェノール樹脂は前記２核体化合物（X）と前記３核体化合物（Y）とを必須の成分として含有する。フェノール樹脂（５）における各成分の含有量は、溶融粘度が低く、硬化物における耐熱性及び難燃性に優れることから、前記２核体化合物（X）の含有量がGPC測定における面積比率で２～５０％の範囲であり、前記３核体化合物（Y）の含有量がGPC測定における面積比率で１０～９５％の範囲であることが好ましい。

[0088] フェノール樹脂（５）は、前記分子構造中にキノン構造を有する化合物（Q）としてパラベンゾキノンを、前記分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物（P）としてフェニルフェノールを用い、前述の方法により製造

することが出来る。このときパラベンゾキノンとフェニルフェノールとの反応割合は、熔融粘度が低く、硬化物における耐熱性及び難燃性に一層優れるフェノール樹脂が得られることから、パラベンゾキノン 1 モルに対し、フェニルフェノールが 0.1 ~ 10.0 モルの範囲となる割合であることが好ましい。

[0089] これら例示したフェノール樹脂のうち、硬化物における耐熱性及び難燃性にも優れる点では前記フェノール樹脂（1）が好ましく、硬化物の耐熱性に優れる点では前記フェノール樹脂（4）が好ましい。

[0090] 本発明のフェノール樹脂は、硬化性に優れることからその水酸基当量が 50 ~ 150 g/当量の範囲であることが好ましい。また、軟化点が 60 ~ 140 °C の範囲であることが好ましい。

[0091] 本発明の硬化性組成物は、以上詳述したフェノール樹脂と、硬化剤とを必須成分とするものである。該硬化剤としては、例えば、エポキシ樹脂が挙げられる。

[0092] ここで用いるエポキシ樹脂は、具体的には、1, 6-ジグリシジルオキシナフタレン、2, 7-ジグリシジルオキシナフタレン、 α -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、 β -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、 α -ナフトール/ β -ナフトール共縮合型ノボラックのポリグリシジルエーテル、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、1, 1-ビス（2, 7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル）アルカン等のナフタレン骨格含有エポキシ樹脂；ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等のビフェニル型エポキシ樹脂；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、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール F ノボラック型エポキシ樹脂、フェノール系化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物のエポキシ化物、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂等の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；フェノールアラルキル型エポキシ樹脂；リン原子含有エポキシ樹脂；前記本発明の変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0093] 硬化剤としてエポキシ樹脂を用いる場合、フェノール樹脂とエポキシ樹脂との配合割合は、フェノール樹脂中のフェノール性水酸基と、エポキシ樹脂中のエポキシ基との当量比（フェノール性水酸基／エポキシ基）が $1/0.5 \sim 1/1.5$ となる割合であることが、反応性及び硬化物における耐熱性に優れることから好ましい。

[0094] また、硬化剤としてエポキシ樹脂を用いる場合、本発明のフェノール樹脂に併せて、その他のエポキシ樹脂用硬化剤を併用しても良い。その他のエポキシ樹脂用硬化剤は、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硬化剤が挙げられる。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、トリエチレントトラミン、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、 BF_3 －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、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、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－フェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトール－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化合物）等の多価フェノール化合物が挙げられる。

[0095] 前記その他のエポキシ樹脂用硬化剤を用いる場合、本発明のフェノール樹脂と、その他のエポキシ樹脂用硬化剤との配合割合は、かつ、硬化物における耐熱性及び難燃性に優れる本願フェノール樹脂の特徴が活かされる範囲であれば特に制限されるものではなく、例えば、両者の合計質量100質量部中、本発明のフェノール樹脂が5～95質量部の範囲であることが好ましい。

[0096] また、その他のエポキシ樹脂用硬化剤を用いる場合、前記エポキシ樹脂との配合割合は、本発明のフェノール樹脂と、その他のエポキシ樹脂用硬化剤とが含有する活性水素原子の合計と、エポキシ樹脂が含有するエポキシ基との当量比（活性水素原子／エポキシ基）が1／0.5～1／1.5となる割合であることが、反応性及び硬化物における耐熱性に優れることから好ましい。

[0097] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて硬化促進剤を適宜併用することもできる。前記硬化促進剤としては種々のものが使用できるが、例えば、リン系化合物、第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。特に半導体封止材料用途として使用する場合には、硬化性、耐熱性、電気特性、耐湿信頼性等に優れる点から、イミダゾール化合物では2-エチル-4-メチルイミダゾール、リン系化合物ではトリフェニルフォスフィン、第3級アミンでは1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-ウンデセン（DBU）が好ましい。

[0098] 以上詳述した本発明の硬化性組成物は、用途や所望の性能に応じて、更に、その他の添加剤成分を含有していても良い。具体的には、難燃性をさらに向上させる目的で、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。

[0099] 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る。これらはそれぞれ単独で使用しても、複数種を併用しても良い。

[0100] 前記リン系難燃剤は、無機系、有機系の何れも使用でき、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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] それらの配合量としては、リン系難燃剤の種類、硬化性組成物の他の成分、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、フェ

ノール樹脂、硬化剤、及びその他の添加剤や充填材等全てを配合した硬化性組成物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は0.1～2.0質量部の範囲で配合することが好ましく、有機リン化合物を使用する場合は同様に0.1～10.0質量部の範囲で配合することが好ましく、特に0.5～6.0質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0104] それらの配合量は、リン系難燃剤の種類、硬化性組成物の他の成分、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、硬化性組成物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は0.1～2.0質量部の範囲で配合することが好ましく、有機リン化合物を使用する場合は同様に0.1～10.0質量部の範囲で配合することが好ましく、特に0.5～6.0質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 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、(i) 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、(ii) 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系化合物と、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およびホルムアルデヒドとの共縮合物、(iii) 前記(ii)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、(iv) 前記(ii)、(iii)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。

- [0108] 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。
- [0109] 前記窒素系難燃剤の配合量は、窒素系難燃剤の種類、硬化性組成物の他の成分、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、硬化性組成物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、特に0.1～5質量部の範囲で配合することが好ましい。
- [0110] 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。
- [0111] 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。
- [0112] 前記シリコン系難燃剤の配合量は、シリコン系難燃剤の種類、硬化性組成物の他の成分、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、硬化性組成物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。
- [0113] 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。
- [0114] 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。
- [0115] 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。
- [0116] 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。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 前記無機系難燃剤の配合量は、無機系難燃剤の種類、硬化性組成物の他の成分、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、硬化性組成物100質量部中、0.5～50質量部の範囲で配合することが好ましく、特に5～30質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0121] 前記有機金属塩系難燃剤、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。

[0122] 前記有機金属塩系難燃剤の配合量は、有機金属塩系難燃剤の種類、硬化性組成物の他の成分、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、硬化性組成物100質量部中、0.005～10質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0123] この他、本発明の硬化性組成物は必要に応じて、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。

[0124] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて無機質充填材を配合することができる。本発明で用いるフェノール性水酸基含有化合物及びフェノール樹脂は溶融粘度が低い特徴を有することから、無機質充填剤の配合量を高めるこ

とが可能であり、このような硬化性組成物は特に半導体封止材料用途に好適に用いることが出来る。

[0125] 前記無機質充填材は、例えば、溶融シリカ、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。中でも、無機質充填材をより多く配合することが可能となることから、前記溶融シリカが好ましい。前記溶融シリカは破碎状、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、硬化性組成物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ことが好ましい。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。その充填率は硬化性組成物 100 質量部中、0.5～95 質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0126] この他、本発明の硬化性組成物を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。

[0127] 本発明の硬化性組成物をプリント配線基板用ワニスに調整する場合には、有機溶剤を配合することが好ましい。ここで使用し得る前記有機溶剤としては、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、プリント配線板用途では、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℃以下の極性溶剤であることが好ましく、また、不揮発分 40～80 質量%となる割合で使用する事が好ましい。一方、ビルドアップ用接着フィルム用途では、有機溶剤として、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30～60質量%となる割合で使用する事が好ましい。

[0128] 本発明の硬化性組成物は、上記した各成分を均一に混合することにより得られる。フェノール樹脂、硬化剤、更に必要により硬化促進剤の配合された本発明の硬化性組成物は、従来知られている方法と同様の方法で容易に硬化物とすることができる。該硬化物は、積層物、注型物、接着層、塗膜、フィルム等の成形硬化物が挙げられる。

[0129] 本発明のフェノール樹脂は硬化物における耐熱性及び難燃性に優れることから、各種電子材料用途に用いることが出来る。中でも、半導体封止材料用途として好適に用いることが出来る。

[0130] 該半導体封止材料は、例えば、本発明のフェノール樹脂を含むフェノール成分、硬化剤、及び充填材等の配合物を、押出機、ニーダー、ロール等を用いて均一になるまで十分に混合する方法により調整することが出来る。ここで用いる充填材は前記した無機充填材が挙げられ、前述の通り、硬化性組成物100質量部中、0.5～95質量部の範囲で用いることが好ましい。中でも、難燃性や耐湿性、耐半田クラック性が向上し、線膨張係数を低減できることから、70～95質量部の範囲で用いることが好ましく、80～95質量部の範囲で用いることが特に好ましい。

[0131] 得られた半導体封止材料を用いて半導体パッケージを成型する方法は、例えば、該半導体封止材料を注型或いはトランスファー成形機、射出成型機などを用いて成形し、更に50～200℃の温度条件下で2～10時間加熱する方法が挙げられ、このような方法により、成形物である半導体装置を得ることが出来る。

[0132] また、本発明のフェノール樹脂を用いてプリント回路基板を製造するには、本発明のフェノール樹脂、硬化剤、有機溶剤、その他添加剤等を含むワニス状の硬化性組成物を、補強基材に含浸し銅箔を重ねて加熱圧着させる方法が挙げられる。ここで使用し得る補強基材は、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が挙げ

られる。かかる方法を更に詳述すれば、先ず、前記したワニス状の硬化性組成物を、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、硬化物であるプリプレグを得る。この時用いる硬化性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20～60質量%となるように調製することが好ましい。次いで、上記のようにして得られたプリプレグを、常法により積層し、適宜銅箔を重ねて、1～10MPaの加圧下に170～250℃で10分～3時間、加熱圧着させることにより、目的とするプリント回路基板を得ることができる。

実施例

[0133] 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、軟化点及びGPC、NMR、MSスペクトルは以下の条件にて測定した。

[0134] 軟化点測定法：JIS K7234に準拠。

[0135] GPC：測定条件は以下の通り。

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 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-8020モデルIIバージョン4.10」

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 1.0ml/分

標準：前記「GPC-8020モデルIIバージョン4.10」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)。

[0136] ^{13}C -NMR : 測定条件は以下の通り。

装置 : 日本電子(株)製 AL-400

測定モード : SGNNE (NOE消去の ^1H 完全デカップリング法)

溶媒 : ジメチルスルホキシド

パルス角度 : 45° パルス

試料濃度 : 30wt%

積算回数 : 10000回

[0137] MS : 日本電子株式会社製 二重収束型質量分析装置「AX505H (FD505H)」

[0138] 実施例1 フェノール樹脂(1)の製造

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 282 質量部（3 モル）、パラトルエンスルホン酸 3 質量部を仕込み、攪拌しながら室温から 80℃まで昇温した。80℃に到達した後、パラベンゾキノン 162 質量部（1.5 モル）を 1 時間要して添加し、その後更に 130℃まで昇温し 1 時間攪拌して反応させた。反応終了後、減圧下乾燥し、フェノール樹脂（1）250 質量部を得た。得られたフェノール樹脂の GPC チャートを図 1 に、¹³C-NMR スペクトルを図 2 に、MS スペクトルを図 3 に示す。フェノール樹脂（1）の水酸基当量は 88 g/当量であり、軟化点は 95℃であった。MS スペクトルから 2 核体化合物（X）に相当する 202 のピーク、3 核体化合物（Y）に相当する 294 のピーク、及び 4 核体化合物（Z）に相当する 386 のピークが検出された。GPC チャートから算出されるフェノール樹脂中の 2 核体化合物（X）相当成分の含有量は 37.3%、3 核体化合物（Y）相当成分の含有量は 30.7%、4 核体化合物（Z）相当成分の含有量は 10.3%であった。

[0139] 実施例 2 フェノール樹脂（2）の製造

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、オルソクレゾール 649 質量部（6.0 モル）、パラトルエンスルホン酸 3 質量部を仕込み、攪拌しながら室温から 80℃まで昇温した。80℃に到達した後、パラベンゾキノン 162 質量部（1.5 モル）を 1 時間要して添加し、その後更に 130℃まで昇温し 1 時間攪拌して反応させた。反応終了後、減圧下乾燥し、フェノール樹脂（2）260 質量部を得た。得られたフェノール樹脂（2）の GPC チャートを図 4 に示す。フェノール樹脂（2）の水酸基当量は 97 g/当量であり、軟化点は 88℃であった。GPC チャートから算出されるフェノール樹脂中の 2 核体化合物（X）相当成分の含有量は 25.8%、3 核体化合物（Y）相当成分の含有量は 51.7%、4 核体化合物（Z）相当成分の含有量は 10.0%であった。

[0140] 実施例 3 フェノール樹脂（3）の製造

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、レゾルシン 165 質量部（1.5 モル）、パラベンゾキノン 162 質量部（

1.5モル)を仕込み、攪拌しながら室温から120℃まで昇温した。120℃に到達後、2時間攪拌した。反応終了後、180℃迄加熱し減圧条件下で乾燥してフェノール樹脂(3)280質量部得た。得られたフェノール樹脂(3)のGPCチャートを図5に、¹³C-NMRスペクトルを図6に、MSスペクトルを図7に示す。フェノール樹脂(3)の水酸基当量は60g/当量であり、軟化点は98℃であった。MSスペクトルから2核体化合物(X)に相当する202、218のピーク、3核体化合物(Y)に相当する310、326のピーク、4核体化合物(Z)に相当する418、434のピークが検出された。GPCチャートから算出されるフェノール樹脂中の2核体化合物(X)相当成分の含有量は20.0%、3核体化合物(Y)相当成分の含有量は20.8%、4核体化合物(Z)相当成分の含有量は13.0%であった。

[0141] 実施例4 フェノール樹脂(4)の製造

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、レゾルシン248質量部(2.25モル)、パラベンゾキノン162質量部(1.5モル)を仕込み、攪拌しながら室温から120℃まで昇温した。120℃に到達後、2時間攪拌した。反応終了後、180℃迄加熱し減圧条件下で乾燥してフェノール樹脂(4)290質量部得た。得られたフェノール樹脂(4)のGPCチャートを図8に示す。フェノール樹脂(4)の水酸基当量は60g/当量であり、軟化点は79℃であった。GPCチャートから算出されるフェノール樹脂中の2核体化合物(X)相当成分の含有量は16.3%、3核体化合物(Y)相当成分の含有量は18.7%、4核体化合物(Z)相当成分の含有量は10.5%であった。

[0142] 実施例5～8及び比較例1

先得たフェノール樹脂(1)～(4)及び比較対象用フェノール樹脂(1')〔トリフェニルメタン型フェノール樹脂(明和化成株式会社製「MEH-7500」水酸基当量98g/当量)〕について、下記の要領で各種評価試験を行った。

[0143] <耐熱性の評価>

1) 評価サンプルの作成

前記フェノール樹脂(1)～(4)、(1')の何れかと、硬化剤としてナフタレン型エポキシ樹脂(DIC株式会社製「EXA-4750」エポキシ基当量188g/当量)、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(以下「TPP」と略記する。)を用い、下記表2に示す組成で配合して硬化性組成物を得た。これを11cm×9cm×2.4mmの型枠に流し込み、プレスで150℃の温度で10分間成型した後、型枠から成型物を取り出し、次いで、175℃の温度で5時間後硬化させて評価サンプルを得た。

[0144] 2) ガラス転移温度の測定

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RSAII、レクタングュラーテンション法;周波数1Hz、昇温速度3℃/min)を用い、前記評価サンプルについて弾性率変化が最大となる(tanδ変化率が最も大きい)温度を測定し、これをガラス転移温度として評価した。結果を表1に示す。

[0145] [表1]

表1					
	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1
フェノール樹脂(1)	31.9				
フェノール樹脂(2)		34.0			
フェノール樹脂(3)			24.2		
フェノール樹脂(4)				24.2	
MEH-7500					34.3
EXA-4750	68.1	66.0	75.8	75.8	65.7
TPP	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
耐熱性(℃)	232	230	252	232	215

[0146] <難燃性の評価>

1) 評価サンプルの作成

前記フェノール樹脂（１）～（４）、（１'）の何れかと、硬化剤としてナフタレン型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製「ＥＸＡ－４７５０」エポキシ基当量１８８ｇ／当量）、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン（以下「ＴＰＰ」と略記する。）、無機充填材として球状シリカ（電気化学株式会社製「ＦＢ－５６０４」）、シランカップリング剤としてカップリング剤（信越化学株式会社製「ＫＢＭ－４０３」）、カルナウバワックス（株式会社セラリカ野田製「ＰＥＡＲＬ ＷＡＸ Ｎｏ．１－Ｐ」）、カーボンブラックを、下記表３に示す組成で配合し、２本ロールを用いて８５℃の温度で５分間溶融混練して硬化性組成物を得た。得られた硬化性組成物を用い、トランスファー成形機にて幅１２．７ｍｍ、長さ１２７ｍｍ、厚み１．６ｍｍ大のサンプルを１７５℃の温度で９０秒成形した後、１７５℃の温度で５時間後硬化して評価用サンプルを得た。

[0147] ２）難燃性の評価

先で得た厚さ１．６ｍｍの評価用サンプル５本を用い、ＵＬ－９４試験法に準拠して燃焼試験を行った。結果を表２に示す。

難燃試験クラス

＊１：１回の接炎における最大燃焼時間（秒）

＊２：試験片５本の合計燃焼時間（秒）

[0148]

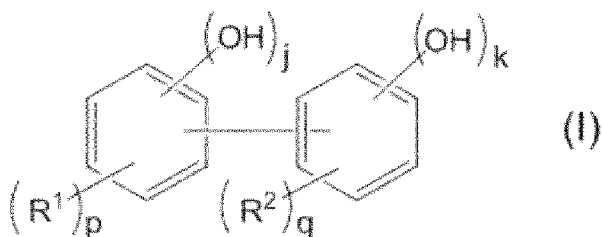
[表2]

表2					
	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1
フェノール樹脂(1)	37.6				
フェノール樹脂(2)		40.2			
フェノール樹脂(3)			28.5		
フェノール樹脂(4)				28.5	
MEH-7500					40.4
EXA-4750	80.4	77.8	89.5	89.5	77.6
TPP	2	2	2	2	2
球状シリカ	870	870	870	870	870
カップリング剤	4	4	4	4	4
カルナウバワックス	4	4	4	4	4
カーボンブラック	2	2	2	2	2
難燃試験クラス	V-0	V-0	V-0	V-0	燃焼
*1	6	8	9	8	38
*2	40	47	48	46	266

請求の範囲

[請求項1] 下記構造式 (I)

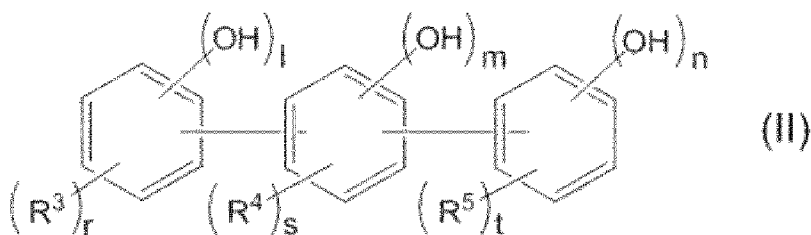
[化1]



[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、アリール基、アラルキル基の何れかであり、 p 、 q はそれぞれ0、1、2の何れかである。 p 又は q が2の場合、2つの R^1 又は R^2 は同一であっても良いし、それぞれ異なっても良い。また、 j 、 k はそれぞれ1又は2であり、 j 、 k の少なくとも一方は2である。]

で表される2核体化合物(X)と、下記構造式 (II)

[化2]



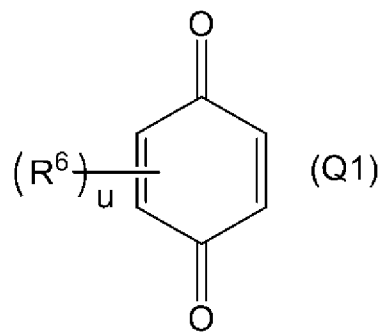
[式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、アリール基、アラルキル基の何れかであり、 r 、 s 、 t はそれぞれ0、1、2の何れかである。 r 、 s 又は t が2の場合、2つの R^3 、 R^4 又は R^5 は同一であっても良いし、それぞれ異なっても良い。また、 l 、 m 、 n はそれぞれ1又は2、であり、 l 、 m 、 n の少なくとも一つは2である。]

で表される3核体化合物(Y)とを必須の成分として含有することを特徴とするフェノール樹脂。

[請求項2] フェノール樹脂中の前記2核体化合物(X)の含有量がGPC測定における面積比率で2～50%の範囲であり、前記3核体化合物(Y)の含有量がGPC測定における面積比率で10～95%の範囲である請求項1記載のフェノール樹脂。

[請求項3] 下記構造式(Q1)

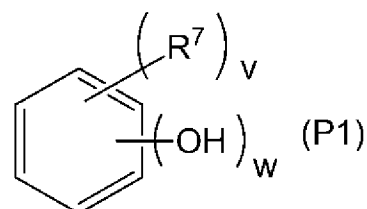
[化3]



[式中、R⁶は炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、アリール基又はアラルキル基の何れかであり、uは0、1又は2である。uが2の場合、2つのR⁶は同一であっても良いし、それぞれ異なっても良い。]

で表される分子構造中にキノン構造を有する化合物(Q)と、下記構造式(P1)

[化4]



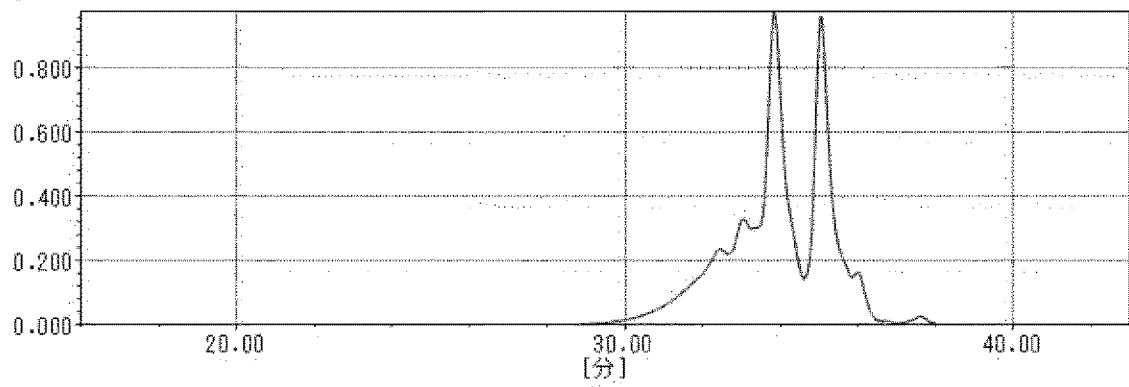
[式中R⁷は炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、アリール基又はアラルキル基の何れかであり、vは0、1又は2である。vが2の場合、2つのR⁷は同一であっても良いし、それぞれ異なっても良い。また、wは1又は2である。]

で表される分子構造中にフェノール性水酸基を有する化合物(P)とを反応させることを特徴とするフェノール樹脂の製造方法。

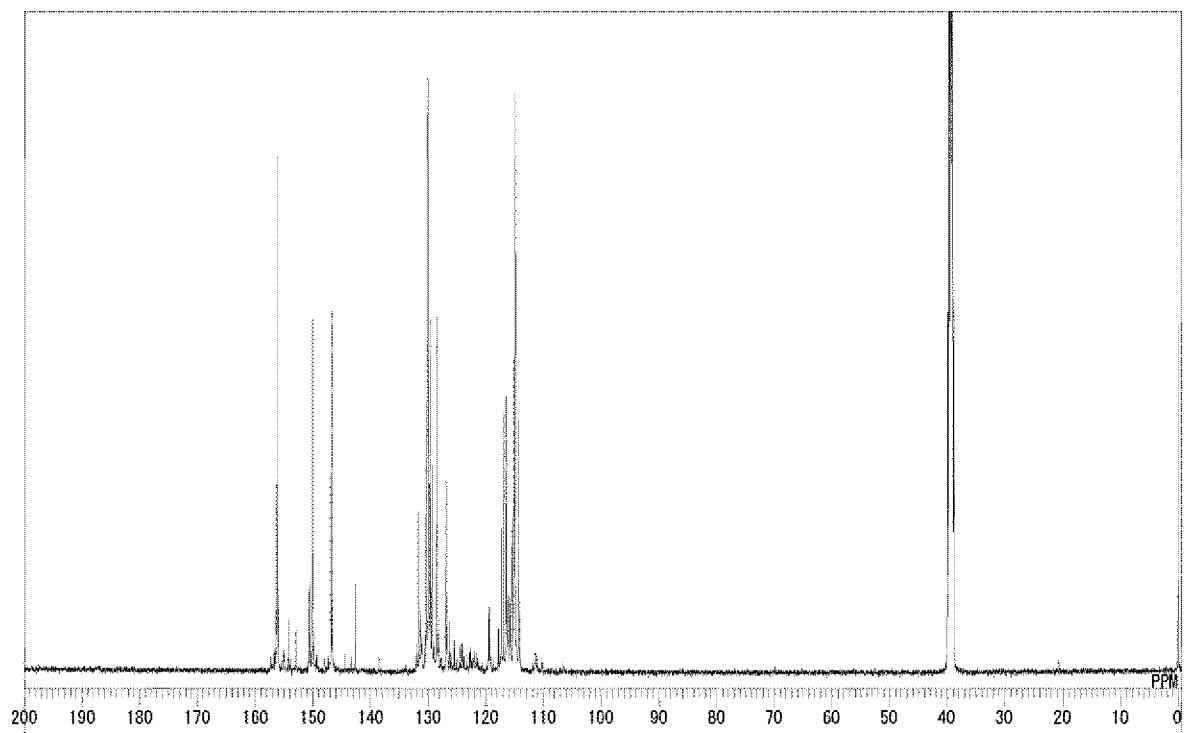
- [請求項4] 請求項3に記載の製造方法により製造されるフェノール樹脂。
- [請求項5] 水酸基当量が50～150g/当量の範囲にある請求項1、2又は4の何れか一つに記載のフェノール樹脂。
- [請求項6] 軟化点が60～140℃の範囲にある請求項1、2、4、又は5の何れか一つに記載のフェノール樹脂。
- [請求項7] 請求項1、2又は4～6の何れか一つに記載のフェノール樹脂と、硬化剤とを必須成分とする硬化性組成物。
- [請求項8] 請求項7に記載の硬化性組成物を硬化反応させてなる硬化物。
- [請求項9] 請求項7に記載の硬化性組成物に加え、更に無機充填剤を含有する半導体封止材料。
- [請求項10] 請求項7に記載の硬化性組成物に有機溶剤を配合してワニス化した樹脂組成物を、補強基材に含浸し銅箔を重ねて加熱圧着させることにより得られたプリント配線基板。

[図1]

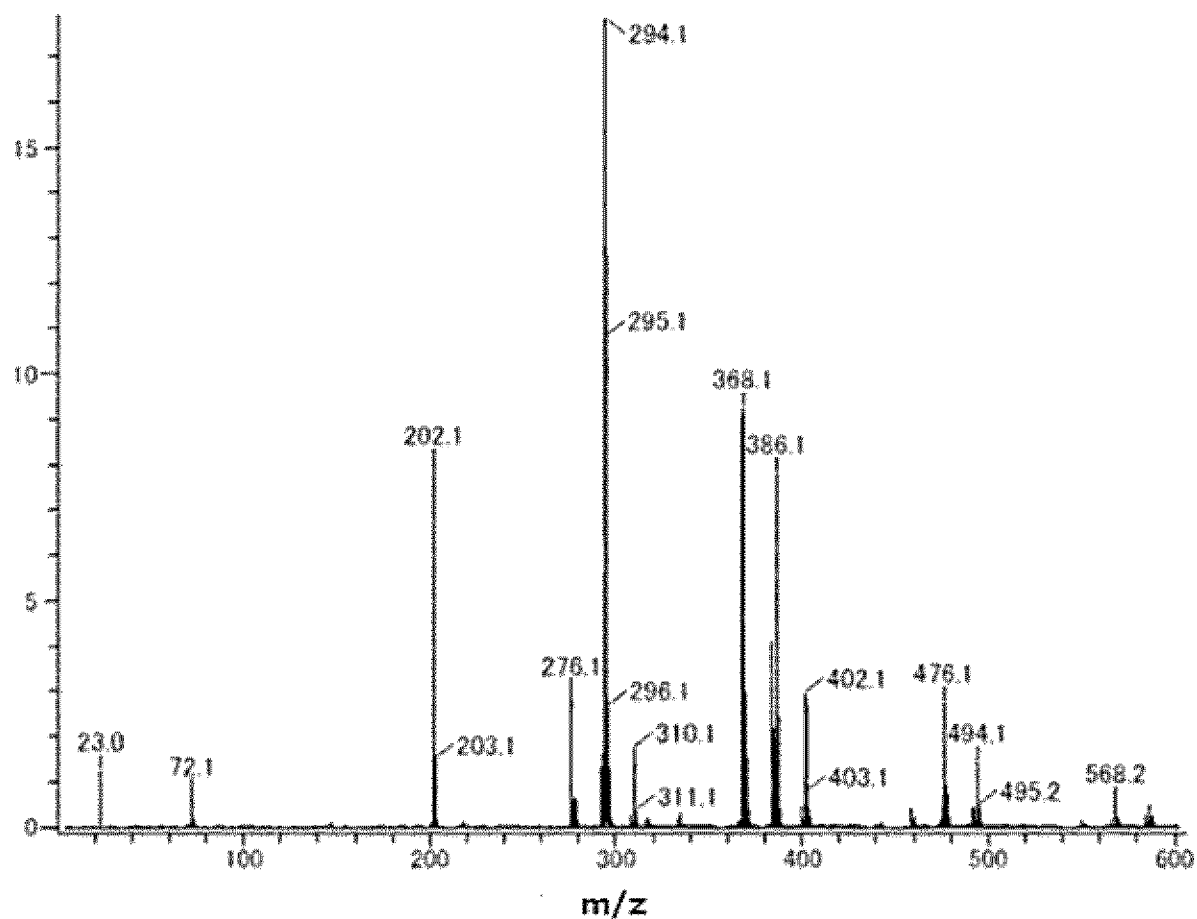
[面積%]



[図2]

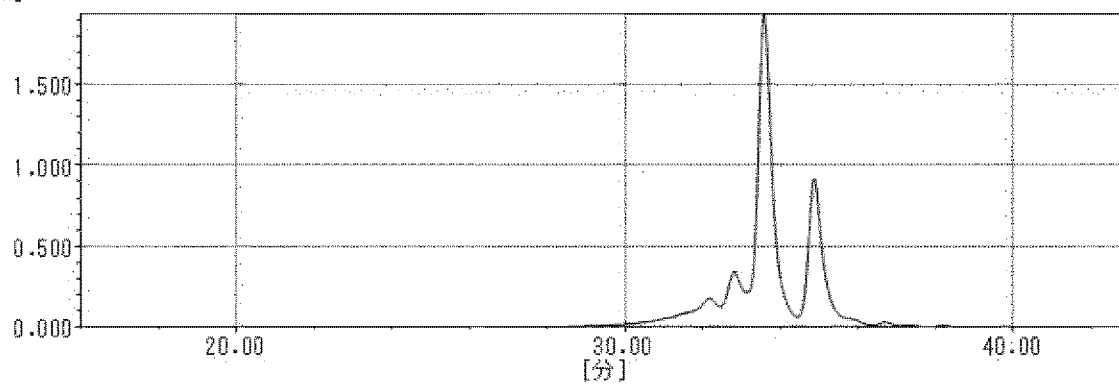


[図3]



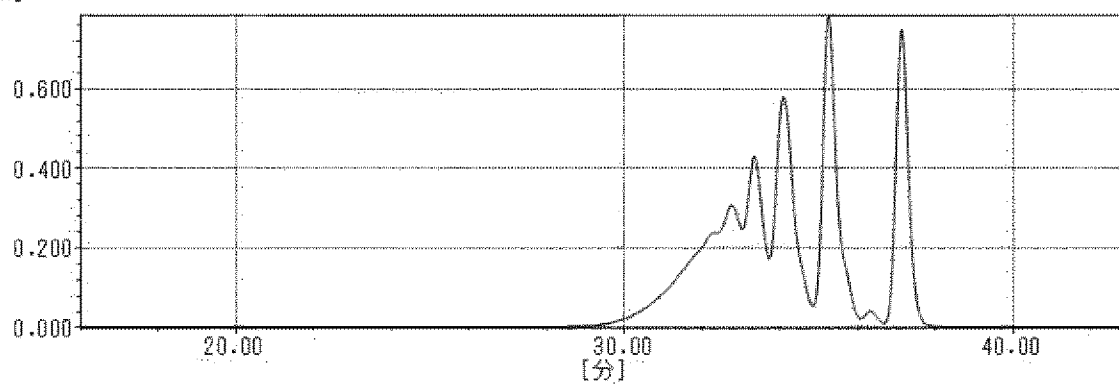
[図4]

[面積%]

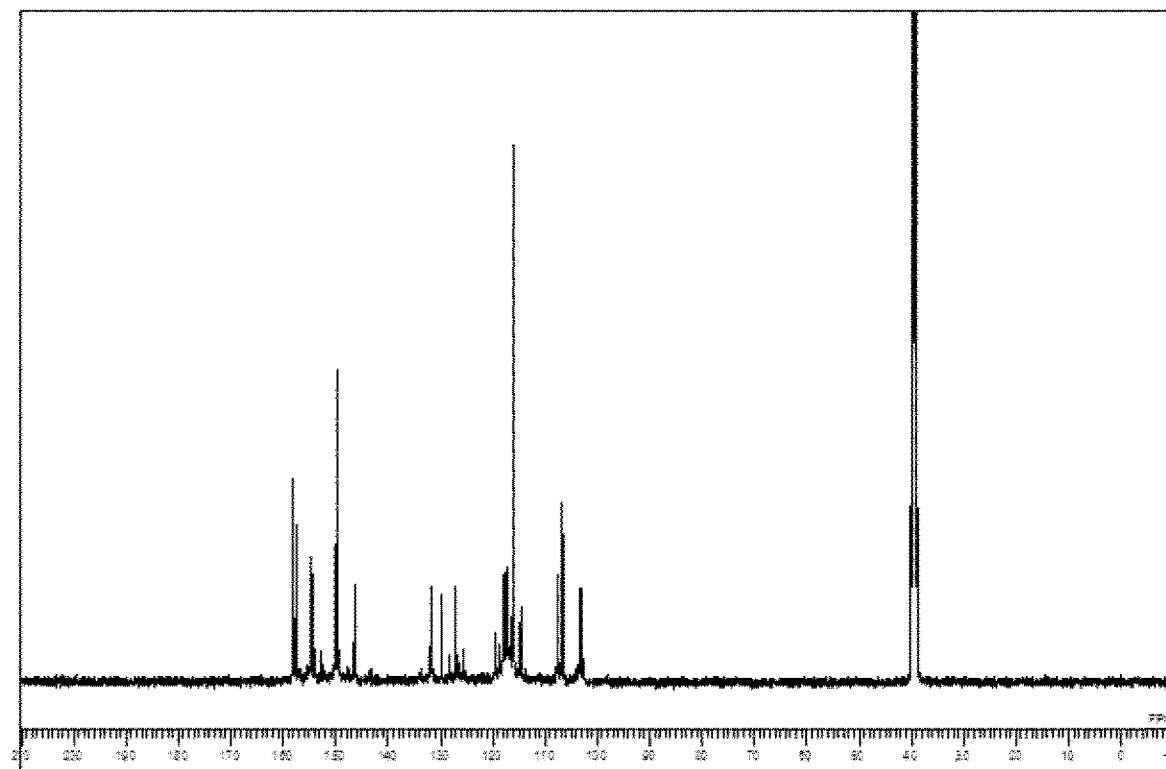


[図5]

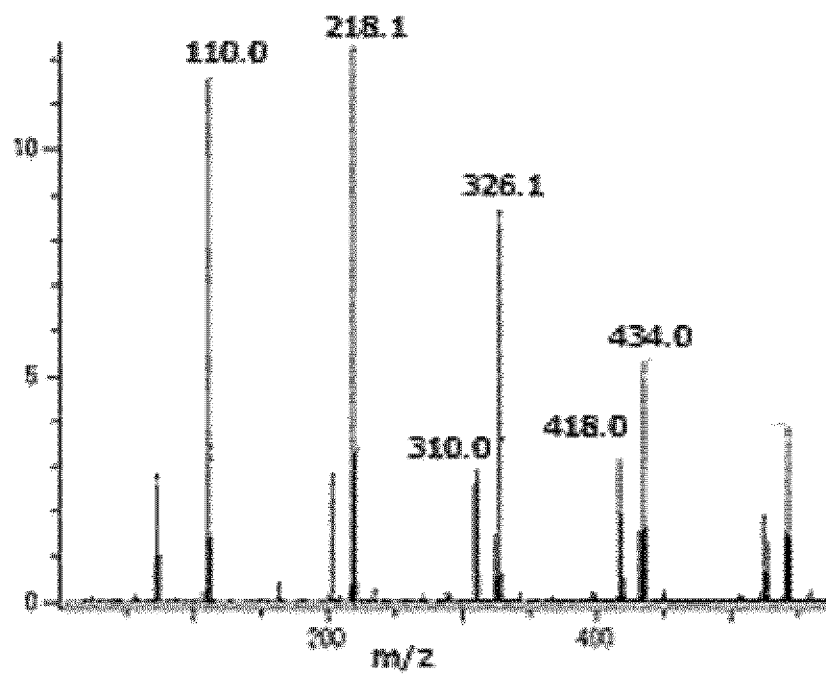
[面積%]



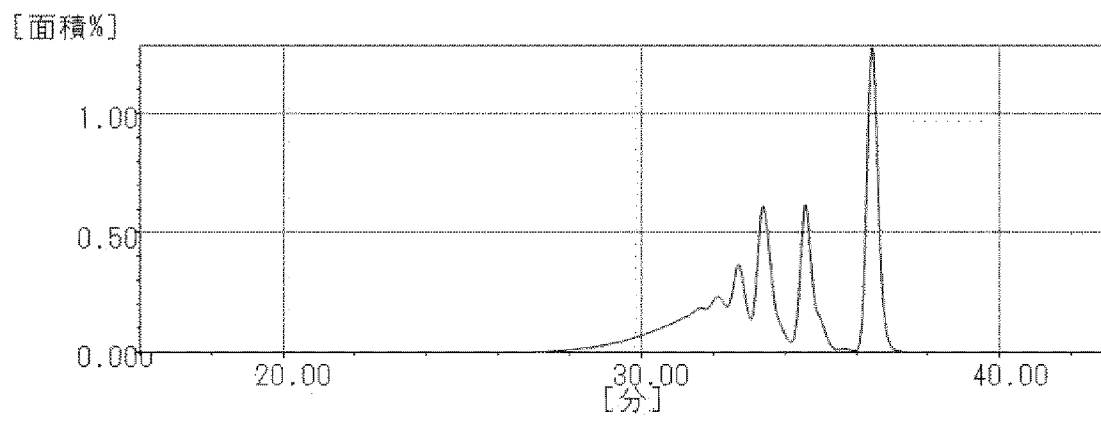
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C39/10(2006.01)i, C07C37/14(2006.01)i, C08G61/00(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)

C07C39/10, C07C37/14, C08G61/00, 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 1996-2014

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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 Y A	JP 4-360146 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 December 1992 (14.12.1992), claims; paragraphs [0006] to [0008] (Family: none)	1-8 3 9,10
X Y A	JP 6-49196 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 22 February 1994 (22.02.1994), claims; paragraphs [0015], [0016]; example 4 (Family: none)	1-8 3 9,10
X Y A	Ke-Qing Ling et.al., Copper(II)-Mediated Autoxidation of tert-Butylresorcinols, J. Org. Chem., 2003, 68(4), pp. 1358-1366 Scheme 3, Compound 27	1-6 3 7-10



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

13 March, 2014 (13.03.14)

Date of mailing of the international search report

20 May, 2014 (20.05.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054139

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	M. Victoria Gomez et.al., Synergy between microwave irradiation and heterogeneous catalysis in an environmentally friendly self-condensation of hydroxybenzene derivatives, ARKIVOC, 2010, (iii), pp. 264-273 Table1. Entry6	1-6 3 7-10
X Y	JP 2013-23613 A (DIC Corp.), 04 February 2013 (04.02.2013), claims; paragraphs [0001], [0027] to [0028] (Family: none)	1,2,4-10 3
A	KR 10-2011-0134714 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 15 December 2011 (15.12.2011), (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054139

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 relates to a phenolic resin that contains a dinuclear compound (X) and a trinuclear compound (Y), while the invention of claims 3 and 4 relates to a method for producing a phenolic resin that is different from the above-described phenolic resin and a phenolic resin that is produced by the production method. Consequently, claim 1 and claims 3 and 4 do not have a common technical feature.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07C39/10(2006.01)i, C07C37/14(2006.01)i, C08G61/00(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（I P C）） Int.Cl. C07C39/10, C07C37/14, C08G61/00, 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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	JP 4-360146 A（日立化成工業株式会社）1992. 12. 14, 特許請求の範囲、【0006】～【0008】（ファミリーなし）	1 - 8 3 9, 1 0	
X Y A	JP 6-49196 A（三井東圧化学株式会社）1994. 02. 22, 特許請求の範囲、【0015】、【0016】、実施例 4（ファミリーなし）	1 - 8 3 9, 1 0	
☒ 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 1 3 . 0 3 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 2 0 . 0 5 . 2 0 1 4	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 井上 千弥子 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3	4 H 9 3 5 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	Ke-Qing Ling et.al., Copper(II)-Mediated Autoxidation of tert-Butylresorcinols, J. Org. Chem., 2003, 68(4), pp. 1358-1366 Scheme 3, Compound 27	1 - 6 3 7 - 10
X Y A	M. Victoria Gomez et.al., Synergy between microwave irradiation and heterogeneous catalysis in an environmentally friendly self-condensation of hydroxybenzene derivatives, ARKIVOC, 2010, (iii), pp. 264-273 Table1. Entry6	1 - 6 3 7 - 10
X Y A	JP 2013-23613 A (D I C 株式会社) 2013.02.04, 特許請求の範囲、 【0001】、【0027】～【0028】 (ファミリーなし) KR 10-2011-0134714 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 2011.12.15, (ファミリーなし)	1、2、4 - 10 3 1 - 10

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、2核体化合物Xと3核体化合物Yを含有するフェノール樹脂の発明であるのに対して、請求項3、4に係る発明は、上記フェノール樹脂とは異なるフェノール樹脂の製造方法及びそれにより製造されるフェノール樹脂の発明であるから、請求項1と請求項3、4は、共通の技術的特徴を有していない。

また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。