

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5142180号
(P5142180)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int.Cl.

C08G 59/06 (2006.01)

F 1

C08G 59/06

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2006-138347 (P2006-138347)
 (22) 出願日 平成18年5月17日 (2006.5.17)
 (65) 公開番号 特開2007-308570 (P2007-308570A)
 (43) 公開日 平成19年11月29日 (2007.11.29)
 審査請求日 平成21年3月18日 (2009.3.18)

(73) 特許権者 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
 (72) 発明者 中西 政隆
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社 機能化学品研究所内
 (72) 発明者 押見 克彦
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社 機能化学品研究所内
 (72) 発明者 須永 高男
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社 機能化学品研究所内
 審査官 赤澤 高之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エポキシ樹脂組成物、およびその硬化物

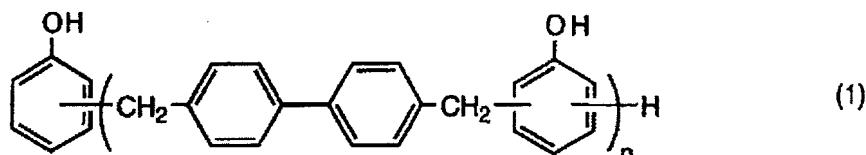
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

純度 80 ~ 92 % であるビフェニル化合物にフェノールを反応させて得られる、

式(1)

【化1】



(式中、nは繰り返し数を示し、平均値で1.01~3.5である。)

で表されるフェノール-ビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂であって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定においてn=1とn=2の間に現れるピークPが2.5面積%以上であり、面積比がn=1のピーク面積に対し、0.015倍以上0.2倍未満であることを特徴とするフェノール樹脂およびエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して、0.5~1.5当量の前記フェノール樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

前記フェノール-ビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定においてn=1とn=2の間に現れるピークPが2.5面

積%～3.5面積%である請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

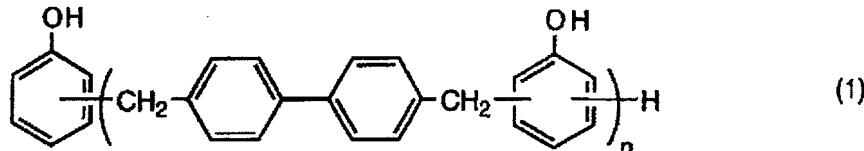
【請求項3】

nの平均値が1.1～3.0である請求項2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】

純度80～92%であるビフェニル化合物にフェノールを反応させて得られる、式(1)

【化2】



10

(式中、nは繰り返し数を示し、平均値で1.01～3.5である。)

で表されるフェノール-ビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定においてn=1とn=2の間に現れるピークPが2.5面積%以上であり、面積比がn=1のピーク面積に対し、0.015倍以上0.2倍未満であるフェノール樹脂とエピハロヒドリンとを反応させることにより得られるエポキシ樹脂。

【請求項5】

請求項4に記載のエポキシ樹脂及び硬化剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して、0.5～1.5当量の硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物。

20

【請求項6】

エポキシ樹脂が、請求項4に記載のエポキシ樹脂である請求項1～3のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】

請求項1～3、5、6のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は半導体封止材、及び基板材料(プリント配線板、ビルドアップ基板などの積層板、あるいは熱硬化もしくは感光性ソルダーレジスト)、接着剤(基板の張り合わせ等)として有用であるエポキシ樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂組成物は作業性及びその硬化物の優れた電気特性、耐熱性、接着性、耐湿性(耐水性)等により電気・電子部品、構造用材料、接着剤、塗料等の分野で幅広く用いられている。

【0003】

しかし近年、電気・電子分野においてはその発展に伴い、樹脂組成物の高純度化をはじめ耐湿性、密着性、誘電特性、フィラーを高充填させるための低粘度化、成型サイクルを短くするための反応性のアップ等の諸特性の一層の向上が求められている。又、構造材としては航空宇宙材料、レジャー・スポーツ器具用途などにおいて軽量で機械物性の優れた材料が求められている。特に半導体封止分野、基板(基板自体、もしくはその周辺材料)、においては薄型化が年々高度になり、材料に求められる特性として耐熱性はもちろんのこと、柔軟性等の特性が求められるようになってきている。更に環境問題から、近年、難燃剤としてハロゲン系エポキシ樹脂と三酸化アンチモンが特に電気電子部品の難燃剤として多用されているが、これらを使用した製品はその廃棄後の不適切な処理により、ダイオキシン等の有毒物質の発生に寄与することが指摘されている。上記の問題を解決する方法の一つとして、リン原子を骨格に有するエポキシ樹脂が提案されている。特に、通常のリ

40

50

ン酸エステルタイプの化合物はその安定性が低いため、安定性の良い、環状リン酸エステル化合物が使用されている。またリン酸エステル化合物を使用しなくても、樹脂骨格を選ぶことで従来のエポキ樹脂に比べ難燃性に優れたものが開発されてきている。現在、特に一般に「ハロゲンフリー、リンフリー」と呼ばれる難燃性が求められており、難燃剤を使用せずに難燃性を発現するような樹脂骨格の探索がなされている。

【0004】

このような背景の中で有力な候補としてフェノール-ビフェニレン型フェノール樹脂、およびそのエピハロヒドリンとの反応物が注目されている。これらは無機充填材の添加が必要であるものの、ハロゲンフリー、リンフリーの条件下においても難燃性にすぐれた硬化物を与える。市販品としては明和化成工業株式会社製 M E H - 7 8 5 1 シリーズ（フェノール-ビフェニレン型フェノール樹脂）、日本化薬株式会社製 K A Y A H A R D G P H シリーズ（フェノール-ビフェニレン型フェノール樹脂）、同じく日本化薬株式会社製 N C - 3 0 0 0 シリーズ、C E R - 3 0 0 0 - L などが挙げられる。

10

【0005】

【特許文献1】特開2003-113225号公報

【特許文献2】特開2001-200031号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら近年、特に金属への密着性、および強靭性が重要視されており、これらの改善が急務となっている。

20

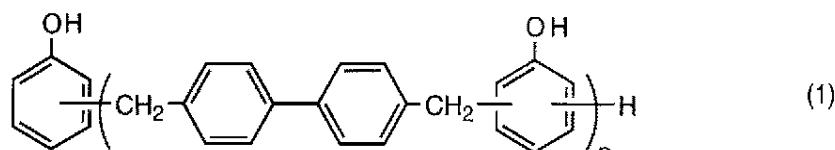
【0007】

本発明者らは前記課題を解決するため鋭意研究の結果、本発明を完成した。即ち、本発明は、

(1)

式(1)

【化1】



(式中、nは繰り返し数を示す。)

で表されるフェノール-ビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂であって、ゲルパーエーションクロマトグラフィーの測定においてn=1とn=2の間に現れるピークPの面積比がn=1のピーク面積に対し、0.015倍以上0.2倍未満であることを特徴とするフェノール樹脂およびエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物、

40

(2)

フェノール樹脂の繰り返し数nの平均値が1.01~3.5（ゲルパーエーションクロマトグラフィーより算出）である上記(1)記載のエポキシ樹脂組成物、

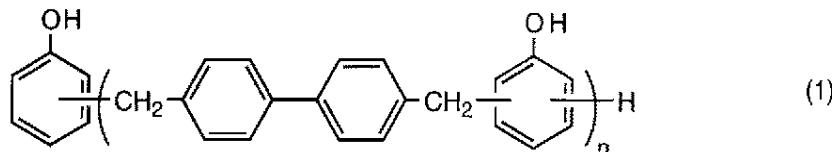
(3)

nの平均値が1.1~3.0である上記(2)記載のエポキシ樹脂組成物、

(4)

式(1)

【化2】



10

(式中、nは繰り返し数を示す。)

フェノール-ビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂において以下条件1に示すゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定においてn=1とn=2の間に現れるピークPの面積比がn=1のピーク面積に対し、0.015倍以上0.2倍未満であるフェノール樹脂とエピハロヒドリンとを反応させることにより得られるエポキシ樹脂、

(5)

上記(4)に記載のエポキシ樹脂を含有してなるエポキシ樹脂組成物、

(6)

エポキシ樹脂が、上記(4)に記載のエポキシ樹脂である上記(1)～(3)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物、

20

(7)

上記(1)～(3)、(5)、(6)のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物、

に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、その硬化物において強靭性、金属への密着性に優れた特性を有し、半導体封止材、及び基板材料(プリント配線板、ビルトアップ基板などの積層板、あるいは熱硬化もしくは感光性ソルダーレジスト)、接着剤(基板の張り合わせ等)に有用である。

30

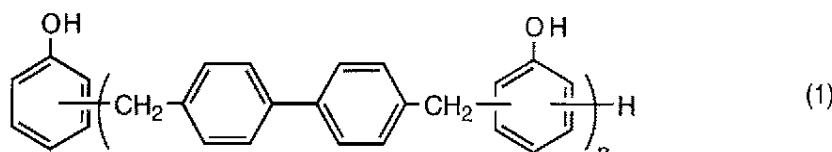
【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明のエポキシ樹脂組成物(A)はエポキシ樹脂、および式(1)

【0010】

【化3】



40

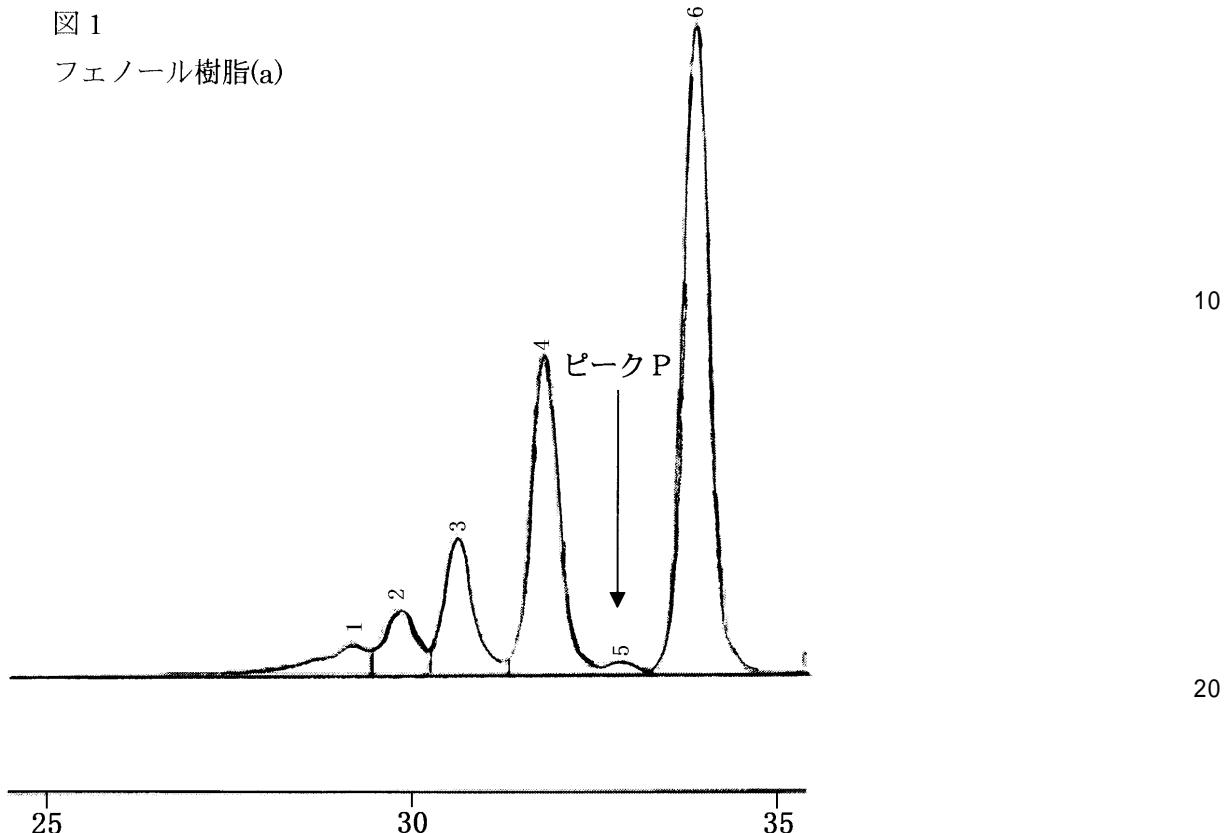
(式中、nは繰り返し数を示す。)

で表されるフェノール-ビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂を含有する。該フェノール-ビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂は、そのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定結果において、以下の図1に示すような2官能体(n=1)と3官能体(n=2)の間にピーク(以下、ピークPという)が見られる。

【0011】

50

図 1
フェノール樹脂(a)



【 0 0 1 2 】

本発明はこのピーク P に着目することで物性の改善を行ったものである。

具体的にはピーク P の面積比が $n = 1$ のピーク面積に対し、0.015倍以上0.2倍未満であることを特徴とするフェノール樹脂であり、さらに好ましくは0.02倍以上0.17倍未満である。

また本ピーク P は分解能の良い G P C でないと検出できず、具体例としては下記条件のカラムを使用することが好ましい。

機種 : Shodex SYSTEM - 21

カラム : KF - 802、KF - 802.5 (× 2本) + KF - 803 (計 4本)

連結溶離液 : THF (テトラヒドロフラン) ; 1 ml / min. 40

検出 : RI

サンプル : 約 0.4% THF 溶液 (20 μl インジェクト)

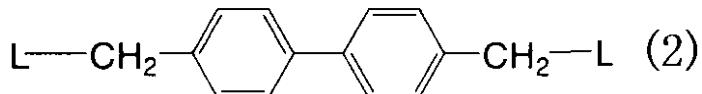
【 0 0 1 3 】

以下、ピーク P について詳細に説明する。

ピーク P に該当する化合物は前記式 (1) の構造は有さず、ビフェニル基を含有する化合物の混合物であると推定される。ピーク P は、本発明におけるフェノール - ビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂の好ましい製法である、下記式 (2) で表される化合物を主成分とする化合物とフェノールとの反応の際に、式 (2) に含有される副成分とフェノールとの反応生成物や、フェノール - ビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂を高温にさらした際 (あるいは空気酸化の際) に部分的に結合が切れたものなどの変性物等が考えられる。

【 0 0 1 4 】

【化4】



10

(式中、Lは脱離基を示し、ハロゲン原子、C1～C4のアルコキシメチル基、フェノキシ基、水酸基のいずれかを示す。)

【0015】

一般的に、高純度の化合物を使用することで物性が向上するということは知られているが、本発明においては純度を下げることで耐熱性等を保持したまま、密着性、韌性等の物性の改善が認められた。

【0016】

本発明において使用するフェノール-ビフェニレン型フェノールアラルキル樹脂（以下、フェノール樹脂（a）という）の式（1）における繰り返し数nに特に制限は無いが、n平均値が1.01～3.5が好ましく、より好ましくは1.1～3.0である（GPCによる測定値）。nの平均値が3.5を超える場合、ピークPの効果はあまり顕著ではなく、わかりづらい。

20

【0017】

フェノール樹脂（a）は例えば前記式（2）に記載のビスマチレンビフェニル化合物とフェノールとの反応を例えば特許文献1や、特許文献2に記載された方法に準じて行えばよい。

【0018】

フェノール樹脂（a）の製法の一例を以下に示す。

前記式（2）に表される化合物としてはビスマトキシメチルビフェニル、ビスマトキシエチルビフェニル、ビスマヒドロキシメチルビフェニル、ビスマクロロメチルビフェニル、ビスマブロモメチルビフェニル、ビスマフェノキシメチルビフェニル等のビフェニル誘導体が挙げられる。式（2）の化合物の一般的な製造方法としてはビフェニルとホルムアルデヒド（もしくはその誘導体）および酸（塩酸、臭化水素等）をハロゲン化金属存在下反応させ、ここからさらに精製することで、ビスマハロゲノメチルビフェニルが得られる。さらにこのハロゲン原子をアルコール、もしくは水で置換することでビスマヒドロキシ体、ビスマアルコキシ体が得られる。これらは適宜蒸留、再結晶等の手法により精製される。本発明においては、この際の精製の度合いにおいて、純度が80～97%であるビフェニル化合物を選び使用することが好ましい。

30

【0019】

式（2）のビフェニル化合物に対するフェノールの使用量は式（2）の化合物1モルに対して通常1.5～3.0モルであるが、特に1.5～2.0モルが好ましい。

40

【0020】

この反応においては、必要により酸触媒を用いる。酸触媒としては種々のものが使用できるが塩酸、臭化水素、硫酸、p-トルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機あるいは無機酸、塩化第二錫、塩化亜鉛、塩化第二鉄等のフリーデルクラフツ型触媒等が挙げられる。酸の種類によってその配向性が変わるため、必要に応じて適宜選択するべきである。関係性については定かではないが、酸性度が高いものの方がよりフェノールに対し、パラ配向性となる場合が多い。これら酸触媒の使用量は触媒の種類により異なるが、式（2）の化合物に対して0.0005～100重量%の範囲内で適正量を添加すれば良い。（ただ反応させるだけであれば0.0005～0.01でもかまわないが、反応制御を行うにあた

50

り、相当量の触媒が必要となる場合もある。) 本反応において、特に脱離基 L がハロゲン原子である場合、触媒の添加はしなくても反応の進行に伴い、ハロゲン化水素が発生し、これが触媒として働くことで反応は進行する。

【0021】

本反応において配向性を制御するため、塩基性化合物を添加してもかまわない。具体的には特開2003-301031号公報に記載の手法に基づく方法が好ましい。

【0022】

反応温度は通常 40 ~ 200 、好ましくは 50 ~ 150 である。反応時間は 0.5 ~ 20 時間、好ましくは 1 ~ 15 時間である。反応は、全原料を一括投入して昇温しながら行っても、フェノールを予め一定の温度に保った状態で式(2)の化合物を逐次添加して行っても良い。また、反応は無溶媒でも実施できるが、反応に直接関与しないトルエン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、低級アルコール等の有機化合物を溶媒として用いることもできる。

10

【0023】

式(2)で示される化合物のうち、L が塩素原子の場合、反応中生成する塩酸ガスは窒素ガス等の不活性ガスを流すことによって系外へ除去するか、減圧状態にして除去しても構わない。

【0024】

反応終了後、必要に応じて反応中生成した塩化水素や酸触媒等の不純物を中和、水洗を行うことによって取り除く。その後、未反応フェノールや溶媒を回収することにより目的とするフェノール樹脂(a)を得ることができる。未反応フェノール化合物や溶媒の回収は加熱減圧下で留去するのが好ましい。水蒸気を吹き込んで、水蒸気蒸留で留去することも可能である。

20

【0025】

本発明のエポキシ樹脂組成物(A)において、前記フェノール樹脂(a)はエポキシ樹脂の硬化剤として働く、該フェノール樹脂(a)は他のエポキシ樹脂硬化剤と併用して使用することが出来る。併用する場合、本発明のエポキシ樹脂組成物(A)の硬化剤中に占める割合は 5 重量%以上が好ましく、特に 10 重量%以上が好ましい。

【0026】

本発明のエポキシ樹脂組成物(A)において前記フェノール樹脂(a)以外に併用して使用できる硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノ-ル系化合物などが挙げられる。用いられる硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、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、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、ビスフェノール類(ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、ビフェノール、ビスフェノール AD 等)、フェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)と各種アルデヒド(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド等)との重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物(ジシクロペニタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソブレン等)との重合物、フェノール類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等)との重縮合物、フェノールを除くフェノール類と芳香族ジメタノール類(ベンゼンジメタノール、ビフェニルジメタノール

30

40

50

等)との重縮合物、フェノールを除くフェノール類と芳香族ジクロロメチル類(, , -ジクロロキシレン、ビスクロロメチルビフェニル等)との重縮合物、フェノールを除くフェノール類と芳香族ビスアルコキシメチル類(ビスマトキシメチルベンゼン、ビスマトキシメチルビフェニル、ビスフェノキシメチルビフェニル等)との重縮合物、ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物、及びこれらの変性物、イミダゾール、トリフルオロボラン-アミン錯体、グアニジン誘導体などが挙げられるがこれらに限定されることはない。

【0027】

本発明のエポキシ樹脂組成物(A)において硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.5~1.5当量が好ましく、0.6~1.2当量が特に好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.5当量に満たない場合、あるいは1.5当量を超える場合、いずれも硬化が不完全になり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

【0028】

本発明のエポキシ樹脂組成物(A)に使用できるエポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビフェノール、ビスフェノールAD等)、フェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)と各種アルデヒド(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド等)との重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物(ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソブレン等)との重合物、フェノール類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等)との重縮合物、フェノール類と芳香族ジメタノール類(ベンゼンジメタノール、ビフェニルジメタノール等)との重縮合物、フェノール類と芳香族ジクロロメチル類(, , -ジクロロキシレン、ビスクロロメチルビフェニル等)との重縮合物、フェノール類と芳香族ビスアルコキシメチル類(ビスマトキシメチルベンゼン、ビスマトキシメチルビフェニル、ビスマトキシメチルビフェニル等)との重縮合物、ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物、アルコール類等をグリシジル化したグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等が挙げられるが、通常用いられるエポキシ樹脂であればこれらに限定されるものではない。また後述するが、本発明のエポキシ樹脂組成物に使用できるフェノール樹脂をエピハロヒドリンと反応させて得られるエポキシ樹脂を使用することは好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

【0029】

また必須成分であるフェノール樹脂(a)、エポキシ樹脂以外に硬化促進剤を併用しても差し支えない。用いられる硬化促進剤としては、例えは、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリエチレンジアミン、トリエタノールアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等の有機ホスフィン類、オクチル酸スズなどの金属化合物、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・エチルトリフェニルボレート等のテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、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・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩などが挙げられる。硬化促進剤を使用する場合の使用量はエポキシ樹脂100重量部に対して0.01~1.5重量部が必要に応じ用いられる。

10

20

30

40

50

【0030】

更に、本発明のエポキシ樹脂組成物（A）には、必要に応じて無機充填剤やシランカップリング材、離型剤、顔料等の種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂を添加することができる。無機充填剤としては、結晶シリカ、溶融シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ジルコニア、フォステライト、ステアタイト、スピネル、チタニア、タルク等の粉体またはこれらを球形化したビーズ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。これら無機充填剤は、用途によりその使用量は異なるが、例えば半導体の封止剤用途に使用する場合はエポキシ樹脂組成物（A）の硬化物の耐熱性、耐湿性、力学的性質、難燃性などの面からエポキシ樹脂組成物（A）中で20重量%以上占める割合で使用するのが好ましく、より好ましくは30重量%以上であり、40～95重量%を占める割合で使用するのがより好ましい。10

【0031】

更に本発明のエポキシ樹脂組成物（A）には、必要に応じて公知の添加剤を配合することが出来る。用いられる添加剤の具体例としては、ポリブタジエン及びこの変性物、アクリロニトリル共重合体の変性物、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリイミド、フッ素樹脂、マレイミド系化合物、シアネット樹脂（もしくはそのプレポリマー）、シリコーンゲル、シリコーンオイル、並びにシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、石英粉、アルミニウム粉末、グラファイト、タルク、クレー、酸化鉄、酸化チタン、窒化アルミニウム、アスベスト、マイカ、ガラス粉末、ガラス纖維、ガラス不織布または、カーボン纖維等の無機充填材、シランカップリング剤のような充填材の表面処理剤、離型剤、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の着色剤が挙げられる。20

【0032】

本発明のエポキシ樹脂組成物（A）は、上記各成分を均一に混合することにより得られる。そして、本発明のエポキシ樹脂組成物（A）は従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることができます。例えば、エポキシ樹脂と硬化剤、並びに必要により硬化促進剤及び無機充填剤、配合剤、各種熱硬化性樹脂とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで充分に混合することにより本発明の硬化性樹脂組成物を得て、その硬化性樹脂組成物を溶融注型法あるいはトランクスファー成型法やインジェクション成型法、圧縮成型法などによって成型し、更に80～200で2～10時間に加熱することにより硬化物を得ることができる。30

【0033】

また本発明のエポキシ樹脂組成物（A）は場合により溶剤を含んでいてもよい。溶剤を含むエポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂ワニス）はガラス纖維、カーボン纖維、ポリエスチル纖維、ポリアミド纖維、アルミナ纖維、紙などの基材に含浸させ加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物とすることができます。このエポキシ樹脂組成物の溶剤含量は、本発明のエポキシ樹脂組成物（A）と該溶剤の総量に対して通常10～70重量%、好ましくは15～70重量%程度である。また、該溶剤を含むエポキシ樹脂組成物（A）は下記ワニスとしても使用できる。該溶剤としては例えば-N-ブチロラクトン類、N-メチルピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶剤、テトラメチレンスルファン等のスルファン類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤、好ましくは低級アルキレングリコールモノ又はジ低級アルキルエーテル、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系溶剤、好ましくは2つのアルキル基が同一でも異なってもよいジ低級アルキルケトン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤が挙げられる。これらは単独で合っても、また2以上の混合溶媒であってもよい。40

【0034】

また、剥離フィルム上に前記ワニスを塗布し加熱下で溶剤を除去、Bステージ化を行うことによりシート状の接着剤を得ることが出来る。このシート状接着剤は多層基板などにおける層間絶縁層として使用することが出来る。

【0035】

本発明で得られる硬化物は各種用途に使用できる。詳しくはエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が使用される一般の用途が挙げられ、例えば、接着剤、塗料、コーティング剤、成形材料（シート、フィルム、FRP等を含む）、絶縁材料（プリント基板、電線被覆等を含む）、封止剤の他、他樹脂等への添加剤等が挙げられる。

【0036】

接着剤としては、土木用、建築用、自動車用、一般事務用、医療用の接着剤の他、電子材料用の接着剤が挙げられる。これらのうち電子材料用の接着剤としては、ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤、ダイボンディング剤、アンダーフィル等の半導体用接着剤、BGA補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム（ACF）、異方性導電性ペースト（ACP）等の実装用接着剤等が挙げられる。

【0037】

封止剤としては、コンデンサ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、IC、LSIなど用のポッティング、ディッピング、トランスマーキング封止、IC、LSI類のCOB、COF、TABなど用のといったポッティング封止、フリップチップなどの用のアンダーフィル、QFP、BGA、CSPなどのICパッケージ類実装時の封止（補強用アンダーフィルを含む）などを挙げることができる。

【0038】

また、フェノール樹脂（a）とエピハリヒドリンとを反応させることで本発明のエポキシ樹脂（b）を得ることが出来る。

以下に本発明のエポキシ樹脂（b）を得る反応について記載する。

【0039】

本発明のエポキシ樹脂（b）はフェノール樹脂（a）を原料とし、エピハロヒドリンと反応させることにより得られる。エピハロヒドリンとしてはエピクロルヒドリン、-メチルエピクロルヒドリン、-メチルエピクロルヒドリン、エピプロモヒドリン等が使用でき、本発明においては工業的に入手が容易なエピクロルヒドリンが好ましい。エピハロヒドリンの使用量は使用するフェノール樹脂（a）の水酸基1モルに対し通常3.0～20モル、好ましくは3.0～10モルである。

【0040】

上記反応において使用しうるアルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、固体物を利用してよく、その水溶液を使用してもよい。水溶液を使用する場合は該アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加すると共に減圧下、または常圧下連続的に水及びエピハロヒドリンを留出させ、更に分液して水を除去し、エピハロヒドリンを反応系内に連続的に戻す方法でもよい。アルカリ金属水酸化物の使用量はフェノール樹脂（a）の水酸基1モルに対して通常0.8～2.0モルであり、好ましくは0.9～1.5モルである。

【0041】

反応を促進するためにテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩を触媒として添加することは好ましい。4級アンモニウム塩の使用量としては使用するフェノール樹脂（a）の水酸基1モルに対し通常0.1～1.5gであり、好ましくは0.2～1.0gである。

【0042】

この際、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の非プロトン性極性溶媒などを添加して反応を行うことが反応進行上好ましい。

10

20

30

40

50

【0043】

アルコール類を使用する場合、その使用量はエピハロヒドリンの使用量に対し通常2～50重量%、好ましくは4～20重量%である。また非プロトン性極性溶媒を用いる場合はエピハロヒドリンの使用量に対し通常5～100重量%、好ましくは10～80重量%である。

【0044】

反応温度は通常30～90であり、好ましくは35～80である。反応時間は通常0.5～10時間であり、好ましくは1～8時間である。これらのエポキシ化反応の反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下でエピハロヒドリンや溶媒等を除去する。

【0045】

また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、回収したエポキシ樹脂(b)をトルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて反応を行い、閉環を確実なものにすることも出来る。この場合アルカリ金属水酸化物の使用量はエポキシ化に使用したビスフェノール類とビフェノール類のトータルの水酸基1モルに対して通常0.01～0.3モル、好ましくは0.05～0.2モルである。反応温度は通常50～120、反応時間は通常0.5～2時間である。

【0046】

反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に加熱減圧下溶剤を留去することにより本発明のエポキシ樹脂(b)が得られる。

【0047】

本発明のエポキシ樹脂(b)は常温で固体の樹脂状、もしくは結晶性エポキシ樹脂であり、その軟化点、あるいは融点は通常40～200、好ましい条件下で調製されたものは、40～180となる。40以下である場合、半固体で取り扱いが難しい。200を超える場合、組成物化する際に混練が困難である等の問題が生じる。また、そのエポキシ当量は通常200～400g/eq、好ましい条件下で調製されたものは、230～330g/eqとなる。

【0048】

本発明のエポキシ樹脂(b)はエポキシアクリレート、およびその誘導体、カーボネット樹脂、オキサゾリドン樹脂等へ誘導することができる。感光性樹脂組成物の添加剤等として使用することもできる。

【0049】

本発明のエポキシ樹脂(b)は硬化剤と組み合わせることでエポキシ樹脂組成物(B)とすることができます。以下、本発明のエポキシ樹脂(b)を使用するエポキシ樹脂組成物(B)について説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物(B)において、本発明のエポキシ樹脂(b)は単独でまたは他のエポキシ樹脂と併用して使用することができる。併用する場合、本発明のエポキシ樹脂(b)のエポキシ樹脂中に占める割合は5重量%以上が好ましく、特に10重量%以上が好ましい。

【0050】

本発明のエポキシ樹脂(b)と併用される他のエポキシ樹脂の具体例としては、前述のエポキシ樹脂組成物(A)に記載のエポキシ樹脂と同様である。

【0051】

本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノ-ル系化合物などが挙げられる。用いられる硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、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、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、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノール

10

20

30

40

50

F、ビスフェノールS、ビフェノール、ビスフェノールAD等)、フェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)と各種アルデヒド(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、タルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド等)との重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物(ジシクロペニタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソブレン等)との重合物、フェノール類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等)との重縮合物、フェノール類と芳香族ジメタノール類(ベンゼンジメタノール、ビフェニルジメタノール等)との重縮合物、フェノール類と芳香族ジクロロメチル類(4,4'-ジクロロキシレン、ビスクロロメチルビフェニル等)との重縮合物、フェノール類と芳香族ビスアルコキシメチル類(ビスマトキシメチルベンゼン、ビスマトキシメチルビフェニル、ビスマトキシメチルビフェニル等)との重縮合物、ビスマトキシメチルビフェニル類と各種アルデヒドの重縮合物、及びこれらの変性物、イミダゾール、トリフルオロボラン-アミン錯体、グアニジン誘導体などが挙げられるがこれらに限定されることはない。また硬化剤としてフェノール樹脂(a)を使用することは好ましい。

【0052】

10

本発明のエポキシ樹脂組成物(B)において硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.5~1.5当量が好ましく、0.6~1.2当量が特に好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.5当量に満たない場合、あるいは1.5当量を超える場合、いずれも硬化が不完全になり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

【0053】

20

また本発明のエポキシ樹脂組成物(B)には、必要に応じて硬化促進剤無機充填剤やシランカップリング材、離型剤、顔料等の種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂、添加剤等を添加することができる。用いられる物としては前述のエポキシ樹脂組成物(A)に記載の物と同様である。また組成物(B)の製造方法、硬化方法、およびその用途に関してもエポキシ樹脂組成物(A)に記載と同様である。

30

【実施例】

【0054】

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、以下において部は特に断わりのない限り重量部である。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また実施例において、エポキシ当量はJIS K-7236、軟化点はJIS K-7234に準じた方法で測定した。またピークPの検出はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定を行った。(条件は前述のとおり)

【0055】

合成例1

フェノール樹脂(a1)

40

温度計、冷却管、分留管、攪拌機を取り付けたフラスコに窒素バージを施しながら、4,4'-ビスマトキシメチルビフェニル(純度94%)242部、フェノール188部を仕込み、硫酸ジエチル7.2部を滴下した。反応温度を160℃に保ちながら3時間反応を行なった。副生するメタノールは系外に留去しながら反応を行なった。反応終了後、冷却し、トルエン300部を加え、水洗を行った後、有機層より、トルエン、過剰のフェノールを加熱減圧下留居することでフェノール樹脂(a1)を得た。物性値に関しては下記表1に示す。

【0056】

合成例2

フェノール樹脂(a2)

50

合成例 1において4,4'-ビスマトキシメチルビフェニルの純度を92%に、フェノールの使用量を209部にした以外は同様に合成を行った。物性値に関しては下記表1に示す。

【0057】

合成例3

フェノール樹脂(a3)

温度計、冷却管、分留管、攪拌機を取り付けたフラスコに窒素パージを施しながら、フェノール188部を仕込み、80℃に保持した後、4,4'-ビスクロロメチルビフェニル(純度92%)251部を4時間かけて分割添加した。さらに反応温度を80℃で4時間反応させた。副生する塩酸は系外に窒素除去しながら反応を行なった。反応終了後、冷却し、トルエン300部を加え、水洗を行った後、有機層より、トルエン、過剰のフェノールを加熱減圧下留居することでフェノール樹脂(a3)を得た。物性値に関しては下記表1に示す。

【0058】

合成例4

フェノール樹脂(a4)

合成例1において4,4'-ビスマトキシメチルビフェニルの純度を92%に、フェノールの使用量を311部にした以外は同様に合成を行った。物性値に関しては下記表1に示す。

【0059】

合成例5

フェノール樹脂(a5)

合成例1において4,4'-ビスマトキシメチルビフェニルの純度を92%に、フェノールの使用量を402部にした以外は同様に合成を行った。物性値に関しては下記表1に示す。

【0060】

合成例6

フェノール樹脂(a6)

合成例2において4,4'-ビスクロロメチルビフェニルの純度を94%に、フェノールの使用量を1413部にした以外は同様に合成を行った。物性値に関しては下記表1に示す。

【0061】

合成例7

フェノール樹脂(a7)

合成例5において4,4'-ビスマトキシメチルビフェニルの純度を98%にした以外は同様に合成を行った。物性値に関しては下記表1に示す。

【0062】

合成例8

フェノール樹脂(a8)

合成例4において4,4'-ビスマトキシメチルビフェニルの純度を98%にした以外は同様に合成を行った。物性値に関しては下記表1に示す。

【0063】

【表1】

サンプル名	n=1	ピークP	比	平均のn	軟化点
a1	18.9	1.5	0.079	2.5	92
a2	24.7	2.0	0.081	2.1	83
a3	22.4	3.5	0.156	2.2	82
a4	38.6	2.5	0.065	1.8	60
a5	47.8	3.0	0.063	1.5	65
a6	85.1	2.1	0.025	1.1	174
a7	47.4	0.5	0.011	1.5	66
a8	37.2	0.2	0.006	1.8	70
a9	50.7	0.6	0.012	1.5	64

GPC(面積%) GPC(面積%) (°C)

* a 9 ; 明和化成株式会社製 M E H - 7 8 5 1 S S

【0064】

実施例1、2、比較例1、2

下記表2に示すフェノール樹脂を用い、下記表2に示す配合比(重量部)で配合した。トランスファー成型(175 60秒)により樹脂成形体を得、これをさらに160で2時間、更に180で8時間かけて硬化させた。

【0065】

【表2】

	NC-3000	フェノール樹脂(a)	TPP
実施例1	100	a4 75	1
実施例2	100	a5 73	1
比較例1	100	a8 77	1
比較例2	100	a9 77	1

数値の単位は全て重量部

* N C - 3 0 0 0 ; 日本化薬株式会社製 エポキシ樹脂 エポキシ当量 277 g / e q . 軟化点 57

* T P P ; 硬化促進剤 トリフェニルホスフィン 北興化学株式会社製

【0066】

得られた硬化物の物性を測定した結果を表3に示す。なお、物性値の測定は以下の方法で行った。

T M A 熱機械測定装置：真空理工(株)製 T M - 7 0 0 0

昇温速度：2 / m i n .

I Z O D 耐衝撃試験：J I S K - 6 9 1 1

ピール強度：J I S K - 6 9 1 1

金属密着性：2.5×5.0 cmのS U S 3 0 4, アルミ板を1.25 cm重ね、前記エポキシ樹脂組成物をクリップで挟み込み、160で2時間、更に180で8時間かけて硬化させた物について引っ張りせん断試験を行った。5回の平均値。

【表3】

	TMA T _g	IZOD	ピール強度	金属密着性 (SUS304)	金属密着性 (アルミ)
実施例1	136	35	25	410	300
比較例1	136	29	19	350	290
実施例2	130	38	24	400	310
比較例2	131	32	18	370	290
備考	(°C)	(kJm)	Cu, (kN/m)	(kg)	(kg)

10

【0067】

以上の結果から、本発明のエポキシ樹脂は耐熱性を保持し、かつ、破壊靭性、および密着性（ピール強度、金属密着性）において改善されていることが分かる。

【0068】

参考例3

フェノール樹脂（a1）223部に対し、エピクロルヒドリン555部、メタノール100部を仕込み、攪拌下で65～70まで昇温した後、還流条件化でフレーク状水酸化ナトリウム41部を90分かけて分割添加した。その後、更に70で1時間、後反応を行った。次いで水を150部加えて水洗を2回行い、加熱減圧下で油層から過剰のエピクロルヒドリンなどを除去した。残留分にメチルイソブチルケトン600部を加えて溶解し、70で30%水酸化ナトリウム水溶液10部を加えて1時間反応を行った。反応後、水洗を3回行い、生成塩などを除去した。加熱減圧下でメチルイソブチルケトンを留去することでエポキシ樹脂（b1）を得た。樹脂物性に関しては表4に示す。

20

【0069】

参考例4

フェノール樹脂（a2）218部に対し、エピクロルヒドリン555部、ジメチルスルホキシド140部を仕込み、攪拌下で40まで昇温した後、フレーク状水酸化ナトリウム41部を90分かけて分割添加した。その後、更に40で2時間、70で1時間、後反応を行った。加熱減圧下で油層から過剰のエピクロルヒドリンなどを除去した。残留分にメチルイソブチルケトン600部を加えて溶解し、水洗を行い、生成した塩を除去した。得られた有機層を70に保持し、さらに30%水酸化ナトリウム水溶液10部を加えて1時間反応を行った。反応後、水洗を3回行い、生成塩などを除去した。加熱減圧下でメチルイソブチルケトンを留去することでエポキシ樹脂（b2）を得た。樹脂物性に関しては表4に示す。

30

【0070】

実施例5

フェノール樹脂（a1）223部をフェノール樹脂（a3）221部に変えた以外は実施例3と同様に合成を行い、本発明のエポキシ樹脂（b3）を得た。樹脂物性に関しては表4に示す。

40

【0071】

実施例6

フェノール樹脂（a1）223部をフェノール樹脂（a4）207部に変えた以外は実施例3と同様に合成を行い、本発明のエポキシ樹脂（b4）を得た。樹脂物性に関しては表4に示す。

【0072】

参考例7

フェノール樹脂（a1）223部をフェノール樹脂（a6）207部に変えた以外は実施例4と同様に合成を行い、エポキシ樹脂（b6）を得た。樹脂物性に関しては表4に示す。

50

【0073】

比較例3

フェノール樹脂(a1)223部をフェノール樹脂(a7)202部に変えた以外は実施例4と同様に合成を行い、比較用のエポキシ樹脂(b7)を得た。樹脂物性に関しては表4に示す。

【0074】

【表4】

	サンプル名	エポキシ当量	軟化点
参考例3	b1	289	79
参考例4	b2	286	69
実施例5	b3	295	71
実施例6	b4	280	57
参考例7	b6	250	100
比較例3	b8	278	57

g / eq.

°C

10

20

【0075】

実施例8、比較例4

実施例6で得られた本発明のエポキシ樹脂(b4)、比較例として比較用エポキシ樹脂(b8)についてフェノールノボラック(明和化成工業株式会社製 フェノールノボラック 水酸基当量106g / eq. 以下HD1)を硬化剤とし、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(TPP)を下記表5に示す配合比(重量部)で配合した。トランスクアード成型(175 60秒)により樹脂成形体を得、これをさらに160で2時間、更に180で8時間かけて硬化させた。

【0076】

【表5】

30

	エポキシ樹脂	硬化剤 (HD1)	TPP
実施例8	b4 140	53	1.4
比較例4	b8 139	53	1.4

40

数値は重量部

【0077】

得られた硬化物の物性を測定した結果を表6に示す。なお、物性値の測定は以下の方法で行った。

I Z O D 耐衝撃試験: J I S K - 6 9 1 1

ピール強度: J I S K - 6 9 1 1

【0078】

50

【表6】

	IZOD	ピール強度
実施例8	31	25
比較例4	22	20

(kJm) Cu, (kN/m)

10

【0079】

以上の結果から、本発明のエポキシ樹脂は韌性、密着性において優れた特性を有することがわかる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-213084(JP,A)
特開2003-301031(JP,A)
国際公開第2005/087833(WO,A1)
特開2003-212962(JP,A)
国際公開第2007/105357(WO,A1)
特開2010-229422(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00 - 59/72
C08L 63/00 - 63/10