

(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
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/017751 A1

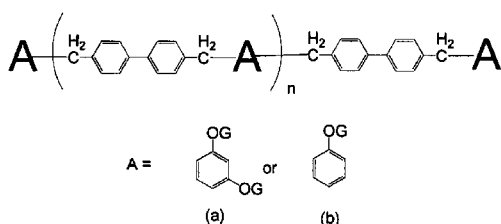
- (51) 国際特許分類:
C08G 59/50 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
C08G 59/32 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071632
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 30 日(30.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-157629 2014 年 8 月 1 日(01.08.2014) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中西 政隆(NAKANISHI Masataka); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 長谷川 篤彦(HASEGAWA Atsuhiko); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 井上 一真(INOUE Kazuma); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 8 階 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

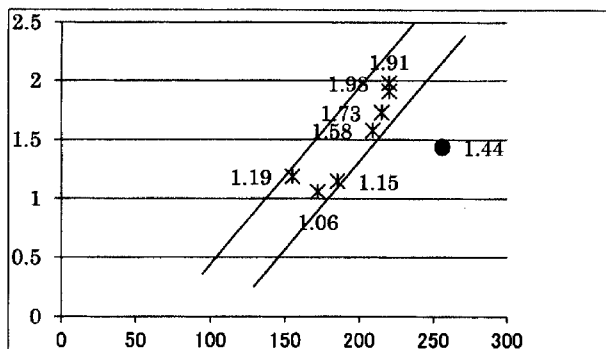
[続葉有]

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION, RESIN SHEET, AND PREPREG, AND METAL-CLAD LAMINATE BOARD, PRINTED CIRCUIT BOARD, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物、樹脂シート、プリプレグ及び金属張積層板、プリント配線基板、半導体装置



(1)



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an epoxy resin composition that, when cured, is highly heat-resistant, is water-absorbent, and has a low dielectric constant. The purpose of the present invention is also to provide a resin sheet, a metal-clad laminate board, and a printed circuit board that use the epoxy resin composition and to provide a semiconductor device. This epoxy resin composition contains as essential components an epoxy resin that is represented by general formula (1) and an amine curing agent. (In the formula, the ratio ((a)/(b)) of (a) and (b) is 1-3, G represents a glycidyl group, and n represents the number of repetitions and is 0-5.)

(57) 要約: 本発明は、その硬化物が高耐熱性で、吸水性、誘電率が低いエポキシ樹脂組成物、およびそれを用いた樹脂シート、金属張積層板、プリント配線基板、並びに半導体装置を提供することを目的とする。本発明のエポキシ樹脂組成物は、下記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂とアミン系硬化剤を必須成分とする。(式中、(a)(b)の比率は(a)/(b)=1~3である。Gはグリシジル基を表す。nは繰り返し数であり、0~5である。)

WO 2016/017751 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂組成物、樹脂シート、プリプレグ及び金属張積層板、プリント配線基板、半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は耐熱性と耐水性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物、それを繊維基材に含浸させたプリプレグ、樹脂シート、金属張積層板、プリント配線基板、および半導体装置に関する。

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（無機または有機充填剤）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）においてはその要求特性が年々高度になってきており、たとえば半導体の駆動温度の上昇による周辺材料の高T_g化等が要求されてきている。

[0004] エポキシ樹脂は一般的に高T_g化すると、吸水率が上昇する（非特許文献1）。これは架橋密度が向上することによる影響である。しかしながら、低吸湿が求められる半導体周辺材料への高T_g化が要求される中、この相反する特性を有する樹脂の開発が急務であった。

一方、特許文献1には、ビフェニル骨格を有するフェノールノボラック樹脂及びこれをエポキシ化することで得られるフェノールノボラック型エポキ

シ樹脂が開示され、半導体封止剤用途への有用性が記載されている。

しかしながら、本エポキシ樹脂はフェノール樹脂との組み合わせで高い耐熱性と難燃性を両立するが、吸水率は高く、非常に高い信頼性が必要な電子材料用に利用するには課題があった。

また、これらのエポキシ樹脂とアミン系硬化剤を含有する組成物の特性について何ら記載されておらず、またプリント配線基板用途の有用性についても記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2013-43958号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：小椋一郎、「エポキシ樹脂の化学構造と特性の関係」、DIC Technical Review No. 7、日本、2001年、7頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明はこのような問題を解決すべく検討の結果なされたものであり、その硬化物が高耐熱性で、吸水性、誘電率が低いエポキシ樹脂組成物、およびそれを用いたプリプレグ、樹脂シート、金属張積層板、プリント配線基板、並びに半導体装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

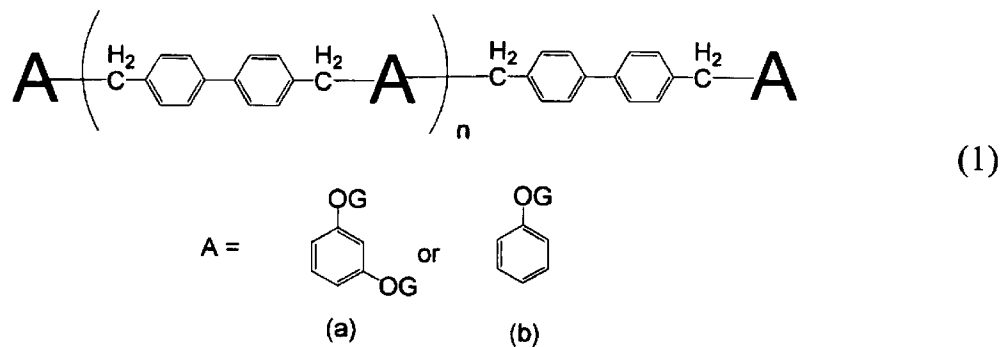
[0008] 本発明者らは前記課題を解決するために鋭意研究した結果、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は

(1) 下記一般式(1)

[0009]

[化1]



[0010] (式中、(a) (b) の比率は (a) / (b) = 1 ~ 3 はである。Gはグリシジル基を表す。nは繰り返し数であり、0 ~ 5 である。) で表されるエポキシ樹脂とアミン系硬化剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物、

(2)

前項 (1) に記載のエポキシ樹脂組成物を繊維基材に含浸してなるプリプレグ、

(3)

前記繊維基材がガラス繊維基材である前項 (2) に記載のプリプレグ、

(4)

前記ガラス繊維基材がTガラス、Sガラス、Eガラス、NEガラス、および石英ガラスからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む、前項 (3) に記載のプリプレグ、

(5)

前項 (2) 及至 (4) に記載のプリプレグの少なくとも一方の面に金属箔が積層された、金属張積層板、

(6)

前項 (1) に記載のエポキシ樹脂組成物からなる絶縁層をフィルム上に、又は金属箔上に形成してなる樹脂シート、

(7)

前項 (5) に記載の金属張積層板を内層回路基板に用いてなるプリント配

線基板、

(8)

前項(2)及至(4)のいずれか一項に記載のプリプレグ又は前項(6)に記載の樹脂シートを硬化してなるプリント配線基板、

(9)

前項(7)又は(8)に記載のプリント配線基板に半導体素子を搭載してなる半導体装置、

を提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明のエポキシ樹脂組成物はその硬化物において高耐熱性と耐水性を同時に達成することのできる硬化物を与えるため、プリント配線基板やビルドアップ基板などの積層板を作製するのに極めて有用な材料である。

本発明によれば、その硬化物が高耐熱性で、吸水性、誘電率が低いエポキシ樹脂組成物、およびそれを用いたプリプレグ、樹脂シート、金属張積層板、プリント配線基板、並びに半導体装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]エポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱性と吸水特性の関係を表すグラフである。

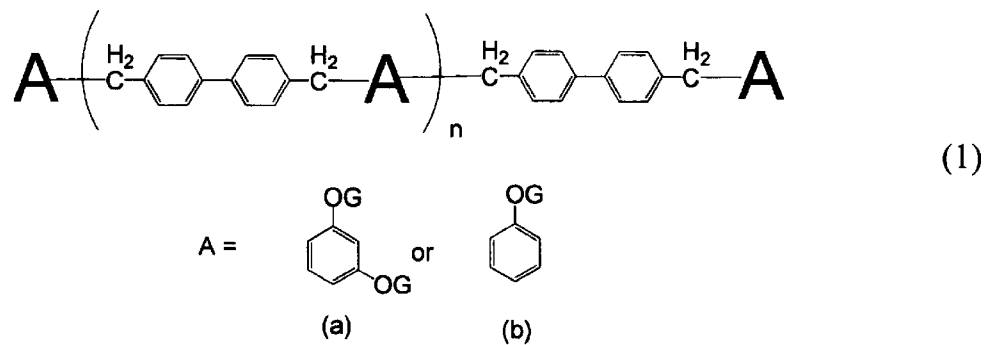
発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明のエポキシ樹脂組成物について説明する。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂として下記式(1)であらわされる化合物(以下、「式(1)のエポキシ樹脂」と称す)とアミン系硬化剤を必須成分とする。

[0014]

[化2]



[0015] (式中、(a) (b) の比率は (a) / (b) = 1 ~ 3 である。G はグリシジル基を表す。n は繰り返し数であり、0 ~ 5 である。)

[0016] 本発明において使用する式 (1) のエポキシ樹脂は日本国特開 2011-252037 号公報、日本国特開 2008-156553 号公報、日本国特開 2013-043958 公報、国際公開 WO 2012/053522、WO 2007/007827 に記載されている手法で合成できるが、前記式 (1) の構造をもてばどのような手法のものを用いても構わない。

ただし、本発明においては特に前記式 (a) と前記式 (b) の割合 (多官能化率) が (a) / (b) = 1 ~ 3 の物を使用する。(a) の構造が多いと耐熱性があがるがその分吸水特性が悪くなるばかりか、脆く硬くなってしまう。そこで上述の範囲内の多官能化率のものを使用する。

[0017] 使用するエポキシ樹脂の軟化点 (環球法) は 50 ~ 150℃ が好ましく、さらに好ましくは 52 ~ 100℃、特に好ましくは 52 ~ 95℃ である。50℃ 以下ではべた付きが激しく、取り扱いが困難であり生産性に課題が生じる場合がある。また 150℃ 以上の場合、成型温度に近い温度であり、成型時の流動性が確保できない場合があることから好ましくない。

[0018] 使用するエポキシ樹脂のエポキシ当量は 180 ~ 350 g / eq. であることが好ましい。特に 190 ~ 300 g / eq. であることが好ましい。エポキシ当量が 180 g / eq. を下回る場合、官能基が多すぎるため、硬化後の硬化物において吸水率が高くなる、また脆くなりやすい場合がある。エ

ポキシ当量が350 g / eq. を超える場合、軟化点が非常に大きくなるか、きれいにエポキシ化が進行していないことが考えられ、塩素量が非常に多くなってしまう場合があることから好ましくない。

[0019] なお、本発明において使用するエポキシ樹脂の塩素量は全塩素（加水分解法）で好ましくは200～1500 ppmであり、特に好ましくは200～900 ppmとなる。JPCAの規格からエポキシ単体でも900 ppmを超えないことが望まれている。さらには塩素量が多いとその分電気信頼性に影響する場合があるので好ましくない。200 ppmを下回る場合、過度な精製工程が必要となり、生産性に課題が生じる場合があるため好ましくない。

[0020] なお、本発明において使用するエポキシ樹脂の150℃における溶融粘度は、好ましくは0.05～5 Pa・sであり、特に好ましくは0.05～2.0 Pa・sである。5 Pa・sよりも溶融粘度が高いと流動性に課題が生じ、プレス時のフロー性や埋め込み性に問題が生じる場合がある。0.05 Pa・sを下回る場合、分子量が小さすぎるため、耐熱性が足りない場合がある。

[0021] 前記式中（a）と（b）の比率は（a）／（b）＝1～3である。すなわち、半分以上がレゾルシン構造のグリシジルエーテル体であることを特徴とする。本比率は結晶の析出および耐熱性の向上には重要であり、（a）／（b）は1を超えることが好ましい。また、（a）／（b）が3以下であることでレゾルシン構造のグリシジルエーテル体の量を制限することで、吸水率と強靱性を改善することができる。

前記式中、nは繰り返し単位であり、0～5である。nが5を超えないことでプリプレグや樹脂シートにした際のフロー性や流動性をコントロールする。これが5を超えた場合、流動性ばかりか、溶剤への溶解性に課題が生じる。

本発明において使用するエポキシ樹脂は溶剤への溶解性が重要となる。例えば同様の骨格を有するビフェニルアラルキルタイプのエポキシ樹脂を併用

する場合、これらの樹脂についてもメチルエチルケトンやトルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤に対し、溶解性が必要となる。

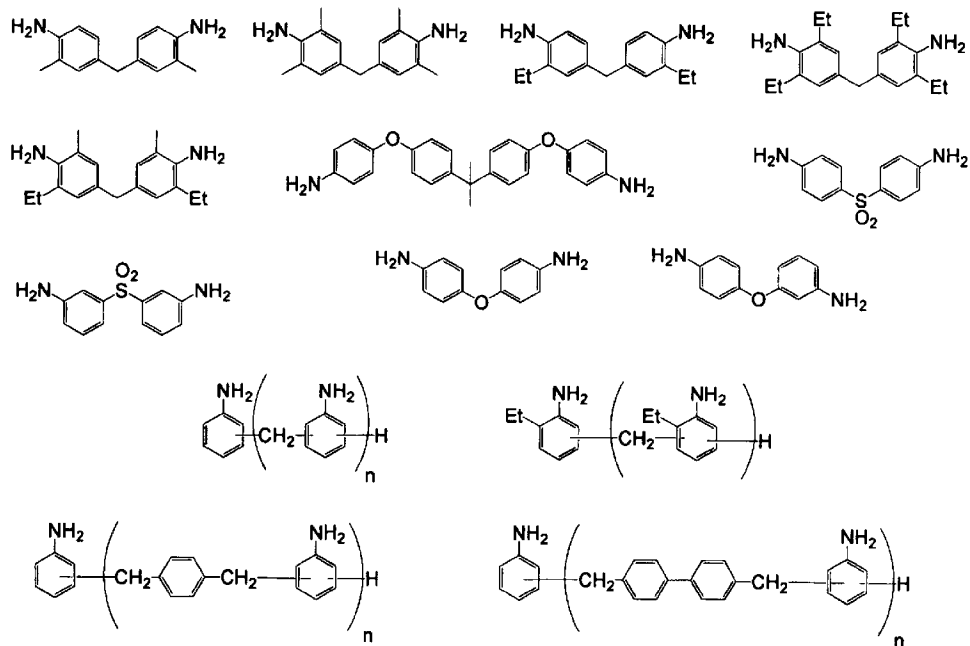
本発明においては、特にメチルエチルケトンへの溶解性が重要であり、5℃、室温等で2か月以上、結晶が析出しないことが求められる。前述の(a) / (b)の比率にも関与するが、(a)の値が大きいと結晶が出やすくなってしまうため、(a) / (b)が1以上であることが重要となる。

[0022] 本発明のエポキシ樹脂組成物はアミン系硬化剤を必須成分とする。用いることができるアミン系硬化剤としては、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、ナフタレンジアミン、アニリンと置換ビフェニル類(4, 4'-ビス(クロルメチル)-1, 1'-ビフェニル及び4, 4'-ビス(メトキシメチル)-1, 1'-ビフェニル等)、若しくは置換フェニル類(1, 4-ビス(クロロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン及び1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン等)等との重縮合により得られるアニリン樹脂等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0023] 特に好ましいアミン系硬化剤は二官能以上のアミン化合物であり、下記式であらわされる構造の樹脂が好ましい。

[0024]

[化3]



[0025] (式中、 n は繰り返し数であり、1～10である。)

[0026] 本発明に使用するアミン系硬化剤はそれぞれ結晶、もしくは樹脂の形状を呈する。

結晶の場合、その融点は35～200℃が好ましく、特に好ましくは40～185℃である。融点の場合、軟化点と異なり、他の樹脂への溶解性も関係するため、樹脂のように必ずしも成型温度以下の温度である必要はない。

樹脂の場合、50℃～150℃の軟化点（環球法）が好ましく、特に好ましくは50～100℃である。樹脂の場合、50℃以下の軟化点の物はべたつきの問題が出てしまう場合があることから好ましくなく、150℃を超える軟化点の場合、成型時に流動性の問題が出てきてきれいに成型できない、また溶剤が抜けきらないなどの課題が生じる場合がある。

[0027] アミン化合物の官能基当量は60～600 g/eq.（電位差滴定での測定）が好ましい。活性水素当量が60以下の場合、その硬化物において吸水率や強靱性で課題が生じる場合がある。600を超えると耐熱性の維持が困難となる場合がある。

[0028] 本発明のエポキシ樹脂組成物においてアミン系硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対してアミン化合物のアミン当量で0.2～0.6当量が好ましい。特に好ましくは0.3～0.55当量である。エポキシ基1当量に対して、0.2当量に満たない場合、また0.6当量を超える場合、硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがあるため好ましくない。

[0029] 本発明のエポキシ樹脂組成物においては、硬化促進剤を含有させても差し支えない。使用できる硬化促進剤の具体例としては蟻酸、酢酸、乳酸、グリコール酸、*n*-酪酸、*iso*-酪酸、プロピオン酸、カプロン酸、オクタン酸、*n*-ヘプチル酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、チオグリコール酸、フェノール、*m*-クレゾール、*p*-クロロフェノール、*p*-ニトロフェノール、2,4-ジニトロフェノール、*o*-アミノフェノール、*p*-アミノフェノール、2,4,5-トリクロロフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、カテコール、フロログリシノール、安息香酸、*p*-トルイル酸、*p*-アミノ安息香酸、*p*-クロロ安息香酸、2,4-ジクロロ安息香酸、サリチル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、リンゴ酸、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、などの酸、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類、チオフェノール、2-メルカプトエタノール、含硫黄類、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、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、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等のホスフィン類、オクチル酸スズ等の金属化合物等が挙げられる。硬化促進剤は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.1～5.0重量部が必要に応じ用いられる。

[0030] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、他のエポキシ樹脂を併用して用いることができる。式(1)のエポキシ樹脂と併用されうる他の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)またはフェノール類(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;前記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、イソプレン等)との重合物;前記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;前記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;前記フェノール類と芳香族ジクロロメチル類(α , α' -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;前記フェノール類と芳香族ビスアルコキシメチル類(ビスメトキシメチルベンゼン、ビスメ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;前記ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物または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、グリシジリ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。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0031] 本発明のエポキシ樹脂組成物を配合する場合、従来公知の硬化剤を併用して用いることができる。他の併用できる硬化剤としては、例えば酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物、カルボン酸系化合物などが挙げられる。用いる硬化剤の具体例としては、ジシアングリアミド、リノレ

ン酸の2量体とエチレンジアミンより合成されるポリアミド樹脂等のアミド系化合物；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の酸無水物系化合物；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4, 4' -ビフェノール、2, 2' -ビフェノール、3, 3' , 5, 5' -テトラメチルー [1, 1' -ビフェニル] -4, 4' -ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリスー（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタンや、フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、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、ジヒドロキシナフタレン等）とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシアセトフェノン、o-ヒドロキシアセトフェノン、フルフラールとの重縮合物であるノボラック樹脂や、フェノールまたはクレゾールとフェニレンジメチロール体、ジメトキシメチル体もしくはハロゲン化メチル体との反応物または、フェノールまたはクレゾールとビスクロロメチルビフェニル、ビスメトキシメチルビフェニルもしくはビスヒドロキシメチルビフェニルとの反応物または、フェノールとベンゼンジイソプロパノール、ベンゼンジイソプロパノールジメチルエーテルもしくはベンゼンビス（クロロイソプロパン）との反応物であるフェノールアラルキル樹脂及びこれらの変性物や、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類や、テルペンとフェノール類の縮合物等のフェノール系化合物、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。

[0032] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、リン含有化合物を難燃性付与成分とし

て含有させることもできる。リン含有化合物としては反応型のものでも添加型のものでもよい。リン含有化合物の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2, 6-ジキシリレニルホスフェート、1, 3-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、1, 4-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、4, 4'-ビフェニル(ジキシリレニルホスフェート)等のリン酸エステル系化合物；9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のホスファン類；エポキシ樹脂と前記ホスファン類の活性水素とを反応させて得られるリン含有エポキシ化合物、赤リン等が挙げられるが、リン酸エステル類、ホスファン類またはリン含有エポキシ化合物が好ましく、1, 3-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、1, 4-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、4, 4'-ビフェニル(ジキシリレニルホスフェート)またはリン含有エポキシ化合物が特に好ましい。

しかしながら、環境問題、および電気特性の懸念から前述のようなリン酸エステル系化合物の使用量はリン酸エステル系化合物／エポキシ樹脂 ≤ 0.1 (重量比)が好ましい。さらに好ましくは0.05以下である。特に好ましくは硬化促進剤として添加する以外は、リン系化合物は添加しないことが良い。

[0033] 本発明のエポキシ樹脂組成物は無機充填剤を含有してもよい。無機充填剤としては溶融シリカ、結晶性シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、クレー、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ベリリウム、酸化鉄、酸化チタン、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、マイカ、ガラス、石英、雲母などが挙げられる。さらに難燃効果を付与するため、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物を使用することも好ましい。ただし、これらに限定されない。

また2種以上を混合して使用しても良い。これら無機充填剤のうち、溶融シリカや結晶性シリカなどのシリカ類はコストが安く、電気信頼性も良好なため好ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物においては、無機充填剤の使用量は内割りで通常5重量%～70重量%、好ましくは10重量%～60重量%、より好ましくは15重量%～60重量%の範囲である。少なすぎると線膨張が高くなり反りが課題になったり、基板の薄型化が進んでいることから、剛性がです行程中に課題が出てしまう恐れがある。また、多すぎるとフィラーの沈降等により均質性がなくなったり、基板の埋め込み性が悪くなる、また金属との密着性が悪くなる等の問題が出てくる恐れがあるため、基板として成型した際に、はがれや破壊電圧等の電気特性に悪影響が出る可能性が高い。

また、無機充填剤の形状、粒径等も特に限定されないが、通常、粒径0.01～50 μ m、好ましくは0.1～15 μ mのものである。

[0034] 本発明のエポキシ樹脂組成物には成形時の金型との離型を良くするために離型剤を配合することができる。離型剤としては従来公知のものいずれも使用できるが、例えばカルナバワックス、モンタンワックスなどのエステル系ワックス、ステアリン酸、パルチミン酸などの脂肪酸およびこれらの金属塩、酸化ポリエチレン、非酸化ポリエチレンなどのポリオレフィン系ワックスなどが挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上併用しても良い。これら離型剤の配合量は全有機成分に対して0.5～3重量%が好ましい。これより少なすぎると金型からの離型が悪く、多すぎると基材等との接着が悪くなる恐れがある。

[0035] 本発明のエポキシ樹脂組成物には無機充填剤と樹脂成分との接着性を高めるためにカップリング剤を配合することができる。カップリング剤としては従来公知のものをいずれも使用できるが、例えばビニルアルコキシシラン、エポキアルコキシシラン、スチリルアルコキシシラン、メタクリロキシアロコキシシラン、アクリロキシアロコキシシラン、アミノアルコキシシラン、メルカプトアルコキシシラン、イソシアナートアルコキシシランなどの各種

アルコキシシラン化合物、アルコキシチタン化合物、アルミニウムキレート類などが挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上併用しても良い。カップリング剤の添加方法は、カップリング剤であらかじめ無機充填剤表面を処理した後、樹脂と混練しても良いし、樹脂にカップリング剤を混合してから無機充填剤を混練しても良い。

[0036] 本発明のエポキシ樹脂組成物に有機溶剤を添加してワニス状の組成物（以下、単にワニスという）とすることができる。用いられる溶剤としては、例えばγ-ブチロラクトン類、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、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ホン等のスルホン類、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、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、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤が挙げられる。溶剤は、得られたワニス中の溶剤を除く固形分濃度が通常10～80重量%、好ましくは20～70重量%となる範囲で使用する。

[0037] 更に本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて公知の添加剤を配合することが出来る。用いう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、シアネートエステル系化合物、シリコーンゲル、シリコーンオイル、並びにカーボンブラック、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などが挙げられる。

[0038] 本発明の樹脂シートについて説明する。

本発明のエポキシ樹脂組成物を用いた樹脂シートは上記ワニスをそれ自体公知のグラビアコート法、スクリーン印刷、メタルマスク法、スピンコート

法などの各種塗工方法により平面状支持体に乾燥後の厚さが所定の厚さ、たとえば5～100 μm になるように塗布後、乾燥して得られるが、どの塗工方法を用いるかは支持体の種類、形状、大きさ、塗工の膜厚、支持体の耐熱性等により適宜選択される。

平面支持体としては、たとえばポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等の各種高分子、および／またはその共重合体から作られるフィルム、あるいは銅箔等の金属箔等が挙げられる。

塗布後、乾燥し、シート状の組成物を得ることができる（本発明の樹脂シート）が、本シートをさらに加熱することでシート状の硬化物とすることもできる。また一度の加熱で溶剤乾燥と硬化工程を兼ねてもよい。

本発明のエポキシ樹脂組成物は上記支持体の両面もしくは片面に上記方法で塗工、加熱することにより、該支持体の両面または片面に硬化物の層を形成することができる。また硬化前に被着体を貼り合わせ、硬化させることで積層体を作製することも可能である。

また本発明の樹脂シートは支持体から剥がすことで接着シートとして使用することもでき、被着体に接触させ、必要に応じて圧力と熱をかけ、硬化とともに接着させるということもできる。

[0039] 本発明のプリプレグについて説明する。

本発明のプリプレグは上記の本発明のエポキシ樹脂組成物を繊維基材に含浸してなるものである。これにより、耐熱性、低膨張性および難燃性に優れたプリプレグを得ることができる。前記繊維基材としては、例えばガラス織布、ガラス不織布、ガラスペーパー等のガラス繊維基材、紙、アラミド、ポリエステル、芳香族ポリエステル、フッ素樹脂等の合成繊維等からなる織布や不織布、金属繊維、カーボン繊維、鉱物繊維等からなる織布、不織布、マット類等が挙げられる。これらの基材は単独又は混合して使用してもよい。

これらの中でもガラス繊維基材が好ましい。これにより、プリプレグの剛性、寸法安定性をより向上することができる。

ガラス繊維基材としては、T ガラス、S ガラス、E ガラス、NE ガラス、および石英ガラスからなる群から選ばれる少なくとも一種を含むものが好ましい。

[0040] 本発明のエポキシ樹脂組成物を前記繊維基材に含浸させる方法は、例えば基材を樹脂ワニスに浸漬する方法、各種コーターによる塗布する方法、スプレーによる吹き付ける方法等が挙げられる。これらの中でも、基材を樹脂ワニスに浸漬する方法が好ましい。これにより、基材に対する樹脂組成物の含浸性を向上することができる。なお、基材を樹脂ワニスに浸漬する場合、通常の含浸塗布設備を使用することができる。

例えば、本発明のエポキシ樹脂組成物をそのまま、又は溶媒に溶解若しくは分散させたワニスの形態で、ガラス布等の基材に含浸させた後、乾燥炉中等で通常、80～200℃（ただし、溶媒を使用した場合は溶媒の揮発可能な温度以上とする）で、2～30分間、好ましくは2～15分間乾燥させることによってプリプレグが得られる。

[0041] 本発明の金属張積層板について説明する。

本発明で用いられる積層板は、上記の本発明のプリプレグを加熱加圧成形してなるものである。これにより、耐熱性、低膨張性および難燃性に優れた金属張積層板を得ることができる。プリプレグ1枚のときは、その上下両面もしくは片面に金属箔を重ねる。また、プリプレグを2枚以上積層することもできる。プリプレグ2枚以上積層するときは、積層したプリプレグの最も外側の上下両面もしくは片面に金属箔あるいはフィルムを重ねる。次に、プリプレグと金属箔とを重ねたものを加熱加圧成形することで金属張積層板を得ることができる。前記加熱する温度は、特に限定されないが、120～220℃が好ましく、特に150～200℃が好ましい。前記加圧する圧力は、特に限定されないが、1.5～5MPaが好ましく、特に2～4MPaが好ましい。また、必要に応じて高温槽等で150～300℃の温度で後硬化

を行ってもかまわない。

[0042] 本発明のプリント配線基板について説明する。

本発明のプリント配線基板は、前記の本発明の金属張積層板を内層回路基板として用いる。金属張積層板の片面又は両面に回路形成する。場合によっては、ドリル加工、レーザー加工によりスルーホールを形成し、めっき等で両面の電氣的接続をとることもできる。

[0043] 前記内層回路基板に市販又は本発明の樹脂シート、または前記本発明のプリプレグを重ね合わせて加熱加圧成形し、多層プリント配線基板を得ることができる。

具体的には、上記樹脂シートの絶縁層側と内層回路基板とを合わせて、真空加圧式ラミネーター装置などを用いて真空加熱加圧成形させ、その後、熱風乾燥装置等で絶縁層を加熱硬化させることにより得ることができる。

ここで加熱加圧成形する条件としては特に限定されないが、一例を挙げると、温度60～160℃、圧力0.2～3MPaで実施することができる。また、加熱硬化させる条件としては特に限定されないが、一例を挙げると、温度140～240℃、時間30～120分間で実施することができる。

あるいは、前記本発明のプリプレグを内層回路基板に重ね合わせ、これを平板プレス装置などを用いて加熱加圧成形することにより得ることができる。ここで加熱加圧成形する条件としては特に限定されないが、一例を挙げると、温度140～240℃、圧力1～4MPaで実施することができる。このような平板プレス装置等による加熱加圧成形では、加熱加圧成形と同時に絶縁層の加熱硬化が行われる。

[0044] また、本発明に係る多層プリント配線基板の製造方法は、前記樹脂シート、または本発明のプリプレグを、内層回路基板の内層回路パターンが形成された面に重ね合わせて連続積層する工程、及び導体回路層をセミアディティブ法で形成する工程を含む。

[0045] 前記樹脂シート、または本発明のプリプレグより形成された絶縁層の硬化は、次のレーザー照射および樹脂残渣の除去を容易にし、デスミア性を向上

させるため、半硬化状態にしておく場合もある。また、一層目の絶縁層を通常の加熱温度より低い温度で加熱することにより一部硬化（半硬化）させ、絶縁層上に、一層ないし複数の絶縁層をさらに形成し半硬化の絶縁層を実用上問題ない程度に再度加熱硬化させることにより絶縁層間および絶縁層と回路との密着力を向上させることができる。この場合の半硬化の温度は、 80°C ～ 200°C が好ましく、 100°C ～ 180°C がより好ましい。尚、次工程においてレーザーを照射し、絶縁層に開口部を形成するが、その前に基材を剥離する必要がある。基材の剥離は、絶縁層を形成後、加熱硬化の前、または加熱硬化後のいずれに行っても特に問題はない。

なお、前記多層プリント配線基板を得る際に用いられる内層回路基板は、例えば、銅張積層板の両面に、エッチング等により所定の導体回路を形成し、導体回路部分を黒化処理したものを好適に用いることができる。

[0046] レーザー照射後の樹脂残渣等は過マンガン酸塩、重クロム酸塩等の酸化剤などにより除去することが好ましい。また、平滑な絶縁層の表面を同時に粗化することができ、続く金属メッキにより形成する導電配線回路の密着性を上げることができる。

[0047] 次に、外層回路を形成する。外層回路の形成方法は、金属メッキにより絶縁樹脂層間の接続を図り、エッチングにより外層回路パターン形成を行う。樹脂シート、またはプリプレグを用いたときと同様にして、多層プリント配線基板を得ることができる。

尚、金属箔を有する樹脂シート、またはプリプレグを用いた場合は、金属箔を剥離することなく、導体回路として用いるためにエッチングにより回路形成を行ってもよい。その場合、厚い銅箔を使用した基材付き絶縁樹脂シートを使うと、その後の回路パターン形成においてファインピッチ化が困難になるため、 $1\sim 5\mu\text{m}$ の極薄銅箔を使うか、または $12\sim 18\mu\text{m}$ の銅箔をエッチングにより $1\sim 5\mu\text{m}$ に薄くするハーフエッチングする場合もある。

[0048] さらに絶縁層を積層し、前記同様回路形成を行っても良いが、多層プリント配線基板の設計上、最外層には、回路形成後、ソルダーレジストを形成す

る。ソルダーレジストの形成方法は、特に限定されないが、例えば、ドライフィルムタイプのソルダーレジストを積層（ラミネート）し、露光、および現像により形成する方法、または液状レジストを印刷したものを露光、および現像により形成する方法によりなされる。なお、得られた多層プリント配線基板を半導体装置に用いる場合、半導体素子を実装するため接続用電極部を設ける。接続用電極部は、金めっき、ニッケルメッキおよび半田めっき等の金属皮膜で適宜被覆することができる。このような方法により多層プリント配線基板を製造することができる。

[0049] 次に、本発明の半導体装置について説明する。

前記で得られた多層プリント配線基板に半田バンプを有する半導体素子を実装し、半田バンプを介して、前記多層プリント配線基板との接続を図る。そして、多層プリント配線基板と半導体素子との間には液状封止樹脂を充填し、半導体装置を形成する。半田バンプは、錫、鉛、銀、銅、ビスマスなどからなる合金で構成されることが好ましい。

半導体素子と多層プリント配線基板との接続方法は、フリップチップボンダーなどを用いて基板上の接続用電極部と半導体素子の半田バンプとの位置合わせを行ったあと、IRリフロー装置、熱板、その他加熱装置を用いて半田バンプを融点以上に加熱し、多層プリント配線基板と半田バンプとを熔融接合することにより接続する。尚、接続信頼性を良くするため、予め多層プリント配線基板上の接続用電極部に半田ペースト等、比較的融点の低い金属の層を形成しておいても良い。この接合工程に先んじて、半田バンプおよび、または多層プリント配線基板上の接続用電極部の表層にフラックスを塗布することで接続信頼性を向上させることもできる。

[0050] 基板としてはマザーボード、ネットワーク基板、パッケージ基板等に使われ、基板として使用される。特にパッケージ基板としては片面封止材料用の薄層基板として有用である。また半導体封止材として使用した場合、その配合から得られる半導体装置としてはとしては、例えばDIP（デュアルインラインパッケージ）、QFP（クワッドフラットパッケージ）、BGA（

ボールグリッドアレイ)、CSP (チップサイズパッケージ)、SOP (スモールアウトラインパッケージ)、TSOP (シンスモールアウトラインパッケージ)、TQFP (シンクウッドフラットパッケージ) 等が挙げられる。

実施例

[0051] 以下に合成例および実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0052] ここで、各物性値の測定条件は下記の通りである。

- ・エポキシ当量

JIS K-7236に記載された方法で測定し、単位はg/eq. である。

- ・軟化点

JIS K-7234に準拠した方法で測定し、単位は℃である。

- ・弾性率 (DMA)

動的粘弾性測定器: TA-Instruments、DMA-2980

測定温度範囲: -30~280℃

昇温速度: 2℃/分

試験片サイズ: 5mm×50mmに切り出した物を使用した

T_g: DMA測定に於けるTan-δのピーク点をT_gとした

- ・吸水率

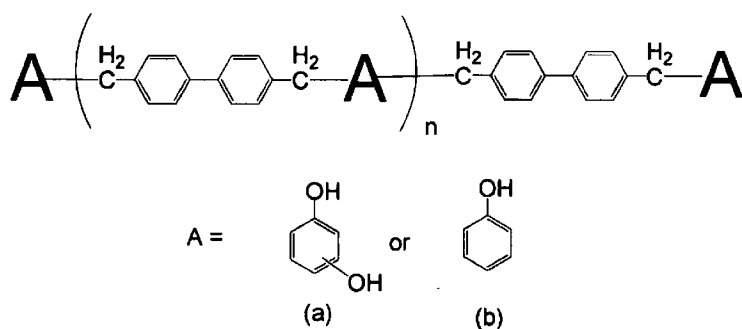
直径5cm×厚み4mmの円盤状の試験片を100℃の水中で24時間煮沸した後の重量増加率 (%)

[0053] 合成例 1

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながらWO2007/007827に準拠して製造した下記式で表されるフェノール樹脂 ((a)/ (b) = 1.3 n = 1.5 水酸基当量134g/

e q. 軟化点 93℃) 134 部、エピクロロヒドリン 450 部、メタノール 54 部を加え、攪拌下で溶解し、70℃にまで昇温した。次いでフレーク状の水酸化ナトリウム 42.5 部を 90 分かけて分割添加した後、更に 70℃で 1 時間反応を行った。反応終了後、水洗し、塩を除いた後、得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤類を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン 500 部を加え溶解し、攪拌下で 30 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 17 部を加え、1 時間反応を行った後、油層の洗浄水が中性になるまで水洗を行い、得られた溶液から、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下にメチルイソブチルケトン等を留去することで式 (1) のエポキシ樹脂 (EP1) 195 部を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 211 g / e q. 軟化点 71℃、150℃における溶融粘度 (IC1 溶融粘度 コーン # 1) は 0.34 Pa · s であった。

[0054] [化4]



[0055] 実施例 1

合成例 1 で得られたエポキシ樹脂 (EP1) を、エポキシ当量 1 モル当量に対し、硬化剤として A-1 (アミン当量 198 g / e q.、活性水素当量 97.5 g / e q.、軟化点 55℃) を 0.5 当量で配合し、触媒としてサリチル酸をエポキシ樹脂 100 重量部に対し、1 重量部となる割合 (重量部) で配合し、ミキシングロールを用いて均一に混合・混練し、エポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物をミキサーにて粉碎し、更にタブレット

マシンにてタブレット化した。このタブレット化されたエポキシ樹脂組成物をトランスファー成型（175℃×60秒）し、更に脱型後160℃×2時間+180℃×6時間の条件で硬化、評価用試験片を得た。評価結果を表1に示す。

なお、評価に使用したエポキシ樹脂の詳細は、以下、表2に示す。

[0056] 比較例1～7

実施例1において、合成例1で得られたエポキシ樹脂（EP1）、および各種のエポキシ樹脂を、硬化剤としてA-1もしくはHA-1（明和化成工業（株）製 フェノールノボラック樹脂）を等当量、触媒としてトリフェニルホスフィン（TPP）もしくはサリチル酸を用いて、実施例1と同様の配合・方法にて比較用の評価用試験片を得た。評価結果を表1に示す。

[0057] [表1]

[表1]

	エポキシ樹脂	EEW	硬化剤	活性水素当量	触媒	T _g (℃)	吸水(%)
比較例1	EPPN-502H	170	HA-1	106	TPP 1phr	220	1.98
比較例2	EPPN-501H	166	HA-1	106	TPP 1phr	220	1.91
比較例3	EP1	211	HA-1	106	TPP 1phr	209	1.58
実施例1	EP1	211	A-1	97.5	サリチル酸 1phr	256	1.44
比較例4	NC-3000	277	A-1	97.5	サリチル酸 1phr	172	1.06
比較例5	RE-310S	182	A-1	97.5	触媒なし	155	1.19
比較例6	EOCN-1020-55	195	HA-1	106	TPP 1phr	185	1.15
比較例7	FAE-2500	217	HA-1	106	TPP 1phr	215	1.73

[0058] [表2]

[表2]

製品名	メーカー	構造
EPPN-502H	日本化薬(株)	トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂
EPPN-501H	日本化薬(株)	トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂
NC-3000	日本化薬(株)	ビスフェニル型フェノールアラキル樹脂
RE-310S	日本化薬(株)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂
EOCN-1020-55	日本化薬(株)	クレゾールノボラック型エポキシ樹脂
FAE-2500	日本化薬(株)	トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂

[0059] 表1より、実施例1と比較例3を比較すると、硬化剤としてフェノール樹脂を用いることに比べてアミン系硬化剤を用いることで、特異的に耐熱性及び吸水特性が良好な硬化物ができていることが確認できた。

[0060] また、表 1 で得られた硬化物性を、横軸に耐熱性（ T_g ）と縦軸に吸水特性（％）をプロットしたグラフを図 1 に示す。

図 1 より、比較例 1 ～ 3、比較例 4 ～ 7 の硬化物は T_g が上がれば吸水率が上がるという相関関係を有することが確認できる。これに対し、式（1）のエポキシ樹脂とアミン系硬化剤を用いた硬化物は高い耐熱性を有しているにもかかわらず、吸水率が低く、前述の相関関係とは異なる特異的な組み合わせであることが確認できる。

[0061] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2014 年 8 月 1 日付で出願された日本国特許出願（特願 2014-157629）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

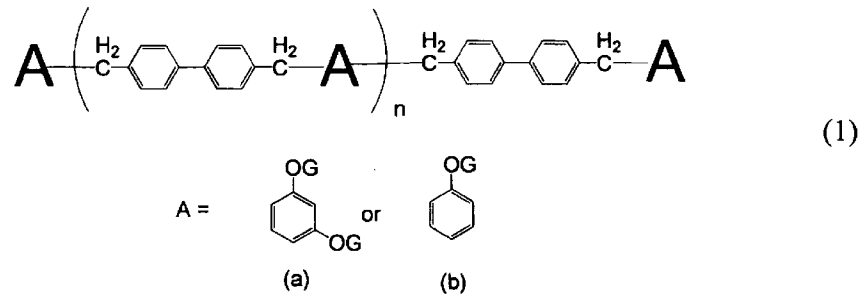
産業上の利用可能性

[0062] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、その硬化物において高耐熱性と耐水性を同時に達成することのできる硬化物を与えるため、プリント配線基板やビルドアップ基板などの積層板を作製するのに極めて有用な材料である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるエポキシ樹脂とアミン系硬化剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物。

[化1]



（式中、（a）（b）の比率は（a）／（b）＝１～３である。Gはグリシジル基を表す。nは繰り返し数であり、０～５である。）

[請求項2] 請求項１に記載のエポキシ樹脂組成物を繊維基材に含浸してなるプリプレグ。

[請求項3] 前記繊維基材がガラス繊維基材である請求項２に記載のプリプレグ。

[請求項4] 前記ガラス繊維基材がTガラス、Sガラス、Eガラス、NEガラス、および石英ガラスからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項３に記載のプリプレグ。

[請求項5] 請求項２及至請求項４のいずれか一項に記載のプリプレグの少なくとも一方の面に金属箔が積層された、金属張積層板。

[請求項6] 請求項１に記載のエポキシ樹脂組成物からなる絶縁層をフィルム上に、又は金属箔上に形成してなる樹脂シート。

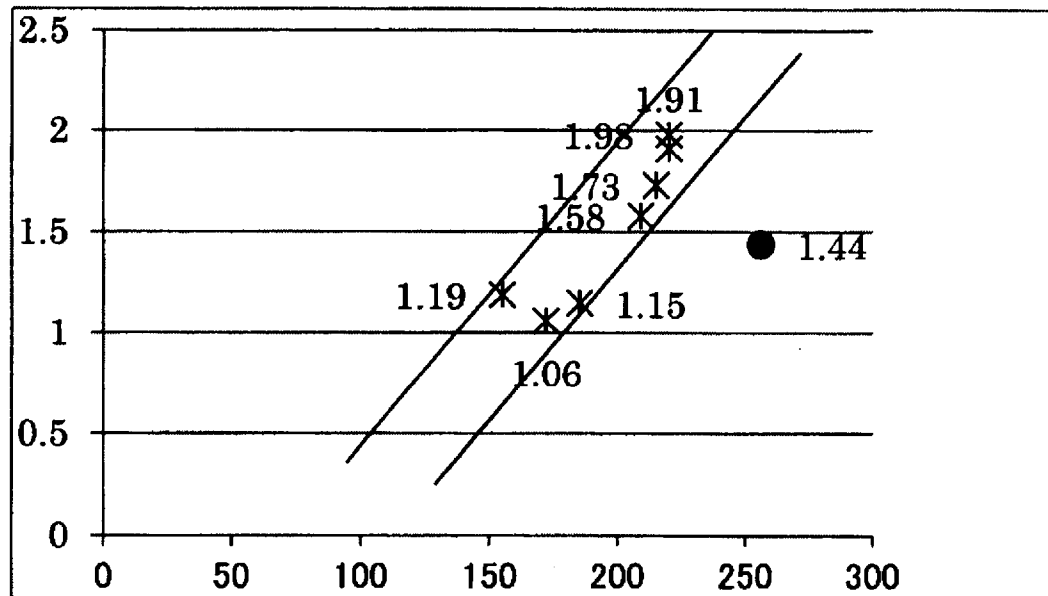
[請求項7] 請求項５に記載の金属張積層板を内層回路基板に用いてなるプリント配線基板。

[請求項8] 請求項２及至請求項４のいずれか一項に記載のプリプレグ又は請求項６に記載の樹脂シートを硬化してなるプリント配線基板。

[請求項9] 請求項７又は請求項８に記載のプリント配線基板に半導体素子を搭

載してなる半導体装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/50(2006.01)i, C08G59/32(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, H05K1/03(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)

C08G59/50, C08G59/32, C08J5/24, H05K1/03

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-043958 A (Meiwa Plastic Industries, Ltd.), 04 March 2013 (04.03.2013), claims 1, 4, 5; paragraphs [0023], [0024], [0054], [0060] to [0078] (Family: none)	1 1-9
Y	JP 07-292066 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 07 November 1995 (07.11.1995), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0030], [0034] to [0054] (Family: none)	1-9
Y	JP 2004-189811 A (Toho Tenax Co., Ltd.), 08 July 2004 (08.07.2004), paragraph [0004] (Family: none)	6, 8, 9



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
24 September 2015 (24.09.15)

Date of mailing of the international search report
06 October 2015 (06.10.15)

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/JP2015/071632

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/132674 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims 1, 8 to 10; paragraphs [0032] to [0049] & US 2013/0101863 A1 & EP 2562196 A1 & CN 102939316 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08G59/50(2006.01)i, C08G59/32(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, H05K1/03(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. C08G59/50, C08G59/32, C08J5/24, H05K1/03			
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 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	JP 2013-043958 A（明和化成株式会社）2013.03.04	1	
Y	請求項 1、4、5、[0023]、[0024]、[0054]、[0060]-[0078] （ファミリーなし）	1-9	
Y	JP 07-292066 A（日本化薬株式会社）1995.11.07 請求項 1-3、[0001]、[0030]、[0034]-[0054] （ファミリーなし）	1-9	
☒ 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 2 4 . 0 9 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 0 6 . 1 0 . 2 0 1 5	
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） 中村 英司 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 4 7 7 2

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
Y	JP 2004-189811 A (東邦テナックス株式会社) 2004.07.08 [0004] (ファミリーなし)	6、8、9
A	WO 2011/132674 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2011.10.27 請求項 1、8-10、[0032]-[0049] & US 2013/0101863 A1 & EP 2562196 A1 & CN 102939316 A	1-9