

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-100362

(P2018-100362A)

(43) 公開日 平成30年6月28日(2018.6.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 59/08 (2006.01)	CO8G 59/08	4F072
CO8J 5/24 (2006.01)	CO8J 5/24 CFC	4J036
HO1L 23/29 (2006.01)	HO1L 23/30 R	4M109
HO1L 23/31 (2006.01)	HO5K 1/03 610L	
HO5K 1/03 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 13 OL (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2016-247853 (P2016-247853)
 (22) 出願日 平成28年12月21日 (2016.12.21)

(71) 出願人 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100177471
 弁理士 小川 眞治
 (74) 代理人 100163290
 弁理士 岩本 明洋
 (74) 代理人 100149445
 弁理士 大野 孝幸
 (74) 代理人 100159293
 弁理士 根岸 真
 (72) 発明者 広田 陽祐
 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C
 株式会社 千葉工場内

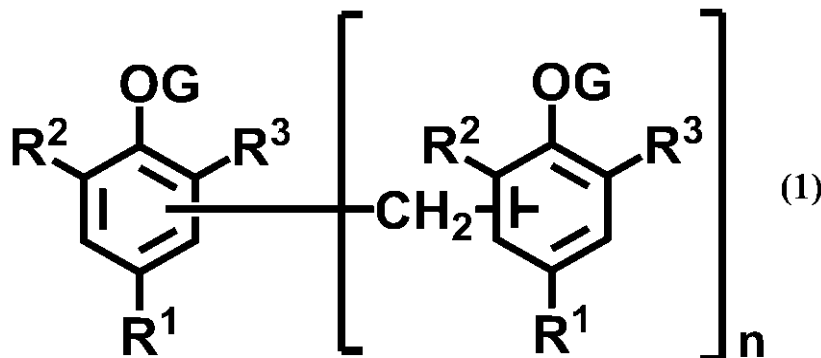
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】加熱硬化時の成形収縮率、熱時弾性率のバランスに優れたエポキシ樹脂、組成物、およびその硬化物の提供。

【解決手段】式(1)で表される化合物Aと、化合物Aのnが0である化合物Bと、を必須成分として含み、化合物Bの含有率がGPC測定における面積比率で0.1~2.0%、エポキシ当量が245~330g/eqであるエポキシ樹脂。



【R¹~R³はH又はアルキル基；Gはグリシジル基；nは平均値で1.01~3.0】

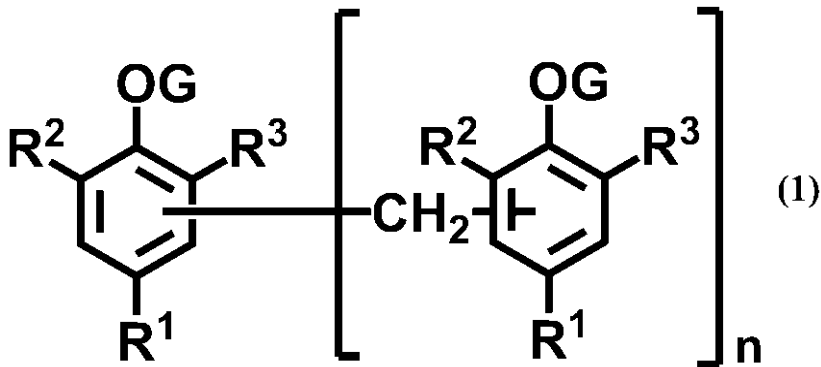
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記構造式 (1)

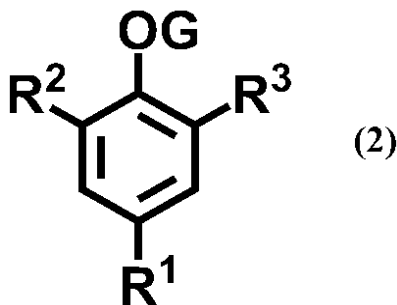
【化 1】



10

〔構造式 (1) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子または炭素数 4 ~ 8 のアルキル基であり、 G はグリシジル基であり、 n は繰り返す数を示し、平均値で 1.01 ~ 3.0 であり、繰り返し毎に R^1 、 R^2 、 R^3 は同一でも異なってもよい。〕と下記構造式 (2)

【化 2】



20

〔構造式 (2) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子または炭素数 4 ~ 8 のアルキル基であり、 G はグリシジル基である。〕を必須成分として含み、前記構造式 (2) の含有率が GPC 測定における面積比率で 0.1 ~ 2.0 % であり、且つそのエポキシ当量が 245 ~ 330 g / eq の範囲であることを特徴とするエポキシ樹脂。

30

【請求項 2】

前記構造式 (1) と前記構造式 (2) 中の R^1 が炭素数 4 ~ 8 のアルキル基であり、 R^2 、 R^3 が水素原子である請求項 1 記載のエポキシ樹脂

【請求項 3】

前記構造式 (1) と前記構造式 (2) 中の R^1 が *t*-ブチル基であり、 R^2 、 R^3 が水素原子である請求項 1 記載のエポキシ樹脂。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項記載のエポキシ樹脂と、硬化剤 (B) とを必須成分とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

更に、請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂 (C) を含有する請求項 4 記載のエポキシ樹脂組成物。

40

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

【請求項 7】

請求項 4 又は 5 記載のエポキシ樹脂組成物と無機充填材とを含有する半導体封止材料。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の半導体封止材料の硬化物である半導体装置。

【請求項 9】

請求項 4 又は 5 記載のエポキシ樹脂組成物と補強基材とを有する含浸基材の半硬化物で

50

あるプリプレグ。

【請求項 10】

請求項 4 又は 5 記載のエポキシ樹脂組成物の板状賦形物と銅箔とからなる回路基板。

【請求項 11】

請求項 4 又は 5 記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と基材フィルムとからなるビルドアップフィルム。

【請求項 12】

請求項 4 又は 5 記載のエポキシ樹脂組成物と強化繊維とを含有する繊維強化複合材料。

【請求項 13】

請求項 12 記載の繊維強化複合材料の硬化物である繊維強化成形品。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、加熱硬化時の低収縮率、熱時弾性率のバランスに優れ、半導体封止材料等に好適に用いることができるエポキシ樹脂、および当該エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物とその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂と各種硬化剤とを用いる硬化性樹脂組成物は、接着剤、成形材料、塗料、フォトレジスト材料、顕色材料等に用いられるほか、得られる硬化物の優れた耐熱性や耐湿性などに優れる点から半導体封止材やプリント配線板用絶縁材料等の電気・電子分野で幅広く用いられている。

20

【0003】

これらの各種用途のうち、電子機器の小型化・軽量化の流れに伴い、半導体装置の配線ピッチの狭小化による高密度化の傾向が著しく、これに対応した半導体実装方法として、はんだボールにより半導体装置と基板とを接合させるフリップチップ接続方式が広く用いられている。このフリップチップ接続方式では、配線板と半導体との間にはんだボールを配置、全体を加熱して溶融接合させる所謂リフロー方式による半導体実装方式であるため、はんだリフロー時に配線版自体が高熱環境に晒され、配線板の熱収縮により反りが発生し、配線板と半導体を接続するはんだボールに大きな応力が発生し、配線の接続不良を起

30

【0004】

半導体封止材として好適に用いることができるエポキシ樹脂として、ビスフェノール骨格の芳香環上にアシル基を置換基として有するエポキシ樹脂が提供されている（例えば、特許文献 1 参照）。或いは、芳香環上に置換基を有していてもよいナフチレンエーテル骨格含有エポキシ樹脂が半導体封止材として好適に用いることも知られている（例えば、特許文献 2 参照）。

【0005】

前述のように、芳香環上に置換基を有するエポキシ樹脂を硬化性樹脂組成物の主剤として用いることにより、一般的なビスフェノール型エポキシ樹脂を用いる場合よりも、組成物の流動性や硬化物の強度に一定の効果が得られるものの、近年要求される樹脂組成物の加熱硬化時の成形収縮率、熱時弾性率のバランスレベルを十分満足できるものではなく、さらなる改良が求められている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2015 - 000952 号公報

【特許文献 2】特開 2016 - 89096 号公報

【発明の概要】

50

【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、エポキシ樹脂を含有する組成物の加熱硬化時の成形収縮率、熱時弾性率のバランスに優れたエポキシ樹脂、組成物、およびその硬化物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記課題を解決するため、鋭意検討した結果、芳香環上の置換基として炭素数4～8のアルキル基を有するアルキルフェノールのノボラック樹脂のエポキシ化物とそのモノマーを硬化性組成物の1成分として用いると、加熱硬化時の成形収縮率、熱時弾性率のバランスに優れたことを見出し、本発明を完成するに至った。

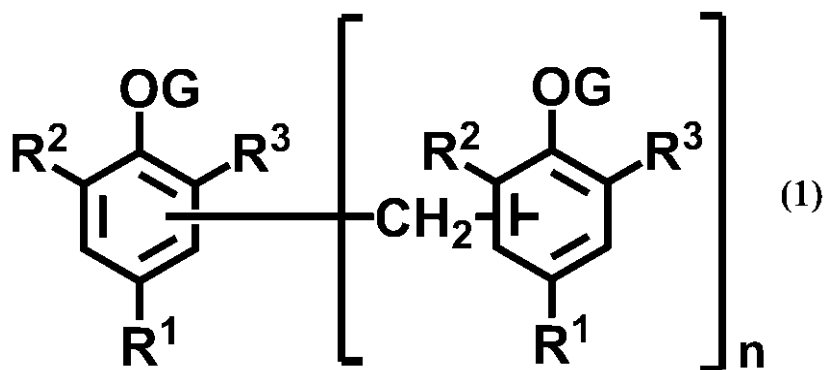
10

【0009】

即ち、本発明は、下記構造式(1)

【0010】

【化1】



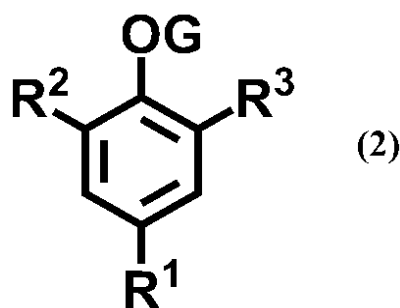
20

〔構造式(1)中、R¹、R²、R³はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数4～8のアルキル基であり、少なくともいずれか1つは炭素数4～8のアルキル基である。Gはグリシジル基であり、nは繰り返す数を示し、平均値で1.01～3.0であり、繰り返す毎にR¹、R²、R³は同一でも異なってもよい。〕と下記構造式(2)

【0011】

30

【化2】



〔構造式(2)中、R¹、R²、R³はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数4～8のアルキル基であり、少なくともいずれか1つは炭素数4～8のアルキル基であり、Gはグリシジル基である。〕を必須成分として含み、前記構造式(2)の含有率がGPC測定における面積比率で0.1～2.0%であり、且つそのエポキシ当量が245～330g/eqの範囲であることを特徴とするエポキシ樹脂、およびこれ含むエポキシ樹脂組成物とその硬化物を提供するものである。

40

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、樹脂組成物の加熱硬化時の成形収縮率、熱時弾性率のバランスに優れ、半導体封止材料等に好適に用いることができるエポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、前記性能を兼備した硬化物、半導体封止材料、半導体装置、プリプレグ、回路基板、ビルド

50

アップフィルム、ビルドアップ基板、繊維強化複合材料、及び繊維強化成形品を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は合成例1で合成したエポキシ樹脂のGPCチャートである。

【図2】図2は合成例2で合成したエポキシ樹脂のGPCチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

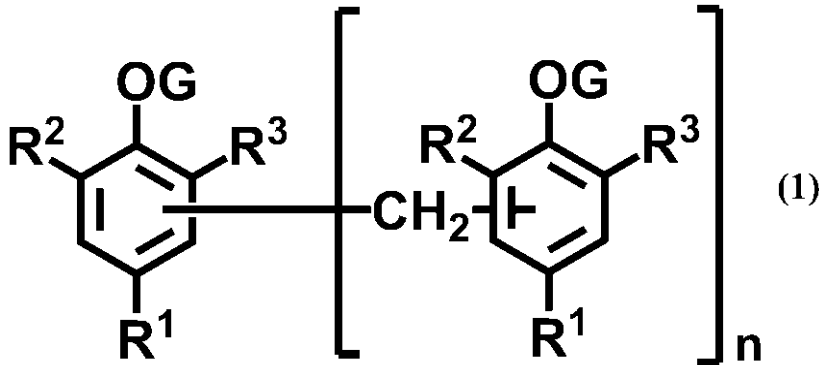
<エポキシ樹脂>

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のエポキシ樹脂は、下記構造式(1)

【0015】

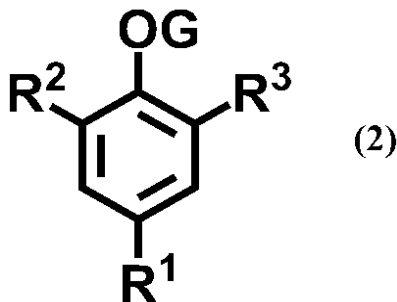
【化3】



〔構造式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数4～8のアルキル基であり、少なくともいずれか1つは炭素数4～8のアルキル基である。Gはグリシジル基であり、nは繰り返す数を示し、平均値で1.01～3.0であり、繰り返し毎に R^1 、 R^2 、 R^3 は同一でも異なってもよい。〕と下記構造式(2)

【0016】

【化4】



〔構造式(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数4～8のアルキル基であり、少なくともいずれか1つは炭素数4～8のアルキル基であり、Gはグリシジル基である。〕を必須成分として含み、前記構造式(2)の含有率がGPC測定における面積比率で0.1～2.0%であり、且つそのエポキシ当量が245～330g/eqの範囲であることを特徴とする。

【0017】

構造式(1)におけるnが1.01～3.0の範囲を外れる場合、具体的には1.01未満の場合には、架橋密度が低いことにより耐熱性が低下し、結果として成形収縮率が大きくなる。nが3.0を超えると、原料フェノールノボラック中の水酸基のエポキシ化反応がうまく進行しないことに依り、エポキシ当量が大きくなる結果、熱時弾性率と成形収縮率とのバランスがとりにくくなる傾向がある。

【0018】

本発明のエポキシ樹脂中の構造式(2)の含有率は、加熱硬化時の熱時弾性率を大幅に

10

20

30

40

50

低下させつつ、成形収縮率を小さくできる点から、GPC測定における面積比率で0.1～2.0%であることが好ましい。0.1%未満の場合には、熱時弾性率の低下が不十分であり、2.0%を超える場合は架橋密度が著しく低下してしまい、加熱硬化後の冷却時の収縮が大きいものになってしまう結果、成形時の収縮率が大きくなってしまふ。

【0019】

本発明のエポキシ樹脂は、芳香環上の置換基として炭素数4～8のアルキル基を有することに依り、その嵩高さに起因して硬化反応時の架橋密度が適切に調整され、加熱硬化時の成形収縮率と熱時弾性率のバランスに優れると考えられる。特に後述するような硬化剤を用いて硬化物を得る際に、硬化反応が良好に進行する観点と、硬化物の架橋密度がより適切な範囲としやすい観点から、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基等の分岐構造を有するアルキル基であることが好ましく、特に*t*-ブチル基であることが最も好ましい。

10

【0020】

また、本発明のエポキシ樹脂における前記構造式(1)と(2)中のR¹が炭素数4～8のアルキル基であり、R²、R³が水素原子であることが好ましく、特にR¹、R²、R³のいずれか1つまたは2つが*t*-ブチル基であることが、成形収縮率、硬化物の熱時弾性率が優れる点で好ましく、R¹が*t*-ブチル基でありR²、R³が水素原子であることが、より一層好ましいものである。

【0021】

また、本発明のエポキシ樹脂のエポキシ当量は、加熱硬化時の成形収縮率、熱時弾性率のバランスの観点から、245～330g/eqの範囲であることを必須とするものであるが、この効果がより高まる点から、245～300g/eqの範囲であることが好ましい。

20

【0022】

なお、本発明におけるエポキシ樹脂の構造式(1)の*n*、及び前記構造式(2)の含有率については、下記の条件によるGPC測定によって計算される。

<GPC測定条件>

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8320 GPC」、

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「HXL-L」

+ 東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+ 東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+ 東ソー株式会社製「TSK-GEL G3000HXL」

+ 東ソー株式会社製「TSK-GEL G4000HXL」

検出器：RI(示差屈折計)

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

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

30

40

(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」

50

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)。

【0023】

<エポキシ樹脂の製造方法>

前記のように、本発明のエポキシ樹脂は、前述の構造式(1)(2)で表される化合物から構成される。このようなエポキシ樹脂を得る方法としては、炭素数4~8のアルキル基を芳香環上の置換基として有するアルキルフェノールのノボラック樹脂を得たのち、これをエポキシ化する方法が工業的な生産性に優れる。

10

【0024】

前記炭素数4~8のアルキル基を芳香環上の置換基として有するアルキルフェノールとしては、例えば、*t*-ブチルフェノール、*ジ*-*t*-ブチルフェノール、*t*-オクチルフェノールなどが挙げられ、1種のみからなるものであっても、2種以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、得られるエポキシ樹脂を用いた硬化性樹脂組成物の加熱収縮率の観点から、より嵩高い構造のアルキル基を有するものであることが好ましく、さらに原料の入手容易性、得られる樹脂組成物の硬化時の特性の観点より、*p*-*t*-ブチルフェノール、*o*-*t*-ブチルフェノール、2,4-*ジ*-*t*-ブチルフェノール、*p*-*t*-オクチルフェノールを用いることが好ましく、*p*-*t*-ブチルフェノールを用いることが最も好ましい。

20

【0025】

前記アルキルフェノールのノボラック樹脂を得る方法としては、例えば、アルデヒド類と酸性触媒下50~180の条件にて反応させる方法が挙げられる。

【0026】

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

30

【0027】

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

【0028】

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

40

【0029】

前記アルキルフェノールと前記アルデヒド類との反応は、必要に応じて溶媒中で行っても良い。ここで用いる溶媒は、例えば、水；メタノール、エタノール、プロパノール、乳酸エチル、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、2-エトキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブ

50

チルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの溶媒は、それぞれ単独で用いても良いし、2種類以上の混合溶媒として用いても良い。

【0030】

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

10

【0031】

本発明のエポキシ樹脂の製造方法は、前記のように原料のノボラック樹脂をエピハロヒドリンと反応させてエポキシ化するエポキシ樹脂の製造方法であり、エポキシ化の方法は公知技術を適宜適用することができる。

【0032】

例えば、エピハロヒドリンは、原料のノボラック樹脂に含まれる水酸基1モルに対し、1~10モルを添加し、更に、原料の水酸基1モルに対し0.9~2.0モルの塩基性触媒を一括添加または徐々に添加しながら20~120の温度で0.5~10時間反応させる方法が挙げられる。この塩基性触媒は固形でもその水溶液を使用してもよく、水溶液を使用する場合は、連続的に添加すると共に、反応混合物中から減圧下、または常圧下、連続的に水及びエピハロヒドリン類を留出せしめ、更に分液して水は除去しエピハロヒドリン類は反応混合物中に連続的に戻す方法でもよい。

20

【0033】

なお、工業生産を行う際、エポキシ樹脂生産の初バッチでは仕込みに用いるエピハロヒドリン類の全てが新しいものであるが、次バッチ以降は、粗反応生成物から回収されたエピハロヒドリン類と、反応で消費される分で消失する分に相当する新しいエピハロヒドリン類とを併用することが好ましい。この際、グリシドール等、エピクロロヒドリンと水、有機溶剤等との反応により誘導される不純物を含有していても良い。この時、使用するエピハロヒドリンは特に限定されないが、例えば、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等が挙げられる。これらの中でも、工業的に入手が容易なことからエピクロロヒドリンが好ましい。

30

【0034】

また、前記塩基性触媒は、具体的には、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属水酸化物等が挙げられる。特にエポキシ樹脂合成反応の触媒活性に優れる点からアルカリ金属水酸化物が好ましく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。使用に際しては、これらの塩基性触媒を10質量%~55質量%程度の水溶液の形態で使用してもよいし、固形の形態で使用しても構わない。また、有機溶媒を併用することにより、エポキシ樹脂の合成における反応速度を高めることができる。このような有機溶媒としては特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、1-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、ジエトキシエタン等のエーテル類、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で使用してもよいし、また、極性を調製するために適宜二種以上を併用してもよい。

40

【0035】

続いて、前述のエポキシ化反応の反応物を水洗後、加熱減圧下、蒸留によって未反応のエピハロヒドリンや併用する有機溶媒を留去する。また更に加水分解性ハロゲンの少ない

50

エポキシ樹脂とするために、得られたエポキシ樹脂を再びトルエン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどの有機溶媒に溶解し、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さらに反応を行うこともできる。この際、反応速度の向上を目的として、4級アンモニウム塩やクラウンエーテル等の相関移動触媒を存在させてもよい。相関移動触媒を使用する場合のその使用量としては、用いるエポキシ樹脂に対して0.1質量%～3.0質量%の範囲が好ましい。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、加熱減圧下トルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤を留去することにより高純度のエポキシ樹脂を得ることができる。

【0036】

<エポキシ樹脂組成物>

本発明のエポキシ樹脂は、硬化剤(B)を併用できるものである。前記エポキシ樹脂に硬化剤を配合することで、硬化性のエポキシ樹脂組成物を作製することができる。

【0037】

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

【0038】

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、トリエチレントラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、イミダゾール、BF₃-アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられ、アミド系化合物としては、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂等が挙げられる。酸無水物系化合物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。フェノール系化合物としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂(ザイロック樹脂)、ナフトールアラルキル樹脂、トリフェニロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール-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、ピフェニル変性フェノール樹脂(ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール性水酸基含有化合物)、ピフェニル変性ナフトール樹脂(ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物)、アミノトリアジン変性フェノール樹脂(メラミン、ベンゾグアナミンなどでフェノール核が連結された多価フェノール性水酸基含有化合物)やアルコキシ基含有芳香環変性ノボラック樹脂(ホルムアルデヒドでフェノール核及びアルコキシ基含有芳香環が連結された多価フェノール性水酸基含有化合物)等の多価フェノール性水酸基含有化合物が挙げられる。

【0039】

更に、本発明のエポキシ樹脂組成物には、本発明のエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂(C)を本発明の効果を損なわない範囲で併用することができる。

【0040】

前記エポキシ樹脂(C)としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルピフェニル型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニロー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、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型エポキシ樹脂、ピフェニル変性ノボラック型エポキ

10

20

30

40

50

シ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂の中でも、特に難燃性に優れる硬化物が得られる点においては、テトラメチルピフェノール型エポキシ樹脂、ピフェニルアラキル型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂を用いることが好ましく、誘電特性に優れる硬化物が得られる点においては、ジシクロペンタジエン - フェノール付加反応型エポキシ樹脂が好ましい。また、その他のエポキシ樹脂 (C) を併用する場合、本発明のエポキシ樹脂とエポキシ樹脂 (C) との合計 100 質量部に対し、本発明のエポキシ樹脂を 10 ~ 90 質量部で含むことが、本発明の効果を容易に発現することができる観点から好ましいものである。

【0041】

本発明のエポキシ樹脂組成物において、本発明のエポキシ樹脂と硬化剤 (B) との配合量は、硬化性に優れる観点より、本発明のエポキシ樹脂と必要により併用される前記エポキシ樹脂 (C) 中のエポキシ基の合計 1 当量に対して、前記硬化剤 (B) 中の活性基の合計が 0.8 ~ 1.2 当量となる割合であることが好ましい。

10

【0042】

また、前記エポキシ樹脂組成物は、その他の熱硬化性樹脂を併用しても良い。

【0043】

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

20

【0044】

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

30

【0045】

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

40

【0046】

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

50

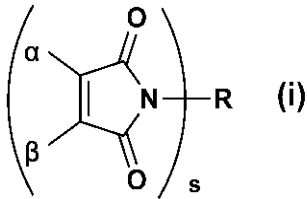
樹脂)、ビスフェノールAとホルマリンとアニリンの反応生成物、ジヒドロキシジフェニルエーテルとホルマリンとアニリンの反応生成物、ジアミノジフェニルエーテルとホルマリンとフェノールの反応生成物、ジシクロペンタジエン-フェノール付加型樹脂とホルマリンとアニリンの反応生成物、フェノールフタレインとホルマリンとアニリンの反応生成物、ジフェニルスルフィドとホルマリンとアニリンの反応生成物などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0047】

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

【0048】

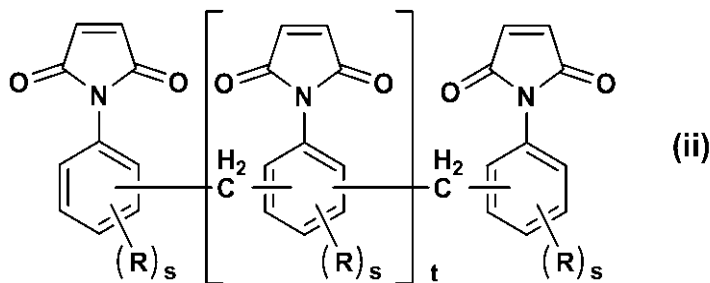
【化5】



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

【0049】

【化6】

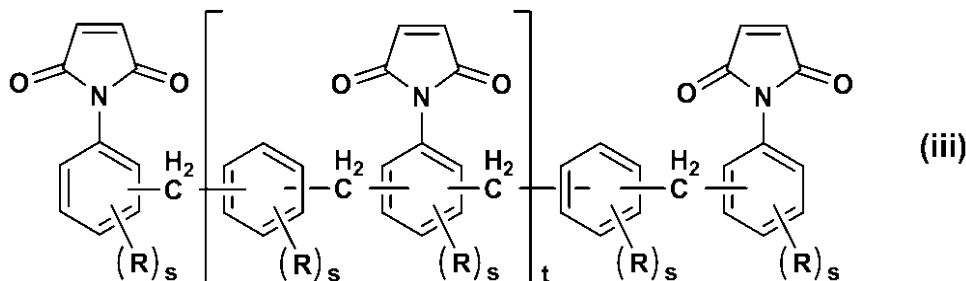


【0050】

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

【0051】

【化7】



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

【0052】

前記活性エステル樹脂としては、特に制限はないが、一般にフェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の反応活性の高いエステル基を1分子中に2個以上有する化合物が好ましく

10

20

30

40

50

用いられる。前記活性エステル樹脂は、カルボン酸化合物及び/又はチオカルボン酸化合物と、ヒドロキシ化合物及び/又はチオール化合物との縮合反応によって得られるものが好ましい。特に耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物又はそのハライドとヒドロキシ化合物とから得られる活性エステル樹脂が好ましく、カルボン酸化合物又はそのハライドと、フェノール化合物及び/又はナフトール化合物とから得られる活性エステル樹脂がより好ましい。カルボン酸化合物としては、例えば安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等、又はそのハライドが挙げられる。フェノール化合物又はナフトール化合物としては、ヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシジフェニルエーテル、フェノールフタレイン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、カテコール、*1*-ナフトール、*2*-ナフトール、*1,5*-ジヒドロキシナフタレン、*1,6*-ジヒドロキシナフタレン、*2,6*-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエン-フェノール付加型樹脂等が挙げられる。

10

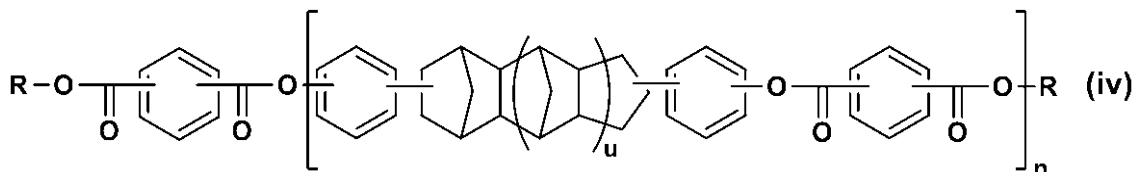
【0053】

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

20

【0054】

【化8】



30

【0055】

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

【0056】

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

40

【0057】

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

【0058】

50

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

【0059】

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

【0060】

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

【0061】

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-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-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-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。

【0062】

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

【0063】

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

【0064】

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。

【0065】

前記トリアジン化合物は、例えば、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メロン、メラム、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、ポリリン酸メラミン、トリグアナミン等の他、例えば、(1)硫酸グアニルメラミン、硫酸メレム、硫酸メラムなどの硫酸アミノトリアジン化合物、(2)フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール等のフェノール類と、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ホルムグアナミン等のメラミン類及びホルムアルデヒドとの共縮合物、(

10

20

30

40

50

3) 前記(2)の共縮合物とフェノールホルムアルデヒド縮合物等のフェノール樹脂類との混合物、(4)前記(2)、(3)を更に桐油、異性化アマニ油等で変性したものが挙げられる。

【0066】

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。

【0067】

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

10

【0068】

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。

【0069】

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

20

【0070】

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。

【0071】

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。

30

【0072】

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。

【0073】

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。

【0074】

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。

40

【0075】

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。

【0076】

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SiO₂-MgO-H₂O、PbO-B₂O₃系、ZnO-P₂O₅-MgO系、P₂O₅-B₂O₃-PbO-MgO系、P-Sn-O-F系、PbO-V₂O₅-TeO₂系、A

50

$1_2O_3 - H_2O$ 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。

【0077】

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

【0078】

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

10

【0079】

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

【0080】

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

20

【0081】

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

【0082】

<エポキシ樹脂組成物の用途>

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

30

【0083】

1. 半導体封止材料

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

40

【0084】

2. 半導体装置

本発明のエポキシ樹脂組成物から半導体装置を得る方法としては、前記半導体封止材料を注型、或いはトランスファー成形機、射出成形機などを用いて成形し、さらに50～2

50

00 で2～10時間の間、加熱する方法が挙げられる。

【0085】

3. プリプレグ

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

10

【0086】

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

20

【0087】

4. プリント回路基板

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

【0088】

5. ビルドアップ基板

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

30

【0089】

6. ビルドアップフィルム

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

40

【0090】

ここで、回路基板のスルーホールの直径は通常0.1～0.5mm、深さは通常0.1

50

～ 1 . 2 mmであり、通常この範囲で樹脂充填を可能とするのが好ましい。なお回路基板の両面をラミネートする場合はスルーホールは1 / 2程度充填されることが望ましい。

【 0 0 9 1 】

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

【 0 0 9 2 】

ここで用いる有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルピトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルピトール等のカルピトール類、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、揮発分30質量%～60質量%となる割合で使用することが好ましい。

【 0 0 9 3 】

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

【 0 0 9 4 】

前記した支持フィルム及び保護フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、更には離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを挙げることができる。なお、支持フィルム及び保護フィルムはマッド処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。支持フィルムの厚さは特に限定されないが、通常10～150μmであり、好ましくは25～50μmの範囲で用いられる。また保護フィルムの厚さは1～40μmとするのが好ましい。

【 0 0 9 5 】

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

【 0 0 9 6 】

なお、前記のようにして得られたビルドアップフィルムから多層プリント回路基板を製造することができる。例えば、前記樹脂組成物の層（X）が保護フィルムで保護されている場合はこれらを剥離した後、前記樹脂組成物の層（X）を回路基板に直接接するように回路基板の片面又は両面に、例えば真空ラミネート法によりラミネートする。ラミネートの方法はパッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。また必要により、ラミネートを行う前にビルドアップフィルム及び回路基板を必要により加熱（プレヒート）しておいてもよい。ラミネートの条件は、圧着温度（ラミネート温度）を70～140とすることが好ましく、圧着圧力を1～11kgf/cm²（9.8×10⁴～107.9×10⁴N/m²）とすることが好ましく、空気圧を20mmHg（26.7hPa）以下の減圧下でラミネートすることが好ましい。

【 0 0 9 7 】

7 . 繊維強化複合材料

10

20

30

40

50

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

【0098】

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

【0099】

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

10

20

【0100】

8. 繊維強化樹脂成形品

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

30

【0101】

9. 導電ペースト

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

40

【実施例】

【0102】

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

【0103】

<GPC測定条件>

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8320 GPC」、

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「HXL-L」

+ 東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

50

+ 東ソー株式会社製「TSK - GEL G2000HXL」

+ 東ソー株式会社製「TSK - GEL G3000HXL」

+ 東ソー株式会社製「TSK - GEL G4000HXL」

検出器： RI (示差屈折計)

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

測定条件： カラム温度 40
展開溶媒 テトラヒドロフラン
流速 1.0 ml / 分

標準： 前記「GPCワークステーション EcoSEC - Work Station」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。 10

(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」

20

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 μl)。

【0104】

実施例1 エポキシ樹脂(A - 1)の合成

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、p - ターシャリーブチルフェノール900g(6.0モル)、蔞酸18gを仕込み、室温から105 30
まで45分で昇温しながら攪拌した。続いて、42質量%ホルマリン水溶液43g(0.6モル)を2時間要して滴下した。滴下終了後、さらに100 で1時間攪拌し、その後180 まで3時間で昇温した。反応終了後、反応系内に残った水分と未反応物を加熱減圧下に除去しノボラック樹脂(a - 1)を得た。得られたノボラック樹脂(a - 1)の水酸基当量は156グラム/当量であった。

【0105】

温度計、冷却管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスパージを施しながらノボラック樹脂(a - 1)312g、エピクロルヒドリン1110g(6.0モル)、n - ブタノール330gを仕込み溶解させた。50 に昇温した後に、20%水酸化ナトリウム水溶液440g(2.20モル)を3時間要して添加し、その後更に50 で1時間反応させ 40
た。反応終了後、150 減圧下で未反応エピクロルヒドリンを留去した。次に、得られた粗エポキシ樹脂にメチルイソブチルケトン300gとn - ブタノール50gとを加え溶解した。更にこの溶液に10質量%水酸化ナトリウム水溶液15gを添加して80 で2時間反応させた後に洗浄液のpHが中性となるまで水100gで水洗を3回繰り返した。次いで共沸によって系内を脱水し、精密濾過を経た後に、溶媒を減圧下で留去してエポキシ樹脂(A - 1)を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は256g / eqであった。得られたエポキシ樹脂(A - 1)のGPCチャートを図1に示す。エポキシ樹脂(A - 1)における構造式(1)中のnの値は1.05であり、構造式(2)で表される化合物の含有率は0.5%であった。

【0106】

50

実施例 2 エポキシ樹脂 (A - 2) の合成

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、p - ターシャリーブチルフェノール 900 g (6.0 モル)、蔞酸 18 g を仕込み、室温から 98 °C まで 45 分で昇温しながら攪拌した。続いて、4.2 質量%ホルマリン水溶液 172 g (2.4 モル) を 2 時間要して滴下した。滴下終了後、さらに 98 °C で 12 時間攪拌し、その後 180 °C まで 3 時間で昇温した。反応終了後、反応系内に残った水分と未反応物を加熱減圧下に除去しノボラック樹脂 (a - 2) を得た。得られたノボラック樹脂 (a - 2) の水酸基当量は 158 グラム/当量であった。

【0107】

温度計、冷却管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスバージを施しながらノボラック樹脂 (a - 2) 316 g、エピクロルヒドリン 1110 g (6.0 モル)、n - ブタノール 330 g を仕込み溶解させた。50 °C に昇温した後に、20%水酸化ナトリウム水溶液 440 g (2.20 モル) を 3 時間要して添加し、その後更に 50 °C で 1 時間反応させた。反応終了後、150 °C 減圧下で未反応エピクロルヒドリンを留去した。次に、得られた粗エポキシ樹脂にメチルイソブチルケトン 300 g と n - ブタノール 50 g とを加え溶解した。更にこの溶液に 10 質量%水酸化ナトリウム水溶液 15 g を添加して 80 °C で 2 時間反応させた後に洗浄液の pH が中性となるまで水 100 g で水洗を 3 回繰り返した。次いで共沸によって系内を脱水し、精密濾過を経た後に、溶媒を減圧下で留去してエポキシ樹脂 (A - 2) を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 298 g / eq であった。得られたエポキシ樹脂 (A - 2) の GPC チャートを図 2 に示す。エポキシ樹脂 (A - 2) における構造式 (1) 中の n の値は 2.95、構造式 (2) で表される化合物の含有率は 1.4% であった。

10

20

【0108】

比較例 1 エポキシ樹脂 (A' - 1) の合成

ノボラック樹脂 (a - 1) を 2, 2' - メチレンビス (4 - ターシャリーブチルフェノール) 312 g とした以外は合成例 2 と同様にしてエポキシ樹脂 (A' - 1) を得た。得られたエポキシ樹脂 (A' - 1) のエポキシ当量は 235 g / eq、エポキシ樹脂 (A' - 1) における構造式 (1) 中の n の値は 1.00、構造式 (2) で表される化合物の含有率は 0% であった。

30

【0109】

比較例 2 エポキシ樹脂 (A' - 2) の合成

4.2 質量%ホルマリン水溶液を 215 g (3.0 モル) に変更した以外は実施例 2 と同様にして、エポキシ樹脂 (A' - 2) を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 331 g / eq であった。エポキシ樹脂 (A' - 2) における構造式 (1) 中の n の値は 3.10、構造式 (2) で表される化合物の含有率は 2.4% であった。

40

【0110】

< 組成物及び硬化物の作製 >

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

- ・エポキシ樹脂 A - 1 : 合成例 1 で得られたエポキシ樹脂
- ・エポキシ樹脂 A - 2 : 合成例 2 で得られたエポキシ樹脂
- ・エポキシ樹脂 A' - 1 : 比較合成例 1 で得られたエポキシ樹脂
- ・エポキシ樹脂 A' - 2 : 比較合成例 2 で得られたエポキシ樹脂
- ・硬化剤 TD - 2131 : フェノールノボラック樹脂 水酸基当量 : 104 g / eq (DIC 株式会社製)
- ・TPP : トリフェニルホスフィン
- ・溶融シリカ : 球状シリカ「FB - 560」デンカ株式会社製
- ・シランカップリング剤 : -グリシドキシトリエトキシシラン「KBM - 403」信越化学工業株式会社製

50

・カルナウバワックス：「PEARL WAX No. 1 - P」デンカ株式会社製

【0111】

次に、前記で得られた樹脂組成物を粉砕して得られたものを、トランスファー成形機にて、圧力70 kg/cm²、温度175℃、時間180秒で50 mm×3(t) mmの円板状に成形し、180℃で5時間さらに硬化した。

【0112】

<ガラス転移温度、熱時弾性率の測定>

前記で作製した成形物を厚さ0.8 mmの硬化物を幅5 mm、長さ54 mmのサイズに切り出し、これを試験片1とした。この試験片1を粘弾性測定装置(DMA：レオメトリック社製固体粘弾性測定装置「RSA II」、レクタンギュラーテンション法：周波数1 Hz、昇温速度3℃/分)を用いて、260℃での貯蔵弾性率を熱時弾性率として測定した。

10

【0113】

<成形時の収縮率の測定>

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

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

20

これらの結果を表1に示す。

【0114】

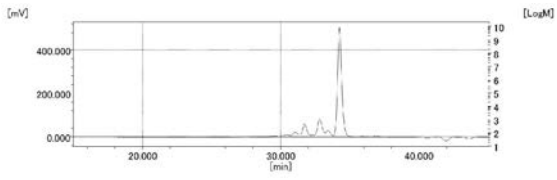
【表1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
エポキシ樹脂	A-1	344			
	A-2		358		
	A'-1			335	
	A'-2				368
硬化剤	TD-2131	139	125	148	115
TPP		5	5	5	5
溶融シリカ		500	500	500	500
シランカップリング剤		7	7	7	7
カルナウバワックス		5	5	5	5
測定結果					
260℃における弾性率 (MPa)		3	5	3	10
成形時の収縮率 (%)		0.8	0.7	1.2	1.0

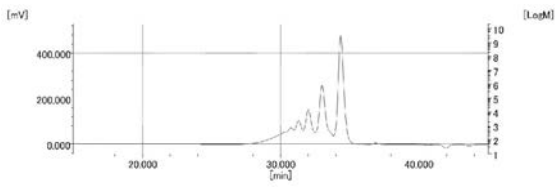
30

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 谷井 翔太

埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4 4 7 2 番地 D I C 株式会社 埼玉工場内

Fターム(参考) 4F072 AA07 AB10 AD27 AG03 AH02 AL13

4J036 AF08 BA02 FA05 FA12 FB07 FB20 GA28 JA07 JA08 JA11

4M109 AA01 CA21 EA02 EB02 EB04 EB06 EB07 EB08 EB13 EB16

EC04