

(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
2015 年 4 月 30 日(30.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/060306 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/077961
- (22) 国際出願日: 2014 年 10 月 21 日(21.10.2014)
- (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 2013-220096 2013 年 10 月 23 日(23.10.2013) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KAKI 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: 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). 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).
- (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).

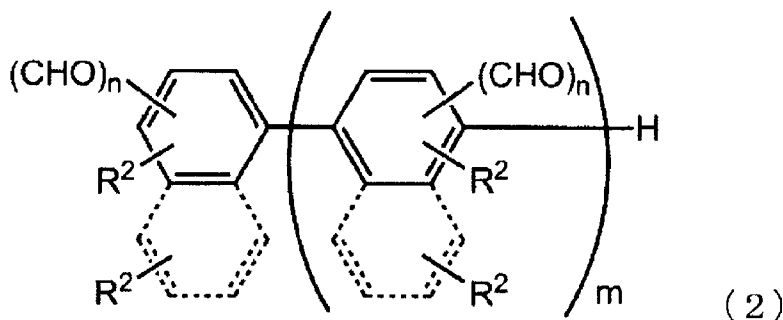
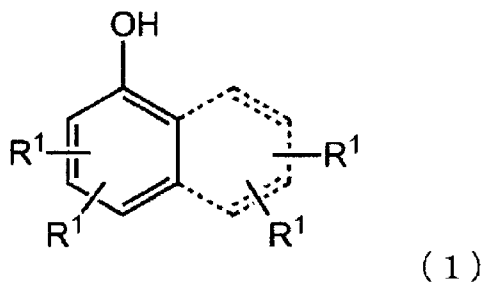
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: EPOXY RESIN MIXTURE, EPOXY RESIN COMPOSITION, PREPREG, AND CURED ARTICLE THEREOF

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂混合物、エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、およびその硬化物



(57) Abstract: Provided are an epoxy resin mixture characterized by low viscosity, in addition to heat conducting properties, heat resistance, and solvent solubility; an epoxy resin composition; and a cured article thereof. The epoxy resin mixture is one obtained by a reaction of an epihalohydrin and a mixture of a phenol resin (a) obtained through condensation of a phenol compound represented by the following general formula (1) and a polyformyl polyphenyl derivative represented by the following general formula (2), and a biphenol (b). (In the formulas, R¹ and R² represent hydrogen atoms.)

(57) 要約: 熱伝導特性・耐熱性・溶剤溶解性に加え、低粘度であることを特徴とするエポキシ樹脂混合物、エポキシ樹脂組成物およびその硬化物を提供する。該エポキシ樹脂混合物は、下記一般式(1)で示されるフェノール化合物と下記一般式(2)で示されるポリホルミルポリフェニル誘導体を縮合させて得られるフェノール

樹脂 (a) と、ビフェノール (b) との混合物を、エピハロヒドリンと反応させることによって得られるエポキシ樹脂混合物。(式中 R¹、R²は、水素原子等を示す。)

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂混合物、エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、およびその硬化物

技術分野

[0001] その硬化物が高い熱伝導特性・耐熱性を有し、溶剤溶解性に優れ、低粘度であることを特徴とするエポキシ樹脂混合物、エポキシ樹脂組成物、それらを用いたプリプレグおよびそれらの硬化物を提供する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などに優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成形材料、注型材料などの幅広い分野に利用されている。従来工業的に最も使用されているエポキシ樹脂としてはビスフェノール A にエピクロルヒドリンを反応させて得られる化合物が知られている。半導体封止材などの用途においては耐熱性が要求されるためクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が広く利用されている。

近年、エポキシ樹脂組成物の代表的な用途である電気・電子産業分野においては、多機能化、高性能化、コンパクト化を目的とした半導体の高密度実装やプリント配線板の高密度配線化が進んでおり、半田リフロー時からの熱収縮に起因するパッケージの反り、半導体素子やプリント配線板の内部から発生する熱に起因する誤作動等の不具合が生じやすくなったため、これを回避すべく電気信頼性に対する要求が高度化している。これらの対策として、特許文献 1 ～ 3 ではガラス転移温度の高い硬化物を与える高耐熱樹脂を用いて、温度収縮率の α_2 領域を狭める方法が提案されている。特許文献 4 では、構造中にメソゲン基を導入することで、分子配向を高め、発生した熱を効率よく外部に放出させる高熱伝導樹脂を開発している。

[0003] 一般的に高熱伝導特性を発現するエポキシ樹脂はメソゲン基を有すること

から、配向性が高く、溶剤への溶解性が低いという課題が有る。特に熱伝導特性が必要な熱伝導シートや耐熱基板においては、溶剤に溶解できないと成型ができない。さらには融点が高いため、成型時、結晶が融解する前に硬化反応が進行するため、そのエポキシ樹脂組成物では均一な硬化物ができないことが多く、その結晶部は基板等の欠陥部位となり得る。また熱伝導特性の必要な分野には、例えば車載用のパワーデバイスなどが挙げられるが、このような分野では高熱条件下に曝されることが多く、高い耐熱性が要求される。このことから、熱伝導特性・耐熱性・溶剤溶解性を満たす樹脂の開発が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2006-213823号公報

特許文献2：日本国特開平2-252724号公報

特許文献3：日本国特開平7-330645号公報

特許文献4：日本国特開2006-63315号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] これまで熱伝導特性・耐熱性・溶剤溶解性を満たす材料として、フェノール樹脂ホルミルジフェニル型エポキシ樹脂が開発されているが、粘度が高く、製造が困難であった。さらには熱伝導フィラーの充填が困難であるため、そのエポキシ樹脂組成物は十分な熱伝導特性を発揮できないのが実状であった。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らはこうした実情に鑑み、熱伝導特性・耐熱性・溶剤溶解性に加え、低粘度であることを特徴とするエポキシ樹脂混合物、エポキシ樹脂組成物およびその硬化物を求めて鋭意検討した結果、特定の構造を有するフェノール樹脂を原料とするエポキシ樹脂混合物を用いることにより本発明を完成

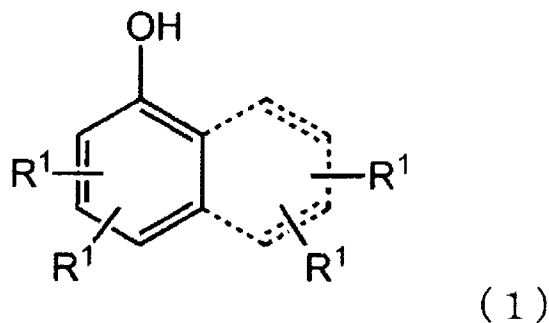
させるに至った。

[0007] 尚、以下本明細書において、化学式中の破線は、その部分が存在していても存在していなくても良いことを示す。例えば、下記一般式（１）において、基本骨格として示されるのはベンゼン骨格またはナフタレン骨格である。

[0008] すなわち本発明は、下記（１）～（６）に関する。

（１）下記一般式（１）で示されるフェノール化合物と下記一般式（２）で示されるポリホルミルポリフェニル誘導体を縮合させて得られるフェノール樹脂（ａ）と、ビフェノール（ｂ）との混合物を、エピハロヒドリンと反応させることによって得られるエポキシ樹脂混合物。

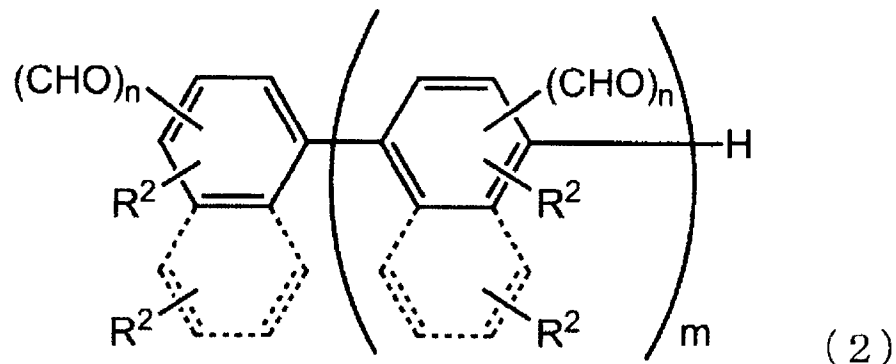
[0009] [化1]



[0010] （式中複数存在する R¹ は、同一であっても異なってもよく、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基もしくはその金属塩、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアミノ基、アルキルカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又は置換基を有しても良いフェニル基を示す。）

[0011]

[化2]



[0012] (式中複数存在する R^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその金属塩、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアミノ基、アルキルカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又は置換基を有しても良いフェニル基を示す。 m は0～5の整数、 n は1～5の正数を示す。)

[0013] (2) 半晶状を示し、かつ、その軟化点が70～130℃である(1)に記載のエポキシ樹脂混合物。

(3) 150℃における η 融粘度(コーンプレート法)が0.05～2.00Pa・sである(1)に記載のエポキシ樹脂混合物。

(4) (1)～(3)のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂混合物と硬化剤および/または硬化促進剤を含有するエポキシ樹脂組成物。

(5) (4)に記載のエポキシ樹脂組成物及びシート状の繊維基材からなるプリプレグ。

(6) (4)に記載のエポキシ樹脂組成物、または(5)に記載のプリプレグを硬化してなる硬化物。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、特定の構造を有するフェノール樹脂とビフェノールを原料とすることで、溶剤溶解性に加え、低粘度であるエポキシ樹脂混合物を提供することができる。また本発明のエポキシ樹脂混合物およびエポキシ樹脂

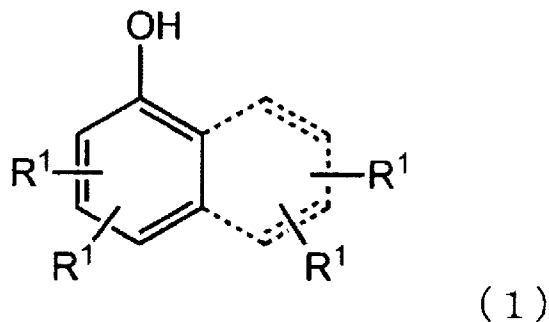
組成物は、その硬化物が高い熱伝導特性・耐熱性を有することから、硬化性シート、プリプレグ、積層板、プリント配線板、半導体装置に適用することができ、特に車載用のパワーデバイス等に有用である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のエポキシ樹脂混合物は、下記一般式（１）で示されるフェノール化合物と下記一般式（２）で示されるポリホルミルポリフェニル誘導体を縮合させて得られるフェノール樹脂（a）と、ビスフェノール（b）との混合物を、エピハロヒドリンと反応させることによって得られるエポキシ樹脂混合物である。

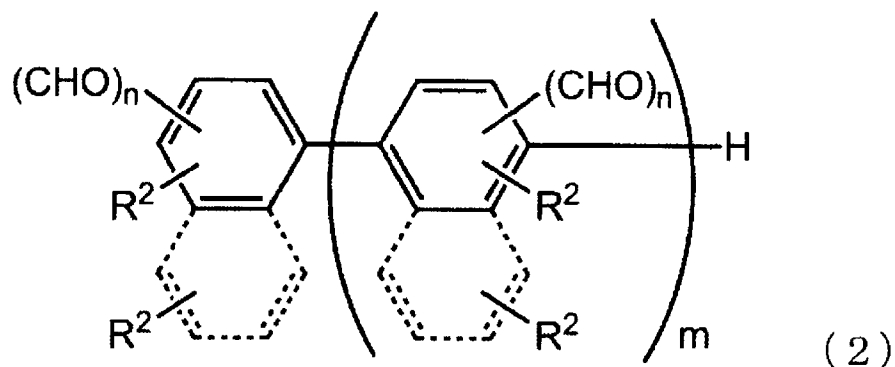
[0016] [化3]



[0017] （式中複数存在する R¹は、同一であっても異なってもよく、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1～10 のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその金属塩、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアミノ基、アルキルカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又は置換基を有しても良いフェニル基を示す。）

[0018]

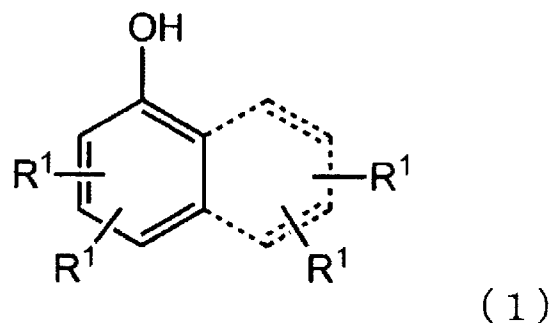
[化4]



[0019] (式中複数存在する R^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその金属塩、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアミノ基、アルキルカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又は置換基を有しても良いフェニル基を示す。 m は0～5の整数、 n は1～5の正数を示す。)

[0020] 本発明において用い得るフェノール樹脂(a)は下記一般式(1)で示されるフェノール化合物と、下記一般式(2)で示されるポリホルミルポリフェニル誘導体を縮合させて得られる。

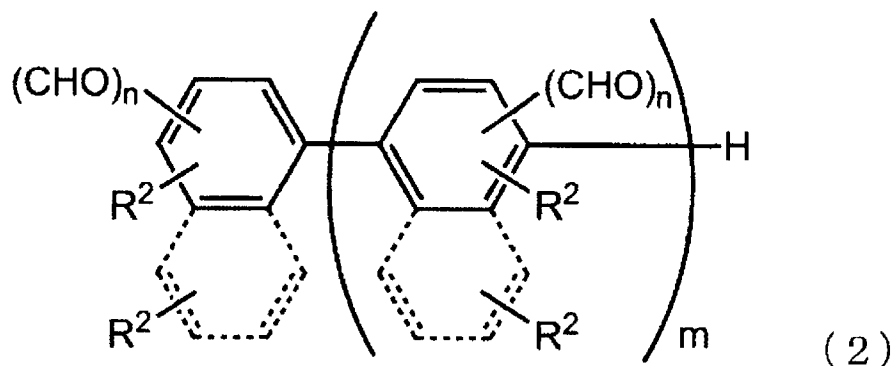
[0021] [化5]



[0022] (式中複数存在する R^1 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその金属塩、アルコキシカルボニル基、ア

ルキルカルボニルアミノ基、アルキルカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又は置換基を有しても良いフェニル基を示す。)

[0023] [化6]



[0024] (式中複数存在する R^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基もしくはその金属塩、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアミノ基、アルキルカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又は置換基を有しても良いフェニル基を示す。 m は 0 ～ 5 の整数、 n は 1 ～ 5 の正数を示す。)

[0025] ここでフェノール化合物とはフェノール性水酸基を少なくとも 1 個有する化合物が該当する。本発明において用いることができる一般式 (1) で表されるフェノール化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、エチルフェノール、 n -プロピルフェノール、イソブチルフェノール、 t -ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、キシレノール、メチルブチルフェノール、ジ- t -ブチルフェノールなどを代表例とするアルキルフェノールの各 o -, m -, p -異性体、またはビニルフェノール、アリルフェノール、プロペニルフェノール、エチニルフェノールの各 o -, m -, p -異性体、またはシクロペンチルフェノール、シクロヘキシルフェノール、シクロヘキシルクレゾールなどを代表例とするシクロアルキルフェノール、またはフェニルフェノール等の置換フェノール類、あるいは α -ナフトール、 β -ナフトールなどのナフトール類が例示されるが、これらに限定され

ない。好ましくはフェノール、クレゾール、キシレノールが挙げられる。これらのフェノール類は1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせる用いてもよい。上記縮合反応を行う場合、フェノール類の使用量は、式(2)で表されるポリホルミルポリフェニル誘導体のホルミル基の1モルに対して、通常2～50モルであり、2～20モルが好ましく、2～10モルが特に好ましい。

[0026] 本発明において用い得る一般式(2)で表されるポリホルミルポリフェニル誘導体の具体例としては、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、2-ヒドロキシイソフタルアルデヒド、4-ヒドロキシイソフタルアルデヒド、2-ヒドロキシ-5-メチルイソフタルアルデヒド、2,3-ナフタルアルデヒド、2,2'-ジクロロメチルホルミルジフェニル、2,4'-ジホルミルジフェニル、3,3'-ジホルミルジフェニル、4,4'-ジホルミルジフェニル、3,3',4,4'-テトラホルミルジフェニル、3,3',5,5'-テトラホルミルジフェニル、3,3',5,5'-テトラホルミル-4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-ジホルミル-1,1'-ビナフチルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。特にテレフタルアルデヒド、4,4'-ジホルミルジフェニルが好ましい。

[0027] 上記縮合反応において、必要により酸触媒を用いることができる。酸触媒としては種々のものが使用できるが塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、シュウ酸等の無機あるいは有機酸、三弗化ホウ素、無水塩化アルミニウム、塩化亜鉛などのルイス酸が挙げられる。また、酸の種類によってはフェノール樹脂の配向性が変わるため、必要に応じて適宜選択することが好ましい。例えば、オルト配向性が増すと溶剤への溶解性が向上する可能性が有る。また、パラ配向性が増すと分子量分布が低くなる傾向があり、低粘度化できる可能性が有る。本発明者らの知見によれば、酸性度の高いものの方がよりパラ配向性が強くなる傾向がある。これら酸触媒の使用量は触媒の種類により異なるが、例えば式(2)で表される化合物の0.0005重量%～200

重量%の範囲内で適正量を添加することができる。好ましくは0.1～30重量%の範囲である。

[0028] 反応は無溶媒で行ってもよく、溶媒を使用してもよい。溶媒を使用する場合、溶剤の使用量は仕込んだ原料の総重量に対して50～300重量%が好ましく、特に100～250重量%が好ましい。使用しうる溶媒としては反応に不活性なアルコール類、ケトン類、アルキル置換フェニル類等が挙げられる。具体的にアルコール類としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ケトン類としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アルキル置換フェニル類としては、トルエン、キシレン等が好ましいが、これらに限定されるものではない。式(2)で表されるフェノール化合物を過剰量仕込んで、溶剤としても構わない。フェノール化合物の仕込み量を任意に選択することによって、本発明のフェノール樹脂の分子量分布を制御することができる。また、これらの溶剤類は単独で、あるいは数種類を混合して用いることが出来る。反応中に生成する水あるいはアルコール類などを系外に分留管などを用いて留去することは、反応を速やかに行う上で好ましい。

[0029] 反応温度は通常40～200℃であり、好ましくは50～150℃、より好ましくは50～120℃である。本発明者らの知見によれば、低温（例えば、50～80℃）で反応させることにより、パラ配向性を高めることができる。

反応時間は0.5～20時間が好ましく、より好ましくは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、分割して逐次添加して行っても良いが、一定の分子量分布を得る観点から、一括投入することが好ましい。

[0030] 反応終了後、洗浄液のpH値が例えば3～8、好ましくは5～8になるまで水洗処理を行う。水洗処理を行う場合は必要により水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アンモニア、リン酸二水素ナト

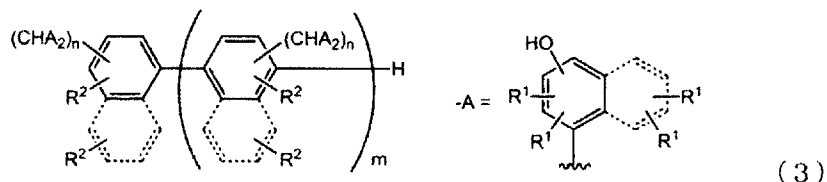
リウムさらにはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、アニリン、フェニレンジアミンなどの有機アミンなど様々な塩基性物質等を中和剤として用いてもよい。また、場合によっては、溶剤を追加しても良い。用いる溶剤としては高分子量物を溶解し、水層との分離が良好であれば特に制限はなく、例えばトルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。水洗処理は常法にしたがって行えばよく、例えば反応混合物中に上記中和剤を溶解した温水を加え、分液抽出操作をくり返す。

[0031] 得られた有機層をロータリーエバポレーター等により加熱減圧下、溶剤および未反応のフェノール類を除去することでフェノール樹脂 (a) を得ることができる。

[0032] こうして得られたフェノール樹脂 (a) は、下記式 (3) で表されるフェノール化合物を、ゲルパーミエーションクロマトグラムのピーク面積換算で、通常 50 面積%以上含有し、好ましくは 55 面積%以上含有し、さらに好ましくは 60 面積%以上含有する。下記式 (3) で表される構造の含有率が 50 面積%より低いと粘度が高すぎて、成型性が悪くなる恐れがある。

尚、上記含有率にかかるピーク面積は、後述する測定条件下で、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) を用いて得ることができる。

[0033] [化7]



[0034] (式中複数存在する R^1 、 R^2 、 m 、 n は、前記式 (1) 及び式 (2) の R^1 、 R^2 、 m 、 n とそれぞれ同じ意味を表す。)

[0035] GPC の各種条件

メーカー：島津製作所

カラム：ガードカラム SHODEX GPC KF-802.5 (2本)

KF-802 KF-803

流速：1.0 ml/min.

カラム温度：40℃

使用溶剤：THF（テトラヒドロフラン）

検出器：RI（示差屈折検出器）

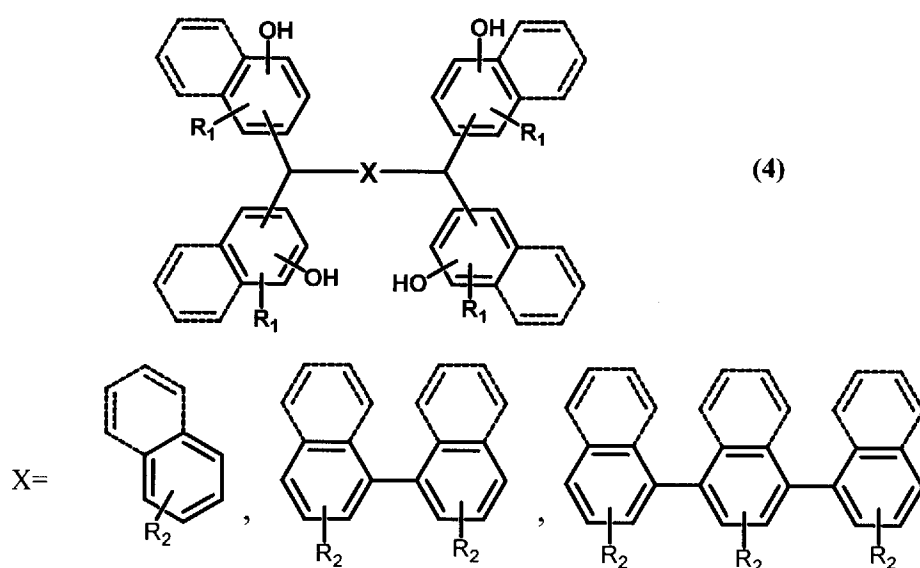
[0036] 一般式（1）で表されるフェノール化合物と一般式（2）で表されるポリホルミルポリフェニル誘導体を縮合させて得られるフェノール樹脂（a）においては、軟化点が90℃以上であることが好ましく、95℃以上がより好ましく、100℃以上が特に好ましい。当該軟化点の範囲にあることで、耐熱性をより向上させることができる。

ここで、一般式（1）および（2）において、 R^1 、 R^2 としては、好ましくは水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基である。より好ましくは、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基であり、特に好ましくは水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルコキシ基である。

[0037] 得られたフェノール樹脂（a）の具体例としては、下記一般式（4）で表される化合物、下記一般式（5）で表される化合物、下記一般式（6）で表される化合物、下記一般式（7）で表される化合物などを挙げることができるが、これらに限定されない。さらに高分子量化した構造をとっても構わない。

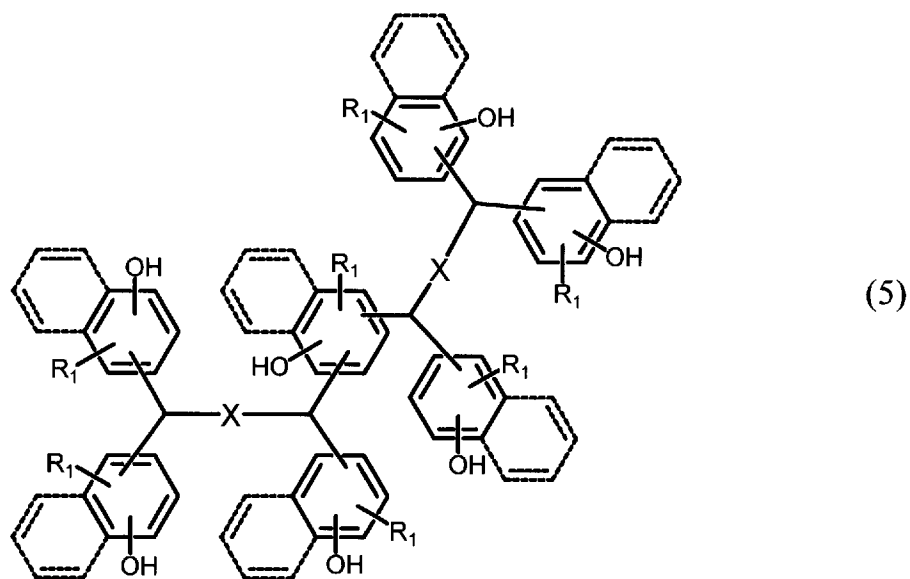
[0038]

[化8]



[0039] (式(4)中、 R_1 、 R_2 は前記式(1)及び式(2)の R_1 、 R_2 とそれぞれ同じ意味を表す。)

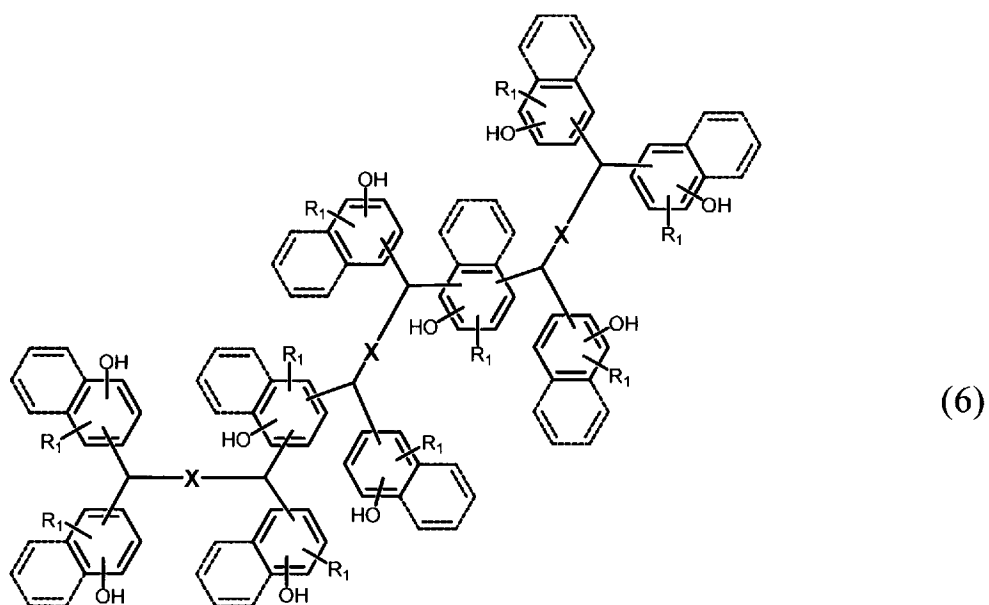
[0040] [化9]



[0041] (式(5)中、 R_1 、 R_2 は前記式(1)及び式(2)に記載の R_1 、 R_2 とそれぞれ同じ意味を表す。Xは前記式(4)に記載のXと同じ意味を表し、同

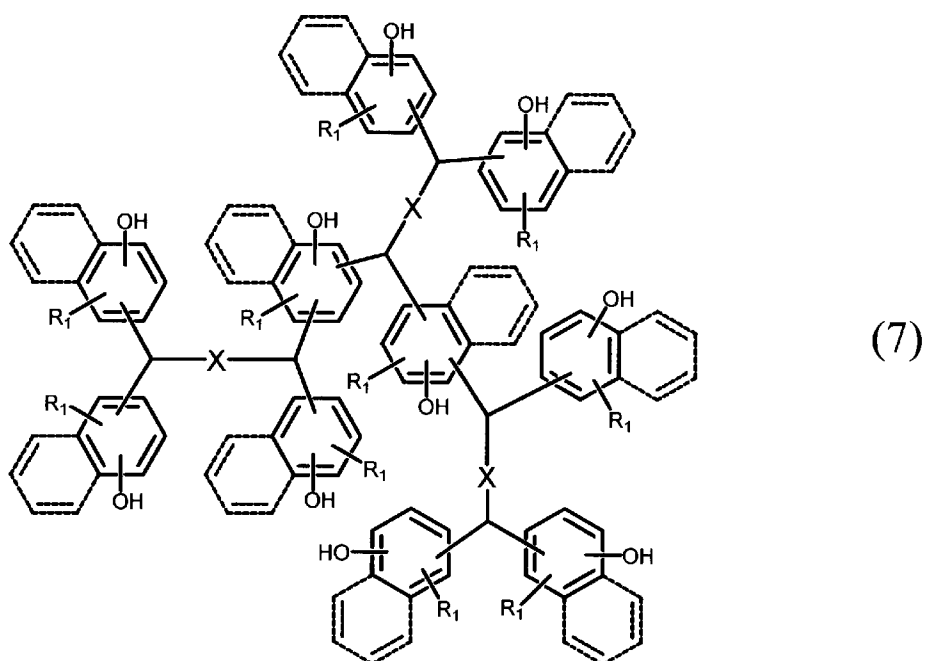
一であっても異なっても良く、それぞれ独立して存在する。)

[0042] [化10]



[0043] (式(6)中、 R_1 、 R_2 は前記式(1)及び式(2)に記載の R_1 、 R_2 とそれぞれ同じ意味を表す。 X は前記式(4)に記載の X と同じ意味を表し、同一であっても異なっても良く、それぞれ独立して存在する。)

[0044] [化11]



[0045] (式(7)中、 R_1 、 R_2 は前記式(1)及び式(2)に記載の R_1 、 R_2 とそれぞれ同じ意味を表す。 X は前記式(4)に記載の X と同じ意味を表し、同一であっても異なっても良く、それぞれ独立して存在する。)

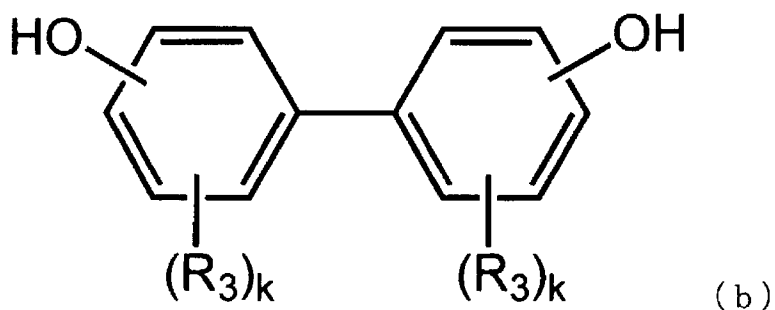
[0046] 得られたフェノール樹脂(a)は、通常、一般式(4)で表される化合物を主成分として含むが、さらに高分子量化した一般式(5)ないし式(6)で表される化合物が含まれても良い。

得られたフェノール樹脂(a)は、主たる成分である一般式(4)で表される化合物を、LC/MS(マスキロマトグラフィ)分析において、面積比50%以上含むことが好ましく、特に60%以上含むことが好ましい。50%以下の場合、分子量が大きくなりすぎてゲル化の恐れがある。また、一般式(5)～(7)で表される化合物の少なくとも一種が含まれる場合、一般式(5)で表される化合物の面積比が1%～30%であることが好ましく、1%～20%であることがより好ましい。一般式(6)又は一般式(7)で表される化合物の合計は面積比5%以下であることが好ましい。

[0047] 次に、本発明で用い得るビフェノール(b)について、説明する。

本発明に用いるビフェノール(b)は、例えば下記の構造を有する。

[0048] [化12]



[0049] (上記式中、複数存在する R_3 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示し、 k は1～4の正数を表す。)

[0050] 上記構造のビフェノールは、例えば2, 2' 体、2, 4' 体、4, 4' 体

等の異性体が存在するが、中でも4，4'体のビスフェノールが好ましい。

また、純度は95%以上のものが好適に使用できる。

[0051] 本発明においてはフェノール樹脂(a)とビスフェノール(b)を混合物(以下、「フェノール樹脂混合物」という。)とし、同時にエピハロヒドリンにてエポキシ化することで目的とするエポキシ樹脂混合物(以下、「本発明のエポキシ樹脂混合物」あるいは「本発明のエポキシ樹脂」という。)を得ることができる。

ここで、フェノール樹脂(a)とビスフェノール(b)の比率はフェノール樹脂(a)の水酸基当量1モル当量に対し、ビスフェノール(b)の水酸基は0.8～0.43倍モルであることが好ましい。より好ましくは0.15～0.35であり、特に好ましくは0.17～0.32である。

0.8より低い場合、低粘度化や、機械特性の改善が少なくなる傾向にあり、0.43より高い場合、製造時に結晶の析出が多くなる傾向にあるため、収率の極端な低下や、耐熱性に悪影響を及ぼすことが懸念される。

[0052] 以下に本発明のエポキシ樹脂混合物の製造方法について記載する。

本発明のエポキシ樹脂混合物はフェノール樹脂(a)とビスフェノール(b)の混合物をエピハロヒドリンと反応することで得られる。

[0053] 本発明のエポキシ樹脂混合物のエポキシ当量は原料となるフェノール樹脂混合物の理論エポキシ当量に対し1.02倍～1.13倍であることが好ましい。より好ましくは1.03～1.10倍である。1.02倍を下回る場合、エポキシの合成、精製に多大な費用がかかることがあり、また1.13倍を超えた場合、塩素量による課題が生じることがある。

ここで、理論エポキシ当量とは、原料であるフェノール樹脂混合物のフェノール性水酸基が過不足なくグリシジル化した時に算出されるエポキシ当量を示す。エポキシ当量が上記範囲内にあることで、硬化物の耐熱性、電気信頼性により優れたエポキシ樹脂を得ることができる。

[0054] また塩素量による課題とは、塩素量の多さから、エポキシドが閉環せずにエピハロヒドリンが残留して架橋がうまく進まず、エポキシ環が完成されて

いない構造となるため、フェノール樹脂による硬化や、イミダゾール等の塩基性触媒によるアニオン重合、オニウム塩等によるカチオン重合を行った際に、その機械特性や吸水性といった特性に支障が生じることをいう。特に電子材料用途においては、上記課題だけではなく、高温多湿条件での塩素イオンの遊離や、アミン系硬化剤を用いた際の硬化時の塩素の遊離が起因となる配線の腐食等が予想され、電気信頼性を落とす恐れがあることが課題となる。

[0055] 反応により得られたエポキシ樹脂混合物に残存している全塩素の含有量としては5000ppm以下が好ましく、より好ましくは3000ppm以下、特に1000ppm以下であることが好ましい。塩素量による悪影響については前述と同様である。なお、塩素イオン、ナトリウムイオンの含有量については各々5ppm以下が好ましく、より好ましくは3ppm以下である。塩素イオンは先に記載した課題を有し、またナトリウムイオン等のカチオンも、特にパワーデバイス用途においては非常に重要なファクターとなり、高電圧がかかった際の不良モードの一因となる。

[0056] 本発明のエポキシ樹脂混合物は軟化点を有する樹脂状の形態を有する。ここで、軟化点としては70～130℃が好ましく、より好ましくは80～120℃である。軟化点が低すぎると保管時のブロッキングが問題となる場合があり、また低温で取り扱いをしないといけない等の課題が生じる場合がある。逆に軟化点が高すぎる場合、他の樹脂（たとえば硬化剤）との混練の際に、ハンドリングが悪くなる等の問題が生じることがある。また、溶融粘度は0.30Pa・s（ICI 溶融粘度 150℃ コーンプレート法）以下であることが好ましく、より好ましくは0.25Pa・s以下、特に好ましくは0.20Pa・s以下である。粘度が高すぎると、無機材料（フィラー等）を混合して用いる場合、流動性が悪い等の課題が生じる場合がある。

[0057] ここで、本発明のエポキシ樹脂の溶融粘度は反応に用いるポリフェニル誘導体の構造により変化する。例えば、上記式（2）において $m=0$ のポリフェニル誘導体を使用する場合の溶融粘度は、ポリフェニル誘導体のエポキシ

化物の溶融粘度は通常 $1.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度であるところ、本発明のエポキシ樹脂とすることで $0.30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (ICI 溶融粘度 150°C コーンプレート法) 以下、より好ましくは $0.25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下にまで低減される。

一方、上記式 (2) において m が 1 以上のポリフェニル誘導体を使用する場合の溶融粘度は、ポリフェニル誘導体のエポキシ化物の溶融粘度は通常 $8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度であるところ、本発明のエポキシ樹脂とすることで $1.60 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (ICI 溶融粘度 150°C コーンプレート法) 以下、より好ましくは $1.45 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下にまで低減される。さらに、低分子量体が多量に存在する場合には、ポリフェニル誘導体のエポキシ化物の溶融粘度は通常 $3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度であるところ、本発明のエポキシ樹脂とすることで $0.90 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (ICI 溶融粘度 150°C コーンプレート法) 以下、より好ましくは $0.60 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下にまで低減される。

[0058] 本発明のエポキシ樹脂混合物の合成法に使用するエピハロヒドリンとし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本発明のフェノール混合物の水酸基 1 モルに対し通常 $3.0 \sim 15$ モル、好ましくは $3.0 \sim 10$ モル、より好ましくは $3.5 \sim 8.5$ モルであり、特に好ましくは $4.5 \sim 8.5$ モルである。

3.0 モルを下回るとエポキシ当量が大きくなることがあり、また、得られるエポキシ樹脂の作業性が悪くなる可能性がある。 15 モルを超えると溶剂量が多量となる場合がある。

[0059] 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、固形物を利用してもよく、その水溶液を使用してもよいが、本発明においては特に、溶解性、ハンドリングの面からフレーク状に成型された固形物の使用が好ましい。

アルカリ金属水酸化物の使用量は原料の本発明のフェノール混合物の水酸基 1 モルに対して通常 $0.90 \sim 1.5$ モルであり、好ましくは $0.95 \sim 1.25$ モル、より好ましくは $0.99 \sim 1.15$ モルである。

[0060] 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ブロマイド、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してもかまわない。4級アンモニウム塩の使用量としては原料フェノール混合物の水酸基1モルに対し通常0.1～15gであり、好ましくは0.2～10gである。

[0061] 本反応においては上記エピハロヒドリンに加え、非極性プロトン溶媒（ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ジメチルイミダゾリジノン等）や、炭素数1～5のアルコールを併用することが好ましい。炭素数1～5のアルコールとしてはメタノール、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が挙げられる。非極性プロトン溶媒もしくは炭素数1～5のアルコール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4～25重量%である。また、共沸脱水等の手法により、系内の水分をコントロールしながらエポキシ化を行ってもかまわない。

系中の水分が多い場合には、得られたエポキシ樹脂において電気信頼性が悪くなる場合があるため、水分は5%以下にコントロールして合成することが好ましい。また、非極性プロトン溶媒を使用してエポキシ樹脂を得た際には、電気信頼性により優れるエポキシ樹脂が得られるため、非極性プロトン溶媒は好適に使用できる。

[0062] 反応温度は通常30～90℃であり、好ましくは35～80℃である。特に本発明においては、より高純度なエポキシ化のために60℃以上が好ましく、還流条件に近い条件での反応が特に好ましい。反応時間は通常0.5～10時間であり、好ましくは1～8時間、特に好ましくは1～3時間である。反応時間が短いと反応が進みきらない場合があり、反応時間が長くなると副生成物ができる場合があることから好ましく無い。

[0063] 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。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を炭素数4～7のケトン化合物（たとえば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シ

クロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。)を溶剤として溶解し、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本発明のフェノール混合物の水酸基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。

[0064] 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混合物が得られる。

[0065] 本発明のエポキシ樹脂混合物は、通常、半晶状の樹脂状を示す。

ここで、半晶状の樹脂を得るためには、結晶化の際に急冷して本発明のエポキシ混合物を得るのではなく、軟化点の±10℃の範囲で反応後に10分以上放置することで徐々に冷却して、半晶状のエポキシ樹脂混合物を取り出すことが好ましい。

尚、半晶状とは樹脂が濁っていて透明でない状態であり、微結晶が樹脂中に、均一に分散している状態である。

[0066] 本発明のエポキシ樹脂混合物においてはフェノール樹脂(a)のエポキシ化物とビスグリシジルオキシビフェニル(ただし、置換基をその芳香環に有する場合、置換基の数は4以下、炭素数は4以下である。)が同時に存在することになるが、上記のような好ましい条件での反応においては、フェノール樹脂(a)構造とビフェノール(b)構造がエピハロヒドリンによってつながった構造も存在する。そのため、前述のような同時のエポキシ化を行えば、当該構造が生成することにより、比較的粘度が低くなりやすく、本発明の目的とする流動性の向上において好ましい。

また、ビフェノールのみをエポキシ化した場合と比較して、このような製法で得られたエポキシ樹脂混合物は結晶性が低いため、精製が容易に行えることから残存塩素量が少ないエポキシ樹脂混合物を得ることが容易となる。

本発明においては、エポキシ樹脂混合物中、フェノール樹脂(a)構造と

ビフェノール（b）構造がエピハロヒドリンによってつながった構造を有するエポキシ樹脂については、GPC測定によるピーク面積%が5面積%以上であることが好ましい。

[0067] 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、本発明のエポキシ樹脂、硬化触媒および／または硬化促進剤を必須成分とする。また任意成分として他のエポキシ樹脂や硬化剤を含有することは好ましい。

[0068] 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混合物に含有されるエポキシ樹脂以外にエポキシ樹脂を含有してもかまわない。全エポキシ樹脂中、本発明のエポキシ樹脂混合物の割合は20重量%以上が好ましく、より好ましくは30重量%以上、特に好ましくは40重量%以上である。

[0069] 本発明のエポキシ樹脂混合物と併用し得る他のエポキシ樹脂としては、ノボラック型エポキシ樹脂、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、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂などが挙げられる。具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、チオジフェノール、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-(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、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、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4, 4'-ビス(クロルメチル)-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ビス(メトキシメチル)-1, 1'-ビフェニル、1

， 4－ビス（クロロメチル）ベンゼン又は 1， 4－ビス（メトキシメチル）ベンゼン等との重縮合物及びこれらの変性物、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並びにアルコール類から誘導されるグリシジルエーテル化物、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、シルセスキオキサン系のエポキシ樹脂（鎖状、環状、ラダー状、あるいはそれら少なくとも 2 種以上の混合構造のシロキサン構造にグリシジル基および／またはエポキシシクロヘキサン構造を有するエポキシ樹脂）等の固形または液状エポキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0070] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、例えば、本発明のエポキシ樹脂混合物を含むエポキシ樹脂ワニスに硬化剤および／または硬化促進剤を添加して得ることができる。

[0071] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化剤および／または硬化促進剤を含有する。硬化剤の具体例としては例えばフェノール樹脂、フェノール系化合物、アミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、カルボン酸系化合物などが挙げられる。用いうる硬化剤の具体例としては フェノール樹脂、フェノール化合物；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、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、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4， 4'－ビス（クロロメチル）－1， 1'－ビフェニル、4， 4'－ビス

(メトキシメチル) - 1, 1' - ビフェニル、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) ベンゼン等との重縮合物及びこれらの変性物、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、テルペンとフェノール類の縮合物などのポリフェノール類が挙げられるが、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。

[0072] 好ましいフェノール樹脂としては、誘電率の面からフェノールアラルキル樹脂 (芳香族アルキレン構造を有する樹脂) が挙げられ、特に好ましくはフェノール、ナフトール、クレゾールから選ばれる少なくとも一種を有する構造であり、そのリンカーとなるアルキレン部が、ベンゼン構造、ビフェニル構造、ナフタレン構造から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする樹脂 (具体的にはザイロック、ナフトールザイロック、フェノールビフェニレンノボラック樹脂、クレゾールービフェニレンノボラック樹脂、フェノールーナフタレンノボラック樹脂などが挙げられる。) である。

[0073] さらに、アミン系化合物、アミド系化合物; 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より合成されるポリアミド樹脂などの含窒素化合物や、酸無水物系化合物、カルボン酸系化合物; 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、無水ナジック酸、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、ブタンテトラカルボン酸無水物、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、シクロヘキサ-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物、などの酸無水物; 各種アルコール、カルビノール変性シリコーン、と前述の酸無水物との付加反応により得られるカルボン酸樹脂; その他; イミダゾール、トリフルオロボラン-アミン錯体、グアニジン誘導体の化合物などが挙げら

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。

[0074] エポキシ樹脂の硬化剤は、エポキシ樹脂のエポキシ基に対し、フェノール性水酸基が通常0.55～1.0当量、好ましくは0.6～0.95当量となる量を使用する。硬化剤が0.55当量未満の場合、未反応のエポキシ基が多くなり、特にトランスファー成型時の作業性が低下する恐れがある。1.0当量を越える場合、未反応硬化剤量が多くなり、熱的及び機械的物性が低下する恐れがあり好ましくない。

[0075] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要により硬化促進剤を添加しても良い。硬化促進剤の具体例としては、トリフェニルフォスフィン、ビス（メトキシフェニル）フェニルフォスフィン等のフォスフィン類、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、トリスジメチルアミノメチルフェノール、ジアザビスクロウンデセン等の3級アミン類、テトラブチルアンモニウム塩、トリイソプロピルメチルアンモニウム塩、トリメチルデカニルアンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウム塩などの4級アンモニウム塩、トリフェニルベンジルフォスフォニウム塩、トリフェニルエチルフォスフォニウム塩、テトラブチルフォスフォニウム塩などの4級フォスフォニウム塩（4級塩のカウンターイオンはハロゲン、有機酸イオン、水酸化物イオンなど、特に指定は無いが、特に有機酸イオン、水酸化物イオンが好ましい。）、オクチル酸スズ等の金属化合物等が例示される。

[0076] 硬化促進剤の使用量は、エポキシ樹脂100重量部当たり、通常0.2～5.0重量部、好ましくは、0.2～4.0重量部である。

[0077] 本発明において必要に応じて溶剤を加えてもよい。用い得る溶剤は本発明のエポキシ樹脂混合物を溶解できるものであれば制限はないが、アルキル置換フェニル類、ケトン類、アミド類等が挙げられる。具体的にアルキル置換フェニル類としてはトルエン、キシレン、ケトン類としてはアセトン、メチ

ルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アミド類としては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が挙げられる。溶剤の使用量は、エポキシ樹脂混合物中で通常10～90重量%、好ましくは15～90重量%を占める量を用いる。

本発明においては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の非極性溶媒が好ましく、ケトン類が特に好ましい。

[0078] 電気、電子部品用に使用される場合、加水分解性塩素濃度が小さいものが好ましい。即ちエポキシ樹脂をジオキサンに溶解し、1規定KOHで還流下30分処理した時の脱離塩素で規定される、加水分解性塩素が0.2重量%以下のものが好ましく、0.15重量%以下のものがより好ましい。

[0079] 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類; 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。リン含有化合物の含有量はリン含有化合物/全エポキシ樹脂=0.1～0.6(重量比)が好ましい。

0.1以下では難燃性が不十分となる懸念があり、0.6以上では硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼす懸念がある。

[0080] さらに本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて酸化防止剤を添加しても構わない。使用できる酸化防止剤としては、フェノール系、イオウ系、リン系酸化防止剤が挙げられる。酸化防止剤は単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。酸化防止剤の使用量は、本発明の硬化性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対して、通常0.008～1重量部、好ましくは0.01～0.5重量部である。

[0081] 酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などが挙げられる。フェノール系酸化防止剤の具体例として、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-エチルフェノール、ステアリル-β-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イソオクチル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾール、等のモノフェノール類；2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル

、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2- { β - (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ} エチル] 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルスルホン酸エチル) カルシウム等のビスフェノール類; 1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス- [メチレン-3- (3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビス [3, 3'-ビス- (4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル) ブチリックアシッド] グリコールエステル、トリス- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) -S-トリアジン-2, 4, 6- (1H, 3H, 5H) トリオン、トコフェノール等の高分子型フェノール類が例示される。

[0082] イオウ系酸化防止剤の具体例として、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート等が例示される。

リン系酸化防止剤の具体例として、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールホスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (オクタデシル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビ (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビ (2, 4-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、ビス [2-*t*-ブチル-6-メチル-4- {2- (オクタデシルオキシカルボニル) エチル} フェニル] ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類; 9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10- (3, 5-ジ

ー t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類などが例示される。

これらの酸化防止剤はそれぞれ単独で利用できるが、2種以上を組み合わせ併用しても構わない。特に本発明においてはリン系の酸化防止剤が好ましい。

[0083] さらに本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて光安定剤を添加しても構わない。

光安定剤としては、ヒンダートアミン系の光安定剤、特にHALS等が好適である。HALSとしては特に限定されるものではないが、代表的なものとしては、ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとN-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンの重縮合物、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ〔{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}〕、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[〔3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル〕メチル]ブチルマロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、等が挙げられる。HALS

は1種のみが用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

[0084] さらに本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じてバインダー樹脂を配合することも出来る。バインダー樹脂としてはブチラール系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシナイロン系樹脂、NBR-フェノール系樹脂、エポキシNBR系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコン系樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。バインダー樹脂の配合量は、硬化物の難燃性、耐熱性を損なわない範囲であることが好ましく、樹脂成分100重量部に対して通常0.05～50重量部、好ましくは0.05～20重量部が必要に応じて用いられる。

[0085] 更に、本発明のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じ、無機充填材、顔料、離型剤、シランカップリング剤、柔軟剤等を添加することができる。特に、不燃性無機充填材の添加は、さらに本組成物の難燃性を向上させる効果があり、作業性、硬化後の物性に支障がない限り、難燃性の点では、多く添加することが望ましい。不燃性無機充填材としては、水酸化アルミ、水酸化マグネシウム、水酸化鉄等の水酸化物、錫酸亜鉛、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、窒化アルミ、窒化珪素等が例示される。

[0086] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、各成分を所定の割合で均一に混合することにより得ることができる。本発明のエポキシ樹脂組成物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る。本発明のエポキシ樹脂組成物は、例えばエポキシ樹脂と硬化剤を予め、100～200℃に加温し、少なくともエポキシ樹脂または硬化剤のどちらか一方を熔融させ、この熔融液に他方を溶解させた後、押出機、ロール、ニーダー等で必要により無機充填材、顔料、離型剤、難燃剤、シランカップリング剤等及び硬化促進剤を添加、混合することにより得ることが出来る。また、場合により熔融工程を経ずに上記各成分を押出機、ロール、ニーダー等で混合しても良い。得られたエポキシ樹脂組成物は通常トランスファー成型機等を用いて成型し、硬化させるが、更に80～200℃で2～10時間後硬化を行うと性能がより向上する。また、液状封止材とする場合には液状エポキシ樹脂を用い

、本発明のエポキシ樹脂組成物を室温で混合し製造できる。

[0087] 本発明のエポキシ樹脂組成物は成型材料、接着剤、複合材料、塗料など各種用途に使用できる。特に本発明のエポキシ樹脂硬化物は優れた耐熱性・熱伝導特性を示すため、IC封止材料、積層材料、電気絶縁材料等などの電気・電子分野に有用である。

[0088] 本発明による硬化性シートは、前記樹脂組成物からなる絶縁層を金属箔、またはフィルムなどの表面支持体上に形成し、Bステージ化してなるものである。ここで、硬化性シートを形成する方法としては特に限定されないが、例えば、前述のエポキシ樹脂組成物に必要な応じて溶剤などを添加し樹脂ワニス調製して、各種塗工装置を用いて樹脂ワニスを基材に塗工した後、これを乾燥する方法、エポキシ樹脂組成物ワニスをスプレー装置にて基材に噴霧塗工した後、これを乾燥する方法などが挙げられる。

[0089] 前述のエポキシ樹脂組成物ワニスに用いられる溶媒は、前記樹脂組成物中の樹脂成分に対して良好な溶解性を示すことが望ましいが、悪影響を及ぼさない範囲で貧溶媒を使用しても構わない。良好な溶解性を示す溶媒としては、アルキル置換フェニル類、ケトン類、アミド類等が挙げられる。具体的にアルキル置換フェニル類としてはトルエン、キシレン、ケトン類としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アミド類としては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が挙げられる。

[0090] 前述のエポキシ樹脂組成物ワニス中の固形分含有量としては特に限定されないが、10～70重量%が好ましく、特に20～55重量%が好ましい。

[0091] 本発明による硬化性シートは、絶縁層を2層以上有する場合、そのうちの少なくとも1層が本発明の樹脂組成物であることが好ましい。また本発明のプリント配線板用樹脂組成物よりなる絶縁層は、金属箔、またはフィルム上に直接本発明のエポキシ樹脂組成物よりなる樹脂層を形成することが好ましい。こうすることでプリント配線板製造時において、本発明のエポキシ樹脂組成物からなる絶縁層が外層回路導体と高いめっきピール強度を発現するこ

とができる。

[0092] 前記本発明のエポキシ樹脂組成物からなる絶縁層の厚さは、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の厚みであることが好ましい。前記範囲の絶縁層の厚さにすることにより、導体回路との間でより高い密着性を得ることができる。

[0093] 本発明による硬化性シートに用いるフィルムは、特に限定されないが、例えば、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などのポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂などの耐熱性を有した熱可塑性樹脂フィルムなどを用いることができる。

[0094] 本発明による硬化性シートに用いる金属箔は、特に限定されないが、例えば、銅及び／又は銅系合金、アルミ及び／又はアルミ系合金、鉄及び／又は鉄系合金、銀及び／又は銀系合金、金及び金系合金、亜鉛及び亜鉛系合金、ニッケル及びニッケル系合金、錫及び錫系合金等の金属箔などを用いることができる。なお、本発明による樹脂シートを製造するにあたっては、絶縁層を積層する金属箔表面の凹凸は、表面粗さ（ R_z ）が $2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。表面粗さ（ R_z ）が、 $2\mu\text{m}$ 以下の金属箔表面上に、本発明の樹脂組成物からなる絶縁層を形成することにより、表面粗さが小さく、かつ、密着性（めっきピール強度）に優れるものとすることができる。本発明の硬化性シートは、基板の接着シート、層間絶縁膜、半導体素子のシート封止などの用途に特に有用である。

[0095] 本発明のプリプレグは、前述のエポキシ樹脂組成物ワニスを基材に含浸させて製造することができる。

[0096] プリプレグに用いる基材としては、特に限定されず、例えば、ガラス織布、ガラス不織布等のガラス繊維基材、ガラス以外の無機化合物を成分とする織布または不織布等の無機繊維基材、芳香族ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂等の有機繊維で構成される有機繊維基材等が挙げられる。これら基材の中でも強度、吸水率の点でガラス織布に代表されるガラス繊維基材が好ましい。

[0097] エポキシ樹脂組成物を基材に含浸させる方法としては、特に限定されず、例えば、溶剤を用いて樹脂組成物を樹脂ワニスとして調整し、この樹脂ワニスに基材を浸漬する方法、樹脂ワニスを各種コーターにより塗布する方法、樹脂ワニスをスプレーにより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が向上する。樹脂ワニスを調整する際に用いる溶媒は、樹脂組成物に対して良好な溶解性を示すことが望ましい。このような溶媒としては、アルキル置換フェニル類、ケトン類、アミド類等が挙げられる。具体的にアルキル置換フェニル類としてはトルエン、キシレン、ケトン類としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アミド類としては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が挙げられる。

[0098] プリプレグは、エポキシ樹脂組成物ワニスを含浸させた基材を加熱乾燥させることにより得ることができる。

[0099] 本発明による積層板の製造法は、前述の硬化性シートまたはプリプレグを、その全層ないしは一部の層として加熱加圧成形することを特徴とする。また必要に応じて前述の加熱加圧成形により片面あるいは両面に銅箔やアルミニウム箔等の金属箔を配し、多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブなどの公知の方法にて積層成型することにより、積層板を得ることができる。硬化条件は、通常、80～250℃程度で30秒～15時間の範囲で加熱して行われる。また必要に応じて、2～100kgf/cm²の圧力を加えるが、適宜、条件を変更しても差し支えない

[0100] 本発明によるプリント配線板は、上述した積層板を用いて製造される。

[0101] 以下、プリント配線板の製造方法の一例について説明するが、プリント配線板の製造方法は、下記の製造方法に限定されない。

[0102] まず、両面に金属層（銅箔）が重ねられた積層板を用意し、この積層板にドリル等によりスルーホールを形成する。次に、スルーホールにメッキ等を充填し導体ポストを形成する。次に、積層板の両面に形成された金属層をエ

ッチング等により所定パターンにパターニングし導体回路（内層回路）を形成する。次に、導体回路を黒化処理等の粗化処理する。これにより、内層回路基板が得られる。

[0103] 次に、内層回路基板の両面に前述したプリプレグを重ね、これを真空加圧式ラミネーター装置を用いて加熱加圧成形する。その後、熱風乾燥装置等で加熱硬化させることにより内層回路基板の両面上に、プリプレグ中の樹脂組成物が完全硬化してなる絶縁層が形成される。加熱加圧成形する条件としては、特に限定されないが、例えば、温度60～160℃、圧力0.2～3 MPa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、例えば、温度140～240℃、時間30～120分間で実施することができる。

[0104] 次に、各絶縁層にレーザー照射によってスルーホールを形成し、このスルーホールにメッキ等を充填し導体ポストを形成する。次に、各絶縁層の表面に金属層を形成し、この金属層を所望のパターンにパターニングすることにより、各絶縁層の表面に導体回路（外層回路）を形成する。なお、外層回路には、半導体素子を実装するための接続用電極部等を設ける。

[0105] 次に、最外層にソルダーレジストを形成し、露光・現像により半導体素子を実装できるよう接続用電極部を露出させる。次に、所定の大きさに切断する。これにより、多層プリント配線板が得られる。

[0106] このようなプリント配線板は、優れた熱伝導特性および耐熱性を有し、プリント配線板はその反りが抑制されたものとなる。

[0107] 本発明による半導体装置は、上述したプリント配線板に半導体素子を実装、封止したものである。半導体素子の実装方法、封止方法は特に限定されない。例えば、フリップチップボンダーなどを用いて多層プリント配線板上の接続用電極部と半導体素子の半田バンプの位置合わせを行う。その後、半田バンプを融点以上に加熱し、プリント配線板と半田バンプとを溶融接合することにより接続する。次に、プリント配線板と半導体素子との間に液状封止樹脂を充填し、硬化させる。これにより、半導体装置が得られる。

[0108] こうして得られた半導体装置は、優れた熱伝導特性および耐熱性を有することから、特に車載用のパワーデバイスなどに有用である。

実施例

[0109] 次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下において部は特に断わりのない限り重量部である。なお、水酸基当量、エポキシ当量、軟化点、ICI粘度、ピール強度、硬化収縮率、DMA、TMA、HDT、CTE、吸水湿性、誘電性、熱伝導率は以下の条件で測定した。

[0110] ・水酸基当量

JIS K-7236に記載された方法で測定し、単位はg/eq. である。

・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。

・ICI粘度

JIS K-7117-2に準拠した方法で測定し、単位はPa・sである。

・ピール強度

JIS K-6911に準拠した方法で測定した。

・硬化収縮率

JIS K-6911（成型収縮率）に準拠した方法で測定した。

[0111] ・DMA

動的粘弾性測定器：TA-instruments製DMA-2980

昇温速度：2℃/分

・TMA/CTE

TMA熱機械測定装置：真空理工（株）製TM-7000

昇温速度：2℃／min.

・HDT

ASTM D-648に準拠した方法で測定した。

・吸水湿性

直径5cm×厚み4mmの円盤状の試験片を100℃—浸水、85℃—85%、121℃—100%の各条件下、24時間煮沸した後の重量増加率(%)

・誘電性

K6991に準拠して1GHzにおいて測定した。

・熱伝導

熱伝導率測定装置：Anter社製Unitherm2022

ASTME-1530に準拠した方法で測定した。

[0112] 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フェノール624部、テレフタルアルデヒド59部、p-トルエンスルホン酸一水和物10部を加え、100℃に昇温し、そのままの温度を保ち8時間反応を行った。反応終了後、メチルイソブチルケトン(MIBK)を150部加え、水層が中性になるまで水洗を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターで180℃で減圧下、過剰のフェノールを留去することでフェノール樹脂1を202部得た。得られたフェノール樹脂は赤色固形であり、水酸基当量は122g／eq.、軟化点は117℃であった。

[0113] 合成例2

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フェノール1506部、4,4'-ジホルミルジフェニル74部、p-トルエンスルホン酸一水和物25部を加え、100℃に昇温し、そのままの温度を保ち8時間反応を行った。反応終了後、メチルイソブチルケトン(MIBK)を300部加え、水層が中性になるまで水洗を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターで180℃で減圧下、過剰のフェノールを

留去することでフェノール樹脂 2 を 202 部得た。得られたフェノール樹脂は赤色固形であり、水酸基当量は 145 g/eq 、軟化点は 130°C であった。

[0114] 実施例 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合成例 1 で得られたフェノール樹脂 1 を 193 部、ビフェノール 37 部、エピクロロヒドリンを 1097 部、メタノールを 71 部加え、 75°C にまで昇温した。次いでフレーク状の水酸化ナトリウム 82 部を 90 分かけて分割添加した後、さらに 75°C で 75 分間反応を行った。反応終了後水洗を行い、有機層からロータリーエバポレーターを用いて 140°C で減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン 647 部を加え溶解し、 75°C にまで昇温した。攪拌下でメタノール 26 部、30%水酸化ナトリウム水溶液 8 部を加え、1 時間反応を行った後、洗浄水が中性になるまで有機層を水洗し得られた有機層からロータリーエバポレーターを用いて 180°C で減圧下にメチルイソブチルケトン等の溶剤を留去することで本発明のエポキシ樹脂混合物 1 を 313 部得た。得られたエポキシ樹脂は黄色固形であり、エポキシ当量は 176 g/eq 、軟化点は 93°C 、 150°C における粘度は $0.21 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

[0115] 実施例 2

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合成例 2 で得られたフェノール樹脂 2 を 68 部、ビフェノールを 11 部、エピクロロヒドリンを 326 部、メタノールを 21 部加え、 75°C にまで昇温した。次いでフレーク状の水酸化ナトリウム 58 部を 90 分かけて分割添加した後、さらに 75°C で 75 分間反応を行った。反応終了後水洗を行い、有機層からロータリーエバポレーターを用いて 140°C で減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン 532 部を加え溶解し、 75°C にまで昇温した。攪拌下でメタノール 6.3 部、30%水酸化ナトリウム水溶液 18 部を加え、1 時間反応を行った後、

洗浄水が中性になるまで有機層を水洗し得られた有機層からロータリーエバポレーターを用いて180℃で減圧下にメチルイソブチルケトン等の溶剤を留去することで本発明のエポキシ樹脂混合物2を103部得た。得られたエポキシ樹脂は黄色固形であり、エポキシ当量は197 g / e q.、軟化点は96℃、150℃における粘度は0.52 Pa・sであった。

[0116] 実施例3、4、比較例1、2、3

各種成分を表1の割合（部）で配合し、ミキシングロールで混練、タブレット化後、トランスファー成形で樹脂成形体を調製し、160℃で2時間、更に180℃で8時間加熱を行い、本発明のエポキシ樹脂組成物及び比較用樹脂組成物の硬化物を得た。これら硬化物の物性を表1～表4に示した。

[0117] [表1]

表1

	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
エポキシ樹脂1	276			
エポキシ樹脂2		82		
エポキシ樹脂3			265	
エポキシ樹脂4				288
硬化剤1	161	43	151	138
触媒1	2.8	0.8	2.6	1.4
硬化物の物性				
ピール強度 (Cu N/cm)	12.0	15.8	11.1	13.6
収縮率 (%)	成型後	1.43	1.37	1.43
	ポストキュア後	0.037	1.41	1.43

[0118] エポキシ樹脂1：実施例1のエポキシ樹脂混合物1

(ICI粘度0.21 Pa・s (150℃))

エポキシ樹脂2：実施例2のエポキシ樹脂混合物2

(ICI粘度0.52 Pa・s (150℃))

エポキシ樹脂3：実施例1のエポキシ樹脂混合物1のビスフェノールを除いたもの

(ICI粘度1.20 Pa・s (150℃))

エポキシ樹脂4：実施例2のエポキシ樹脂混合物2のビスフェノールを除いたもの

(ICI粘度2.72 Pa・s (150℃))

硬化剤1：フェノールノボラック（明和化成工業株式会社製 H-1）

触媒：トリフェニルホスフィン（純正化学株式会社製）

[0119] [表2]

		表2		
		実施例3	実施例4	比較例3
エポキシ樹脂1		276		
エポキシ樹脂2			82	
エポキシ樹脂5				263
硬化剤1		161	43	103
触媒1		2.8	0.8	1.7
硬化物の特性				
DMA(℃)		243	253	218
TMA(℃)		184	184	178
HDT		210	213	183
CTE(ppm/℃)	$\alpha 1$	65.2	63.5	62.6
(TMA)	$\alpha 2$	151.1	165.7	172.1

[0120] エポキシ樹脂1：実施例1のエポキシ樹脂混合物1

(ICI粘度0.21 Pa・s (150℃))

エポキシ樹脂2：実施例2のエポキシ樹脂混合物2

(ICI粘度0.52 Pa・s (150℃))

エポキシ樹脂5：トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂

(日本化薬(株)製EPN-501H エポキシ当量：166 g/eq.)

硬化剤1：フェノールノボラック（明和化成工業株式会社製 H-1）

触媒：トリフェニルホスフィン（純正化学株式会社製）

[0121]

[表3]

表3

		実施例3	実施例4
エポキシ樹脂1		276	
エポキシ樹脂2			82
硬化剤1			43
触媒1		2.8	0.8
硬化物の特性			
吸水湿率(%) 条件: 24hr n=4	100°C/water	2.11	2.12
	85°C/85%	1.36	1.31
	121°C/100%	2.33	2.24

[0122] エポキシ樹脂1：実施例1のエポキシ樹脂混合物1

(ICI粘度0.21 Pa・s (150°C))

エポキシ樹脂2：実施例2のエポキシ樹脂混合物2

(ICI粘度0.52 Pa・s (150°C))

硬化剤1：フェノールノボラック（明和化成工業株式会社製 H-1）

触媒：トリフェニルホスフィン（純正化学株式会社製）

[0123] [表4]

表4

		実施例3
エポキシ樹脂1		276
硬化剤1		161
触媒1		2.8
硬化物の物性		
誘電性	誘電率	3.42
	誘電正接	0.038
熱伝導率(W/m・K)		0.22

[0124] エポキシ樹脂1：実施例1のエポキシ樹脂混合物1

(ICI粘度0.21 Pa・s (150°C))

硬化剤1：フェノールノボラック（明和化成工業株式会社製 H-1）

触媒：トリフェニルホスフィン（純正化学株式会社製）

[0125] 実施例5、比較例4

各種成分を表5の割合（部）で配合し、ミキシングロールで混練、タブレット化後、トランスファー成形で樹脂成形体を調製し、160℃で2時間、更に180℃で8時間加熱を行い、本発明のエポキシ樹脂組成物及び比較用樹脂組成物の硬化物を得た。これら硬化物の物性を表5に示した。

[0126] [表5]

表5		
	実施例5	比較例4
エポキシ樹脂1	10	
エポキシ樹脂3		10
硬化剤2	2.8	2.7
硬化物の物性		
熱伝導率(W/m・K)	0.34	0.31

[0127] エポキシ樹脂1：実施例1のエポキシ樹脂混合物1

（ICI粘度0.21Pa・s（150℃））

エポキシ樹脂3：実施例1のエポキシ樹脂混合物1のビスフェノールを除いたもの

（ICI粘度1.20Pa・s（150℃））

硬化剤2：ジフェニルジアミノメタン（東京化成工業株式会社製）

[0128] 以上の結果から、本発明のエポキシ樹脂混合物は溶剤溶解性に優れ、低粘度であり、その硬化物が高い熱伝導特性・耐熱性を有すことから、硬化性シート、プリプレグ、積層板、プリント配線板、半導体装置への成型が可能であることが認められる。さらに本発明のエポキシ樹脂混合物は、高い熱伝導特性および耐熱性を有する硬化物を与えることができるため、特に車載用のパワーデバイス等に有用である。

[0129] 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、2013年10月23日付で出願された日本国特許出願（特願2013-220096）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。
。

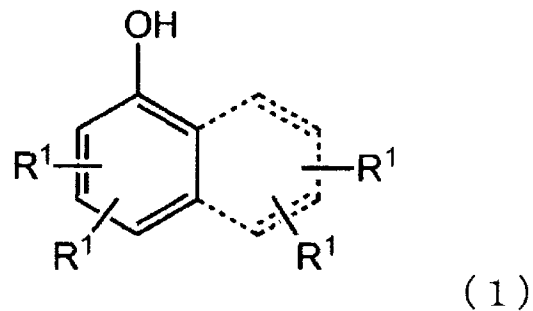
産業上の利用可能性

[0130] 本発明のエポキシ樹脂混合物は、優れた溶剤溶解性に加え、低粘度であり、これを含むエポキシ樹脂組成物の硬化物は優れた熱伝導特性・耐熱性を示すことから、硬化性シート、プリプレグ、積層板、プリント配線板、半導体装置への成型に適しており、熱伝導特性の必要な分野、例えば車載用のパワーデバイスなどへの応用に有用である。

請求の範囲

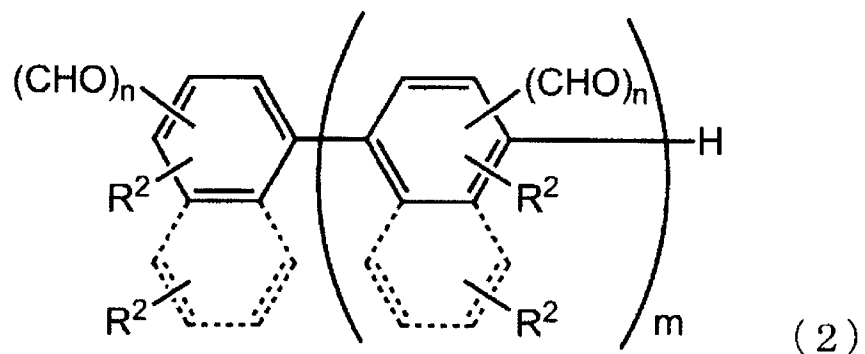
[請求項1] 下記一般式（１）で示されるフェノール化合物と下記一般式（２）で示されるポリホルミルポリフェニル誘導体を縮合させて得られるフェノール樹脂（a）と、ビフェノール（b）との混合物を、エピハロヒドリンと反応させることによって得られるエポキシ樹脂混合物。

[化1]



（式中複数存在する R^1 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその金属塩、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアミノ基、アルキルカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又は置換基を有しても良いフェニル基を示す。）

[化2]



（式中複数存在する R^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1 ～ 10 のアル

キル基、アルコキシ基、カルボキシ基もしくはその金属塩、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアミノ基、アルキルカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又は置換基を有しても良いフェニル基を示す。mは0～5の整数、nは1～5の正数を示す。
)

[請求項2] 半晶状を示し、かつ、その軟化点が70～130℃である請求項1に記載のエポキシ樹脂混合物。

[請求項3] 150℃におけるICI溶融粘度（コーンプレート法）が0.05～2.00Pa・sである請求項1に記載のエポキシ樹脂混合物。

[請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂混合物と硬化剤および／または硬化促進剤を含有するエポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 請求項4に記載のエポキシ樹脂組成物及びシート状の繊維基材からなるプリプレグ。

[請求項6] 請求項4に記載のエポキシ樹脂組成物、または請求項5に記載のプリプレグを硬化してなる硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/06(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)

C08G59/00-59/72

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)

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.
A	JP 55-139373 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 31 October 1980 (31.10.1980), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 59-20321 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 02 February 1984 (02.02.1984), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 4-282331 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 07 October 1992 (07.10.1992), claims; examples (Family: none)	1-6

☒ 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 January 2015 (13.01.15)

Date of mailing of the international search report
20 January 2015 (20.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077961

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-93038 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Nitto Denko Corp.), 16 April 1993 (16.04.1993), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 5-186546 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Nitto Denko Corp.), 27 July 1993 (27.07.1993), claims; examples & US 5302673 A & EP 524433 A2 & TW 210346 B	1-6
A	JP 11-43531 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 16 February 1999 (16.02.1999), claims; examples & US 6043333 A & GB 2316407 A & DE 19736637 A & CN 1174851 A & MY 120945 A & KR 10-0430576 B	1-6
A	WO 2009/110424 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 11 September 2009 (11.09.2009), claims; examples & JP 5320384 B & CN 102083881 A & KR 10-2010-0134594 A & TW 200948843 A	1-6
A	JP 2011-26385 A (DIC Corp.), 10 February 2011 (10.02.2011), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2007-308642 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 29 November 2007 (29.11.2007), claims; examples (Family: none)	1-6
A	WO 2011/142466 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 17 November 2011 (17.11.2011), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2003-213084 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 30 July 2003 (30.07.2003), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 7-247409 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 26 September 1995 (26.09.1995), claims; examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/06(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. C08G59/00-59/72

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）

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
A	JP 55-139373 A（三菱油化株式会社）1980. 10. 31, 特許請求の範囲、 実施例（ファミリーなし）	1-6
A	JP 59-20321 A（三菱油化株式会社）1984. 02. 02, 特許請求の範囲、 実施例（ファミリーなし）	1-6
A	JP 4-282331 A（日本化薬株式会社）1992. 10. 07, 【特許請求の範囲】、 実施例（ファミリーなし）	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 1 . 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）

赤澤 高之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 0 4 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5-93038 A (第一工業製薬株式会社、日東電工株式会社) 1993. 04. 16, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 5-186546 A (第一工業製薬株式会社、日東電工株式会社) 1993. 07. 27, 【特許請求の範囲】、実施例 & US 5302673 A & EP 524433 A2 & TW 210346 B	1-6
A	JP 11-43531 A (日本化薬株式会社) 1999. 02. 16, 【特許請求の範囲】、 実施例 & US 6043333 A & GB 2316407 A & DE 19736637 A & CN 1174851 A & MY 120945 A & KR 10-0430576 B	1-6
A	WO 2009/110424 A1 (新日鐵化学株式会社) 2009. 09. 11, 【請求の範 囲】、実施例 & JP 5320384 B & CN 102083881 A & KR 10-2010-0134594 A & TW 200948843 A	1-6
A	JP 2011-26385 A (D I C株式会社) 2011. 02. 10, 【特許請求の範囲】、 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-308642 A (日本化薬株式会社) 2007. 11. 29, 【特許請求の 範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2011/142466 A1 (日本化薬株式会社) 2011. 11. 17, 【請求の範囲】、 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-213084 A (住友ベークライト株式会社) 2003. 07. 30, 【請 求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 7-247409 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1995. 09. 26, 【特 許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-6