

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5246481号
(P5246481)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 59/20 (2006.01) C O 8 G 59/20
CO8G 59/06 (2006.01) C O 8 G 59/06

請求項の数 8 (全 29 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-142709 (P2008-142709) (22) 出願日 平成20年5月30日 (2008.5.30) (65) 公開番号 特開2009-286949 (P2009-286949A) (43) 公開日 平成21年12月10日 (2009.12.10) 審査請求日 平成23年5月24日 (2011.5.24)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 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 100124970 弁理士 河野 通洋 (72) 発明者 佐藤 泰 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 (72) 発明者 高橋 芳行 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 (72) 発明者 小椋 一郎 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</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、その硬化物、新規エポキシ樹脂、及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族系エポキシ樹脂(A)及び硬化剤(B)を必須成分とする硬化性樹脂組成物であって、前記芳香族系エポキシ樹脂(A)が、その分子構造中にベンジルオキシ基を芳香核上の置換基として有するものであることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】

前記芳香族系エポキシ樹脂(A)が、エポキシ当量150~550g/e qのものである請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

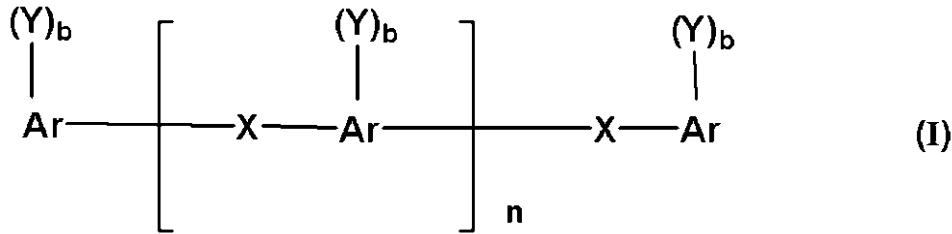
【請求項3】

前記芳香族系エポキシ樹脂(A)が、ベンジルオキシ基を3~45質量%となる割合で含有するものである請求項1又は2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】

前記芳香族系エポキシ樹脂(A)が、下記構造式(I)

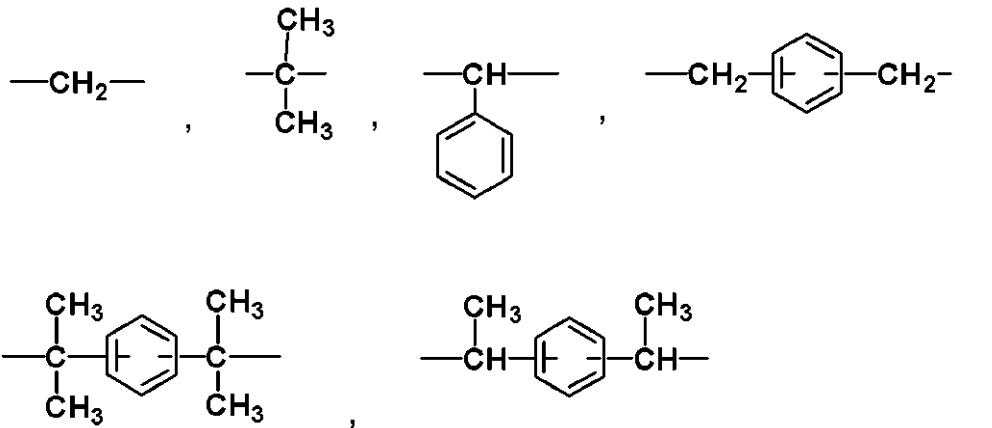
【化 2】



【式中、Ar は、ベンゼン環、ナフタレン環、又は、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基若しくはアルコキシ基で核置換されたベンゼン環若しくはナフタレン環を表し、X は下記構造式

10

【化 3】



20

からなる群から選択される結節基を表し、Y はグリシジルオキシ基又はベンジルオキシ基を表し、b は 1 又は 2 の整数であり、n は繰り返し単位の平均で 1 ~ 20 の数を表す。] で表される分子構造を有するものであって、かつ、前記構造式 (I) 中の Y としてグリシジルオキシ基とベンジルオキシ基とが共存しており、それらの存在比率 (グリシジルオキシ基 / ベンジルオキシ基) が 90 / 10 ~ 30 / 70 となる割合となるものである請求項 1 ~ 3 の何れか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物。

30

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化反応させてなることを特徴とする硬化物。

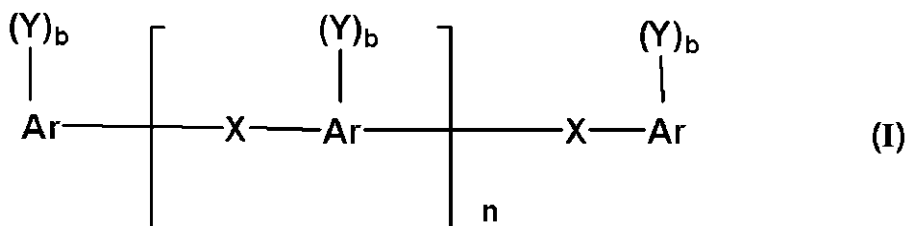
【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 の何れか 1 つに記載の芳香族系エポキシ樹脂 (A) 及び硬化剤 (B) に加え、更に、無機質充填材を組成物中 70 ~ 95 質量% となる割合で含有することを特徴とする半導体封止材料。

【請求項 7】

下記構造式 (I)

【化 4】

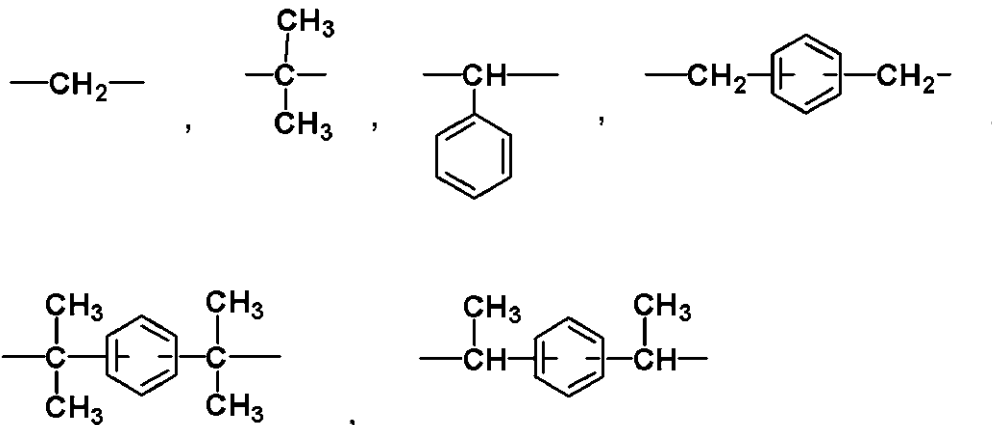


40

【式中、Ar は、ベンゼン環、ナフタレン環、又は、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基若しくはアルコキシ基で核置換されたベンゼン環若しくはナフタレン環を表し、X は下記構造式

50

【化5】



10

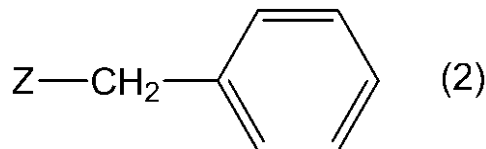
からなる群から選択される結節基を表し、Yはグリシジルオキシ基又はベンジルオキシ基を表し、bは1又は2の整数であり、nは繰り返し単位の平均で1～20の数を表す。]で表される分子構造を有するものであって、かつ、前記構造式(I)中のYとしてグリシジルオキシ基とベンジルオキシ基とが共存しており、それらの存在比率(グリシジルオキシ基/ベンジルオキシ基)が90/10～30/70となる割合である分子構造を有することを特徴とする新規エポキシ樹脂。

【請求項8】

20

フェノール樹脂(a)と、下記構造式(2)

【化6】



(式中、Zはハロゲン原子を表す。)

で表されるベンジル化剤(b)とをアルカリ触媒の存在下に反応させ、次いで、得られたベンジルオキシ基含有フェノール樹脂にエピハロヒドリンを反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は得られる硬化物の難燃性や誘電特性に優れ、半導体封止材、プリント回路基板、塗料、注型用途等に好適に用いる事が出来る硬化性樹脂組成物、その硬化物及び新規エポキシ樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂に代表されるエポキシ樹脂は、塗料、接着剤、成形材料、フォトレジスト原料等として広く用いられており、硬化物において優れた耐熱性や耐湿性を発現することから半導体封止材やプリント回路基板等の分野で幅広く用いられている。

40

【0003】

これらの半導体封止材やプリント回路基板等のエレクトロニクス分野では、近年、絶縁材料に難燃性を付与するために臭素等のハロゲン系難燃剤がアンチモン化合物とともに配合されている。しかし、近年の環境・安全への取り組みのなかで、ダイオキシン発生が懸念されるハロゲン系難燃剤を用いず、且つ発ガン性が疑われているアンチモン化合物を用いない環境・安全対応型の難燃化方法の開発が強く要求されている。また半導体封止材料の非ハロゲン化は半導体装置の高温放置信頼性の改良にも大きく貢献する技術と期待されている。

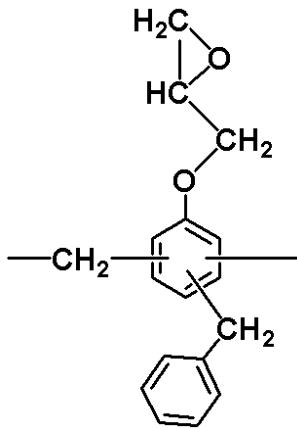
50

【 0 0 0 4 】

それらの要求に対応するための手段として、例えば、ベンジル化ポリフェノールのエポキシ化物、例えば、下記構造式

【 0 0 0 5 】

【化 1】



10

で表される構造部位を繰り返し単位とするベンジル化エポキシ樹脂を用いることにより、一般的なフェノールノボラック型エポキシ樹脂と比較して、芳香族性が上がり、エポキシ当量も高まるために、エポキシ樹脂硬化物の難燃性を改善する技術が知られている（特許文献 1 参照）。

20

【 0 0 0 6 】

然し乍ら、上記ベンジル化エポキシ樹脂は、一般的なフェノールノボラック型エポキシ樹脂と比較して、芳香族性が上がり、エポキシ樹脂硬化物の難燃性の改良効果が認められるものの、近年要求されるレベルには至っていないものであった。加えて、前記エレクトロニクス分野、特に電子部品の分野では、高周波デバイスなど、電子部品材料の高周波化への対応が急務であり、電子部品関連材料には誘電正接の低い材料が求められているところ、該ベンジル化フェノール樹脂はその硬化物において誘電正接が高く、高周波デバイスなどの電子部品材料へ適用できないものであった。

30

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開平 8 - 1 2 0 0 3 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

従って、本発明が解決しようとする課題は、優れた難燃性を発現し、より低い誘電正接を実現するエポキシ樹脂組成物、その硬化物、これらの性能を与える新規エポキシ樹脂、及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、フェノールノボラック樹脂等にベンジルエーテル構造を導入しエポキシ化することにより、優れた難燃性と誘電正接を著しく低減できることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【 0 0 1 0 】

即ち、本発明は、ノボラック型エポキシ樹脂等の芳香族系エポキシ樹脂にベンジルエーテル構造を導入することにより、優れた難燃性と低誘電正接を著しく低減できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 1 】

即ち、本発明は、芳香族系エポキシ樹脂（A）及び硬化剤（B）を必須成分とする硬化性樹脂組成物であって、前記芳香族系エポキシ樹脂（A）が、その分子構造中にベンジルオ

50

キシ基を芳香核上の置換基として有するものであることを特徴とするエポキシ樹脂組成物に関する。

本発明は、更に、前記熱硬化性樹脂組成物を硬化反応させてなることを特徴とする樹脂硬化物に関する。

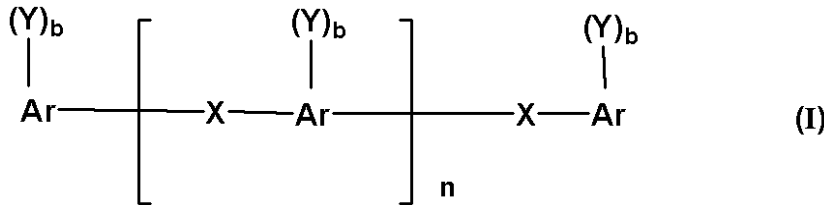
本発明は、更に、前記芳香族系エポキシ樹脂（A）及び硬化剤（B）に加え、無機質充填材を組成物中70～95質量%となる割合で含有することを特徴とする半導体封止材料に関する。

【0012】

本発明は、更に、下記構造式（I）

【0013】

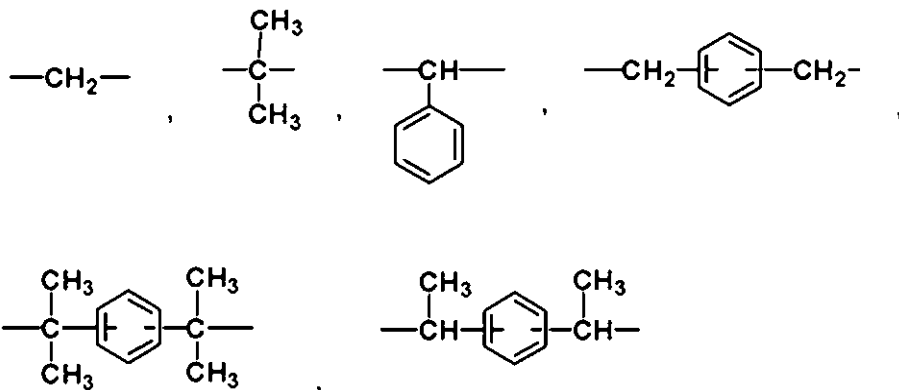
【化2】



〔式中、Arは、ベンゼン環、ナフタレン環、又は、炭素原子数1～4のアルキル基若しくはアルコキシ基で核置換されたベンゼン環若しくはナフタレン環を表し、Xは下記構造式

【0014】

【化3】



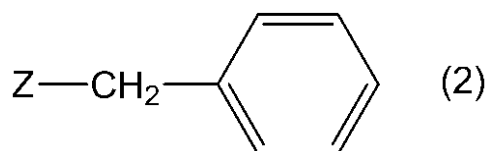
からなる群から選択される結節基を表し、Yは水酸基又はベンジルオキシ基を表し、bは1又は2の整数であり、nは繰り返し単位の平均で1～20の数を表す。]

で表される分子構造を有するものであって、かつ、前記構造式（I）中のYとしてグリシジルオキシ基とベンジルオキシ基とが共存しており、それらの存在比率（グリシジルオキシ基／ベンジルオキシ基）が90/10～30/70となる割合である分子構造を有することを特徴とする新規エポキシ樹脂に関する。

本発明は、更に、フェノール樹脂（a）と、下記構造式（2）

【0015】

【化4】



（式中、Zはハロゲン原子を表す。）

で表されるベンジル化剤（b）とをアルカリ触媒の存在下に反応させ、次いで、得られたフェノール樹脂にエピハロヒドリンを反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造方

10

20

30

40

50

法に関する。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、硬化物において優れた難燃性を発現すると共に、近年の高周波タイプの電子部品関連材料に適する低誘電正接を実現できる熱硬化性樹脂組成物、その硬化物、これらの性能を与える新規フェノール樹脂、及びその製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明を詳細に説明する。

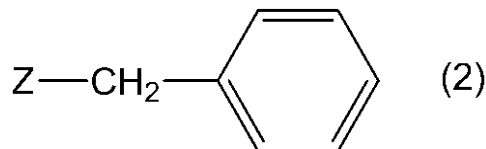
本発明で用いる前記芳香族系エポキシ樹脂(A)は、その分子構造中にベンジルオキシ基をフェノール樹脂構造中の芳香核上の置換基として有することを特徴としている。本発明では、このように該芳香族系エポキシ樹脂(A)の分子構造中にベンジルオキシ基を有することから、エポキシ基と硬化剤との硬化反応によって生成する2級水酸基の動きが抑制され、硬化物における誘電正接を従来になく低減させることができる。更に、硬化物の燃焼時にベンジルオキシ基と芳香核との結合が比較的容易に解離し易いことから、燃焼時の酸素のトラップやチャーの形成が容易になり、極めて優れた難燃性を発現する。

【0021】

また、前記芳香族系エポキシ樹脂(A)は、具体的には、原料となるフェノール樹脂(a)(以下、これを「原料フェノール樹脂(a)」と略記する。)のフェノール性水酸基に対して、下記構造式(2)

【0022】

【化7】



(式中、Zはハロゲン原子を表す。)で表されるベンジル化剤(b)をアルカリ触媒の存在下に反応させて得られる、フェノール性水酸基とベンジルオキシ基とが共存する分子構造を有するベンジル化フェノール樹脂をグリシジルエーテル化して得られる分子構造を有するものが挙げられる。

【0023】

本発明では、前記したとおり、燃焼時にベンジルオキシ基と芳香核との結合が比較的容易に解離し易い他、分子構造中の芳香族含有率が高くなり、優れた難燃性を発現する。更に、前記ベンジル化剤(b)は、原料フェノール樹脂(a)中のフェノール性水酸基と反応することから、硬化反応時に生成する2級水酸基の数が減少する他、前記したとおり該2級水酸基の動きが適正に抑えられ、誘電正接を効果的に低減させることができる。特に、ベンジルエーテル基という比較的極性の高い官能基を導入しながらも優れた誘電特性を発現することは特筆すべき点である。

【0024】

ここでベンジル化剤(b)を反応させる原料フェノール樹脂(a)は、具体的には、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、アルコキシ基含有フェノールノボラック樹脂、アルコキシ基含有クレゾールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂(通称、ザイロック樹脂)、ナフトールアラルキル樹脂、アルコキシ基含有フェノールアラルキル樹脂、フェノールベンズアルデヒド樹脂、ナフトールベンズアルデヒド樹脂、フェノールナフトアルデヒド樹脂、ナフトールナフトアルデヒド樹脂、フェノールビフェニルアラルキル樹脂、ナフトールビフェニルアラルキル樹脂等のフェノール性水酸基含有芳香族化合物と芳香族アルデヒドとの反応生成物; アミノトリアジン変性フェノール樹脂(メラミンやベンゾグアナミンなどでフェノール核が連結された多価フェノール化合物)、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

10

20

30

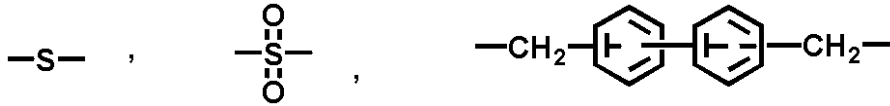
40

50

ール化合物)等の多価フェノール化合物、その他、フェノール骨格が下記構造式

【0025】

【化8】



で表される何れかの結合部位で結節された分子構造を有するフェノール樹脂が挙げられる。

【0026】

本発明で用いる芳香族系エポキシ樹脂(A)は、前記した原料フェノール樹脂(a)のフェノール性水酸基にベンジル化剤(b)を反応させて得られる、水酸基とベンジルオキシ基とが共存する分子構造を有するベンジル化フェノール樹脂をグリシジルエーテル化して得られる分子構造を有するものであるが、ここで該芳香族系エポキシ樹脂(A)中のエポキシ当量は150~600g/eqの範囲であることが難燃性及び耐熱性が良好となる点から好ましく、特に200~400g/eq.の範囲であることが好ましい。

10

【0027】

また、芳香族系エポキシ樹脂(A)中のベンジルオキシ基の含有量は3~45重量%となる範囲であることが難燃性と低誘電正接の点から好ましい。ここで、芳香族系エポキシ樹脂(A)中のベンジルオキシ基の含有量は、芳香族系エポキシ樹脂(A)の総質量に対する、該芳香族系エポキシ樹脂(A)中に存在するベンジルオキシ基の質量の総量を百分率で示したものである。

20

【0028】

また、芳香族系エポキシ樹脂(A)は、グリシジルオキシ基に対するベンジルオキシ基の存在比率が高い方が、難燃性が良好となり誘電正接が低くなる。一方、ベンジルオキシ基に対するグリシジルオキシ基の存在比率が高い方が、架橋密度が高くなり耐熱性が良好なものとなる。これらの性能バランスの点から、芳香族系エポキシ樹脂(A)中のグリシジルオキシ基と、ベンジルオキシ基との存在比は、グリシジルオキシ基/ベンジルオキシ基 = 90/10~30/70の範囲であることが好ましい。

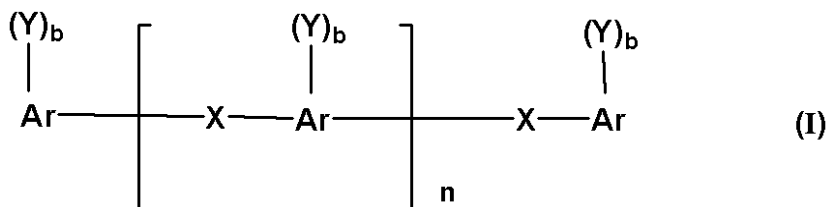
【0029】

本発明では前記した芳香族系エポキシ樹脂(A)の中でも、特に、硬化物の難燃性がより高くなる点から、下記構造式(I)

30

【0030】

【化9】

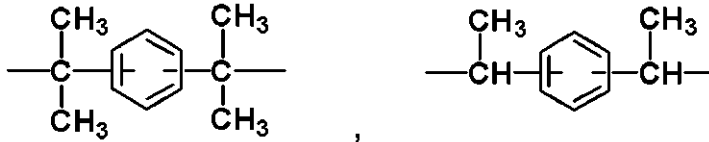
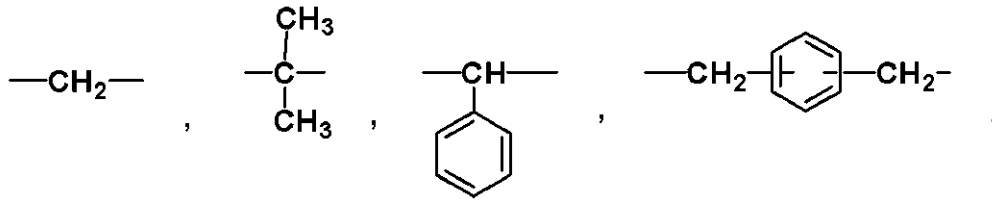


40

[式中、Arは、ベンゼン環、ナフタレン環、又は、炭素原子数1~4のアルキル基若しくはアルコキシ基で核置換されたベンゼン環若しくはナフタレン環を表し、Xは下記構造式

【0031】

【化10】



10

からなる群から選択される結節基を表し、Yはグリシジルオキシ基又はベンジルオキシ基を表し、bは1又は2の整数であり、nは繰り返し単位の平均で1～20の数を表す。]で表される分子構造を有し、かつ、前記構造式(I)中のYとしてベンジルオキシ基とグリシジルオキシ基とが共存しており、それらの存在比率[ベンジルオキシ基/グリシジルオキシ基]がモル基準で90/10～30/70となる割合となるものが、硬化物の難燃性に格段に優れる点から好ましい。

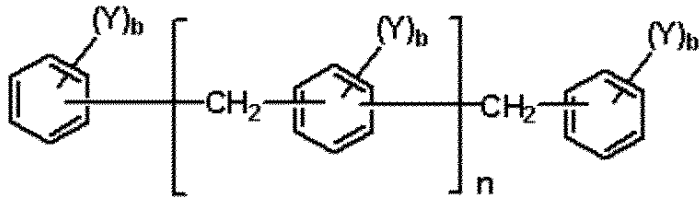
【0032】

20

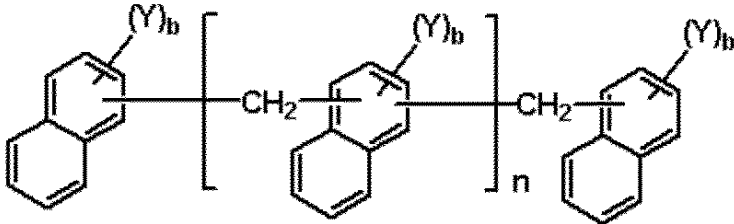
上記した構造式(I)を満たす芳香族系エポキシ樹脂(A)としては、具体的には下記構造式A1～A13で表されるものが挙げられる。

【0033】

【化 1 1】

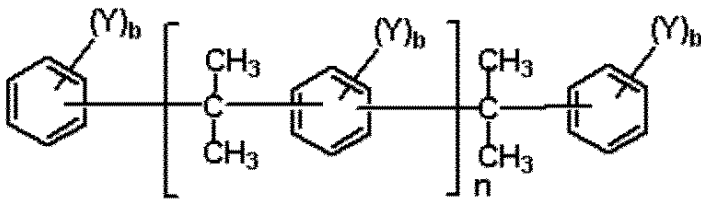


A1



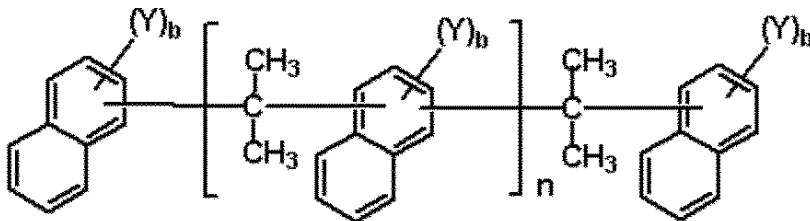
A2

10

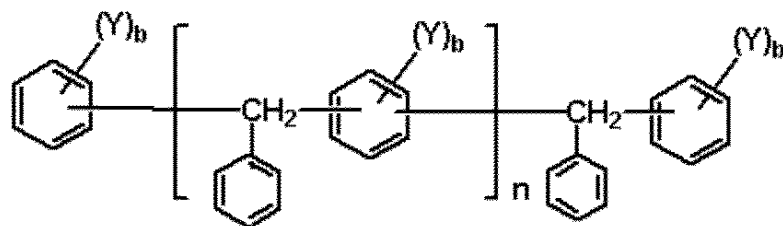


A3

20

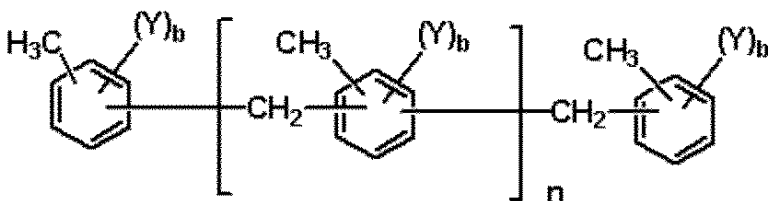


A4



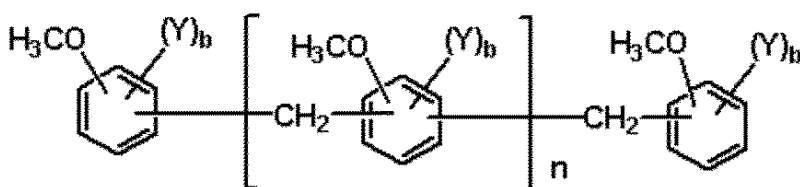
A5

30



A6

40

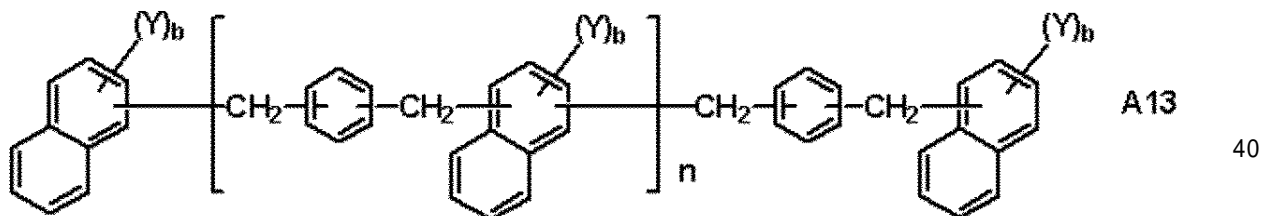
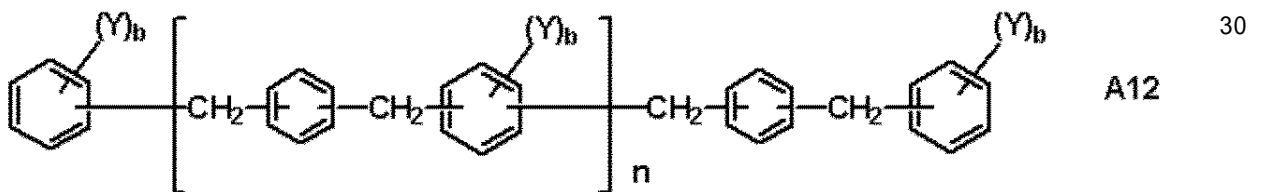
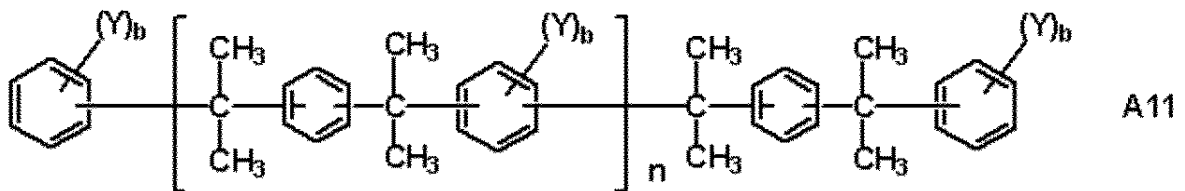
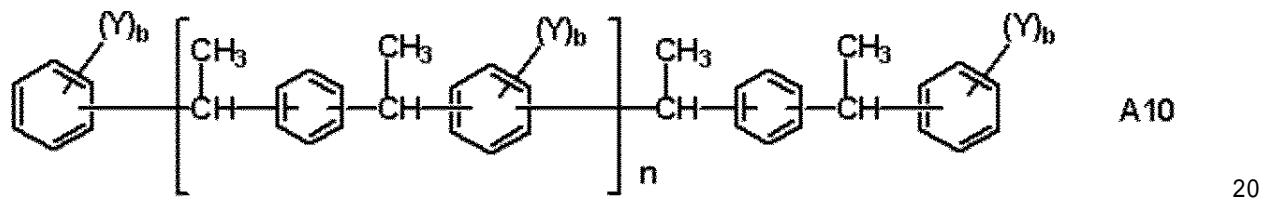
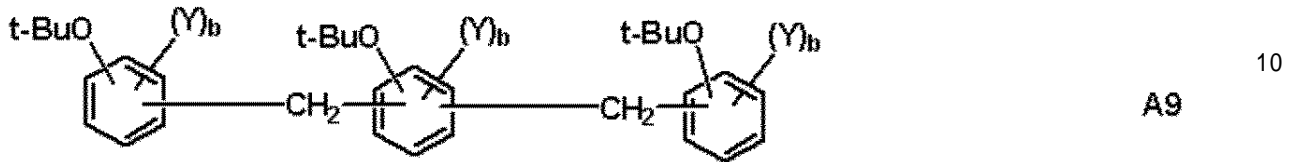
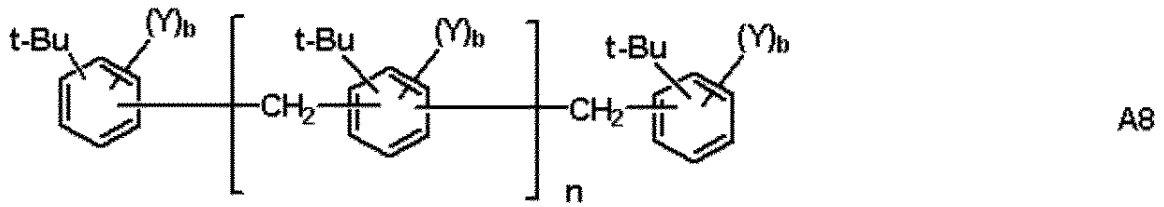


A7

【 0 0 3 4 】

50

【化12】



【0035】

上記した構造式(1)を満たす芳香族系エポキシ樹脂(A)のなかでも特に、Arがベンゼン環であって、かつ、又は、メチル基又はメトキシ基で核置換されたベンゼン環であって、Xが下記構造式

【0036】

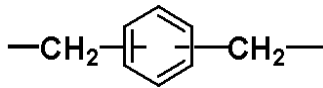
【化13】



又は

【 0 0 3 7 】

【 化 1 4 】



であるものが難燃性の点から好ましく、特にこれらの構造の中でも特に、Arがベンゼン環であるものが好ましい。

10

【 0 0 3 8 】

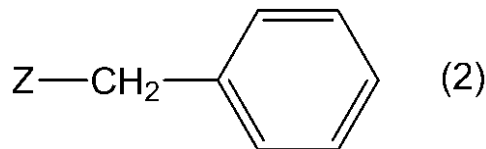
前記芳香族系エポキシ樹脂(A)は、前記したとおり、原料フェノール樹脂(a)のフェノール性水酸基にベンジル化剤(b)を反応させ、次いで、得られたベンジルオキシ基含有フェノール樹脂をグリシジルエーテル化することにより製造できるものであるが、具体的には、以下に詳述する本発明のエポキシ樹脂の製造方法によって製造することが好ましい。

【 0 0 3 9 】

即ち、本発明の製造方法は、フェノール樹脂(a)と、下記構造式(2)

【 0 0 4 0 】

【 化 1 5 】



20

(式中、Zはハロゲン原子を表す。)

で表されるベンジル化剤(b)とをアルカリ触媒の存在下に反応させ、次いで、得られたベンジルオキシ基含有フェノール樹脂にエピハロヒドリンを反応させる方法である。

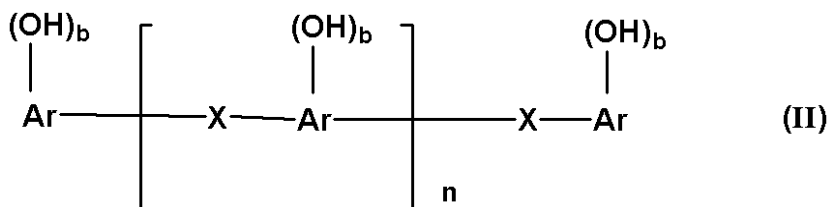
【 0 0 4 1 】

ここで、原料フェノール樹脂(a)としては、前記したものがいずれも使用できるが、特に硬化物の難燃性に優れる点から下記構造式(II)

30

【 0 0 4 2 】

【 化 1 6 】

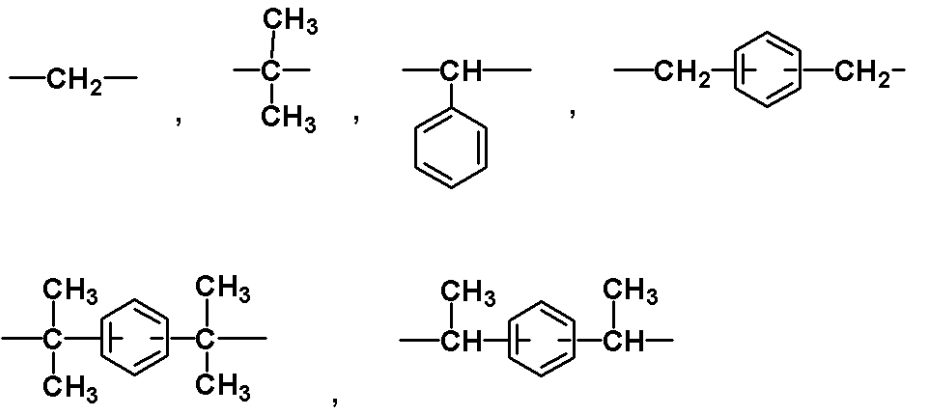


[式中、Arは、ベンゼン環、ナフタレン環、又は、炭素原子数1~4のアルキル基若しくはアルコキシ基で核置換されたベンゼン環若しくはナフタレン環を表し、Xは下記構造式

40

【 0 0 4 3 】

【化 17】



10

からなる群から選択される結節基を表し、 b は 1 又は 2 の整数であり、 n は繰り返し単位の平均で 1 ~ 20 の数を表す。]

で表される分子構造を有するフェノール樹脂であることが好ましい。

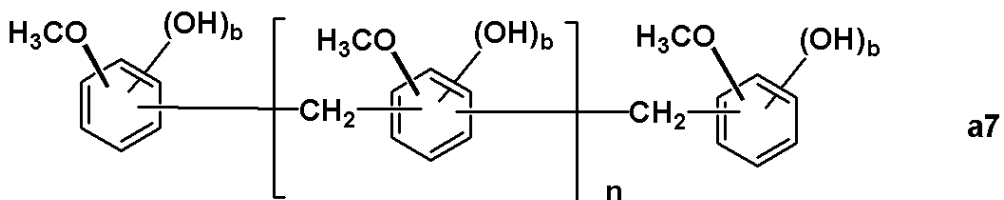
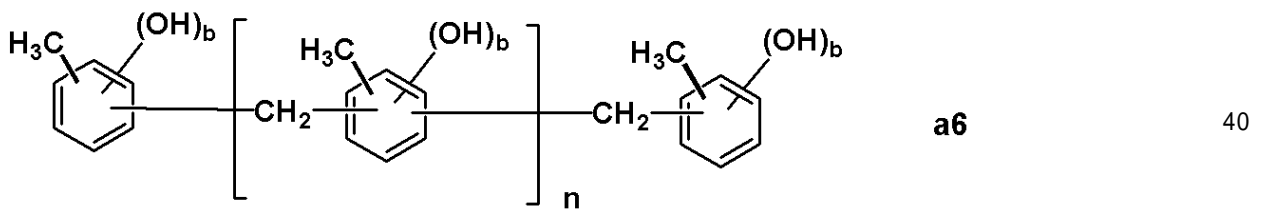
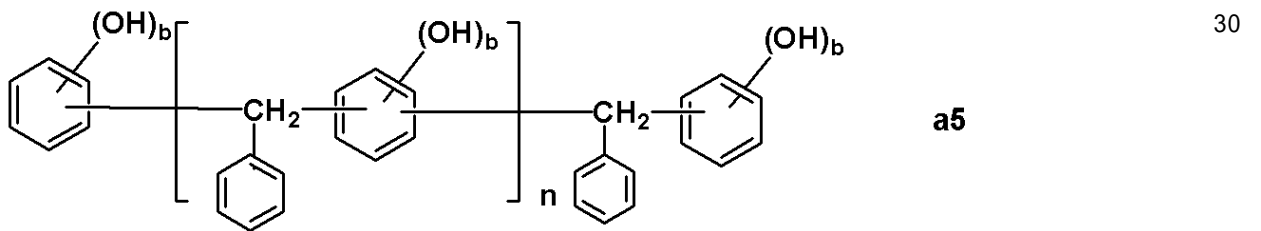
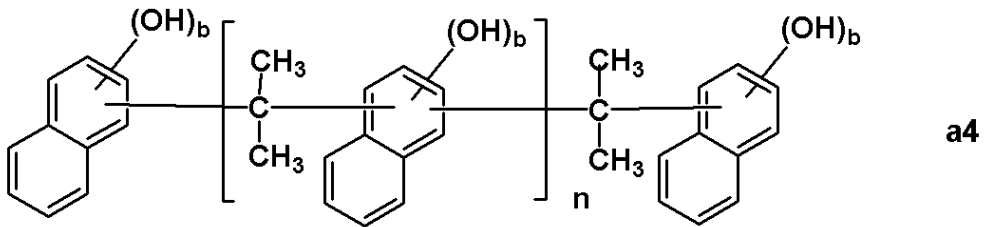
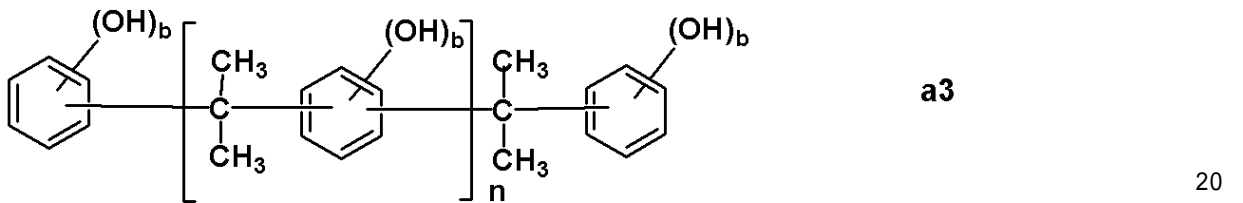
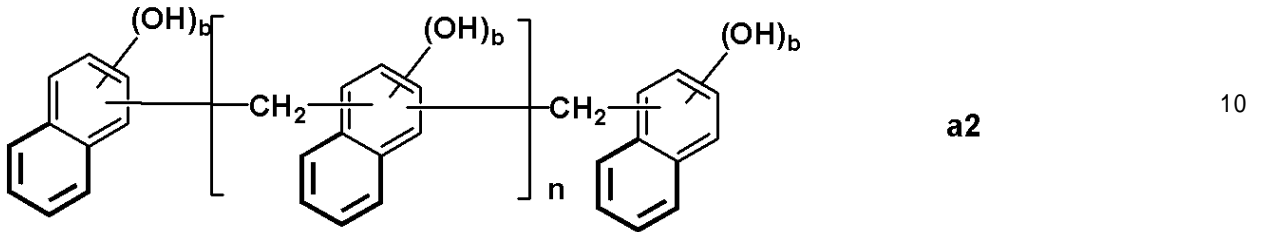
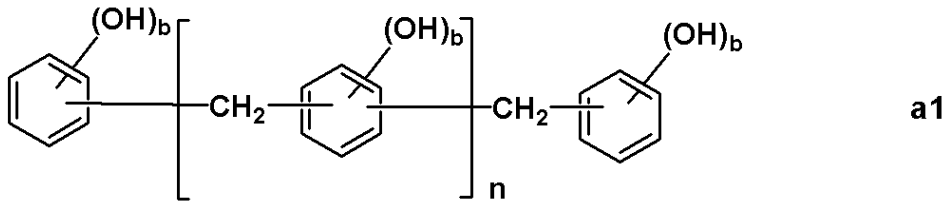
【0044】

上記した構造式(II)を満たすフェノール樹脂(A)としては、具体的には下記構造式 a1 ~ a13 で表されるものが挙げられる。

【0045】

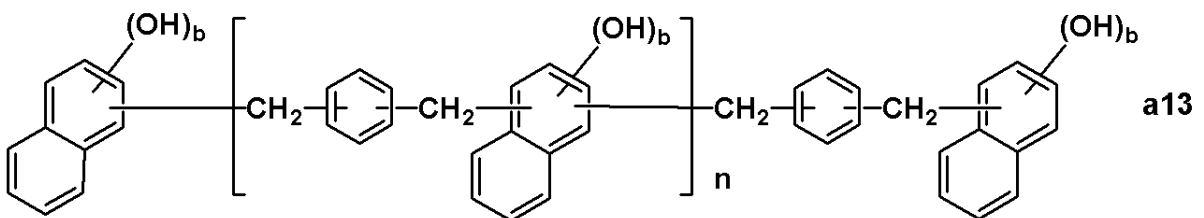
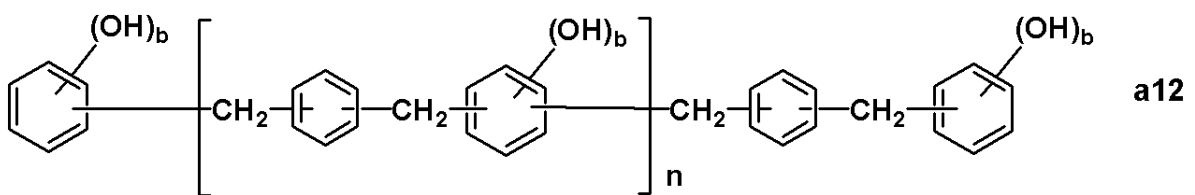
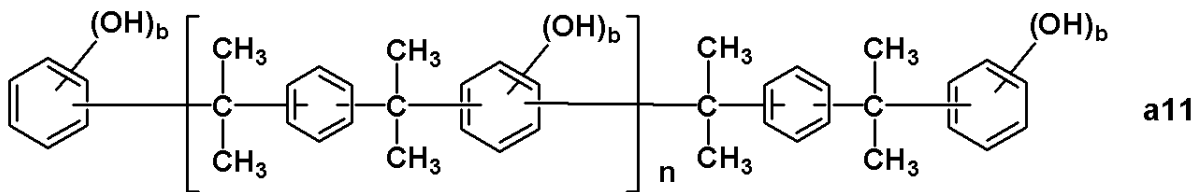
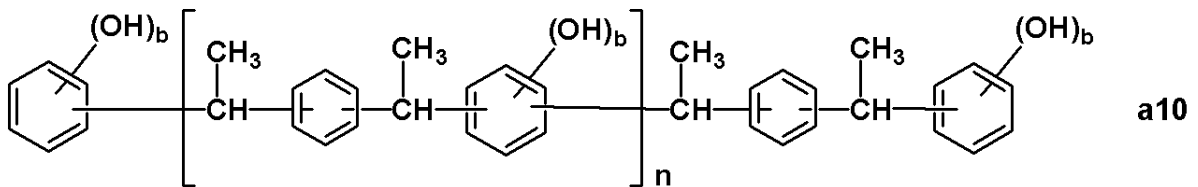
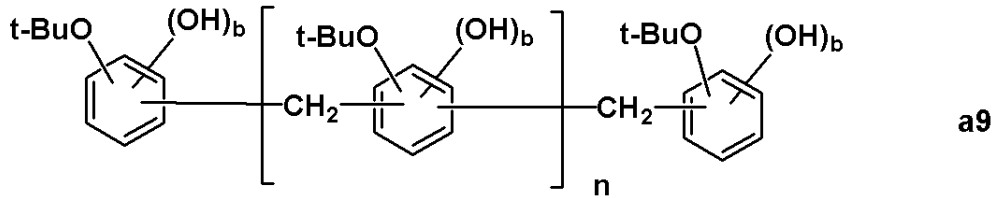
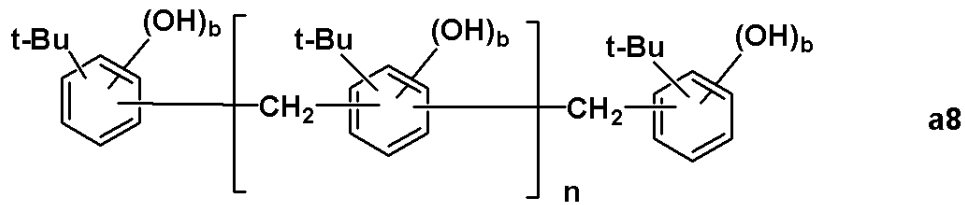
20

【化 1 8】



【 0 0 4 6 】

【化19】



【0047】

上記した構造式(II)を満たす原料フェノール樹脂(a)のなかでも特に、Arがベンゼン環であって、かつ、又は、メチル基又はメトキシ基で核置換されたベンゼン環であって、Xが下記構造式

【0048】

【化20】



10

20

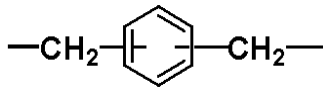
30

40

50

又は

【 0 0 4 9 】
【 化 2 1 】



であるものが難燃性の点から好ましく、特にこれらの構造の中でも特に、Arがベンゼン環であるものが好ましい。

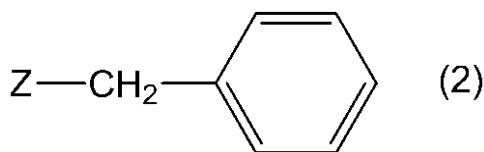
10

【 0 0 5 0 】

次に、上記原料フェノール樹脂 (a) と反応させる、ベンジル化剤 (b) は、下記構造式 (2)

【 0 0 5 1 】

【 化 2 2 】



(式中、Zはハロゲン原子を表す。)

20

で表されるものである。ここで、構造式 (2) 中、「Z」で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、弗素原子が挙げられる。これらのなかでも原料フェノール樹脂 (a) との反応性が良好なものとなる点から塩素原子であることが好ましい。

【 0 0 5 2 】

前記構造式 (2) で表されるベンジル化剤 (b) は、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

上記した原料フェノール樹脂 (a) と前記ベンジル化剤 (b) とを反応させる方法は、具体的には、原料フェノール樹脂 (a) と前記ベンジル化剤 (b) とを実質的に同時に仕込み、適当な触媒の存在下で加熱攪拌して反応を行う方法、また、原料フェノール樹脂 (a) と適当な触媒の混合液に、前記ベンジル化剤 (b) を連続的乃至断続的に系内に加えることによって、反応を行う方法などが挙げられる。尚、ここで実質的に同時とは、加熱によって反応が加速されるまでの間に全ての原料を仕込むことを意味する。

30

【 0 0 5 4 】

ここで用いるアルカリ触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、金属ナトリウム、金属リチウム、水素化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機アルカリ類などが挙げられる。その使用量はベンジル化剤 (b) のモル数に対して、1.0 ~ 2.0 倍になる範囲であることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

原料フェノール樹脂 (a) とベンジル化剤 (b) との反応仕込み比率としては、特に限定されないが、原料フェノール樹脂 (a) 中に含まれるヒドロキシル基とベンジル化剤 (b) とのモル比が 100 / 2 ~ 100 / 98 となる割合であること、特に、難燃性及び誘電正接といった特性と、耐熱性とのバランスに優れる点から、モル比が 90 / 10 ~ 30 / 70 となる割合であることが好ましい。

40

【 0 0 5 6 】

この反応を行う際、必要に応じて有機溶剤を使用することができる。使用できる有機溶剤は、具体的には、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。有機溶剤の使用量としては仕込み原料の総質量に対して通常 10 ~ 500 質量%、好ましくは 30 ~ 250 質量%である。また反応温度としては 20 ~ 150 の範囲であることが好ましく、特

50

に40～120の範囲であることがより好ましい。また反応時間は、特に制限されないが、通常、1～10時間の範囲である。

【0057】

また、得られるベンジルオキシ基含有フェノール樹脂の着色が大きい場合は、それを抑制するために、酸化防止剤や還元剤を添加しても良い。前記酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば2,6-ジアルキルフェノール誘導体などのヒンダードフェノール系化合物や2価のイオウ系化合物や3価のリン原子を含む亜リン酸エステル系化合物などが挙げられる。前記還元剤としては特に限定されないが、例えば次亜リン酸、亜リン酸、チオ硫酸、亜硫酸、ヒドロサルファイトまたはこれら塩や亜鉛などが挙げられる。

【0058】

反応終了後、反応混合物のpH値が4～7になるまで中和あるいは水洗処理を行う。中和処理や水洗処理は常法にしたがって行えばよい。例えばアルカリ触媒を用いた場合は酢酸、燐酸、燐酸ナトリウム等の酸性物質を中和剤として用いることができる。中和あるいは水洗処理を行った後、減圧加熱下で、未反応ベンジルハライドや有機溶剤、副生物を除去し生成物の濃縮を行い、ベンジルオキシ基含有フェノール樹脂を得ることが出来る。ここで回収した未反応原料は再利用してもよい。また、反応終了後の処理操作のなかに、精密濾過工程を導入することが無機塩や異物類を精製除去することができる点から、より好ましい。

【0059】

次いで、得られた、ベンジルオキシ基含有フェノール樹脂と、エピハロヒドリンとを反応させることによって目的とするエポキシ樹脂(A)が得られる。具体的には、例えば、ベンジルオキシ基含有フェノール樹脂中のフェノール性水酸基1モルに対し、エピハロヒドリン2～10モルを添加し、更に、フェノール性水酸基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は反応混合物中に連続的に戻す方法でもよい。

【0060】

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。なかでも工業的入手が容易なことからエピクロロヒドリンが好ましい。

【0061】

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10～55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、極性を調整するために適宜二種以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

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0.1～3.0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。

10

【 0 0 6 3 】

本発明のエポキシ樹脂組成物において、前記エポキシ樹脂(A)を単独で用いてもよいが、または本発明の効果を損なわない範囲で他のエポキシ樹脂を使用してもよい。具体的には、エポキシ樹脂成分の全質量に対して前記フェノール樹脂(A)が50質量%以上、好ましくは70質量%以上となる範囲で他のエポキシ樹脂を併用することができる。

【 0 0 6 4 】

前記エポキシ樹脂(A)と併用され得る他のエポキシ樹脂としては、種々のエポキシ樹脂を用いることができるが、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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、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、ピフェニルノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのなかでもフェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ピフェニルノボラック型エポキシ樹脂や、ナフタレン骨格を含有する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や、結晶性の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、キサントン型エポキシ樹脂や、アルコキシ基含有芳香環変性ノボラック型エポキシ樹脂(ホルムアルデヒドでグリシジル基含有芳香環及びアルコキシ基含有芳香環が連結された化合物)等が難燃性に優れた硬化物が得られる点から特に好ましい。

20

30

【 0 0 6 5 】

本発明のエポキシ樹脂組成物に用いる硬化剤(B)は、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が挙げられる。具体的には、アミン系化合物としてはジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、イミダゾール、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、酸無水物系化合物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられ、フェノール系化合物としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂(ザイロック樹脂)、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、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

40

50

ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール化合物）、ビフェニル変性ナフトール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物）、アミノトリアジン変性フェノール樹脂（メラミン、ベンゾグアナミンなどでフェノール核が連結された多価フェノール化合物）やアルコキシ基含有芳香環変性ノボラック樹脂（ホルムアルデヒドでフェノール核及びアルコキシ基含有芳香環が連結された多価フェノール化合物）等の多価フェノール化合物が挙げられる。

【0066】

これらの中でも、特に芳香族骨格を分子構造内に多く含むものが難燃効果の点から好ましく、具体的には、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、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂、ビフェニル変性ナフトール樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂、アルコキシ基含有芳香環変性ノボラック樹脂（ホルムアルデヒドでフェノール核及びアルコキシ基含有芳香環が連結された多価フェノール化合物）が難燃性に優れることから好ましい。

10

【0067】

本発明のエポキシ樹脂組成物におけるエポキシ樹脂（A）と硬化剤（B）の配合量としては、特に制限されるものではないが、得られる硬化物特性が良好である点から、エポキシ樹脂（A）のエポキシ基の合計1当量に対して、硬化剤（B）中の活性基が0.7～1.5当量になる量が好ましい。

20

【0068】

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

【0069】

以上詳述した本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂又はその硬化剤について、その分子構造の選択によっては、当該樹脂自体が優れた難燃性付与効果を有するものである為、従来用いられている難燃剤を配合しなくても、硬化物の難燃性が良好である。しかしながら、より高度な難燃性を発揮させるために、例えば半導体封止材料の分野においては、封止工程での成形性や半導体装置の信頼性を低下させない範囲で、実質的にハロゲン原子を含有しない非ハロゲン系難燃剤を配合してもよい。

30

【0070】

かかる非ハロゲン系難燃剤を配合した硬化性樹脂組成物は、実質的にハロゲン原子を含有しないものであるが、例えばエポキシ樹脂に含まれるエピハロヒドリン由来の5000ppm以下程度の微量の不純物によるハロゲン原子は含まれていても良い。

【0071】

前記非ハロゲン系難燃剤としては、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用いることも可能である。

40

【0072】

前記リン系難燃剤としては、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。

【0073】

50

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。

【0074】

前記有機リン系化合物としては、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。

【0075】

それらの配合量としては、リン系難燃剤の種類、硬化性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、エポキシ樹脂、硬化剤、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硬化性樹脂組成物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は0.1~2.0質量部の範囲で配合することが好ましく、有機リン化合物を使用する場合は同様に0.1~10.0質量部の範囲で配合することが好ましく、特に0.5~6.0質量部の範囲で配合することが好ましい。

【0076】

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

【0077】

前記窒素系難燃剤としては、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。

【0078】

前記トリアジン化合物としては、例えば、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メロン、メラム、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、ポリリン酸メラミン、トリグアナミン等の他、例えば、(i)硫酸グアニルメラミン、硫酸メレム、硫酸メラムなどの硫酸アミノトリアジン化合物、(ii)フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール等のフェノール類と、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およびホルムアルデヒドとの共縮合物、(iii)前記(ii)の共縮合物とフェノールホルムアルデヒド縮合物等のフェノール樹脂類との混合物、(iv)前記(ii)、(iii)を更に桐油、異性化アマニ油等で変性したもの等が挙げられる。

【0079】

前記シアヌル酸化合物の具体例としては、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。

【0080】

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、硬化性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、エポキシ樹脂、硬化剤、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硬化性樹脂組

10

20

30

40

50

成物 100 質量部中、0.05 ~ 10 質量部の範囲で配合することが好ましく、特に 0.1 ~ 5 質量部の範囲で配合することが好ましい。

【0081】

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。

【0082】

前記シリコン系難燃剤としては、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。

【0083】

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、硬化性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、エポキシ樹脂、硬化剤、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硬化性樹脂組成物 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。

10

【0084】

前記無機系難燃剤としては、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。

【0085】

前記金属水酸化物の具体例としては、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。

20

【0086】

前記金属酸化物の具体例としては、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。

【0087】

前記金属炭酸塩化合物の具体例としては、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。

30

【0088】

前記金属粉の具体例としては、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。

【0089】

前記ホウ素化合物の具体例としては、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。

【0090】

前記低融点ガラスの具体例としては、例えば、シープリー（ボクスイ・ブラウン社）、水和ガラス $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgO}$ 系、 $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{MgO}$ 系、 $\text{P} - \text{Sn} - \text{O} - \text{F}$ 系、 $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TeO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系、ホウ珪酸鉛系等のガラス状化合物を挙げることができる。

40

【0091】

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、硬化性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、エポキシ樹脂、硬化剤、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硬化性樹脂組成物 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く、特に 0.

50

5 ~ 15 質量部の範囲で配合することが好ましい。

【0092】

前記有機金属塩系難燃剤としては、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。

【0093】

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、硬化性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、エポキシ樹脂、硬化剤、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硬化性樹脂組成物100質量部中、0.005~10質量部の範囲で配合することが好ましい。

10

【0094】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて無機質充填材を配合することができる。前記無機質充填材としては、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砕状、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、硬化性樹脂組成物の全体量に対して65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

【0095】

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

【0096】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記した各成分を均一に混合することにより得られる。本発明のエポキシ樹脂、硬化剤、更に必要により硬化促進剤の配合された本発明の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硬化物とすることができる。該硬化物としては積層物、注型物、接着層、塗膜、フィルム等の成形硬化物が挙げられる。

30

【0097】

本発明のエポキシ樹脂組成物が用いられる用途としては、半導体封止材料、電気積層板や電子回路基板用絶縁材料、樹脂注型材料、接着剤、ビルドアップ基板用層間絶縁材料、ビルドアップ用接着フィルム等が挙げられる。また、これら各種用途のうち、電気積層板や電子回路基板用絶縁材料、ビルドアップ用接着フィルム用途では、コンデンサ等の受動部品やICチップ等の能動部品を基板内に埋め込んだ所謂電子部品内蔵用基板用の絶縁材料として用いることができる。これらの中でも、半導体封止材料に用いることが好ましい。

40

【0098】

半導体封止材用に調製された熱硬化性樹脂組成物を作製するためには、エポキシ樹脂と硬化剤、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混合して熔融混合型の硬化性樹脂組成物を得ればよい。その際、充填剤としては、通常シリカが用いられるが、その充填率は硬化性樹脂組成物100質量部当たり、充填剤を30~95質量%の範囲が用いることが好ましく、中でも、難燃性や耐湿性や耐ハンダクラック性の向上、線膨張係数の低下を図るためには、70質量部以上が特に好ましく、それらの効果を格段に上げるためには、80質量部以上が一層その効果を高めることができる。半導体パッケージ成形としては、該組成物を注型、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50~200で2~10時間加熱する

50

ことにより成形物である半導体装置を得る方法がある。

【0099】

本発明のエポキシ樹脂組成物をプリント回路基板用組成物に加工するには、例えばプリプレグ用樹脂組成物とすることができる。該熱硬化性樹脂組成物の粘度によっては無溶媒で用いることもできるが、有機溶剤を用いてワニス化することでプリプレグ用樹脂組成物とすることが好ましい。前記有機溶剤としては、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド等の沸点が160以下の極性溶剤を用いることが好ましく、単独でも2種以上の混合溶剤としても使用することができる。得られた該ワニスを、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の各種補強基材に含浸し、用いた溶剤種に応じた加熱温度、好ましくは50~170で加熱することによって、硬化物であるプリプレグを得ることができる。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20~60質量%となるように調製することが好ましい。また該硬化性樹脂組成物を用いて銅張り積層板を製造する場合は、上記のようにして得られたプリプレグを、常法により積層し、適宜銅箔を重ねて、1~10MPaの加圧下に170~250で10分~3時間、加熱圧着させることにより、銅張り積層板を得ることができる。

10

【0100】

本発明のエポキシ樹脂組成物をレジストインキとして使用する場合には、例えば該硬化性樹脂組成物(II)の硬化剤としてカチオン重合触媒を用い、更に、顔料、タルク、及びフィラーを加えてレジストインキ用組成物とした後、スクリーン印刷方式にてプリント基板上に塗布した後、レジストインキ硬化物とする方法が挙げられる。

20

【0101】

本発明のエポキシ樹脂組成物を導電ペーストとして使用する場合には、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異方性導電膜用組成物とする方法、室温で液状である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方法が挙げられる。

【0102】

本発明のエポキシ樹脂組成物からビルドアップ基板用層間絶縁材料を得る方法としては例えば、ゴム、フィラーなどを適宜配合した当該硬化性樹脂組成物を、回路を形成した配線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。その後、必要に応じて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、凹凸を形成させ、銅などの金属をめっき処理する。前記めっき方法としては、無電解めっき、電解めっき処理が好ましく、また前記粗化剤としては酸化剤、アルカリ、有機溶剤等が挙げられる。このような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電層を交互にビルドアップして形成することにより、ビルドアップ基盤を得ることができる。但し、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。また、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、170~250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

本発明のエポキシ樹脂組成物からビルドアップ用接着フィルムを製造する方法は、例えば、本発明のエポキシ樹脂組成物を、支持フィルム上に塗布し樹脂組成物層を形成させて多層プリント配線板用の接着フィルムとする方法が挙げられる。

40

【0103】

本発明のエポキシ樹脂組成物をビルドアップ用接着フィルムに用いる場合、該接着フィルムは、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上記各成分を配合することが好ましい。

【0104】

ここで、多層プリント配線板のスルーホールの直径は通常0.1~0.5mm、深さは通

50

常 0.1 ~ 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 1 0 5 】

上記した接着フィルムを製造する方法は、具体的には、ワニス状の本発明の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、このワニス状の組成物を塗布し、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させてエポキシ樹脂組成物の層 (X) を形成させることにより製造することができる。

【 0 1 0 6 】

形成される層 (X) の厚さは、通常、導体層の厚さ以上とする。回路基板が有する導体層の厚さは通常 5 ~ 70 μ m の範囲であるので、樹脂組成物層の厚さは 10 ~ 100 μ m の厚みを有するのが好ましい。

10

【 0 1 0 7 】

なお、本発明における層 (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 1 0 8 】

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「 P E T 」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、ポリイミド、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。

20

【 0 1 0 9 】

支持フィルムの厚さは特に限定されないが、通常 10 ~ 150 μ m であり、好ましくは 25 ~ 50 μ m の範囲で用いられる。また保護フィルムの厚さは 1 ~ 40 μ m とするのが好ましい。

【 0 1 1 0 】

上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。接着フィルムを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。

30

【 0 1 1 1 】

次に、上記のようして得られた接着フィルムを用いて多層プリント配線板を製造する方法は、例えば、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、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バッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。またラミネートを行う前に接着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。

【 0 1 1 2 】

ラミネートの条件は、圧着温度 (ラミネート温度) を好ましくは 70 ~ 140 、圧着圧力を好ましくは 1 ~ 11 k g f / c m ² (9 . 8 × 10 ⁴ ~ 107 . 9 × 10 ⁴ N / m ²) とし、空気圧 20 m m H g (26 . 7 h P a) 以下の減圧下でラミネートすることが好ましい。

40

【 0 1 1 3 】

本発明の硬化物を得る方法としては、一般的な硬化性樹脂組成物の硬化方法に準拠すればよいが、例えば加熱温度条件は、組み合わせる硬化剤の種類や用途等によって、適宜選択すればよいが、上記方法によって得られた組成物を、室温 ~ 250 程度の温度範囲で加熱すればよい。

【 0 1 1 4 】

50

従って、該エポキシ樹脂を用いることによって、ハロゲン系難燃剤を使用しなくても高度な難燃性が発現できる環境に安心なエポキシ樹脂材料を得ることができる。またその優れた誘電特性は、高周波デバイスの高速演算速度化を実現できる。また、該フェノール樹脂は、本発明の製造方法にて容易に効率よく製造する事が出来、目的とする前述の性能のレベルに応じた分子設計が可能となる。

【実施例】

【0115】

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、150における溶融粘度及びGPC測定、NMR、MSスペクトルは以下の条件にて測定した。

1) 150における溶融粘度：ASTM D4287に準拠

2) 軟化点測定法：JIS K7234

3) GPC：

・装置：東ソー株式会社製 HLC-8220 GPC、カラム：東ソー株式会社製 TSK-GEL G2000HXL+G2000HXL+G3000HXL+G4000HXL

・溶媒：テトラヒドロフラン

・流速：1ml/min

・検出器：RI

4) NMR：日本電子株式会社製 NMR GSX270

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

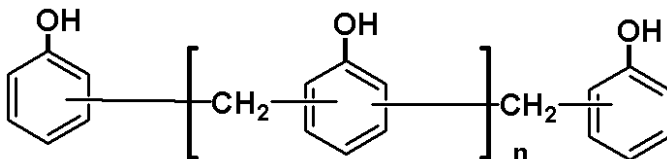
【0116】

合成例1〔フェノール樹脂(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、下記構造式

【0117】

【化23】



フェノールノボラック樹脂(大日本インキ化学工業製「TD-2131」、nの平均値3)を520部(5.0モル)、ベンジルクロライド209部(1.65モル)、メチルイソブチルケトン1094部、テトラエチルアンモニウムクロライド7部を仕込み、室温下、窒素を吹き込みながら攪拌した。70で49%水酸化ナトリウム水溶液149部(1.82モル)を1時間要して添加した。添加終了後、100でさらに3時間攪拌した。反応終了後、第1リン酸ソーダ10部を添加して中和した後に水層を棄却した。さらに有機層を水300部で3回水洗を繰り返した後に、メチルイソブチルケトンを加熱減圧下に除去して化合物(A-1)626部を得た。得られた化合物(A-1)の軟化点は66(B&R法)、溶融粘度(測定法：ICI粘度計法、測定温度：150)は0.7dPa·s、水酸基当量は189グラム/当量であった。得られたフェノール樹脂のGPCチャートを図1に、 C^{13} NMRチャートを図2に、MSスペクトルを図3に示す。

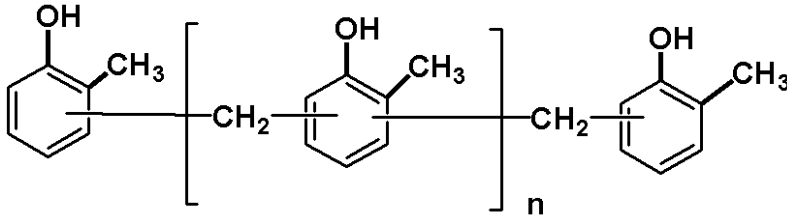
【0118】

合成例2〔フェノール樹脂(A-2)の合成〕

下記構造式

【0119】

【化24】



で表されるクレゾールノボラック樹脂（軟化点（B & R法）87、 n の平均値4）を600部（5.0モル）用いた以外は合成例1と同様にして化合物（A-2）712部を得た。得られた化合物（A-3）の軟化点は76（B & R法）、熔融粘度（測定法：ICI粘度計法、測定温度：150）は1.4 dPa・s、水酸基当量は211グラム/当量であった。得られたフェノール樹脂のGPCチャートを図4に示す。

10

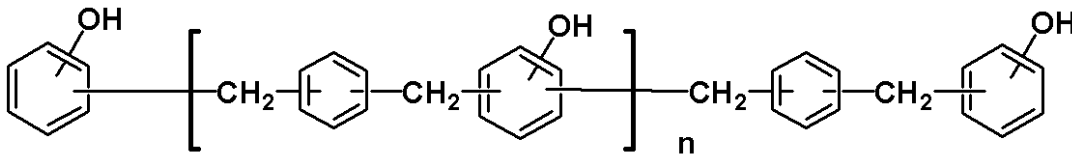
【0120】

合成例3〔フェノール樹脂（A-3）の合成〕

下記構造式

【0121】

【化25】



20

で表されるフェノールアルキル樹脂（三井化学製「XLC-LL」、 n の平均値4）を528部（3.0モル）、ベンジルクロライド38部（0.3モル）、メチルイソブチルケトン566部、テトラエチルアンモニウムクロライド6部、49%水酸化ナトリウム水溶液27部（0.33モル）用いた以外は合成例1と同様にして化合物（A-3）469部を得た。得られた化合物（A-3）の軟化点は74（B & R法）、熔融粘度（測定法：ICI粘度計法、測定温度：150）は2.7 dPa・s、水酸基当量は204グラム/当量であった。得られたフェノール樹脂のGPCチャートを図5に示す。

30

【0122】

実施例1〔エポキシ樹脂（E-1）の合成〕

温度計、滴下ロート、冷却管、攪拌機を取り付けたフラスコに、窒素ガス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（A-1）を189g（水酸基1当量）、エピクロルヒドリン463g（5.0モル）、 n -ブタノール139g、テトラエチルベンジルアンモニウムクロライド2gを仕込み溶解させた。65に昇温した後、共沸する圧力まで減圧して、49質量%水酸化ナトリウム水溶液90g（1.1モル）を5時間かけて滴下した。その後、同条件で0.5時間攪拌を続けた。この間、共沸によって留出してきた留出分をディーンスタークトラップで分離し、水層を除去し、油層を反応系内に戻しながら、反応を行った。その後、未反応のエピクロルヒドリンを減圧蒸留によって留去させた。それで得られた粗エポキシ樹脂にメチルイソブチルケトン590gと n -ブタノール177gとを加え溶解した。更にこの溶液に10%水酸化ナトリウム水溶液10g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150g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（E-1）232gを得た。得られたエポキシ樹脂（E-1）の軟化点は43（B & R法）、熔融粘度（測定法：ICI粘度計法、測定温度：150）は0.5 dPa・s、エポキシ当量は269グラム/当量であった。得られたエポキシ樹脂のGPCチャートを図6に、 C^{13} NMRチャートを図7に、MSスペクトルを図8に示す。また仕込み比から、構造式（1）の R_1 におけるグリシジル基と構造式（2）存在比は、モル比でグリシジル基/構造式（2）=67/33であり、フェニルメチ

40

50

ルオキシ基の含有量は20.6重量%であった。

【0123】

実施例2〔エポキシ樹脂(E-2)の合成〕

実施例1において、合成例2で得られたフェノール樹脂(A-2)211g(水酸基1当量)を用いた以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂(E-2)248gを得た。得られたエポキシ樹脂(E-2)の軟化点は58(B&R法)、熔融粘度(測定法:ICI粘度計法、測定温度:150)は1.4dPa·s、エポキシ当量は297グラム/当量であった。得られたエポキシ樹脂のGPCチャートを図9に示す。また仕込み比から、構造式(1)のR₁におけるグリシジル基と構造式(2)存在比は、モル比でグリシジル基/構造式(2)=67/33であり、フェニルメチルオキシ基の含有量は18.8重量%であった。

10

【0124】

実施例3〔エポキシ樹脂(E-3)の合成〕

実施例1において、合成例3で得られたフェノール樹脂(A-3)204g(水酸基1当量)を用いた以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂(E-3)226gを得た。得られたエポキシ樹脂(E-3)の軟化点は59(B&R法)、熔融粘度(測定法:ICI粘度計法、測定温度:150)は2.3dPa·s、エポキシ当量は280グラム/当量であった。得られたエポキシ樹脂のGPCチャートを図10に示す。また仕込み比から、構造式(1)のR₁におけるグリシジル基と構造式(2)存在比は、モル比でグリシジル基/構造式(2)=90/10であり、フェニルメチルオキシ基の含有量は4.5重量%であった。

20

【0125】

比較合成例1〔フェノール樹脂(A-4)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、大日本インキ化学工業製フェノールノボラック樹脂TD-2131を520部(5.0モル)仕込み110に昇温した。その後、ベンジルクロライド209部(1.65モル)を2時間要して添加した。添加終了後、110でさらに2時間攪拌した。反応終了後、加熱減圧下で乾燥して化合物(A-4)620部を得た。得られた化合物(A-4)の水酸基当量は133グラム/当量であった。

【0126】

30

比較合成例2〔エポキシ樹脂(E-4)の合成〕

実施例1において、比較合成例1で得られたフェノール樹脂(A-4)133g(水酸基1当量)を用いた以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂(E-4)183gを得た。得られたエポキシ樹脂(E-4)のエポキシ当量は215グラム/当量であった。

【0127】

実施例4~6と比較例1

エポキシ樹脂(E-1)~(E-3)、比較用のエポキシ樹脂として(E-4)、フェノール樹脂として三井化学製XLC-3L(フェノールアラキル型フェノール樹脂、水酸基当量:172g/eq)、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(TPP)、無機充填材として球状シリカ(電気化学工業株式会社製FB-560)、シランカップリング剤として-グリシドキシトリエトキシシラン(信越化学工業株式会社製KBM-403)、カルナウバワックス(株式会社セラリカ野田製PEARL WAX No.1-P)、カーボンブラックを用いて表1に示した組成で配合し、2本ロールを用いて85の温度で5分間熔融混練して目的の組成物を得、硬化性の評価を行った。また、硬化物の物性は、上記組成物を用いて、評価用サンプルを下記の方法で作成し、難燃性、誘電特性を下記の方法で測定し結果を表1示した。

40

【0128】

<難燃性>

幅12.7mm、長さ127mm、厚み1.6mmの評価用サンプルを、トランスファー成形機を用い175の温度で90秒成形した後、175の温度で5時間後硬化して

50

作成した。作成した試験片を用いUL - 94試験法に準拠し、厚さ1.6mmの試験片5本を用いて、燃焼試験を行った。

【0129】

<誘電特性の測定>

幅25mm、長さ75mm、厚み2.0mmの評価用サンプルを、トランスファー成形機を用い175の温度で90秒成形した後、175の温度で5時間後硬化して作成した。作成した試験片を用い、JIS - C - 6481に準拠した方法により、アジレント・テクノロジー株式会社製インピーダンス・マテリアル・アナライザ「HP4291B」により、絶乾後、23、湿度50%の室内に24時間保管した後の硬化物の周波数100MHzにおける誘電率と誘電正接を測定した。

10

【0130】

【表1】

表 1

		実施例			比較例
		4	5	6	1
エポキシ樹脂	E-1	82			
	E-2		85		
	E-3			83	
	E-4				74
硬化剤	XLC-9L	52	49	51	60
TPP		3	3	3	3
溶融シリカ		850	850	850	850
カップリング剤		5	5	5	5
カルボワックス		5	5	5	5
カーボンブラック		3	3	3	3
燃焼試験クラス		V-0	V-0	V-0	V-1
1*		10	8	6	21
2*		31	27	25	84
誘電正接 ($\times 10^{-4}$)		98	93	110	148

20

30

【0131】

表1の脚注：

* 1：1回の接炎における最大燃焼時間（秒）

* 2：試験片5本の合計燃焼時間（秒）

【図面の簡単な説明】

【0132】

【図1】図1は合成例1で得られたフェノール樹脂のGPCチャートである。

【図2】図2は合成例1で得られたフェノール樹脂の ^{13}C -NMRスペクトルである。

40

【図3】図3は合成例1で得られたフェノール樹脂のマスマスペクトルである。

【図4】図4は合成例2で得られたフェノール樹脂のGPCチャートである。

【図5】図5は合成例3で得られたフェノール樹脂のGPCチャートである。

【図6】図6は実施例1で得られたエポキシ樹脂のGPCチャートである。

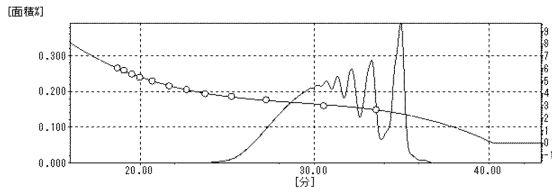
【図7】図7は実施例1で得られたエポキシ樹脂の ^{13}C -NMRスペクトルである。

【図8】図8は実施例1で得られたエポキシ樹脂のマスマスペクトルである。

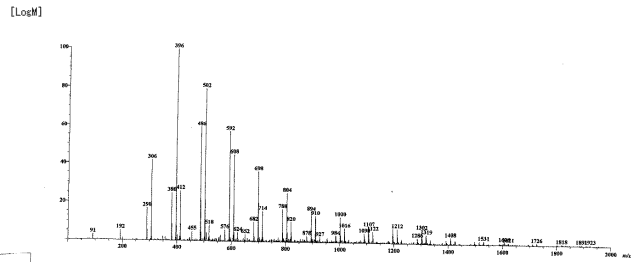
【図9】図9は実施例2で得られたエポキシ樹脂のGPCチャートである。

【図10】図10は実施例3で得られたエポキシ樹脂のGPCチャートである。

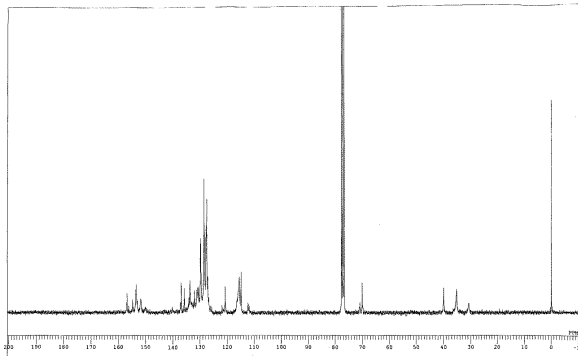
【 図 1 】



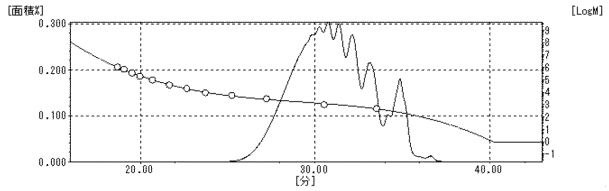
【 図 3 】



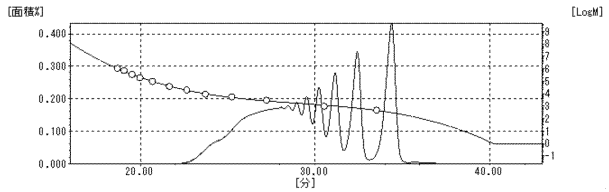
【 図 2 】



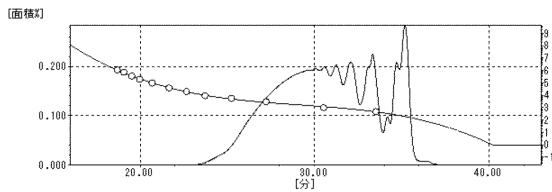
【 図 4 】



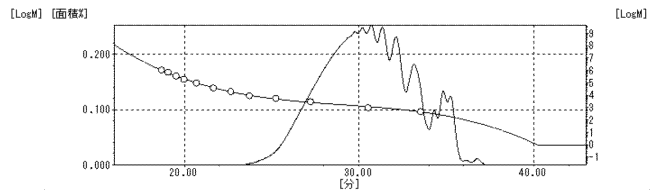
【 図 5 】



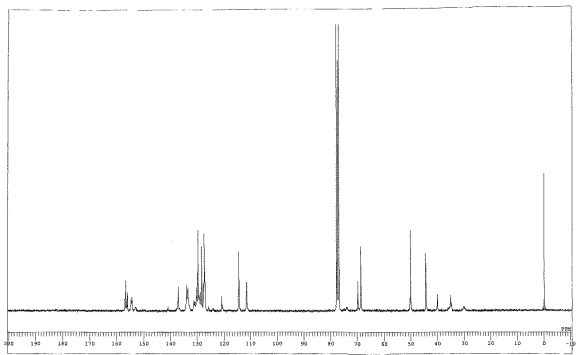
【 図 6 】



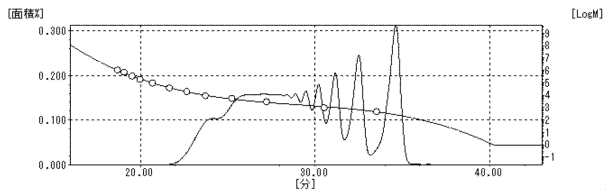
【 図 9 】



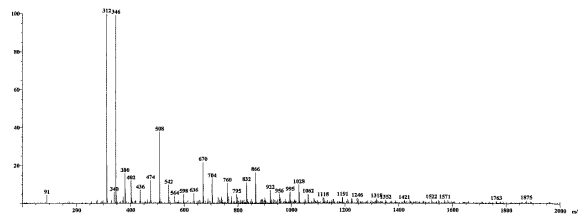
【 図 7 】



【 図 10 】



【 図 8 】



フロントページの続き

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開平01-204922(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 8、59