

(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
2014 年 11 月 6 日(06.11.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/178348 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 8/04 (2006.01) C08G 59/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061721
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 25 日(25.04.2014)
- (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 2013-095658 2013 年 4 月 30 日(30.04.2013) JP
- (71) 出願人: 明和化成株式会社(MEIWA PLASTIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7550067 山口県宇部市大字小串 1 9 8 8 番地の 2 0 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 山田 清美(YAMADA, Kiyomi); 〒7550067 山口県宇部市大字小串 1 9 8 8 番地の 2 0 明和化成株式会社内 Yamaguchi (JP). 竹之内 真人(TAKENOUCHI, Masato); 〒7550067 山口県宇部市大字小串 1 9 8 8 番地の 2 0 明和化成株式会社内 Yamaguchi (JP). 篠田 教一(SHINODA, Kyouchi); 〒7550067 山口県宇部市大字小串 1 9 8 8 番地の 2 0 明和化成株式会社内 Yamaguchi (JP). 佐内 理恵(SANAI, Rie); 〒7550067 山口県宇部市大字小串 1 9 8 8 番地の 2 0 明和化成株式会社内 Yamaguchi (JP). 木村 絵梨奈(KIMURA, Erina); 〒7550067 山口県宇部市大字小串 1 9 8 8 番地の 2 0 明和化成株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: きさらぎ国際特許業務法人(KISARAGI ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町 5 番地 6 あいおいニッセイ同和損保二番町ビル 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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHENOLIC RESIN, EPOXY RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT USING SAME, COPPER-CLAD LAMINATE, AND SEMICONDUCTOR SEALING MATERIAL

(54) 発明の名称: フェノール樹脂、エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた硬化物、銅張り積層板、半導体封止材

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a novel phenolic resin that, when used as an epoxy resin curing agent, gives a cured product that exhibits excellent characteristics such as thermal resistance, moisture resistance, permittivity, and dielectric dissipation. The present invention additionally address the problem of providing: an epoxy resin composition containing the novel phenolic resin and an epoxy resin; a cured product of the epoxy resin composition; a copper-clad laminate in which the epoxy resin composition is used as a matrix resin; and a semiconductor sealing material that uses the epoxy resin composition. Provided are a phenolic resin that is represented by formula (1), an epoxy resin composition, and a cured product, a copper-clad laminate, and a semiconductor sealing material that use the epoxy resin composition.

(57) 要約: エポキシ樹脂硬化剤として使用した場合に、その硬化物が耐熱性、耐湿性、誘電率及び誘電正接といった諸特性が優れた新規なフェノール樹脂を提供することである。また、この新規なフェノール樹脂とエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物、その硬化物、このエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とする銅張り積層板、及びこのエポキシ樹脂組成物を用いた半導体封止材を提供することにある。一般式 (1) で表されるフェノール樹脂、エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた硬化物、銅張り積層板、半導体封止材である。



WO 2014/178348 A1

明 細 書

発明の名称：

フェノール樹脂、エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた硬化物、銅張り積層板、半導体封止材

技術分野

[0001] 本発明は、新規なフェノール樹脂に関する。また、このフェノール樹脂を含有して構成されるエポキシ樹脂組成物、その硬化物、このエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とする銅張り積層板、及びこのエポキシ樹脂組成物を用いた半導体封止材などに関する。

背景技術

[0002] フェノール樹脂はエポキシ樹脂の硬化剤として好適に使用されている。フェノール樹脂を硬化剤とするエポキシ樹脂組成物は、耐熱性、耐湿性等の諸特性に優れる点からプリント配線基板材料、ビルトアップ基板の層間絶縁材料、半導体封止材料、導電性接着剤材料等として半導体や電子部品分野で広く用いられている。

近年、情報機器の小型化、高性能化、高機能化が急速に進んでいる。特に、実装技術の高度化、半導体の高集積化等と同時に、パーソナルコンピュータおよびその周辺機器、デジタル通信機器等のクロック周波数は高速化の一途をたどり、既に3GHzを超えている。また携帯電話などの移動体通信においても、使用する周波数は高周波領域帯に移行している。そのため、高速信号伝達性、高周波対応などが以前にも増して求められている。このため、半導体や電子部品分野で用いられる材料に対して、今までよりもより高い特性が要求されており、その中でも特に高速信号伝達性、高周波に対応した特性である低誘電率及び低誘電正接が要求されている。

[0003] また、近年、高実装密度化に対応するため半導体のパッケージが薄型化する傾向にある。そして、半導体の実装方法が表面実装方法に転換するに伴い、基板材料や半導体封止材料に対して、耐ハンダクラック性、即ちハンダの

熱により封止材料中の水の膨張でクラックが生じることを防止するために耐湿性（耐水性）に優れ、且つ耐熱性の高いことが求められている。

[0004] これらの要求に対し、フッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリプロピレン等の熱可塑性低誘電率樹脂を用いることが提案されてはいるが、これらは、耐熱性、耐溶剤性、信頼性、作業性、或いはコストなどにおいて満足いくものではなかった。

[0005] 特許文献1には、エポキシ樹脂硬化剤としてフェノールノボラック型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂を用いた低誘電率、低誘電正接の銅張積層板が提案されているが、誘電率、誘電正接、耐湿性は満足いくものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平6－192391号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、エポキシ樹脂硬化剤として使用した場合に、その硬化物が耐熱性、耐湿性、誘電率及び誘電正接といった諸特性が優れた新規なフェノール樹脂を提供することである。また、この新規なフェノール樹脂とエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物、その硬化物、このエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とする銅張り積層板、及びこのエポキシ樹脂組成物を用いた半導体封止材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研究を重ねた結果、フェノール樹脂の骨格にナフタレン構造を導入し、且つ側鎖に炭素数1～20の脂肪族炭化水素基を導入することによって、その硬化物が高耐熱性、高耐湿性、低誘電率及び低誘電正接といった優れた諸特性を有する新規なフェノール樹脂を得ることができることを見出して、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明は、以下の事項に関する。

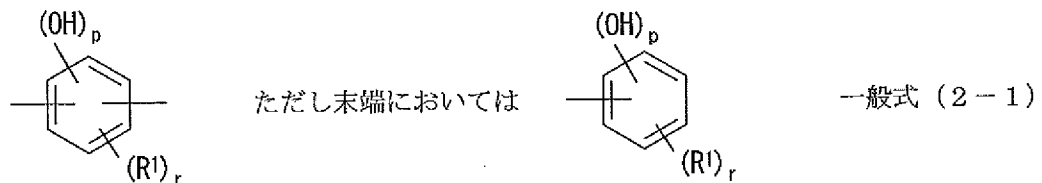
1. 下記一般式（１）で表されるフェノール樹脂。

[0010] [化1]



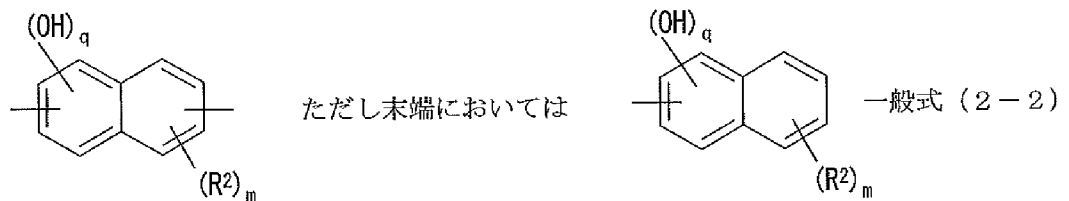
（ここで、Aはそれぞれ独立に下記一般式（２－１）又は一般式（２－２）で表される１価又は２価の基からなり、但しAの少なくとも一つは下記一般式（２－２）で表される１価又は２価の基からなり、Bは下記一般式（３）で表される２価の基からなり、nは０～１００の整数を表す。）

[0011] [化2]



（ここで、R¹は炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、又はアラルキル基からなり、pは１又は２の整数を表し、rは０～３の整数を表し、但しp＋rは２価の基においては１～４の整数を表す。）

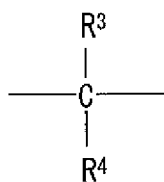
[0012] [化3]



（ここで、R²は炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、又はアラルキル基からなり、qは１又は２の整数を表し、mは０～３の整数を表す。）

[0013]

[化4]



一般式 (3)

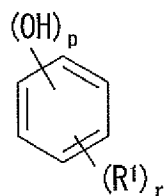
(ここで、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基からなり、但し R^3 及び R^4 のいずれかは炭素数1～20の脂肪族炭化水素基からなる。)

[0014] 2. 一般式(2-2)で表される1価又は2価の基が、A100モル%のうち30～100モル%である前記項1に記載のフェノール樹脂。

[0015] 3. 一般式(3)の R^3 又は R^4 の一方が水素原子であり、 R^3 又は R^4 の他方が炭素数1～20の脂肪族炭化水素基である前記項1又は2に記載のフェノール樹脂。

[0016] 4. 下記一般式(2-2')で表される化合物、又は下記一般式(2-2')で表される化合物と下記一般式(2-1')で表される化合物との混合物と、下記一般式(3')で表される化合物とを縮合重合させて(樹脂の骨格にナフタレン構造を導入し、且つ樹脂の側鎖として炭素数1～20の脂肪族炭化水素基を導入して)得られるフェノール樹脂。

[0017] [化5]

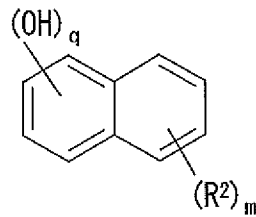


一般式 (2-1')

(ここで、 R^1 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、又はアラルキル基からなり、 p は1又は2の整数を表し、 r は0～3の整数を表す。)

[0018]

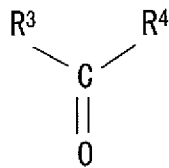
[化6]



一般式 (2-2')

(ここで、 R^2 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、又はアラルキル基からなり、 q は1又は2の整数を表し、 m は0～3の整数を表す。)

[0019] [化7]



一般式 (3')

(ここで、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基からなり、但し R^3 及び R^4 のいずれかは炭素数1～20の脂肪族炭化水素基からなる。)

[0020] 5. 前記項1乃至4のいずれかに記載のフェノール樹脂をエポキシ化したエポキシ樹脂。

[0021] 6. 前記項1乃至4のいずれかに記載のフェノール樹脂とエポキシ樹脂とを含有して構成されるエポキシ樹脂組成物。

[0022] 7. 前記項5に記載のエポキシ樹脂とフェノール樹脂とを含有して構成されるエポキシ樹脂組成物。

[0023] 8. 前記項6又は7に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

[0024] 9. 前記項6又は7に記載のエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とする銅張り積層板。

[0025] 10. 前記項6又は7に記載のエポキシ樹脂組成物を用いた半導体封止材。

発明の効果

[0026] 本発明によって、エポキシ樹脂硬化剤として使用した場合に、その硬化物が耐熱性、耐湿性、誘電率及び誘電正接といった諸特性が優れた新規なフェノール樹脂を提供することができる。また、この新規なフェノール樹脂とエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物、その硬化物、このエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とする銅張り積層板、及びこのエポキシ樹脂組成物を用いた半導体封止材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]実施例1で得られたフェノール樹脂のGPCチャートである。
[図2]実施例2で得られたフェノール樹脂のGPCチャートである。
[図3]実施例3で得られたフェノール樹脂のGPCチャートである。
[図4]実施例4で得られたフェノール樹脂のGPCチャートである。
[図5]実施例5で得られたフェノール樹脂のGPCチャートである。
[図6]実施例6で得られたフェノール樹脂のGPCチャートである。
[図7]比較例1で得られたフェノール樹脂のGPCチャートである。
[図8]比較例2で得られたフェノール樹脂のGPCチャートである。
[図9]比較例3で得られたフェノール樹脂のGPCチャートである。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明のフェノール樹脂は、前記一般式(1)で表される。

一般式(1)において、Aはそれぞれ独立に一般式(2-1)又は一般式(2-2)で表される1価又は2価の基からなり、但しAの少なくとも一つは一般式(2-2)で表される1価又は2価の基からなる。換言すれば、Aは、一般式(2-1)で表される基と一般式(2-2)で表される基との両者で構成されるか、或いは一般式(2-2)で表される基のみで構成される。

[0029] 本発明においては、耐熱性の面から、一般式(2-2)で表される1価又は2価の基が、A100モル%に対して、0.1～100モル%であり、好

ましくは10～100モル%、より好ましくは30～100モル%、さらに好ましくは50～100モル%、特に好ましくは100モル%である。

[0030] なお、一般式(2-1)及び一般式(2-2)において、 R^1 及び R^2 は置換基を表し、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などであって、直鎖でも分岐状であってもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基などの好ましくは炭素数が1～10のアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基などのアリール基；又はフェニルメチル基、フェニルエチル基などのアラルキル基であってもよいが、経済的な観点からは置換基を有さない（ r 或いは m が0である）構造が望ましい。

[0031] 一般式(1)において、 B は一般式(3)で表される2価の基からなる。一般式(3)の R^3 及び R^4 は、水素原子又は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基からなるが、少なくとも R^3 及び R^4 のいずれか一方は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基からなる。換言すれば、 B は、 R^3 及び R^4 の両者が炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であるか、或いは、 R^3 及び R^4 の一方が水素原子であり且つ他方が炭素数1～20の脂肪族炭化水素基である。

本発明において、 R^3 及び R^4 の少なくとも一方を構成する炭素数1～20の脂肪族炭化水素基は、低誘電率及び低誘電正接を達成する上で重要な化学構造であるが、好ましくは炭素数3以上、より好ましくは炭素数4以上、さらに好ましくは炭素数5以上であり、耐熱性を考慮すると、好ましくは炭素数15以下、より好ましくは炭素数12以下、さらに好ましくは炭素数10以下である。

[0032] 本発明のフェノール樹脂は、フェノール成分とアルデヒド成分とを、酸性触媒の存在下に縮合重合反応させることによって好適に得ることができる、樹脂の骨格に、ナフタレン構造と側鎖に炭素数1～20の脂肪族炭化水素基を有する2価の炭化水素基とを導入したフェノール樹脂である。

本発明において、フェノール成分は、前記一般式(2-2')で表される

化合物、又は前記一般式（2-2'）で表される化合物と前記一般式（2-1'）で表される化合物との混合物からなる。

本発明において、耐熱性の面から、一般式（2-2'）で表される化合物は、フェノール成分100モル%のうち、0.1～100モル%であり、好ましくは10～100モル%、より好ましくは30～100モル%、さらに好ましくは50～100モル%、特に好ましくは100モル%である。

[0033] 一般式（2-2'）で表される1個又は2個の水酸基を有するナフタレン骨格からなる化合物（モノ又はジヒドロキシナフタレン類）としては、 α -ナフトール、 β -ナフトールなどの1個の水酸基を有するナフタレン骨格からなる化合物、及びその誘導体、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、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、1,7-ジヒドロキシナフタレン、1,8-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレンなどの2個の水酸基を有するナフタレン骨格からなる化合物、及びその誘導体を例示できる。

[0034] ここで、誘導体とは、ナフタレン骨格に、1個又は2個の水酸基と共に、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、及びアラルキル基などの1～3個の置換基を有する化合物である。炭素数1～10の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などを例示できる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基などを例示できる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを例示できる。アラルキル基としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基などを例示できる。これらの中でも具体的には、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1-ヒドロキシー-2-メチル-ナフタレンなどが好ましく、 α -ナフトール、 β -ナフトールがより好ましい。

[0035] 本発明において、フェノール成分の他の成分は、一般式（2-1'）で表される、ベンゼン環に、1個又は2個の水酸基を有し、場合によって炭素数

1～10の脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、及びアラルキル基などの1～3個の置換基を有する化合物である。炭素数1～10の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などを例示できる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基などを例示できる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを例示できる。アラルキル基としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基などを例示できる。これらの中でも具体的には、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、フェニルフェノール、アリルフェノール、レゾルシンなどを好適に挙げることができるが、中でも特にフェノールが好ましい。

[0036] また、本発明において、アルデヒド成分は、一般式(3')で表される化合物である。すなわち、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基を有するモノアルデヒド類、及び／又は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基を有するモノケトン類からなる。炭素数1～20の脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数3以上、より好ましくは炭素数4以上、さらに好ましくは炭素数5以上であり、耐熱性を考慮すると、好ましくは炭素数15以下、より好ましくは炭素数12以下、さらに好ましくは炭素数10以下である。

炭素数1～20の脂肪族炭化水素基を有するアルデヒド類としては、ブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ノニルアルデヒド、デシルアルデヒド、ウンデシルアルデヒド、ラウリンアルデヒド、トリデシルアルデヒドなどの脂肪族アルデヒドが例示できるが、耐熱性、誘電率、誘電正接の面から、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、オクチルアルデヒドが好ましい。

炭素数1～20の脂肪族炭化水素基を有するケトン類としては、メチルイソブチルケトン、ジブチルケトン、メチルアミルケトン、ジヘキシルケトン、ジヘプチルケトン、ジオクチルケトン、ジノニルケトン、ジデシルケトン、ジウンデシルケトン、ジラウリンケトンなどのケトンが例示できるが、耐

熱性、誘電率、誘電正接の面から、ジヘキシルケトン、ジヘプチルケトン、ジオクチルケトンが好ましい。

これらのアルデヒド成分は、1種類を用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0037] 本発明のフェノール樹脂において、製造の際の反応温度、反応時間については特に限定されない。通常、溶媒の非存在下、又は水若しくはメタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶媒の存在下で反応させ、反応温度は、0～150℃、好ましくは60～120℃、反応時間は、反応温度や使用する触媒の種類および量により変動するが、0.5～24時間、好ましくは1～8時間である。また、反応圧力は、通常常圧下にて行うが、若干の加圧下あるいは減圧下にて実施しても何ら問題はない。

[0038] 反応工程においては、触媒を用いても用いなくてもよいが、酸触媒を用いることが好ましい。酸触媒としては、特に限定はなく、塩酸、リン酸、硫酸、リン酸、パラトルエンスルホン酸など公知のものを単独であるいは2種以上併用して使用することができるが、硫酸、リン酸又はパラトルエンスルホン酸が特に好ましい。フェノール成分とアルデヒド成分との使用割合は、特に制限はないが、好ましくはアルデヒド成分1モルに対して1.0倍モル以上のフェノール成分を使用する。より好ましくは、1.5～20倍モルである。

[0039] 反応終了後、必要なら未反応のフェノール成分及び酸触媒を除去することにより、本発明に係るフェノール樹脂を得ることができる。未反応のフェノール成分の除去方法は、減圧下あるいは加熱減圧下で水蒸気を吹き込みながら熱をかけ、フェノール成分を蒸留し系外へ除去する方法が一般的である。酸触媒の除去は、水洗などの洗浄による方法が挙げられる。

[0040] 本発明の一般式(1)で表されるフェノール樹脂の数平均分子量は特に制限はないが、作業性や耐熱性の観点から、好ましくは250～20000であり、より好ましくは400～10000であり、さらに好ましくは500～2000である。

[0041] 本発明の一般式(1)で表されるフェノール樹脂の軟化点は特に制限はな

いが、作業性や耐熱性の観点から、好ましくは45～180℃であり、より好ましくは50～150℃であり、さらに好ましくは50～120℃である。

[0042] 本発明の一般式(1)で表されるフェノール樹脂の溶融粘度(1C1粘度)は特に制限はないが、流動性や耐熱性の観点から、150℃での溶融粘度(1C1粘度)が好ましくは10～1500mPa・sであり、より好ましくは30～1200mPa・sであり、さらに好ましくは50～900mPa・sである。

[0043] 本発明の一般式(1)で表されるフェノール樹脂の水酸基等量は特に制限はないが、耐熱性や誘電率及び誘電正接の観点から、好ましくは100～550g/eqであり、より好ましくは120～500g/eqであり、さらに好ましくは150～300g/eqである。

[0044] 本発明のフェノール樹脂は、通常のフェノール樹脂と同様に、様々な分野で使用することができる。例えば、本発明のフェノール樹脂は、エポキシ樹脂の硬化剤として好適に使用することができる。エポキシ樹脂の硬化剤として使用する場合には、公知の方法に従ってエポキシ樹脂と混合してエポキシ樹脂組成物として使用される。

[0045] また、本発明のフェノール樹脂は、エポキシ化してノボラック型のエポキシ樹脂とすることもできる。すなわち、本発明のエポキシ樹脂は、本発明のフェノール樹脂を、エポキシ化して得られるエポキシ樹脂である。

エポキシ化反応は、限定するものではないが、フェノール樹脂を、エピハロヒドリン類と、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との存在下に、10～120℃で、水酸基をグリシジルエーテル化することによって好適に実施できる。

[0046] グリシジルエーテル化反応は、公知の方法を好適に採用することができる。

エピハロヒドリン類としては、エピクロロヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン、 γ -メチルエピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン等の置換

又は非置換のエピハロヒドリン類が使用可能であるが、工業的に入手が容易であり、水酸基との反応性が良好である点から、エピクロルヒドリンを用いることが好ましい。

エピハロヒドリン類の使用量は、特に限定されず、目的とする分子量に応じて適宜選択できるが、通常、フェノール樹脂の水酸基に対して過剰量が使用される。

反応に使用されるアルカリ金属水酸化物は、固形物であっても、その水溶液であってもよい。水溶液を使用する場合、アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加しながら、減圧下又は常圧下において、連続的に水とエピハロヒドリン類を反応系外に流出させ、水分を除去した後、エピハロヒドリン類を反応系内に連続的に戻す方法を採用することもできる。アルカリ金属水酸化物の使用量は、フェノール樹脂の水酸基 1 モルに対して 0.8～2.0 モルとすることができ、好ましくは 0.9～1.3 モルである。

反応に際しては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の非プロトン性極性溶媒等を存在させることが、反応の進行上好ましい。

[0047] 本発明のエポキシ樹脂も、通常のエポキシ樹脂と同様に、様々な分野で 사용할ことができる。また、本発明のエポキシ樹脂は、例えばアミン類、アミド類、酸無水物、フェノール樹脂などを硬化剤として混合して、エポキシ樹脂組成物として好適に使用することができる。

[0048] 本発明のエポキシ樹脂組成物の一つの態様は、エポキシ樹脂と本発明のフェノール樹脂とを含有することを特徴とする。この場合、エポキシ樹脂は、特に限定されず、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノ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、ビフェニル型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂等を好適に使用できる。本発明のフェノール樹脂は、エポキシ樹脂

の硬化剤の役割を有するが、例えばアミン類、アミド類、酸無水物、他のフェノール樹脂と混合して使用することもできる。硬化剤として、本発明のフェノール樹脂と他のフェノール樹脂との混合物を使用する場合には、他のフェノール樹脂として、フェノールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、フェノールビフェニレン樹脂などのフェノール樹脂を挙げることができる。しかしながら、低誘電率、低誘電正接に優れた硬化物を得るためには、硬化剤の全フェノール樹脂に対して本発明のフェノール樹脂の割合を10～100質量%、好ましくは50～100質量%、より好ましくは70～100質量%、さらに好ましくは100質量%とするのがよい。

[0049] 本発明のエポキシ樹脂組成物の他の一つの態様は、本発明のエポキシ樹脂を含有することを特徴とする。この場合、エポキシ樹脂は、本発明のエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂、例えばビスフェノールF型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノ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、ビフェニル型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂などと混合して使用しても構わない。硬化剤は、エポキシ樹脂硬化剤として公知のものを使用でき、例えばアミン類、アミド類、酸無水物、フェノール樹脂などを例示できるが、本発明のフェノール樹脂を使用しても構わない。

[0050] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、それぞれの態様において、硬化剤の配合割合は、適宜、選択することができる。例えばフェノール樹脂を硬化剤として用いた場合には、エポキシ樹脂のエポキシ基1モルに対し、フェノール樹脂のフェノール性水酸基のモル数が、0.2～1.2となる量が好ましく、より好ましくは0.3～1.0モルとなる量である。

[0051] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂や硬化剤以外の通常のエポキシ樹脂組成物で使用される他の成分、例えば硬化促進剤、充填材、難燃剤、カップリング剤、着色剤等の公知の添加剤を含んでもよい。

硬化促進剤としては、例えば有機ホスフィン化合物及びそのボロン塩、3

級アミン、4級アンモニウム塩、イミダゾール類及びそのテトラフェニルボロン塩等が挙げられる。

充填材としては、有機充填材も無機充填材も好適に使用することができるが、好ましくは、例えば非晶性シリカ、結晶性シリカ、アルミナ、ガラス等の無機充填材である。

難燃剤としてはトリフェニルホスフェート（TPP）、トリクレジルホスフェート（TCP）、クレジルジフェニルホスフェート（CDP）などが挙げられる。

[0052] 本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させる条件は、適宜、選択することができる。例えば50～300℃、好ましくは130～250℃で、0.01～20時間、好ましくは0.1～10時間、加熱処理することによって硬化物を得ることができる。

[0053] 本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、耐湿性、低誘電及び低誘電正接、耐熱性といった優れた諸特性を有する。このため、プリント配線基板材料、ビルトアップ基板の層間絶縁材料、半導体封止材料、導電性接着剤材料等として半導体や電子部品分野で好適に使用することができる。

[0054] 本発明の銅張り積層板は、本発明のエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とすることを特徴とする。具体的には、本発明の銅張り積層板は、本発明のエポキシ樹脂組成物を基材に含浸することによってプリプレグを得て、このプリプレグと銅箔とを積層して、硬化及び一体に成形することによって得ることができる。

[0055] プリプレグに用いる基材としては、例えば、紙、ガラスクロス、ガラスマット、アラミド繊維、炭素繊維等の公知の基材を用いることができる。

[0056] 本発明のエポキシ樹脂組成物を含浸させた基材を乾燥させる条件は、適宜、選択することができるが、例えば乾燥炉内で80～200℃の温度範囲で加熱することができる。

このようにして得られたプリプレグと、銅箔とを所定の枚数重ねて積層し、例えば50～250℃程度に加熱したプレスにより加熱プレスして銅箔と

複数枚のプリプレグを硬化及び一体化させて得ることができる。

[0057] なお、エポキシ樹脂組成物をガラスクロス等の基材に含浸させる場合には、含浸を適切に行うために、エポキシ樹脂組成物を溶媒に均一に溶解させてワニス化して使用することもできる。その際の溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、N，N－ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルイソブチルケトン等を挙げることができる。

[0058] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、半導体封止材として好適に使用することができる。その場合のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂用硬化剤、無機充填剤等の配合剤を必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで充分に熔融混合する方法によって調製される。その際の無機充填剤としては、通常シリカが用いられるが、その充填率はエポキシ樹脂組成物100質量部当たり、充填剤を30～95質量部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。本発明の半導体封止材は、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いたものであり、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、加熱することにより硬化する方法によって、半導体チップを好適に封止することができるものである。

実施例

[0059] 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、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0060] 以下の例で用いた特性の測定方法を以下に示す。

1) フェノール樹脂の水酸基当量の測定方法

フェノール樹脂の水酸基当量は、フェノール樹脂を、塩化アセチルでアセチル化し、過剰の塩化アセチルを水で分解しアルカリで滴定する方法で測定

した。具体的な手順は、以下のとおりである。

試料 1 g を 1, 4-ジオキサン 10 mL に溶解した溶液に、1.5 モル/L の塩化アセチルの無水トルエン溶液 10 mL を加え、0℃まで冷却する。これに、ピリジン 2 mL を加え、60 ± 1℃のウォーターバス中で 1 時間反応させる。反応後、冷却し、純水 25 mL を加え、混合して塩化アセチルを十分に分解させる。次いで、この溶液にアセトン 25 mL と、フェノールフタレインを加え、1 モル/L の水酸化カリウム水溶液を用いて、試料溶液が赤紫色に呈色するまで滴定を行う。ブランク（試料なし）についても前記操作にて測定を行う。

水酸基当量は、次式により算出した。

$$\text{水酸基当量 [g/eq]} = (1000 \times W) / (f \times (b - a))$$

ここで W、f、b、a は、それぞれ以下のとおりである。

W : 試料重量 [g]

f : 1 モル/L の水酸化カリウム水溶液のファクター

b : ブランク測定に要した 1 モル/L の水酸化カリウム水溶液の量 [mL]

a : 試料測定に要した 1 モル/L の水酸化カリウム水溶液の量 [mL]

[0061] 2) 軟化点の測定方法

メトラー・トレド株式会社製軟化点測定装置 FP83HT を使用し、昇温速度 2℃/分の条件で測定した。

[0062] 3) 数平均分子量 (M_n) の測定方法

東ソー株式会社製ゲル浸透クロマトグラフ分析装置 HLC-8220GPC を使用して下記条件で GPC 測定を行い、標準ポリスチレンの検量線より M_n を算出した。

カラム : TSK-GEL Hタイプ

G2000HXL 4本

G3000HXL 1本

G4000HXL 1本

測定条件

温度：40℃

溶媒：THF

送液圧力：14.2 MPa

流速：1 mL／分

検出器：UV

[0063] 4) 150℃溶融粘度（ICI粘度）の測定方法

TOA工業株式会社製ICIコーンプレート粘度計 MODEL CV-1S を使用し、プレート温度を150℃に設定し、試料を所定量、秤量する。プレート部に秤量した試料を置き、上部よりコーンで押さえつけ、90秒放置後、コーンを回転させて、そのトルク値をICI粘度として読み取った。

[0064] （実施例1）

温度計、仕込・留出口および攪拌機を備えた容量500 mLの三口丸底フラスコにフェノール42.83 g、 α -ナフトール32.31 g、*n*-オクチルアルデヒド51.20 g、メタノール36.00 g及びパラトルエンサルホン酸0.105 gを仕込み、窒素気流中で100℃にて5時間攪拌した。その後、95℃にて水洗により樹脂中の触媒及び α -ナフトールとフェノールを留去し、減圧脱水することによりフェノール樹脂を得た。得られたフェノール樹脂のGPCチャートを図1に示す。この樹脂の軟化点は59.4℃、水酸基当量は223 g／eq、Mnは1122、ICI粘度は150℃で100 mPa・sであった。

[0065] （実施例2）

温度計、仕込・留出口および攪拌機を備えた容量500 mLの三口丸底フラスコにフェノール21.73 g、 α -ナフトール64.63 g、*n*-オクチルアルデヒド51.20 g、メタノール47.00 g及びパラトルエンサルホン酸0.121 gを仕込み、窒素気流中で100℃にて5時間攪拌した。その後、95℃にて水洗により樹脂中の触媒及び α -ナフトールとフェノール

ールを留去し、減圧脱水することによりフェノール樹脂を得た。得られたフェノール樹脂のGPCチャートを図2に示す。この樹脂の軟化点は84.9℃、水酸基当量は244 g/eq、Mnは1131、ICI粘度は150℃で360 mPa・sであった。

[0066] (実施例3)

温度計、冷却管、仕込・留出口および攪拌機を備えた容量500 mLの三口丸底フラスコに α -ナフトール73.44 g、純水22.98 g、パラトルエンスルホン酸0.367 gを仕込み、室温から100℃まで攪拌しながら昇温した。ブチルアルデヒド21.60 gを1時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに100℃で3時間攪拌し、反応終了後、95℃にて水洗により樹脂中の触媒を除去した。140℃に昇温し加熱減圧下、水蒸気を吹き込むことによってフリーの α -ナフトールを除去してフェノール樹脂を得た。得られたフェノール樹脂のGPCチャートを図3に示す。この樹脂の軟化点は101.4℃、水酸基当量は186 g/eq、Mnは614、ICI粘度は150℃で840 mPa・sであった。

[0067] (実施例4)

温度計、仕込・留出口および攪拌機を備えた容量500 mLの三口丸底フラスコに α -ナフトール73.44 g、*n*-オクチルアルデヒド38.40 g、パラトルエンスルホン酸0.103 g、メタノール34.00 gを仕込み、100℃で4時間攪拌した。その後、95℃にて水洗により樹脂中の触媒を除去した。150℃に昇温し加熱減圧下、水蒸気を吹き込むことによってフリーの α -ナフトールを除去してフェノール樹脂を得た。得られたフェノール樹脂のGPCチャートを図4に示す。この樹脂の軟化点は98.7℃、水酸基当量は239 g/eq、Mnは1022、ICI粘度は150℃で560 mPa・sであった。

[0068] (実施例5)

温度計、仕込・留出口および攪拌機を備えた容量500 mLの三口丸底フラスコに α -ナフトール41.62 g、ラウリンアルデヒド31.28 g、

パラトルエンスルホン酸 0.058 g を仕込み、100℃で6時間攪拌した。その後、80℃にてメタノール／水＝50／200（質量／質量）で水洗することにより樹脂中の触媒及び α -ナフトールを留去し、減圧脱水することによりフェノール樹脂を得た。得られたフェノール樹脂のGPCチャートを図5に示す。この樹脂の軟化点は46.2℃、水酸基当量は288 g／eq、Mnは1083、ICI粘度は150℃で50 mPa・sであった。

[0069]（実施例6）

温度計、仕込・留出口および攪拌機を備えた容量500 mLの三口丸底フラスコに1,6-ジヒドロキシナフタレン48.00 g、*n*-オクチルアルデヒド25.60 g、メチルエチルケトン31.54 gを仕込み、窒素気流中で80℃にて11時間攪拌することによりフェノール樹脂を得た。得られたフェノール樹脂のGPCチャートを図6に示す。この樹脂の水酸基当量は147 g／eq、Mnは1413であった。

[0070]（比較例1）

温度計、仕込・留出口および攪拌機を備えた容量500 mLの三口丸底フラスコにフェノール94.0 gと*n*-オクチルアルデヒド75.29 g及びパラトルエンスルホン酸0.132 gを仕込み、窒素気流中で100℃にて24時間攪拌した。その後、樹脂中の触媒を取り除くため95℃にて水洗を行った。さらに、150℃に昇温し加熱減圧下、水蒸気を吹き込むことによってフリーのフェノールを除去してフェノール樹脂を得た。得られたフェノール樹脂のGPCチャートを図7に示す。この樹脂の軟化点は40.8℃、水酸基当量は217 g／eq、Mnは1036、ICI粘度は150℃で10 mPa・sであった。

[0071]（比較例2）

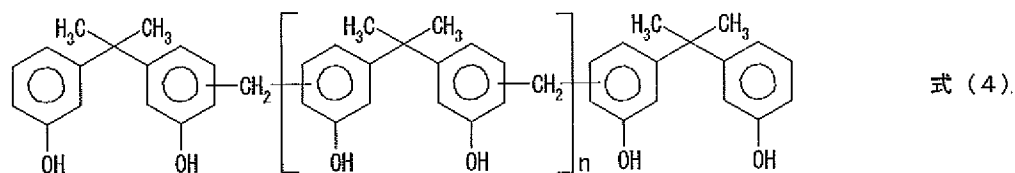
温度計、冷却管、仕込・留出口および攪拌機を備えた容量500 mLの三口丸底フラスコに α -ナフトール97.92 g、純水30.64 g、蔞酸0.970 gを仕込み、室温から100℃まで攪拌しながら昇温した。42%ホルマリン水溶液28.57 gを1時間かけて滴下した。滴下終了後、さら

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、200℃に昇温し加熱減圧下、水蒸気を吹き込むことによってフリーの α -ナフトールを除去してフェノール樹脂を得た。得られたフェノール樹脂の GPC チャートを図 8 に示す。この樹脂の軟化点は 130.1℃、水酸基当量は 156 g / eq、Mn は 628、ICI 粘度は 150℃で 4000 mPa · s 以上であった。

[0072] (比較例 3)

下記式 (4) で表わされるビスフェノール A とホルムアルデヒドからなるビスフェノール A 型フェノール樹脂であって、水酸基当量が 118 g / eq、軟化点が 126℃、Mn が 1023 である。この樹脂の GPC チャートを図 9 に示す。

[0073] [化 8]



[0074] 以下、本発明のフェノール樹脂を含むエポキシ樹脂組成物について説明する。

[0075] まず、エポキシ樹脂組成物に係る例で用いた材料について説明する。

1) エポキシ樹脂

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 828EL : 三菱化学株式会社製、エポキシ当量 : 186 g / eq

2) エポキシ樹脂硬化剤

実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 3 のフェノール樹脂

3) 硬化促進剤

2-エチル-4-メチルイミダゾール 2E4MZ : 四国化成工業株式会社製

[0076] エポキシ樹脂組成物の配合は以下の通り決定した。

前記エポキシ樹脂と、そのエポキシ当量に対して水酸基当量の当量比が等しくなる量のエポキシ樹脂硬化剤とを配合したものに、前記硬化促進剤を配合してエポキシ樹脂組成物を得た。硬化促進剤の配合量は、エポキシ樹脂組成物の測定温度 170℃でのゲルタイムが 280 秒～320 秒となるように調整した。

表 1 にエポキシ樹脂組成物の配合（前記エポキシ樹脂 100 質量部に対する前記エポキシ樹脂硬化剤及び前記硬化促進剤の配合量）を示す。

[0077] エポキシ樹脂組成物のゲルタイム測定は以下の方法で行った。

使用機器：株式会社サイバー製 自動硬化時間測定装置

測定条件：170℃ 600 rpm

測定方法：まず、表 1 に示す割合にて混合したエポキシ樹脂組成物を 60 質量%メチルエチルケトン（MEK）溶液に調製した。次に、エポキシ樹脂組成物の MEK 溶液を約 0.6 mL 量りとり装置の熱板上に乗せ測定した。トルクが装置の測定上限トルク値の 20%になった時間をゲルタイムとして計測した。

[0078] 次に、エポキシ樹脂組成物から得られる硬化物の評価方法を以下に示す。

1) 耐熱性（ガラス転移温度）

エポキシ硬化物を 35 mm×4 mm×2 mm の寸法に切り出して測定試料とした。動的粘弾性測定装置（DMA：TA インストルメント社製「RSA G2」；周波数 1.0 Hz、昇温速度 3℃/分）を用いて、ガラス転移温度を評価した。

2) 吸水率

エポキシ硬化物を 30 mm×15 mm×4 mm の寸法に切り出して測定試料とした。試料を 95℃の純水に浸漬させ、浸漬前の質量と 24 時間浸漬後の質量から算出した質量増加率を吸水率とした。吸水率は、耐湿性を表わす指標であって、より小さい値が、耐湿性が良好であることを示す。

3) 誘電率及び誘電正接

エポキシ樹脂硬化物を 1.5 mm×1.5 mm×80 mm の寸法に切り出

して測定試料とし、株式会社エーイーティー社製「ADMSO-10 (1 GHz)」を用い空洞共振法にて、絶乾後 23℃、湿度 50%の室内に 48 時間保管した後の試験片の 1 GHz での誘電率および誘電正接を測定した。

[0079] (実施例 7)

実施例 1 で得たフェノール樹脂、エポキシ樹脂、及び硬化促進剤を、表 1 に記載した割合で溶融混合した後、その溶融混合物を金型に注型し、200℃で 5 時間加熱処理して硬化させることによってエポキシ樹脂硬化物を得た。

この硬化物を所定の寸法に切り出した後評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

[0080] (実施例 8)

実施例 1 で得たフェノール樹脂の代わりに実施例 2 で得たフェノール樹脂を使用した以外は、実施例 7 と同じ操作を行ない、エポキシ樹脂硬化物を得た。この硬化物の配合と評価結果を表 1 に示す。

[0081] (実施例 9)

実施例 1 で得たフェノール樹脂の代わりに実施例 3 で得たフェノール樹脂を使用した以外は、実施例 7 と同じ操作を行ない、エポキシ樹脂硬化物を得た。この硬化物の配合と評価結果を表 1 に示す。

[0082] (実施例 10)

実施例 1 で得たフェノール樹脂の代わりに実施例 4 で得たフェノール樹脂を使用した以外は、実施例 7 と同じ操作を行ない、エポキシ樹脂硬化物を得た。この硬化物の配合と評価結果を表 1 に示す。

[0083] (実施例 11)

実施例 1 で得たフェノール樹脂の代わりに実施例 5 で得たフェノール樹脂を使用した以外は、実施例 7 と同じ操作を行ない、エポキシ樹脂硬化物を得た。この硬化物の配合と評価結果を表 1 に示す。

[0084] (実施例 12)

実施例 1 で得たフェノール樹脂の代わりに実施例 6 で得たフェノール樹脂

を使用した以外は、実施例 7 と同じ操作を行ない、エポキシ樹脂硬化物を得た。この硬化物の配合と評価結果を表 1 に示す。

[0085] (比較例 4)

実施例 1 で得たフェノール樹脂の代わりに比較例 1 で得たフェノール樹脂を使用した以外は、実施例 7 と同じ操作を行ない、エポキシ樹脂硬化物を得た。この硬化物の配合と評価結果を表 1 に示す。

[0086] (比較例 5)

実施例 1 で得たフェノール樹脂の代わりに比較例 2 で得たフェノール樹脂を使用した以外は、実施例 7 と同じ操作を行ない、エポキシ樹脂硬化物を得た。この硬化物の配合と評価結果を表 1 に示す。

[0087] (比較例 6)

実施例 1 で得たフェノール樹脂の代わりに比較例 3 のビスフェノール A 型フェノール樹脂を使用した以外は、実施例 7 と同じ操作を行ない、エポキシ樹脂硬化物を得た。この硬化物の配合と評価結果を表 1 に示す。

[0088]

[表1]

		単位	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 4	比較例 5	比較例 6
エポキシ樹脂組成物の配合	実施例1のフェノール樹脂	質量部	119.9								
	実施例2のフェノール樹脂	質量部		131.2							
	実施例3のフェノール樹脂	質量部			100.0						
	実施例4のフェノール樹脂	質量部				128.5					
	実施例5のフェノール樹脂	質量部					154.8				
	実施例6のフェノール樹脂	質量部						79.0			
	比較例1のフェノール樹脂	質量部							116.7		
	比較例2のフェノール樹脂	質量部								83.9	
	比較例3のフェノール樹脂	質量部									63.4
	エポキシ樹脂 828EL	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	硬化促進剤 2E4MZ	質量部	0.35	0.41	0.35	0.30	0.65	なし	0.08	0.15	0.10
評価結果	耐熱性	℃	104	128	155	134	93	192	73	—	—
	吸水率	質量%	1.0	0.8	0.8	0.8	0.9	—	1.1	0.9	1.4
	誘電率	—	2.93	2.97	3.15	2.98	2.83	3.12	2.90	3.32	3.32
	誘電正接	—	0.020	0.018	0.021	0.017	0.013	0.029	0.022	0.025	0.036

[0089] 以下に、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグとそれを用いた銅張り積層板について説明する。

[0090] まず、以下の例で用いた材料について説明する。

1) エポキシ樹脂

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 828EL : 三菱化学株式会社製、エポキシ当量 : 186 g / e q

2) エポキシ樹脂硬化剤

実施例4のフェノール樹脂

3) 硬化促進剤

2-エチル-4-メチルイミダゾール 2E4MZ : 四国化成工業株式会社製

4) 溶媒

メチルエチルケトン（以下MEK）：和光純薬工業株式会社製

5) ガラスクロス

無アルカリ処理ガラスクロス M7628-105：株式会社有沢製作所製

6) 銅箔

電解銅箔 CF-T9B-THE：福田金属箔粉工業社株式会社製、厚さ $35\mu\text{m}$

[0091] 次に、積層板の評価方法を以下に示す。

1) ピール強度

エッチング処理により10mm幅の帯状の銅箔を成形した積層板を試験片とした。オートグラフ（島津製作所株式会社製「AG-5000D」）を用い、試験速度：50mm/分にて、90°銅箔引き剥がし強度を測定した。

2) 耐熱性（ガラス転移温度）

エッチング処理後の積層板を12mm×40mmに切り出し、試験片とした。動的粘弾性測定装置（DMA：TAインスツルメント社製「RSA G2」；周波数1.0Hz、昇温速度3℃/分）を用いて、ガラス転移温度を評価した。

[0092] （実施例13）

実施例4で得たフェノール樹脂、エポキシ樹脂、硬化促進剤、及び溶媒のメチルエチルケトンを、表2に記載する割合で配合し、エポキシ樹脂組成物からなるワニス調製した。このワニスにガラスクロスを含浸後、130℃で15分乾燥することでプリプレグを得た。このプリプレグを150mm×95mmに切り出し、それを8枚重ねた後、銅箔で挟み、170℃に加熱したホットプレスで加圧後、200℃で90分間加熱処理することにより銅張り積層板を得た。

この銅張り積層板の表面の銅箔の不要な部分をエッチング液で除去し洗浄した後の積層板について評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0093] [表2]

		単位	実施例13
エポキシ樹脂組成物の配合	実施例4のフェノール樹脂	質量部	128.5
	エポキシ樹脂 828EL	質量部	100
	硬化促進剤 2E4MZ	質量部	0.49
	溶媒 メチルエチルケトン	質量部	152.6
積層板の評価	耐熱性	℃	135
	ピール強度	N/mm	1.2

[0094] 以上の実施例と比較例とから分かるとおり、本発明のフェノール樹脂から構成されるエポキシ樹脂組成物を硬化した硬化物は、一般的なエポキシフェノール樹脂で作製された硬化物と比較して、耐熱性、耐湿性、誘電率及び誘電正接に優れる。また、本発明のフェノール樹脂から構成されるエポキシ樹脂組成物を用いて容易に銅張り積層板を好適に作製することができた。本発明のフェノール樹脂は、銅張り積層板、半導体封止材等として、銅張り積層板材料、ビルトアップ基板の層間絶縁材料、半導体封止材料、導電性接着剤材料などの半導体や電子部品の用途に極めて有用である。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明によって、エポキシ樹脂硬化剤として使用した場合に、その硬化物が耐熱性、耐湿性、誘電率及び誘電正接といった諸特性が優れた新規なフェノール樹脂を提供することができる。また、この新規なフェノール樹脂とエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物、その硬化物、このエポキシ樹脂

組成物をマトリックス樹脂とする銅張り積層板、及びこのエポキシ樹脂組成物からなる半導体封止材を提供することができる。

請求の範囲

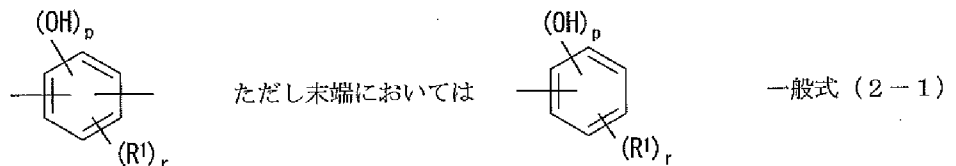
[請求項1] 下記一般式（１）で表されるフェノール樹脂。

[化1]



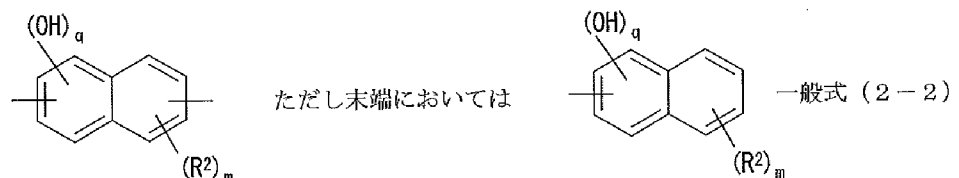
（ここで、Aはそれぞれ独立に下記一般式（２－１）又は一般式（２－２）で表される１価又は２価の基からなり、但しAの少なくとも一つは下記一般式（２－２）で表される１価又は２価の基からなり、Bは下記一般式（３）で表される２価の基からなり、nは０～１００の整数を表す。）

[化2]



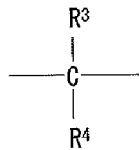
（ここで、R¹は炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、又はアラルキル基からなり、pは１又は２の整数を表し、rは０～３の整数を表し、但しp＋rは２価の基においては１～４の整数を表す。）

[化3]



（ここで、R²は炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、又はアラルキル基からなり、qは１又は２の整数を表し、mは０～３の整数を表す。）

[化4]



一般式 (3)

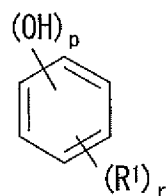
(ここで、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基からなり、但し R^3 及び R^4 のいずれかは炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基からなる。)

[請求項2] 一般式 (2-2) で表される 1 価又は 2 価の基が、A 100 モル%のうち 30 ～ 100 モル%である請求項 1 に記載のフェノール樹脂。

[請求項3] 一般式 (3) の R^3 又は R^4 の一方が水素原子であり、 R^3 又は R^4 の他方が炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基である請求項 1 又は 2 に記載のフェノール樹脂。

[請求項4] 下記一般式 (2-2') で表される化合物、又は下記一般式 (2-2') で表される化合物と下記一般式 (2-1') で表される化合物との混合物と、下記一般式 (3') で表される化合物とを縮合重合させて得られるフェノール樹脂。

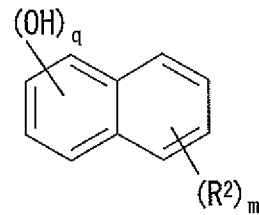
[化5]



一般式 (2-1')

(ここで、 R^1 は炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、又はアラルキル基からなり、 p は 1 又は 2 の整数を表し、 r は 0 ～ 3 の整数を表す。)

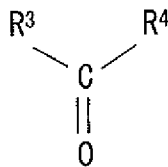
[化6]



一般式 (2-2')

(ここで、 R^2 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アリール基、又はアラルキル基からなり、 q は1又は2の整数を表し、 m は0～3の整数を表す。)

[化7]



一般式 (3')

(ここで、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基からなり、但し R^3 及び R^4 のいずれかは炭素数1～20の脂肪族炭化水素基からなる。)

[請求項5] 請求項1乃至4のいずれかに記載のフェノール樹脂をエポキシ化したエポキシ樹脂。

[請求項6] 請求項1乃至4のいずれかに記載のフェノール樹脂とエポキシ樹脂とを含有して構成されるエポキシ樹脂組成物。

[請求項7] 請求項5に記載のエポキシ樹脂とフェノール樹脂とを含有して構成されるエポキシ樹脂組成物。

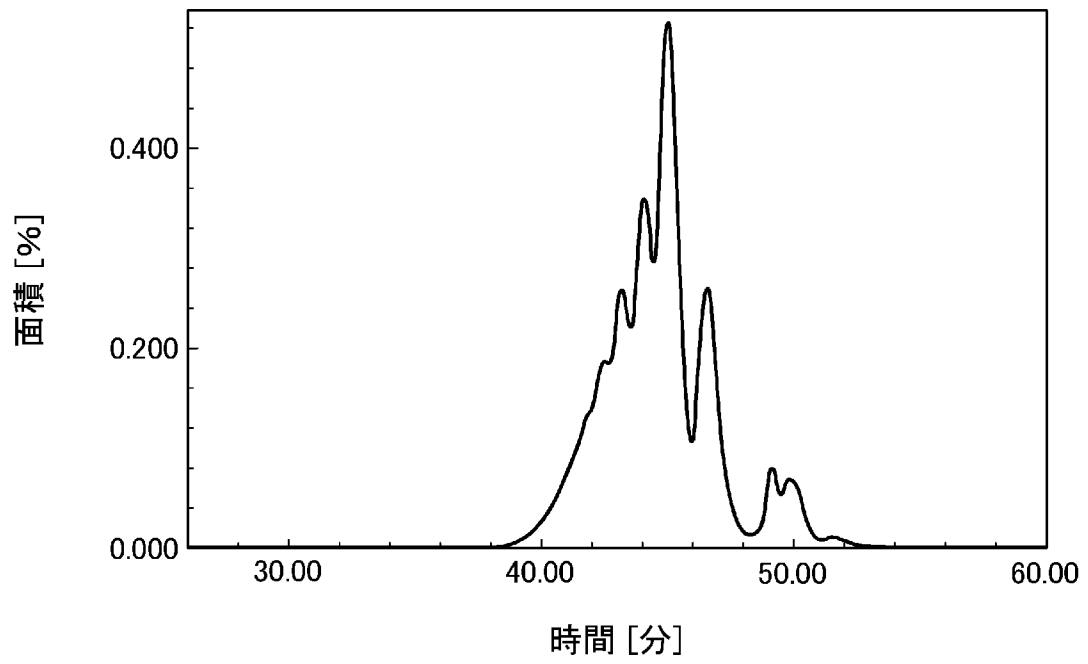
[請求項8] 請求項6又は7に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

[請求項9] 請求項6又は7に記載のエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とする銅張り積層板。

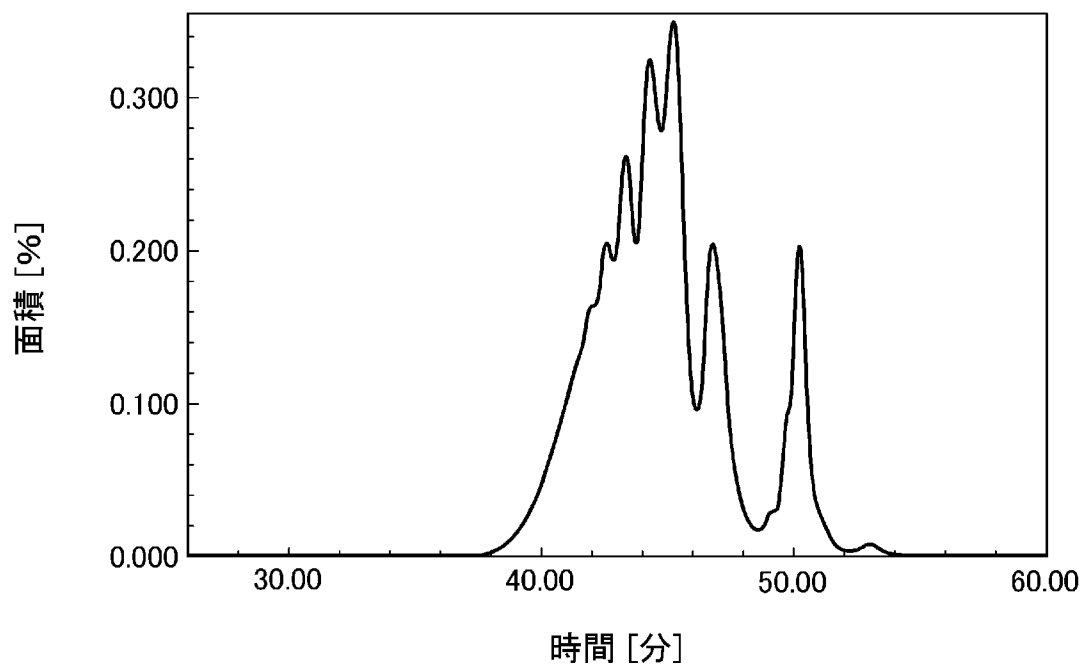
[請求項10] 請求項6又は7に記載のエポキシ樹脂組成物を用いた半導体封止材

o

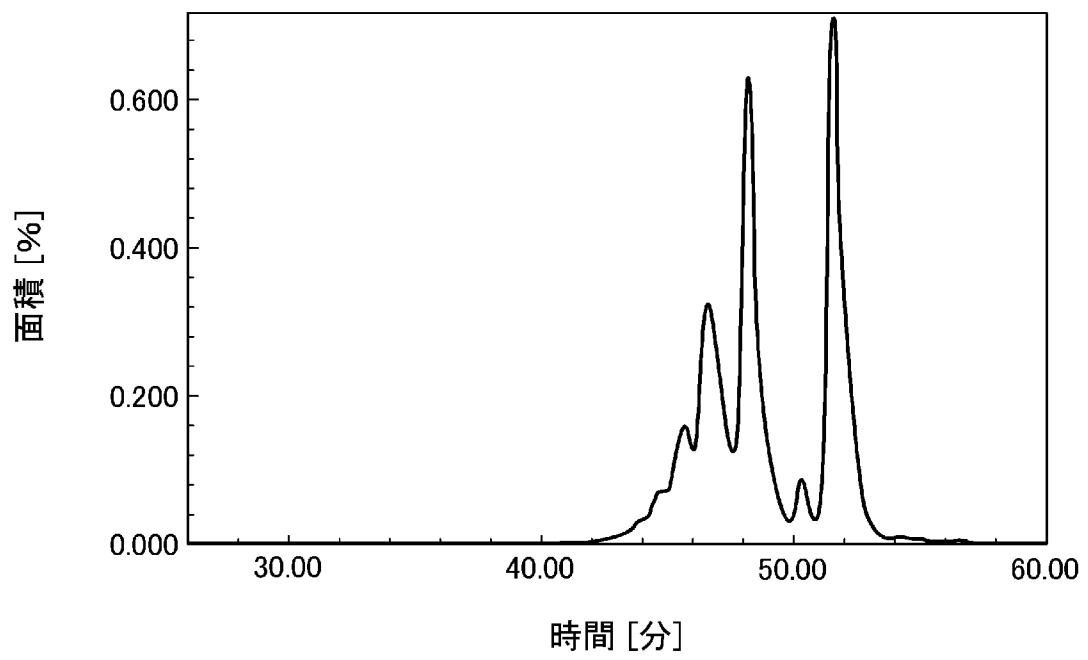
[図1]



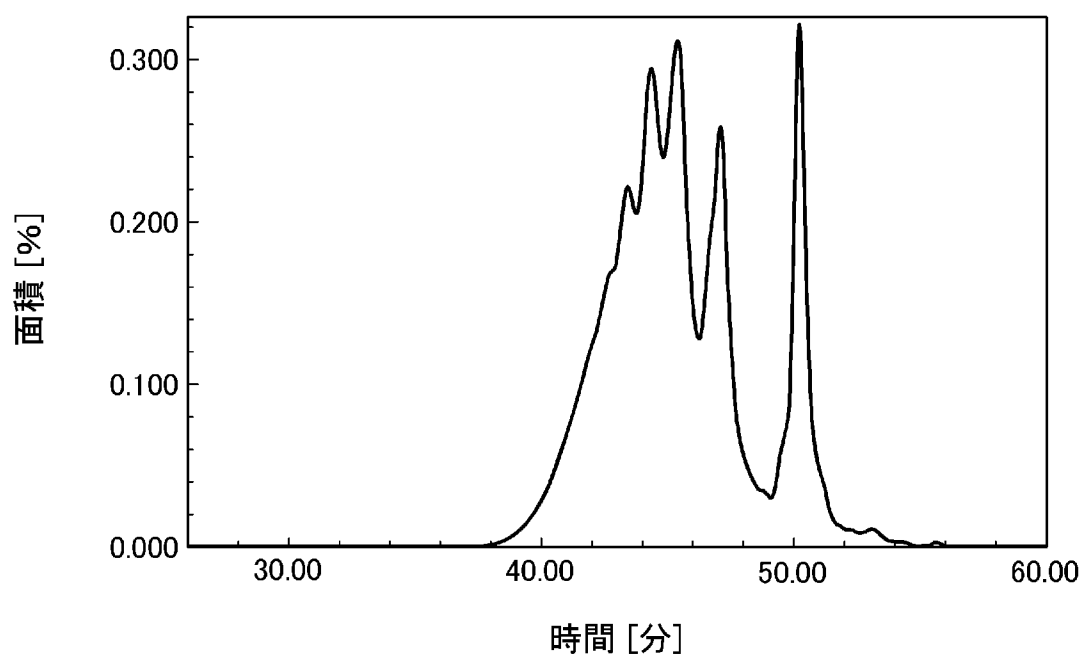
[図2]



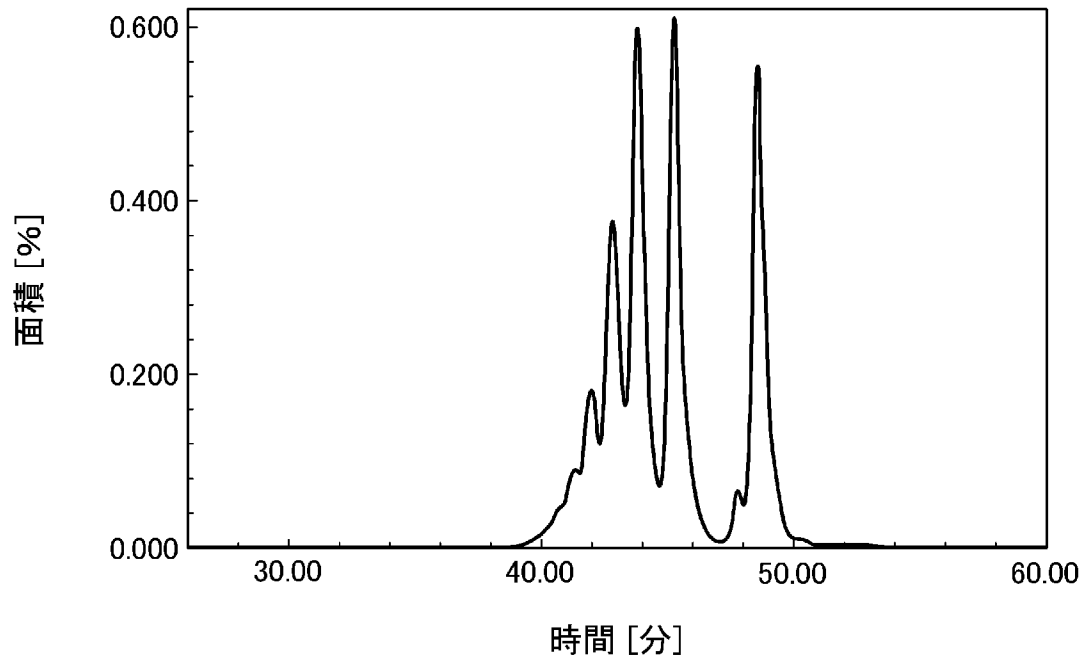
[図3]



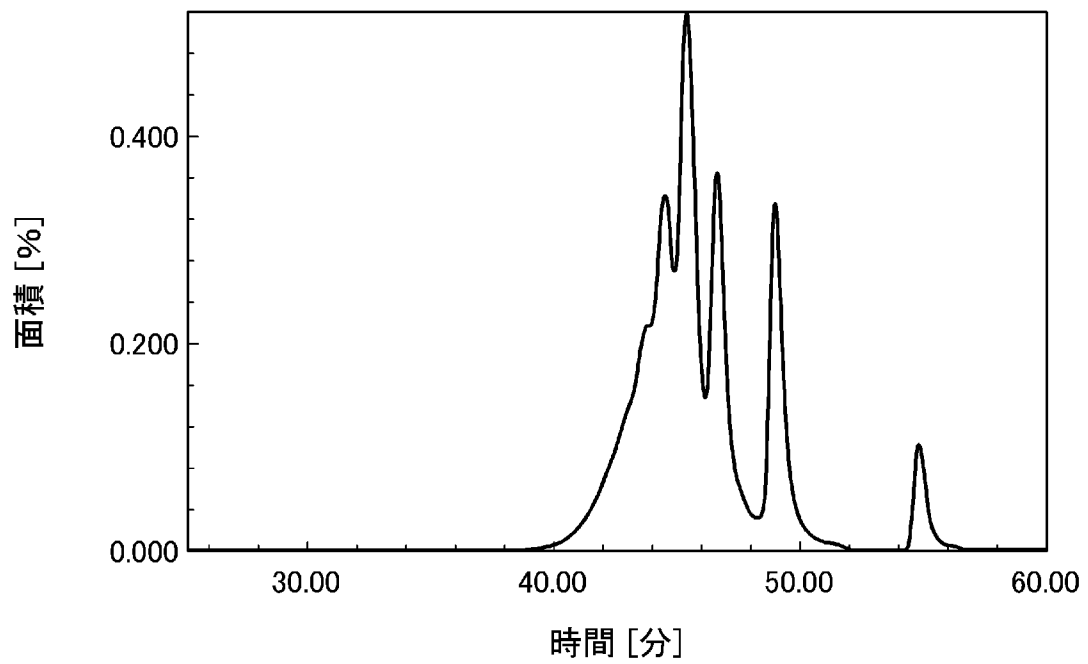
[図4]



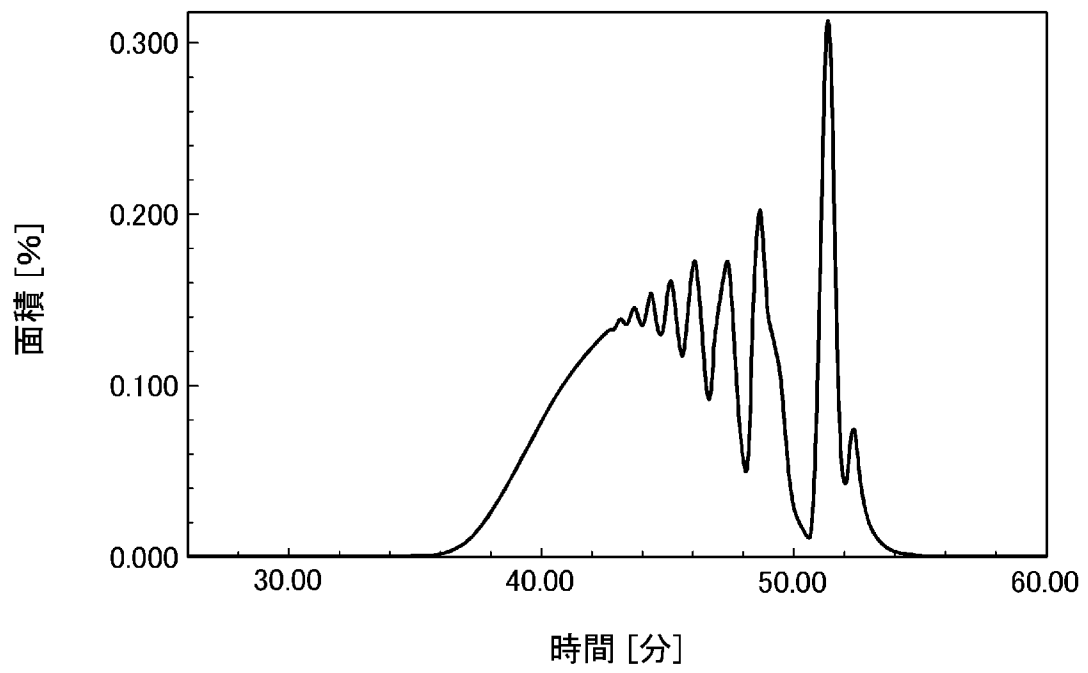
[図5]



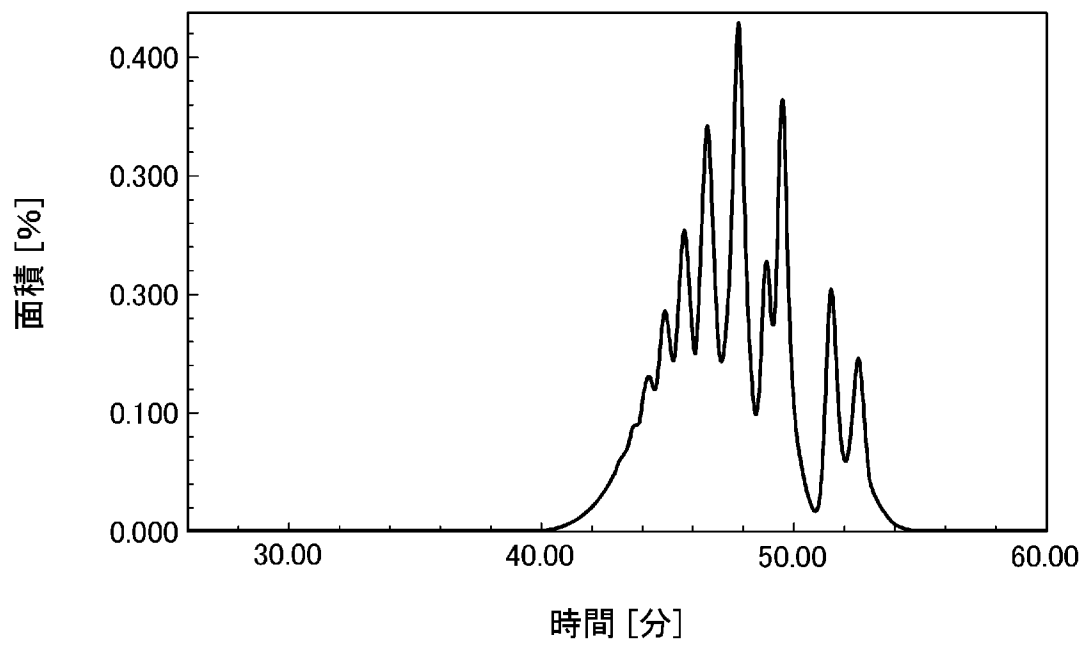
[図6]



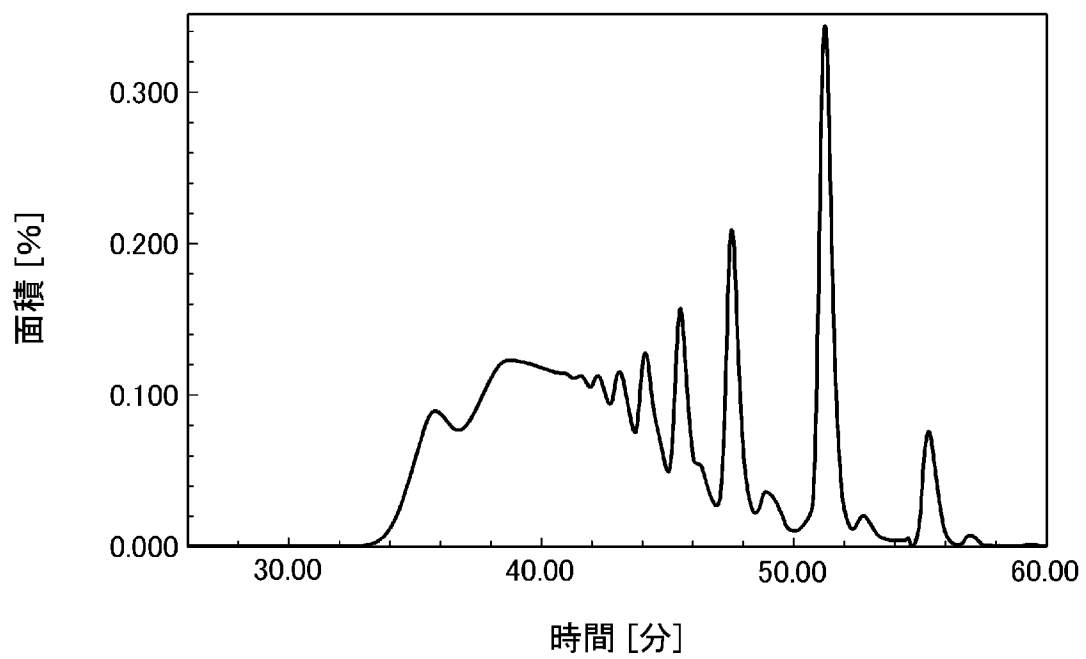
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G8/04(2006.01)i, C08G59/62(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)

C08G8/04-8/24, C08G59/62-59/64

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X Y	JP 60-237081 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 25 November 1985 (25.11.1985), claims; page 3, upper left column, line 10 to page 4, lower left column, line 12; page 6, upper right column, line 7 to page 7, upper left column, line 12; examples (Family: none)	1-5, 7, 8 6, 9, 10
X Y	JP 62-25116 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 03 February 1987 (03.02.1987), claims; page 2, upper right column, line 10 to page 3, lower left column, line 12; page 4, lower right column, line 6 to page 5, upper right column, line 3; examples (Family: none)	1-5, 7, 8 6, 9, 10

☒ 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
22 July, 2014 (22.07.14)

Date of mailing of the international search report
05 August, 2014 (05.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061721

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-354707 A (Tokuyama Corp.), 25 December 2001 (25.12.2001), claims; examples 16 to 18 & TW 574230 B	1-4 5-10
X A	JP 2003-192754 A (Tokuyama Corp.), 09 July 2003 (09.07.2003), claims; examples 12, 14, 15 (Family: none)	1-4 5-10
X A	WO 2009/119201 A1 (JSR Corp.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims; paragraph [0077]; examples (Family: none)	1-4 5-10
X A	JP 54-97629 A (Hoechst AG.), 01 August 1979 (01.08.1979), claims; page 3, upper right column, line 11 to lower right column, line 10; examples & US 4489396 A & GB 2013700 A & DE 2759203 A & FR 2413448 A & BE 873274 A & CH 638557 A & IT 7831433 A0	1-4 5-10
X A	JP 57-154146 A (Hoechst AG.), 22 September 1982 (22.09.1982), claims; example B & US 4403079 A & DE 3104991 A & MX 156652 A & DK 60982 A & IN 156610 A	1-4 5-10
Y A	JP 5-132543 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Nitto Denko Corp.), 28 May 1993 (28.05.1993), claims; paragraph [0002]; examples (Family: none)	6,10 1-5,7-9
Y A	JP 11-181060 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 06 July 1999 (06.07.1999), claims; paragraphs [0001], [0008]; examples (Family: none)	9,10 1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G8/04(2006.01)i, C08G59/62(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. C08G8/04-8/24, C08G59/62-59/64

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X Y	JP 60-237081 A（工業技術院長）1985.11.25, 特許請求の範囲、3 頁左上欄10行～4頁左下欄12行、6頁右上欄7行～7頁左上欄 12行、実施例（ファミリーなし）	1-5, 7, 8 6, 9, 10
X Y	JP 62-25116 A（工業技術院長）1987.02.03, 特許請求の範囲、2頁 右上欄10行～3頁左下欄12行、4頁右下欄6行～5頁右上欄3 行、実施例（ファミリーなし）	1-5, 7, 8 6, 9, 10

☒ 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

2 2 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 8 . 2 0 1 4

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100-8915

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 03-3581-1101 内線 3457

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
X A	JP 2001-354707 A (株式会社トクヤマ) 2001. 12. 25, 【特許請求の 範囲】、実施例 1 6 - 1 8 & TW 574230 B	1-4 5-10
X A	JP 2003-192754 A (株式会社トクヤマ) 2003. 07. 09, 【特許請求の 範囲】、実施例 1 2, 1 4, 1 5 (ファミリーなし)	1-4 5-10
X A	WO 2009/119201 A1 (J S R株式会社) 2009. 10. 01, 請求の範囲、【O O 7 7】、実施例 (ファミリーなし)	1-4 5-10
X A	JP 54-97629 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 1979. 08. 01, 特許請求の範囲、3 頁右上欄 1 1 行~右下欄 1 0 行、実施例 & US 4489396 A & GB 2013700 A & DE 2759203 A & FR 2413448 A & BE 873274 A & CH 638557 A & IT 7831433 A0	1-4 5-10
X A	JP 57-154146 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 1982. 09. 22, 特許請求の範囲、実施例 B & US 4403079 A & DE 3104991 A & MX 156652 A & DK 60982 A & IN 156610 A	1-4 5-10
Y A	JP 5-132543 A (第一工業製薬株式会社、日東電工株式会社) 1993. 05. 28, 【特許請求の範囲】、【O O O 2】、実施例 (ファミリー なし)	6, 10 1-5, 7-9
Y A	JP 11-181060 A (住友ベークライト株式会社) 1999. 07. 06, 【特許 請求の範囲】、【O O O 1】、【O O O 8】、実施例 (ファミリーなし)	9, 10 1-8