

(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
2017年8月31日(31.08.2017)



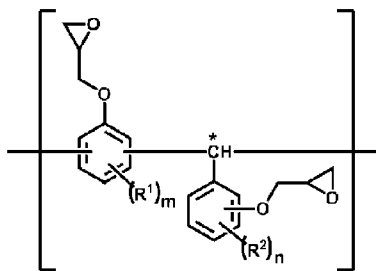
(10) 国際公開番号
WO 2017/145772 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/08 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C08G 59/32 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004697
- (22) 国際出願日: 2017年2月9日(09.02.2017)
- (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 2016-032057 2016年2月23日(23.02.2016) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社 (DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 歩 (TAKAHASHI Ayumi); 〒2908585
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 Chiba (JP). 秋元 源祐
(AKIMOTO Gensuke); 〒2908585 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 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋 (KONO Michihiro); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C
株式会社内 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: EPOXY RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂、硬化性樹脂組成物及びその硬化物



(1)

(57) Abstract: Provided are: an epoxy resin having a low melt viscosity, high resistance to heat in a cured product thereof, and less change in resistance to heat after a thermal history; a curable resin composition containing the epoxy resin, and a cured product thereof; a semiconductor sealing material; and a printed wiring board. The epoxy resin has a structural site (I) represented by structural formula (1) as a repeating structural unit, and is characterized in that the value of $1000 \times [(\beta - \alpha) / \alpha]$ is 480 or less, where (α) represents the value of the epoxy equivalent of the epoxy resin, and (β) represents the value of the hydroxyl equivalent of a reaction product obtained by reacting epoxy groups included in the epoxy resin with the same number of moles of phenol.

(57) 要約: 溶融粘度が低く、硬化物における耐熱性が高く、かつ熱履歴後の耐熱性変化が少ないエポキシ樹脂、これを含む硬化性樹脂組成物とその硬化物、半導体封止材料、プリント配線基板を提供すること。下記構造式(1)で表される構造部位(I)を繰り返し構造単位として有するエポキシ樹脂であって、エポキシ樹脂のエポキシ当量の値を (α) 、エポキシ樹脂が有するエポキシ基と当モルのフェノールを反応させて得られる反応生成物の水酸基当量の値を (β) とした場合に、 $1000 \times [(\beta - \alpha) / \alpha]$ の値が480以下であることを特徴とするエポキシ樹脂。



WO 2017/145772 A1

明 細 書

発明の名称：エポキシ樹脂、硬化性樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、溶融粘度が低く、硬化物における耐熱性が高く、かつ熱履歴後の耐熱性変化が少ないエポキシ樹脂、これを含有する硬化性樹脂組成物とその硬化物、半導体封止材料、プリント配線基板に関する。

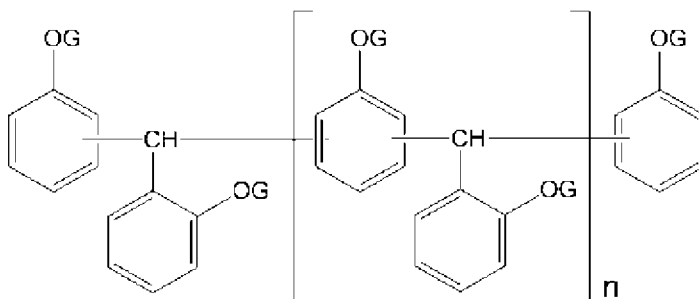
背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、接着剤や、成形材料、塗料等の材料に用いられている他、得られる硬化物が耐熱性や耐湿性などに優れる点から半導体封止材料やプリント配線板用絶縁材料等の電気・電子分野で幅広く用いられている。

[0003] このうち、車載用パワーモジュールに代表されるパワー半導体は電気・電子機器における省エネルギー化の鍵を握る重要な技術であり、パワー半導体の更なる大電流化、小型化、高効率化に伴い、従来のシリコン（Si）半導体から炭化ケイ素（SiC）半導体への移行が進められている。SiC半導体の利点はより高温条件下での動作が可能なる点にあり、従って、半導体封止材にはこれまで以上に高い耐熱性と、高温環境下で物性変化が少ないことが要求される。これに加え、ハロゲン系難燃剤を用いずとも高い難燃性を示すこと、低粘度かつ流動性に優れフィラーの高充填が可能であることも半導体封止材用樹脂の重要な要求性能であり、これらの性能を全て兼備する樹脂材料が求められている。

[0004] これら様々な要求特性に対応するための樹脂材料として、例えば、下記構造式

[0005] [化1]



(式中、Gはグリシジル基を表す。)

で表されるエポキシ化合物を含有するエポキシ樹脂が知られている(特許文献1参照)。このようなエポキシ樹脂は耐熱性に優れる特徴を有するものの、溶融粘度が高い。したがって、高耐熱かつ低粘度の新規エポキシ樹脂材料が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-339371号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、本発明が解決しようとする課題は、溶融粘度が低く、硬化物における耐熱性が高く、かつ熱履歴後の耐熱性変化が少ないエポキシ樹脂、これを含む硬化性樹脂組成物とその硬化物、半導体封止材料、プリント配線基板を提供することにある。

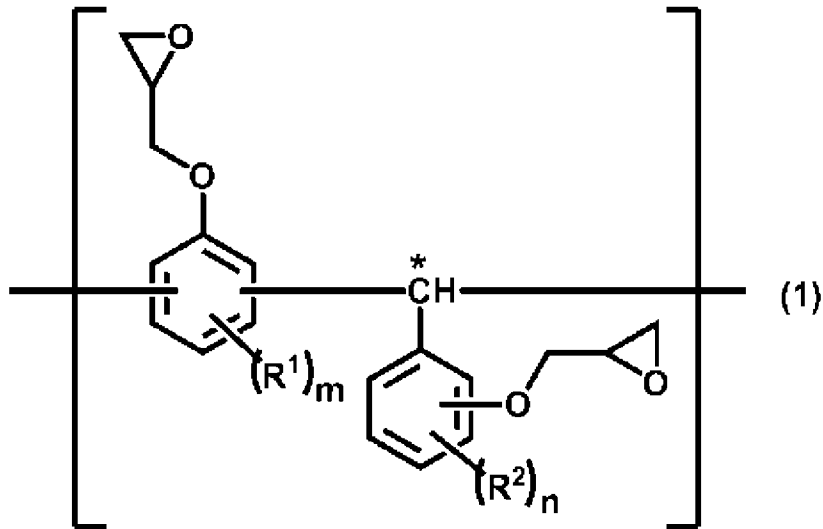
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、トリフェニルメタン骨格を有するエポキシ樹脂であって、該エポキシ樹脂のエポキシ当量の値を (α) 、エポキシ樹脂が有するエポキシ基と当モルのフェノールを反応させて得られる反応生成物の水酸基当量の値を (β) とした場合に、 $1000 \times [(\beta - \alpha) / \alpha]$ の値が480以下であるエポキシ樹脂は、溶融粘度が低く、硬化物における耐熱性が高く、かつ熱履歴後の耐熱性変化が少ないことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明は、下記構造式(1)で表される構造部位(1)を繰り返し構造単位として有するエポキシ樹脂であって、エポキシ樹脂のエポキシ当量の値を (α) 、エポキシ樹脂が有するエポキシ基と当モルのフェノールを反応させて得られる反応生成物の水酸基当量の値を (β) とした場合に、 $1000 \times [(\beta - \alpha) / \alpha]$ の値が480以下であることを特徴とするエポキ

シ樹脂に関する。

[0010] [化2]



[式中 R¹、R²はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数 1～4 の炭化水素基、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基、ハロゲン原子、又は構造式 (1) で表される構造部位 (1) と*印が付されたメチレン基を介して連結する結合点の何れかであり、m は 1～3 の整数、n は 1～4 の整数である。]

[0011] 本発明は更に、前記エポキシ樹脂と、硬化剤とを含有する硬化性樹脂組成物に関する。

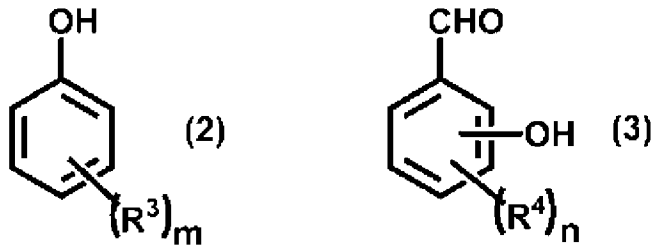
[0012] 本発明は更に、前記硬化性樹脂組成物を硬化反応させてなる硬化物に関する。

[0013] 本発明は更に、前記硬化性樹脂組成物を用いてなるプリント配線基板に関する。

[0014] 本発明は更に、前記エポキシ樹脂と、硬化剤、及び無機充填剤を含有する半導体封止材料に関する。

[0015] 本発明は更に、下記構造式 (2) で表されるフェノール性水酸基含有化合物 (A) と、下記構造式 (3) で表されるホルミル基含有フェノール性水酸基含有化合物 (B) とを反応させて得られるトリフェニルメタン型樹脂を、水およびアルコール類の存在下で、エピハロヒドリンと反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法に関する。

[0016] [化3]



[式中R³、R⁴はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～4の炭化水素基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、mは1～3の整数、nは1～4の整数である。]

発明の効果

[0017] 本発明によれば、熔融粘度が低く、硬化物における耐熱性が高く、かつ熱履歴後の耐熱性変化が少ないエポキシ樹脂、これを含有する硬化性樹脂組成物とその硬化物、半導体封止材料、プリント配線基板を提供できる。

図面の簡単な説明

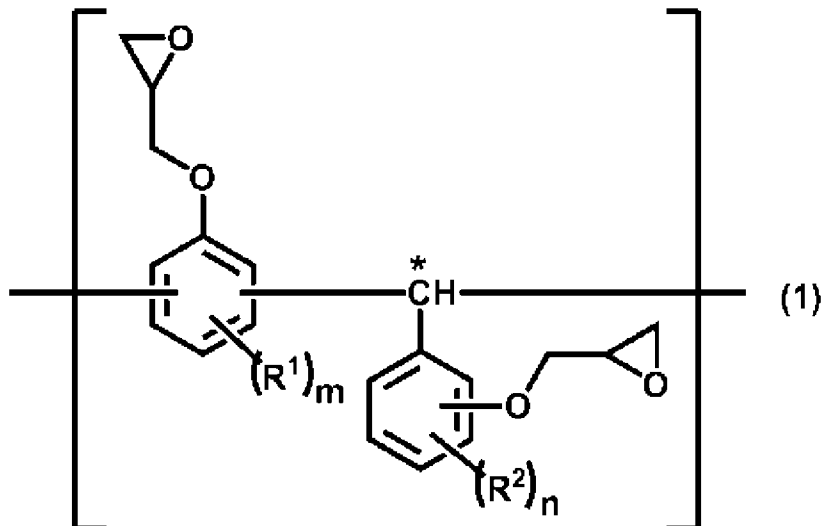
[0018] [図1]図1は、実施例1で得られたエポキシ樹脂(1)のGPCチャートである。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のエポキシ樹脂は、下記構造式(1)

[0020] [化4]



[式中 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～4の炭化水素基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、又は構造式(1)で表される構造部位(1)と*印が付されたメチレン基を介して連結する結合点の何れかであり、 m は1～3の整数、 n は1～4の整数である。]

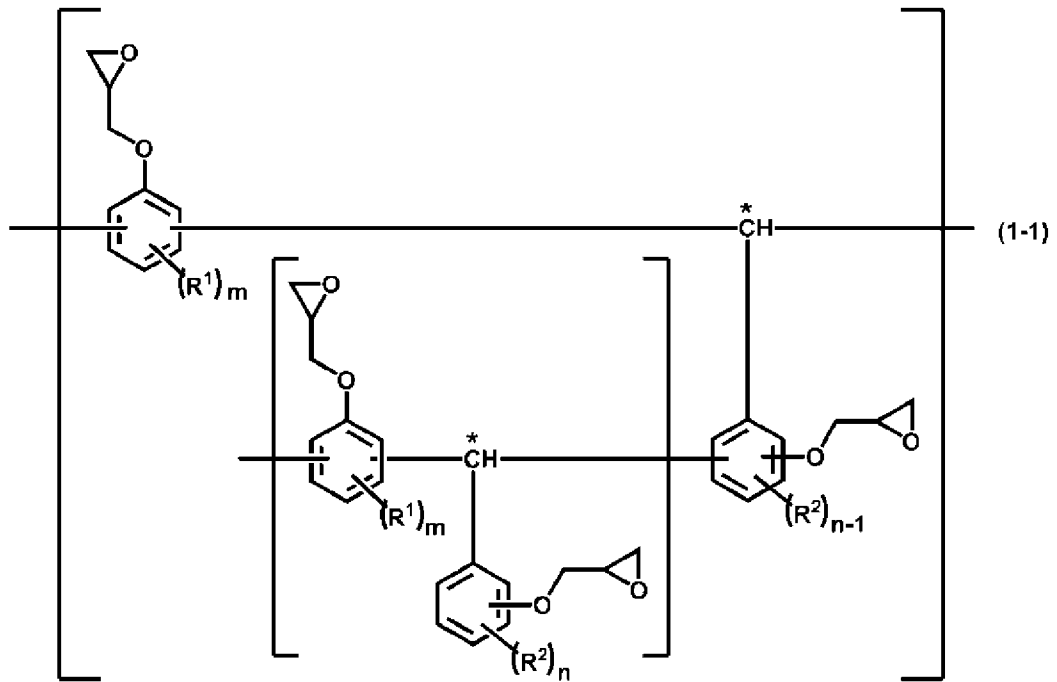
で表される構造部位(1)を繰り返し構造単位として有する。

[0021] 前記構造式(1)中の R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～4の炭化水素基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、又は構造式(1)で表される構造部位(1)と*印が付されたメチレン基を介して連結する結合点の何れかである。炭素原子数1～4の炭化水素基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。炭素原子数1～4のアルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。中でも、溶融粘度と硬化物における耐熱性とのバランスに優れたエポキシ樹脂となることから、 R^1 、 R^2 は水素原子又は前記構造式(1)で表される構造部位(1)と*印が付されたメチレン基を介して連結する結合点のいずれかであることが好ましい。

[0022] R^1 、 R^2 が、構造式(1)で表される構造部位(1)と*印が付されたメチレン基を介して連結する結合点であるとは、具体的には、一つの構造部位(1)中の芳香環に、他の構造部位(1)が、*印が付されたメチレン基を介して連結した状態である。例えば、 R^2 の一つが、構造式(1)で表される構造部位(1)と*印が付されたメチレン基を介して連結する結合点である場合には、下記構造式(1-1)で表されるような構造となる。

[0023]

[化5]



[式中 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～4の炭化水素基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、又は構造式(1)で表される構造部位(1)と*印が付されたメチレン基を介して連結する結合点の何れかであり、 m は1～3の整数、 n は1～4の整数である。]

[0024] 本発明のエポキシ樹脂は、溶融粘度と硬化物における耐熱性とのバランスに優れるエポキシ樹脂となることから、エポキシ当量が150～200g/当量の範囲であることが好ましい。また、本発明のエポキシ樹脂の溶融粘度は、150℃での測定値が0.01～3dPa・sの範囲であることが好ましい。

[0025] 本発明のエポキシ樹脂は、前記構造式(1)で表される構造部位(1)の他、構造部位(1)中の2つのエポキシ基の一方又は両方が開環した構造部位(1')を有していても良い。構造部位(1)と構造部位(1')との存在割合は、エポキシ当量が前述の範囲内となる割合であることが好ましい。

[0026] 本発明のエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂のエポキシ当量の値を(α)、エポキシ樹脂が有するエポキシ基と当モルのフェノールを反応させて得られる反応生成物の水酸基当量の値を(β)とした場合に、 $1000 \times [(\beta - \alpha$

) / α] の値が480以下であることを特徴とする。本発明においてエポキシ樹脂のエポキシ当量の値 (α) は、JIS K 7236に準拠して測定される値である。また、水酸基当量の値 (β) は、以下の手順で、JIS K 0070に準拠して測定される値である。

1. エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂中のエポキシ基に対して過剰量のフェノールとを、塩基触媒条件下、150℃で6時間加熱攪拌する。

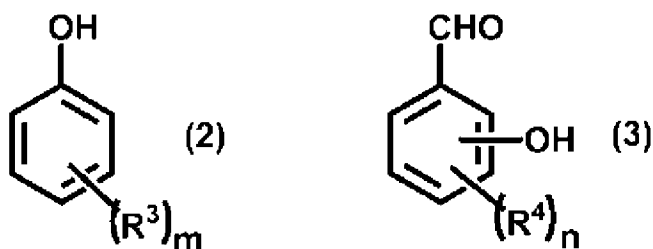
2. 反応混合物から未反応のフェノールを180℃減圧下で除去し、反応生成物を得る。

3. 反応生成物の水酸基当量をJIS K 0070に基づいて測定する。

[0027] 前記 $1000 \times [(\beta - \alpha) / \alpha]$ の値は、熔融粘度と硬化物における耐熱性とのバランスに優れるエポキシ樹脂となることから、430~475の範囲であることがより好ましく、450~470の範囲であることが特に好ましい。

[0028] 本発明のエポキシ樹脂は、例えば、下記構造式(2)で表されるフェノール性水酸基含有化合物(A)と、下記構造式(3)で表されるホルミル基含有フェノール性水酸基含有化合物(B)とを反応させて得られるトリフェニルメタン型樹脂を、水およびアルコール類の存在下で、エピハロヒドリンおよびアルカリ金属水酸化物と反応させる方法により製造することができる。

[0029] [化6]



[式中 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1~4の炭化水素基、炭素原子数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、 m は1~3の整数、 n は1~4の整数である。]

[0030] 前記構造式(2)、(3)中の R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1~4の炭化水素基、炭素原子数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原

子の何れかである。炭素原子数1～4の炭化水素基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。炭素原子数1～4のアルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。中でも、溶融粘度と硬化物における耐熱性とのバランスに優れるエポキシ樹脂となることから、 R^3 、 R^4 の全てが水素原子であることが好ましい。

[0031] 前記構造式(3)中の水酸基は、ホルミル基のオルソ位、メタ位、パラ位のいずれに結合していても良い。中でも、フェノール性水酸基含有化合物(A)との反応性に優れることから、水酸基がホルミル基のオルソ位に結合していることが好ましい。

[0032] 前記フェノール性水酸基含有化合物(A)と前記ホルミル基含有フェノール性水酸基含有化合物(B)との反応比率は、溶融粘度と硬化物における耐熱性とのバランスに優れるエポキシ樹脂となることから、前記フェノール性水酸基含有化合物(A)1モルに対し、前記ホルミル基含有フェノール性水酸基含有化合物(B)が0.01～0.9モルの範囲であることが好ましい。

[0033] 前記フェノール性水酸基含有化合物(A)と前記ホルミル基含有フェノール性水酸基含有化合物(B)との反応は、効率的に反応が進むことから、酸触媒の存在下で行うことが好ましい。前記酸触媒は、例えば、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸、三フッ化ホウ素、無水塩化アルミニウム、塩化亜鉛などのルイス酸などが挙げられる。このとき、重合触媒の使用量は、反応原料の総質量に対して0.1～5質量%の範囲であることが好ましい。

[0034] 前記フェノール性水酸基含有化合物(A)と前記ホルミル基含有フェノール性水酸基含有化合物(B)との反応は、通常、100～200℃の温度条件下、1～20時間で行う。該反応は必要に応じて有機溶剤中に行っても良い。ここで用いる有機溶剤は、前記温度条件下で使用可能な有機溶剤であれば特に限定されるものではなく、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等が挙げられる。これら有機溶剤を用いる場合には反応原料の総質量に対し10～500質量%の範囲で用いることが好ましい。

[0035] 前記フェノール性水酸基含有化合物(A)と前記ホルミル基含有フェノール性水酸基含有化合物(B)との反応では、反応生成物の着色を抑制する目的で、各種の酸化防止剤や還元剤を用いても良い。前記酸化防止剤は、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化合物、2価の硫黄化合物、3価のリン原子を含む亜リン酸エステル化合物等が挙げられる。前記還元剤は、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、これらの塩や亜鉛等が挙げられる。

[0036] 前記フェノール性水酸基含有化合物(A)と前記ホルミル基含有フェノール性水酸基含有化合物(B)との反応終了後は、未反応の反応原料や副生成物等を留去することにより、中間体であるトリフェニルメタン型樹脂が得られる。

[0037] 次に、先で得たトリフェニルメタン型樹脂とエピハロヒドリンとを反応させ、目的のエポキシ樹脂を得る。該反応は、例えば、トリフェニルメタン型樹脂中のフェノール性水酸基の1モルに対し、エピハロヒドリンが2～10モルの範囲となる割合で両者を用い、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又は分割添加しながら20～120℃の温度で0.5～10時間反応させる方法が挙げられる。

[0038] 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、 β -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。

[0039] 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。中でも、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、具体的には、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等が好ましい。

[0040] 前記トリフェニルメタン型樹脂とエピハロヒドリンとの反応は水とアルコール類の存在下で行うことにより、前記 $1000 \times [(\beta - \alpha) / \alpha]$ の値を480以下に調整することが容易となる。前記アルコール溶媒は、例えば、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が挙げられる。これらは、それぞれ単独で使用してもよいし、2種類以上を併用しても良い。水とアルコール類との質量比(水)/(アルコール類)は、 $1/1 \sim 1/20$ の範囲であることが好ましく、 $1/3 \sim 1/10$ の範囲であることがより好ましい。

[0041] 反応終了後は、反応混合物を水洗した後、加熱減圧下での蒸留によって未反応のエピハロヒドリンや有機溶媒を留去する。また、加水分解性ハロゲンの一層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使用量はエポキシ樹脂100質量部に対して0.1~3.0質量部となる割合であることが好ましい。反応終了後、生成した塩を濾過や水洗等により除去し、加熱減圧下で有機溶媒を留去することにより、目的とする本発明のエポキシ樹脂を得ることができる。

[0042] 本発明の硬化性樹脂組成物は、以上詳述したエポキシ樹脂と、硬化剤とを必須成分として含有するものである。

[0043] ここで用いる硬化剤は、アミン化合物、アミド化合物、酸無水物、フェノール樹脂等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、二種類以上を併用しても良い。前記アミン化合物は、例えば、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、イミダゾール、 BF_3 -アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられる。前記アミド系化合物は、例えば、ジシアンジアミド、脂肪族二塩基酸やダイマー酸、脂肪酸のカルボン酸化合物とエチレンジアミン等のアミンとより合成されるポリアミド樹脂等が挙げられる。前記酸無水物は、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。前記フェノール樹脂は、例えば、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）、レゾルシンノボラック樹脂に代表される多価ヒドロキシ化合物とホルムアルデヒドから合成される多価フェノールノボラック樹脂、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、ベンゾグアニジ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等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0044] 本発明の硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂成分として本発明のエポキシ樹脂以外のその他のエポキシ樹脂を使用してもよい。本発明のエポキシ樹脂とその他のエポキシ樹脂との配合比は特に限定されないが、本発明が奏する

効果が十分に発現することから、エポキシ樹脂成分の全質量に対して本発明のエポキシ樹脂が30質量%以上、好ましくは40質量%以上となる範囲でその他のエポキシ樹脂を併用することが好ましい。

[0045] 前記その他のエポキシ樹脂は種々のエポキシ樹脂を用いることができるが、例えば、2,7-ジグリシジルオキシナフタレン、 α -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、 β -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、 α -ナフトール/ β -ナフトール共縮合型ノボラックのポリグリシジルエーテル、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン等のナフタレン骨格含有エポキシ樹脂；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等の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、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等のビ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、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；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；リン原子含有エポキシ樹脂等が挙げられる。前記リン原子含有エポキシ樹脂は、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（以下、「HCA」と略記する。）のエポキシ化物、HCAとキノン類とを反応させて得られるフェノール樹脂のエポキシ化物、フェノールノボラック型エポキシ樹脂をHCAで変性したエポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂をHCAで変性したエポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を及びHCAとキノン類とを反応させて得られるフェノール樹脂で変成して得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0046] 本発明の硬化性樹脂組成物において、エポキシ樹脂成分と硬化剤との配合割合は、硬化性に優れ、耐熱性や韌性に優れる硬化物が得られることから、

エポキシ樹脂成分中のエポキシ基の合計 1 当量に対して、硬化剤中の活性基が 0.7 ~ 1.5 当量になる量が好ましい。

[0047] 本発明の硬化性樹脂組成物は必要に応じて硬化促進剤、難燃剤、無機質充填材、シランカップリング剤、離型剤、顔料、乳化剤等の各種添加剤を含有しても良い。

[0048] 前記硬化促進剤は、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。中でも、硬化性、耐熱性、電気特性、耐湿信頼性等に優れる点から、イミダゾール化合物では 2-エチル-4-メチルイミダゾール、リン系化合物ではトリフェニルホスフィン、第 3 級アミンでは 1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-ウンデセン (DBU) が好ましい。

[0049] 前記難燃剤は、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、リン酸アミド等の無機リン化合物；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、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の有機リン化合物；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、フェノチアジン等の窒素系難燃剤；シリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーン樹脂等のシリコーン系難燃剤；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、低融点ガラス等の無機難燃剤等が挙げられる。これら難燃剤を用いる場合は、硬化性樹脂組成物中 0.1 ~ 20 質量%の範囲であることが好ましい。

[0050] 前記無機質充填材は、例えば、本発明の硬化性樹脂組成物を半導体封止材

料用途に用いる場合などに配合される。前記無機質充填材は、例えば、溶融シリカ、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。中でも、無機質充填材をより多く配合することが可能となることから、前記溶融シリカが好ましい。前記溶融シリカは破砕状、球状のいずれでも使用可能であるが、溶融シリカの配合量を高め、且つ、硬化性樹脂組成物の溶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ことが好ましい。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。その充填率は硬化性樹脂組成物100質量部中、0.5～95質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0051] この他、本発明の硬化性樹脂組成物を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。

[0052] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上記した各成分を均一に混合することにより得られる。エポキシ樹脂成分、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硬化性樹脂組成物は、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。

[0053] 本発明の硬化性樹脂組成物をプリント配線基板用途やビルドアップ接着フィルム用途に用いる場合には、有機溶剤を配合することが好ましい。前記有機溶剤は、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、メトキシプロパノール、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、エチルジグリコールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。有機溶剤の種類や配合量は硬化性樹脂組成物の使用環境に応じて適宜調整できるが、例えば、プリント配線板用途では、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℃以下の極性溶剤であることが好ましく、不揮発分が40～80質量%となる割合で使用することが好ましい。ビルドアップ接着フィルム用途では、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメ

チルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル溶剤、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を用いることが好ましく、不揮発分が30～60質量%となる割合で使用することが好ましい。

[0054] また、本発明の硬化性樹脂組成物を用いてプリント配線基板を製造する方法は、例えば、エポキシ樹脂成分、硬化剤、有機溶剤、その他添加剤等を含むワニス状の硬化性樹脂組成物を、補強基材に含浸し硬化させてプリプレグを得、これと銅箔とを重ねて加熱圧着させる方法が挙げられる。前記補強基材は、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が挙げられる。硬化性樹脂組成物の含浸量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。

[0055] 本発明の硬化性樹脂組成物を半導体封止材料用途に用いる場合には、例えば、エポキシ樹脂成分、硬化剤、及び充填材等の配合物を、押出機、ニーダー、ロール等を用いて均一になるまで十分に混合する方法により半導体封止材料を得ることが出来る。ここで用いる充填材は前記した無機充填材が挙げられ、前述の通り、硬化性樹脂組成物100質量部中、0.5～95質量部の範囲で用いることが好ましい。中でも、難燃性や耐湿性、耐半田クラック性が向上し、線膨張係数を低減できることから、70～95質量部の範囲で用いることが好ましく、80～95質量部の範囲で用いることが特に好ましい。

[0056] 得られた半導体封止材料を用いて半導体パッケージを成型する方法は、例えば、該半導体封止材料を注型或いはトランスファー成形機、射出成型機などを用いて成形し、更に50～200℃の温度条件下で2～10時間加熱する方法が挙げられ、このような方法により、成形物である半導体装置を得ることが出来る。

実施例

[0057] 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、エポキシ当量、150℃における溶融粘度、GPC、NMR、MSスペクトルは以下の条件にて測定した。

[0058] ◆エポキシ当量の測定

JIS K 7236に基づいて測定した。

[0059] ◆150℃における溶融粘度測定法

ASTM D4287に準拠し、ICI粘度計にて測定した。

[0060] ◆GPCの測定条件

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」、

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「HXL-L」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G3000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G4000HXL」

検出器：RI（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製「GPC-8020モデルIIバージョン4.10」

測定条件： カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0ml/分

標準：前記「GPC-8020モデルIIバージョン4.10」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

(使用ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

試料 : 樹脂固形分換算で1.0質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの(50 μ l)。

[0061] 製造例1 トリフェニルメタン型樹脂(1)の製造

温度計、滴下ロート、冷却管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスパーズを施しながらサリチルアルデヒド122g、フェノール370g、p-トルエンスルホン酸2.4gを仕込み、100 $^{\circ}$ Cまで昇温し、5時間攪拌して反応させた。反応後、温度を80 $^{\circ}$ Cまで下げた後、49質量%水酸化ナトリウム水溶液1.4gを添加し、触媒を中和して反応を完全に停止させた。その後、過剰のフェノールを減圧条件下で留去することにより、トリフェニルメタン型樹脂(1)220gを得た。得られたトリフェニルメタン型樹脂(1)の軟化点は127 $^{\circ}$ C、水酸基当量は97g/当量であった。

[0062] 実施例1 エポキシ樹脂(1)の製造

温度計、冷却管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスパーズを施しながらトリフェニルメタン型樹脂(1)97g(水酸基含有量1モル)、エピクロルヒドリン555g(6.0モル)、n-ブタノール111g、水17gを仕込み溶解させた。50 $^{\circ}$ Cに昇温した後に、20質量%水酸化ナトリウム水溶液220g(水酸化ナトリウム量1.10モル)を3時間要して添加し、50 $^{\circ}$ Cで更に1時間反応させた。反応終了後、150 $^{\circ}$ C減圧条件下で未反応のエピクロルヒドリンを留去し、粗生成物を得た。得られた粗生成物に

メチルイソブチルケトン300gとn-ブタノール50gとを加えて溶解し、10質量%水酸化ナトリウム水溶液15gを添加して80℃で2時間反応させた。反応終了後、水100gでの水洗を3回行い、洗浄液のpHが中性となったことを確認した。次いで、系内を共沸させて脱水し、精密濾過を行った後、溶媒を減圧条件下で留去してエポキシ樹脂(1)150gを得た。エポキシ樹脂(1)のエポキシ当量は167g/当量であった。エポキシ樹脂(1)のGPCチャートを図1に示す。

[0063] 比較製造例1 エポキシ樹脂(1')の製造

温度計、冷却管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスパーズを施しながらトリフェニルメタン型樹脂(1)97g(水酸基含有量1モル)、エピクロルヒドリン555g(6.0モル)、ジオキサン111gを仕込み溶解させた。50℃に昇温した後に、減圧条件下で共沸脱水を行ないながら、20質量%水酸化ナトリウム水溶液220g(水酸化ナトリウム量1.10モル)を3時間要して添加し、50℃で更に1時間反応させて、粗生成物を得た。反応中、共沸脱水により回収された水留出分はディーンスタークトラップ内で分離し、エピクロルヒドリンを反応器内に戻す方法で反応を行った。また、反応溶液中の水分を適宜測定し、反応終了時の水分濃度は0.2質量%であったことを確認した。次に、得られた粗生成物にメチルイソブチルケトン300gとn-ブタノール50gとを加えて溶解し、10質量%水酸化ナトリウム水溶液15gを添加して80℃で2時間反応させた。反応終了後、水100gでの水洗を3回繰り返した。次いで、系内を共沸させて脱水し、精密濾過を行った後、溶媒を減圧条件下で留去してエポキシ樹脂(1')150gを得た。エポキシ樹脂(1')のエポキシ当量は165g/当量であった。

[0064] (β) 値の測定

前記エポキシ樹脂(1)とエポキシ樹脂(1')について、エポキシ樹脂が有するエポキシ基と当モルのフェノールを反応させて得られる反応生成物の水酸基当量の値(β)を以下の手順で測定した。

1. エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂中のエポキシ基に対して過剰量のフェノールとを、塩基触媒条件下、150℃で6時間加熱攪拌した。
2. 反応混合物から未反応のフェノールを180℃減圧下で除去し、反応生成物を得た。
3. 反応生成物の水酸基当量をJIS K 0070に基づいて測定した。

[0065] $1000 \times [(\beta - \alpha) / \alpha]$ の算出

エポキシ樹脂(1)、エポキシ樹脂(1')について $1000 \times [(\beta - \alpha) / \alpha]$ の値を計算し、結果を表1に示す。

[0066] 溶融粘度の測定

エポキシ樹脂(1)、エポキシ樹脂(1')について、ASTM D4287に準拠し、ICI粘度計にて150℃における溶融粘度を測定した。結果を表1に示す。

[0067] [表1]

表1	エポキシ樹脂(1)	エポキシ樹脂(1')
(a)	167	165
(β)	244	247
$1000 \times [(\beta - a) / a]$	461	497
溶融粘度(dPa·s/150℃)	1.6	2.0

[0068] 実施例2及び比較例1

エポキシ樹脂(1)、エポキシ樹脂(1')について、下記要領で硬化性樹脂組成物及び硬化物を作成し、耐熱性を評価した。結果を表2に示す。

[0069] 硬化性樹脂組成物の製造

エポキシ樹脂(1)又はエポキシ樹脂(1')と、硬化剤としてフェノールノボラック型樹脂(DIC株式会社製「TD-2131」水酸基当量104g/当量)と、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(以下「TPP」と略記する。)とを、下記表2に示す組成で配合して硬化性樹脂組成物を得た。

[0070] 硬化物の製造

先で得た硬化性樹脂組成物を 11 cm × 9 cm × 2.4 mm の型枠に流し込み、プレスで 150 °C の温度で 10 分間成型した。型枠から成型物を取り出し、175 °C の温度で 5 時間後硬化させて硬化物を得た。

[0071] 耐熱性の評価

粘弾性測定装置（DMA：レオメトリック社製固体粘弾性測定装置 RSA II、レクタングュラーテンション法；周波数 1 Hz、昇温速度 3 °C / min、最高測定温度 300 °C）を用い、前記硬化物について弾性率変化が最大となる（tan δ 変化率が最も大きい）温度を測定し、これをガラス転移温度（T_g）として評価した。結果を表 2 に示す。

[0072] 熱履歴後の耐熱性変化（ΔT_g）の評価

先のガラス転移温度（T_g）測定を 2 回繰り返し、両者の差（ΔT_g）を測定した。結果を表 2 に示す。

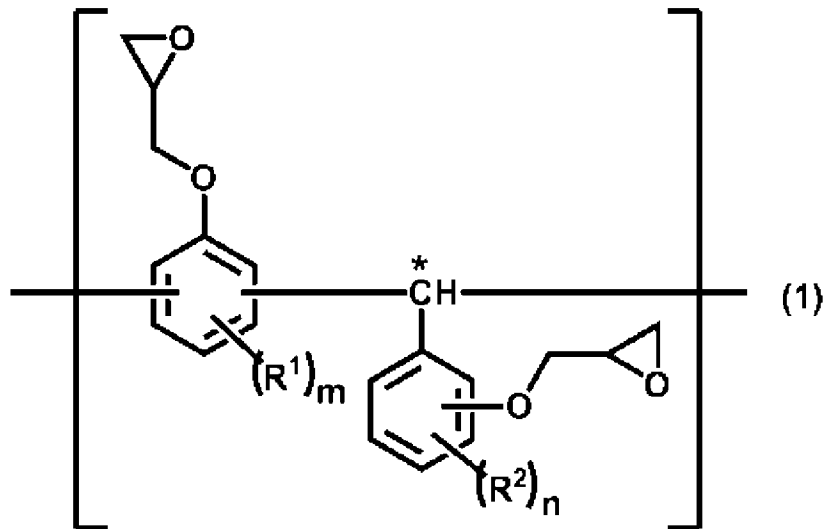
[0073] [表2]

表 2	実施例 2	比較例 1
エポキシ樹脂（1） [質量部]	61.6	
エポキシ樹脂（1'） [質量部]		61.3
フェノールノボラック型樹脂 [質量部]	38.4	38.7
トリフェニルホスフィン [質量部]	1	1
耐熱性の評価（T _g /1 st run） [°C]	221	216
熱履歴後の耐熱性変化（ΔT _g ） [°C]	0	4

請求の範囲

[請求項1] 下記構造式(1)で表される構造部位(1)を繰り返し構造単位として有するエポキシ樹脂であって、エポキシ樹脂のエポキシ当量の値を(α)、エポキシ樹脂が有するエポキシ基と当モルのフェノールを反応させて得られる反応生成物の水酸基当量の値を(β)とした場合に、 $1000 \times [(\beta - \alpha) / \alpha]$ の値が480以下であることを特徴とするエポキシ樹脂。

[化1]



[式中 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1~4の炭化水素基、炭素原子数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子、又は構造式(1)で表される構造部位(1)と*印が付されたメチレン基を介して連結する結合点の何れかであり、 m は1~3の整数、 n は1~4の整数である。]

[請求項2] 請求項1記載のエポキシ樹脂と、硬化剤とを含有する硬化性樹脂組成物。

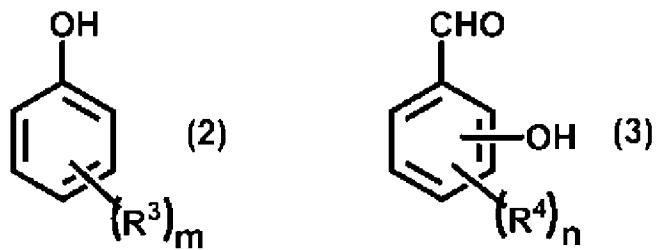
[請求項3] 請求項2記載の硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物。

[請求項4] 請求項2に記載の硬化性樹脂組成物を用いてなるプリント配線基板。

[請求項5] 請求項1記載のエポキシ樹脂と、硬化剤、及び無機充填剤を含有する半導体封止材料。

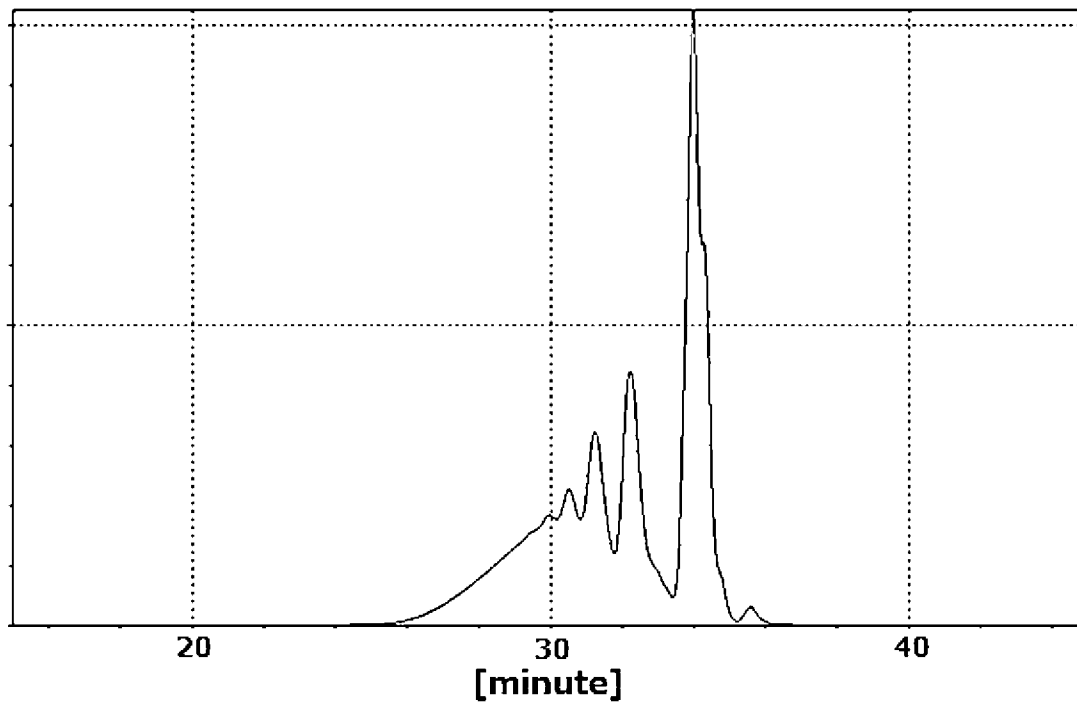
[請求項6] 下記構造式(2)で表されるフェノール性水酸基含有化合物(A)と、下記構造式(3)で表されるホルミル基含有フェノール性水酸基含有化合物(B)とを反応させて得られるトリフェニルメタン型樹脂を、水およびアルコール類の存在下でエピハロヒドリンと反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法。

[化2]



[式中R³、R⁴はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～4の炭化水素基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子の何れかであり、mは1～3の整数、nは1～4の整数である。]

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/004697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/08(2006.01)i, C08G59/32(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G59/08, C08G59/32, H01L23/29, H01L23/31, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/146504 A1 (DIC Corp.), 01 October 2015 (01.10.2015), claims; paragraphs [0041], [0061], [0066], [0082]; examples & DE 112015001407 T & CN 106133021 A & KR 10-2016-0137993 A & TW 201602153 A	1-6
X	JP 07-258382 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 October 1995 (09.10.1995), claims; paragraphs [0001] to [0003], [0011] to [0017]; examples; particularly, examples 5, 6 (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 April 2017 (11.04.17)	Date of mailing of the international search report 25 April 2017 (25.04.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004697

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-131636 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 30 April 2004 (30.04.2004), claims; paragraphs [0007], [0018] to [0020], [0040], [0041]; examples; synthesis example 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2008-074898 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 63-174981 A (Yuka Shell Epoxy Kabushiki Kaisha), 19 July 1988 (19.07.1988), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 61-112066 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 30 May 1986 (30.05.1986), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2001-040065 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 13 February 2001 (13.02.2001), claims; examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/08(2006.01)i, C08G59/32(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/08, C08G59/32, H01L23/29, H01L23/31, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2015/146504 A1 (D I C株式会社) 2015.10.01, 特許請求の範囲、 [0041]、[0061]、[0066]、[0082]、実施例 & DE 112015001407 T & CN 106133021 A & KR 10-2016-0137993 A & TW 201602153 A	1-6
X	JP 07-258382 A (住友化学工業株式会社) 1995.10.09, 特許請求の 範囲、[0001]-[0003]、[0011]-[0017]、実施例、 特に実施例5、6 (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

11.04.2017

国際調査報告の発送日

25.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/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)

大▲わき▼ 弘子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3346

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	JP 2004-131636 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004.04.30, 特許請求の範囲、[0007]、[0018]–[0020]、[0040]、[0041]、実施例、合成例1 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2008-074898 A (日本化薬株式会社) 2008.04.03, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 63-174981 A (油化シエルエポキシ株式会社) 1988.07.19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 61-112066 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1986.05.30, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2001-040065 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001.02.13, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6