

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-262129

(P2007-262129A)

(43) 公開日 平成19年10月11日(2007.10.11)

(51) Int.CI.

**C08G 59/62** (2006.01)  
**H01L 23/29** (2006.01)  
**H01L 23/31** (2006.01)

F 1

C08G 59/62  
H01L 23/30

R

テーマコード(参考)

4J036  
4M109

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2006-85305 (P2006-85305)	(71) 出願人	000126115 エア・ウォーター株式会社 北海道札幌市中央区北3条西1丁目2番地
(22) 出願日	平成18年3月27日 (2006.3.27)	(74) 代理人	100075524 弁理士 中嶋 重光
		(74) 代理人	100070493 弁理士 山口 和
		(72) 発明者	恩田 真司 茨城県鹿嶋市光3番地 エア・ウォーター ・ケミカル株式会社開発研究所内
		(72) 発明者	曾根 嘉久 茨城県鹿嶋市光3番地 エア・ウォーター ・ケミカル株式会社開発研究所内
		F ターム(参考)	4J036 AD01 DA02 FA05 FB08 JA07 4M109 AA01 CA21 EA02 EB03 EB04 EC01 EC04 EC05

(54) 【発明の名称】エポキシ樹脂組成物とその硬化剤

## (57) 【要約】

【課題】 半導体封止材料として好適な低吸水性、難燃性、速硬化性に優れ、低溶融粘度であるエポキシ樹脂組成物及び該組成物を形成することが可能なフェノール系重合体硬化剤を提供する。

【解決手段】 フェノールとベンズアルデヒド類の反応によって得られる、150 溶融粘度が1.5 ポイズ以下、軟化点 (JIS K2207) が85 以上、水酸基当量が135~150 g / eq のフェノール系重合体を硬化剤として使用し、硬化促進剤や無機充填材とともにエポキシ樹脂に配合する。

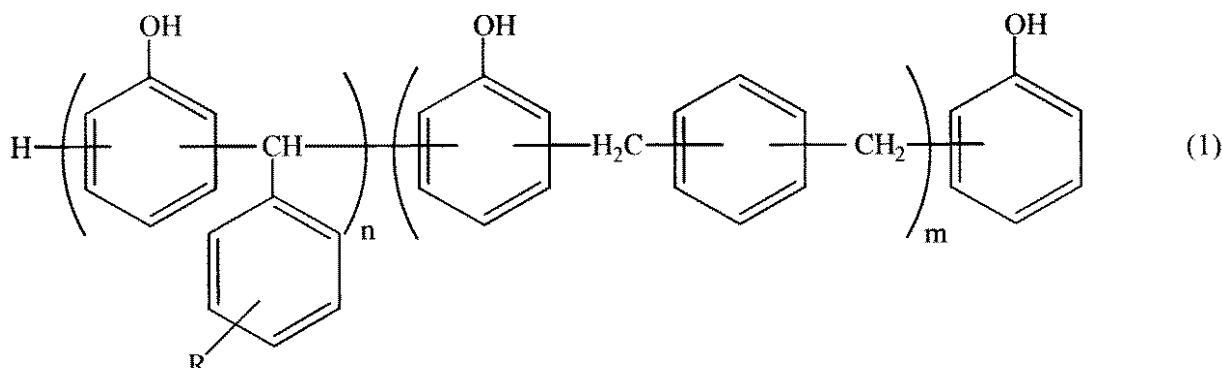
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)

## 【化 1】



10

20

30

40

(式中、Rは水素又はアルキル基、nは1以上の整数、mは0または1以上の整数であつて、nの平均値/mの平均値=100/0~70/30である)で示され、150溶融粘度が1.5ポイズ以下であり、かつ軟化点(JIS K2207)が85以上であるフェノール系重合体からなるエポキシ樹脂硬化剤。

## 【請求項 2】

上記一般式において、mが0であるフェノール系重合体からなる請求項1に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

## 【請求項 3】

フェノール系重合体のフェノール性水酸基当量が135~150g/eqである請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

## 【請求項 4】

上記一般式において、n=1のものが50~80%を占めるフェノール系重合体からなる請求項1~3のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤。

## 【請求項 5】

請求項1~4のいずれかに記載のエポキシ樹脂用硬化剤とエポキシ樹脂を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 6】

エポキシ樹脂が、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂である請求項5に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 7】

さらに無機充填剤を含有してなる請求項5又は6に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 8】

さらに硬化促進剤を含有してなる請求項5~7のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 9】

半導体封止用である請求項5~8のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 10】

請求項5~9のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物。

## 【請求項 11】

請求項9に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

50

本発明は、半導体封止材用途に好適な、難燃性、速硬化性に優れた低溶融粘度のエポキシ樹脂組成物及び該組成物を構成するのに好適なフェノール系重合体エポキシ樹脂用硬化剤に関する。

#### 【背景技術】

##### 【0002】

半導体の封止方法としては、経済性、生産性、物性のバランスが良好であるところからエポキシ樹脂による樹脂封止が一般的に使用されており、中でもオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂とフェノールノボラック硬化剤とシリカなどの無機充填材とからなる樹脂封止が広く使用されてきた。しかし近年、LSIチップの大型化、パッケージの薄型化／小型化、実装方式の変更などに伴い、封止材に対する要求性能が大きく変わってきており、従来のエポキシ樹脂封止材料では、耐湿性、耐熱性、信頼性などの点で充分な対応が難しくなってきている。例えば、半田付け時の熱処理時に、吸湿水分の急激な気化膨張に伴うパッケージのクラックや剥離の発生が問題になっている。とくに最近では鉛フリー半田が多用されるようになり、この問題は一層厳しくなってきている。また難燃剤として使用されてきた臭素化合物やアンチモン化合物などが、環境問題からその使用が見直されている。

##### 【0003】

このため吸湿性が低く、半田付け温度における弾性率が低い、接着性に優れたエポキシ樹脂や硬化剤の開発が望まれている。併せて、燃えにくく難燃性に優れたエポキシ樹脂や硬化剤の開発が望まれている。また半導体封止材に配合することが必須の無機フィラーを多量に配合しても、成形時の溶融粘度を低く維持するためには、硬化剤やエポキシ樹脂の成形温度域での溶融粘度が低いことが望まれている。

##### 【0004】

ところで出願人は、先に、硬化性、耐熱性、耐湿性に優れたフェノール樹脂として、フェノール類と、ベンズアルデヒド類と、キシリレン化合物とを、フェノール類に対するベンズアルデヒド類とキシリレン化合物の和のモル比が0.4～0.95、ベンズアルデヒド類に対するキシリレン化合物のモル比が0.1～1.3の割合で反応させたものを提案している（特許文献1）。この提案においては、ヘキサメチレンテトラミンによって硬化する熱硬化性フェノール樹脂を主として評価したため、エポキシ樹脂の硬化剤として使用に言及されているものの、詳細な検討はなされていなかった。そのため本発明者らは、ここに具体的に開示されているフェノール樹脂について、エポキシ樹脂の硬化剤としての適性について詳細に検討した結果、種々の優れた性質は有しているものの、溶融粘度や難燃性については、高度な要求を満たすものではないことが分かった。

##### 【0005】

【特許文献1】特開平6-184258号公報

##### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

##### 【0006】

そこで本発明者らは、エポキシ樹脂の硬化剤、とくに半導体封止用のエポキシ樹脂の硬化剤として、硬化性が優れ、しかも低吸水性、難燃性であって、低溶融粘度のエポキシ樹脂組成物を形成することが可能なフェノール系重合体について検討を行った。その結果、フェノールとベンズアルデヒド類、あるいはさらに少量のキシリレン化合物から誘導されるフェノール系重合体であって、溶融粘度及び軟化点が特定範囲にあるものが、このような性能を有していることを見出すに至り、本発明に到達した。したがって本発明の目的は、改善された性質を有するフェノール系重合体エポキシ樹脂硬化剤及びそれとエポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂組成物に関する。

##### 【課題を解決するための手段】

##### 【0007】

すなわち本発明は、下記一般式(1)

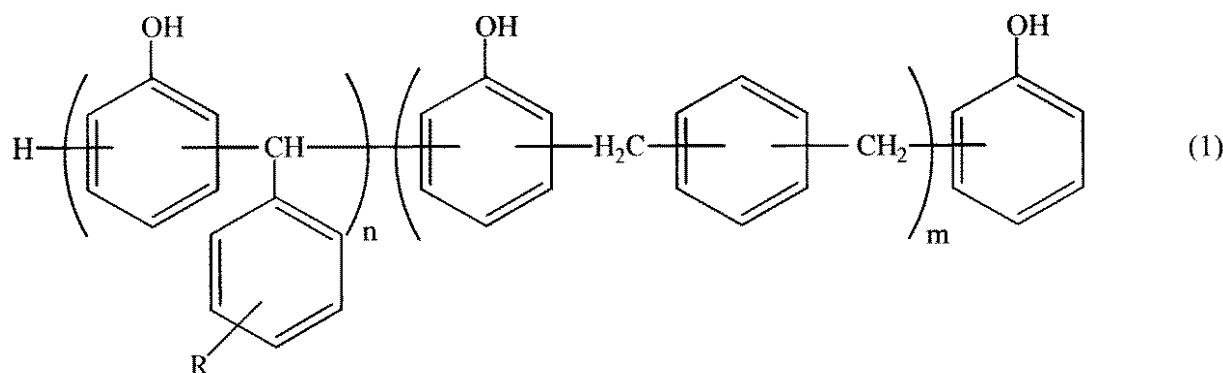
10

20

30

40

## 【化1】



(式中、Rは水素又はアルキル基、nは1以上の整数、mは0または1以上の整数であつて、nの平均値/mの平均値=100/0~70/30である)で示され、150溶融粘度(ICI粘度計を用いて測定)が1.5ポイズ以下であり、かつ軟化点(JIS K2207)が85以上であるフェノール系重合体からなるエポキシ樹脂硬化剤に関する。

## 【0008】

上記フェノール系重合体としては、一般式(1)におけるmが0のものが好ましい。またフェノール性水酸基当量が135~150g/eqのものが好ましい。さらに上記一般式において、n=1のものが50~80%を占めるものが好ましい。

## 【0009】

本発明はまた、上記フェノール系重合体からなるエポキシ樹脂用硬化剤とエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物、さらにはこれを硬化してなるエポキシ樹脂硬化物に関する。このようなエポキシ樹脂組成物に使用されるエポキシ樹脂としては、とくにフェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明によれば、低溶融粘度、低吸水性、速硬化性で、難燃性に優れたエポキシ樹脂組成物及びそれを形成することができるフェノール系重合体硬化剤を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

上記一般式(1)で表されるフェノール系重合体において、Rは、水素又はアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、ブチルなどであるが、とくに水素のものが好ましい。またnは1以上の整数、mは0又は1以上の整数である。該フェノール系重合体は、フェノールとベンズアルデヒド類、あるいはさらにキシリレン化合物を特定割合で反応させることによって得ることができるが、通常は分子量が異なるものの混合物として得ることができる。とくに難燃性に優れたものは、mが0のもの、すなわちフェノールとベンズアルデヒド類の反応によって得られるフェノール系重合体であるが、nの平均値/mの平均値が70/30以上、好ましくは80/20以上の範囲であれば、フェノールとキシリレン化合物から誘導される重合単位を含んでいるものも許容される。このフェノール系重合体の150溶融粘度は1.5ポイズ以下、好ましくは0.8~1.4ポイズ、軟化点(JIS K2207)は85以上、好ましくは87~95である。フェノール系重合体がこのような重合組成及び性状を有することにより、低溶融粘度、低吸水性、速硬化性で、難燃性に優れたエポキシ樹脂組成物の硬化剤となる。このようなフェノール系重合体は、一般には、フェノール性水酸基当量が大凡135~150g/eqの値を有する。また上記性状を示すとともに、諸性質の優れたエポキシ樹脂組成物を得るために、フェノール系重合体中に、n=1、好ましくはn=1でm=0のものが、全体の50~80

20

30

40

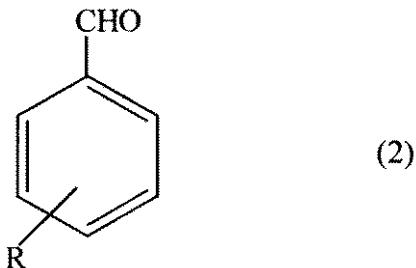
50

% ( G P C の R I で検出される割合 ) を占めるものを使用するのが好ましい。

【 0 0 1 2 】

上記フェノール系重合体は、フェノールと下記一般式 ( 2 )

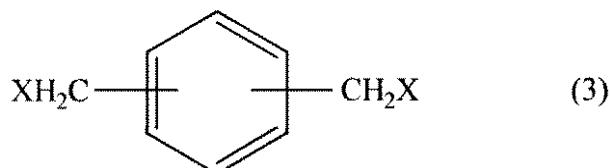
【 化 2 】



10

( 式中、 R は、一般式 ( 1 ) のものと同じ ) で表されるベンズアルデヒド類、あるいはさらに、下記一般式 ( 3 )

【 化 3 】



20

( 式中、 X は、ハロゲン、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基又は水酸基である ) で表されるキシリレン化合物を、特定割合で反応させることによって得ることができる。

【 0 0 1 3 】

式 ( 2 ) で表されるベンズアルデヒド類として具体的には、ベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、イソプロピルベンズアルデヒドなどを例示することができるが、とくに好適なものはベンズアルデヒドである。

【 0 0 1 4 】

30

式 ( 3 ) で表されるキシリレン化合物としては、 1 , 4 - 異性体、 1 , 3 - 異性体、 1 , 2 - 異性体あるいはこれらの混合物を使用することができるが、 1 , 4 - 異性体あるいは 1 , 4 - 異性体を主成分とする異性体混合物を使用するのが好ましい。式 ( 3 ) において、 X は、ハロゲン、例えば塩素、臭素など；アルコキシ基、たとえばメトキシ、エトキシ、イソブロキシなど；あるいは水酸基である。キシリレン化合物として具体的には、 1 , 4 - ビスクロロメチルベンゼン、 1 , 4 - ビスマトキシベンゼン、 1 , 4 - キシリレングリコールなどを代表例として例示することができる。

【 0 0 1 5 】

40

フェノールとベンズアルデヒド類の反応、あるいはフェノールとベンズアルデヒド類とキシリレン化合物との反応は、リン酸、塩酸、硫酸などの無機酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの有機酸のような酸触媒の存在下に行うことができる。所望組成及び所望性状のフェノール系重合体を得るために、フェノールとベンズアルデヒド類の反応においては、ベンズアルデヒド類 / フェノール ( モル比 ) が 0 . 25 ~ 0 . 36 、好ましくは 0 . 28 ~ 0 . 35 とし、またフェノールとベンズアルデヒド類とキシリレン化合物との反応においては、 ( ベンズアルデヒド類 + キシリレン化合物 ) / フェノール ( モル比 ) が 0 . 26 ~ 0 . 39 、好ましくは 0 . 29 ~ 0 . 36 、ベンズアルデヒド類 / キシリレン化合物 ( モル比 ) が 70 / 30 以上、好ましくは 80 / 20 以上となる割合で反応させるのがよい。この反応は、 60 ~ 150 度の温度で、 1 ~ 10 時間程度維持することによって行うことができる。

【 0 0 1 6 】

50

上記のような方法によって製造可能な上記フェノール系重合体は、エポキシ樹脂用硬化剤として有用であり、とくにエポキシ樹脂系半導体封止材における硬化剤として使用すると、硬化が速く、また低吸湿性、高接着性、難燃性に優れたエポキシ樹脂組成物を得ることができる。

#### 【0017】

上記フェノール系重合体によって硬化することができるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、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、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、フェノール、ナフトールなどのキシリレン結合によるアラルキル樹脂のエポキシ化物、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタリン型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂など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などの分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂が挙げられる。これらエポキシ樹脂は単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。耐湿性、熱時低弾性率、難燃性などを考慮すると、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂などの2官能エポキシ樹脂や、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、フェノール、ナフトールなどのキシリレン結合によるアラルキル樹脂のエポキシ化物などから選ばれる芳香環の多い多官能型エポキシ樹脂を使用するのが好ましい。とりわけ好適なものは、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂である。

#### 【0018】

エポキシ樹脂の硬化に際しては、硬化促進剤を併用することが望ましい。かかる硬化促進剤としては、エポキシ樹脂をフェノール樹脂系硬化剤で硬化させるための公知の硬化促進剤を用いることができ、例えば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、有機ホスフィン化合物およびそのボロン塩、4級ホスホニウム塩などを挙げることができる。より具体的には、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7などの3級アミン、2-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ(p-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィンなどの有機ホスフィン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラナフト酸ボレートなどを挙げができる。中でも低吸水性や信頼性の点から、有機ホスフィン化合物や4級ホスホニウム4級ボレート塩が好ましい。

#### 【0019】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、無機充填剤、カップリング剤、離型剤、着色剤、難燃剤、難燃助剤、低応力剤等を、添加または予め反応して用いることができる。また他の硬化剤を併用することもできる。

#### 【0020】

とくに上記エポキシ樹脂組成物を半導体封止用に使用する場合は、無機充填剤の添加は必須である。このような無機充填剤の例として、非晶性シリカ、結晶性シリカ、アルミナ、ガラス、珪酸カルシウム、石膏、炭酸カルシウム、マグネサイト、クレー、タルク、マイカ、マグネシア、硫酸バリウムなどを挙げることができるが、とくに非晶性シリカ、結晶性シリカなどが好ましい。また優れた成形性を維持しつつ、充填剤の配合量を高めるために、細密充填を可能とするような粒度分布の広い球形の充填剤を使用することが好ましい。

#### 【0021】

エポキシ樹脂組成物に配合することができるカップリング剤の例としては、メルカプトシラン系、ビニルシラン系、アミノシラン系、エポキシシラン系などのシラン系カップリング剤やチタン系カップリング剤を、離型剤の例としてはカルナバワックス、パラフィン

10

20

30

40

50

ワックス、ステアリン酸、モンantan酸、カルボキシル基含有ポリオレフィンワックスなど、また着色剤としては、カーボンブラックなどをそれぞれ例示することができる。難燃剤の例としては、ハロゲン化工ポキシ樹脂、ハロゲン化合物、リン化合物など、また難燃助剤としては三酸化アンチモンなどを挙げることができる。低応力化剤の例としては、シリコンゴム、変性ニトリルゴム、変性ブタジエンゴム、変性シリコンオイルなどを挙げることができる。

#### 【0022】

本発明のフェノール系重合体とエポキシ樹脂の配合比は、耐熱性、機械的特性などを考慮すると、水酸基／エポキシ基の当量比が0.5～1.5、とくに0.8～1.2の範囲にあることが好ましい。硬化促進剤は、硬化特性や諸物性を考慮すると、エポキシ樹脂100重量部に対して0.1～5重量部の範囲で使用するのが好ましい。さらに半導体封止用のエポキシ樹脂組成物においては、無機充填剤の種類によっても若干異なるが、半田耐熱性、成形性（溶融粘度、流動性）、低応力性、低吸水性などを考慮すると、無機充填剤を組成物全体の60～93重量%を占めるような割合で配合することが好ましい。

#### 【0023】

エポキシ樹脂組成物を成形材料として調製する場合の一般的な方法としては、所定の割合の各原料を、例えばミキサーによって充分混合後、熱ロールやニーダーなどによって混練処理を加え、さらに冷却固化後、適当な大きさに粉碎し、必要に応じタブレット化するなどの方法を挙げることができる。このようにして得た成形材料は、例えば低圧トランスファー成形などにより半導体を封止し、半導体装置を製造することができる。エポキシ樹脂組成物の硬化は、例えば100～250の温度範囲で行うことができる。

#### 【実施例】

#### 【0024】

以下、実施例によりさらに詳細に説明する。尚、実施例におけるガス浸透クロマトグラフィ（GPC）の測定条件は、次の通りである。

液クロ：（株）島津製作所製 LC-6A

カラム：東ソー（株）製 TSKgel G3000HXL + G2000HXL × 2 + G1000HXL

測定溶媒：テトラハイドロフラン

温度：40

検出器：RI

#### 【0025】

#### 【実施例1】

4つ口フラスコに、フェノール1200g（12.7モル）、ベンズアルデヒド472.1g（4.45モル）及び37%塩酸13.3g（0.127モル）を仕込み、95に加熱し、3時間保持した。ガスクロマトグラフィにより、ベンズアルデヒドが検出されないことで、反応終了を確認した。反応終了後、減圧下で、系内に残存するHCl、水及び未反応のフェノールを系外へ除去した。20torr、150で減圧処理し、残存フェノールがガスクロマトグラフィで未検出になった。この反応生成物を150に保持しながら、抜き出すことにより、一般式（1）において、m=0に該当するフェノール系重合体（1）1011.2gを得た。

#### 【0026】

このフェノール系重合体（1）を、GPCにより、一般式（1）においてn=1～4のものの面積比から求めた結果、n=1に該当するものが52.0%、nの平均値が1.83であった。またこのもののJIS K 2207に基づく軟化点は93であり、IC溶融粘度計により測定した150における溶融粘度は1.4ポイズであった。さらにアセチル化逆滴定法により測定した水酸基当量は143g/eqであった。

#### 【0027】

#### 【実施例2】

4つ口フラスコに、フェノール1000g（10.6モル）、ベンズアルデヒド314

10

20

30

40

50

.8 g (2.97モル) 及び37%塩酸2.21 g (0.02モル) を仕込み、95に加熱し、3時間保持した。ガスクロマトグラフィにより、ベンズアルデヒドが検出されないことで、反応終了を確認した。反応終了後、減圧下で、系内に残存するHC1、水及び未反応のフェノールを系外へ除去した。20 torr、150で減圧処理し、残存フェノールがガスクロマトグラフィで未検出になった。この反応生成物を150に保持しながら、抜き出すことにより、一般式(1)において、m=0に該当するフェノール系重合体(2)763.8 gを得た。

## 【0028】

このフェノール系重合体(2)を、GPCにより、一般式(1)においてn=1~4のものの面積比から求めた結果、n=1に該当するものが59.2%、nの平均値が1.61であった。またこのもののJIS K 2207に基づく軟化点は89であり、IC I溶融粘度計により測定した150における溶融粘度は0.8ポイズであった。さらにアセチル化逆滴定法により測定した水酸基当量は139 g / eqであった。

## 【0029】

## [実施例3]

4つロフラスコに、フェノール1000 g (10.6モル)、ベンズアルデヒド393.6 g (3.71モル)、p-キシリレングリコールジメチルエーテル16.6 g (0.10モル) 及び37%塩酸4.93 g (0.05モル) を仕込み、135に加熱し、脱離するメタノールを系外に除去しながら1時間保持した。その後さらに150で3時間保持した。ガスクロマトグラフィにより、ベンズアルデヒド及びp-キシリレングリコールジメチルエーテルが検出されないことで、反応終了を確認した。反応終了後、減圧下で、系内に残存するHC1、水及び未反応のフェノールを系外へ除去した。20 torr、150で減圧処理し、残存フェノールがガスクロマトグラフィで未検出になった。この反応生成物を150に保持しながら、抜き出すことにより、フェノール系重合体(3)763.8 gを得た。

## 【0030】

このフェノール系重合体(3)を、GPCにより、実施例1及び2のものとピークが一致する部分の面積比から求めた結果、一般式(1)において、n=1に該当するものが51.5%、nの平均値が1.88であった。またこのもののJIS K 2207に基づく軟化点は90であり、IC I溶融粘度計により測定した150における溶融粘度は1.1ポイズであった。さらにアセチル化逆滴定法により測定した水酸基当量は141 g / eqであった。

## 【0031】

## [実施例4]

エポキシ樹脂(日本化薬(株)製NC-3000P、フェノールビフェニルアラルキル型、エポキシ当量272 g / eq)、実施例1で得たフェノール系重合体(1)、溶融シリカ及びリン系硬化促進剤(2-(トリフェニルホスホニオ)フェノラート、以下、同じ)を表1に示す割合で配合し、充分に混合した後、85±3の2本ロールで3分間混練し、冷却、粉碎することにより、エポキシ樹脂組成物を得た。次にこの組成物を、トランസファー成形機で圧力100 kgf/cm<sup>2</sup>、175の条件で、2分間成形した後、180で6時間のポストキュアを行い、ガラス転移温度(Tg)用、曲げ弾性率用、吸水率用及び難燃性試験用のテストピースを得た。

## 【0032】

これらテストピースの物性を、下記に準じて測定した。

## (1)ガラス転移温度(Tg)

TMAにより、昇温速度10/分の条件で線膨張係数を測定し、線膨張係数の変曲点をTgとした。

## 【0033】

## (2)曲げ弾性率

サンプル形状80×10×4 mmの短冊を260霧囲気で10分放置後、JIS K

10

20

30

40

50

6911に準じて、260での曲げ弾性率を測定。

【0034】

(3) 吸水率

サンプル形状50mm径×3mmの円盤を、85、相対湿度85%霧囲気下で168時間吸水させたときの吸水率を測定。

$$\text{吸水率} (\%) = (\text{処理後の重量增加分} / \text{処理前重量}) \times 100$$

【0035】

(4) 難燃性

厚み1.6mm×幅10mm×長さ135mmのサンプルを用い、UL-V94に準拠して残炎時間を測定し、難燃性を評価した。

これらの評価結果を表1に示す。

【0036】

[実施例5]

エポキシ樹脂(日本化薬(株)製NC-3000P、フェノールビフェニルアラルキル型、エポキシ当量272g/eq)、実施例2で得たフェノール系重合体(2)、溶融シリカ及びリン系硬化促進剤を用い、表1に示す割合で使用した以外は、実施例4と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、その評価を行った。その結果を表1に併記する。

【0037】

[実施例6]

エポキシ樹脂(日本化薬(株)製NC-3000P、フェノールビフェニルアラルキル型、エポキシ当量272g/eq)、実施例3で得たフェノール系重合体(3)、溶融シリカ及びリン系硬化促進剤を用い、表1に示す割合で使用した以外は、実施例4と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、その評価を行った。その結果を表1に併記する。

【0038】

[比較例1]

実施例1で得たフェノール系重合体(1)の代わりに、フェノールアラルキル樹脂(上記一般式(1)においてn=0のものに相当、JIS K 2207に基づく軟化点は68、150 溶融粘度1.0 poise、水酸基当量168g/eq)を用い、配合割合を表1のようにした以外は、実施例4と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、その評価を行った。その結果を表1に併記する。

【0039】

[比較例2]

実施例1で得たフェノール系重合体(1)の代わりに、フェノールアラルキルベンズアルデヒド樹脂(上記一般式(1)において、nの平均値/mの平均値=50/50のものに相当、JIS K 2207に基づく軟化点は69、150 溶融粘度0.7 poise、水酸基当量150g/eq)を用いると共に、配合割合を表1のようにした以外は、実施例4と同様にして成形用組成物を調製し、その評価を行った。その結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
原料（重量部）					
エポキシ樹脂	96.8	97.8	97.3	91.3	95.2
フェノール系重合体(1)	50.9				
フェノール系重合体(2)		50.0			
フェノール系重合体(3)			50.4		
フェノールアラキル樹脂				56.4	
フェノールアラキルヘニスアルテヒト樹脂					52.5
硬化促進剤	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
シリカ	850	850	850	850	850
成形硬化性・流動性					
ゲル化時間（秒）	36	38	36	36	38
トルク(175°C、60秒) kgf·cm	11.0	9.2	10.6	8.5	8.9
トルク(175°C、90秒) kgf·cm	20.5	18.8	19.8	17.4	18.1
トルク(175°C、90秒) kgf·cm	24.4	23.1	24.1	24.7	23.8
粘度(175°Cフローテスター) ポイズ	20	17	19	21	19
硬化物物性評価					
ガラス転移温度(°C)	131	130	128	117	121
曲げ強度(MPa)	25	25	24	23	24
曲げ弾性率(MPa)	382	320	396	598	475
吸水率(%)	0.245	0.247	0.244	0.231	0.241
難燃性評価(UL-94V)					
Fmax(秒)	21	23	21	22	24
Ftotal(秒)	96	99	98	107	114

10

20

30

【0041】

実施例4～6のエポキシ樹脂組成物を比較例1～2のものと対比すると、硬化性はほぼ同等であるものの、ガラス転移温度、曲げ弾性率及び難燃性において改善が認められた。