

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6282352号  
(P6282352)

(45) 発行日 平成30年2月21日(2018.2.21)

(24) 登録日 平成30年2月2日(2018.2.2)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 59/40	(2006.01)	CO8G 59/40	
CO8G 59/62	(2006.01)	CO8G 59/62	
CO8G 8/28	(2006.01)	CO8G 8/28	B
CO8L 63/00	(2006.01)	CO8L 63/00	B
CO8K 3/36	(2006.01)	CO8K 3/36	

請求項の数 10 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2016-545968 (P2016-545968)	(73) 特許権者	513269240
(86) (22) 出願日	平成27年1月9日(2015.1.9)		コリア インスティテュート オブ インダストリアル テクノロジー
(65) 公表番号	特表2017-509734 (P2017-509734A)		大韓民国 330-822 チュンチョンナムード チョナン-シ ソブク-ク イブジャン-ミョン ヤンデギローギル 89
(43) 公表日	平成29年4月6日(2017.4.6)	(74) 代理人	110001999
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/000243		特許業務法人はなぶさ特許商標事務所
(87) 国際公開番号	W02015/105379	(72) 発明者	チュン, ヒョン-エー
(87) 国際公開日	平成27年7月16日(2015.7.16)		大韓民国、463-773 キョンギード、ソンナム-シ プンダン-ク、チュンガンゴンウォン-ロ 54、シベオムダンジウ-スン アパート 210-1306
審査請求日	平成28年9月29日(2016.9.29)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0003070		
(32) 優先日	平成26年1月9日(2014.1.9)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2015-0002675		
(32) 優先日	平成27年1月8日(2015.1.8)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルコキシシリル基を有する新規ノボラック硬化剤、その製造方法、それを含む組成物、及び硬化物、並びにその用途

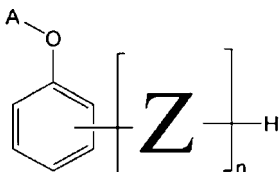
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式 I 1 ~ I 4 からなる群から選択される少なくとも1つのアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤であって、前記硬化剤はエポキシ樹脂及び硬化剤を含む組成物において硬化剤として用いられる硬化剤。

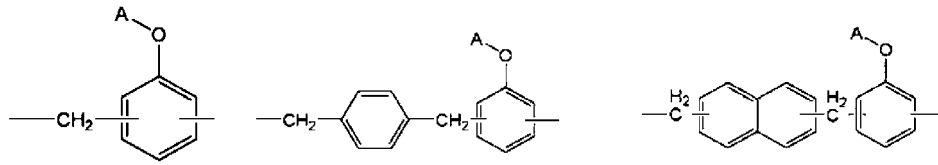
【化1】

[式 I - 1]



(前記式 I 1 中、Z は下記式 1 A ~ 1 F からなる群から選択される1つである。

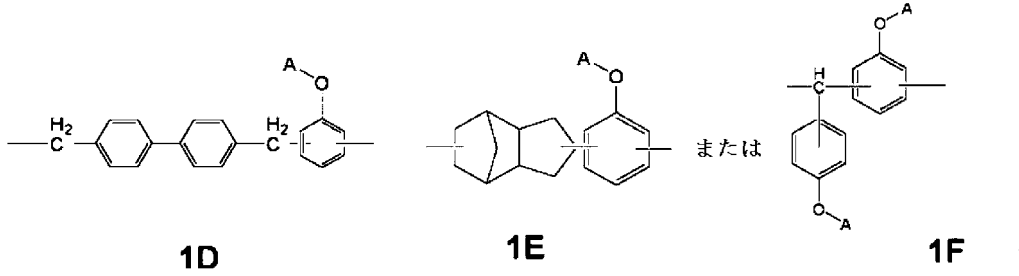
【化2】



1A

1B

1C



1D

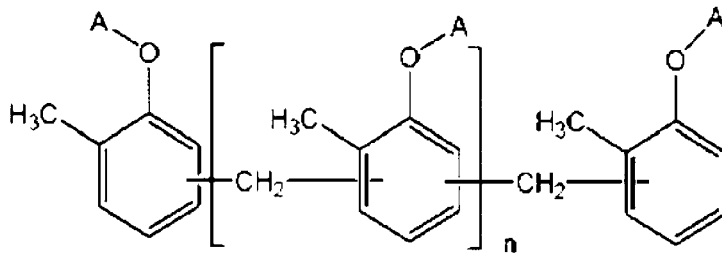
1E

1F

10

【化3】

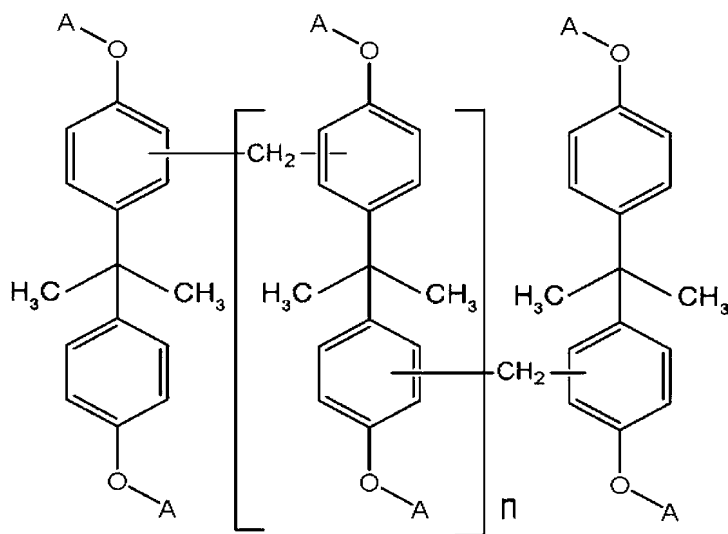
[式 I - 2]



20

【化4】

[式 I - 3]



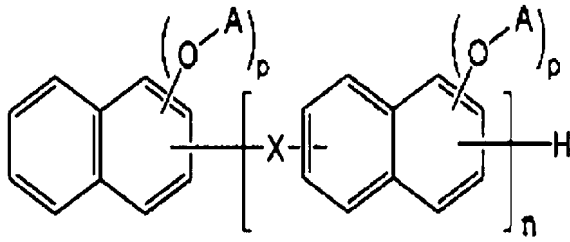
30

40

; 及び

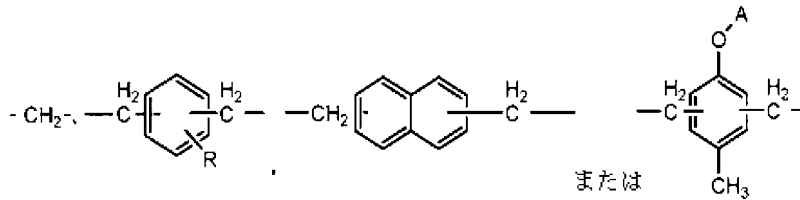
【化5】

[式 I - 4]



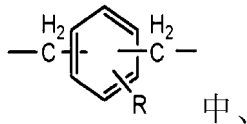
(前記式 I - 4 中、p は 1 または 2 であり、  
X は

【化6】



であり、

【化7】

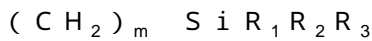


R は、C 1 ~ C 10 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。)

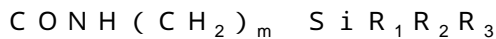
(前記式 I - 1 ~ I - 4 中、

少なくとも 1 つの A は下記式 A 2 または A 3 であって、少なくとも 1 つが A 2 である場合、残りの A は下記式 B 2 または水素であり、少なくとも 1 つが A 3 である場合、残りの A は水素であり、n は 1 以上の整数である。)

[式 A 2]

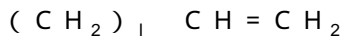


[式 A 3]



(前記式 A 2 及び A 3 中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>3</sub> のうち少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 5 の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基であり、残りは炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、m は 3 ~ 10 の整数である。)

[式 B 2]



(前記式中、l は 1 ~ 8 の整数である。)

【請求項 2】

エポキシ樹脂及び下記式 I - 1 ~ I - 4 からなる群から選択される少なくとも 1 つのアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤を含む組成物。

10

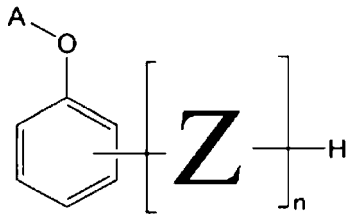
20

30

40

## 【化 8】

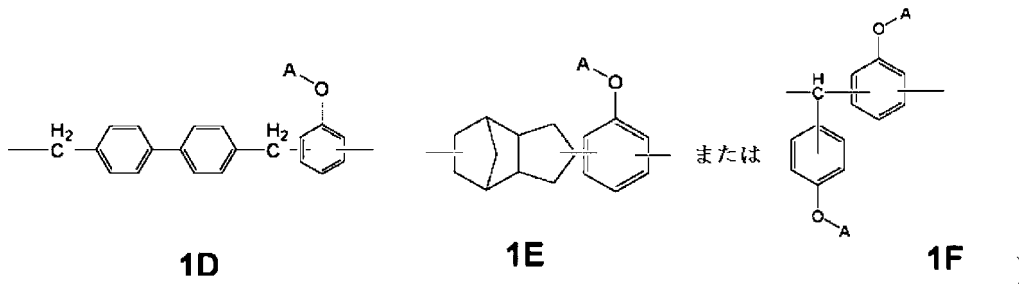
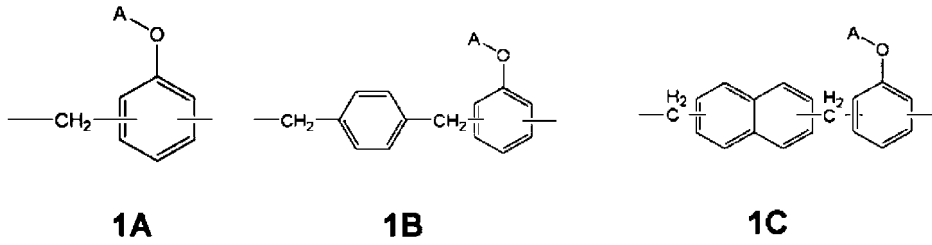
[式 I - 1]



(前記式中、Zは下記式 1A ~ 1F からなる群から選択される 1つである。)

10

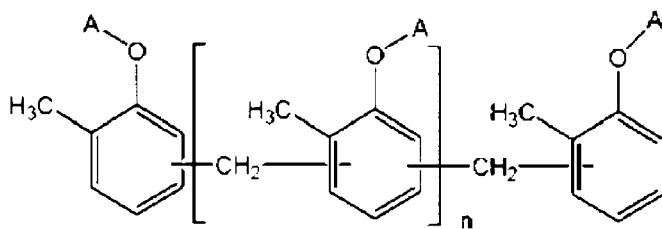
## 【化 9】



20

## 【化 10】

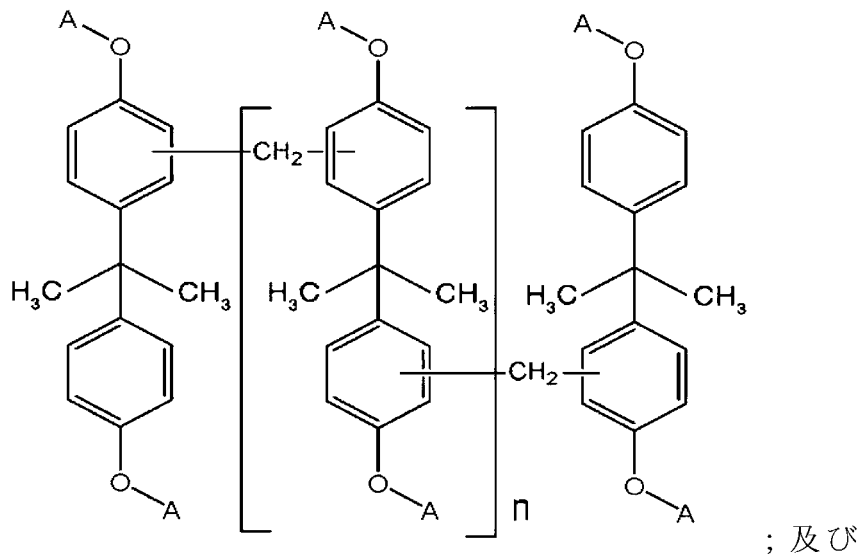
[式 I - 2]



30

## 【化 1 1】

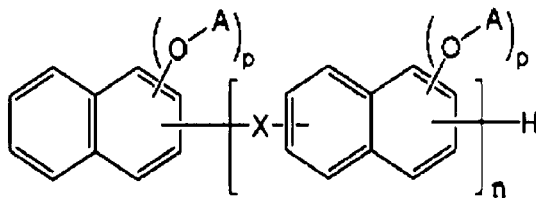
[式 I - 3]



10

## 【化 1 2】

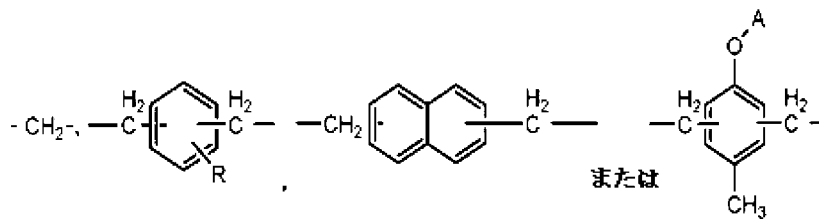
[式 I - 4]



20

(前記式 I - 4 中、p は 1 または 2 であり、  
X は

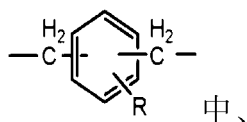
## 【化 1 3】



30

であり、

## 【化 1 4】



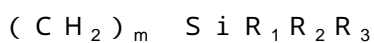
40

R は C 1 - C 10 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。)

(前記式 I - 1 ~ I - 4 中、

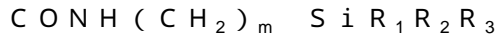
少なくとも 1 つの A は下記式 A 2 または A 3 であって、少なくとも 1 つが A 2 である場合、残りの A は下記式 B 2 または水素であり、少なくとも 1 つが A 3 である場合、残りの A は水素であり、n は 1 以上の整数である。)

[式 A 2]



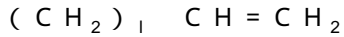
[式 A 3]

50



(前記式 A 2 及び A 3 中、 $R_1 \sim R_3$  のうち少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 5 の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基であり、残りは炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、 $m$  は 3 ~ 10 の整数である。)

[式 B 2]



(前記式中、 $1$  は 1 ~ 8 の整数である。)

【請求項 3】

前記エポキシ樹脂は、アルコキシシリル基を有するかまたは有しないエポキシ樹脂を含む、請求項 2 に記載の組成物。

10

【請求項 4】

充填剤として無機粒子及び繊維からなる群から選択される少なくとも 1 つをさらに含む、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記無機粒子は、シリカ、ジルコニア、チタニア、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、及びシルセスキオキサンからなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記繊維は、E ガラス繊維、T ガラス繊維、S ガラス繊維、NE ガラス繊維、H ガラス繊維、及び石英からなる群から選択されるガラス繊維、及び液晶ポリエステル繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、全芳香族繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維、ナイロン繊維、ポリエチレンナフタレート繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエーテルスルホン繊維、ポリビニリデンフルオライド繊維、ポリエチレンスルフィド繊維、及びポリエーテルエーテルケトン繊維からなる群から選択される有機繊維、からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 4 に記載の組成物。

20

【請求項 7】

前記組成物は、電子材料、基板、フィルム、積層板、配線板、半導体装置、パッケージング材料、接着剤、塗料、複合材料、又はプリプレグに用いられる請求項 2 から請求項 6 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

請求項 2 から請求項 4 の何れか一項に記載の組成物の硬化物。

30

【請求項 9】

熱膨張係数が  $60 \text{ ppm} /$  以下である、請求項 8 に記載の組成物の硬化物。

【請求項 10】

ガラス転移温度が  $100$  より高いか、ガラス転移温度を示さない、請求項 8 に記載の組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合体で優れた耐熱特性を示す、アルコキシシリル基を有する新規ノボラック硬化剤（以下、「新規ノボラック硬化剤」または「本発明のノボラック硬化剤」ともいう）、その製造方法、それを含む組成物、およびその硬化物、並びにその用途に関する。より詳細に、本発明は、複合体において、優れた耐熱特性、具体的には、低い熱膨張特性、高いガラス転移温度（これは、ガラス転移温度を示さない Tg レスを含む）、及び優れた難燃性を示す、アルコキシシリル基を有する新規ノボラック硬化剤、その製造方法、それを含む組成物、及びその硬化物、並びにその用途に関する。

40

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂の熱膨張係数は約  $50 \sim 80 \text{ ppm} /$  であって、無機粒子であるセラミック材料や金属材料の熱膨張係数（例えば、シリコンの熱膨張係数は  $3 \sim 5 \text{ ppm} /$  で

50

あり、銅の熱膨張係数は17ppm/である)に比べて、熱膨張係数の値が数倍～数十倍程度と非常に大きい。したがって、例えば、半導体、ディスプレイなどの分野でエポキシ樹脂が無機材料または金属材料とともに用いられる場合、互いに異なる熱膨張係数により部品の設計及び加工が著しく制限される。また、例えば、シリコンウエハとエポキシ基板が隣接して用いられる半導体パッケージング(packaging)などの場合や、ガスバリア特性を付与するために無機遮断膜を高分子フィルム上にコーティングする場合に、その素材間の熱膨張係数の差(CTE mismatch)により、無機層のクラック、基板の反り、コーティング層の剥離(peeling off)、基板の割れなどの製品不良が発生する。

#### 【0003】

10

このようなエポキシ樹脂の大きいCTE及びそれによる寸法変化(dimensional change)により、次世代半導体基板、PCB(printed circuit board)、パッケージング(packaging)、OTFT(Organic Thin Film Transistor)、フレキシブルディスプレイ基板(flexible display substrate)などの技術開発が制限されている。具体的に、現在、半導体及びPCB分野では、金属/セラミック材料に比べて非常に高いCTEを有するエポキシによって、高集積化、高微細化、フレキシブル化、高性能化などが求められる次世代部品の設計が困難となっている。

#### 【0004】

今まで、エポキシ樹脂の熱膨張特性を改善する(すなわち、熱膨張係数を小さくする)ために、通常、(1)エポキシ樹脂を無機粒子(無機フィラー)及び/またはガラス繊維と複合化したり、(2)CTEの減少した新しいエポキシ樹脂を設計する方法が用いられてきた。

20

#### 【0005】

熱膨張特性を改善するために、エポキシ樹脂と充填剤としての無機粒子を複合化する場合は、約2～30µmの大きさのシリカ無機粒子を多量使用する際にのみ、CTEの減少効果が得られる。しかし、多量の無機粒子を充填することにより、加工性が低下するという問題が伴う。すなわち、多量の無機粒子による流動性の減少及び谷間充填時におけるボイドの形成などの問題が発生し得る。また、ガラス繊維を含むエポキシ複合体のCTEは大幅に減少するものの、シリコンチップなどに比べて依然として高いCTEを示す。

30

#### 【0006】

上記したように、現在のエポキシ複合体技術の限界により、次世代半導体基板及びPCBなどの高集積された高性能電子部品の製造が制限されている。したがって、従来の熱硬化性複合体の高いCTE及びそれによる耐熱特性及び加工性の不足などの問題を克服するための、改善された熱膨張特性、すなわち、低いCTE及び高いガラス転移温度特性を有するエポキシ複合体の開発が求められている。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明の一実施形態は、複合体で向上された耐熱特性、具体的には、低いCTEと高いガラス転移温度及び優れた難燃性を示すアルコキシシリル基を有する新規ノボラック硬化剤を提供することを目的とする。

40

#### 【0008】

本発明の他の実施形態は、複合体で向上された耐熱特性、具体的には、低いCTEと高いガラス転移温度及び優れた難燃性を示すアルコキシシリル基を有する新規ノボラック硬化剤の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0009】

本発明の他の実施形態は、複合体で向上された耐熱特性、具体的には、低いCTEと高いガラス転移温度及び優れた難燃性を示すアルコキシシリル基を有する新規ノボラック硬化剤を含む組成物を提供することを目的とする。

50

## 【 0 0 1 0 】

さらに、本発明のさらに他の実施形態は、複合体で向上された耐熱特性、具体的には、低いCTEと高いガラス転移温度及び優れた難燃性を示すアルコキシシリル基を有する新規ノボラック硬化剤を含む組成物の硬化物を提供することを目的とする。

## 【 0 0 1 1 】

また、本発明の他の実施形態は、本発明の一実施形態によるアルコキシシリル基を有する新規ノボラック硬化剤を含む組成物の用途を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

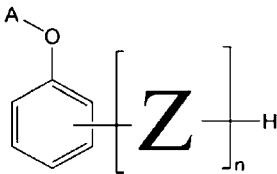
## 【 0 0 1 2 】

第1態様によると、下記式I 1 ~ I 4 からなる群から選択される少なくとも1つのアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤が提供される。

## 【 0 0 1 3 】

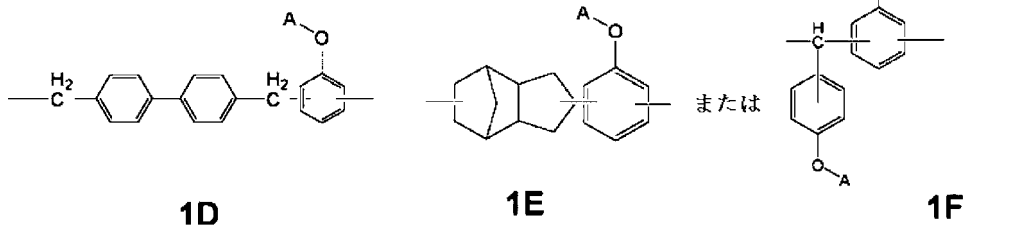
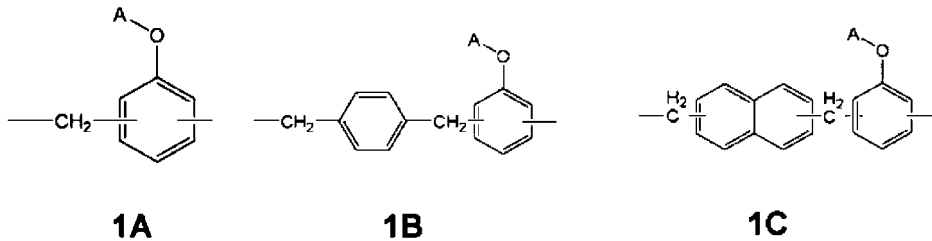
## 【化1】

[式 I - 1]



(上記式I 1中、Zは下記式1A ~ 1Fからなる群から選択される1つである。

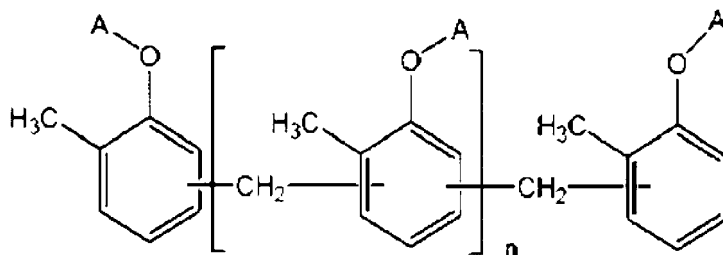
## 【化2】



## 【 0 0 1 4 】

## 【化3】

[式 I - 2]



## 【 0 0 1 5 】

10

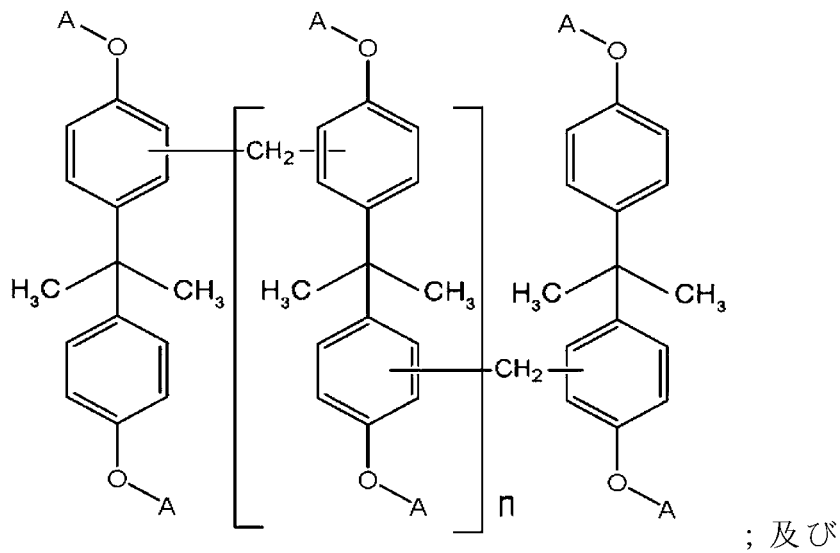
20

30

40

【化4】

【式I-3】

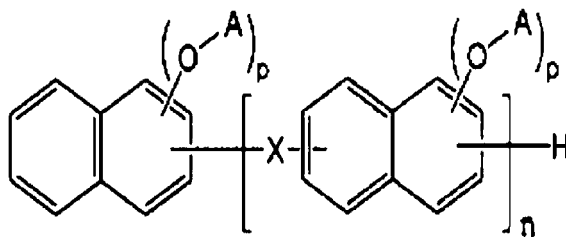


10

【0016】

【化15】

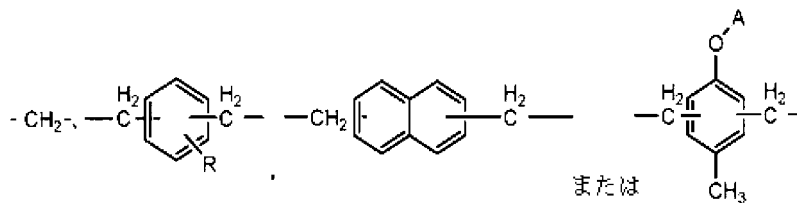
【式I-4】



(上記式I-4中、pは1または2であり、

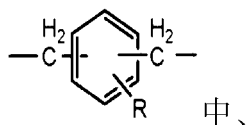
Xは

【化16】



であり、

【化17】



Rは、C1～C10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。)

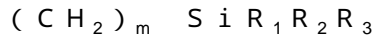
(上記式I-1～I-4中、

少なくとも1つのAは下記式A2またはA3であって、少なくとも1つがA2である場合、残りのAは下記式B2または水素であり、少なくとも1つがA3である場合、残りのAは水素であり、nは1以上の整数である。)

【0017】

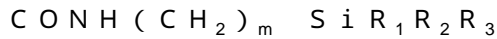
50

[ 式 A 2 ]



【 0 0 1 8 】

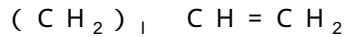
[ 式 A 3 ]



(上記式 A 2 及び A 3 中、 $R_1 \sim R_3$  のうち少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 5 の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基であり、残りは炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、 $m$  は 3 ~ 10 の整数である。)

【 0 0 1 9 】

[ 式 B 2 ]



(上記式中、 $l$  は 1 ~ 8 の整数である。)

ここで、第 1 態様のうち、本発明の好ましい態様の一つは、上記式 I 1 ~ I 4 からなる群から選択される少なくとも 1 つのアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤であって、前記硬化剤はエポキシ樹脂及び硬化剤を含む組成物において硬化剤として用いられる硬化剤である。

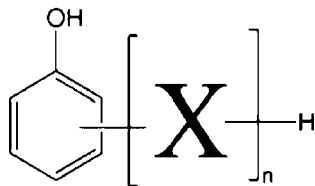
【 0 0 2 0 】

第 2 態様によると、塩基及び任意の溶媒の存在下で、下記式 I A 1 ~ I A 4 のうち 1 つの出発物質と下記式 I I のアルケニル化合物とを反応させることで、下記式 I B 1 ~ I B 4 のうち 1 つの中間生成物を形成する第 1 段階と、白金触媒及び任意の溶媒の存在下で、上記式 I B 1 ~ I B 4 のうち 1 つの中間生成物と下記式 I I I A のアルコキシシランとを反応させることで、式 A 2 の構造を有する式 I 1 ~ 式 I 4 のうち 1 つの化合物を形成する第 2 段階と、を含む、式 I 1 ~ 式 I 4 からなる群から選択される何れか 1 つのアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤の製造方法が提供される。

【 0 0 2 1 】

【 化 8 】

[ 式 I A - 1 ]



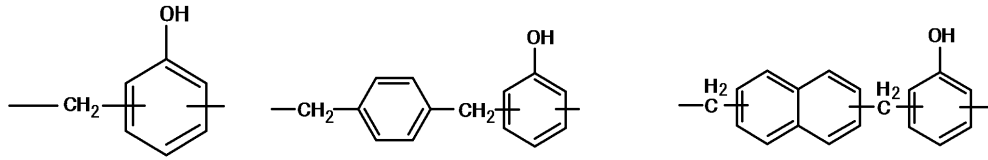
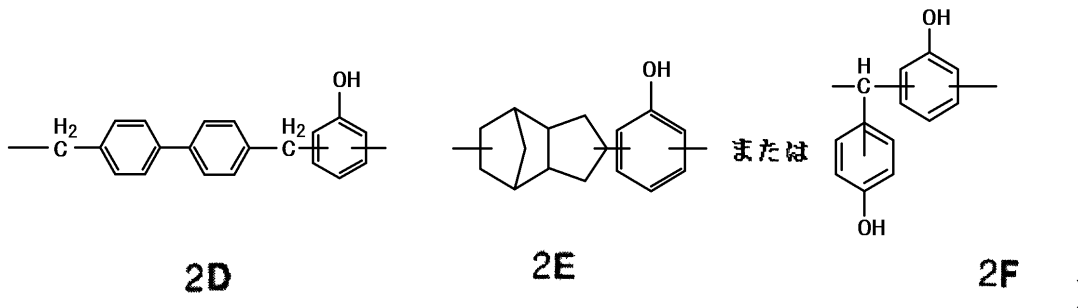
(上記式 I A 1 中、 $X$  は、下記式 2 A ~ 2 F からなる群から選択される 1 つである。)

10

20

30

【化9】

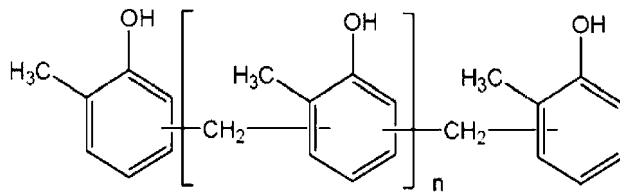
**2A****2B****2C****2D****2E****2F**

10

【0022】

【化10】

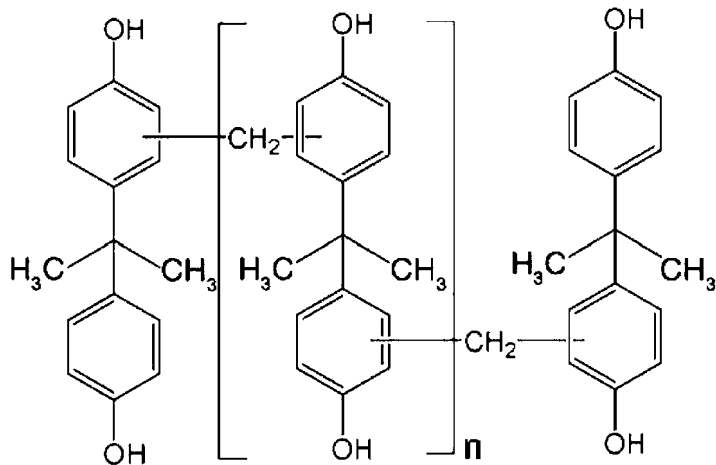
〔式IA-2〕



【0023】

【化11】

〔式IA-3〕



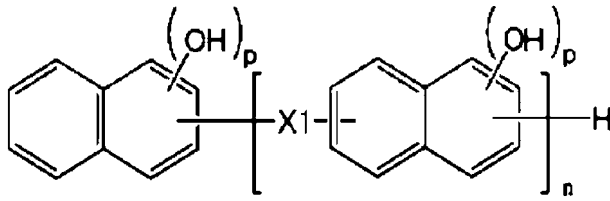
30

40

【0024】

【化 1 2】

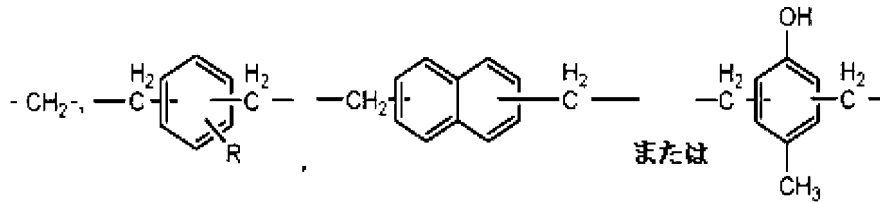
[式 I A - 4]



(上記式 I A 4 中、p は 1 または 2 であり、

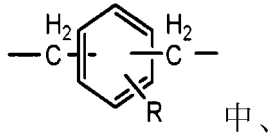
X 1 は

【化 1 3】



であり、

【化 1 4】



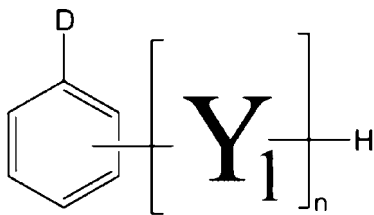
R は C 1 ~ C 10 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。)

(上記式 I A 1 ~ I A 4 中、n は 1 以上の整数である。)

【0025】

【化 1 5】

[式 I B - 1]



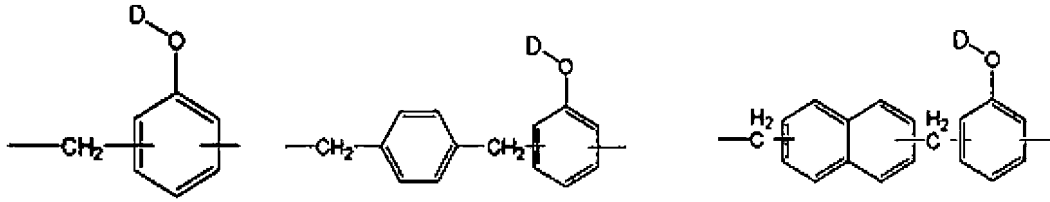
(上記式中、Y 1 は下記式 3 A ~ 3 F からなる群から選択される 1 つである。)

10

20

30

【化16】

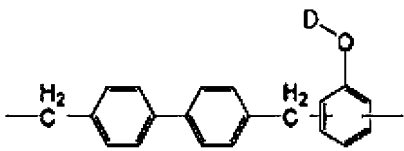


3A

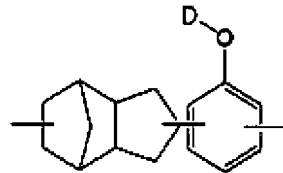
3B

3C

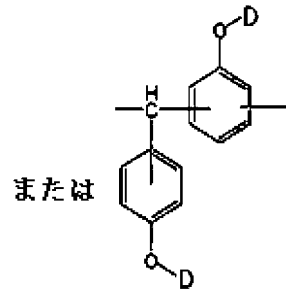
10



3D



3E



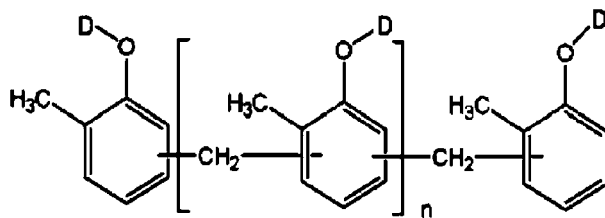
3F)

20

【0026】

【化17】

[式I B - 2]

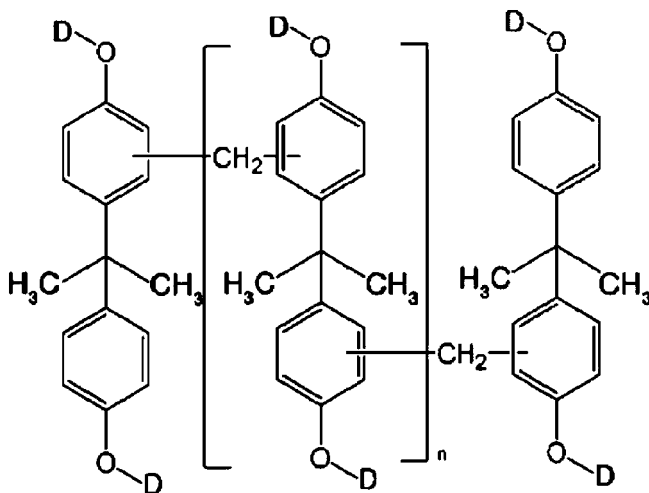


30

【0027】

【化18】

[式I B - 3]

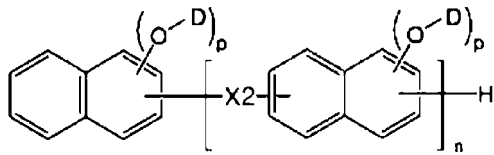


40

【0028】

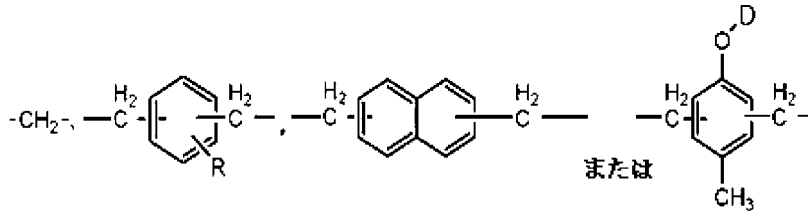
【化19】

[式I B - 4]



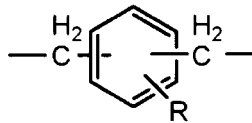
(上記式I B 4中、pは1または2であり、  
X2は

【化20】



であり、

【化21】



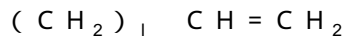
中、

RはC1～C10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。)

(上記式I B 1～I B 4中、少なくとも1つのDは下記式B2であり、残りは水素であることができ、nは1以上の整数である。)

【0029】

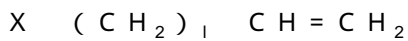
[式B2]



(上記式中、lは1～8の整数である。)

【0030】

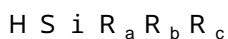
[式II]



(上記式中、lは1～8の整数であり、Xは、Cl、Br、I、O、SO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、O、SO<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、またはO、SO<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>である。)

【0031】

[式IIIA]

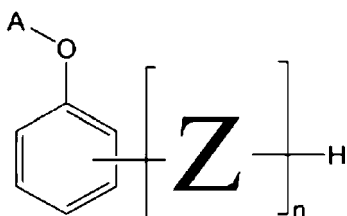


(上記式中、R<sub>a</sub>～R<sub>c</sub>のうち少なくとも1つは直鎖状または分岐鎖状のC1～C5のアルコキシ基であり、残りは直鎖状または分岐鎖状のC1～C10のアルキル基である。)

【0032】

【化22】

[式I - 1]



(上記式中、Zは下記式1A～1Fからなる群から選択される1つである。)

10

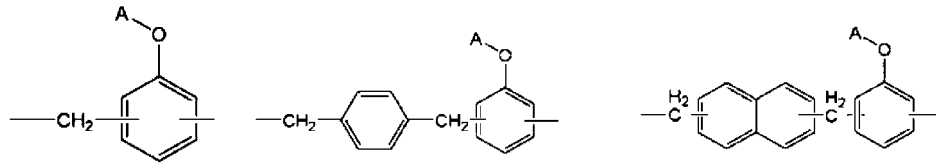
20

30

40

50

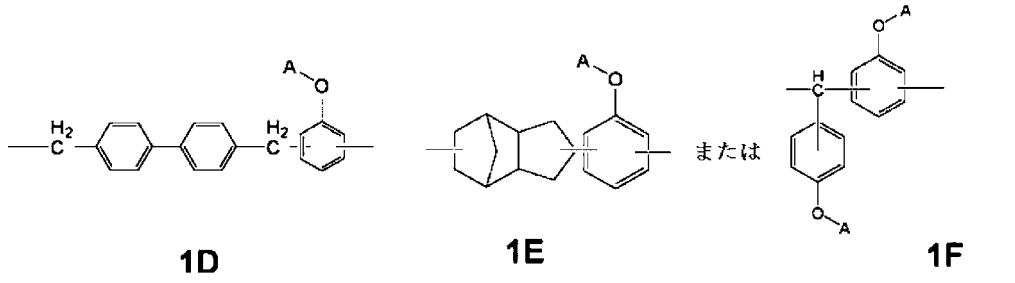
【化23】



1A

1B

1C



1D

1E

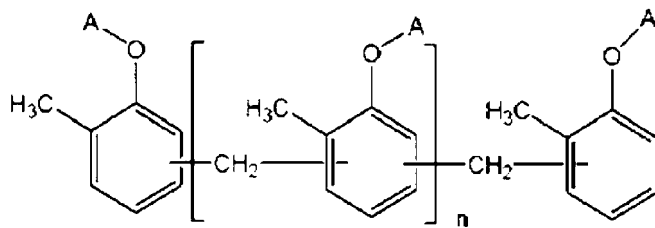
1F

10

【0033】

【化24】

[式I-2]

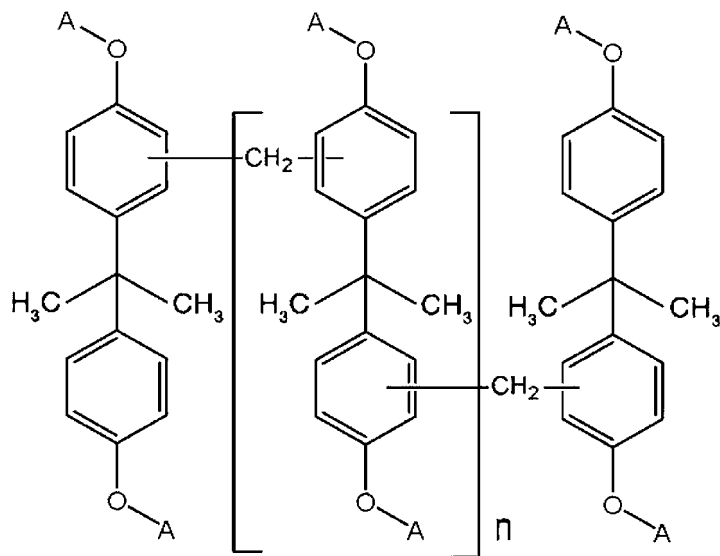


20

【0034】

【化25】

[式I-3]



30

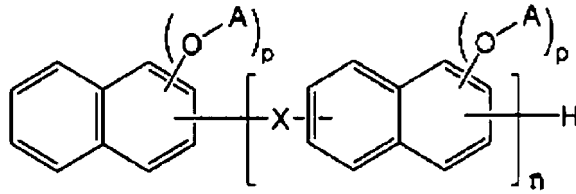
40

; 及び

【0035】

【化18】

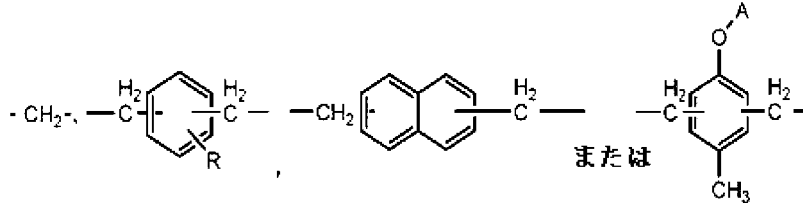
[式I-4]



(上記式I-4中、pは1または2であり、

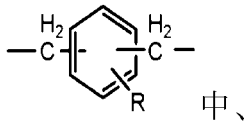
Xは

【化19】



であり、

【化20】



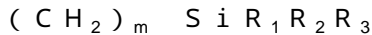
中、

Rは、C1～C10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。)

(上記式I-1～I-4中、少なくとも1つのAは下記式A2であり、残りは下記式B2または水素であり、nは1以上の整数である。)

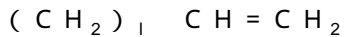
【0036】

[式A2]

(上記式A2中、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>のうち少なくとも1つは炭素数1～5の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基であり、残りは炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、mは3～10の整数である。)

【0037】

[式B2]



(上記式中、lは1～8の整数である。)

【0038】

第3態様によると、第2態様における上記第1段階は、上記式IA-1～IA-4のうち1つの出発物質のヒドロキシ基1当量に対して、上記式IIのアルケニル化合物のアルキレン基が0.1当量～10当量となるように反応させることで行われる、アルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤の製造方法が提供される。

【0039】

第4態様によると、第2態様における上記第1段階は、-20～100℃で1時間～120時間反応させることで行われる、アルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤の製造方法が提供される。

【0040】

第5態様によると、第2態様における上記第2段階は、上記式IB-1～IB-4のうち1つの中間生成物のアルケニル基1当量に対して、アルコキシシランが0.1当量～5当量となるように反応させることで行われる、アルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤の製造方法が提供される。

10

20

30

40

50

## 【0041】

第6態様によると、第2態様における上記第2段階は、-20 ~ 120 で1時間~72時間反応させることで行われる、アルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤の製造方法が提供される。

## 【0042】

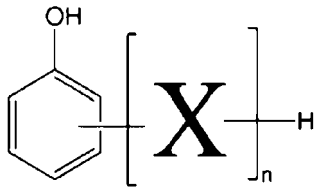
第7態様によると、任意の塩基及び任意の溶媒の存在下で、下記式IA-1~IA-4のうち1つの出発物質と下記式IIIBのアルコキシシランとを反応させることで、式A3の構造を有する式I-1~I-4のうち1つの化合物を形成するアルコキシシリル化段階を含む、式I-1~I-4からなる群から選択される何れか1つのアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤の製造方法が提供される。

10

## 【0043】

## 【化29】

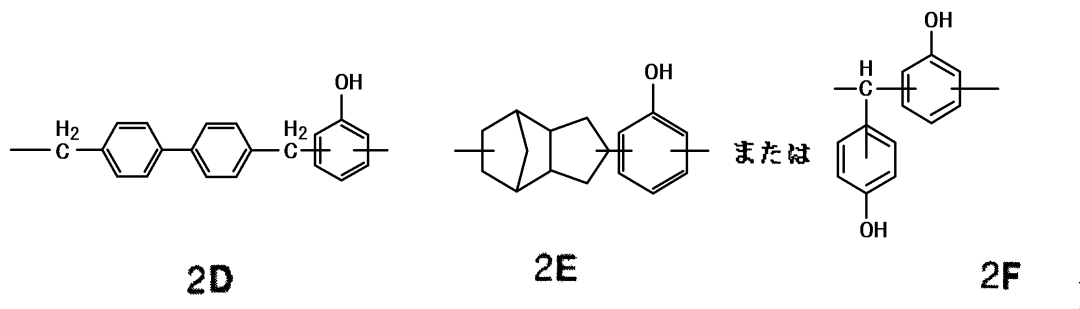
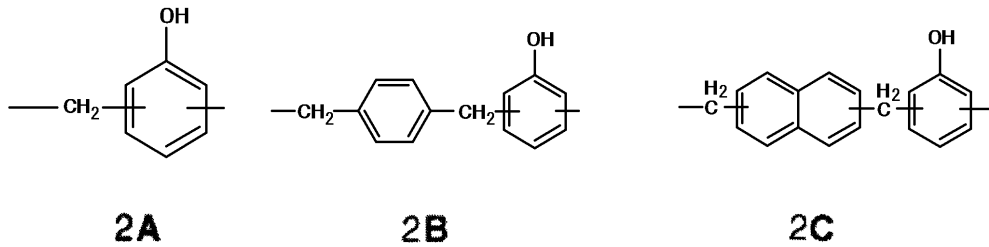
[式IA-1]



(上記式IA-1中、Xは下記式2A~2Fからなる群から選択される1つである。)

20

## 【化30】



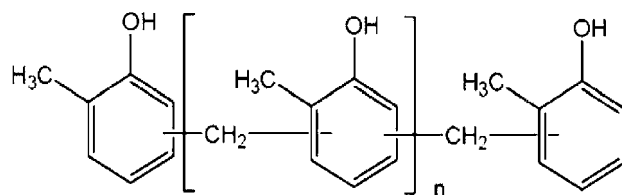
30

## 【0044】

## 【化31】

40

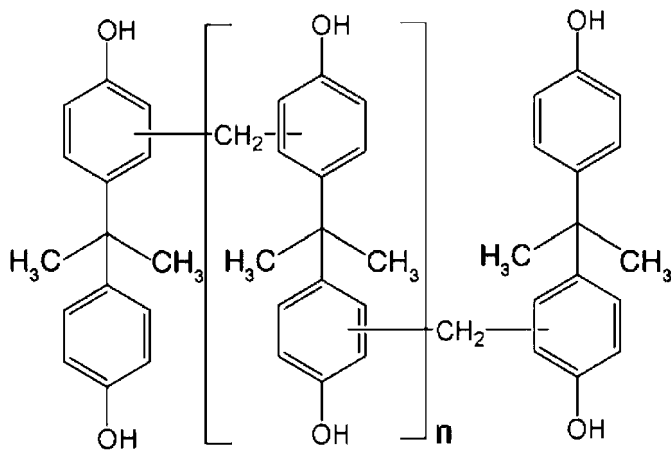
[式IA-2]



## 【0045】

【化32】

[式IA-3]

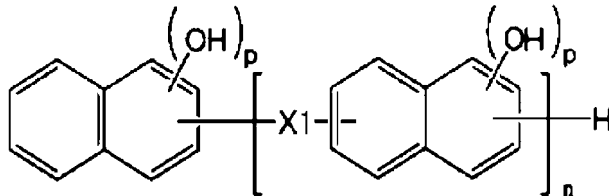


10

【0046】

【化33】

[式IA-4]

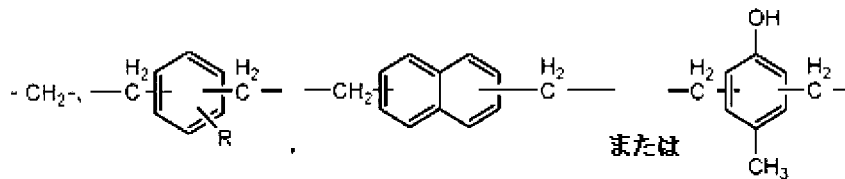


20

(上記式IA-4中、pは1または2であり、

X1は

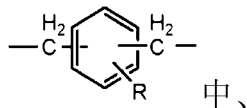
【化34】



30

であり、

【化35】



中、

RはC1～C10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。) 40

(上記式IA-1～IA-4中、nは1以上の整数である。)

【0047】

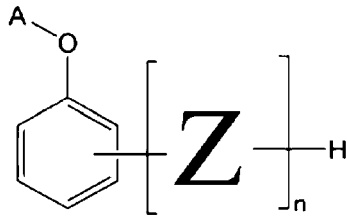
[式IIIB]

OCN(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SiR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>(上記式IIIB中、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>のうち少なくとも1つは炭素数1～5の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基であり、残りは炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、mは3～10の整数である。)

【0048】

【化36】

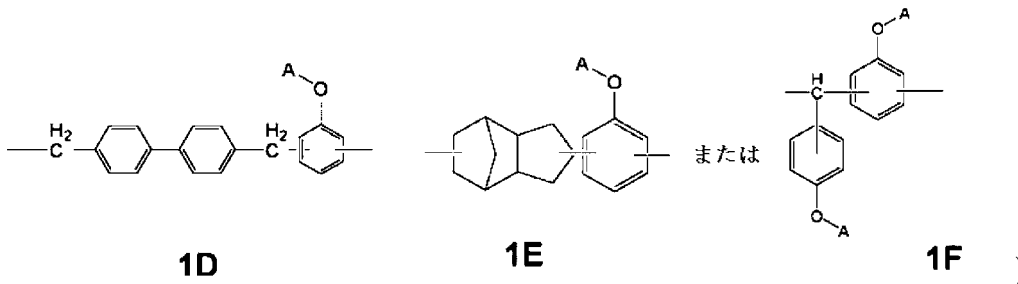
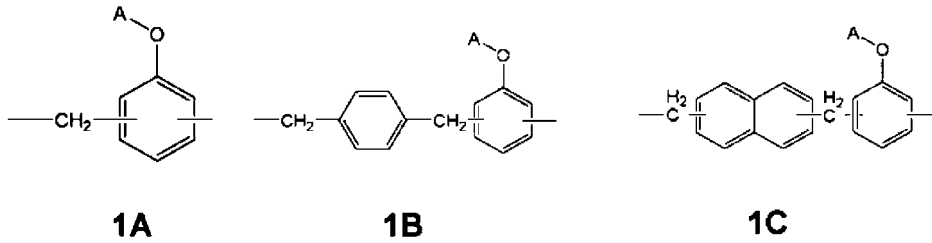
[式I-1]



(上記式中、Zは下記式1A～1Fからなる群から選択される1つである。)

10

【化37】

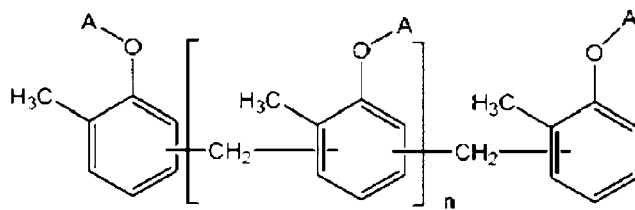


20

【0049】

【化38】

[式I-2]

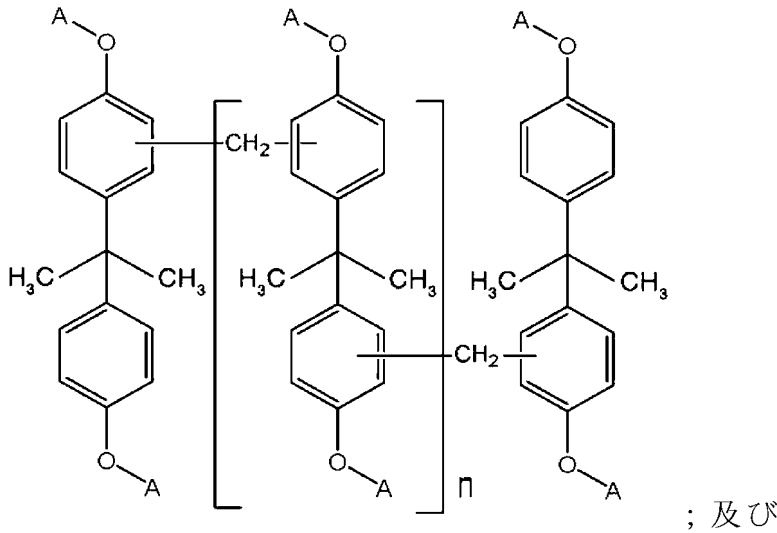


30

【0050】

【化39】

[式I-3]

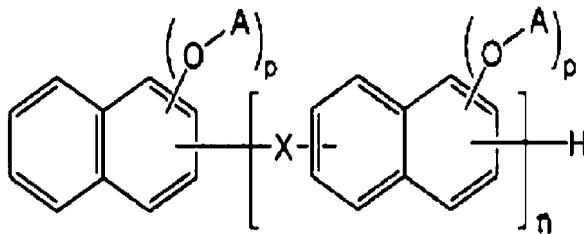


10

【0051】

【化21】

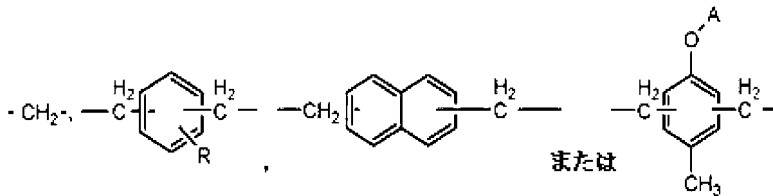
[式I-4]



(上記式I-4中、pは1または2であり、  
Xは

20

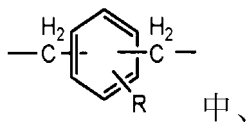
【化22】



30

であり、

【化23】



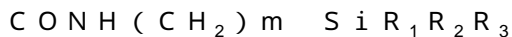
40

RはC1-C10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。)

(上記式I-1~I-4中、少なくとも1つのAは下記式A3であり、残りは水素であり、  
nは1以上の整数である。)

【0052】

[式A3]



(上記式A3中、R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>のうち少なくとも1つは炭素数1~5の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基であり、残りは炭素数1~10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であ

50

り、mは3～10の整数である。)

【0053】

第8態様によると、第7態様における上記アルコキシシリル化段階は、上記式I A 1～I A 4のうち1つの出発物質のヒドロキシ基1当量に対して、アルコキシシランが0.1当量～5当量となるように反応させることで行われる、アルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤の製造方法が提供される。

【0054】

第9態様によると、第7態様における上記アルコキシシリル化段階は、-20～120で1時間～72時間反応させることで行われる、アルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤の製造方法が提供される。

10

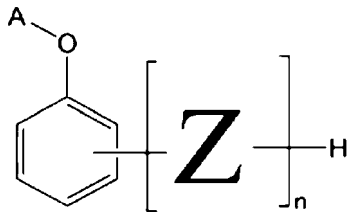
【0055】

第10態様によると、エポキシ樹脂及び下記式I 1～I 4からなる群から選択される少なくとも1つのアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤を含む組成物が提供される。

【0056】

【化43】

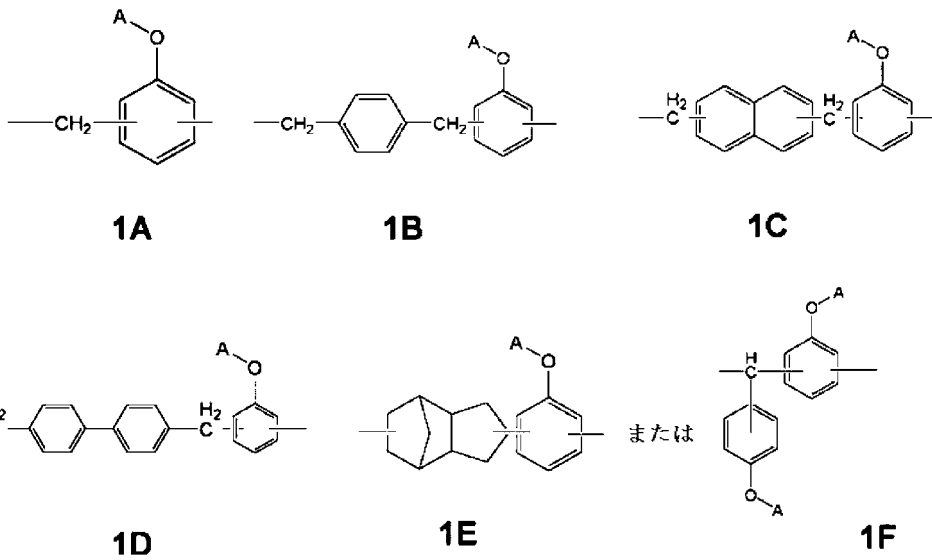
[式I - 1]



20

(上記式中、Zは下記式1A～1Fからなる群から選択される1つである。)

【化44】



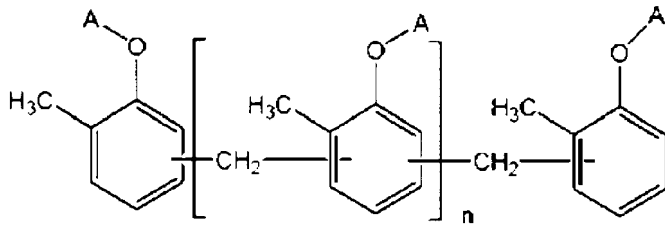
30

40

【0057】

【化45】

[式I-2]

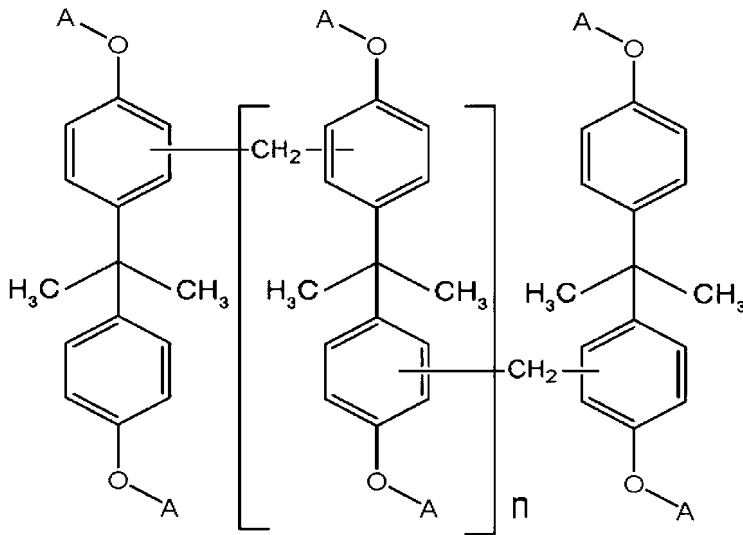


【0058】

10

【化46】

[式I-3]



20

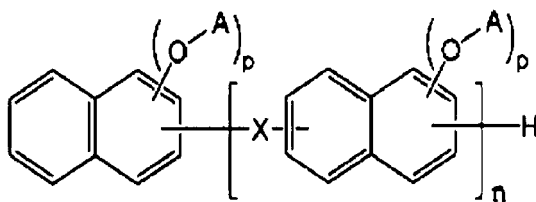
; 及び

【0059】

30

【化47】

[式I-4]

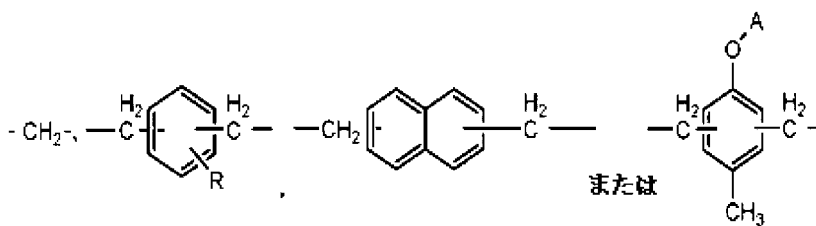


(上記式I-4中、pは1または2であり、

Xは

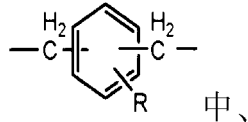
40

【化48】



であり、

## 【化49】



RはC1～C10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。）

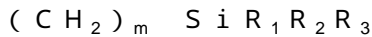
(上記式I-1～I-4中、

少なくとも1つのAは下記式A2またはA3であって、少なくとも1つがA2である場合、残りのAは下記式B2または水素であり、少なくとも1つがA3である場合、残りのAは水素であり、nは1以上の整数である。）

10

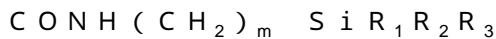
## 【0060】

[式A2]



## 【0061】

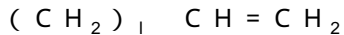
[式A3]



(上記式A2及びA3中、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも1つは炭素数1～5の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基であり、残りは炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、mは3～10の整数である。)

## 【0062】

[式B2]



(上記式中、lは1～8の整数である。)

20

## 【0063】

第11態様によると、第10態様における上記エポキシ樹脂は、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、グリシジル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、及びグリシジルエステル系エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種である組成物が提供される。

## 【0064】

第12態様によると、第11態様における上記エポキシ樹脂は、コア構造に、ビスフェノール、ピフェニル、ナフタレン、ベンゼン、チオジフェノール、フルオレン(fluorene)、アントラセン、イソシアヌレート、トリフェニルメタン、1,1,2,2-テトラフェニルエタン、テトラフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、脂環族、脂肪族、またはノボラックユニットを有する組成物が提供される。

30

## 【0065】

第13態様によると、第11態様または第12態様における上記エポキシ樹脂は、アルコキシシリル基を有するかまたは有しないエポキシ樹脂を含む組成物が提供される。

## 【0066】

第14態様によると、第10態様において、充填剤として無機粒子またはノ及び繊維をさらに含む組成物が提供される。

40

## 【0067】

第15態様によると、第14態様における上記無機粒子は、シリカ、ジルコニア、チタニア、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、及びシルセスキオキサンからなる群から選択される少なくとも1種である組成物が提供される。

## 【0068】

第16態様によると、第14態様における上記無機粒子は、上記組成物の固形分の総質量に対して5wt%～95wt%で含まれる組成物が提供される。

## 【0069】

第17態様によると、第16態様における上記無機粒子は、上記組成物の固形分の総質

50

量に対して30wt%～95wt%で含まれる組成物が提供される。

【0070】

第18態様によると、第16態様における上記無機粒子は、上記組成物の固形分の総質量に対して5wt%～60wt%で含まれる組成物が提供される。

【0071】

第19態様によると、第14態様における上記繊維は、Eガラス繊維、Tガラス繊維、Sガラス繊維、NEガラス繊維、Hガラス繊維、及び石英からなる群から選択されるガラス繊維、及び液晶ポリエステル繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、全芳香族繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維、ナイロン繊維、ポリエチレンナフタレート繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエーテルスルホン繊維、ポリビニリデンフルオライド繊維、ポリエチレンスルフィド繊維、及びポリエーテルエーテルケトン繊維からなる群から選択される有機繊維、からなる群から選択される少なくとも1種である組成物が提供される。

10

【0072】

第20態様によると、第19態様における上記繊維はEガラス繊維である組成物が提供される。

【0073】

第21態様によると、第19態様における上記繊維はTガラス繊維である組成物が提供される。

【0074】

第22態様によると、第14態様における上記繊維は、上記組成物の固形分の総質量に対して10wt%～90wt%で含まれる組成物が提供される。

20

【0075】

第23態様によると、第14態様における上記充填剤として繊維を含む場合、無機粒子をさらに含む組成物が提供される。

【0076】

第24態様によると、第10態様において、アルコキシシリル基の反応触媒をさらに含む組成物が提供される。

【0077】

第25態様によると、第24態様における上記アルコキシシリル基の反応触媒は、硝酸、硫酸、塩酸、酢酸、リン酸、アンモニア、KOH、NH<sub>4</sub>OH、アミン、遷移金属アルコキシド、及びスズ(tin)化合物からなる群から選択される少なくとも1種である組成物が提供される。

30

【0078】

第26態様によると、第24態様における上記反応触媒は、アルコキシシリル基を有するエポキシ樹脂に対して0.01phr～10phrで含まれる組成物が提供される。

【0079】

第27態様によると、第24態様において、水をさらに含む組成物が提供される。

【0080】

第28態様によると、第10から第27態様の何れか1つの組成物を含む電子材料が提供される。

40

【0081】

第29態様によると、第10から第27態様の何れか1つの組成物を含む基板が提供される。

【0082】

第30態様によると、第10から第27態様の何れか1つの組成物を含むフィルムが提供される。

【0083】

第31態様によると、第10から第27態様の何れか1つの組成物からなる基材層上に金属層を含む積層板が提供される。

【0084】

50

第 3 2 態様によると、第 3 1 態様の積層板を含む印刷配線板が提供される。

【 0 0 8 5 】

第 3 3 態様によると、第 3 2 態様の印刷配線板を含む半導体装置が提供される。

【 0 0 8 6 】

第 3 4 態様によると、第 1 0 から第 2 7 態様の何れか 1 つの組成物を含む半導体パッケージング材料が提供される。

【 0 0 8 7 】

第 3 5 態様によると、第 3 4 態様の半導体パッケージング材料を含む半導体装置が提供される。

【 0 0 8 8 】

第 3 6 態様によると、第 1 0 から第 2 7 態様の何れか 1 つの組成物を含む接着剤が提供される。

【 0 0 8 9 】

第 3 7 態様によると、第 1 0 から第 2 7 態様の何れか 1 つの組成物を含む塗料が提供される。

【 0 0 9 0 】

第 3 8 態様によると、第 1 0 から第 2 7 態様の何れか 1 つの組成物を含む複合材料が提供される。

【 0 0 9 1 】

第 3 9 態様によると、第 1 0 から第 2 7 態様の何れか 1 つの組成物を含むプリプレグが提供される。

【 0 0 9 2 】

第 4 0 態様によると、第 3 9 態様のプリプレグに金属層が配置された積層板が提供される。

【 0 0 9 3 】

第 4 1 態様によると、第 1 0 から第 2 7 態様の何れか 1 つの組成物の硬化物が提供される。

【 0 0 9 4 】

第 4 2 態様によると、第 4 1 態様において、熱膨張係数が  $60 \text{ ppm} /$  以下である組成物の硬化物が提供される。

【 0 0 9 5 】

第 4 3 態様によると、第 4 1 態様において、ガラス転移温度が  $100$  より高いか、ガラス転移温度を示さない組成物の硬化物が提供される。

【 発明の効果 】

【 0 0 9 6 】

本発明によるアルコキシシリル基を有する新規ノボラック硬化剤を含む組成物は、複合体及び/または硬化物において、アルコキシシリル基と充填剤（繊維及び/または無機粒子）との界面結合、及びアルコキシシリル基とエポキシ及び硬化剤との反応による追加化学結合の形成により、向上した耐熱特性を有する。すなわち、エポキシ複合体の C T E が減少するとともに、ガラス転移温度が上昇するかまたはガラス転移温度を示さない（以下、「Tgレス」という）効果を示す。

【 0 0 9 7 】

さらに、本発明によるアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤を含む組成物の硬化物は、アルコキシシリル基の導入により優れた難燃性を示す。

【 0 0 9 8 】

また、本発明によるアルコキシシリル基を有する新規ノボラック硬化剤は、アルコキシシリル基を有するエポキシ樹脂に比べて、固形（solid）化が容易であるため、固相試料が求められる工程に容易に適用でき、硬化物の脆性（brittleness）及び接着性が向上する。

【 0 0 9 9 】

10

20

30

40

50

尚、本発明による組成物を基板の金属フィルムに適用する場合、金属フィルムの表面の官能基とアルコキシシリル基との化学結合により、金属フィルムに対して優れた接着力を示す。

【図面の簡単な説明】

【0100】

【図1】実施例1及び比較例1のガラス繊維複合体の温度による長さの変化を測定した結果である。

【発明を実施するための形態】

【0101】

本発明は、アルコキシシリル基を有する硬化剤を含む組成物を用いて複合体を形成する際に、改善された耐熱特性、具体的には、低いCTE及び高いTg（Tgレスを含む）、及び/または硬化物で優れた難燃性を有する、アルコキシシリル基を有する新規ノボラック硬化剤、その製造方法、それを含む硬化剤組成物及び硬化物、並びにその用途を提供する。

10

【0102】

本発明において、「複合体またはエポキシ複合体」とは、エポキシ樹脂、硬化剤及び充填剤（繊維及び/または無機粒子）を含む組成物の硬化物のことである。本発明において、「硬化物またはエポキシ硬化物」とは、一般的な意味としてエポキシ樹脂及び硬化剤を含む組成物の硬化物のことであり、エポキシ樹脂及び硬化剤の他に、充填剤、任意の追加的な硬化剤、任意の硬化触媒、及びその他の添加剤からなる群から選択される少なくとも

20

1種を含む、組成物の硬化物のことである。また、上記硬化物は半硬化物を含むことができる。通常、無機粒子及び/または繊維が補強された硬化物を複合体というため、硬化物は複合体よりも広い意味であるが、無機粒子及び/または繊維が補強された硬化物は複合体と同一の意味として理解されることができる。

【0103】

本発明による新規ノボラック硬化剤は、硬化により複合体を形成する際に、アルコキシシリル基と充填剤（繊維及び/または無機粒子）の表面との界面結合、及び/またはアルコキシシリル基とエポキシド基及びフェノール基との化学結合が形成されるため、低いCTE及び高いガラス転移温度またはTgレス（less）を示す。したがって、寸法安定性が向上する。また、本発明によるノボラック硬化剤を含む硬化物は、優れた難燃性を示す。

30

【0104】

さらに、本発明による組成物は、化学的に処理された金属フィルム、例えば、銅箔などに適用する際に、硬化剤のアルコキシシリル基が金属表面処理による金属表面のOH基などと化学結合するため、金属フィルムとの優れた接着力を示す。

【0105】

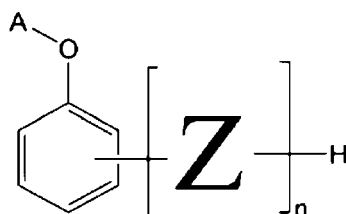
1. アルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤

本発明の一実施形態によると、下記式I 1～I 4からなる群から選択される何れか1つのアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤が提供される。

【0106】

【化50】

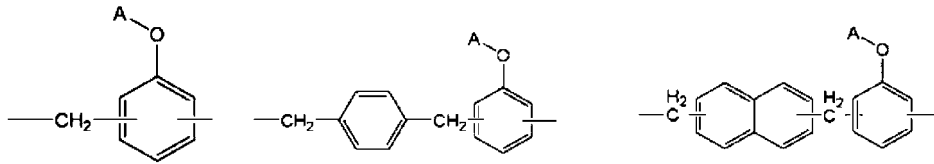
[式I - 1]



（上記式I 1中、Zは下記式1A～1Fからなる群から選択される1つである。

50

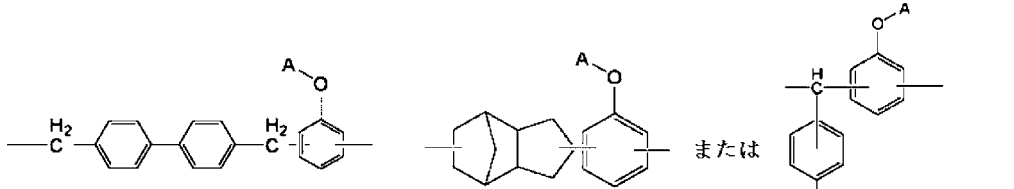
【化5 1】



1A

1B

1C



1D

1E

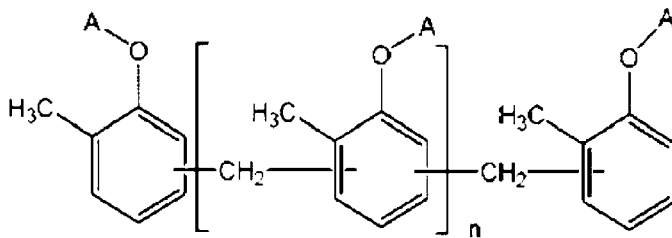
1F

10

【0107】

【化5 2】

[式 I - 2]

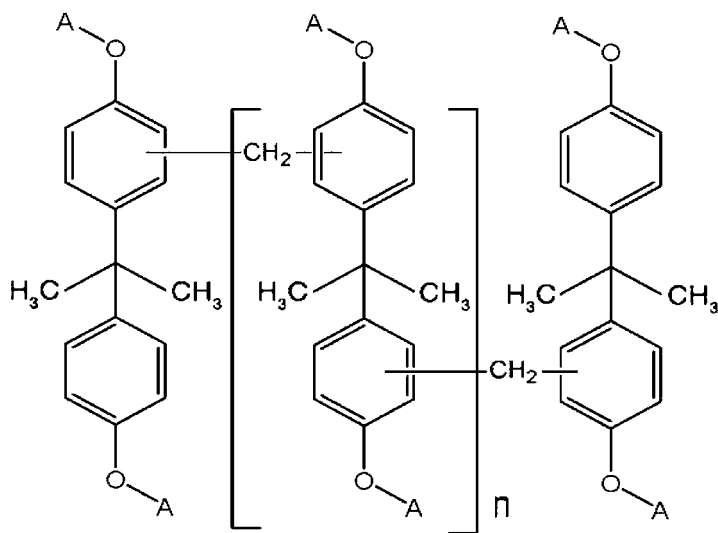


20

【0108】

【化5 3】

[式 I - 3]



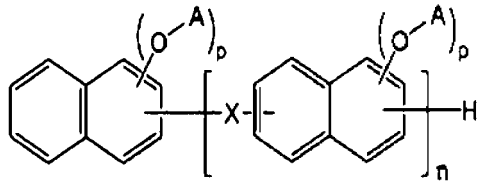
30

40

【0109】

## 【化24】

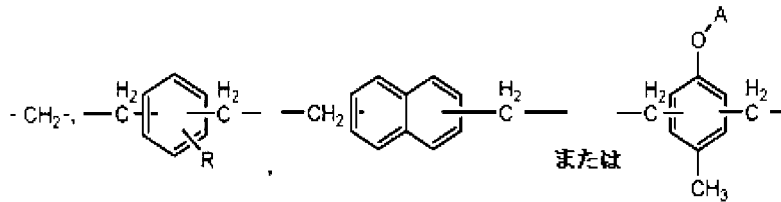
[式I-4]



(上記式I-4中、pは1または2であり、

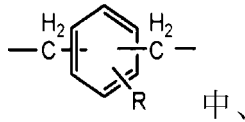
Xは

## 【化25】



であり、

## 【化26】



中、

RはC1-C10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。)

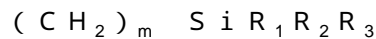
(上記式I-1~I-4中、

多数のAのうち少なくとも1つは下記式A2またはA3であって、少なくとも1つがA2である場合、残りのAは下記式B2または水素であり、少なくとも1つがA3である場合、残りのAは水素であり、

nは1以上、例えば、1~1000の整数である。)

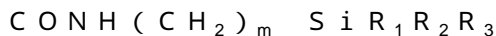
## 【0110】

[式A2]



## 【0111】

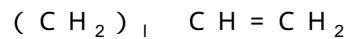
[式A3]



(上記式A2及びA3中、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも1つは炭素数1~5のアルコキシ基、好ましくは炭素数1~3のアルコキシ基、より好ましくはメトキシ基またはエトキシ基であり、残りは炭素数1~10アルキル基であり、mは3~10の整数、好ましくは3~6の整数である。上記アルコキシ基及びアルキル基は直鎖状または分岐鎖状であることができる。)

## 【0112】

[式B2]



(上記式中、lは1~8の整数である。)

## 【0113】

上記本発明の一実施形態によるアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤において、上記式A2及びA3中、 $R_1 \sim R_3$ のアルコキシ基のうち少なくとも1つがメトキシであるものは、反応性を向上する点で好ましく、エトキシ基であるものは、反応安定性の点、すなわち、試料安定性及び/または優れた反応性の点で好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0114】

本明細書において、「アルコキシ基」は、OR（Rはアルキル基）の1価基であって、これは直鎖状または分岐鎖状であることができる。本明細書において、分岐鎖と側鎖が互いに互換して用いられることができる。

## 【0115】

本明細書において、「アルキル基」は、1価（monovalent）の炭化水素基のことであって、これは直鎖状または分岐鎖状であることができ、好ましくは1～10の炭素数、より好ましくは1～5の炭素数を有するものである。

## 【0116】

さらに、上記本発明の一実施形態による、アルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤は、それを含む組成物の複合体を形成する際に、低いCTE及び高いガラス転移温度またはT<sub>g</sub>レス（less）を示す。

10

## 【0117】

## 2. アルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤の製造方法

本発明の一実施形態による、上記式I<sub>1</sub>～I<sub>4</sub>のアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤は、次のような方法により合成されることができる。後述のアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤の製造方法は、アルコキシシリル基を有するエポキシ樹脂の製造方法に比べて簡単且つ単純である。

## 【0118】

(1) 式A<sub>2</sub>を有する式I<sub>1</sub>～I<sub>4</sub>のアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤の製造方法（方法1）

20

本発明の他の実施形態によると、式A<sub>2</sub>の置換基を有する式I<sub>1</sub>～I<sub>4</sub>の新規ノボラック硬化剤の製造方法が提供される。式A<sub>2</sub>の置換基を有する新規ノボラック硬化剤は、出発物質のアルケニル化（第1段階）及びアルコキシシリル化（第2段階）による方法により製造されることができる。

## 【0119】

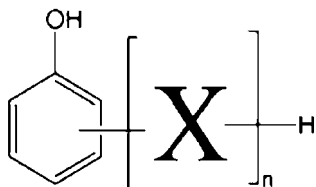
第1段階では、下記式IA<sub>1</sub>～IA<sub>4</sub>のうち1つのお出発物質（以下、「出発物質」または「出発物質IA」ともいう）と下記式IIのアルケニルとの反応により、出発物質のうちヒドロキシ基の少なくとも1つがアルケニル化された式IB<sub>1</sub>～IB<sub>4</sub>のうち何れか1つの中間生成物（以下、「中間生成物IB」という）を形成する。

30

## 【0120】

## 【化57】

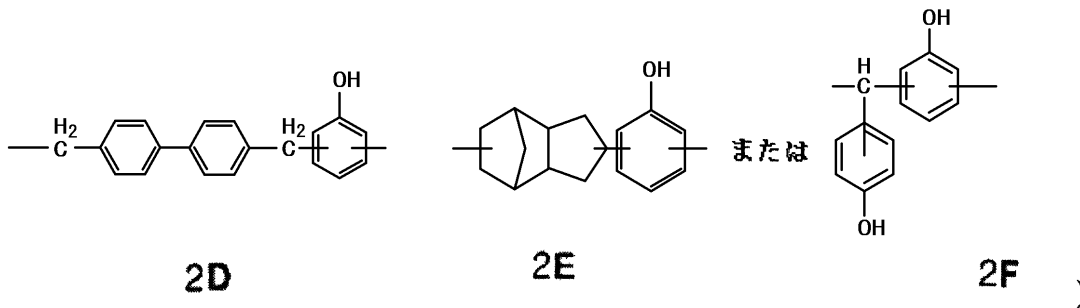
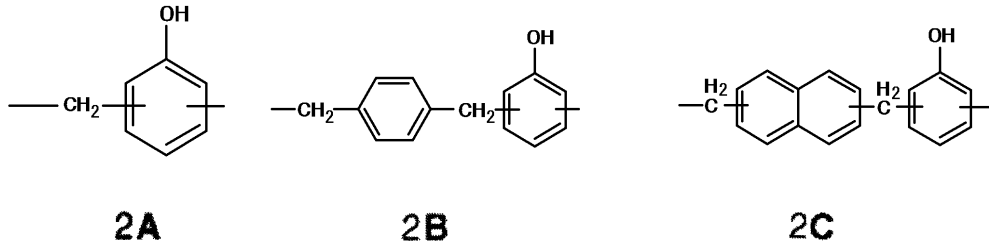
[式IA-1]



(上記式IA<sub>1</sub>中、Xは下記式2A～2Fからなる群から選択される1つである。

40

【化58】

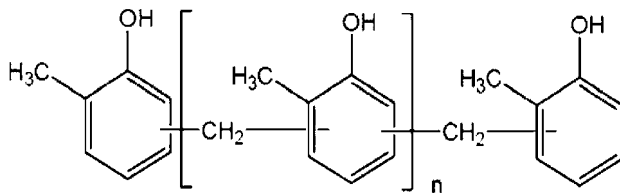


10

【0121】

【化59】

[式IA-2]

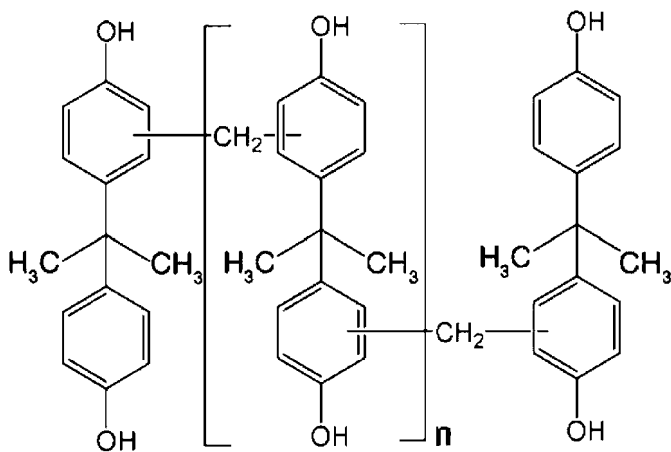


20

【0122】

【化60】

[式IA-3]



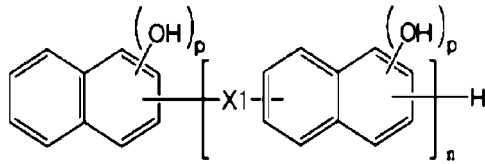
30

40

【0123】

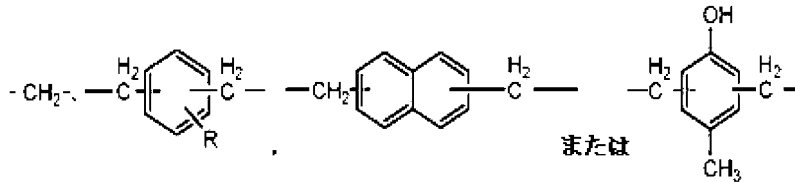
【化27】

[式IA-4]



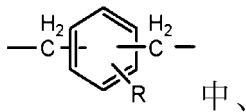
(上記式IA-4中、X1は

【化28】



であり、

【化29】



RはC1-C10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。)

(上記式IA-1~IA-4中、nは1以上の整数である。)

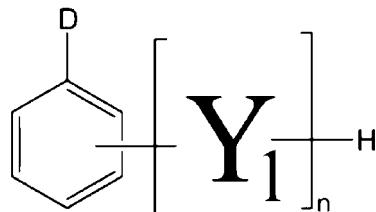
【0124】

具体的に、上記式IA-1~IA-4中、nは1以上の整数であり、例えば、1~1000の整数であって、これは、これら範囲の全ての整数、及び何れか他の、より小さい範囲の整数を含む意味である。式IA-4中、pは1または2である。

【0125】

【化64】

[式IB-1]



(上記式中、Y1は下記式3A~3Fからなる群から選択される1つである。)

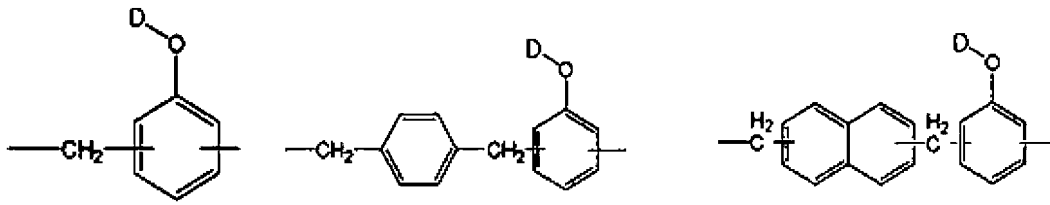
10

20

30

40

【化65】

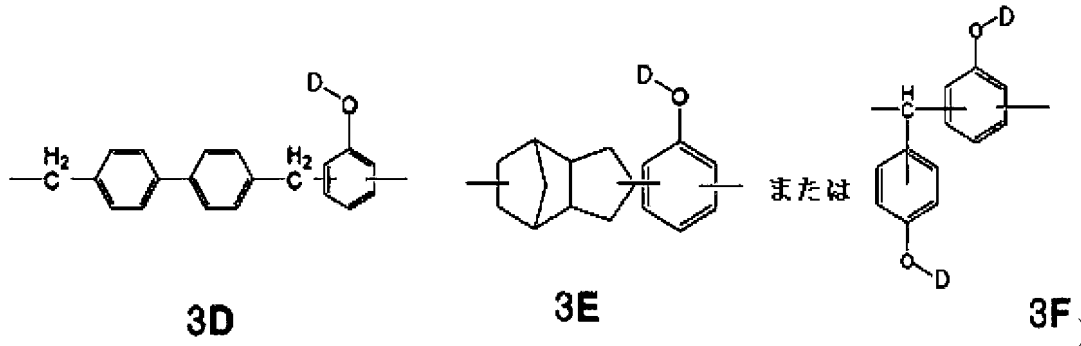


3A

3B

3C

10



3D

3E

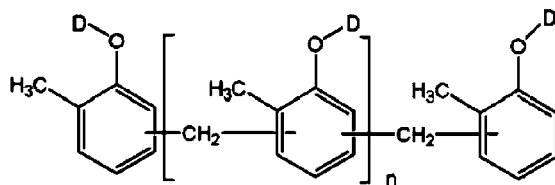
3F

20

【0126】

【化66】

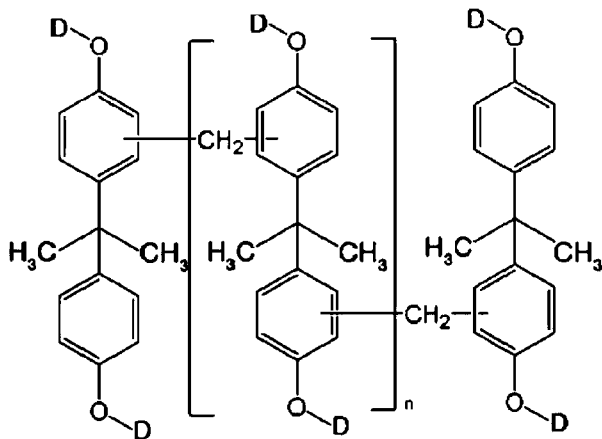
[式I B - 2]



【0127】

【化67】

[式I B - 3]



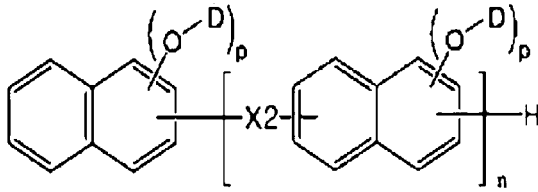
30

40

【0128】

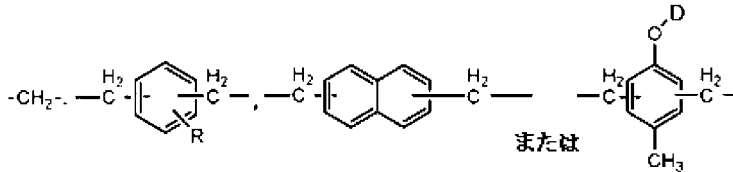
【化68】

[式I B - 4]



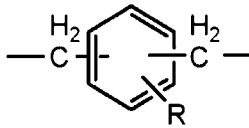
(上記式I B 4中、x 2は

【化69】



であり、

【化70】



中、

RはC1～C10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。)

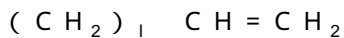
(上記式I B 1～I B 4中、多数のDのうち少なくとも1つは下記式B 2であり、残りは水素であることができ、

nは1以上の整数である。)

(上記式I B 4中、pは1または2である。)

【0129】

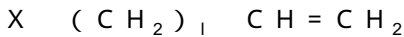
[式B 2]



(上記式中、lは1～8の整数であり、好ましくは1～4の整数である。)

【0130】

[式I I]

(上記式中、lは1～8の整数であり、好ましくは1～4の整数であり、Xは、Cl、BrまたはIなどのハライド、OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、またはOSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>である。)

【0131】

上記第1段階の反応であるアルケニル化は、上記式I A 1～I A 4のうち1つの出発物質と上記式I Iのアルケニル化合物とを反応させることで行う。このような反応は、塩基及び任意の溶媒の存在下で行われることができる。例えば、出発物質のヒドロキシ基1当量に対してアルケニル化合物のアルケニル基が0.1～10当量となるように、塩基及び任意の溶媒の存在下で出発物質とアルケニル化合物とを反応させることで、中間生成物I Bを得る。上記反応物は化学量論的当量比で反応し、これを考慮して上記当量比で反応させることにより、所望の中間生成物I Bが得られる。

【0132】

上記第1段階反応の反応温度及び反応時間は反応物の種類によって異なるが、例えば、-20～100で1時間～120時間反応させることで中間生成物I Bが得られる。

【0133】

10

20

30

40

50

使用可能な塩基の例としては、これに限定されるものではないが、例えば、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{KHCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaH}$ 、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンが挙げられる。これら塩基は、単独で用いられてもよく、2種以上がともに用いられてもよい。塩基は、上記出発物質 I A のヒドロキシ基 1 当量に対して 0.1 当量 ~ 5 当量で用いることが反応効率の点で好ましい。

【0134】

第 1 段階反応における溶媒は、必要に応じて任意に用いられることができる。例えば、第 1 段階反応において、別の溶媒がなくても、反応温度で反応物の粘度が反応の進行に適するのであれば、溶媒を用いなくてもよい。すなわち、溶媒がなくても反応物の混合及び攪拌が円滑に進行される程度に反応物の粘度が低いと、別の溶媒が不要である。これは、当業者が容易に判断することができる。溶媒を用いる場合、使用可能な溶媒としては、反応物を十分に溶解することができ、反応に如何なる悪影響も与えることなく、反応後に除去しやすいものであれば如何なる有機溶媒が使用されてもよく、特にこれに限定されるものではないが、例えば、アセトニトリル、THF (tetrahydrofuran)、MEK (methyl ethyl ketone)、DMF (dimethyl formamide)、DMSO (dimethyl sulfoxide)、メチレンクロリド (MC)、 $\text{H}_2\text{O}$ 、アルコール類、及びトルエンなどが使用できる。これら溶媒は、単独で用いられてもよく、2種以上がともに用いられてもよい。溶媒の使用量は特に限定されず、反応物が十分に溶解され、且つ反応に好ましくない影響を与えない範囲内で、適した量及び/または濃度で用いられることができる。この技術分野における技術者であれば、これを考慮して適宜選択することができる。

【0135】

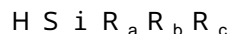
その後、第 2 段階で、上記中間生成物 I B をアルコキシシリル化することで、本発明の一実施形態による置換基 A 2 を有する式 I 1 ~ I 4 のノボラック硬化剤が得られる。このような反応は、触媒及び任意の溶媒の存在下で行われることができ、この際、使用可能な触媒としては白金触媒が好ましい。

【0136】

第 2 段階反応において、中間生成物 I B とアルコキシシランは、中間生成物 I B のアルケニル基とアルコキシシランが化学量論によって当量比で反応する。そのため、これを考慮して、上記中間生成物 I B のアルケニル基 1 当量に対して下記式 I I I A のアルコキシシランが 0.1 当量 ~ 5 当量となるように、中間生成物 I B と下記式 I I I A のアルコキシシランを反応させる。

【0137】

[式 I I I A]



(上記式 I I I A 中、 $\text{R}_a \sim \text{R}_c$  のうち少なくとも 1 つは、 $\text{C}1 \sim \text{C}5$  のアルコキシ基、好ましくは  $\text{C}1 \sim \text{C}3$  のアルコキシ基、より好ましくはメトキシ基またはエトキシ基であり、残りは  $\text{C}1 \sim \text{C}10$  のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は直鎖状または分岐鎖状であることができる。)

【0138】

第 2 段階反応の反応温度及び反応時間は反応物によって異なるが、例えば、 $-20 \sim 120$  で 1 時間 ~ 72 時間反応させることで、置換基 A 2 を有する式 I 1 ~ I 4 のノボラック硬化剤が得られる。

【0139】

上記第 2 段階反応で使用可能な白金触媒としては、これに限定されるものではないが、例えば、 $\text{PtO}_2$  または  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Chloroplatinic acid) の白金触媒が挙げられる。白金触媒は、中間生成物 I B のアルケニル基 1 当量に対して  $1 \times 10^{-4} \sim 0.05$  当量で用いることが反応効率の点で好ましい。

【0140】

第 2 段階反応における溶媒は、必要に応じて任意に用いられることができる。例えば、

10

20

30

40

50

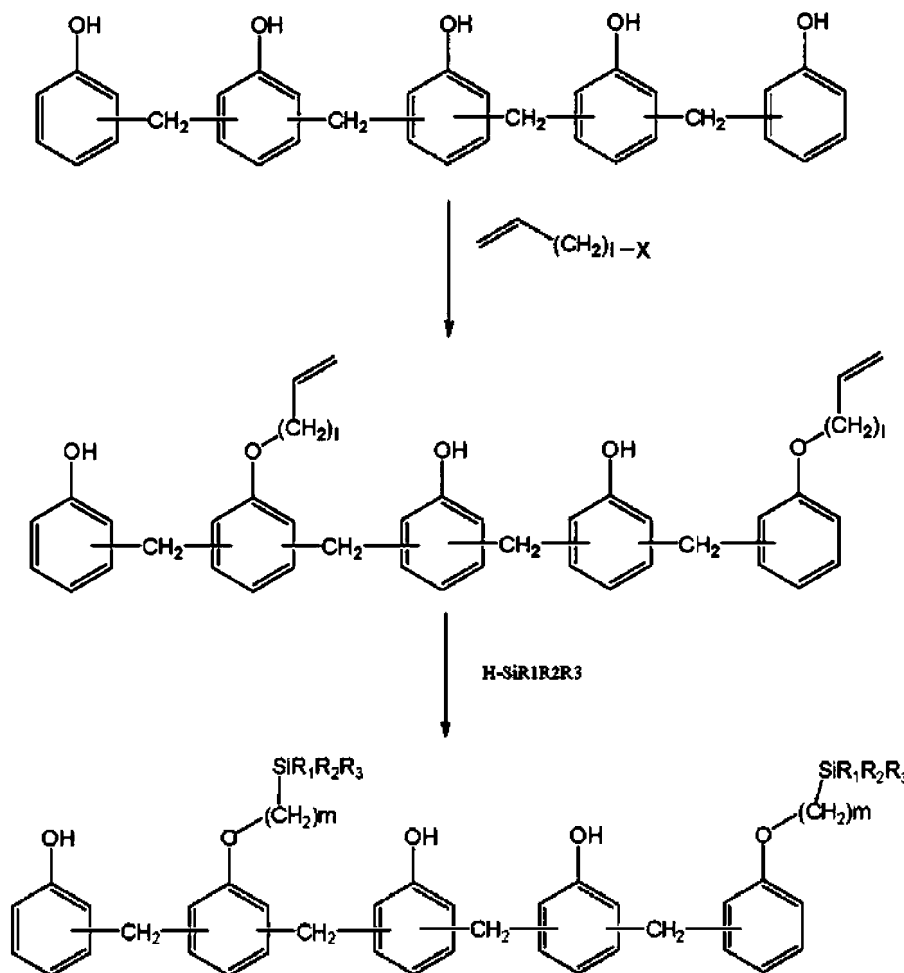
第2反応段階において、別の溶媒がなくても、反応温度で反応物の粘度が反応の進行に適するのであれば、溶媒を用いなくてもよい。すなわち、溶媒がなくても、反応物の混合及び攪拌が円滑に進行される程度に反応物の粘度が低いと、別の溶媒が不要である。これは、当業者が容易に判断することができる。溶媒を用いる場合、使用可能な溶媒としては、反応物を十分に溶解することができ、反応に如何なる悪影響も与えることなく、反応後に除去しやすいものであれば、如何なる非プロトン性溶媒 (aprotic solvent) が使用されてもよい。これに限定されるものではないが、例えば、トルエン、アセトニトリル、THF (tetrahydrofuran)、MEK (methyl ethyl ketone)、DMF (dimethyl formamide)、DMSO (dimethyl sulfoxide)、メチレンクロリド (MC) などが使用できる。これら溶媒は、単独で用いられてもよく、2種以上がともに用いられてもよい。溶媒の使用量は特に限定されず、反応物が十分に溶解され、且つ反応に好ましくない影響を与えない範囲内で、適した量及び/または濃度で用いられることができる。この技術分野における技術者であれば、これを考慮して適宜選択することができる。

【0141】

ZがIAである式I 1の例示的な上記製造方法(1)の反応スキームは次の通りである。

【0142】

【化71】



【0143】

上記式I 1~I 4のノボラック硬化剤で定義されたように、式I 1~I 4の多数の置換基Aのうち少なくとも1つは式A 2の構造(すなわち、アルコキシシリル基)を有するものであり、残りは水素であることができる。

【0144】

式 I 1 ~ I 4 において、アルコキシシリル基の数は、上記反応 1 の第 1 段階でアルケニル化合物の当量及び反応温度を制御することで、アルケニル化されるヒドロキシ基の数を調節することにより変えることができる。これは、この技術分野における技術者が上述の開示事項から反応性を考慮して適宜調節することができる。

【 0 1 4 5 】

( 2 ) 式 A 3 の置換基を有する式 I 1 ~ I 4 のアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤の製造方法 ( 方法 2 )

本発明のさらに他の実施形態によると、式 A 3 の置換基を有する式 I 1 ~ I 4 のノボラック硬化剤の製造方法が提供される。式 A 3 の置換基を有する式 I 1 ~ I 4 のノボラック硬化剤は、出発物質をアルコキシシリル化するアルコキシシリル化段階により製造されることができる。

10

【 0 1 4 6 】

アルコキシシリル化段階において、式 I A 1 ~ I A 4 のうち 1 つの出発物質をアルコキシシリル化することで、式 A 3 の置換基を有する式 I 1 ~ I 4 のうち 1 つのノボラック硬化剤が得られる。一方、上記アルコキシシリル化段階は、任意の塩基及び任意の溶媒の存在下で行われることができる。

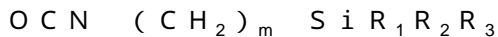
【 0 1 4 7 】

アルコキシシリル化段階において、上記出発物質 I A と下記式 I I I B のイソシアネート官能基を有するアルコキシシランとは、出発物質 I A のヒドロキシ基 1 当量に対して、式 I I I B のイソシアネート官能基を有するアルコキシシランが 0 . 1 当量 ~ 5 当量となるように、 - 2 0 ~ 1 2 0 で 1 時間 ~ 7 2 時間反応させる。

20

【 0 1 4 8 】

[ 式 I I I B ]



【 0 1 4 9 】

上記式 I I I B 中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>3</sub> のうち少なくとも 1 つは、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、より好ましくはメトキシ基またはエトキシ基である。メトキシ基は反応性が高いという点で好ましく、エトキシ基は試料安定性及び優れた反応性の点で好ましい。また、残りは炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は直鎖状または分岐鎖状であることができ、m は 3 ~ 1 0 の整数、好ましくは 3 ~ 6 の整数である。

30

【 0 1 5 0 】

上記アルコキシシリル化段階において、出発物質 I A とイソシアネート官能基を有するアルコキシシランは、出発物質 I A のヒドロキシ基とアルコキシシランが化学量論によって当量比で反応する。そのため、これを考慮して、上記出発物質 I A のヒドロキシ基 1 当量に対してアルコキシシランが 0 . 1 当量 ~ 5 当量となるように、出発物質 I A とイソシアネート官能基を有するアルコキシシランとを反応させる。

【 0 1 5 1 】

アルコキシシリル化段階の反応温度及び反応時間は反応物によって異なるが、例えば、- 2 0 ~ 1 2 0 で 1 時間 ~ 7 2 時間反応させることで、 $\text{C O N H } ( \text{C H } _ { 2 } ) _ { n } \text{ S i R } _ { 1 } \text{ R } _ { 2 } \text{ R } _ { 3 }$  の置換基を有する式 I 1 ~ 式 I 4 のうち 1 つのノボラック硬化剤が得られる。

40

【 0 1 5 2 】

上記アルコキシシリル化段階の反応は、必要に応じて、塩基の存在下で行うことができる。別の塩基を用いる場合、反応速度をより速くすることができる。使用可能な塩基の例としては、これに限定されるものではないが、例えば、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KHCO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンなどが挙げられる。これら塩基は、単独で用いられてもよく、2 種以上がともに用いられてもよい。塩基を用いる場合、塩基は、出発物質 I A のヒドロキシ基 1 当量に対して 0 . 1 当量 ~ 5 当量で用いることが反応効率の点で好ましい。

50

## 【0153】

アルコキシシリル化段階の反応における溶媒は、必要に応じて任意に用いられることができる。例えば、アルコキシシリル化段階において、別の溶媒がなくても、反応温度で反応物の粘度が反応の進行に適するのであれば、溶媒を用いなくてもよい。すなわち、溶媒がなくても反応物の混合及び攪拌が円滑に進行される程度に反応物の粘度が低いと、別の溶媒が不要である。これは、当業者が容易に判断することができる。溶媒を用いる場合、使用可能な溶媒としては、反応物を十分に溶解することができ、反応に如何なる悪影響も与えることなく、反応後に除去しやすいものであれば、如何なる非プロトン性溶媒 (aprotic solvent) が使用されてもよい。これに限定されるものではないが、例えば、トルエン、アセトニトリル、THF (tetrahydrofuran)、MEK (methyl ethyl ketone)、DMF (dimethyl formamide)、DMSO (dimethyl sulfoxide)、メチレンクロリド (MC) などが使用できる。これら溶媒は、単独で用いられてもよく、2種以上がともに用いられてもよい。溶媒の使用量は特に限定されず、反応物が十分に溶解され、且つ反応に好ましくない影響を与えない範囲内で適量で用いられることができる。この技術分野における技術者であれば、これを考慮して適宜選択することができる。

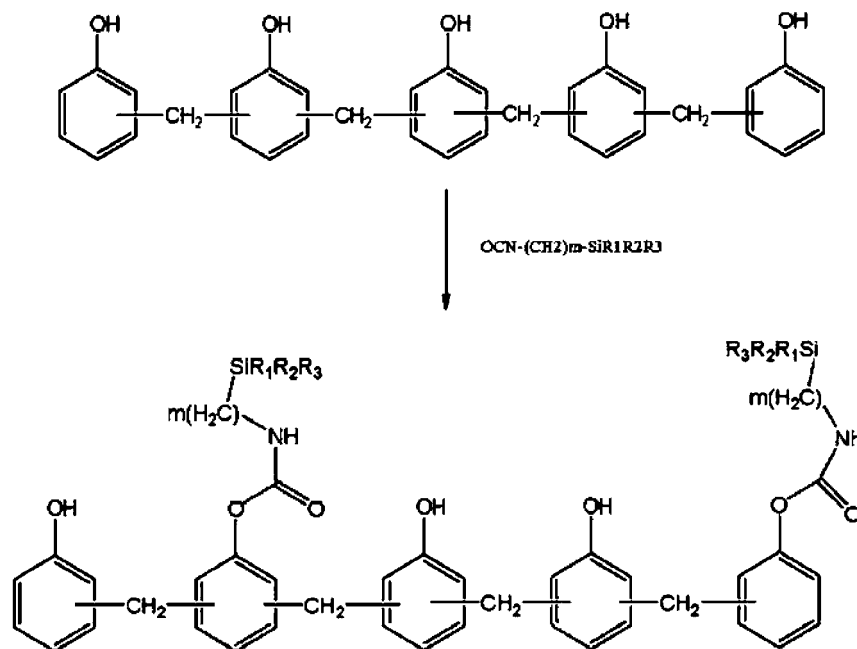
10

## 【0154】

ZがIAである式I 1の例示的な反応2の反応スキームは次の通りである。

## 【0155】

## 【化72】



20

30

## 【0156】

上記式I 1~I 4のノボラック硬化剤で定義されたように、式I 1~I 4の多数の置換基Aのうち少なくとも1つは、式A 3の構造 (すなわち、アルコキシシリル基) を有するものであり、残りは水素であることができる。式I 1~I 4において、アルコキシシリル基の数は、アルコキシシリル化段階でアルコキシシランの当量及び反応温度を制御することで、エポキシ化されるヒドロキシ基の数を調節することにより変えることができる。これは、この技術分野における技術者が上述の開示事項から反応性を考慮して適宜調節することができる。

40

## 【0157】

## 3. 新規ノボラック硬化剤を含む組成物

本発明のさらに他の実施形態によると、エポキシ樹脂、及び上記式I 1~I 4からなる群から選択される少なくとも1つの新規ノボラック硬化剤を含む組成物が提供される

50

## 【0158】

上記本発明で提供される何れかの組成物は、電子材料用、例えば、これに限定されるものではないが、半導体基板、例えば、IC基板やビルドアップフィルム、封止材料（パッケージング材料）、印刷配線基板などの電子部品用途、接着剤、塗料、複合材料などの各種用途に用いられることができる。また、上記本発明で提供される何れかの組成物は、無機材料を含む硬化性組成物であることができる。

## 【0159】

本発明の上述及び後述の何れかの実施形態による組成物には、本発明の実施形態による上記式I 1～I 4からなる群から選択される少なくとも1つの新規ノボラック硬化剤を硬化剤として含む限り、従来この技術分野において公知の如何なる種類及び/または配合の組成物も含まれると理解するべきであり、組成物を構成するエポキシ樹脂、本発明の硬化剤及び既存の硬化剤、硬化促進剤（触媒）、無機材料（充填剤）（例えば、無機粒子及び/または繊維）、及びその他の添加剤の種類及び配合比を限定するものではない。

## 【0160】

上記エポキシ樹脂としては、従来この技術分野において公知の如何なる既存のエポキシ樹脂が用いられてもよく、特に限定されるものではないが、例えば、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、グリシジル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種であることができる。さらに、上記エポキシ樹脂は、コア構造に、ビスフェノール、ピフェニル、ナフタレン、ベンゼン、チオジフェノール、フルオレン（fluorene）、アントラセン、イソシアヌレート、トリフェニルメタン、1,1,2,2-テトラフェニルエタン、テトラフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、脂環族、脂肪族、またはノボラックユニットを有するグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、グリシジル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種であることができる。

## 【0161】

例えば、上記既存のエポキシ樹脂は、コア構造に、ビスフェノール、ピフェニル、ナフタレン、ベンゼン、チオジフェノール、フルオレン（fluorene）、アントラセン、イソシアヌレート、トリフェニルメタン、1,1,2,2-テトラフェニルエタン、テトラフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、脂環族、脂肪族、またはノボラックユニットを有するグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、グリシジル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種であることができる。

## 【0162】

さらに、上記既存のエポキシ樹脂は、アルコキシシリル基を有するかまたは有しないものであることができる。

## 【0163】

本発明の上述及び後述の何れかの実施形態による組成物には、硬化剤として、本発明のアルコキシシリル化されたノボラック硬化剤が含まれており、本発明のアルコキシシリル化されたノボラック硬化剤の他に、エポキシ樹脂に対する硬化剤として一般的に知られている如何なる既存の硬化剤がさらに添加されてもよい。既存の硬化剤としては、特にこれに限定されるものではないが、例えば、ノボラック硬化剤（アルコキシシリル基を有していない従来のノボラック硬化剤）、アミン、酸無水物などが用いられることができる。

## 【0164】

より具体的に、これに限定されるものではないが、アミン硬化剤としては、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン、その他のアミン、及び変性ポリアミンが用いられることができ、2つ以上の第一級アミン基を含むアミン化合物が用いられることができる。上記アミン硬化剤の具体的な例としては、4,4'-ジメチルアニリン（ジアミノジフェニルメタン）（4,4'-Dimethylaniline (diamino diphe

10

20

30

40

50

nyl methane、DAMまたはDDM)、ジアミノジフェニルスルホン(diamino diphenyl sulfone、DDS)、m フェニレンジアミン(m phenylene diamine)からなる群から選択される1種以上の芳香族アミン、ジエチレントリアミン(diethylene triamine、DETA)、ジエチレンテトラアミン(diethylene tetramine)、トリエチレンテトラアミン(triethylene tetramine、TETA)、m キシレンジアミン(m xylene diamine、MXDA)、メタンジアミン(methane diamine、MDA)、N,N' ジエチレンジアミン(N,N' diethylenediamine、N,N' DEDA)、テトラエチレンペンタアミン(tetraethylenepentaamine、TEPA)、及びヘキサメチレンジアミン(hexamethylenediamine)からなる群から選択される少なくとも1種以上の脂肪族アミン、イソホロンジアミン(isophorone diamine、IPDI)、N アミノエチルピペラジン(N Aminoethyl piperazine、AEP)、ビス(4 アミノ3 メチルシクロヘキシル)メタン(Bis(4 Amino 3 Methylcyclohexyl)Methane、Larominc 260)からなる群から選択される1種以上の脂環族アミン、ジシアンジアミド(DICY)などのその他のアミン、ポリアミド系、エポキシド系などの変性アミンが挙げられる。

10

## 【0165】

これに限定されるものではないが、フェノール硬化剤の例としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、キシレンノボラック樹脂、トリフェニルノボラック樹脂、ビフェニルノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック樹脂、フェノールp キシレン樹脂、フェノール4,4' ジメチルビフェニレン樹脂、ナフタレンフェノールノボラック樹脂などが挙げられる。

20

## 【0166】

これに限定されるものではないが、酸無水物系硬化剤の例としては、ドデセニルコハク酸無水物(dodecenyly succinic anhydride、DDSA)、ポリアゼライン酸ポリ無水物(poly azelaic poly anhydride)などの脂肪族酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物(hexahydrophthalic anhydride、HHPA)、メチルテトラヒドロフタル酸無水物(methyl tetrahydrophthalic anhydride、MeTHPA)、メチルナジック酸無水物(methylnadic anhydride、MNA)などの脂環族酸無水物、トリメリット酸無水物(Trimellitic Anhydride、TMA)、ピロメリット酸二無水物(pyromellitic acid dianhydride、PMDA)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(benzophenonetetracarboxylic dianhydride、BTDA)などの芳香族酸無水物、テトラブROMOPHTHALIC ANHYDRIDE、TBPA)、クロレンド酸無水物(chlorendic anhydride)などのハロゲン系酸無水化合物などが挙げられる。

30

## 【0167】

通常、硬化剤とエポキシ樹脂の反応程度によってエポキシ複合体の硬化度を調節することができ、目的とする硬化度の範囲に応じて、エポキシ樹脂のエポキシ基の濃度を基準として硬化剤の含量を調節することができる。例えば、本発明の硬化剤が単独で用いられる場合や、既存の硬化剤と混合して用いられる場合、硬化剤とエポキシ基の当量反応では、エポキシ当量/硬化剤当量の比が0.5~2.0となるように、また、例えば、0.8~1.5となるように硬化剤の含量を調節して用いることが好ましい。

40

## 【0168】

本明細書に別に記載していないエポキシ樹脂の硬化に使用可能な如何なる硬化剤も、所望の硬化度範囲に応じて、上記本発明の組成物中の総エポキシ基の濃度を基準として、エポキシ官能基と硬化剤の反応性官能基の化学量論的量で適宜配合して使用することができ

50

、これはこの技術分野において通常の事項である。

【0169】

さらに、本発明の一実施形態において、本発明の上述及び後述の何れかの実施形態による新規ノボラック硬化剤を含む組成物は、必要に応じて、無機材料（充填剤）、例えば、無機粒子及び/または繊維をさらに含むことができる。便宜上、無機材料を含む組成物を「複合組成物」という。上記複合組成物は、エポキシ樹脂、上記式I 1～I 4からなる群から選択される少なくとも1つの新規ノボラック硬化剤、及び充填剤を含む限り、従来この技術分野において公知の如何なる種類及び/または配合の組成物も含むと理解すべきであり、組成物を構成するエポキシ樹脂、本発明の硬化剤、既存の硬化剤、硬化促進剤（触媒）、無機材料（充填剤）（例えば、無機粒子及び/または繊維）、及びその他の添加剤の種類及び配合比を限定するものではない。

10

【0170】

無機粒子としては、従来の熱硬化性樹脂の物性を補うために用いられると知られている如何なる無機粒子が用いられてもよく、これに限定されるものではないが、シリカ（例えば、熔融シリカ及び結晶性シリカを含む）、ジルコニア、チタニア、アルミナ、窒化ケイ素、及び窒化アルミニウムからなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物、及びシルセスキオキサンからなる群から選択される少なくとも1種が用いられることができる。上記無機粒子は単独で用いられてもよく、2種以上の混合物として用いられてもよい。

【0171】

シリカを特に多量配合する場合には、熔融シリカを用いることが好ましい。熔融シリカとしては、破碎状や球状の何れ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、球状のものを用いることが好ましい。

20

【0172】

上記無機粒子としては、これに限定されるものではないが、複合体の使用用途、具体的には、無機粒子の分散性を考慮して、粒子サイズが0.5 nm～数十µm（例えば、50 µm～100 µm）の無機粒子が用いられることができる。無機粒子はエポキシ樹脂に分散されるため、粒子サイズによる分散性の差により、上記のサイズの無機粒子がともに用いられることが好ましい。さらに、無機粒子の配合量を高めるためには、無機粒子の粒子分布をより広くして配合することが好ましい。

【0173】

本発明の一実施形態による新規ノボラック硬化剤及びエポキシ樹脂を含む組成物において、上記エポキシ樹脂に対して添加される無機粒子は、エポキシ複合体のCTEの減少及び適用時に求められる適正粘度及び用途に応じて適宜添加することができる。無機粒子の含量は、組成物の固形分の総質量に対して（エポキシ硬化物の場合は、エポキシ硬化物の総質量に対して）、5 wt%～95 wt%、例えば、5 wt%～90 wt%、例えば、10 wt%～90 wt%、例えば、30 wt%～95 wt%、例えば、30 wt%～90 wt%、例えば、5 wt%～60 wt%、例えば、10 wt%～50 wt%であることができる。

30

【0174】

より具体的に、一例として、本発明の組成物が半導体の封止材などに用いられる場合、これに限定されるものではないが、CTE値と材料加工性を考慮して、無機粒子の含量は、例えば、上記組成物の固形分の総質量に対して（エポキシ硬化物の場合は、エポキシ硬化物の総質量に対して）、30 wt%～95 wt%、例えば、30 wt%～90 wt%であることができる。また、一例として、上記組成物が半導体基板などに用いられる場合には、基板のCTE値と強度などを考慮して、無機粒子の含量は、例えば、上記組成物の固形分の総質量に対して（エポキシ硬化物の場合は、エポキシ硬化物の総質量に対して）、5 wt%～60 wt%、例えば、10 wt%～50 wt%であることができる。

40

【0175】

一方、繊維が無機材料として用いられる場合には、この技術分野において一般的に用いられる如何なる種類及び寸法の繊維が用いられてもよい。

50

## 【0176】

繊維としては、これに限定されるものではないが、従来の熱硬化樹脂硬化物の物性を改善するために用いられる通常の如何なる繊維が用いられてもよい。具体的には、ガラス繊維、有機繊維、またはこれらの混合物が用いられることができる。また、本明細書で用いられた用語「ガラス繊維」は、ガラス繊維だけでなく、ガラス繊維織布、ガラス繊維不織布などを含む意味で用いられる。これに限定されるものではないが、ガラス繊維としては、Eガラス繊維、Tガラス繊維、Sガラス繊維、NEガラス繊維、Dガラス繊維、石英ガラス繊維などのガラス繊維が挙げられ、例えば、EまたはTガラス繊維が挙げられる。有機繊維としては、特にこれに限定されるものではないが、液晶ポリエステル繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、全芳香族繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維、ナイロン繊維、

10

## 【0177】

本発明による何れかの新規ノボラック硬化剤を含む組成物、例えば、ガラス繊維複合体組成物において、繊維の含量は、上記組成物の固形分の総質量に対して10wt%~90wt%、例えば、30wt%~70wt%、また例えば、35wt%~65wt%であることができる。また、上記組成物の硬化物、例えば、ガラス繊維複合体において、繊維の含量は、硬化物の総質量に対して10wt%~90wt%、例えば、30wt%~70wt%、また例えば、35wt%~65wt%であることができる。したがって、レジン含量は10wt%~90wt%、例えば、30wt%~70wt%、また例えば、35wt%~65wt%であることができる。繊維の含量が上記範囲であると、耐熱性の向上及び加工性の点で好ましい。一方、繊維を含む組成物、硬化物などにおいて、通常、総固形分のうち繊維を除いた固形分部分をレジン成分と称し、繊維を含む組成物において、繊維以外の量をレジン含量(resin content)と称する。

20

## 【0178】

さらに、上記繊維を含む何れかの本発明の組成物には、また、必要に応じて、無機粒子がさらに含まれることができる。この際、配合される無機粒子の量は、物性向上及び工程性を考慮して、レジン含量の質量を基準として1wt%~70wt%の範囲であることができる。この際、使用可能な無機粒子の種類は特に限定されず、この技術分野において公知の如何なる無機粒子が用いられてもよく、例えば、上記の無機粒子の種類が用いられることができる。

30

## 【0179】

本発明のさらに他の実施形態によると、本発明の上述及び後述の何れかの実施形態による組成物は、必要に応じて、アルコキシシリル基の反応触媒(以下、「反応触媒」という)をさらに含むことができる。便宜上、アルコキシシリル基の反応触媒を含む組成物を「反応触媒含有組成物」という。上記反応触媒含有組成物は、また、上記式I<sub>1</sub>~I<sub>4</sub>からなる群から選択される少なくとも1つの新規ノボラック硬化剤及び上記反応触媒を含み、組成物を構成するエポキシ樹脂、本発明の硬化剤、既存の硬化剤、硬化促進剤(触媒)、無機材料(充填剤)(例えば、無機粒子及び/または繊維)、及びその他の添加剤の種類及び配合比を限定するものではない。上記アルコキシシリル基の反応触媒は、工程性(例えば、速い硬化速度及び/または低い硬化温度)をさらに向上させるために添加されるものである。

40

## 【0180】

本発明の何れかの実施形態による組成物にアルコキシシリル基の反応触媒が含まれる場合、アルコキシシリル基の反応触媒としては、これに限定されるものではないが、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、酢酸、及びリン酸からなる群から選択される少なくとも1種の無機酸、アンモニア、KOH、NH<sub>4</sub>OH、アミン及び遷移金属アルコキシド、金属酸化物、金属有機酸塩及びハライド(例えば、ジブチルスズジラウレート(dibutyltin

50

dilaurate)、オクチル酸のスズ塩、スズ(II) 2-エチルヘキサノエート)などのスズ(tin)化合物)からなる群から選択される少なくとも1種が用いられることができる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上がともに用いられてもよい。上記アルコキシシリル基の反応触媒の配合量は特に限定されないが、反応性を考慮して、本発明のエポキシ樹脂に対してアルコキシシリル基の反応触媒が0.01phr~10phrで用いられることができる。

#### 【0181】

上記アルコキシシリル基の反応触媒の効率を向上させるために、アルコキシシリル基の反応触媒を含む組成物は、水をさらに含むことができる。この際、水の配合量は特に限定されないが、触媒としての効率及び反応性を考慮して、アルコキシシリル基1当量に対して0.01当量~20当量の水を含むことができる。

10

#### 【0182】

上記の本発明で提供される何れかの新規ノボラック硬化剤を含む組成物は、必要に応じて、硬化反応を促進するために任意の硬化促進剤(硬化触媒)をさらに含むことができる。また、ノボラック硬化剤の場合、エポキシ樹脂との反応性を向上させるために、通常の硬化促進剤が用いられることができる。この技術分野の通常の技術常識に鑑みて、上述及び後述の何れかの組成物が硬化反応の程度に応じて硬化促進剤を含み得ることは、この技術分野の技術者において自明なことである。

#### 【0183】

硬化促進剤(硬化触媒)としては、この技術分野において組成物の硬化に一般的に用いられると知られている如何なる触媒が用いられてもよく、これに限定されるものではないが、例えば、イミダゾール、第三級アミン、第四級アンモニウム、有機酸塩、ルイス酸、リン化合物などの硬化促進剤が用いられることができる。

20

#### 【0184】

より具体的に、例えば、2-メチルイミダゾール(2MZ)、2-ウンデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4M)、2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-アルキル基イミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール(heptadecylimidazole、2HDI)などのイミダゾール系；ベンジルジメチルアミン(benzyl dimethyl amine、BDMA)、トリスジメチルアミノメチルフェノール(DMP-30)、ジアザシクロウンデセン(diazacycloundecene、DBU)、トリエチレンジアミンなどの第三級アミン化合物；テトラブチルアンモニウムプロミドなどの第四級アンモニウム塩；ジアザピシクロウンデセン(DBU)やDBUの有機酸塩；トリフェニルホスフィン、リン酸エステルなどのリン系化合物、BF<sub>3</sub>・モノエチルアミン(BF<sub>3</sub>・MEA)などのルイス酸などが挙げられるが、これに限定されるものではない。これら硬化促進剤は、これらのマイクロカプセルコーティング及び錯塩形成などにより潜在化されたものを用いてもよい。これらは硬化条件に応じて単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

#### 【0185】

上記硬化促進剤の配合量は特に限定されず、この技術分野において一般的に用いられる量で配合して用いることができる。例えば、上記エポキシ樹脂に対して0.1~10phr(parts per hundred resin、エポキシ樹脂100質量部当りの質量部)、例えば、0.2~5phrとすることができる。硬化促進剤は、硬化反応促進効果及び硬化反応速度制御の点で上記含量で用いられることが好ましい。上記硬化促進剤を上記範囲の配合量で用いることにより、硬化が速く進んで、作業処理量の向上が期待できる。

40

#### 【0186】

上記組成物には、必要に応じて、組成物の物性を損なわない範囲で、組成物の物性を調節するために通常配合される離型剤、表面処理剤、難燃剤、可塑剤、抗菌剤、レベリング剤、消泡剤、着色剤、安定剤、カップリング剤、粘度調節剤、希釈剤、ゴム、熱可塑性樹脂などのその他の添加剤がさらに配合されることができる。

50

## 【0187】

例えば、本発明による何れかの組成物を薄膜に用いる場合、柔軟性の不十分な組成物はブリトル (brittle) して、クラックが発生し得る。これは、例えば、本発明の何れかの組成物が多量の無機粒子を含有する場合にそうである。したがって、組成物の可溶性を改善するために、本発明の如何なる新規ノボラック硬化剤を含む組成物に、ゴム及び/または熱可塑性樹脂が添加されてもよい。熱可塑性樹脂及びゴム 改質されたエポキシ樹脂としては、この技術分野において公知のものが用いられることができる。ゴムとしては、組成物に用いられる溶媒に溶解されず、且つ組成物に分散された状態を保持するものであれば、この技術分野において公知の如何なるゴムが用いられてもよい。これに制限されるものではないが、ゴムの種類としては、例えば、アクリロニトリルブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴム、コア シェル型ゴム粒子、架橋アクリロニトリルブタジエンゴム粒子、架橋スチレンブタジエンゴム粒子、アクリルゴム粒子などが挙げられる。これらは、単独で用いられてもよく、2種以上がともに用いられてもよい。ゴム粒子の形態を用いる場合、物性改善の点で、平均粒径は0.005 ~ 1 μmの範囲が好ましく、0.2 ~ 0.6 μmの範囲がより好ましい。ゴム粒子は、物性を考慮して、例えば、上記本発明の組成物の固形分の質量を基準として0.5 ~ 10質量%で配合されることができる。

10

## 【0188】

熱可塑性樹脂としては、これに制限されるものではないが、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂などが挙げられる。これらは、単独で用いられてもよく、2種以上がともに用いられてもよい。熱可塑性樹脂は、物性を考慮して、例えば、上記本発明の組成物の固形分の質量を基準として0.5 ~ 60質量%、好ましくは3 ~ 50質量%で配合されることができる。

20

## 【0189】

上記のように、本明細書で用いられた用語「組成物、本発明の組成物、または新規ノボラック硬化剤を含む組成物」は、エポキシ樹脂及び本発明のノボラック硬化剤だけでなく、必要に応じて、組成物を構成する他の構成成分、例えば、既存の硬化剤、任意の硬化促進剤 (触媒)、無機材料 (充填剤)、例えば、無機粒子及び/または繊維、及び溶媒の他に、この技術分野において必要に応じて配合されるその他の添加剤を含み得ると理解すべきである。したがって、通常、上記組成物における溶媒は、組成物の工程性などを考慮して、上記組成物の固形分含量及び/または粘度を適宜調節するように任意に用いられることができる。一方、本発明で用いられた用語「組成物の固形分の総質量」とは、上述の組成物を構成する成分のうち、溶媒を除いた成分の総質量を意味する。

30

## 【0190】

上記本発明の何れかの実施形態で提供される何れかの本発明の組成物は、電子材料用に用いられることができる。電子材料は、これに限定されるものではないが、例えば、半導体用基板、ビルドアップフィルム、プリプレグ、または本発明の組成物からなる基材に金属フィルムが配置された積層板、封止材料 (パッケージング材料) だけでなく、印刷配線基板などの電子部品である。また、接着剤、塗料、及び複合材料などの各種用途に適用されることができる。本発明のさらに他の実施形態によると、本発明のノボラック硬化剤を含む何れかの組成物を含む、またはこれからなる電子材料が提供される。さらに、上記電子材料を含むか、これにより必須に構成されるか、または構成される半導体装置がさらに提供される。具体的に、上記半導体装置は、本発明のノボラック硬化剤を含む組成物を含むか、これにより必須に構成されるか、または構成される印刷配線板を含む (例えば、半導体素子が搭載される) 半導体装置及び/または半導体パッケージング材料を含む半導体装置であることができる。また、上記本発明の何れかの実施形態で提供される何れかの本発明の組成物を含むか、必須に構成されるか、または構成される硬化物、接着剤、塗料または複合材料が提供される。

40

## 【0191】

50

本発明のさらに他の実施形態によると、上記の本発明の何れかの実施形態で提供される本発明の組成物を含むか、必須に構成されるか、または構成される硬化物が提供される。上記本発明の何れかの実施形態で提供される組成物は、実際に適用される場合、例えば、電子材料などに適用される場合、硬化物として用いられる。この技術分野においてエポキシ樹脂と無機成分の充填剤を含む組成物の硬化物は、通常、複合体と称される。

【0192】

上記の本発明の一実施形態で提供される新規ノボラック硬化剤は、複合体で優れた耐熱特性及び優れた難燃性を示す。

【0193】

具体的に、複合体は、低いCTE、例えば、15 ppm/以下、例えば、12 ppm/以下、例えば、10 ppm/以下、例えば、8 ppm/以下、例えば、6 ppm/以下、例えば、4 ppm/以下のCTEを示す。CTE値が小さいほど物性に優れるものであり、CTEの下限値は特に限定されない。

10

【0194】

例えば、硬化剤として本発明による新規ノボラック硬化剤を含み、無機材料としてガラス繊維、例えば、E ガラス及びノまたはT ガラス繊維を含み、レジン含量が30wt%~60wt%(レジン含量には、無機粒子が含まれても、含まれなくてもよい)である複合体は、例えば、10 ppm/以下、例えば、8 ppm/以下、例えば、6 ppm/以下、例えば、4 ppm/以下のCTEを示す。

【0195】

また、例えば、硬化剤として本発明による何れかの新規ノボラック硬化剤を含み、無機材料として無機粒子、例えば、シリカ粒子を60~80wt%、例えば、70~80wt%含む複合体は、20 ppm/以下、例えば、15 ppm/以下、例えば、10 ppm/以下、例えば、8 ppm/以下、例えば、6 ppm/以下、例えば、4 ppm/以下のCTEを示す。

20

【0196】

また、本発明による複合体(無機材料を含む硬化物)は、Tgが100より高く、例えば、130以上、また、例えば、250以上またはTgレスであることができる。Tg値が大きいほど物性に優れるものであり、Tgの上限値は特に限定されない。

【0197】

本明細書において、範囲として示した値は、特に言及しない限り、範囲の下限値と上限値だけでなく、範囲内の何れかの下部範囲、及びその範囲に属する全ての数をそれぞれ含むことを意味する。例えば、C1~C10は、C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10の全てを含むと理解すべきである。また、数値範囲のうち、下限値または上限値が規定されていないものは、数値が小さいほど、または大きいほど好ましいものであり、これらの限界を特に規定せず、何れかの値を含むと理解すべきである。例えば、4 ppm/以下のCTEは、4、3.5、3、2.7、2、1.4、1、0.5 ppm/など、範囲内の全ての値を含むと理解すべきである。

30

【実施例】

【0198】

以下、実施例を挙げて本発明について詳細に説明する。下記実施例は本発明を例示するものであって、これにより本発明が限定されるものではない。

40

【0199】

合成例1：シリル化されたフェノールノボラック硬化剤の合成

フラスコに、フェノールノボラック硬化剤(構造式1、明和化成(株)製、商品名HF1M)15g、トリエトキシシリルプロピルイソシアネート8.67g、及びテトラヒドロフラン(THF)150mLを入れて混合した後、アルゴンが充填された状態で、常温で15時間攪拌した。反応後、蒸発器により溶媒を除去することで、ノボラック硬化剤のヒドロキシ基とシリル官能基の濃度比、すなわち[OH]:[Si]=3.9:1の割合を有するシリル化されたノボラック硬化剤を得た。得られた最終生成物のNMRデータ

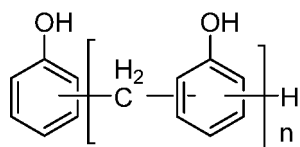
50

は、次の通りである。

【0200】

【化73】

[構造式1]



【0201】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO) : = 9.43 8.93 (m, 3.89 H), 7.71 (s, 0.97 H), 7.26 6.51, (m, 20.71 H), 3.94 3.55 (m, 16.33 H), 3.15 2.89 (m, 2.57 H), 1.62 1.44 (m, 2.61 H), 1.19 1.04 (m, 11.98 H), 0.66 0.43 (m, 2.46 H)

10

【0202】

合成例2：シリル化されたフェノールノボラック硬化剤の合成

トリエトキシシリルプロピルイソシアネート 11.44 g を使用したことを除き、合成例1と同様の方法で合成することで、ノボラック硬化剤のヒドロキシ基とシリル官能基の濃度比、すなわち [OH] : [Si] = 2.6 : 1 の割合を有するシリル化されたフェノールノボラック硬化剤を得た。

20

【0203】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO) : = 9.43 8.93 (m, 3.11 H), 7.71 (s, 1.47 H), 7.26 6.51 (m, 20.21 H), 3.94 3.55 (m, 18.55 H), 3.15 2.89 (m, 3.57 H), 1.62 1.44 (m, 3.48 H), 1.19 1.04 (m, 15.09 H), 0.66 0.43 (m, 3.63 H)

【0204】

合成例3：シリル化されたフェノールノボラック硬化剤の合成

(1) 第1段階：

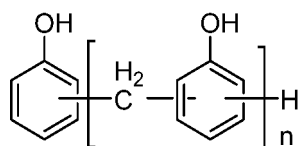
フラスコに、フェノールノボラック硬化剤（構造式1、明和化成（株）製、商品名HF1M）10 g、NaOH 3.74 g、及びDMSO 250 mL を入れ、常温で30分間攪拌した。その後、温度を0 に下げ、アリルプロミド 2.26 g を入れてから、常温で2時間攪拌した。反応後、エチルアセテート 400 mL と飽和 NaCl 溶液を用いてワークアップ（work up）してから、有機層を分離した。その有機層に MgSO<sub>4</sub> を入れ、残っている H<sub>2</sub>O を除去した後、セライトフィルターで濾過し、蒸発器により溶媒を除去することで、官能基の濃度、すなわち、[OH] : [アリル基] = 4 : 1 の割合を有するアリル化されたノボラック硬化剤を得た。得られた最終生成物の NMR データは、次の通りである。

30

【0205】

【化74】

[構造式1]



【0206】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO) : = 7.14 6.70 (m, 21.68 H), 6.04 6.00 (m, 1.35 H), 5.41 5.20 (m, 2.98 H)

40

50

, 4.49 4.47 (m, 3.01H), 4.17 3.80 (m, 11.8H)

【0207】

(2) 第2段階:

フラスコに、上記1段階により得られたアリル化されたノボラック硬化剤10g、トリエトキシシラン2.85g、白金酸化物79mg、及びトルエン100mLを入れて混合した後、アルゴンが充填された状態で、85℃で24時間撹拌した。反応後、得られた粗生成物をセライト濾過し、蒸発器により溶媒を除去することで、ノボラック硬化剤のヒドロキシ基とシリル官能基の濃度比、すなわち、[OH]:[Si]=1:1の割合を有するシリル化されたフェノールノボラック硬化剤を得た。得られた最終生成物のNMRデータは、次の通りである。

10

【0208】

$^1\text{H}$  NMR (400MHz, DMSO):  $\delta$  = 9.31 (br. s, 4.92H), 7.14 6.70 (m, 21.68H), 4.17 3.80 (m, 25.23H), 1.82 1.70 (m, 2.78H), 1.24 1.20 (m, 12.99H), 0.80 0.61 (m, 2.60H)

【0209】

合成例4: シリル化されたノボラック硬化剤の合成 (フェノールアラルキル樹脂)

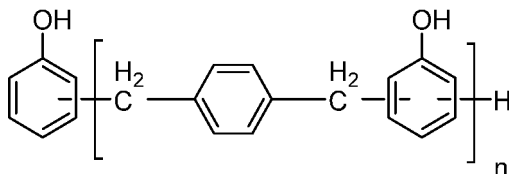
フラスコに、構造式2を有するノボラック硬化剤(三井化学(株)製、商品名XLC4L)15g、トリエトキシシリルプロピルイソシアネート7.31g、及びテトラヒドロフラン(THF)150mLを入れて混合した後、アルゴンが充填された状態で、常温で15時間撹拌した。反応後、蒸発器により溶媒を除去することで、ノボラック硬化剤のヒドロキシ基とシリル官能基の濃度比、すなわち、[OH]:[Si]=2:1の割合を有するシリル化されたノボラック硬化剤を得た。得られた最終生成物のNMRデータは、次の通りである。

20

【0210】

【化75】

[構造式2]



30

【0211】

$^1\text{H}$  NMR (400MHz, DMSO):  $\delta$  = 9.31 (br. s, 3.66H), 7.75 (br. s, 1.98H), 7.08 6.68 (m, 19.91H), 4.20 3.79 (m, 12.84H), 3.32 3.12 (m, 4.73H), 1.72 1.54 (m, 4.27), 1.24 1.20 (m, 18.72H), 0.80 0.61 (m, 4.17H).

【0212】

合成例5: シリル化されたノボラック硬化剤の合成 (ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂)

フラスコに、ビフェニルノボラック硬化剤(構造式3、明和化成(株)製、商品名MEH7851SS)15g、トリエトキシシリルプロピルイソシアネート4.57g、及びテトラヒドロフラン(THF)150mLを入れて混合した後、アルゴンが充填された状態で、常温で15時間撹拌した。反応後、蒸発器により溶媒を除去することで、ノボラック硬化剤のヒドロキシ基とシリル官能基の濃度比、すなわち、[OH]:[Si]=3:1の割合を有するシリル化されたノボラック硬化剤を得た。得られた最終生成物のNMRデータは、次の通りである。

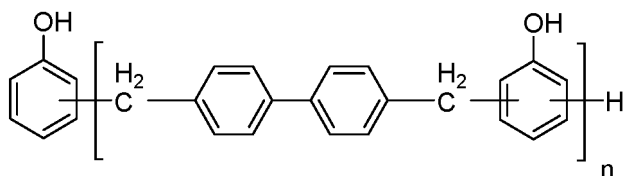
40

【0213】

50

## 【化76】

[構造式3]



## 【0214】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO) :  $\delta$  = 9.41 (s, 0.78 H), 9.26 (s, 0.29 H), 9.21 (s, 0.59 H), 7.88 6.61 (m, 20.40 H), 4.05 3.70 (m, 8.27 H), 3.15 2.85 (m, 1.15 H), 1.69 1.45 (m, 1.12 H), 1.28 1.05 (m, 5.86 H), 0.67 0.42 (m, 1.16 H),

## 【0215】

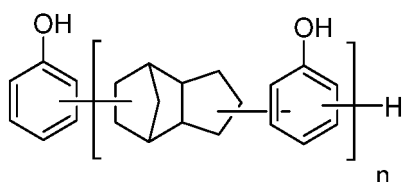
合成例6：シリル化されたジシクロペンタジエンノボラック硬化剤の合成

フラスコに、ジシクロペンタジエンノボラック硬化剤（構造式4、新日本石油化学（株）製、商品名DCPDP）15 g、トリエトキシシリルプロピルイソシアネート3.53 g、及びテトラヒドロフラン（THF）150 mLを入れて混合した後、アルゴンが充填された状態で、常温で15時間攪拌した。反応後、蒸発器により溶媒を除去することで、ノボラック硬化剤のヒドロキシ基とシリル官能基の濃度比、すなわち、[OH] : [Si] = 4 : 1の割合を有するシリル化されたノボラック硬化剤を得た。得られた最終生成物のNMRデータは、次の通りである。

## 【0216】

## 【化77】

[構造式4]



## 【0217】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO) :  $\delta$  = 9.30 (br. s, 3.11 H), 7.80 (br. s, 0.76 H), 7.39 6.59 (m, 23.00 H), 3.79 3.51 (m, 7.88 H), 3.10 2.61 (m, 8.18 H), 2.25 1.00 (m, 50.26 H), 0.65 0.51 (m, 1.61 H)

## 【0218】

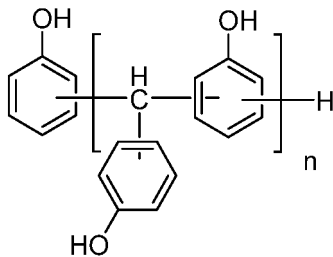
合成例7：シリル化されたノボラック硬化剤の合成（多官能性フェノール樹脂）

フラスコに、多官能性ノボラック硬化剤（構造式5、明和化成（株）製、商品名MEH7500 3S）15 g、トリエトキシシリルプロピルイソシアネート7.22 g、及びテトラヒドロフラン（THF）150 mLを入れて混合した後、アルゴンが充填された状態で、常温で15時間攪拌した。反応後、蒸発器により溶媒を除去することで、ノボラック硬化剤のヒドロキシ基とシリル官能基の濃度比、すなわち、[OH] : [Si] = 4 : 1の割合を有するシリル化されたノボラック硬化剤を得た。得られた最終生成物のNMRデータは、次の通りである。

## 【0219】

## 【化78】

[構造式5]



10

## 【0220】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO):  $\delta$  = 9.19 (br. s, 6.29 H), 7.05–6.51 (m, 26.00 H), 5.91 (s, 0.57 H), 5.58 (m, 0.74 H), 3.87–3.45 (m, 12.75 H), 3.15–2.91 (m, 3.72 H), 1.54–1.48 (m, 3.90 H), 1.20–1.16 (m, 18.45 H), 0.67–0.50 (m, 3.33 H)

## 【0221】

合成例8：シリル化されたクレゾールノボラック硬化剤の合成

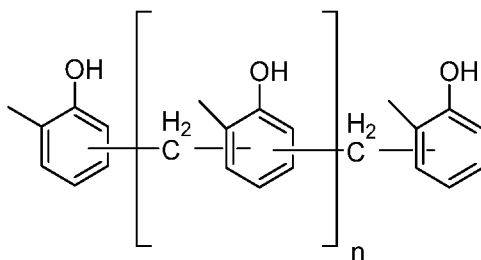
フラスコに、クレゾールノボラック硬化剤（構造式6、DIC（株）製、商品名KA1163）15 g、トリエトキシシリルプロピルイソシアネート6.29 g、及びテトラヒドロフラン（THF）150 mLを入れて混合した後、アルゴンが充填された状態で、常温で15時間攪拌した。反応後、蒸発器により溶媒を除去することで、ノボラック硬化剤のヒドロキシ基とシリル官能基の濃度比、すなわち、[OH] : [Si] = 4 : 1の割合を有するシリル化されたノボラック硬化剤を得た。得られた最終生成物のNMRデータは、次の通りである。

20

## 【0222】

## 【化79】

[構造式6]



30

## 【0223】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO):  $\delta$  = 9.32 (br. s, 2.99 H), 7.77 (br. s, 0.77 H), 7.02–6.89 (m, 10 H), 4.24–3.36 (m, 12.25 H), 3.18–3.01 (m, 1.89 H), 2.24–2.10 (m, 12.88 H), 1.73–1.40 (m, 1.88 H), 1.20–1.14 (m, 9.99 H), 0.64–0.50 (m, 1.60 H)

40

## 【0224】

合成例9：シリル化されたビスフェノールAノボラック系硬化剤の合成

フラスコに、ビスフェノールAノボラック系硬化剤（構造式7、DIC（株）製、商品名VH4150）15 g、トリエトキシシリルプロピルイソシアネート6.29 g、及びテトラヒドロフラン（THF）150 mLを入れて混合した後、アルゴンが充填された状態で、常温で15時間攪拌した。反応後、蒸発器により溶媒を除去することで、ノボラック硬化剤のヒドロキシ基とシリル官能基の濃度比、すなわち、[OH] : [Si] = 4 : 1の割合を有するシリル化されたノボラック硬化剤を得た。得られた最終生成物のNM

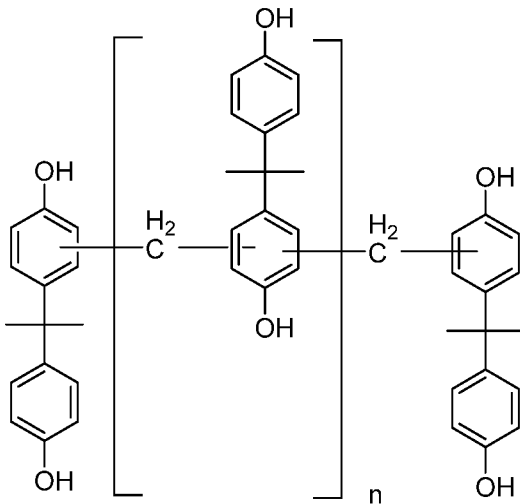
50

R データは、次の通りである。

【0225】

【化80】

[構造式7]



10

【0226】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO) : = 9.31 (br. s, 7.65 H), 7.76 (br. s, 1.76 H), 7.20 7.05 (m, 16.00 H), 6.89 6.75 (m, 17.58 H), 4.22 3.79 (m, 37.28 H), 3.36 3.28 (m, 4.23 H), 1.62 1.20 (m, 62.11 H), 0.67 0.51 (m, 3.95 H)

20

【0227】

合成例10：シリル化されたナフタレンノボラック硬化剤の合成

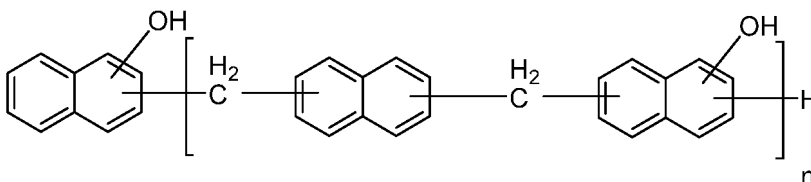
フラスコに、ナフタレンノボラック硬化剤（構造式8、日本化薬（株）製、商品名 K A Y A H A R D C B N）15 g、トリエトキシシリルプロピルイソシアネート5.38 g、及びテトラヒドロフラン（THF）150 mLを入れて混合した後、アルゴンが充填された状態で、常温で15時間撹拌した。反応後、蒸発器により溶媒を除去することで、ノボラック硬化剤のヒドロキシ基とシリル官能基の濃度比、すなわち、[OH] : [Si] = 4 : 1の割合を有するシリル化されたノボラック硬化剤を得た。得られた最終生成物のNMRデータは、次の通りである。

30

【0228】

【化81】

[構造式8]



40

【0229】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO) : = 9.30 (br. s, 3.51 H), 7.75 (br. s, 0.72 H), 8.03 7.51 (m, 11.99 H), 7.39 6.85 (m, 15.43 H), 4.40 3.60 (m, 23.77 H), 3.35 3.25 (m, 2.30 H), 1.69 1.38 (m, 2.21 H), 1.21 1.05 (m, 11.88 H), 0.68 0.45 (m, 1.92 H)

【0230】

物性評価：硬化物の製造及び耐熱特性の評価

50

## 1. エポキシ複合体の製造

### (1) エポキシガラス繊維複合体（硬化物）の製造

下記表1の組成にしたがって、エポキシ化合物及びシリカスラリー（固形分含量70wt%、メチルエチルケトン溶媒、シリカ平均サイズ1 $\mu$ m）を、N,Nジメチルアセトアミドに固形分含量が40wt%となるように溶解した。この混合液を1500rpmの速度で1時間混合した後、硬化剤を入れてさらに50分間混合した。次いで、ここに最後に硬化触媒を入れ、10分間さらに混合することで、シリル硬化剤を含むバインダー溶液を得た。このバインダー溶液にガラス繊維（日東紡績（株）製、T g l a s s）を浸漬して、シリル化された硬化剤を含むエポキシガラス繊維複合体を製造した。その後、上記複合体を100℃に加熱された真空オーブンに入れて溶媒を除去した後、120℃に予熱されたホットプレスで、120℃で2時間、180℃で2時間、及び200℃～230℃で2時間硬化させることで、ガラス繊維複合体（4mm×16mm×0.1mm）を得た。

10

### 【0231】

### (2) エポキシフィラー複合体（硬化物）の製造

下記表2の組成にしたがって、エポキシ化合物、シリカスラリー（分散溶液：メチルエチルケトン溶媒、シリカ平均サイズ1 $\mu$ m）、及びポリビニルアセタールを、N,Nジメチルアセトアミドに固形分含量が40wt%となるように溶解した。この混合液を1500rpmの速度で1時間30分間混合した後、硬化剤を入れてさらに30分間混合した。上記混合物を100℃に加熱された真空オーブンに入れて溶媒を除去した後、120℃に予熱されたホットプレスで、120℃で2時間、180℃で2時間、及び200℃～230℃で2時間硬化させることで、エポキシフィラー（無機粒子）複合体（5mm×5mm×3mm）を得た。

20

### 【0232】

## 2. 耐熱物性の評価

上記の方法により製造された複合体の耐熱特性を評価するために、温度による寸法変化を熱機械分析機（Thermo mechanical Analyzer）を用いて評価し、下記表1と表2に示した。また、図1に、実施例1及び比較例1（表1）により得られた結果を示した。この際、ガラス繊維複合フィルムを試験片は4×16×0.1（mm<sup>3</sup>）のサイズに、フィラー複合体の試験片は5×5×3（mm<sup>3</sup>）のサイズに製造した。

30

### 【0233】

表1、表2、及び図1に示したように、本発明により得られた硬化物はガラス転移温度を示さないこと（T g l e s s）を確認することができた。

### 【0234】

下記表1及び2において、ガラス転移温度を有する複合体の場合、ガラス転移温度以前（ $T < T_g$ ）とガラス転移温度以後（ $T > T_g$ ）のCTE値が異なるため、これをそれぞれ $\alpha_1$ と $\alpha_2$ と表記した。したがって、 $\alpha_1$ （ $T < T_g$ ）は、ガラス転移温度以前の温度区間におけるCTE値を意味する。一方、通常、複合体試料のCTEは $\alpha_1$ 値を用いるため、下記表1及び2に $\alpha_1$ （ $T < T_g$ ）値を示した。

40

### 【0235】

【表 1】

表 1 ガラス繊維複合体

エポキシ化合物 (合成例の番号)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	
組成 (g)	エ ポ キ シ	DGEBA <sup>(1)</sup>						5.00	
		EXA4700 <sup>(2)</sup>	5.00	5.00	5.00		5.00	5.00	
		YX4000H <sup>(3)</sup>				5.00			
		polydis <sup>(4)</sup>							
	硬 化 剤	合成例 1	7.37						
		合成例 2		9.04					
		合成例 3			7.26				
		合成例 4				11.72			
		合成例 5					12.89		
		合成例 8						7.78	
		HF-1M <sup>(5)</sup>							2.84
	TPP <sup>(6)</sup>								
	2E4MZ <sup>(7)</sup>	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	
	ポリビニルアセタール	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	
シリカ	24.11	27.21	23.90	32.18	34.36	24.86	15.67		
ガラス繊維タイプ	T	T	T	T	T	T	T		
レジン含量 (wt%)	49%	46%	50%	50%	49%	51%	49%		
耐熱 特性	CTE (ppm/°C)	α <sub>1</sub> (T<T <sub>g</sub> )	4.2	3.5	4.1	3.3	3.7	4.2	5.9
	T <sub>g</sub> (°C)		T <sub>g</sub> -Less	T <sub>g</sub> -Less	T <sub>g</sub> -Less	T <sub>g</sub> -Less	T <sub>g</sub> -Less	T <sub>g</sub> -Less	180

10

20

30

【 0 2 3 6 】

【表 2】

表 2 フィラー複合体

化合物 (合成例の番号)		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 2
エ ポ キシ	DGEBA <sup>(1)</sup>			3.00				
	EXA4700 <sup>(2)</sup>	3.00	3.00		3.00	3.00	3.00	
	YX4000H <sup>(3)</sup>							3.00
	polydis <sup>(4)</sup>	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
組 成 (g)	硬化剤							
	合成例 1	3.97						
	合成例 2		4.87					
	合成例 3			4.00				
	合成例 4				8.86			
	合成例 5					8.18		
	合成例 8						4.94	
	HF-1M <sup>(5)</sup>							2.13
	TPP <sup>(6)</sup>	0.02	0.02					0.02
	2E4MZ <sup>(7)</sup>			0.02	0.02	0.02	0.02	
ポリビニルアセタール	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	
シリカ	46.92	52.02	47.09	74.63	70.78	52.42	36.49	
フィラー含量(wt%)	85	85	85	85	85	85	85	
耐熱 特性	CTE (ppm/°C)							
	$\alpha_1$ (T<T <sub>g</sub> )	5.45	5.41	7.97	7.05	7.19	7.06	8.57
	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>g</sub> -Less	T <sub>g</sub> -Less	T <sub>g</sub> -Less	T <sub>g</sub> -Less	T <sub>g</sub> -Less	T <sub>g</sub> -Less	150

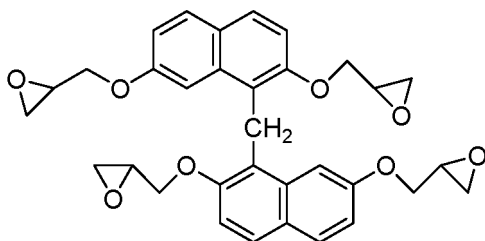
【 0 2 3 7 】

注：上記表 1 及び 2 で用いられた化合物は、次の通りである。

(1) DGEBA：ビスフェノールAのジグリシジルエーテル (Diglycidyl ether of bisphenol A、Aldrich社製、EEW=190)

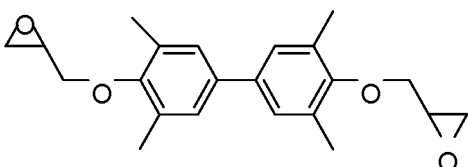
(2) EXA4700：ピナフタレン系エポキシ (EEW=162、DIC(株)製)

【化 8 2】



(3) YX4000H：ピフェニル系エポキシ (三菱化学(株)製)

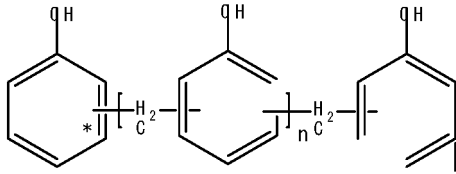
【化 8 3】



(4) polydis：ゴム改質されたエポキシ (Struktol社製)

(5) HF 1M : フェノールノボラック系硬化剤 (明和化成(株)製、HEW = 107)

【化84】



(6) TPP : トリフェニルホスフィン (Aldrich社製)

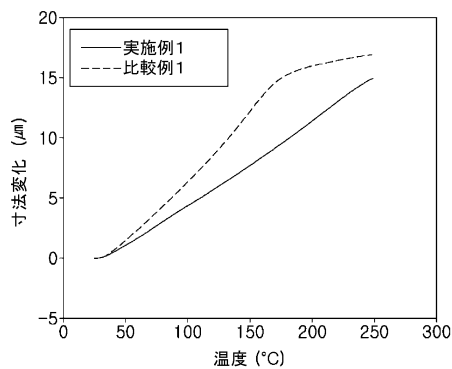
10

(7) 2E4MZ : 2-エチル-4-メチルイミダゾール (Aldrich社製)

【0238】

上記表1に示したように、本発明のエポキシ樹脂及びアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤を含む実施例1～実施例12の複合体は、アルコキシシリル基を有していないエポキシ樹脂及び既存のノボラック硬化剤を含む比較例1及び比較例2の複合体に比べて、低いCTEを示すだけでなく、ガラス転移温度を示さないものであって (T<sub>g</sub> less、T<sub>g</sub>L)、耐熱性が向上することが分かった。

【図1】



## フロントページの続き

- (72)発明者 キム, ユン - チュ  
大韓民国、135 - 796 ソウル、カンナム - ク オンジュ - ロ 332、ヨクサム プルジオ  
アパート 108 - 302
- (72)発明者 パーク, ス - ジン  
大韓民国、426 - 861 キョンギ - ド、アンサン - シ サングロク - ク、シロック 1 - ギル  
#202 25
- (72)発明者 パーク, スク - ヨン  
大韓民国、435 - 756 キョンギ - ド、クンポ - シ オゲウム - ロ 34、サミク ソウォル  
アパート 378 - 702
- (72)発明者 タク, サン - ヨン  
大韓民国、600 - 083 プサン、チュン - ク ヘクギョ - ロ 81 ボン - ギル 17 - 1
- (72)発明者 パーク, スン - ファン  
大韓民国、435 - 751 キョンギ - ド、クンポ - シ スリサン - ロ 33、ジュリオン アパ  
ート 841 - 1302

審査官 柳本 航佑

- (56)参考文献 特開2004 - 149497 (JP, A)  
特表2007 - 502356 (JP, A)  
特開2001 - 261776 (JP, A)  
特開2000 - 281756 (JP, A)  
特開昭59 - 093729 (JP, A)  
特開2001 - 294639 (JP, A)  
特開2005 - 097405 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00 - 59/72  
C08G 8/00 - 8/38  
C08L 1/00 - 101/14  
C08K 3/00 - 13/08  
CAplus/REGISTRY (STN)