

(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2005-97352

(P2005-97352A)

(43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**C08G 59/22**  
**C08G 59/62**  
**C08L 63/00**  
**H01L 23/29**  
**H01L 23/31**

F 1

C08G 59/22  
C08G 59/62  
C08L 63/00  
H01L 23/30

C  
R

テーマコード(参考)

4 J 002  
4 J 036  
4 M 109

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号  
(22) 出願日

特願2003-329833 (P2003-329833)  
平成15年9月22日 (2003.9.22)

(71) 出願人 000002886  
大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
(74) 代理人 100088764  
弁理士 高橋 勝利  
(72) 発明者 小椋 一郎  
千葉県市原市不入斗614-56  
(72) 発明者 高橋 芳行  
千葉県市原市ちはら台東1-6-16

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エポキシ樹脂組成物、半導体封止材料及び半導体装置

## (57) 【要約】

【課題】 ハロゲン系難燃剤を使用しなくても充分な難燃性を発揮でき、且つ、非ハロゲン系難燃剤の使用量を低減することも可能であり、且つ、組成物の低粘度、速硬化性(低エポキシ当量)、硬化物の高ガラス転移温度の特性すべてをバランス良く兼備するエポキシ樹脂組成物、半導体封止材料及びこれを用いた半導体装置を提供すること。

【解決手段】 1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン(a1)を含むエポキシ樹脂(A)と硬化剤(B)と非ハロゲン系難燃剤(C)とを含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物、これを用いた半導体封止材料、半導体装置。

【選択図】 なし。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

1, 1 - ビス(2, 7 - ジグリシジルオキシ - 1 - ナフチル)アルカン( a 1 )を含むエポキシ樹脂( A )と硬化剤( B )と非ハロゲン系難燃剤( C )とを含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 2】

エポキシ樹脂( A )として、1, 1 - ビス(2, 7 - ジグリシジルオキシ - 1 - ナフチル)アルカン( a 1 )に加えて、前記1, 1 - ビス(2, 7 - ジグリシジルオキシ - 1 - ナフチル)アルカン( a 1 )以外の2官能エポキシ樹脂( a 2 )とを併用する請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

10

## 【請求項 3】

1, 1 - ビス(2, 7 - ジグリシジルオキシ - 1 - ナフチル)アルカン( a 1 )と、前記2官能エポキシ樹脂( a 2 )との重量比率が( a 1 ) / ( a 2 ) = 95 / 5 ~ 60 / 40の範囲である請求項2記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 4】

1, 1 - ビス(2, 7 - ジグリシジルオキシ - 1 - ナフチル)アルカン( a 1 )と前記2官能エポキシ樹脂( a 2 )との合計重量が、エポキシ樹脂( A )全体に対して50重量%以上である請求項2記載のエポキシ樹脂組成物。

20

## 【請求項 5】

前記2官能エポキシ樹脂( a 2 )が、テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂及びジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる1種以上のエポキシ樹脂である請求項2記載の組成物。

## 【請求項 6】

硬化剤( B )が水酸基を有さない芳香環を含む連結基によって水酸基を有する芳香環が連結された構造を含有する多価芳香族化合物である請求項1 ~ 5 のいずれか1項記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 7】

非ハロゲン系難燃剤( C )が、リン系難燃剤( c 1 )、窒素系難燃剤( c 2 )、シリコーン系難燃剤( c 3 )、無機系難燃剤( c 4 )及び有機金属塩系難燃剤( c 5 )からなる群から選ばれる1種以上の難燃剤である請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

30

## 【請求項 8】

非ハロゲン系難燃剤( C )がリン系難燃剤( c 1 )であって、該リン系難燃剤( c 1 )が赤リン、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、ホスホラン化合物及び含窒素リン化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物である請求項7記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 9】

非ハロゲン系難燃剤( C )が窒素系難燃剤( c 2 )であって、該窒素系難燃剤( c 2 )がトリアジン化合物、シアヌル酸化合物及びイソシアヌル酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物である請求項7記載のエポキシ樹脂組成物。

40

## 【請求項 10】

非ハロゲン系難燃剤( C )がシリコーン系難燃剤( c 3 )であって、該シリコーン系難燃剤( c 3 )がシリコーンオイル、シリコーンゴム及びシリコーン樹脂からなる群から選ばれる1種以上の化合物である請求項7記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 11】

非ハロゲン系難燃剤( C )が無機系難燃剤( c 4 )であって、該無機系難燃剤( c 4 )が金属水酸化物、金属酸化物、金属炭酸塩化合物、金属粉、ホウ素化合物及び低融点ガラスからなる群から選ばれる1種以上の化合物である請求項7記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 12】

有機金属塩系難燃剤( c 5 )がフェロセン、アセチルアセトナート金属錯体、有機金属力

50

ルボニル化合物、有機コバルト塩化合物、有機スルホン酸金属塩、及び金属原子と芳香族化合物または複素環化合物がイオン結合または配位結合した化合物からなる群から選ばれる1種以上である請求項7記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項13】

更に無機充填材(D)を含有する請求項1~12の何れか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項14】

請求項1~13のいずれか1項記載のエポキシ樹脂組成物を用いることを特徴とする半導体封止材料。

【請求項15】

請求項14記載の半導体封止材料を用いることを特徴とする半導体装置。

【請求項16】

BGA型である請求項15記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は優れた難燃性を発揮し、電子部品材料用途に好適に用いることができるエポキシ樹脂組成物、これを用いた半導体封止材料及び半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、エポキシ樹脂組成物は得られる硬化物の密着性、耐食性、電気特性等に優れる事から、塗料、接着性、電気電子など種々の産業分野で広く使用されている。これらの中でも、半導体やプリント配線基板などのエレクトロニクス材料分野においては、封止材や基板材料等として用いられており、これらの分野における技術革新に伴って、高性能化への要求が高まっている。

【0003】

例えば、半導体用パッケージの小型・薄型化は急速に進展し、高密度実装性に優れるBGAが新たに開発され、ICやLSIチップのパッケージの主流となってきている。このパッケージは成形後の反りが大きな問題となっており、その解決策として得られる硬化物のガラス転移温度を高める手法が採られている。また、BGAはパッケージの片面にチップを搭載し、チップとパッケージ基板上の導体パターンを金の細線ワイヤーで結線後、トランスマスター成形によりエポキシ樹脂組成物などを用いて封止するため、成形時にワイヤーの変形が起こりにくい低粘度の樹脂組成物が求められている。

【0004】

また、エポキシ樹脂組成物を封止材料とする場合には、難燃性を付与するために臭素等のハロゲン系難燃剤がアンチモン化合物とともに配合されている。しかし、近年の環境・安全への取り組みのなかで、ダイオキシン発生が懸念されるハロゲン系難燃剤を用いず、且つ発ガン性が疑われているアンチモン化合物を用いない環境・安全対応型の難燃化方法の開発が強く要求されている。また半導体封止材料の非ハロゲン化は半導体装置の高温放置信頼性の改良にも大きく貢献する技術と期待されている。

【0005】

非ハロゲン系エポキシ樹脂組成物で難燃性を得る方法としては、例えば、赤リンを使用する手法(例えば、特許文献1参照。)、リン酸エステル化合物を使用する手法(例えば、特許文献2参照。)、水酸化マグネシウムを使用する手法(例えば、特許文献3参照。)等が提案されている。しかしながら、何れの場合も従来一般的に使用されてきたクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂などとの組み合わせであり、十分な難燃性、例えば一般的指標であるUL94難燃性試験のV-0グレードを達成させる為には、該エポキシ樹脂100重量部に対して赤リンでは2重量部以上、リン酸エステル化合物では7重量部以上、水酸化マグネシウムでは150重量部以上と、これらの非ハロゲン系難燃剤を多量に配合する必要があり、封

10

20

30

40

50

止工程での成形性や半導体装置の信頼性等において、不良が発生しやすい問題が生じ改良が切望されている。

【0006】

また、難燃剤を使用せずに難燃性を得る方法として、例えば、使用するエポキシ樹脂中の芳香族性を高めることが提案されている（例えば、特許文献4参照。）。しかしながら、前記特許文献1記載のエポキシ樹脂組成物を用いて得られる硬化物では、難燃性指標であるUL-94のV-0クラスに到達するものの、該組成物に使用する必須のエポキシ樹脂のエポキシ当量が270g/eq以上と高いことから硬化性に劣り、また、例えば他の低エポキシ当量のエポキシ樹脂と混合使用した際には均一性にかけることから成形性に劣り、さらに得られる硬化物のガラス転移温度が低く、160以上高いガラス転移温度が必要とされる前述のBGAには適用することができない。

【0007】

また、高ガラス転移温度を有する硬化物が得られるエポキシ樹脂としては、例えば、1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカンと1-(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)-1-(2-グリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカンと1,1-ビス(2-グリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカンとの混合物をエポキシ樹脂として用いる該樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献5参照。）。しかしながら、前記特許文献2記載のエポキシ樹脂組成物を用いて得られる硬化物では、抜群に高いガラス転移温度を有するものの、UL-94のV-0クラスの難燃性を得ることができない。従って、非ハロゲン系のエポキシ樹脂組成物を用いて充分な難燃性を発揮できる硬化物が得られ、且つ、樹脂組成物の低粘度、速硬化性（低エポキシ当量）、硬化物の高ガラス転移温度の特性をバランス良く兼備する該組成物はいまだ提示されていないのが現状である。

【0008】

【特許文献1】特開平8-151427号公報（第2-4頁）

【特許文献2】特開平9-235449号公報（第5-6頁、第10-12頁）

【特許文献3】特開2002-212392号公報（第8頁、第10-12頁）

【特許文献4】特開平11-140277号公報（第2-4頁）

【特許文献5】特開平4-217675号公報（第3-7頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、ハロゲン系難燃剤を使用しなくても充分な難燃性を発揮でき、且つ、非ハロゲン系難燃剤の使用量を低減することも可能であり、且つ、組成物の低粘度、速硬化性（低エポキシ当量）、硬化物の高ガラス転移温度の特性をバランス良く兼備するエポキシ樹脂組成物、半導体封止材料及びこれを用いた半導体装置を提供することにある。

【0010】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、エポキシ樹脂として1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカンを用いた、エポキシ樹脂組成物が前記の課題を解決することを見出した。

【0011】

即ち、本発明は、1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン(a1)を含むエポキシ樹脂(A)と硬化剤(B)と非ハロゲン系難燃剤(C)とを含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物、これを用いた半導体封止材料、半導体装置を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、ハロゲン系難燃剤を使用しなくても硬化物の難燃性に優れ、且つ、樹脂組成物の低粘度、速硬化性（低エポキシ当量）、硬化物の高ガラス転移温度の特性全てをバランス良く兼備するエポキシ樹脂組成物、半導体封止材料及びこれを用いた半導体裝

置を提供する事ができる。

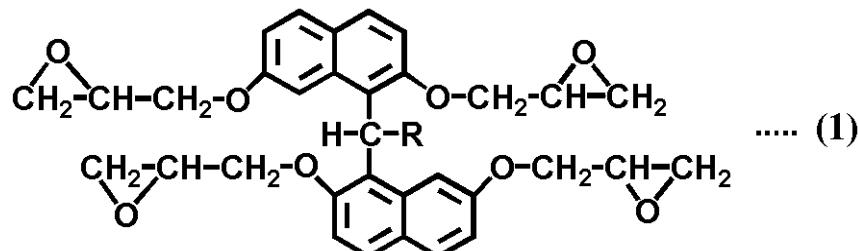
【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明で用いるエポキシ樹脂( A )は、1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン( a1 )を含有するものである。前記1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカンとしては、例えば、下記一般式(1)

【0014】

【化1】



【0015】

(式中、Rは水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ヒドロキシフェニル基である。)で表される化合物が挙げられる。

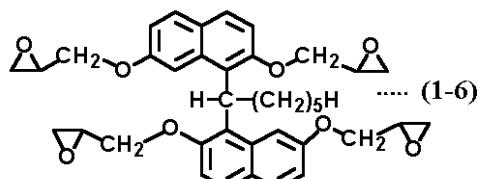
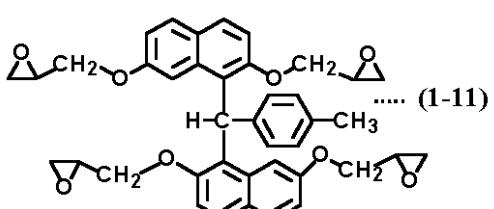
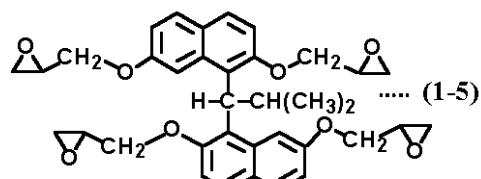
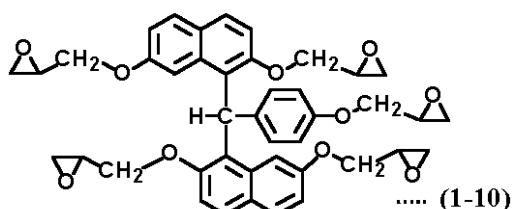
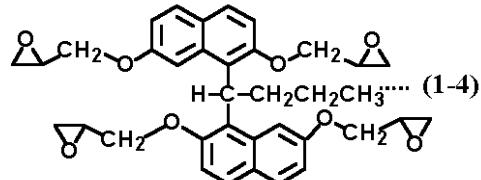
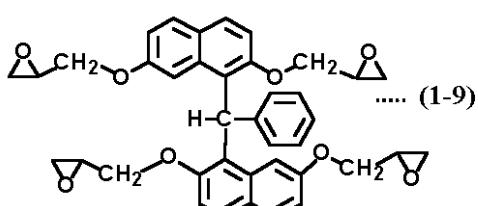
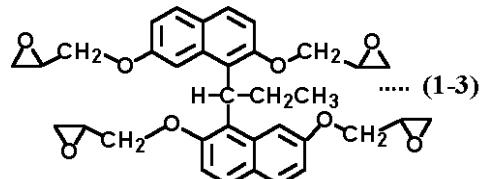
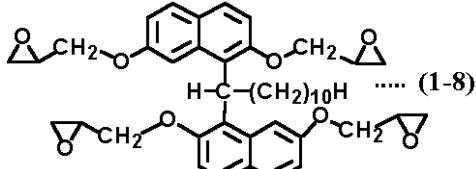
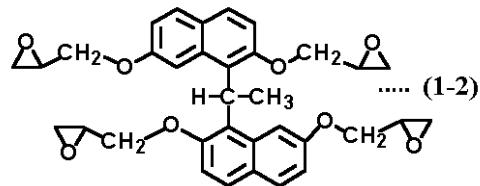
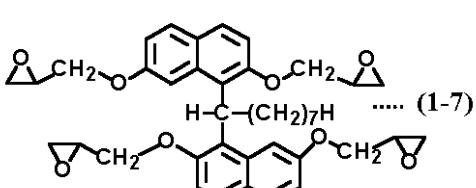
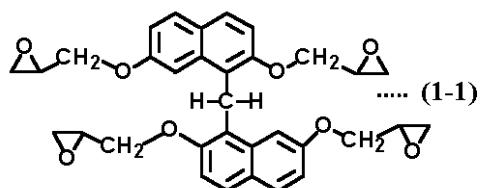
【0016】

これらの、具体的な構造としては、例えば、下記構造式(1-1)～(1-11)が挙げられる。

【0017】

20

## 【化2】



## 【0018】

これらの1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン(a1)類の中でも、流動性、硬化性及び耐熱性に優れたものとなる点からとしては、構造式(1-1)で表わされる1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)メタンが好ましい。

## 【0019】

前記1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン(a1)は、エポキシ当量が150~170g/eq、150のICI粘度が2.0~6.0 poise、加水分解性塩素が200ppm以下の性状値を有するものを使用することが、流動性や硬化性や耐熱性が優れることから好ましい。

## 【0020】

前記1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン(a1)は、例えば、1,1-ビス(2,7-ジヒドロキシ-1-ナフチル)アルカンとエピハロヒドリンとを反応させて得ることができる。

## 【0021】

10

20

30

40

50

前記 1, 1 - ビス (2, 7 - ジヒドロキシ - 1 - ナフチル) アルカンの製造方法としては、例えば、2, 7 - ジヒドロキシナフタレンとアルデヒド類とを反応する方法が挙げられる。

【0022】

前記アルデヒド類としては、特に制限されないが、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、p - ヒドロキシベンズアルデヒドなどが挙げられるが、エポキシ樹脂 (A) の流動性、硬化性及び耐熱性に優れたものとなる点からホルムアルデヒドを用いることが好ましく、その際は、1, 1 - ビス (2, 7 - ジヒドロキシ - 1 - ナフチル) アルカンは、1, 1 - ビス (2, 7 - ジヒドロキシ - 1 - ナフチル) メタンとなる。

10

【0023】

前記反応において使用される触媒も特に限定されず、塩基性触媒、酸性触媒の何れであってもよいが、例えば、塩基性触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物、あるいは、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩が利用できる。また酸性触媒としては、硫酸、塩酸、硝酸、臭化水素酸、過塩素酸などの鉛酸、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等のスルホン酸類、シウ酸、コハク酸、マロン酸、モノクロ酢酸、ジクロル酢酸などのカルボン酸類が利用される。これらの触媒の使用量は、通常、2, 7 - ジヒドロキシナフタレン 1 モルに対して 0.01 ~ 0.1 モルが好ましい。それ以上用いても構わないが、中和工程に大量の酸あるいはアルカリと、それに余分な時間を有することになるので、適宜決定すればよい。

20

【0024】

前記 2, 7 - ジヒドロキシナフタレンと前記アルデヒド類とを反応させる方法を更に具体的に詳述すると、例えば水分散系で、塩基性触媒或は酸性触媒存在下に 2, 7 - ジヒドロキシナフタレン 1 モルに対し、アルデヒド類 0.5 ~ 1.0 モル、好ましくは 0.5 ~ 0.55 モルを加え、30 ~ 100、好ましくは 60 ~ 80 の温度で、0.5 ~ 3 時間攪拌し、その後、中和した後、生成物を濾別し、水洗洗浄後、乾燥させることによって目的化合物を得る方法が挙げられる。

20

【0025】

この様に得られる反応物は、二量化物、三量化物、四量化物、五量化物等の混合物からなるノボラック化物でなく、実質的に 100% の生成率で 2 量化物である 1, 1 - ビス (2, 7 - ジグリシジルオキシ - 1 - ナフチル) アルカンのみとなる。

30

【0026】

また、本発明においては、前記 2, 7 - ジヒドロキシナフタレンを単独で用いてもよいが、その他のフェノール類やナフトール類を一部併用してもよい。この際、併用するその他のフェノール類やナフトール類としては、2 量化物が実質的に 100% の成分率で生成する点から - ナフトールが好ましい。

【0027】

- ナフトールを併用する場合の反応生成物は、1, 1 - ビス (2, 7 - ジヒドロキシ - 1 - ナフチル) アルカンと、1 - (2, 7 - ジヒドロキシ - 1 - ナフチル) - 1 - (2 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル) アルカンと、1, 1 - ビス (2 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル) アルカンとの 3 種類の 2 量化物の混合物となる。

40

【0028】

次いで、この様にして得られた 1, 1 - ビス (2, 7 - ジヒドロキシ - 1 - ナフチル) アルカンにエピハロヒドンを反応させて、1, 1 - ビス (2, 7 - ジグリシジルオキシ - 1 - ナフチル) アルカンを得る方法は、特に限定されるものではないが、例えば、上記 1, 1 - ビス (2, 7 - ジヒドロキシ - 1 - ナフチル) アルカンの水酸基 1 モルに対し、エピハロヒドリンを 1.5 ~ 2.0 モル、好ましくは 3.0 ~ 10.0 モル添加し、塩基の存在下に 20 ~ 120、好ましくは 50 ~ 80 で 2 ~ 7 時間反応を行うことにより容易に製造できる。(以下、フェノール類とエピハロヒドリンとの反応をエポキシ化反応と記

50

す。)

前記エポキシ化反応の際に用いられる塩基は特に限定されるものではなく、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられるが、中でも水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが好ましい。

【0029】

またエピハロヒドリンとしては、エピクロルヒドリン、エピプロムヒドリン、-メチルエピクロルヒドリンなどが用いられるが、工業的な入手の容易性からエピクロルヒドリンが好ましい。

【0030】

上記1, 1-ビス(2, 7-ジヒドロキシ-1-ナフチル)アルカンの水酸基のモル数に対するエピハロヒドリンのモル数の過剰率を調節することにより、得られるエポキシ樹脂の分子量、エポキシ当量、溶融粘度を調節することができる。エピハロヒドリンのモル数の過剰率を下げるに従うとエポキシ樹脂の分子量が高くなり、逆に上げると分子量が低くなる。分子量が高くなるとエポキシ当量、溶融粘度も高くなり、その硬化物の耐熱性も徐々に低下していく傾向がある。但し、一般的にはエピハロヒドリンのモル数の過剰率が10倍を越えると分子量、エポキシ当量、溶融粘度はあまり変化しなくなるので10倍以下となる範囲が経済性の点からも好ましい。

【0031】

前記エポキシ化反応の条件によって、得られるエポキシ当量や溶融粘度や純度が異なるが、エポキシ当量が150~170g/eq、150のICI粘度が2.0~6.0ボイズ、加水分解性塩素が200ppm以下の性状値を有するように調整することが好ましい。

【0032】

また、1, 1-ビス(2, 7-ジヒドロキシ-1-ナフチル)アルカンと、その他のヒドロキシ化合物、例えば、1-(2, 7-ジヒドロキシ-1-ナフチル)-1-(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)アルカンや1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)アルカンとの混合物を原料として、エピハロヒドリンと反応してもよく、この場合には、得られる反応生成物は、これら各々のグリシジルエーテル化物の混合物となる。尚、1-(2, 7-ジヒドロキシ-1-ナフチル)-1-(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)アルカンのグリシジルエーテル化物、及び、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)アルカンのグリシジルエーテル化物は、本発明においては、後述する1, 1-ビス(2, 7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン(a1)以外のエポキシ樹脂に分類されるものである。

【0033】

本発明で用いられるエポキシ樹脂(A)は、前記1, 1-ビス(2, 7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン(a1)に、例えば、エポキシ樹脂の粘度が低下し、BGA適用性を向上させる目的で1, 1-ビス(2, 7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン(a1)以外の2官能エポキシ樹脂(a2)を併用することが可能である。

【0034】

前記2官能エポキシ樹脂(a2)としては、2価のフェノール類を原料とする2官能型エポキシ樹脂であれば特に限定されるものではないが、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ハイドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシナフタレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メンタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジシクロペンタン、4, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スル

10

20

30

40

50

ホン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4-ジヒドロキシビフェニル-3,3,5,5-テトラメチエルビフェニル、ビス(ヒドロキシナフチル)メタン、1,1-ビナフトル、1,1-ビス(3-t-ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンなどを原料としたエポキシ樹脂を用いることができる。

## 【0035】

これらの中でも、流動性、硬化性、成形性、耐熱性などが優れることから、テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂、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、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂が特に好ましい。またエポキシ当量が140～210g/eqの範囲にあるものが、より一層、流動性、硬化性、成形性、耐熱性などが優れるものである。また、これらのエポキシ樹脂は、上述のように2価のフェノール類を単独で使用してエポキシ化して良いが、予め1,1-ビス(2,7-ジヒドロキシ-1-ナフチル)アルカン類と混合した後に、エポキシ化しても良い。

## 【0036】

また、1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン(a1)と2官能エポキシ樹脂(a2)とは、組成物調製するまえに事前に溶融状態で均一混合しておくことが好ましい。

## 【0037】

ここで、1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン(a1)と2官能エポキシ樹脂(a2)との混合比率は、重量比率が(a1)/(a2)=95/5～60/40の範囲であることが、作業性や耐ブロッキング性、さらにエポキシ樹脂組成物の流動性や成形性や硬化性や耐熱性などの特性が優れることから好ましい。具体的には、即ち(a1)に対して(a2)を5重量%以上用いることによる流動性及び硬化性が飛躍的に向上する他、(a1)に対して(a2)を40重量%以下で使用することにより、耐熱性が飛躍的に向上する。

## 【0038】

また本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂(A)として、前記1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン(a1)と、必要に応じて添加した2官能エポキシ樹脂(a2)に加え、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン(a1)と2官能エポキシ樹脂(a2)以外のエポキシ樹脂を併用しても構わない。

## 【0039】

この際に用いられるその他のエポキシ樹脂としては、種々のものが使用でき、例えばフェノール、-クレゾール、カテコール等のフェノール類、又はヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類と、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類との反応生成物のグリシジルエーテル化物であるフェノールノボラック系エポキシ樹脂又はポリナフトルノボラック系エポキシ樹脂；フェノール、クレゾール、メチル-t-ブチルフェノール等のフェノール類とヒドロキシベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類との縮合により得られたトリチル骨格含有ポリフェノール類のポリグリシジルエーテル；トリチル骨格含有ポリフェノール類とホルムアルデヒド類との反応生成物であるトリメチル骨格含有ポリフェノール系ノボラック類のポリグリシジルエーテル；フェノール、o-クレゾール、カテコール等のフェノール類、又はヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール等と、キシリレンジクロリドや(ヒドロキシメチル)ベンゼン等類との反応生成物であるポリアラキルフェノール樹脂類のポリグリシジルエーテル又はポリアラキルナフトル樹脂類のポリグリシジルエーテル；フェノール、o-クレゾール、カテコール等のフェノール類、又はヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類と、ジシクロペンタジエンやリモネン等の不飽和脂環式炭化水素類との反応生成物のグリシジルエーテルである脂環式炭化水素含有ポリフェノール樹脂型エポキシ樹脂又はポリナフトル樹脂型エポキシ樹脂；脂環式炭化水素含有ポリフェノール樹脂類；

10

20

30

40

50

## 【0040】

ポリナフトール樹脂類とホルムアルデヒド類との反応生成物である脂環式水素含有ポリフェノールノボラック樹脂類又はポリナフトールノボラック樹脂類のポリグリシジルエーテル；フェノール類やナフトール類と芳香族カルボニル化合物との縮合反応により得られる多過フェノールや多価ナフトール類のグリシジルエーテル化合物類；

## 【0041】

フロログリシン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,3-ビス[(4-ヒドロキシフェニル)メチル]ベンゼン、1,4-ビス[(4-ヒドロキシフェニル)メチル]ベンゼン等を基本骨格とする三価以上のフェノール類のポリグリシジルエーテル；カリクサレン等の環状フェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化合物等；

## 【0042】

p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、4-アミノメタクレゾール、6-アミノメタクレゾール、4,4-ジアミノジフェニルメタン、3,3-ジアミノジフェニルメタン、4,4-ジアミノジフェニルエーテル、3,4-ジアミノジフェニルエーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、2,6-トルエンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、1,4-シクロヘキサンビス(メチルアミン)、1,3-シクロヘキサンビス(メチルアミン)、N,N-ジグリシジルアニリン等から誘導されるアミン系エポキシ樹脂；p-オキシ安息香酸、m-オキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族カルボン酸から誘導されるグリシジルエステル系化合物；5,5-ジメチルヒダントイン等から誘導されるヒダントイン系エポキシ化合物；2,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環式エポキシ樹脂；ポリブタジエン等の不飽和炭化水素化合物中の二重結合を酸化して得られる脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂の一種または二種以上使用しても良い。

## 【0043】

これらの中でも、耐熱性の向上を目的とする場合にはノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、耐湿性の向上を目的とする場合にはジシクロペントジエン変性フェノール型エポキシ樹脂を併用することが好ましい。

## 【0044】

前記1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン(a1)と2官能エポキシ樹脂(a2)以外のその他のエポキシ樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で使用し得る。具体的には、全エポキシ樹脂成分(エポキシ樹脂(A))中50重量%未満であること、即ち、1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル)アルカン(a1)と2官能エポキシ樹脂(a2)との合計重量が、エポキシ樹脂(A)全体に対して50重量%以上となる範囲が好ましい。

## 【0045】

本発明のエポキシ樹脂組成物に用いる硬化剤(B)としては、特に制限されるものではなく、従来エポキシ樹脂用硬化剤として使用されている種々の硬化剤を用いることができ、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノ-ル系化合物等が挙げられる。

## 【0046】

前記硬化剤(B)の具体的な例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド

10

20

30

40

50

樹脂、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、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、ジシクロペニ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、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、アミノトリアジン変性フェノール樹脂等及びこれらの変性物、イミダゾール、BF<sub>3</sub>-アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

10

## 【0047】

これらの中でも、得られるエポキシ樹脂組成物の難燃性に優れる点から、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂、ビフェニル変性ナフトール樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂が好ましく、特に、水酸基を有さない芳香環を含む連結基によって水酸基を有する芳香環が連結された構造を含有する多価芳香族化合物であることが好ましく、例えば、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂（通称、ザイロック樹脂）、ナフトールアラルキル樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂（ビスマ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（ビスマ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（メラミンやベンゾグアニ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）が好ましい。

20

## 【0048】

本発明のエポキシ樹脂組成物における硬化剤（B）の配合量としては、特に制限されるものではないが、得られる硬化物の機械的物性等が良好である点から、エポキシ樹脂（A）のエポキシ基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。

30

## 【0049】

また、必要に応じて本発明のエポキシ樹脂組成物に硬化促進剤を適宜併用することもできる。前記硬化促進剤としては種々のものが使用できるが、例えば、リン系化合物、第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。特に半導体封止材料用途として使用する場合には、硬化性、耐熱性、電気特性、耐湿信頼性等に優れる点から、リン系化合物ではトリフェニルfosfin、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。

## 【0050】

本発明で使用する非ハロゲン系難燃剤（C）としては、難燃性を付与するために樹脂組成物等に配合されるもので、実質的にハロゲン原子を含有しないものであれば、何等制限なく使用することが可能である。

40

## 【0051】

実質的にハロゲン原子を含有しない難燃性樹脂組成物とは、難燃性付与の目的でハロゲン系の化合物を配合しなくても充分な難燃性を示す樹脂組成物を意味するものであり、エポキシ樹脂に含まれるエピハロヒドリン由来の5000ppm以下程度の微量不純物ハロゲンは含まれていても良い。

## 【0052】

前記非ハロゲン系難燃剤（C）としては、塩素や臭素などのハロゲン原子を実質的に含有しない化合物であって、難燃剤、或いは難燃助剤としての機能を有するものであれば、何等制限されるものではなく、例えば、リン系難燃剤（c1）、窒素系難燃剤（c2）、シリコーン系難燃剤（c3）、無機系難燃剤（c4）、有機金属塩系難燃剤（c5）等が

50

挙げられ、それらの使用に際しても何等制限されるものではなく、単独で使用しても、同一系の難燃剤を複数用いても良く、また、異なる系の難燃剤を組み合わせて用いること也可能である。

【0053】

前記リン系難燃剤(c1)としては、燐原子を含有する化合物であれば、無機系、有機系のいずれも使用することができる。無機系化合物としては、例えば、加水分解等の防止を目的として表面処理が施されていてもよい赤リン、リン酸ーアンモニウム、リン酸ニアノンモニウム、リン酸三アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸アンモニウム類、リン酸アミド等の無機系含窒素リン化合物が挙げられる。

【0054】

前記赤リンの表面処理方法としては、例えば、(1)水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、硝酸ビスマス又はこれらの混合物等の無機化合物で被覆処理する方法、(2)水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等の無機化合物、及びフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂の混合物で被覆処理する方法、(3)水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等の無機化合物の被膜の上にフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂で二重に被覆処理する方法等があり、(1)~(3)の何れの方法で処理されたものも使用できる。

【0055】

前記有機リン系化合物としては、例えば、リン酸エステル化合物、ホスホン酸化合物、ホスフィン酸化合物、ホスフィンオキシド化合物、ホスホラン化合物、有機系含窒素リン化合物等が挙げられる。

【0056】

前記リン酸エステル化合物としての具体例としては、トリフェニルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジ2,6-キシレノールホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジクレジルホスフェート)、レゾルシニルジフェニルホスフェート等が挙げられる。

【0057】

前記ホスホン酸化合物の具体例としては、フェニルホスホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、特開2000-226499号公報に記載のホスホン酸金属塩等が挙げられる。

【0058】

前記ホスフィン酸化合物の具体例としては、ジフェニルホスフィン酸、メチルエチルホスフィン酸、特開2001-55484号公報に記載の化合物、9,10-ジヒドロ-9-オキサー-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-オキサー-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-オキサー-10-ホスファフェナントレン=10-オキシド等の環状有機リン化合物、及びそれをエポキシ樹脂やフェノール樹脂等の化合物と反応させた誘導体等が挙げられる。

【0059】

前記ホスフィンオキシド化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィンオキシド、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキシド、ジフェニルホスフィニルハイドロキノン、特開2000-186186号公報、特開2002-080484号公報、特開2002-097248号公報等に記載の化合物等が挙げられる。

【0060】

前記ホスホラン化合物の具体例としては、特開2000-281871号公報記載の化合物等が挙げられる。

【0061】

有機系窒素含有リン化合物としては、特開2002-60720号公報、特開2001

10

20

30

40

50

- 3 5 4 6 8 6 号公報、特開 2 0 0 1 - 2 6 1 7 9 2 号、公報特開 2 0 0 1 - 3 3 5 7 0 3 号公報、特開 2 0 0 0 - 1 0 3 9 3 9 号公報等に記載のホスファゼン化合物類等が挙げられる。

#### 【 0 0 6 2 】

それらの配合量としては、リン系難燃剤 (c 1) の種類、エポキシ樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ樹脂 (A)、硬化剤 (B)、難燃剤 (C) 及びその他の充填材や添加剤等全てを配合したエポキシ樹脂組成物 100 重量部中、赤リンを難燃剤 (C) として使用する場合は 0.1 ~ 2.0 重量部の範囲で配合することが好ましく、有機リン化合物を使用する場合は同様に 0.1 ~ 10.0 重量部の範囲で配合することが好ましく、特に 0.5 ~ 6.0 重量部の範囲で配合することが好ましい。

#### 【 0 0 6 3 】

また前記リン系難燃剤 (c 1) を使用する方法としても特に制限されるものではなく、例えば、特開 2 0 0 2 - 0 8 0 5 6 6 号公報、特開 2 0 0 2 - 0 5 3 7 3 4 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 4 8 1 5 6 号公報、特開平 9 - 2 3 5 4 4 9 号公報等に記載のハイドロタルサイトの併用、特開 2 0 0 1 - 3 2 9 1 4 7 号公報等に記載の水酸化マグネシウムの併用、特開 2 0 0 2 - 2 3 9 8 9 号公報、特開平 2 0 0 1 - 3 2 3 1 3 4 号公報等に記載のホウ化合物の併用、特開平 2 0 0 2 - 0 6 9 2 7 1 号公報等に記載の酸化ジルコニウムの併用、特開 2 0 0 1 - 1 2 3 0 4 7 号公報等に記載の黒色染料の併用、特開 2 0 0 0 - 2 8 1 8 7 3 号公報等に記載の炭酸カルシウムの併用、特開 2 0 0 0 - 2 8 1 8 7 3 号公報等に記載のゼオライトの併用、特開 2 0 0 0 - 2 4 8 1 5 5 号公報等に記載のモリブデン酸亜鉛の併用、特開 2 0 0 0 - 2 1 2 3 9 2 号公報等に記載の活性炭の併用、特開 2 0 0 2 - 3 4 8 4 4 0 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 6 5 7 5 8 号公報、特開 2 0 0 2 - 1 8 0 0 5 3 号公報、特開 2 0 0 1 - 3 2 9 1 4 7 号公報、特開 2 0 0 1 - 2 2 6 5 6 4 号公報、特開平 1 1 - 2 6 9 3 4 5 号公報等に記載の表面処理方法等、従来の方法が適用できる。

#### 【 0 0 6 4 】

前記窒素系難燃剤 (c 2) としては、窒素原子を含有する化合物であれば特に制限されるものではなく、例えば、トリアジン化合物、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物、フェノチアジン等が挙げられ、トリアジン化合物、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物が好ましい。

#### 【 0 0 6 5 】

前記トリアジン化合物の具体例としては、例えば、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メロン、メラム、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、ポリリン酸メラミン、トリグアナミン等、及びその誘導体が挙げられ、前記誘導体としては、例えば、(1)硫酸グアニルメラミン、硫酸メレム、硫酸メラムなどの硫酸アミノトリアジン化合物、(2)フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール等のフェノール類と、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ホルムグアナミン等のメラミン類およびホルムアルデヒドとの共縮合物、(3)前記(2)の共縮合物とフェノールホルムアルデヒド縮合物等のフェノール樹脂類との混合物、(4)前記(2)、(3)を更に桐油、異性化アマニ油等で変性したもの等が挙げられる。

#### 【 0 0 6 6 】

前記シアヌル酸化合物の具体例としては、例えば、シアヌル酸、シアヌル酸メラミン、ジアリルモノグリシジルイソシアヌル酸、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸等を挙げることができる。

#### 【 0 0 6 7 】

前記イソシアヌル酸化合物の具体例としては、例えば、トリス(シアノエチル)イソシアヌレート等を挙げることができる。

#### 【 0 0 6 8 】

また前記窒素原子を含有する化合物に、-OH、-NH<sub>2</sub>、-NCO、-COOH、-CHO、-SH、メチロール、アクリレート、メタクリレート、シリル、グリシジル基又

10

20

30

40

50

はエポキシ基等の官能基を有していてもよい。

【0069】

前記窒素系難燃剤(c2)の配合量としては、窒素系難燃剤(c2)の種類、エポキシ樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、難燃剤(C)及びその他の充填材や添加剤等全てを配合したエポキシ樹脂組成物100重量部中、0.05~10重量部の範囲で配合することが好ましく、特に0.1~5重量部の範囲で配合することが好ましい。

【0070】

また前記窒素系難燃剤(c2)を使用する方法としても特に制限されるものではなく、例えば、特開2001-234036号公報等に記載の金属水酸化物の併用、特開2002-003577号公報、特開2001-098144号公報等に記載のモリブデン化合物の併用等、従来の方法が適用できる。

【0071】

前記シリコーン系難燃剤(c3)としては、ケイ素原子を含有する有機化合物であれば特に制限がなく使用でき、例えば、シリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーン樹脂等が挙げられる。

【0072】

前記シリコーンオイルの具体例としては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジエンシリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル等を挙げることができる。

【0073】

前記シリコーンゴムの具体例としては、例えば、メチルシリコーンゴム、メチルフェニルシリコーンゴム等を挙げることができる。

【0074】

前記シリコーン樹脂の具体例としては、例えば、メチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、フェニルシリコーン等を挙げることができる。

【0075】

また前記ケイ素原子を含有する有機化合物としては、-OH、-NH<sub>2</sub>、-NCO、-COOH、-CHO、-SH、メチロール、アクリレート、メタクリレート、シリル、グリシジル基又はエポキシ基等の官能基を有していてもよい。

【0076】

前記シリコーン系難燃剤(c3)の配合量としては、シリコーン系難燃剤(c3)の種類、エポキシ樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、難燃剤(C)及びその他の充填材や添加剤等全てを配合したエポキシ樹脂組成物100重量部中、0.05~20重量部の範囲で配合することが好ましい。

【0077】

また前記シリコーン系難燃剤(c3)を使用する方法としても特に制限されるものではなく、例えば、特開2001-011288号公報等に記載のモリブデン化合物の併用、特開平10-182941号公報等に記載のアルミナの併用等、従来の方法が適用できる。

【0078】

前記無機系難燃剤(c4)としては、例えば、金属水酸化物、金属酸化物、金属炭酸塩化合物、金属粉、ホウ素化合物、低融点ガラス等が挙げられる。

【0079】

前記金属水酸化物の具体例としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイド、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ジルコニア、特開2002-212391号公報、特開2001-335681号公報、特開2001-323050号公報等に記載の複合金属水酸化物等を挙げることができる。

【0080】

10

20

30

40

50

前記金属酸化物の具体例としては、例えば、モリブデン酸亜鉛、三酸化モリブデン、スズ酸亜鉛、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等を挙げることができる。

## 【0081】

前記金属炭酸塩化合物の具体例としては、例えば、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、炭酸鉄、炭酸コバルト、炭酸チタン等を挙げることができる。

## 【0082】

前記金属粉の具体例としては、例えば、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ等を挙げることができる。

## 【0083】

前記ホウ素化合物の具体例としては、例えば、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸、ホウ砂等を挙げることができる。

## 【0084】

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

## 【0085】

前記無機系難燃剤(c4)の配合量としては、無機系難燃剤(c4)の種類、エポキシ樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、難燃剤(C)及びその他の充填材や添加剤等全てを配合したエポキシ樹脂組成物100重量部中、0.05~20重量部の範囲で配合することが好ましく、特に0.5~15重量部の範囲で配合することが好ましい。

## 【0086】

また前記無機難燃剤(c4)を使用する方法としても特に制限されるものではなく、例えば、特開2001-226564号公報等に記載の比表面積を制御する方法、特開2000-195995号公報、特開2000-191886号公報、特開2000-109647号公報、特開2000-053876号公報等に記載の形状や粒径、粒度分布を制御する方法、特開2001-323050号公報、特開2000-095956号公報、特開平10-279813号公報、特開平10-251486号公報等に記載の表面処理を行う方法、特開2002-030200号公報、特開2001-279063号公報等に記載の硝酸金属塩の併用、特開2001-049084号公報等に記載のホウ酸亜鉛の併用、特開2000-195994号公報等に記載の無機粉末の併用、特開2000-156437号公報等に記載のブタジエンゴムの併用、特開2000-053875号公報等に記載の高酸価ポリエチレンワックス及び長鎖アルキルリン酸エステル系化合物の併用等、従来の方法が適用できる。

## 【0087】

前記有機金属塩系難燃剤(c5)としては、例えば、フェロセン、アセチルアセトナート金属錯体、有機金属カルボニル化合物、有機コバルト塩化合物、有機スルホン酸金属塩、金属原子と芳香族化合物又は複素環化合物がイオン結合又は配位結合した化合物等が挙げられる。

## 【0088】

前記アセチルアセトナート金属錯体の具体例としては、例えば、特開2002-265760号公報に記載の化合物を挙げることができる。

## 【0089】

前記有機金属カルボニル化合物の具体例としては、例えば、特開2002-37116

10

20

30

40

50

9号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【0090】

前記有機コバルト塩化合物の具体例としては、例えば、コバルトナフテン酸錯体、コバルトエチレンジアミン錯体、コバルトアセトアセトナート錯体、コバルトピペリジン錯体、コバルトシクロヘキサンジアミン錯体、コバルトテトラアザシクロテトラドデカン錯体、コバルトエチレンジアミン四酢酸錯体、コバルトテトラエチレングリコール錯体、コバルトアミノエタノール錯体、コバルトシクロヘキサジアミン錯体、コバルトグリシン錯体、コバルトトリグリシン錯体、コバルトナフチジリン錯体、コバルトフェナントロリン錯体、コバルトペンタンジアミン錯体、コバルトピリジン錯体、コバルトサリチル酸錯体、コバルトサリチルアルデヒド錯体、コバルトサリチリデンアミン錯体、コバルト錯体ポリフィリン、コバルトチオ尿素錯体等を挙げることができる。

【0091】

前記有機スルホン酸金属塩の具体例としては、例えば、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム等を挙げることができる。

【0092】

前記金属原子と芳香族化合物又は複素環化合物がイオン結合又は配位結合した化合物の具体例としては、例えば、特開2002-226678号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【0093】

前記有機金属塩系難燃剤(c5)の配合量としては、有機金属塩系難燃剤(c5)の種類、エポキシ樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、難燃剤(C)及びその他の充填材や添加剤等全てを配合したエポキシ樹脂組成物100重量部中、0.005~10重量部の範囲で配合することが好ましい。

【0094】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、シランカップリング剤、イオントラップ剤、離型剤、顔料等の種々の配合剤を添加することができる。

【0095】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、熱硬化によって容易にその成形硬化物を得ることができる。該硬化物としては積層物、注型物、接着層、塗膜、フィルム等の成形硬化物が挙げられる。

【0096】

本発明のエポキシ樹脂組成物の使用用途としては、半導体封止材料、積層板や電子回路基板等に用いられる樹脂組成物、樹脂注型材料、接着剤、ビルドアップ基板用層間絶縁材料、絶縁塗料等のコーティング材料等が挙げられ、これらの中でも、半導体封止材料に好適に用いることができる。

【0097】

本発明の半導体封止材材料は、前述のエポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)及び非ハロゲン系難燃剤(C)に、更に無機充填材(D)を配合し、必要に応じその他の成分を添加し、押出機、ニ-ダ、ロ-ル等を用いて均一になるまで充分に混合することによって得ることができる。

【0098】

前記無機充填材(D)としては、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。該充填材(D)の配合量を特に大きくする場合は溶融シリカを用いるのが好ましく、溶融シリカとしては破碎状、球状のいずれでも使用可能であるが、配合量を高め且つ成形材料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方が特に好ましい。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切に調製し、平均粒径が5~30μmにすることが好ましい。その充填率は難燃性が良好となる点から、エポキシ樹脂組成物の全重量に対して65~95重量%が特に好ましい。また導電ペーストなどの用途に使用する場合は、銀粉や銅粉等の導電性充填

10

20

30

40

50

剤を用いることもできる。

【0099】

本発明の半導体装置は、前記半導体封止材材料を用いて、例えば、半導体パッケージ成形として該材料を注型、又はトランスファー成形機、射出成形機等により成形し、さらに80～200で2～10時間加熱することにより得ることができる。

【0100】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物を電子回路基板用樹脂組成物として用いる場合には、本発明のエポキシ樹脂組成物をトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解させることにより製造することができる。この際の溶剤の使用量は、前記電子回路基板用樹脂組成物中、通常10～70重量%であり、好みくは15～65重量%、特に好みくは35～65重量%なる範囲である。また、その成形硬化物を得る方法としては、前記電子回路基板用樹脂組成物をガラス繊維、カーボン繊維、ポリエスチル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させ加熱乾燥してプリプレグを得て積層した後、それを熱プレス成形する方法が挙げられる。なお、前記電子回路基板は、具体的には、プリント配線基板、プリント回路板、フレキシブルプリント配線板、ビルドアップ配線板等が挙げられる。

【0101】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物を接着剤や塗料等のコーティング材料として使用する場合は、該組成物を溶融してコーティングしても良いし、該組成物を前記溶剤に溶解したものをお通常の方法でコーティングした後、溶剤を乾燥除去させ硬化させても良い。この際、必要に応じて、前記硬化触媒を使用してもよい。また、前記の無機フィラー等を混合しても良い。

【実施例】

【0102】

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」、「%」は特に断わりのない限り重量基準である。

エポキシ樹脂(A)の合成

合成例1

攪拌機、温度計、4つ口フラスコに2,7-ジヒドロキシナフタレン320g(2モル)とイソプロピルアルコール320gを加えて充分混合した。その後、49%NaOH3.3gを加えて70に昇温した。次いで37%ホルマリン81gを70に液温を保ちながら1時間で滴下した。その後、70で2時間攪拌を続けて、2量化反応を完結した。それにエピクロルヒドリン1850g(20モル)を添加して、50で49%NaOH360g(4.4モル)を3時間要して滴下した。その後、50で1時間攪拌を続けてエポキシ化反応を完結して、攪拌を停止して下層を棄却した。次いで、過剰のエピクロルヒドリンを蒸留回収した後に、MIBK1000gを加えて粗樹脂を溶解した。それに10%NaOH30gを添加して、80で3時間攪拌して、攪拌を停止して下層を棄却した。それに水300gを加えて2回水洗して、脱水-濾過-脱溶媒を経て、目的のエポキシ樹脂(A-1)501gを得た。このエポキシ樹脂はエポキシ当量が161g/eq、150のICI粘度が3.8ポイズであった。

【0103】

合成例2

攪拌機がついた容器に製造例1で合成したエポキシ樹脂(A-1)320gとエポキシ当量が170g/eqのビスフェノールF型液状エポキシ樹脂80gを入れて、150に加熱して30分間攪拌を続けて均一混合して目的のエポキシ樹脂(A-2)400gを得た。そのエポキシ樹脂のエポキシ当量は163g/eq、150のICI粘度は0.9ポイズであった。

【0104】

合成例3

エポキシ樹脂(A-1)を300gに、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂の代わり

10

20

30

40

50

にエポキシ当量が 195 g / eq のテトラメチルビフェノール型液状エポキシ樹脂 100 g を用いた以外は製造例 2 と同様にして目的のエポキシ樹脂 (A-3) 400 g を得た。そのエポキシ樹脂のエポキシ当量は 168 g / eq、150 の ICI 粘度は 0.9 ポイズであった。

【0105】

合成例 4

エポキシ樹脂 (A-1) を 280 g に、ビスフェノール F 型液状エポキシ樹脂の代わりにエポキシ当量が 195 g / eq のテトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂 120 g を用いた以外は製造例 2 と同様にして目的のエポキシ樹脂 (A-4) 400 g を得た。そのエポキシ樹脂のエポキシ当量は 170 g / eq、150 の ICI 粘度は 0.8 ポイズで 10 あった。

【0106】

合成例 5

エポキシ樹脂 (A-1) を 320 g に、ビスフェノール F 型液状エポキシ樹脂の代わりにエポキシ当量が 188 g / eq のビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂 1,6-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂 80 g を用いた以外は製造例 2 と同様にして目的のエポキシ樹脂 (A-5) 400 g を得た。そのエポキシ樹脂のエポキシ当量は 166 g / eq、150 の ICI 粘度は 1.0 ポイズであった。

【0107】

合成例 6

エポキシ樹脂 (A-1) を 280 g に、ビスフェノール F 型液状エポキシ樹脂の代わりにエポキシ当量が 188 g / eq のビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂 120 g を用いた以外は製造例 2 と同様にして目的のエポキシ樹脂 (A-6) 400 g を得た。そのエポキシ樹脂のエポキシ当量は 168 g / eq、150 の ICI 粘度は 0.7 ポイズであった。

【0108】

合成例 7

エポキシ樹脂 (A-1) を 320 g に、ビスフェノール F 型液状エポキシ樹脂の代わりにエポキシ当量が 188 g / eq の 1,6-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂 80 g を用いた以外は製造例 2 と同様にして目的のエポキシ樹脂 (A-7) 400 g を得た。そのエポキシ樹脂のエポキシ当量は 159 g / eq、150 の ICI 粘度は 1.1 ポイズであった。 30

【0109】

合成例 8

パラフェニレンによる架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成

攪拌装置、温度計、還流装置、留出管を取り付けた 2 リットルの四つ口フラスコに、フェノール 103.5 g (1.1 モル)、水酸化ナトリウム 44.0 g (1.1 モル)、水 50 g 及びトルエン 500 ml を仕込み、加熱還流して水のみを系外に取り除くことにより、ナトリウムフェノラートのトルエン溶液を調製した。

【0110】

前記反応と並行し、同様の装置を付した 2 リットルの四つ口フラスコに、ハイドロキノン 16.5 g (0.15 モル)、フェノール 94.1 g (1.0 モル)、水酸化リチウム 31.1 g (1.3 モル)、水 52 g 及びトルエン 600 ml を仕込み、加熱還流して水のみを系外に取り除くことにより、ハイドロキノンとフェノールのリチウム塩のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液にジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 72%、4 量体 15%、5 量体 及び 6 量体 8%、7 量体 3%、8 量体 以上 2% の混合物) 115.9 g (1.0 ユニットモル) の 20% クロルベンゼン溶液 580 g を、攪拌下で 30 以下で滴下した後、110 で 4 時間攪拌反応した。次に、先に調製したナトリウムフェノラートのトルエン溶液を攪拌下で添加した後、110 で 8 時間反応を継続した。反応終了後、反応混合物を 3% 水酸化ナトリウム水溶液 1.0 リットルで 3 回洗浄し、次に、水 40

10

20

30

40

50

1.0リットルで3回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた生成物を80、266Pa以下で濃縮乾固して、211gの白色粉末を得た。

【0111】

得られた白色粉末の加水分解性塩素は0.01%以下であり、リン含有率並びにCHN元素分析値より、架橋フェノキシホスファゼン化合物(c1-1)[N=P(-O-Ph-O-)-O-Ph]である事を確認した。

【0112】

合成例9

2,2-ビス(p-オキシフェニル)イソプロピリデン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成

攪拌装置、温度計を付した1リットル四つ口フラスコに、フェノール65.9g(0.7モル)及びトルエン500mlをしこみ、攪拌下、内部の液温を25に保ちつつ、金属ナトリウム14.9g(0.65モル)を細かく裁断して投入した。投入終了後77~113で金属ナトリウムが完全に消失するまで8時間攪拌を続けた。

【0113】

前記反応と並行し、攪拌装置、温度計を付した3リットル四つ口フラスコにビスフェノールA57.1g(0.25モル)、フェノール103.5g(1.1モル)及びテトラヒドロフラン(THF)800mlを仕込み、攪拌下、内部の液温を25に保ちつつ、金属リチウム11.1g(1.6モル)を細かく裁断して投入した。投入終了後、61~68で金属リチウムが完全に消失するまで、8時間攪拌を続けた。このスラリー溶液にジクロルホスファゼンオリゴマー(3量体72%、4量体15%、5量体及び6量体8%、7量体3%、8量体以上2%の混合物)115.9g(1.0ユニットモル)の30%クロルベンゼン溶液386gを攪拌下、内部の液温を20以下に保ちつつ、1時間かけて滴下した後、80で4時間反応した。次いで攪拌下、内部の液温を20に保ちつつ、別途調製したナトリウムフェノラート溶液を1時間かけて添加した後、80で10時間反応した。反応終了後、反応混合物を濃縮しTHFを除き、新たにトルエン1リットルを添加した。このトルエン溶液を2%NaOH1リットルで3回洗浄し、次に、水1リットルで3回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた生成物を80、266Pa以下で濃縮乾固して、230gの白色粉末を得た。

【0114】

得られた白色粉末の加水分解性塩素は0.01%以下であり、リン含有率並びにCHN元素分析値より、架橋フェノキシホスファゼン化合物(c1-2)[N=P(-O-Ph-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ph-O-)-O-Ph]である事を確認した。

【0115】

実施例1~19及び比較例1~6

以下の表4~7に示すに示す各種の素材を用い、2本ロールを用いて100の温度で10分間溶融混練してエポキシ樹脂組成物を得た。これを180で10分間プレス成形し、その後180でさらに5時間硬化した後に、以下の試験を行うために試験片を作製した。試験を行った。

【0116】

ガラス転移温度：粘弹性測定装置(レオメトリック社製 固体粘弹性測定装置RSAI、二重カレンチレバー法；周波数1Hz、昇温速度3/mi<sup>n</sup>)を用いて測定した。

【0117】

吸湿率(%)：85/85%RHの条件で300時間処理した後の重量増加率を求めた。

【0118】

難燃性：UL-94試験法に準拠し、厚さ1.6mmの試験片5本を用いて、燃焼試験を行った。

【0119】

10

20

30

40

50

得られた結果を表4～7に示す。尚、実施例及び比較例に用いた材料は表1～3に示す。

## 【0120】

【表1】

表1	
エポキシ樹脂 (A)	合成例1で得られたエポキシ樹脂(A-1) 合成例2で得られたエポキシ樹脂(A-2) 合成例3で得られたエポキシ樹脂(A-3) 合成例4で得られたエポキシ樹脂(A-4) 合成例5で得られたエポキシ樹脂(A-5) 合成例6で得られたエポキシ樹脂(A-6) 合成例7で得られたエポキシ樹脂(A-7) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 E P I C L O N N - 6 6 5 - E X P - S (大日本インキ化学工業株式会社製) ビフェニル型エポキシ樹脂 V X - 4 0 0 0 H (ジャパンエポキシレジン株式会社製) ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂 N C - 3 0 0 0 P (日本化薬工業株式会社製)
硬化剤(B)	フェノールアラルキル樹脂 ミレックス X L C - 2 2 5 L (三井化学株式会社製) ビフェニルアラルキル樹脂 M E H - 7 8 5 1 (明和化成株式会社製)

10

20

## 【0121】

【表2】

表2	
非ハロゲン系難燃剤 (C)	
リン系難燃剤 (c1)	赤リン1 ノーバエクセル140 (燐化学工業株式会社製、水酸化アルミニウムと 熱硬化性樹脂とで被覆された赤リン)
	赤リン2 ノーバレッド120 (燐化学工業株式会社製、 熱硬化性樹脂で被覆された赤リン)
	縮合リン酸エステル PX-200 (大八化学株式会社製)
	合成例5で得られたホスファゼン化合物 (c1-1)
	合成例6で得られたホスファゼン化合物 (c1-2)
窒素系難燃剤 (c2)	メラミン (三菱化学株式会社製)
	ポリリン酸メラミン (日産化学株式会社製)
シリコーン系 難燃剤 (c3)	ジメチルシリコーンオイル SH200 (東レダウコーニング株式会 社製)
無機系難燃剤 (c4)	水酸化アルミニウム1 (NaO <sub>2</sub> 含有量0.03重量%、 平均粒径4μm、最大粒径20μm)
	水酸化アルミニウム2 (NaO <sub>2</sub> 含有量0.07重量%、 平均粒径10μm、最大粒径50μm)
	水酸化マグネシウム1 エコーマグZ10 (エア・ウォーター株式会社製)
	水酸化マグネシウム2 (Mg <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> (OH) <sub>2</sub> 、 平均粒径1.7μm、多面体形状)

【0122】

【表3】

表3		実施例				
		1	2	3	4	5
エポキシ樹脂 (A-1)	部	87				
エポキシ樹脂 (A-2)	部		88			
エポキシ樹脂 (A-3)	部			70		
エポキシ樹脂 (A-4)	部				85	
エポキシ樹脂 (A-5)	部					
エポキシ樹脂 (A-6)	部					
エポキシ樹脂 (A-7)	部					87
フェノールアラルキル樹脂	部	96	95	74	89	97
赤鱗1	部	1				
赤鱗2	部		1			
縮合リン酸エステル化合物	部			30		
ホスファゼン1	部				10	
ホスファゼン2	部					10
メラミン	部					
ポリリン酸メラミン	部					
水酸化マグネシウム1	部					
ホウ酸亜鉛	部					
トリフェニルfosfin	部	3	3	3	3	3
溶融シリカ	部	800	800	810	800	790
エポキシシランカップリング剤	部	5	5	5	5	5
カルバナワックス	部	5	5	5	5	5
カーボンブラック	部	3	3	3	3	3
ゲルタイム (175°C)	秒	17	16	24	21	17
ガラス転移温度 (DMA)	°C	202	183	149	176	180
吸湿率	%	0.32	0.30	0.34	0.29	0.32
難燃試験 判定	クラス	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
1回の接炎における最大燃焼時間	秒	3	5	8	4	4
試験片5本の合計燃焼時間	秒	17	22	36	18	16

10

20

30

40

50

【 0 1 2 3 】

【表4】

表4		実施例				
		6	7	8	9	10
エポキシ樹脂 (A-1)	部			88		
エポキシ樹脂 (A-2)	部				79	
エポキシ樹脂 (A-3)	部					
エポキシ樹脂 (A-4)	部					
エポキシ樹脂 (A-5)	部	80				80
エポキシ樹脂 (A-6)	部		80			
エポキシ樹脂 (A-7)	部					
フェノールアラルキル樹脂	部	84	84	96	86	84
赤焼1	部					
赤焼2	部					
縮合リン酸エステル化合物	部					
ホスファゼン1	部					
ホスファゼン2	部					
メラミン	部	30				
ポリリン酸メラミン	部		40			
水酸化マグネシウム1	部				40	40
ホウ酸亜鉛	部			10		
トリフェニルfosfin	部	3	3	3	3	3
溶融シリカ	部	790	780	790	780	780
エポキシシランカップリング剤	部	5	5	5	5	5
カルバナワックス	部	5	5	5	5	5
カーボンブラック	部	3	3	3	3	3
ゲルタイム (175°C)	秒	18	19	17	17	16
ガラス転移温度 (DMA)	°C	176	168	195	183	178
吸湿率	%	0.33	0.31	0.34	0.30	0.29
難燃試験 判定	クラス	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
1回の接炎における最大燃焼時間	秒	6	5	6	4	4
試験片5本の合計燃焼時間	秒	32	29	29	17	15

10

20

30

40

50

【 0 1 2 4 】

【表5】

表5		実施例				
		11	12	13	14	15
エポキシ樹脂 (A-2)	部	74				
エポキシ樹脂 (A-3)	部			79		
エポキシ樹脂 (A-4)	部					75
エポキシ樹脂 (A-5)	部				84	
エポキシ樹脂 (A-6)	部		80			
フェノールアラルキル樹脂	部	80	84		90	
ビフェニルアラルキル樹脂	部			95		89
ジメチルシリコーンオイル	部		10			
水酸化アルミニウム1	部	50				
水酸化アルミニウム2	部		30			
水酸化マグネシウム1	部			30		
水酸化マグネシウム2	部				30	30
ホウ酸亜鉛	部					10
三酸化モリブデン	部					
モリブデン酸亜鉛	部					
フェロセン	部					
ナフテン酸コバルト	部					
トリフェニルfosfin	部	3	3	3	3	3
溶融シリカ	部	780	780	780	780	780
エポキシシランカップリング剤	部	5	5	5	5	5
カルバナワックス	部	5	5	5	5	5
カーボンブラック	部	3	3	3	3	3
ゲルタイム (175°C)	秒	18	18	26	16	25
ガラス転移温度 (DMA)	°C	180	165	167	186	171
吸湿率	%	0.31	0.31	0.26	0.30	0.32
難燃試験 判定	クラス	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
1回の接炎における最大燃焼時間	秒	4	5	4	3	3
試験片5本の合計燃焼時間	秒	21	27	26	19	18

10

20

30

40

50

【 0 1 2 5 】

【表6】

表6		実施例			
		16	17	18	19
エポキシ樹脂 (A-2)	部	75			
エポキシ樹脂 (A-3)	部		85		
エポキシ樹脂 (A-4)	部			79	
エポキシ樹脂 (A-5)	部				78
エポキシ樹脂 (A-6)	部				
フェノールアラルキル樹脂	部		89		
ビフェニルアラルキル樹脂	部	94		95	96
ジメチルシリコーンオイル	部				
水酸化アルミニウム1	部				
水酸化アルミニウム2	部				
水酸化マグネシウム1	部				
水酸化マグネシウム2	部				
ホウ酸亜鉛	部	25			
三酸化モリブデン	部	10			
モリブデン酸亜鉛	部		20		
フェロセン	部			10	
ナフテン酸コバルト	部				10
トリフェニルfosfin	部	3	3	3	3
溶融シリカ	部	780	790	800	800
エポキシシランカップリング剤	部	5	5	5	5
カルバナックス	部	5	5	5	5
カーボンブラック	部	3	3	3	3
ゲルタイム (175°C)	秒	26	19	25	21
ガラス転移温度 (DMA)	°C	182	179	166	172
吸湿率	%	0.34	0.31	0.30	0.33
難燃試験 判定	クラス	V-0	V-0	V-0	V-0
1回の接炎における最大燃焼時間	秒	4	7	5	6
試験片5本の合計燃焼時間	秒	23	41	28	29

10

20

30

40

50

【0126】

【表7】

表7		比較例					
		1	2	3	4	5	6
エポキシ樹脂 (A-1)	部					89	
クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	部	99					99
ビフェニル型エポキシ樹脂	部		77	83			
ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂	部				106		
フェノールアラルキル樹脂	部	85	70	74		95	85
ビフェニルアラルキル樹脂	部				78		
赤燐 1	部	4					
縮合リン酸エステル化合物	部		70				
水酸化マグネシウム 1	部			80			
トリフェニルfosfin	部	3	3	3	3	3	3
溶融シリカ	部	800	770	750	800	800	800
エポキシシランカップリング剤	部	5	5	5	5	5	5
カルバナワックス	部	5	5	5	5	5	5
カーボンブラック	部	3	3	3	3	3	3
ゲルタイム (175°C)	秒	22	50	35	50	16	20
ガラス転移温度 (DMA)	°C	155	98	110	120	202	162
吸湿率	%	0.30	0.35	0.31	0.20	0.32	0.25
難燃試験 判定	クラス	V-1	クラス外	V-1	V-0	V-1	燃焼
1回の接炎における最大燃焼時間	秒	27	42	24	5	19	燃焼
試験片 5 本の合計燃焼時間	秒	164	183	79	30	88	燃焼

【0127】

本発明のエポキシ樹脂組成物を用いた実施例1～19は、得られる硬化物において充分な難燃性を発現すると共に、ガラス転移温度が160以上と高く、半導体封止材料、とくにBGA型の半導体装置に好適に用いることができる事を確認した。一方、比較例1～3は、非ハロゲン系難燃剤を配合しているにもかかわらず、得られる硬化物の難燃性に不足しており、比較例5、6は十分な難燃性が得られない。また硬化速度が遅い比較例4から明らかのように、比較例で用いたエポキシ樹脂組成物では、その硬化物の性能において十分に満足できるレベルではないことを確認した。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CC033 CD04X CD05W CP034 DA056 DA066 DA076 DA086 DA096 DA106  
DA116 DE076 DE086 DE096 DE106 DE116 DE126 DE136 DE146 DE147  
DE186 DE236 DE246 DE286 DH046 DH056 DJ007 DJ017 DK006 DL006  
EE046 EU186 EU196 EV236 EW046 EW116 EW126 EW136 EW146 FA087  
FD017 FD134 FD136 FD143 GQ01 GQ05  
4J036 AA05 AC01 AC05 AD07 AD08 DA01 FA01 FA04 FA12 FB07  
FB16 JA07 JA08  
4M109 AA01 BA01 CA21 EA04 EB02 EB07 EC20