

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 9 月 17 日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/137299 A1

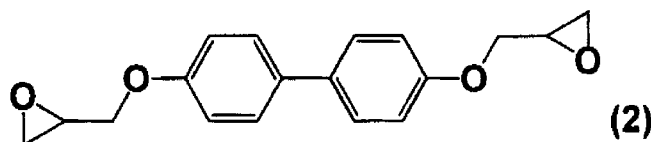
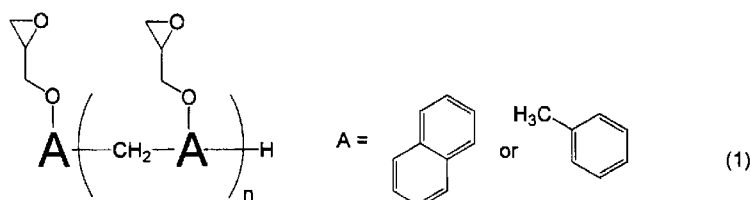
- (51) 国際特許分類:
C08G 59/06 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056917
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 10 日(10.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-047563 2014 年 3 月 11 日(11.03.2014) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KAKUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中西 政隆(NAKANISHI Masataka); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 川野 裕介(KAWANO Yusuke); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂混合物、硬化性樹脂組成物、その硬化物、および半導体装置



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: an epoxy resin mixture having excellent heat resistance and thermal decomposition characteristics; a curable resin composition; and a cured product of the curable resin composition. An epoxy resin mixture according to the present invention contains a compound represented by formula (1) and a compound represented by formula (2), while containing a bifunctional epoxy resin in an amount of 20% by area or less in terms of an area percentage in a gel permeation chromatography (GPC) measurement chart and having a softening point of 80-110°C (in accordance with ISO 4625-2). (In formula (1), n represents the number of repetitions, and n is a number having an average value of 2-10. In addition, there is no case where all A moieties are the same.)

(57) 要約:

[続葉有]

耐熱性、熱分解特性に優れたエポキシ樹脂混合物、硬化性樹脂組成物、その硬化物を提供することを目的とする。本発明のエポキシ樹脂混合物は、下記式（１）で表される化合物と下記式（２）で表される化合物を含有し、２官能エポキシ樹脂の含有量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定チャートにおける面積百分率で２０面積％以下であり軟化点が８０～１１０℃（ISO ４６２５－２準拠）である。（式（１）中、 n は繰り返し数を示す。 n は平均値で２～１０の数である。また全ての A が同一となることはない。）

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂混合物、硬化性樹脂組成物、その硬化物、および半導体装置
技術分野

[0001] 本発明は耐熱性、また耐熱分解特性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂混合物に関する。

[0002] さらに、本発明は高機能が要求される電気電子材料用途、特に半導体の封止材、薄膜基板材料として好適なエポキシ樹脂混合物、硬化性樹脂組成物、およびその硬化物、並びにそれにより得られる半導体装置に関する。

背景技術

[0003] 硬化性樹脂組成物は作業性及びその硬化物の優れた電気特性、耐熱性、接着性、耐湿性（耐水性）等により電気・電子部品、構造用材料、接着剤、塗料等の分野で幅広く用いられている。

[0004] しかし近年、電気・電子分野においてはその発展に伴い、樹脂組成物の高純度化をはじめ耐湿性、密着性、誘電特性、フィラー（無機または有機充填剤）を高充填させるため、低粘度化、成型サイクルを短くするための反応性のアップ等の諸特性の一層の向上が求められている。又、構造材としては航空宇宙材料、レジャー・スポーツ器具用途などにおいて軽量で機械物性の優れた材料が求められている。特に近年、省エネの視点からパワーデバイスへの注目が大きくなってきている（非特許文献１）。

従来、パワーデバイスはシリコンゲルでの封止が主流であったが、今後、生産性やコストの面、さらにその強度、信頼性の面から熱硬化性の樹脂への変換がこれから大きく進展しようとしている。さらにこのパワーデバイスの駆動温度は年々上昇していく傾向にあり、シリコン系の半導体では150℃以上での駆動温度で設計されており、150℃を超える非常に高い耐熱が求められている（非特許文献２）。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：“2008年 STRJ報告 半導体ロードマップ専門委員会 平成20年度報告”、第8章、p1-17、[online]、平成21年3月、JEITA（社）電子情報技術産業協会 半導体技術ロードマップ専門委員会、[平成24年5月30日検索]、インターネット<URL：<http://strj-jeita.elisas.jp/strj/nenjihoukou-2008.cfm>>

非特許文献2：高倉信之他、松下電工技報 車関連デバイス技術 車載用高温動作IC、74号、日本、2001年5月31日、35-40頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 耐熱性の高いエポキシ樹脂は一般に架橋密度の高いエポキシ樹脂となる。

しかし、架橋密度の高いエポキシ樹脂は吸水率が高く、もろく、熱分解特性が悪くなる。また電気特性が悪くなる傾向になる。高温駆動の半導体の場合、熱分解特性が重要であるばかりか、電気特性が重要となり、好ましくない。架橋密度を下げるとこれらの特性は改善されるが、耐熱性が低くなり、ガラス転移点（ T_g ）が低下する。駆動温度がガラス転移点を超える場合、一般に T_g 以降で体積抵抗率が低下することから、電気特性が悪化する。

こういった特性を改善しようとした場合、樹脂自体の分子量を大きくすることで耐熱性を向上させるという手法が用いられる場合があるが、非常に粘度が高くなるため、半導体の封止においては半導体全体をきれいに覆う必要があり、ボイド等の未充填部ができ、半導体封止材としては適当でない。

即ち、本発明は、半導体封止用に好適な流動性を有し、かつ耐熱性、熱分解特性に優れたエポキシ樹脂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

[0007] 本発明者らは前記したような実状に鑑み、鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。

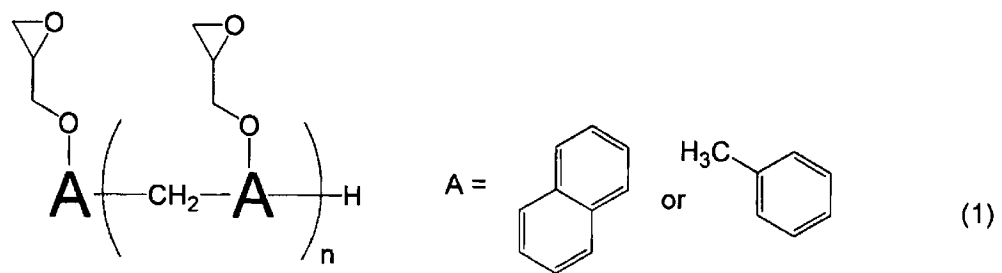
すなわち本発明は、下記（１）～（８）に関する。

（１） 下記式（１）で表される化合物と下記式（２）で表される化合物を含有し、

２官能エポキシ樹脂の含有量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定チャートにおける面積百分率で２０面積％以下であり、

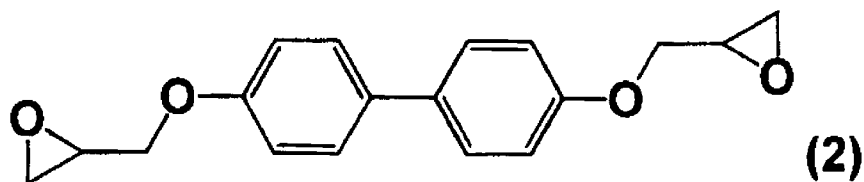
軟化点が８０～１１０℃（ISO 4625-2 準拠）であるエポキシ樹脂混合物。

[0008] [化1]



[0009] （式（１）中、 n は繰り返し数を示す。 n は平均値で２～１０の数である。
また全ての A が同一となることはない。）

[0010] [化2]



[0011] （２） 前記式（２）で表される化合物の含有量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定チャートにおける面積百分率で２～１８面積％である前項（１）に記載のエポキシ樹脂混合物。

（３） 軟化点が１２０～１５０℃であるナフトール・クレゾール混合ノボラック樹脂と４，４'-ビフェノールを混合し、塩基性条件下、エピハロヒ

ドリンと反応させて得られる前項（１）又は（２）に記載のエポキシ樹脂混合物。

（４） １５０℃における溶融粘度が０．０５Pa・s以上０．５Pa・s以下である前項（１）～（３）のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂混合物。

（５） 前項（１）～（４）のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂混合物と硬化剤を含有する硬化性樹脂組成物。

（６） 前項（１）～（４）のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂混合物と重合触媒を含有する硬化性樹脂組成物。

（７） 前項（５）又は（６）に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

（８） 前項（５）又は（６）に記載の硬化性樹脂組成物を粒状またはタブレット状に成型後、半導体チップを覆い、１７５℃以上２５０℃以下で成型して得られる半導体装置。

発明の効果

[0012] 本発明のエポキシ樹脂混合物は流動性に優れた硬化性樹脂組成物、耐熱性、耐熱分解特性に優れた硬化物を与える。また本発明の硬化性樹脂組成物は半導体の封止、特にパワーデバイス用の半導体素子の封止にきわめて有用であり、良好な半導体装置を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明のエポキシ樹脂混合物は、ナフトールクレゾール混合ノボラック型エポキシ樹脂と４，４'-ビスグリシジルオキシビフェニルを含有する。

[0014] 本発明のエポキシ樹脂混合物において、ナフトールクレゾール混合ノボラック型エポキシ樹脂を主成分とするが、エポキシ樹脂混合物中、４，４'-ビスグリシジルオキシビフェニルの含有量は２～１８面積％（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（検出器：ＲＩ）の測定チャートにおける面積百分率）が好ましく、より好ましくは２～１７．５面積％、特に好ましくは３～１７面積％である。

4, 4'-ビスグリシジルオキシビフェニルの含有は流動性の向上に役立つが、その含有量は18面積%以下であることで耐熱分解特性、耐水特性により有効であるため好ましい。

[0015] 本発明のエポキシ樹脂混合物の形状としては、均質に混合されている場合、結晶性を帯びた固形樹脂形状を持つことが好ましく、その際の軟化点（ISO 4625-2 準拠）はハンドリング性、また硬化時の成形性の問題から、80～110℃であり、好ましくは100～110℃である。

一般の樹脂は室温で取り扱うとベタつきを生じやすく、少なくとも軟化点の50℃以下の温度で使用することが好ましいとされる。特に電子材料に関しては東南アジアでの生産が考えられるため、室内が40℃を超えることが想定されるため、軟化点が100℃を超えることで、室温での取り扱いが非常に簡便になるだけでなく、粉碎、混練性に優れるため好ましい。しかしながら軟化点が高すぎる場合、混練時にきれいに溶解しないという課題があるばかりか、溶融させようと温度をかけすぎると、混練時に反応をしてしまう可能性が高い。したがって軟化点の上限は110℃となる。

[0016] 本発明のエポキシ樹脂混合物はその150℃における溶融粘度が1.0 Pa・s以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.05 Pa・s以上0.5 Pa・s以下、特に0.1 Pa・s以上0.5 Pa・s以下であることが好ましい。

特にパワーデバイスにおいてはワイヤが太いため、粘度が高くても封止ができるが、1.0 Pa・sを超えると、成型性に課題が出てくる傾向にある。

[0017] 本発明のエポキシ樹脂混合物はそれぞれのエポキシ樹脂を均一に混合しても構わないが、本発明においては、フェノール樹脂混合物としてナフトール-クレゾール混合ノボラック樹脂と4, 4'-ビフェノールを混合し、塩基性条件下で、エピハロヒドリンと反応させることで得ることが好ましい。

[0018] 単純に混合する場合、ナフトール-クレゾール混合ノボラックのエポキシ化と、4, 4'-ビフェノールのエポキシ化を別々に行う。その場合、エポ

キシ化時にナフトール・クレゾール混合ノボラック同士が一部重合する、また4, 4'-ビフェノール同士が一部結合するという反応がおこる。この場合、クレゾールノボラック同士による一部重合は粘度を一気に上げる。また、4, 4'-ビフェノール同士が結合したものは結晶性が非常に高く、相溶性が悪いため、均質に溶解させることが難しい。また耐熱性の低下も誘引する。

これに対し、同時にエポキシ化する場合、ナフトール・クレゾール混合ノボラックとビフェノールの一部結合した化合物ができることでクレゾールノボラック同士の重合を抑え、低粘度化を促進する。さらに、本化合物はクレゾールノボラックとビフェノール両方の特性を有し、相溶性にもすぐれ、また耐熱性の低下をより抑えることができる。

[0019] 本発明に使用するナフトール・クレゾール混合ノボラック（以下、本発明で使用するフェノール樹脂とも称す）は、ナフトール（1-ナフトールおよびまたは2-ナフトール）とクレゾール（置換位置を限定しない）とホルムアルデヒド合成等価体（ホルマリン、パラホルムアルデヒド等を意味する。）を必須成分とし、合成される。

本発明で使用するフェノール樹脂はナフトールとクレゾールを水、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類にあげられる溶剤（もしくは水）中に溶解、または2層系で混合し、酸性、もしくは塩基性条件下でホルムアルデヒド合成等価体と反応させることで得ることができる。溶媒を使用する場合、その使用量はナフトールとクレゾールの総量100重量部に対し、通常5～500重量部、好ましくは10～300重量部の範囲である。

[0020] 触媒としては酸性、塩基性いずれの触媒でも使用できる。

用いうる酸性触媒の具体例としては塩酸、硫酸、リン酸等の鉱酸類；シュウ酸、トルエンスルホン酸、酢酸等の有機酸類；タングステン酸等のヘテロポリ酸、活性白土、無機酸、塩化第二錫、塩化亜鉛、塩化第二鉄等、その他

酸性を示す有機、無機酸塩類、等のノボラック樹脂製造用に通常使用される酸性触媒などが挙げられる。

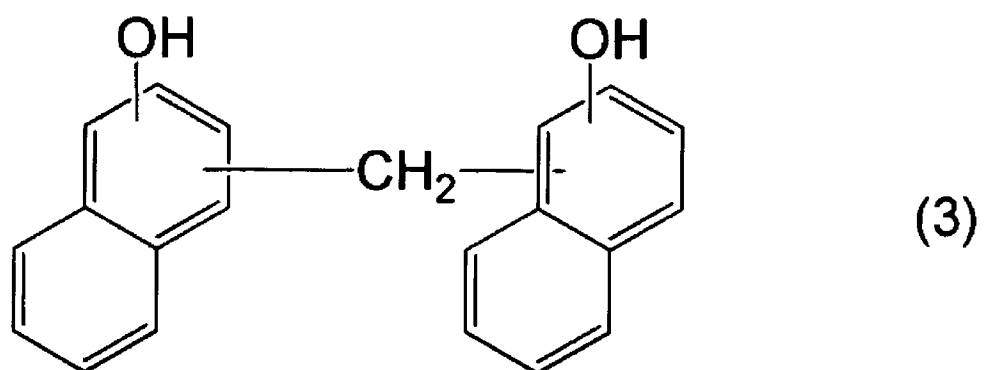
用いうる塩基性触媒の具体例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウム *tert*-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシド等のアルカリ土類金属アルコキシド等が挙げられる。

またアミン系の触媒を使用することもでき、トリエチルアミン、エタノールアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン等が挙げられる。特にアミン系の触媒を使用する場合は溶媒として兼用することもできる。

これら触媒は、前述に挙げた物に限定されるものではなく、単独でも2種以上を併用してもよい。

[0021] 本発明においては、特に（a）ナフトールとクレゾールとのノボラック化反応；（b）ナフトールの二量体（下記式（3））の熱分解反応；（c）ホルムアルデヒド等価体を添加し、（b）工程で分解生成したナフトールを用いたナフトール-クレゾールノボラックに結合させる反応の3工程が行われる。

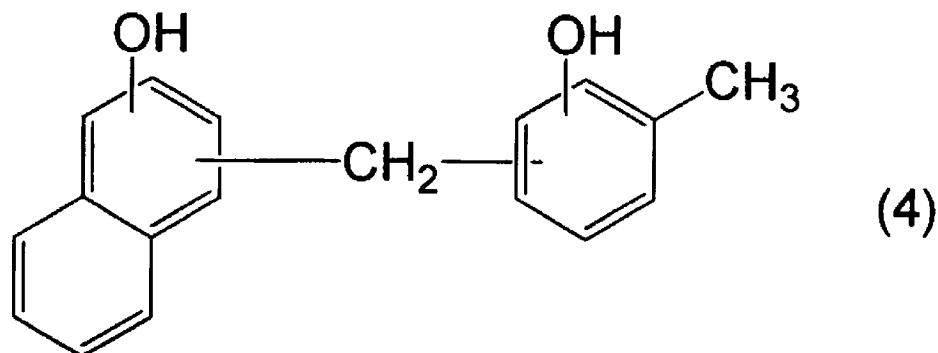
[0022] [化3]



[0023] 当該工程を経ることにより下記式（4）で表される構造の2量体を低減し

、本発明で使用するエポキシ樹脂の原料を作製することができる。

[0024] [化4]



[0025] 本工程により、得られるエポキシ樹脂は耐熱分解特性に優れたエポキシ樹脂とすることができる。なお、(b)(c)の工程は同時に行っても構わず、この際の触媒は前記に示す酸性触媒であり、(a)の工程が酸性であればそのままの触媒で、もしくは酸触媒を追加しても構わず、(a)の工程が塩基性であれば、(a)の工程終了後、酸性触媒を添加し、酸性条件下で反応させることが好ましい。なお、これら触媒についてはそれぞれ酸性または塩基性になれば構わず、最大使用するナフトール、クレゾールの総モル数に対し、2倍以下であることが好ましい。また中和にかかる量を差し引いた場合、酸性触媒であれば通常0.01～0.3モル当量%、より好ましくは0.01～0.25モル当量%であり、塩基性触媒であればナフトール、クレゾールの総モル数に対し、通常0.5～1.3モル当量%、特に0.5～1.1モル当量%が好ましい。反応温度は工程(a)においては0～110℃でコントロールすることが好ましく、特に分子量分布を狭めるためには0～70℃で1次反応を行った後、30～110℃で2次反応を行うことが好ましい。また分子量制御を行う場合、塩基性触媒を1.0モル当量%以上使用し、選択的にナフトールのモノメチロール体を製造し、それを反応させることで分子量分布を制御するという手法も用いることができる。

[0026] ここで、(a)の工程であるナフトールとクレゾールとのノボラック化反応により得られるノボラック型フェノール樹脂においては、重量平均分子量

として500～1500が好ましい。ここで、上記式(3)で表される構造及び式(4)で表される構造の総量が、GPC測定チャートにおける面積百分率で10面積%以下であることが好ましく、特に8面積%以下であることが好ましい。また、上記式(3)で表される構造及び式(4)で表される構造が各々5面積%以下であることが特に好ましい。このようなものについて、(b)及び(c)工程を経由させることで、より目的とする樹脂を得ることが可能となる。

尚、(a)の工程で使用するナフトールは α -ナフトールと β -ナフトールの混合物を使用することが好適である。

[0027] 前記工程(a)で用いるホルムアルデヒド合成等価体(ホルマリン、パラホルムアルデヒド等を意味する。)の使用量としては使用するナフトールに対し、0.5モル倍～1.5モル倍が好ましく、特に好ましくは0.7～1.2モル倍である。なお、ナフトールとクレゾールの総モル数に対しては1.0モル倍未満が好ましく、特に好ましくは0.5～0.95モル倍である。

前記工程(c)で用いるホルムアルデヒド合成等価体の使用量としては残留ナフトールや前記式(4)で表される構造の残留量にもよるが、工程(a)で用いるホルムアルデヒド合成等価体量に対し、通常1～20重量%の割合で添加できる。より好ましくは1～15重量%である。

[0028] このようにして得られる本発明で使用するフェノール樹脂混合物に用いるナフトール・クレゾール混合ノボラックは用途によって、精製せずに用いることもできるが、通常、反応終了後に反応混合物を中和してから、加熱減圧下において未反応原料及び溶媒類を除去する事で精製して使用する。なお、この中和工程は、各種塩基類、リン酸塩等の塩やバッファー等を添加してもよいし、水洗などでも可能であるが、両者を併用するとより簡便で効果的である。また、反応により、ナフトールが十分消費されていない場合、薄膜蒸留、窒素等の不活性ガスのバブリング等により、残留ナフトール量を2%以下、好ましくは1%以下にすることが好ましい。

[0029] このようにして得られる本発明で使用するフェノール樹脂混合物に用いるナフトール・クレゾール混合ノボラックとしては軟化点が好ましくは $100 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 、水酸基当量が好ましくは $140 \sim 160 \text{ g/eq}$ となる。

本発明で使用するフェノール樹脂は前記式(3)、式(4)の構造の化合物の含有量がGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、検出器:RI)測定チャートにおける面積百分率で各々12面積%以下であることにより、耐熱分解特性を向上させることができるため好ましい。本発明においては、好ましくは10面積%以下であり、特に好ましくは6面積%以下である。またその総量は17面積%以下であることが好ましい。これにより本発明のエポキシ樹脂混合物の特性を容易に満たすことができ、耐熱分解特性、および耐熱性により優れる。

[0030] 4, 4'-ビフェノールに関しては純度99%以上であることが好ましい。酸化等により一部酸化されている場合、一官能となってしまうことから耐熱性の低下を招く恐れがある。

[0031] 本発明で使用するフェノール樹脂と4, 4'-ビフェノールを混合物とエピハロヒドリンとの反応の手法としては特に限定しないが、以下にその合成方法の一例を記載する。

[0032] 本発明のエポキシ樹脂混合物を得る反応において、本発明で使用するフェノール樹脂(BN)と4, 4'-ビフェノール(BP)を同時にエピハロヒドリンと反応させることでエポキシ樹脂混合物とする。ここで(BN)と(BP)の比率(重量比)としては $\text{BN/BP} = 1 \sim 70$ が好ましく、より好ましくは $4 \sim 62$ 、特に好ましくは $4.5 \sim 22$ である。耐熱性、難燃性、流動性のバランスの面から本範囲が好ましい。(なお、以下、(BN)と(BP)の混合物を本発明で使用するフェノール樹脂混合物とも称す。)

[0033] 本発明のエポキシ樹脂混合物を得る反応において、エピハロヒドリンとしては工業的に入手が容易なエピクロロヒドリンが好ましい。エピハロヒドリンの使用量は本発明で使用するフェノール樹脂混合物の水酸基1モルに対し通常 $3.0 \sim 15$ モル、好ましくは $3.0 \sim 10$ モル、より好ましくは3.

5～8. 5モルであり、特に好ましくは4. 0～6. 0モルである。

3. 0モルを下回るとエポキシ当量が大きくなることがあり、また、できたエポキシ樹脂の作業性が悪くなることがあり、15モルを超えると溶剤量が多量になることがある。

特に本発明においては、本発明で使用するフェノール樹脂混合物に用いるナフトール・クレゾール混合ノボラックとビフェノールの反応物が特性に寄与するため、6. 0モル以下のエピクロルヒドリン量であることが好ましい。これによりナフトール・クレゾール混合ノボラックとビフェノールの結合を調整することができる。

[0034] この際、ビフェノールのナフトール・クレゾール混合ノボラック樹脂への取り込まれ量としては、GPC測定チャートにおける面積百分率で1～10面積%が好ましく、特に好ましくは1～8面積%である。この量はNMR等でビフェノールとクレゾールのモル数とGPCデータとからおおよそ算出できるほか、合成時に仕込んだ際の理論的な反応比率とGPCの面積%からおおよそ算出することができる。具体的な算出方法としては、仕込み量から理論上のジグリシジルオキシビフェニルの量を確認する。これに対し、GPCの面積比より、ジグリシジルオキシビフェニルのピーク面積（検出器：RI）にて含有量を確認する。この差引分が取り込まれ量となる。ビフェノールのみであるとビフェノール同士の結合が優先的であるが、クレゾールノボラックの量が多い条件下においては確率論からクレゾールノボラックに優先的に取り込まれることから、その差引分が取り込まれ量と判断して差し支えないと判断する。なお、NMRでの測定においては各々のベンゼン核のプロトン、あるいはカーボンのピーク面積比率によりモル比率を算出する。そのモル比率より理論上のジグリシジルオキシビフェニル量を確認する。後は上記と同様である。なお、仕込み比率から算出される理論エポキシ当量に対する実際のエポキシ当量との差異により大雑把には算出することも可能である。

[0035] 上記反応において、エピハロヒドリンとの反応にはアルカリ金属水酸化物の使用が好ましい。使用しうるアルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリ

ウム、水酸化カリウム等が挙げられ、固形物を利用してもよく、その水溶液を使用してもよいが、本発明においては特に、水分、溶解性、ハンドリングの面からフレーク状に成型された固形物の使用が好ましい。

アルカリ金属水酸化物の使用量はフェノール樹脂混合物の水酸基 1 モルに対して通常 0.90～1.5 モルであり、好ましくは 0.95～1.25 モル、より好ましくは 0.99～1.15 モルである。

[0036] 反応を促進するためにテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の 4 級アンモニウム塩を触媒として添加してもかまわない。4 級アンモニウム塩の使用量としては本発明で使用するフェノール混合物の水酸基 1 モルに対し通常 0.1～15 g であり、好ましくは 0.2～10 g である。

[0037] 本反応においては上記エピハロヒドリンに加え、非極性プロトン溶媒（ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ジメチルイミダゾリジノン等、本発明においてはジメチルスルホキシド、ジオキサンが好ましい。）や、炭素数 1～5 のアルコールを併用することが好ましい。炭素数 1～5 のアルコールとしてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類である（本発明においてはメタノールが好ましい。）。非極性プロトン溶媒もしくは炭素数 1～5 のアルコールの使用量はエピハロヒドリンの使用量に対し通常 2～50 重量%、好ましくは 4～25 重量%である。また、共沸脱水等の手法により、系内の水分をコントロールしながらエポキシ化を行ってもかまわない。

反応系中の水分が多い場合には、得られたエポキシ樹脂混合物において電気信頼性が低下することがあり、水分は 5 %以下にコントロールして合成することが好ましい。また、非極性プロトン溶媒を使用してエポキシ樹脂混合物を得た際には、電気信頼性に優れるエポキシ樹脂混合物が得られるため、非極性プロトン溶媒は好適に使用できる。

[0038] 反応温度は通常 30～90℃であり、好ましくは 35～80℃である。特に本発明においては、より高純度なエポキシ化のために 60℃以上が好まし

く、還流条件に近い条件での反応が特に好ましい。反応時間は通常0.5～10時間であり、好ましくは1～8時間、特に好ましくは1～3時間である。反応時間が短いと反応が進みきらず、反応時間が長くなると副生成物ができることがある。

これらのエポキシ化反応の反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下でエピハロヒドリンや溶媒等を除去する。また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂混合物とするために、回収したエポキシ樹脂混合物を炭素数4～7のケトン化合物（たとえば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。）を溶剤として溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて反応を行い、閉環を確実なものにすることも出来る。この場合アルカリ金属水酸化物の使用量はエポキシ化に使用した本発明で使用するフェノール樹脂混合物の水酸基1モルに対して通常0.01～0.3モル、好ましくは0.05～0.2モルである。反応温度は通常50～120℃、反応時間は通常0.5～2時間である。

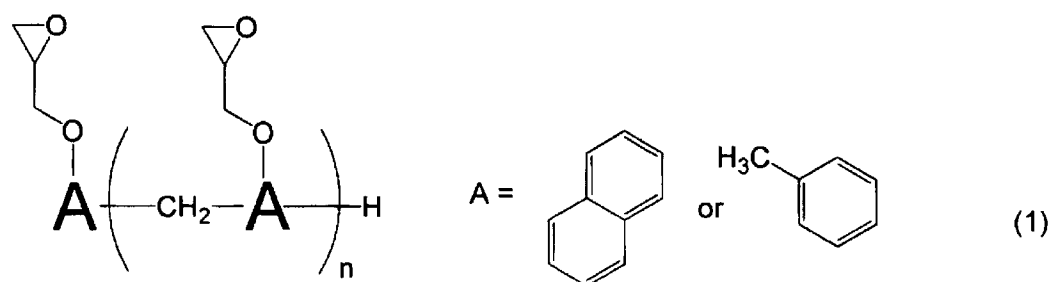
[0039] 反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に加熱減圧下溶剤を留去することにより本発明のエポキシ樹脂混合物が得られる。なお、加熱減圧下、溶剤を留去した後、110～170℃に保った後、100℃以下、より好ましくは80℃以下の板状体（プレート状、シート状、ベルト状等の形状のもの）上に流延もしくは滴下することで、板状、水滴状（マーズル状）等の形状に成型し、取り出すことが好ましい。なお、80℃以下での冷却後、さらに60℃以下で冷却するという段階的な冷却方法でもかまわない。本工程で得られる固形物は透明なアモルファス状、もしくは結晶が分散した白濁した形状を示すが、もし、固形物は透明なアモルファス状であっても50～100℃で30分～10時間加温することで、結晶が分散した白濁した形状となる。

[0040] 本発明のエポキシ樹脂混合物としては、上記式（1）に記載のエポキシ樹脂を含有する。

好適には、下記式（１）に記載のエポキシ樹脂であって、式中、 $n = 1$ である成分、すなわち前記式（５）及び（６）に記載のエポキシ樹脂の含有量が少ないエポキシ樹脂混合物である。また好適には $n = 5$ 以上であるポリマーの含有量がＧＰＣ測定チャートにおける面積百分率で１０～３５面積％であるエポキシ樹脂混合物である。

以下、本明細書において面積%とは特に断りがない限りGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、検出器：RI）で測定して得られたチャートにおける面積百分率（面積%）を示す。

[0041] [化5]

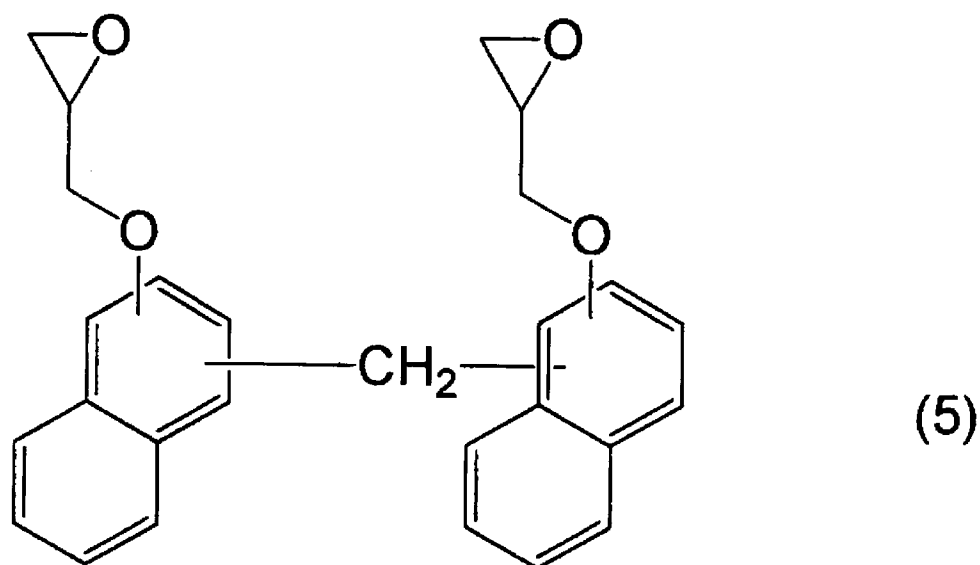


[0042] (式中、nは繰り返し数を示す。nは平均値で2～10の数である。また全てのAが同一となることはない。)

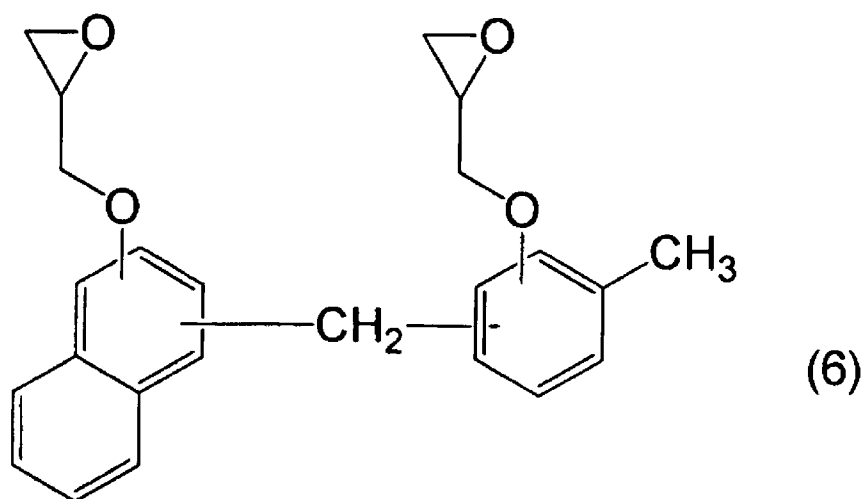
[0043] 下記式（５）及び下記式（６）で表される化合物は、耐熱性、流動性の面では有利であるが、熱分解特性に悪影響を及ぼす。すなわち、下記式（５）及び（６）で表される化合物の含有量が各々９面積％以下（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、検出器：ＲＩ）であることにより、耐熱分解特性をより向上させることができるため好ましい。

[0044]

[化6]



[0045] [化7]

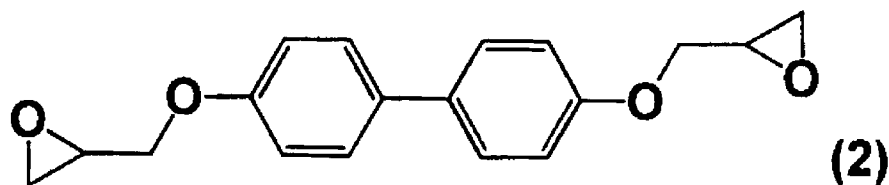


[0046] また本発明のエポキシ樹脂混合物においては同様の2官能成分として以下の化合物を含有する。本化合物も同様に熱分解特性においては少ないことが好ましい。その含有量は20面積%であり、好ましい範囲としては2～18面積%である。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおいては前記式(5)及び(6)の化合物と下記式(2)の化合物が明確に分離できないが

おおよそ分離でき、その比率を判断することができるが、正確な値の算出は困難である。

本発明のエポキシ樹脂混合物においては特に、前記式（５）及び（６）の化合物と下記式（２）の化合物の総量で管理することが好ましく、その総量は２～２０面積％が好ましく、特に５～１８面積％が好ましい。

[0047] [化8]



[0048] 特に前記式（５）の化合物はナフタレン構造同士をつなぐメチレン構造が切れやすく、低分子量化しやすいため熱分解時に分解し放出されやすく、前記式（６）の化合物に関しては分子量が小さいため、硬化物のネットワークにおいてエポキシ基の開環した部分が一部切れると揮発しやすくなるため好ましくない。

また、前記式（１）において $n = 5$ 以上であるポリマーが３５面積％を超えると粘度が高くなりすぎてしまうため、成型が困難になるため好ましくない。ただし、耐熱性の面で１０面積％以上あることが好ましい。

このようなエポキシ樹脂混合物の軟化点は８５～１００℃（環球法）であることが好ましく、特に８５～９５℃の範囲が好ましい。また１００℃を超えると粘度の上昇も大きくなり、成型性の面で好ましくない。尚、本発明の硬化性樹脂組成物は軟化点８０～９０℃のフェノールノボラックと硬化させた際に熱機械特性（ＴＭＡ）の測定において耐熱性で１５０℃を超える。

[0049] 本発明のエポキシ樹脂混合物において前記式（１）における $n = 0$ の化合物が１面積％以下であることが好ましく、特に、グリシドキシナフタレンが１面積％以下であることが熱分解特性の面から好ましい。グリシドキシナフ

タレンを含有する場合、通常0.01～1面積%、さらに好ましくは0.01～0.9面積%、特に好ましくは0.01～0.8面積%含有する。

グリシドキシナフタレンが1面積%を超える場合、混練や成型時の揮発による人体への悪影響、および炉の汚れ、また金型汚れ、成型時の脱型性の悪さなどに影響を及ぼす恐れがある。0.01面積%を下回ろうとすると、多大なエネルギーおよび廃棄物を生成するため、環境・産業として好ましくない。

[0050] また本発明のエポキシ樹脂混合物では、前記式(1)において $n=2, 3, 4$ の総計が40～85面積%であることが好ましい。分子量分布の幅がこの範囲になることで容易に高い耐熱性を持ちながら粘度を低減でき、かつ熱分解特性をより向上させることができる。ここで、 $n=2$ の化合物が耐熱性、熱分解性に優れ、さらに高分子量となりすぎるものでないことから20～50面積%含有していることでより好適な物性を確保することができ、特に20～40面積%であることが好ましい。

なお、本発明における前記式(1)においてナフトール構造とクレゾール構造は必ず含有し、いずれも0にはならない。具体的にはナフトール構造：クレゾール構造＝1：1～5：1が好ましく、特に好ましくは1：1～3：1であり、ナフトール構造の方が多く存在する方が好ましい。

[0051] 本発明のエポキシ樹脂混合物の好ましい樹脂特性としてはエポキシ当量が180～230 g/eq.であることが好ましく、より好ましくは200～220 g/eq.である。エポキシ当量が上記範囲内にあることで、硬化物の耐熱性、電気信頼性により優れたエポキシ樹脂を得ることができる。エポキシ当量が230 g/eq.を越えている場合、エポキシの環が閉環しきらず、官能基を有さない化合物が多く含まれることがあり、エポキシ当量が下がっていないことがある。またこれら閉環しきらなかった化合物の多くには塩素が含有されている場合が多く、電子材料用途としては高温多湿条件での塩素イオンの遊離、およびそれによる配線の腐食が生じることがある。

なお、150℃における溶融粘度(ICI溶融粘度 コーンプレート法)

は $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく粘度が高すぎる場合、トランスファー成型、もしくはコンプレッション成型時に流動性が悪く、未充填部ができてしまい、不良品となってしまう場合があり好ましくなく、粘度が低すぎても、ボイドをかんでしまいやすくなるため、ある程度の粘度はあった方が好ましい。本発明においては特に、 $0.05 \sim 0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が好ましく、特に $0.05 \sim 0.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が好ましい。

[0052] また、本発明のエポキシ樹脂混合物に残存している全塩素としては、好ましくは 1500 ppm 以下、より好ましくは 1200 ppm 以下、特に 900 ppm 以下であることが好ましい。なお、塩素イオン、ナトリウムイオンについては各々 5 ppm 以下が好ましく、より好ましくは 3 ppm 以下である。塩素イオンによる弊害は先に記載した通りである。ナトリウムイオン等のカチオンも、特にパワーデバイス用途においては非常に重要なファクターとなり、高電圧がかかった際の不良モードの一因となる。

[0053] 以下、本発明のエポキシ樹脂混合物を含有する本発明の硬化性樹脂組成物（以下、硬化性樹脂組成物とも称する）について記載する。

本発明の硬化性樹脂組成物においては、硬化剤または重合触媒を必須成分として使用する。

[0054] 本発明の硬化性樹脂組成物には無機フィラーを含有することが好ましい。無機フィラーとしては、結晶シリカ、溶融シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ジルコニア、フォステライト、ステアタイト、スピネル、チタニア、タルク等の粉体またはこれらを球形化したビーズ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。これら無機充填剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物中において通常 $60 \sim 95$ 重量%、特に $70 \sim 90$ 重量%を占める量が好適に用いられる。

60 重量%をきると吸水率、線膨張率が高すぎる恐れがあり、また 95 重量%を超えると均一に混練ができなくなる恐れがある。また流動性に課題が出て、未充填なく封止することが難しくなる場合がある。

[0055] 以下、本発明の硬化性樹脂組成物の配合比率、および他の配合物について記載する。

[0056] 用い得る重合触媒（以下、硬化促進剤ともいう。）の具体例としては、２－メチルイミダゾール、２－エチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール等のイミダゾール類、２－（ジメチルアミノメチル）フェノール、１，８－ジアザ－ビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７等の第３級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラブチルアンモニウム塩、トリイソプロピルメチルアンモニウム塩、トリメチルデカニルアンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウム塩などの４級アンモニウム塩、トリフェニルベンジルフォスフォニウム塩、トリフェニルエチルフォスフォニウム塩、テトラブチルフォスフォニウム塩などの４級フォスフォニウム塩（４級塩のカウンターイオンはハロゲン、有機酸イオン、水酸化物イオンなど、特に指定は無いが、特に有機酸イオン、水酸化物イオンが好ましい。）
、オクチル酸スズ等の金属化合物等が挙げられる。硬化促進剤を用いる場合は、エポキシ樹脂１００重量部に対して通常０．０１～５．０重量部が必要に応じ用いられる。

[0057] 硬化性樹脂組成物において、本発明のエポキシ樹脂混合物以外に他のエポキシ樹脂を併用することが出来る。併用する場合、全エポキシ樹脂中に占める割合は３０重量％以上が好ましく、特に４０重量％以上が好ましい。

[0058] 他のエポキシ樹脂の具体例としては、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂などが挙げられる。具体的には、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳ、チオジフェノール、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、４，４’－ビフェノール、２，２’－ビフェノール、３，３’，５，５’－テトラメチル－〔１，１’－ビフェニル〕－４，４’－ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、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、フェノール類（

フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシアセトフェノン、o-ヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4, 4'-ビス（クロルメチル）-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ビス（メトキシメチル）-1, 1'-ビフェニル、1, 4-ビス（クロロメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（メトキシメチル）ベンゼン等との重縮合物及びこれらの変性物、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類、アルコール類から誘導されるグリシジルエーテル化物、脂環式エポキシ樹脂、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等のシルセスキオキサン系のエポキシ樹脂（鎖状、環状、ラダー状、あるいはそれら少なくとも2種以上の混合構造のシロキサン構造にグリシジル基、および／またはエポキシシクロヘキサン構造を有するエポキシ樹脂）等の固形または液状エポキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0059] 本発明の硬化性樹脂組成物が含有する硬化剤としては、例えばフェノール樹脂、フェノール系化合物、アミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、カルボン酸系化合物などが挙げられる。併用する場合、硬化剤中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。

用いうる硬化剤の具体例としては以下の通りである。

フェノール樹脂、フェノール化合物；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-тетраметил- [1, 1'-ビフェニル] -4, 4'-ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリス-（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1, 2, 2-тетракис（4-ヒドロキシフェニル）エタン、フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール

、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシアセトフェノン、o-ヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフラール、1,4'-ビス(クロロメチル)ベンゼン、1,4'-ビス(メトキシメチル)ベンゼン等との重縮合物及びこれらの変性物、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類、テルペンとフェノール類の縮合物などのポリフェノール類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0060] 併用において好ましいフェノール樹脂としては、フェノールアラルキル樹脂(芳香族アルキレン構造を有する樹脂)が挙げられ、特に好ましくはフェノール、ナフトール、クレゾールから選ばれる少なくとも一種を有する構造であり、そのリンカーとなるアルキレン部が、ベンゼン構造、ナフタレン構造から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする樹脂(具体的にはザイロック、ナフトールザイロック、フェノール-ナフタレンノボラック樹脂などが挙げられる。)である。

[0061] アミン系化合物、アミド系化合物;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より合成されるポリアミド樹脂などの含窒素化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0062] 酸無水物系化合物、カルボン酸系化合物;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、無水ナジック酸、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、ブタンテトラカルボン酸無水物、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカル

ボン酸無水物、メチルビスシクロ〔2，2，1〕ヘプタン-2，3-ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン-1，3，4-トリカルボン酸-3，4-無水物、などの酸無水物；各種アルコール、カルビノール変性シリコーン、と前述の酸無水物との付加反応により得られるカルボン酸樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0063] その他の併用し得る硬化剤としては、イミダゾール、トリフルオロボラン-アミン錯体、グアニジン誘導体の化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

本発明においては特に信頼性の面からフェノール樹脂の使用が好ましい。

[0064] 本発明の硬化性樹脂組成物において硬化剤の使用量は、全エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7～1.2当量が好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.7当量に満たない場合、あるいは1.2当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られないことがある。

[0065] 本発明の硬化性樹脂組成物においては、硬化剤とともに硬化促進剤を併用しても差し支えない。用い得る硬化促進剤の具体例としては前記のものが挙げられる。硬化促進剤を用いる場合は、エポキシ樹脂100重量部に対して通常0.01～5.0重量部が必要に応じ用いられる。

[0066] 本発明の硬化性樹脂組成物には、リン含有化合物を難燃性付与成分として含有させることもできる。リン含有化合物としては反応型のものでも添加型のものでもよい。リン含有化合物の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2，6-ジキシリレニルホスフェート、1，3-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、1，4-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、4，4'-ビフェニル（ジキシリレニルホスフェート）等のリン酸エステル類；9，10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10

ーオキサイド、10（2，5－ジヒドロキシフェニル）－10H－9－オキサ－10－ホスファフェナントレン－10－オキサイド等のホスファン類；エポキシ樹脂と前記ホスファン類の活性水素とを反応させて得られるリン含有エポキシ化合物、赤リン等が挙げられるが、リン酸エステル類、ホスファン類またはリン含有エポキシ化合物が好ましく、1，3－フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、1，4－フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、4，4’－ビフェニル（ジキシリレニルホスフェート）またはリン含有エポキシ化合物が特に好ましい。リン含有化合物の含有量はリン含有化合物／全エポキシ樹脂＝0.1～0.6（重量比）が好ましい。0.1以下では難燃性が不十分である恐れがあり、0.6以上では硬化物の吸湿性、誘電特性が低下することがある。

[0067] さらに本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて酸化防止剤を添加しても構わない。使用できる酸化防止剤としては、フェノール系、イオウ系、リン系酸化防止剤が挙げられる。酸化防止剤は単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。酸化防止剤の使用量は、本発明の硬化性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対して、通常0.008～1重量部、好ましくは0.01～0.5重量部である。

[0068] フェノール系酸化防止剤の具体例として、2，6－ジ－t－ブチル－p－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2，6－ジ－t－ブチル－p－エチルフェノール、ステアリル－β－（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、イソオクチル－3－（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、2，4－ビス－（n－オクチルチオ）－6－（4－ヒドロキシ－3，5－ジ－t－ブチルアニリノ）－1，3，5－トリアジン、2，4－ビス〔（オクチルチオ）メチル〕－o－クレゾール、等のモノフェノール類；2，2’－メチレンビス（4－メチル－6－t－ブチルフェノール）、2，2’－メチレンビス（4－エチル－6－t－ブチルフェノール）、4，4’－チオビス（3－メチル－6－t－ブチルフェノール）、4，4’－ブチリデンビス（3－メチル－6－t

ーブチルフェノール)、トリエチレングリコールービス [3- (3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールービス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、N, N'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、2, 2-チオージエチレンビス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2- $\{\beta$ - (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ} エチル] 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルスルホン酸エチル) カルシウム等のビスフェノール類; 1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス- [メチレン-3- (3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビス [3, 3'-ビス- (4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル) ブチリックアシッド] グリコールエステル、トリス- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) -S-トリアジン-2, 4, 6- (1 H, 3 H, 5 H) トリオン、トコフェノール等の高分子型フェノール類が例示される。

[0069] イオウ系酸化防止剤の具体例として、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート等が例示される。

[0070] リン系酸化防止剤の具体例として、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールホスフ

アイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビ（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビ（２，４－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ホスファイト、ビス〔２－ｔ－ブチル－６－メチル－４－〔２－（オクタデシルオキシカルボニル）エチル〕フェニル〕ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類；９，１０－ジヒドロ－９－オキサー１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイド、１０－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－９，１０－ジヒドロ－９－オキサー１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイド、１０－デシロキシ－９，１０－ジヒドロ－９－オキサー１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類などが例示される。

[0071] これらの酸化防止剤はそれぞれ単独で利用できるが、２種以上を組み合わせ併用しても構わない。特に本発明においてはリン系の酸化防止剤が好ましい。

[0072] さらに本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて光安定剤を添加しても構わない。

光安定剤としては、ヒンダートアミン系の光安定剤、特にHALS等が好適である。HALSとしては特に限定されるものではないが、代表的なものとしては、ジブチルアミン・１，３，５－トリアジン・N，N’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－１，６－ヘキサメチレンジアミンとN－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）ブチルアミンの重縮合物、コハク酸ジメチル－１－（２－ヒドロキシエチル）－４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ〔〔６－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）アミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル〕〔（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ〕ヘキサメチレン〕〔（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペ

リジル) イミノ}]、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) [[3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフェニル] メチル] ブチルマロネート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、2- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2-*n*-ブチルマロン酸ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、等が挙げられる。HALS は1種のみが用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

[0073] さらに本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じてバインダー樹脂を配合することも出来る。バインダー樹脂としてはブチラール系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシナイロン系樹脂、NBR-フェノール系樹脂、エポキシNBR系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコーン系樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。バインダー樹脂の配合量は、硬化物の難燃性、耐熱性を損なわない範囲であることが好ましく、エポキシ樹脂成分100重量部に対して通常0.05～50重量部、好ましくは0.05～20重量部が必要に応じて用いられる。

[0074] また、本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じてシアネート樹脂、マレイミド樹脂、ベンゾオキサジン等の耐熱性向上のための樹脂を配合しても構わず、その配合量は、エポキシ樹脂成分100重量部に対して通常10～50重量部、好ましくは15～40重量部が必要に応じて用いられる。

更に本発明の硬化性樹脂組成物には、シランカップリング剤、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、界面活性剤、染料、顔料、紫外線吸収剤等の種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂を添加することができ、硬化性樹脂組成物の総量に対し、通常0.05重量%～1.5重量%、特に0.05～1.0重量%である。

[0075] 本発明の硬化性樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得られ

る。本発明の硬化性樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることができる。例えばエポキシ樹脂混合物と硬化剤および／または硬化促進剤、リン含有化合物、バインダー樹脂、無機充填材及び配合剤などを必要に応じて粉碎後、押出機、ニーダ、ロール等を用いて混合して硬化性樹脂組成物を得、その硬化性樹脂組成物をさらに粉碎、タブレット状もしくは粒状としトランスファー成型機、もしくは圧縮成型機などを用いて140～220℃で成型し、さらに100～220℃で1～10時間加熱することにより本発明の硬化物を得ることができる。

[0076] 本発明の半導体装置は、プリント配線板に半導体素子を実装、本発明のエポキシ樹脂組成物を粒状またはタブレット状に成型後、半導体チップを覆い、175℃以上250℃以下で成型して得られる。半導体素子の実装方法、封止方法は特に限定されない。例えば、フリップチップボンダーなどを用いて多層プリント配線板上の接続用電極部と半導体素子の半田バンプの位置合わせを行う。その後、半田バンプを融点以上に加熱し、プリント配線板と半田バンプとを溶融接合することにより接続する。次に、プリント配線板と半導体素子との間に液状封止樹脂を充填し、硬化させる。これにより、半導体装置が得られる。こうして得られた半導体装置は、優れた耐熱性および耐熱分解性を有することから、特に車載用のパワーデバイスなどに有用である。

実施例

[0077] 次に本発明を実施例により更に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部である。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

以下に実施例で用いた各種分析方法について記載する。

エポキシ当量： J I S K 7 2 3 6 (I S O 3 0 0 1) に準拠

I C I 溶融粘度： J I S K 7 1 1 7 - 2 (I S O 3 2 1 9) に準拠

軟化点： J I S K 7 2 3 4 に準拠

G P C :

カラム (Shodex KF-603、KF-602.5、KF-602、KF-601x2)

連結溶離液はテトラヒドロフラン

流速は0.5 ml/min.

カラム温度は40℃

検出：RI (示差屈折検出器)

[0078] 以下、実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。

[0079] (合成例1)

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながらβ-ナフトール144部、オルソクレゾール65部、メチルイソブチルケトン220部を加え、ここに48部の25%の濃度の水酸化ナトリウム水溶液を添加後、10℃で35%の濃度のホルマリン88.4部を滴下し、10℃で2時間攪拌した後、35%の濃塩酸を32部加え、中和した後、30℃で3時間攪拌した。得られた反応液にメチルイソブチルケトン100部、水100部を加えた後、水層を廃棄し、さらにパラホルムアルデヒド4.6部とp-トルエンスルホン酸を加え75℃で4時間かけて前記式(3)の化合物を熱分解しながらノボラック化反応を行った。

反応終了後30%の水酸化ナトリウム水溶液5部を添加し、水洗後、有機層を取り出し、溶剤をロータリーエバポレータで留去した。

再度この樹脂をトルエン300部に溶解した。この時の前記式(3)の化合物の含有量は1.5面積%、前記式(4)の化合物は31面積%、残留ナフトールは4面積%であった。

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、この溶液を仕込んだ後、更にパラトルエンスルホン酸1部を加え、80℃に昇温した後、ホルマリン15部を加え、1時間攪拌後、110℃まで徐々に水を抜きながら昇温し、還流条件で3時間反応を行った。その後水洗し、得られた有機層をロータリーエバポレータで減圧下で溶剤を留去することで本発明で使用するフェノール樹脂(BN1)213部を得た。

得られたフェノール樹脂の軟化点は138.1℃、前記式(3)の化合物0.2面積%、(4)の化合物4.8面積%、残留ナフトールは0.2面積%、残留クレゾールは0.1%以下であった。また、水酸基当量は141g/eq.であった。

[0080] (合成例2)

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながらβ-ナフトール134部、α-ナフトール10部、オルソクレゾール55部、メチルイソブチルケトン150部を加え、ここに35%濃塩酸20部を加えた後、ホルマリン75部を添加し、10℃で5時間、45℃で4時間反応した。この際、前記式(3)の化合物の含有量は39面積%、前記式(4)の化合物は21面積%であった。

ここで、水層を抜き出した後、さらにパラホルムアルデヒド15部、p-トルエンスルホン酸2部を加え80℃まで昇温し、前記式(3)を熱分解しながらノボラック化反応を行った。

反応終了後30%の水酸化ナトリウム水溶液5部を添加し、水洗後、有機層を取り出し、溶剤をロータリーエバポレータで留去することで本発明で使用するフェノール樹脂(BN2)212部を得た。

得られたフェノール樹脂の軟化点は134.4℃、前記式(3)の化合物は1.9面積%、(4)の化合物は4.7面積%、残留ナフトールは0.8面積%、残留クレゾールは0.1%以下であった。また、水酸基当量は148g/eq.であった。

[0081] (合成例3)

日本国特許3935584号公報に準拠し、下記の合成を行った。

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながらβ-ナフトール288部、オルソクレゾール108部、メチルイソブチルケトン841部を加えた。ここにパラホルムアルデヒドを67部添加し、25℃で2時間反応を行った。反応終了後、35%濃塩酸41部を加え中和した後、p-トルエンスルホン酸5.7部を添加し、25℃で2時間、80℃

で2時間反応を行った。その後反応液が中性になるまで水洗し、油層の溶剤などを加熱減圧下留去し、フェノール樹脂BN3を410部を得た。

得られたフェノール樹脂の軟化点は108℃、前記式(3)の化合物は8面積%、(4)の化合物は36面積%、残留ナフトールは3.5面積%、残留クレゾールは0.1%以下であった。また、水酸基当量は140g/eq.であった。

[0082] (実施例1)

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら本発明で使用するフェノール樹脂(BN1)92.6部、4,4'-ビフェノール21.2部、エピクロロヒドリン416部、ジメチルスルホキシド95.8部を加え、攪拌下で溶解し、45℃にまで昇温した。次いでフレーク状の水酸化ナトリウム42部を90分かけて分割添加した後、更に45℃で2時間、70℃で75分反応を行った。反応終了後、油層からロータリーエバポレーターを用いて減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤類を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン352部を加え溶解し、水洗後、75℃にまで昇温した。攪拌下で30重量%の水酸化ナトリウム水溶液13部を加え、1時間反応を行った後、油層の洗浄水が中性になるまで水洗を行い、得られた溶液から、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下にメチルイソブチルケトン等を留去することで本発明のエポキシ樹脂混合物(EP1)153部を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は187g/eq.、軟化点108℃、150℃における|C|溶融粘度は0.60Pa·sであった。

原料から算出したジグリシジルオキシビフェニルの理論量は20%。これに対し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーより算出したジグリシジルオキシビフェニルの量は約16.9面積%であった。このことから約3.1%のビフェノール構造がクレゾールノボラック構造に取り込まれたことがわかる。なお、上記式(1)のn=2よりも分子量の小さな化合物の総量は19.6面積%であり、かつn=5以上の化合物は23面積%であった。

[0083] (実施例2)

還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら本発明で使用するフェノール樹脂(BN2)92.6部、4,4'-ビフェノール21.2部、エピクロロヒドリン416部、ジメチルスルホキシド95.8部を加え、攪拌下で溶解し、45℃にまで昇温した。次いでフレーク状の水酸化ナトリウム42部を90分かけて分割添加した後、更に45℃で2時間、70℃で75分反応を行った。反応終了後、油層からロータリーエバポレーターを用いて減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤類を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン352部を加え溶解し、水洗後、75℃にまで昇温した。攪拌下で30重量%の水酸化ナトリウム水溶液13部を加え、1時間反応を行った後、油層の洗浄水が中性になるまで水洗を行い、得られた溶液から、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下にメチルイソブチルケトン等を留去することで本発明のエポキシ樹脂混合物(EP2)160部を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は187g/eq.、軟化点109℃、150℃における|C|溶融粘度は0.29Pa·s、平均分子量Mwは2019であった。

原料から算出したジグリシジルオキシビフェニルの理論量は9.8%。これに対し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーより算出したジグリシジルオキシビフェニルの量は8.1面積%であった。このことから1.2%のビフェノール構造がクレゾールノボラック構造に取り込まれたことがわかる。なお、上記式(1)のn=2よりも分子量の小さな化合物の総量は10.5面積%であり、かつn=5以上の化合物は22面積%であった。

[0084] (比較例A)

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながらフェノール樹脂(BN3)90.0部、4,4'-ビフェノール23.3部、エピクロロヒドリン416部、ジメチルスルホキシド95.8部を加え、攪拌下で溶解し、45℃にまで昇温した。次いでフレーク状の水酸化ナトリウム42部を90分かけて分割添加した後、更に45℃で2時間、70

℃で75分反応を行った。反応終了後、油層からロータリーエバポレーターを用いて減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤類を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン352部を加え溶解し、水洗後、75℃にまで昇温した。攪拌下で30重量%の水酸化ナトリウム水溶液13部を加え、1時間反応を行った後、油層の洗浄水が中性になるまで水洗を行い、得られた溶液から、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下にメチルイソブチルケトン等を留去することで比較例のエポキシ樹脂混合物（EP3）149部を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は179 g / eq.、軟化点111℃、150℃における1℃溶融粘度は0.43 Pa·s、平均分子量M_wは2410であった。

原料から算出したジグリシジルオキシビフェニルの理論量は22面積%。これに対し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーより算出したジグリシジルオキシビフェニルの量は19.3面積%であった。このことから2.7%のビフェノール構造がクレゾールノボラック構造に取り込まれたことがわかる。なお、上記式（1）のn=2よりも分子量の小さな化合物の総量は24.5面積%であり、かつn=5以上の化合物は19面積%であった。

[0085]（比較例1）

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながらKAYAHARD CBN（軟化点は89℃、前記式（5）の化合物0.3面積%、（6）の化合物31面積%、残留ナフトールは1.6面積%、残留クレゾールは0.1%以下であった。また、水酸基当量は140 g / eq.）98.4部、4,4'-ビフェノール16.8部、エピクロロヒドリン416部、ジメチルスルホキシド95.8部を加え、攪拌下で溶解し、45℃にまで昇温した。次いでフレーク状の水酸化ナトリウム42部を90分かけて分割添加した後、更に45℃で2時間、70℃で75分反応を行った。反応終了後、油層からロータリーエバポレーターを用いて減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤類を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン352部を加え溶解し、水洗後、75℃にまで昇温した。攪拌下で30重

量%の水酸化ナトリウム水溶液 13部を加え、1時間反応を行った後、油層の洗浄水が中性になるまで水洗を行い、得られた溶液から、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下にメチルイソブチルケトン等を留去することで比較例のエポキシ樹脂混合物（EP4）149部を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は195 g / eq.、軟化点98℃、150℃における100℃の融粘度は0.95 Pa・sであった。

原料から算出したジグリシジルオキシビフェニルの理論量は15.7%。これに対し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーより算出したジグリシジルオキシビフェニルの量は13.1面積%であった。このことから2.6%のビフェノール構造がクレゾールノボラック構造に取り込まれたことがわかる。なお、上記式（1）のn=2よりも分子量の小さな化合物の総量は40.3面積%であり、かつn=5以上の化合物は3面積%であった。

[0086]（比較例2）

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながらKAYAHARD NHN（軟化点は89℃、前記式（5）、（6）の化合物の総量が6.8面積%、残留ナフトールは4.3面積%、残留クレゾールは0.1%以下であった。また、水酸基当量は143 g / eq.）107部、4,4'-ビフェノール23.3部、エピクロロヒドリン416部、ジメチルスルホキシド95.8部を加え、攪拌下で溶解し、45℃にまで昇温した。次いでフレーク状の水酸化ナトリウム42部を90分かけて分割添加した後、更に45℃で2時間、70℃で75分反応を行った。反応終了後、油層からロータリーエバポレーターを用いて減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤類を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン352部を加え溶解し、水洗後、75℃にまで昇温した。攪拌下で30重量%の水酸化ナトリウム水溶液13部を加え、1時間反応を行った後、油層の洗浄水が中性になるまで水洗を行い、得られた溶液から、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下にメチルイソブチルケトン等を留去することで比較例のエポキシ樹脂混合物（EP5）175部を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ

当量は 196 g/eq. 、軟化点 98°C 、 150°C における η 溶融粘度は $0.15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

前記式 (1) における $n=2$ よりも分子量の小さな化合物の総量は 24 面積% であった。かつ $n=5$ 以上の化合物は 15 面積% 以下 (明確にピークがわかれな) であった。

[0087] 実施例 4 ~ 7 および比較例 3 ~ 6

<TMA測定条件>

熱機械測定装置: TA-instruments 製、TMA-2980

測定温度範囲: $40^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$

昇温速度: $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$

<DMA測定条件>

動的粘弾性測定器: TA-instruments 製、DMA-2980

測定温度範囲: $-30^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$

温速度: $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$

試験片サイズ: $5 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ に切り出した物を使用した (厚みは約 $800 \mu\text{m}$)。

解析条件

T_g : DMA測定に於ける $\tan \delta$ のピーク点 ($\tan \delta_{\text{MAX}}$) を T_g とした。

<耐熱分解特性測定条件>

TG-DTAにて測定 ($T_d 5$)

測定サンプル: 粉状 ($100 \mu\text{m}$ メッシュ通過、 $75 \mu\text{m}$ メッシュオン) $5 - 10 \text{ mg}$

測定条件: 昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ Air flow $200 \text{ ml}/\text{min.}$

5%重量減少温度を測定した。

[0088]

[表1]

[表 1]

配合組成		実施例4	実施例5	比較例3	比較例4	比較例5
		20	20.5	19.3	19.5	19.6
エポキシ樹脂	EP1					
	EP2					
	EP3					
	EP4					
	EP5					
硬化剤	フェノールノボラック	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	トリフェニルホスフィン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硬化物性耐熱性	Tg(TMA)	161°C	162°C	145°C	141°C	155°C
	tan δ MAX(DMA)	205°C	209°C	172°C	170°C	201°C
	Td5	321°C	324°C	307°C	301°C	309°C

フェノールノボラック： 明和化成工業製 H-1
 硬化促進剤： トリフェニルホスフィン 北興化学製 TPP
 硬化促進剤使用量：1 phr 対エポキシ樹脂
 エポキシ樹脂・硬化剤比率： 等当量
 硬化条件： 175°Cトランスファーモールドニング 160°C2時間180°C6時間

[0089] [表2]

[表 2]

配合組成		実施例7	比較例6
		20	19.5
エポキシ樹脂	EP1		
	EP3		
硬化剤	フェノールアルキル樹脂	7.0	7.0
	フェノールノボラック	4.8	4.8
硬化促進剤	2E4MZ	0.2	0.2
硬化物性耐熱性	Tg(TMA)	154°C	140°C
	tan δ MAX(DMA)	205°C	169°C
	Td5	329°C	315°C

フェノールアルキル樹脂： 三井化学製 ミレックスXLC-31
 フェノールノボラック： 明和化成工業製 H-1
 硬化促進剤： 2E4MZ 四国化成製 イミダゾール触媒
 硬化促進剤使用量：1 phr 対エポキシ樹脂
 硬化条件： 175°Cトランスファーモールドニング 160°C2時間180°C

[0090] 本結果より、本発明のエポキシ樹脂混合物を用いた組成物の硬化物は高い耐熱性と耐熱分解特性を両立できることがわかる。

[0091] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2014年3月11日付で出願された日本国特許出願（特願2014-047563）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明のエポキシ樹脂混合物は、耐熱性が高くかつ耐熱分解特性に優れるので、本発明のエポキシ樹脂混合物を含む硬化性樹脂組成物は、電気電子材

料用途、特に半導体の封止剤、薄膜基板材料として有用である。

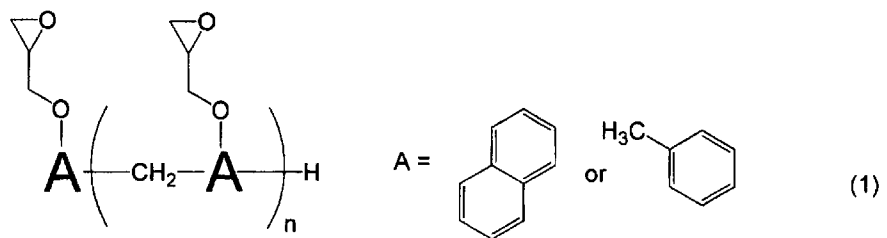
請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される化合物と下記式（２）で表される化合物を含有し、

２官能エポキシ樹脂の含有量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定チャートにおける面積百分率で２０面積％以下であり、

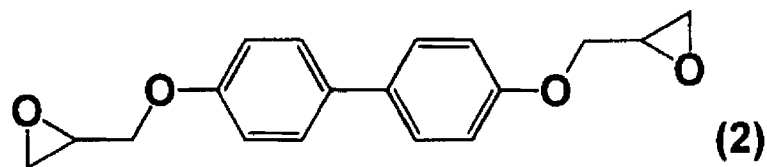
軟化点が８０～１１０℃（ISO ４６２５－２準拠）であるエポキシ樹脂混合物。

[化1]



（式（１）中、 n は繰り返し数を示す。 n は平均値で２～１０の数である。また全ての A が同一となることはない。）

[化2]



[請求項2] 前記式（２）で表される化合物の含有量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定チャートにおける面積百分率で２～１８面積％である請求項１に記載のエポキシ樹脂混合物。

[請求項3] 軟化点が１２０～１５０℃であるナフトール・クレゾール混合ノボ

ラック樹脂と4, 4'-ビフェノールを混合し、塩基性条件下、エピハロヒドリンと反応させて得られる請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂混合物。

[請求項4] 150℃における溶融粘度が0.05 Pa・s以上0.5 Pa・s以下である請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂混合物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂混合物と硬化剤を含有する硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項1～4のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂混合物と重合触媒を含有する硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 請求項5又は6に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

[請求項8] 請求項5又は6に記載の硬化性樹脂組成物を粒状またはタブレット状に成型後、半導体チップを覆い、175℃以上250℃以下で成型して得られる半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/06(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/06, C08L63/00, H01L23/29, H01L23/31

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-080316 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 26 March 1999 (26.03.1999), claims; paragraphs [0009], [0012], [0014], [0015], [0018], [0021], [0022]; examples; particularly, example 5 (Family: none)	1-8
E, X	JP 2015-067614 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 13 April 2015 (13.04.2015), claims; paragraphs [0025], [0026], [0028], [0068], [0069]; examples (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April 2015 (15.04.15)

Date of mailing of the international search report
28 April 2015 (28.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056917

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-043531 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 16 February 1999 (16.02.1999), claims; examples; entire text & JP 2005-330496 A & US 6043333 A & GB 2316407 A & GB 9718017 A0 & DE 19736637 A & CN 1174851 A & MY 120945 A & KR 10-0430576 B	1-8
A	JP 11-171954 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 29 June 1999 (29.06.1999), claims; examples; entire text (Family: none)	1-8
A	JP 09-291127 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 11 November 1997 (11.11.1997), claims; examples; entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2000-053739 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 22 February 2000 (22.02.2000), claims; examples; entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2013-056987 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), claims; examples; entire text & WO 2013/035808 A & TW 201313769 A & CN 103906782 A & KR 10-2014-0071357 A	1-8
A	JP 2011-001483 A (DIC Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims; examples; entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2011-026385 A (DIC Corp.), 10 February 2011 (10.02.2011), claims; examples; entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/06(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/06, C08L63/00, H01L23/29, H01L23/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 11-080316 A（日本化薬株式会社）1999.03.26, 特許請求の範囲、[0009]、[0012]、[0014]、[0015]、 [0018]、[0021]、[0022]、実施例、特に実施例5 (ファミリーなし)	1-8
E, X	JP 2015-067614 A（日本化薬株式会社）2015.04.13, 特許請求の範囲、[0025]、[0026]、[0028]、[0068]、 [0069]、実施例（ファミリーなし）	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松岡 弘子

4 J

3 3 4 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-043531 A (日本化薬株式会社) 1999. 02. 16, 特許請求の範囲、実施例及び全文 & JP 2005-330496 A & US 6043333 A & GB 2316407 A & GB 9718017 A0 & DE 19736637 A & CN 1174851 A & MY 120945 A & KR 10-0430576 B	1-8
A	JP 11-171954 A (日本化薬株式会社) 1999. 06. 29, 特許請求の範囲、実施例及び全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 09-291127 A (日本化薬株式会社) 1997. 11. 11, 特許請求の範囲、実施例及び全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-053739 A (日本化薬株式会社) 2000. 02. 22, 特許請求の範囲、実施例及び全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2013-056987 A (日本化薬株式会社) 2013. 03. 28, 特許請求の範囲、実施例及び全文 & WO 2013/035808 A & TW 201313769 A & CN 103906782 A & KR 10-2014-0071357 A	1-8
A	JP 2011-001483 A (D I C株式会社) 2011. 01. 06, 特許請求の範囲、実施例及び全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2011-026385 A (D I C株式会社) 2011. 02. 10, 特許請求の範囲、実施例及び全文 (ファミリーなし)	1-8