

明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂組成物、その硬化物、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、及び半導体封止材料

技術分野

[0001] 本発明は得られる硬化物が、耐熱性や耐湿耐半田性、難燃性、誘電特性、硬化反応時の硬化性に優れ、半導体封止材、プリント回路基板、塗料、注型用途等に好適に用いる事が出来る熱硬化性樹脂組成物、その硬化物、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、及び該熱硬化性樹脂を用いた半導体封止材料に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂及びその硬化剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物は、高耐熱性、耐湿性、低粘性等の諸物性に優れる点から半導体封止材やプリント回路基板等の電子部品、電子部品分野、導電ペースト等の導電性接着剤、その他接着剤、複合材料用マトリックス、塗料、フォトレジスト材料、顕色材料等で広く用いられている。

[0003] 近年、これら各種用途、とりわけ先端材料用途において、耐熱性、耐湿耐半田性に代表される性能の一層の向上が求められている。例えば、半導体封止材料分野では、BGA、CSPといった表面実装パッケージへの移行、更に鉛フリー半田への対応により、リフロー処理温度が高温化するに至り、よって、これまでに増して耐湿耐半田性に優れる電子部品封止樹脂材料が求められている。

[0004] 更に近年、環境調和の観点からハロゲン系難燃剤排除の動きがより一層高まり、ハロゲンフリー系で高度な難燃性を発現するエポキシ樹脂及びフェノール樹脂（硬化剤）が求められている。

[0005] かかる要求特性に応える電子部品封止材料用フェノール樹脂及びエポキシ樹脂としては、例えば、フェノール樹脂とベンジルクロライド等のベンジル

化剤をアルカリ条件反応させベンジルエーテル構造を導入したエポキシ樹脂又は硬化剤（フェノール樹脂）を用いたものが（例えば、特許文献１、２参照）が開示されている。

[0006] 然しながら、前記特許文献１又は２に記載されたエポキシ樹脂及びフェノール樹脂は、難燃性は改善されているものの近年要求されているより高度なレベルには達しておらず、また、耐湿耐半田性も十分なものでなかった。

[0007] このように、電子部品関連材料の分野においては、高度な難燃性と耐湿耐半田性とを兼備したエポキシ樹脂組成物は得られていないのが現状であった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献１：特開２００９－２８６９４４号公報

特許文献２：特開２００９－２８６９４９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 従って、本発明が解決しようとする課題は、近年の電子部品関連材料に要求される高度な耐湿耐半田性と、環境調和のためハロゲンフリーで高い難燃性を実現する熱硬化性樹脂組成物、その硬化物、及び該熱硬化性樹脂組成物を用いた半導体封止材料、並びにこれらの性能を与えるフェノール系樹脂、及びエポキシ樹脂を提供することにある。

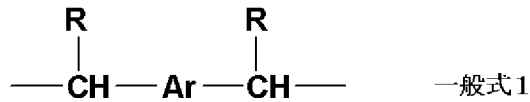
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基をフェノール樹脂又はエポキシ樹脂中の芳香核に導入することにより、低粘度で耐湿耐半田性とハロゲンフリーで高い難燃性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明は、エポキシ樹脂（Ａ）及びフェノール系樹脂（Ｂ）を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物であって、前記フェノール系樹脂（Ｂ）が、

ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（p h 1）、フェノール性水酸基含有芳香族炭化水素基（p h 2）、並びに、下記一般式 1

[0012] [化1]



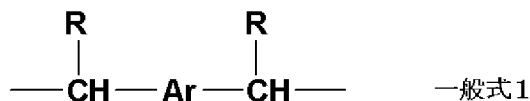
（式中、A r はフェニレン基又はビフェニレン基を表し、R は独立的に水素原子又はメチル基を表す。）

で表される 2 価のアラルキル基（X）の各構造部位を有しており、且つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（p h 1）及び前記フェノール性水酸基含有芳香族炭化水素（p h 2）からなる群から選択される芳香族炭化水素基の複数が、前記 2 価のアラルキル基（X）を介して結合した構造を有するフェノール樹脂であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物（以下、この熱硬化性樹脂組成物を「熱硬化性樹脂組成物（I）」と略記する）に関する。

[0013] 更に、本発明は、上記熱硬化性樹脂組成物（I）を硬化反応させてなることを特徴とするエポキシ樹脂硬化物に関する。

[0014] 更に、本発明は、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（p h 1）、フェノール性水酸基含有芳香族炭化水素基（p h 2）、並びに、下記一般式 1

[0015] [化2]



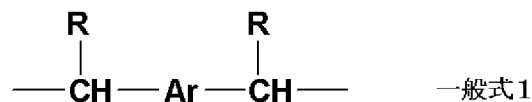
（式中、A r はフェニレン基又はビフェニレン基を表し、R は独立的に水素原子又はメチル基を表す。）

で表される 2 価のアラルキル基（X）の各構造部位を有しており、且つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（p h 1）及び前記フェノール性水酸基含有芳香族炭化水素（p h 2）

からなる群から選択される芳香族炭化水素基の複数が、前記 2 価のアラルキル基（X）を介して結合した構造を分子構造内に有するフェノール樹脂に関する。

[0016] 更に、本発明は、エポキシ樹脂（A'）及び硬化剤（B'）を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物であって、前記エポキシ樹脂（A'）が、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（p h 1）、グリシジルオキシ基含有芳香族炭化水素基（e p）、並びに、下記一般式 1

[0017] [化3]



（式中、A r はフェニレン基又はビフェニレン基を表し、R は独立的に水素原子又はメチル基を表す。）で表される 2 価のアラルキル基（X）の各構造部位を有しており、且つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（p h 1）及びグリシジルオキシ基含有芳香族炭化水素（e p）からなる群から選択される芳香族炭化水素基が、前記 2 価のアラルキル基（X）を介して結合した構造を有するエポキシ樹脂であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物（以下、この熱硬化性樹脂組成物を「熱硬化性樹脂組成物（II）」と略記する）に関する。

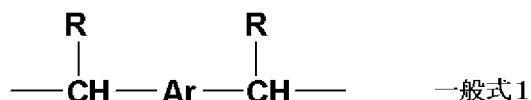
[0018] 更に、本発明は、前記熱硬化性樹脂組成物（II）における前記エポキシ樹脂（A'）及び前記硬化剤（B'）に加え、更に無機質充填材を組成物中 70～95 質量%となる割合で含有することを特徴とする半導体封止材料に関する。

[0019] 更に、本発明は、前記熱硬化性樹脂組成物（II）を硬化反応させてなることを特徴とする硬化物に関する。

[0020] 更に、本発明は、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（p h 1）、グリシジルオキシ基含有芳香族炭化水素基（e p）、

並びに、下記一般式 1

[0021] [化4]



(式中、A r はフェニレン基又はビフェニレン基を表し、R は独立的に水素原子又はメチル基を表す。)

で表される 2 価のアラルキル基 (X) の各構造部位を有しており、且つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基 (p h 1) 及びグリシジルオキシ基含有芳香族炭化水素 (e p) からなる群から選択される芳香族炭化水素基が、前記 2 価のアラルキル基 (X) を介して結合した構造を有するエポキシ樹脂に関する。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、本発明が解決しようとする課題は、近年の電子部品関連材料に要求される高度な耐湿耐半田性と、環境調和のためハロゲンフリーで高い難燃性を実現する熱硬化性樹脂組成物、その硬化物、及び該熱硬化性樹脂組成物を用いた半導体封止材料、並びにこれらの性能を与えるフェノール系樹脂、及びエポキシ樹脂を提供できる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1] 図 1 は、実施例 1 で得られたフェノール樹脂 (A-1) の GPC チャートである。

[図2] 図 2 は、実施例 1 で得られたフェノール樹脂 (A-1) の C¹³ NMR チャートである。

[図3] 図 3 は、実施例 1 で得られたフェノール樹脂 (A-1) の MS スペクトルである。

[図4] 図 4 は、実施例 2 で得られたフェノール樹脂 (A-2) の GPC チャートである。

[図5] 図 5 は、実施例 3 で得られたフェノール樹脂 (A-3) の GPC チャートである。

[図6]図6は、実施例4で得られたフェノール樹脂(A-4)のGPCチャートである。

[図7]図7は、実施例4で得られたフェノール樹脂(A-4)の C^{13} -NMRチャートである。

[図8]図8は、実施例4で得られたフェノール樹脂(A-4)のMSスペクトルである。

[図9]図9は、実施例5で得られたフェノール樹脂(E-1)のGPCチャートののである。

[図10]図10は、実施例5で得られたエポキシ樹脂(E-1)の C^{13} NMRチャートである。

[図11]図11は、実施例5で得られたエポキシ樹脂(E-1)のMSスペクトルである。

[図12]図12は、実施例6で得られたエポキシ樹脂(E-2)のGPCチャートである。

[図13]図13は、実施例7で得られたエポキシ樹脂(E-3)のGPCチャートである。

[図14]図14は、実施例8で得られたエポキシ樹脂(E-4)のGPCチャートである。

[図15]図15は、実施例8で得られたエポキシ樹脂(E-4)の C^{13} -NMRチャートである。

[図16]図16は、実施例8で得られたエポキシ樹脂(E-4)のMSスペクトルである。

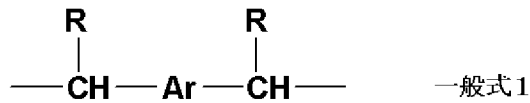
発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の熱硬化性樹脂組成物(I)は、先ず、エポキシ樹脂(A)及びフェノール系樹脂(B)を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物であって、前記フェノール系樹脂(B)が、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基(ph1)、フェノール性水酸基含有芳香族

炭化水素基（p h 2）、並びに、下記一般式 1

[0025] [化5]



（式中、A r はフェニレン基又はビフェニレン基を表し、R は独立的に水素原子又はメチル基を表す。）

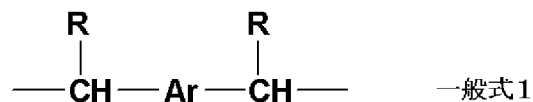
で表される 2 価のアラルキル基（X）の各構造部位を有しており、且つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（p h 1）及び前記フェノール性水酸基含有芳香族炭化水素（p h 2）からなる群から選択される芳香族炭化水素基の複数、好ましくは 2 つの芳香族炭化水素基が、前記 2 価のアラルキル基（X）を介して結合した構造を有するフェノール樹脂であることを特徴としている。即ち、前記フェノール系樹脂（B）が、前記樹脂構造を基本骨格として有することから、その硬化物の耐熱性及び難燃性が優れたものとなる。なお、本発明では、斯かるフェノール系樹脂（B）が、本発明の新規フェノール系樹脂となる。また、上記フェノール系樹脂（B）の中でも、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（p h 1）を含有しており、かつ、フェノール性水酸基とナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基の比率（前者：後者）が 10：90～99：1 の割合で存在するものが、樹脂自体の芳香核性を高めることができると共に樹脂自体の流動性も保持され、半導体封止材料用途ではシリカ等無機充填材との親和性、回路基板用途では含浸透性が改善され、また硬化物としたときの熱膨張係数も低く接着性が高くなり、耐湿耐半田性と難燃性とが顕著に良好なものとなる点から好ましい。なかでも、更に 60：40～90：10、更に 65：35～80：15 の割合であることが、シリカ等の充填材の親和性やガラス基材への含浸性に優れ本発明の効果を顕著することから好ましい。

[0026] 本発明における熱硬化性樹脂組成物（I）は、嵩高い縮合多環骨格を含有するにも係わらず粘度が低く、且つ、官能基濃度が低いにも係わらず硬化性

、耐熱性に優れる。低官能基濃度の性状を有することは、硬化物としたときに低吸湿率、低誘電率、低誘電正接となるため、近年の先端エレクトロニクス材料に極めて有用であり、本発明の特筆すべき点である。

[0027] このように熱硬化性樹脂組成物（I）におけるフェノール系樹脂（B）は、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基を有する芳香族炭化水素基（p h 1）と、フェノール性水酸基含有芳香族炭化水素基（P h 2）とを樹脂構造中に有するものであり、これらから選択される複数の構造部位が下記一般式 1

[0028] [化6]

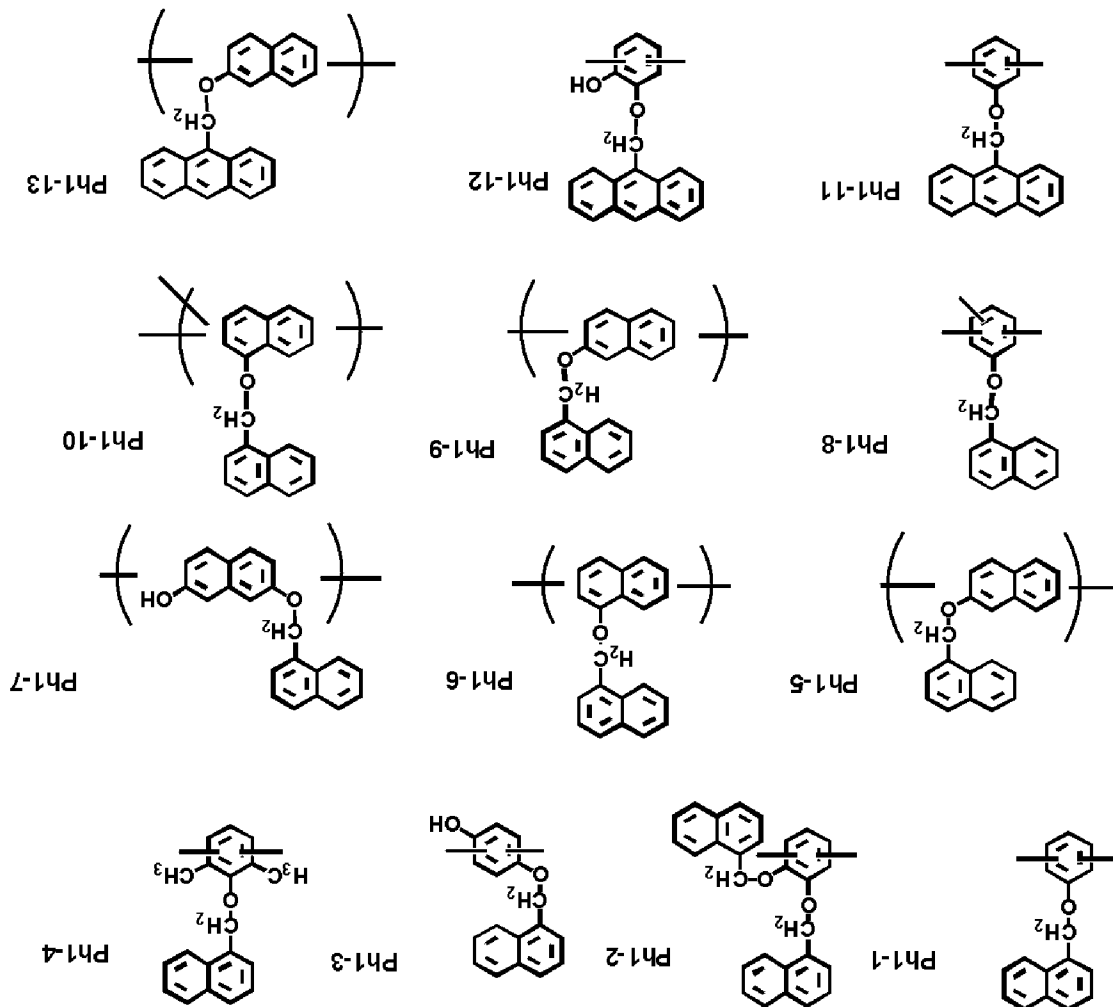


（式中、A r はフェニレン基又はビフェニレン基を表し、R は独立的に水素原子又はメチル基を表す。）で表される 2 価のアラルキル基（以下、これを「2 価のアラルキル基（X）」と略記する）によって結節された樹脂構造を有するものである。

[0029] ここで、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（p h 1）としては、例えば、下記構造式 P h 1 ～ P h 1 3 で表されるものが挙げられる。

[0030]

[化7]

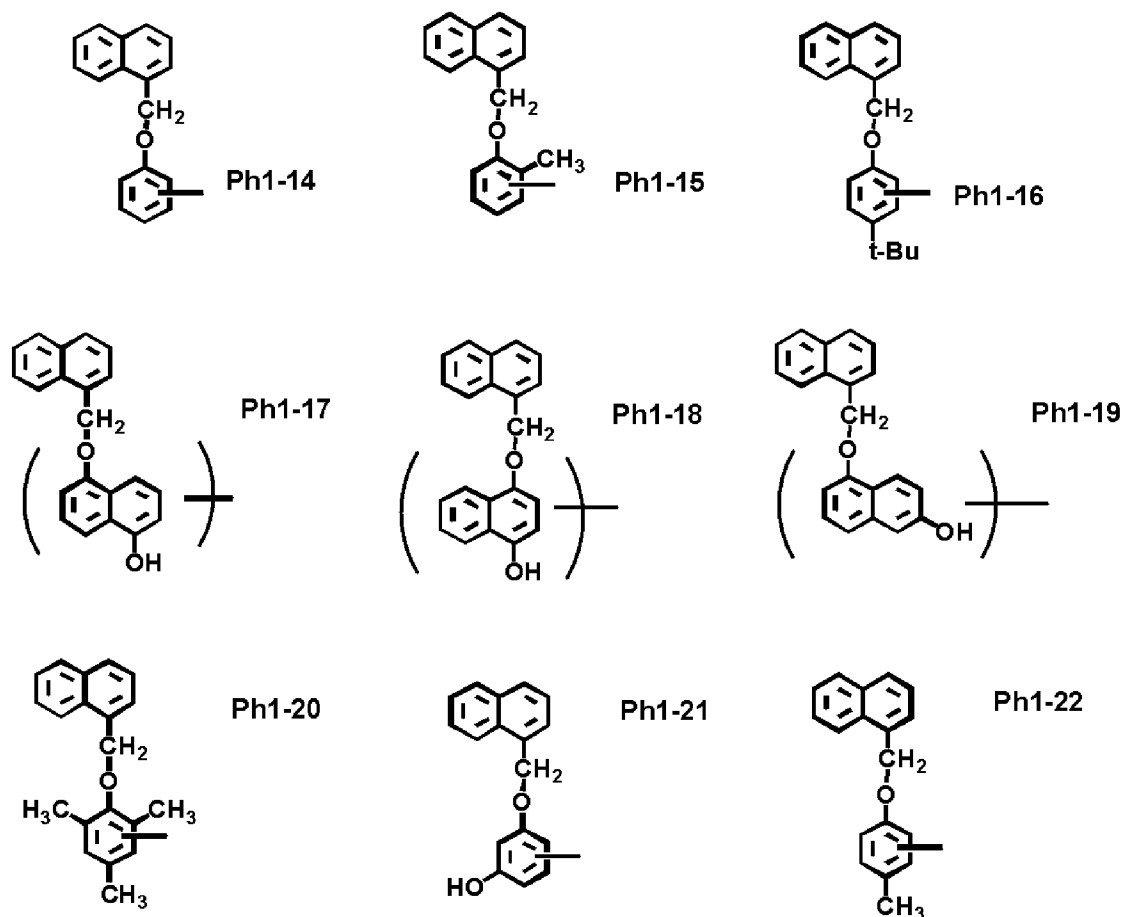


ここで、上掲した構造のうちナフタレン骨格上に他の構造部位との結合位置を二つ以上有するものは、それらの結合位置は同一核上であってもよいし、或いは、それぞれ異核上にあってもよい。また、1つの芳香族骨格にフェノール性水酸基とナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基の両方を含有一ついてもよい。

[0031] 本発明では、これらのなかでも、低粘度で、硬化性、耐熱性、耐湿耐半田性に優れる点では前記構造式Ph1-1のフェノール骨格を有するものが好ましい。また、前記構造式Ph1-4に代表されるようにフェノール骨格にメチル基を有するものは、耐熱性と耐湿耐半田性の改善効果が顕著なものとなり好ましい。また、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（Ph1）が分子末端に位置する場合には、下記構

造式 Ph 1-14 ~ Ph 1-22 で表されるものが挙げられる。

[0032] [化8]



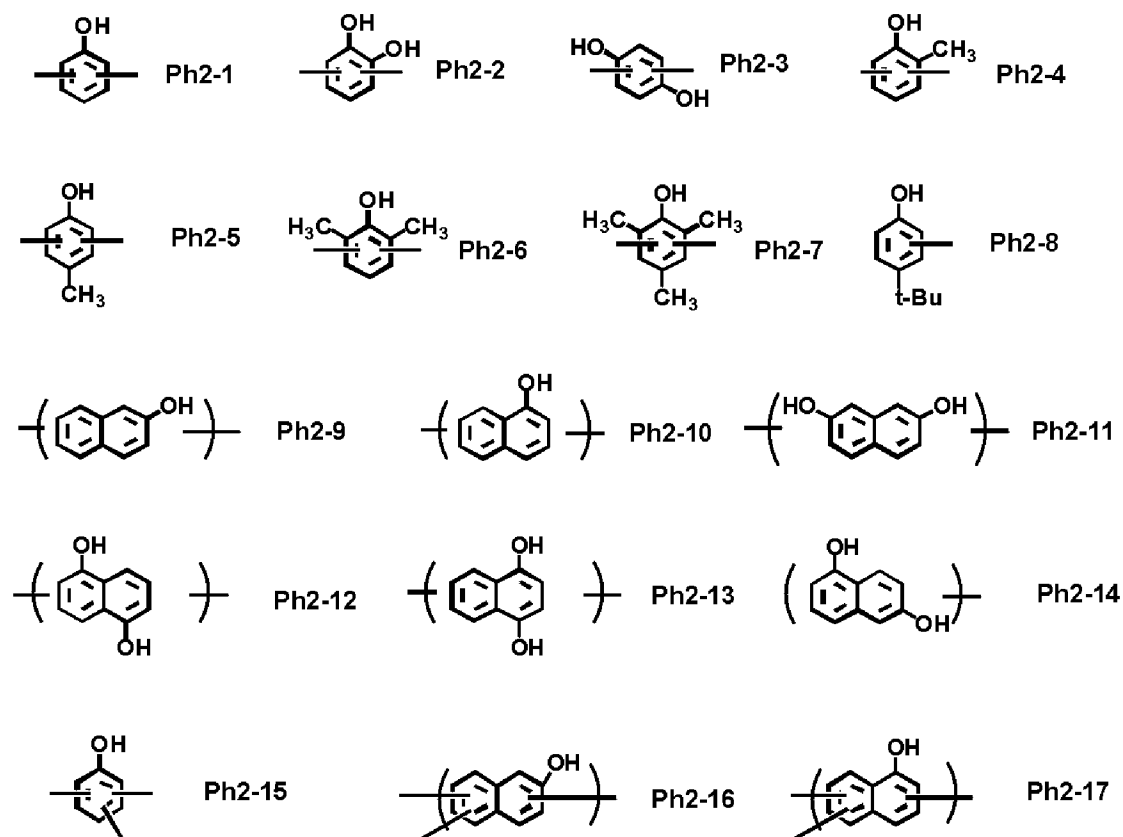
ここで、上掲した構造のうちナフタレン骨格の場合、メチレンエーテル基と他の構造部位との結合は、同一核上であってもよいし、或いは、それぞれ異核上にあってもよい。

[0033] 本発明では、これらのなかでも、低粘度で、硬化性、耐熱性、耐湿耐半田性に優れる点では前記構造式 Ph 1-14 のフェノール骨格を有するものが好ましい。また、前記構造式 Ph 1-15、Ph 1-20、Ph 1-22 に代表されるようにフェノール骨格にメチル基を有するものは、耐熱性と耐湿耐半田性の改善効果が顕著なものとなり好ましい。

[0034] 一方、前記フェノール性水酸基含有芳香族骨格 (Ph 2) は、具体的には、下記構造式 Ph 2-1 ~ Ph 2-17 で表されるものが挙げられる、フェノール、ナフトール、及びこれらの芳香核上の置換基としてアルキル基を有

する化合物から形成される芳香族炭化水素基であることが、耐熱性と耐湿耐半田性に優れる点から好ましい。

[0035] [化9]

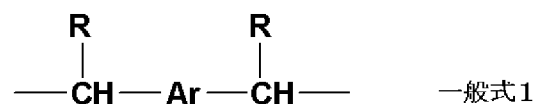


ここで、上掲した構造のうちナフタレン骨格上に他の構造部位との結合位置を二つ以上有するものは、それらの結合位置は同一核上であってもよいし、或いは、それぞれ異核上にあってもよい。

[0036] 本発明では、これらのなかでも、特に、硬化性に優れる点ではPh2-1、耐湿耐半田性の点からはPh2-4が好ましい。

[0037] 次に、フェノール系樹脂(B)の樹脂構造中に有する、2価のアラルキル基(X)は、前記したとおり、下記一般式1

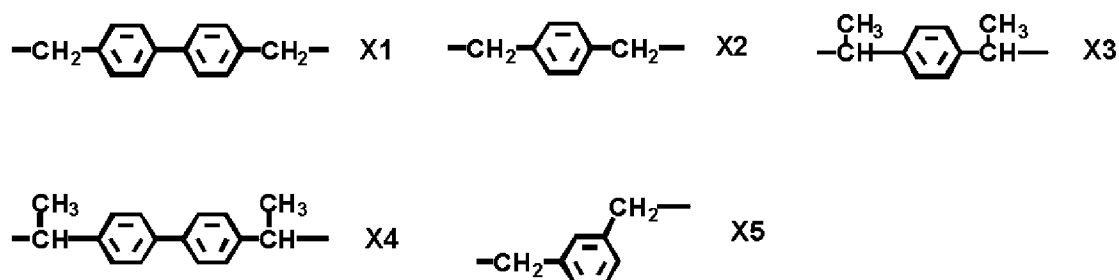
[0038] [化10]



(式中、Arはフェニレン基又はビフェニレン基を表し、Rは独立的に水素

原子又はメチル基を表す。)で表されるものであり、具体的には、下記 X 1
～ X 5 で表される構造のものが挙げられる。

[0039] [化11]



これらの中でも特に難燃性と優れる耐湿耐半田性に優れる点から X 1、X 2、又は X 5 で表される構造のものが好ましい。

[0040] 本発明で用いるフェノール系樹脂 (B) は、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基 (p h 1) 及びフェノール性水酸基含有芳香族骨格 (P h 2) からなる群から選択される芳香族炭化水素基の複数が、2 価のアラルキル基 (X) を介して結合された樹脂構造を有するものであり、これらの結合の形態は任意の組み合わせを採り得る。このような各構成部位から構成されるフェノール樹脂の分子構造は、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基 (p h 1) を「P h 1」、フェノール性水酸基含有芳香族炭化水素基 (P h 2) を「P h 2」、2 価のアラルキル基 (X) を「X」で表した場合、下記部分構造式 B 1 及び B 2 で表される構造部位

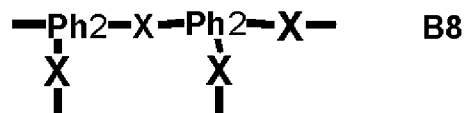
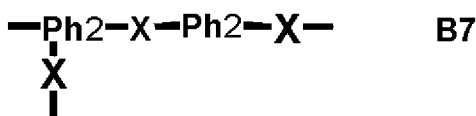
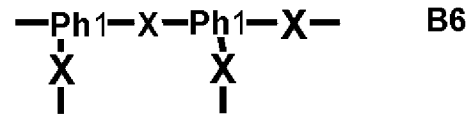
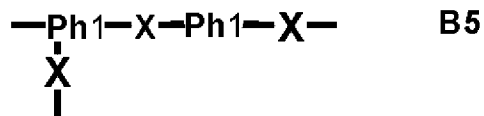
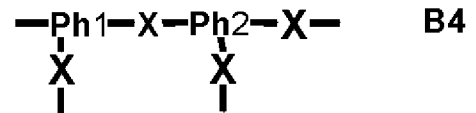
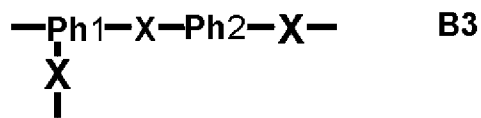
[0041] [化12]



を繰り返し単位とするランダム共重合体、若しくはブロック共重合体、B 2 を繰り返し単位とする重合体ブロックの分子鎖中に B 1 が存在する重合体、或いは、下記構造式 B 3 ～ B 8

[0042]

[化13]



で表される構造部位を分岐点として樹脂構造中に有する重合体、或いは、これら自体を繰り返し単位とする重合体であって、その樹脂構造の末端に下記構造式 B 9 又は B 1 0

[0043] [化14]



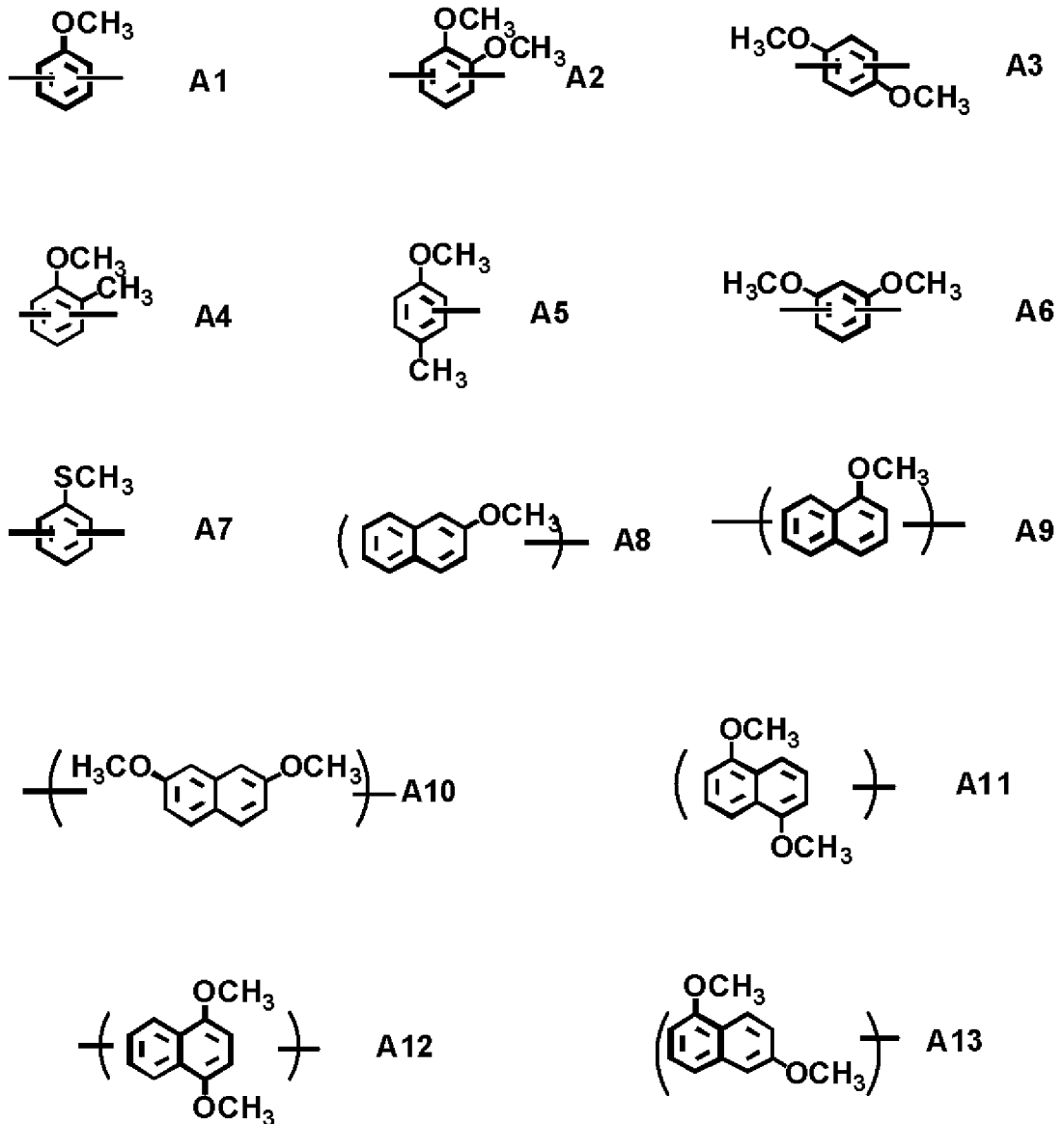
で表される構造を有するものが挙げられる。

[0044] 本発明では、このような特徴的な化学構造を有することから、分子構造中の芳香族含有率が高くなり、硬化物に優れた耐熱性と難燃性を付与することができる。特に、本発明のフェノール系樹脂（B）の基本骨格となるナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（Ph1）又はフェノール性水酸基含有芳香族骨格（Ph2）を構成する芳香核がフェニル基又はアルキル置換フェニル基で構成されるものが耐湿耐半田性の改善効果が大きくなる点から好ましい。フェニル基又はアルキル置換フェニル基で構成されることにより、硬化物に靱性をもたらし、また、側鎖として配置された縮合多環骨格が低粘度を発現させる為、低熱膨張で密着性を改善して耐湿耐半田性が飛躍的に改善される他、難燃性を向上させることができる。

[0045] 更に、前記2価のアラルキル基（X）を介して結合する構造部位としては

、アルコキシ基含有芳香族炭化水素基を含んでいてもよく、例えば、下記構造式 A 1 ～ A 1 3 で表されるものが挙げられる。

[0046] [化15]



[0047] 本発明においては、前記フェノール系樹脂（B）は、アルコキシ基含有芳香族炭化水素基をその樹脂構造中に含む場合、該アルコキシ基含有芳香族炭化水素基は、前記構造式 A 8 で表される構造を有するものが硬化物の耐熱性、難燃性に優れ、且つ誘電正接を著しく低減できることができる点から好ましい。

[0048] また、前記フェノール系樹脂（B）は、ICI 粘度計で測定した 150 度

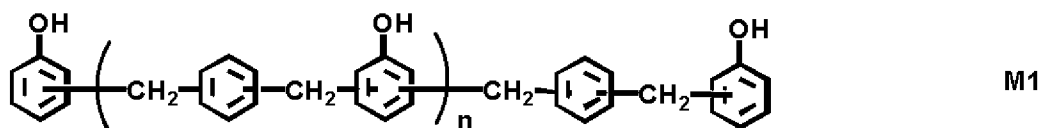
(摂氏)における溶融粘度が $0.1 \sim 100 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ の範囲であるのものが、特に、 150 度(摂氏)で $0.1 \sim 20 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ のものが成形時の流動性や耐湿耐半田性に優れる点で好ましい。更に、前記フェノール樹脂は、その水酸基当量が、 $120 \sim 600 \text{ g/eq.}$ の範囲のものが、硬化物の耐熱性と難燃性が一層良好となる点から好ましい。また、上記水酸基当量は、特に $150 \sim 400 \text{ g/eq.}$ の範囲であることが、硬化物の耐湿耐半田性と難燃性、並びに、組成物の硬化性とのバランスが特に優れたものとなる点から好ましい。

[0049] 更に、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基の存在割合は、フェノール性水酸基とナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基が $10 : 90 \sim 99 : 1$ の割合であることが硬化性、成形性、耐湿耐半田性、及び難燃性の改善効果が高くなる点から好ましく、更に $60 : 40 \sim 90 : 10$ 、更に $65 : 35 \sim 80 : 15$ の割合であることが、シリカ等の充填材の親和性やガラス基材への含浸性に優れ本発明の効果を顕著することから好ましい。

[0050] 前記したフェノール系樹脂(B)は、その製造方法として以下に詳述する方法によって製造することができる。

[0051] 即ち、フェノール系樹脂(B)の製造方法は、下記構造式M1

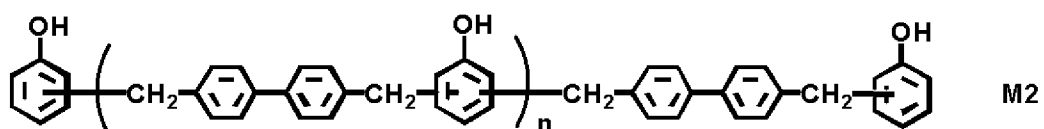
[0052] [化16]



(式中、 n は0以上の整数である。)

で表されるフェノールアラルキル樹脂、下記構造式M2

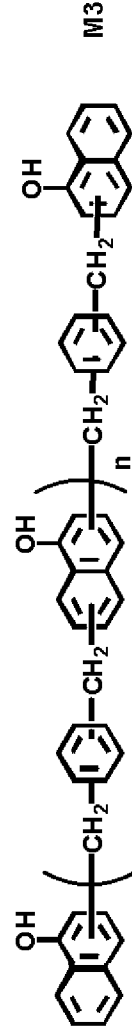
[0053] [化17]



(式中、 n は0以上の整数である。)

で表されるビフェニルノボラック樹脂、又は下記構造式M3

[0054] [化18]



(式中、nは0以上の整数である。)

で表されるナフトールアラキル樹脂などの2価アラキル基含有のフェノール樹脂と、ナフチルメチル化剤又はアントニルメチル化剤(a2)とを反応させる方法(方法1)、或いは、フェノール化合物(Ph1')を2価のアラキル化剤(X')と反応させてアラキル型フェノール樹脂を製造した後、これをナフチルメチル化剤又はアントニルメチル化剤(a2)と反応させる方法(方法2)が挙げられる。

[0055] 方法2において使用できるフェノール化合物(Ph1')としては、例えば、フェノール、レゾルシノール、ヒドロキノンなどの無置換フェノール系化合物、クレゾール、フェニルフェノール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、iso-プロピルフェノール、t-ブチルフェノールなどの一置換フェノール系化合物、キシレノール、メチルプロピルフェノール、メチルブチルフェノール、メチルヘキシルフェノール、ジプロピルフェノール、ジブチルフェノールなどの二置換フェノール系化合物、メシトール、2,3,5-トリメチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール等の三置換フェノール系化合物、1-ナフトール、2-ナフトール、メチルナフトールなどのナフトール類などのフェノール系化合物等が挙げられる。

[0056] これらのなかでも、硬化物の難燃性と耐湿耐半田性及び組成物が流動性に優れる点から1-ナフトール、2-ナフトール、クレゾール、フェノールが特に好ましい。

[0057] また、2価のアラキル化剤(X')は、具体的には、1,2-ジ(クロロメチル)ベンゼン、1,2-ジ(ブromoメチル)ベンゼン、1,3-ジ(クロロメチル)ベンゼン、1,3-ジ(フルオロメチル)ベンゼン、1,4

ージ (クロロメチル) ベンゼン、1, 4-ージ (ブロモメチル) ベンゼン、1, 4-ージ (フルオロメチル) ベンゼン、1, 4-ージ (クロロメチル) -2, 5-ジメチルベンゼン、1, 3-ージ (クロロメチル) -4, 6-ジメチルベンゼン、1, 3-ージ (クロロメチル) -2, 4-ジメチルベンゼン、4, 4'-ビス (クロロメチル) ビフェニル、2, 2'-ビス (クロロメチル) ビフェニル、2, 4'-ビス (クロロメチル) ビフェニル、2, 3'-ビス (クロロメチル) ビフェニル、4, 4'-ビス (ブロモメチル) ビフェニル、4, 4'-ビス (クロロメチル) ジフェニルエーテル、2, 7-ージ (クロロメチル) ナフタレン、p-キシリレングリコール、m-キシレングリコール、1, 4-ージ (2-ヒドロキシ-2-エチル) ベンゼン、4, 4'-ビス (ジメチロール) ビフェニル、2, 4'-ビス (ジメチロール) ビフェニル、4, 4'-ビス (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ビフェニル、2, 4'-ビス (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ビフェニル、1, 4'-ージ (メトキシメチル) ベンゼン、1, 4'-ージ (エトキシメチル) ベンゼン、1, 4'-ージ (イソプロポキシ) ベンゼン、1, 4'-ージ (ブトキシ) ベンゼン、1, 3'-ージ (メトキシメチル) ベンゼン、1, 3'-ージ (エトキシメチル) ベンゼン、1, 3'-ージ (イソプロポキシ) ベンゼン、1, 3'-ージ (ブトキシ) ベンゼン、1, 4-ージ (2-メトキシ-2-エチル) ベンゼン、1, 4-ージ (2-ヒドロキシ-2-エチル) ベンゼン、1, 4-ージ (2-エトキシ-2-エチル) ベンゼン、4, 4'-ビス (メトキシメチル) ビフェニル、2, 4'-ビス (メトキシメチル) ビフェニル、2, 2'-ビス (メトキシメチル) ビフェニル、2, 3'-ビス (メトキシメチル) ビフェニル、3, 3'-ビス (メトキシメチル) ビフェニル、3, 4'-ビス (メトキシメチル) ビフェニル、4, 4'-ビス (エトキシメチル) ビフェニル、2, 4'-ビス (エトキシメチル) ビフェニル、4, 4'-ビス (イソプロポキシ) メチルビフェニル、2, 4'-ビス (イソプロポキシ) メチルビフェニル、ビス (1-メトキシ-1-エチル) ビフェニル、ビス (1-メトキシ-1-エチル) ビフェニル、ビス (1-イソプロポキシ-1-エチル) ビフェニル

ル、ビス（２－ヒドロキシ－２－プロピル）ビフェニル、ビス（２－メトキシ－２－プロピル）ビフェニル、ビス（２－イソプロポキシ－２－プロピル）ビフェニル、*p*－ジビニルベンゼン、*m*－ジビニルベンゼン、４，４’－ビス（ビニル）ビフェニルが挙げられる。

[0058] ここで、フェノール化合物（Ph 1’）と２価のアラルキル化剤（X’）との反応はアラルキル化剤に対して過剰量のフェノール性化合物が使用される。縮合剤の使用量は、フェノール性化合物１モルに対して０．０１～１．０モルの範囲であるが、０．０１～０．７モル、０．０５～０．５モルの範囲である。これより多いと、ナフチルメチル化剤又はアントニルメチル化剤を反応させた後の樹脂の粘度が高くなり成形性、含浸性に支障をきたし、本発明の効果を十分発揮することができない。

[0059] この反応は酸触媒の存在下に行うことがよく、この酸触媒としては、周知の無機酸、有機酸より適宜選択することができる。このような酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、燐酸等の鉱酸や、ギ酸、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、*p*－トルエンスルホン酸、ジエチル硫酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸あるいは、活性白土、シリカーアルミナ、ゼオライト等の固体酸等が挙げられる。

[0060] 方法２における上記反応は、１０～２５０度（摂氏）で１～２０時間行うことができる。更に、反応溶媒として、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のアルコール類や、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等を使用してもよい。

反応終了後、場合により、中和、水洗等の方法により、触媒を除去し、必要に応じて残存する溶媒及び未反応フェノール性化合物を減圧留去等の方法により系外に除き、多価ヒドロキシ樹脂とする。未反応フェノール性化合物は、通常、３％以下、好ましくは１％以下とする。これより多いと硬化物とした場合の耐熱性が低下する。但し、反応に２価以上のフェノール性化合物を用いる場合は、反応後、残存するフェノール性化合物を除かなくてもよい。

。

[0061] 次に、前記補方法 1 又は方法 2 において用いられるナフチルメチル化剤又はアントニルメチル化剤 (a 2) は、具体的には、1-ナフチルメチルクロリド、2-ナフチルメチルクロリド、(9-アントリルメチル)クロリドが挙げられる。

[0062] 方法 1 における、2 価アラルキル基含有のフェノール樹脂と、ナフチルメチル化剤又はアントニルメチル化剤 (a 2) との反応、或いは、方法 2 における、アラルキル型フェノール樹脂と、ナフチルメチル化剤又はアントニルメチル化剤 (a 2) との反応は、アルカリ触媒を用いる必要がある。ここで用いられるアルカリ触媒としては、例えば、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、金属ナトリウム、金属リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムとの無機アルカリ類などが挙げられる。その使用量はナフチルメチル化剤又はアントニルメチル化剤 (a 2) のモル数に対して 1.0~2.0 倍となる範囲のモル数が好ましい。テトラエチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩などを併用してもよいが、特に使用しなくても反応は進行する。反応温度は 20 度 (摂氏)~150 度 (摂氏)、好ましくは 40 度 (摂氏)~120 度 (摂氏) の反応条件下がよい。

[0063] この反応を行う際、必要に応じて有機溶剤を使用することができる。使用できる有機溶剤の具体例としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。但し、1-ナフチルメチルクロリド、2-ナフチルメチルクロリド、(9-アントリルメチル)クロリドを用いる場合は、副反応が起こるためアルコール系有機溶剤は使用しない方が好ましい。有機溶剤の使用量としては仕込み原料の総質量に対して通常 10~500 質量%、好ましくは 30~250 質量%である。

[0064] また得られる該多価ヒドロキシ化合物の着色が大きい場合は、それを抑制するために、酸化防止剤や還元剤を添加しても良い。前記酸化防止剤としては特に限定されないが、例えば 2,6-ジアルキルフェノール誘導体などの

ヒンダードフェノール系化合物や2価のイオウ系化合物や3価のリン原子を含む亜リン酸エステル系化合物などを挙げることができる。前記還元剤としては特に限定されないが、例えば次亜リン酸、亜リン酸、チオ硫酸、亜硫酸、ハイドロサルファイトまたはこれら塩や亜鉛などが挙げられる。

[0065] 反応終了後、必要に応じて反応混合物のpH値が5～9、好ましくは6～8になるまで中和あるいは水洗処理を行う。中和処理や水洗処理は常法にしたがって行えばよい。中和剤としては、酢酸、磷酸、磷酸ナトリウム等の酸性物質を中和剤として用いることができる。中和或いは水洗処理を行った後、減圧加熱下で、未反応のナフチルメチル化剤やアントニルメチル化剤、有機溶剤、副生物を留去し生成物の濃縮を行い本発明のフェノール樹脂を得ることができる。また反応終了後の処理操作の中に、精密濾過工程を導入することが無機塩や異物を精製除去することができる点からより好ましい。

[0066] フェノール系樹脂（B）を引き続きエポキシ化する際は、前記、中和あるいは水洗処理は行わなくてもよい。

[0067] 本発明の熱硬化性樹脂組成物（I）において、前記フェノール系樹脂（B）を単独で用いてもよいが、本発明の効果を損なわない範囲で他のエポキシ樹脂用硬化剤（b）を使用してもよい。具体的には、硬化剤の全質量に対して前記フェノール系樹脂（B）が30質量%以上、好ましくは40質量%以上となる範囲で他の硬化剤を併用することができる。

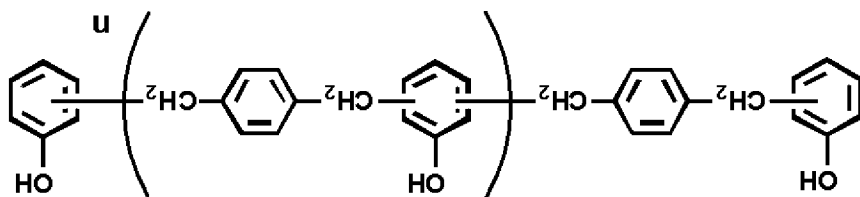
[0068] 本発明のフェノール系樹脂（B）と併用されうる、他のエポキシ樹脂用硬化剤（b）としては、特に制限されるものではなく、例えばアミン系化合物、アミド系化合物、酸無水物系化合物、前記したフェノール系樹脂（B）以外のフェノール系化合物、アミノトリアジン変性フェノール樹脂（メラミンやベンゾグアナミンなどでフェノール核が連結された多価フェノール化合物）の多価フェノール化合物挙げられる。

[0069] ここで、フェノール系樹脂（B）以外のフェノール系化合物としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトー

ルーフエノール共縮ノボラック樹脂、ナフトールークレゾール共縮ノボラック樹脂等のノボラック樹脂；前記ノボラック樹脂の芳香核にメトキシナフトレン骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のフェノール樹脂、前記ノボラック樹脂の芳香核にメトキシフェニル骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のフェノール樹脂；

[0070] 下記構造式

[0071] [化19]

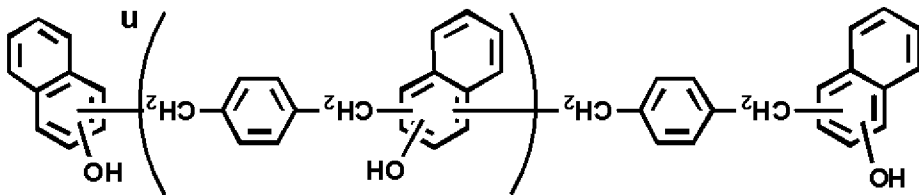


(式中、 n は繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

で表されるフェノールアルキル樹脂、

下記構造式

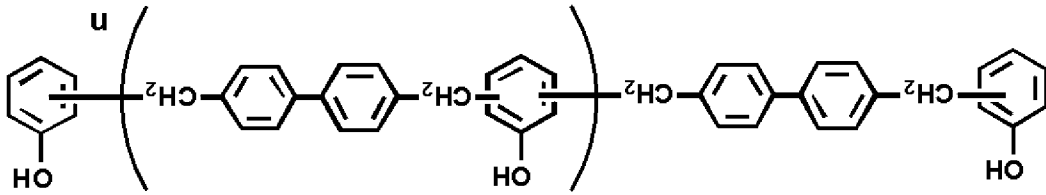
[0072] [化20]



(式中、 n は繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

で表されるナフトールアルキル樹脂、下記構造式

[0073] [化21]

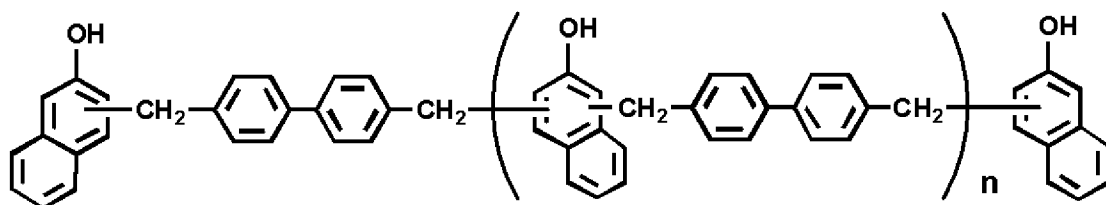


(式中、 n は繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

で表されるビフェニル変性フェノール樹脂、

下記構造式

[0074] [化22]



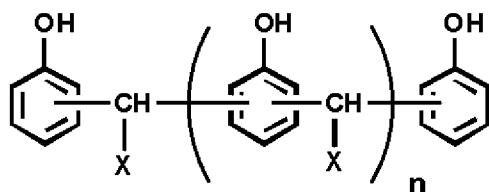
(式中、nは繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

で表されるビフェニル変性ナフトール樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂；

前記アラルキル型フェノール樹脂の芳香核にメトキシナフタレン骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のフェノール樹脂、前記アラルキル型フェノール樹脂の芳香核にメトキシフェニル骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のフェノール樹脂；

下記構造式

[0075] [化23]



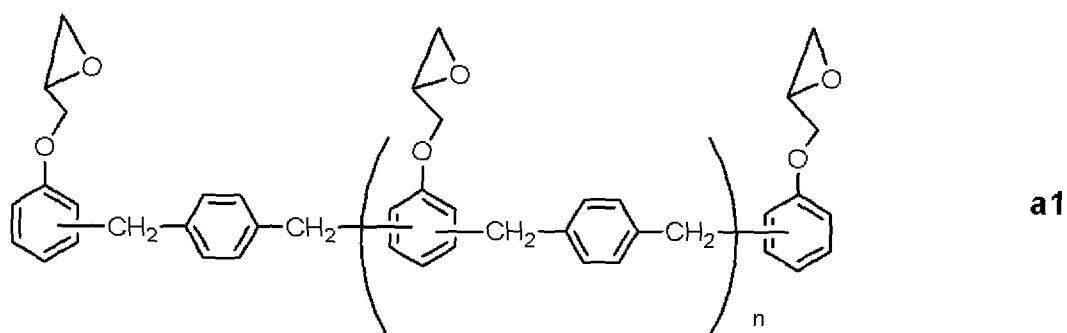
(式中、Xは、フェニル基、ビフェニル基を表し、nは繰り返し単位であり、0以上の整数である。) で表される芳香族メチレンを結節基とするノボラック樹脂；トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型フェノール樹脂等が挙げられる。

[0076] これらの中でも、特に芳香族骨格を分子構造内に多く含むものが難燃効果の点から好ましく、具体的には、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族メチレンを結節基とするノボラック樹脂、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

ル樹脂、メトキシ芳香族構造含有フェノール樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂が難燃性に優れることから好ましい。

[0077] 次に、本発明の熱硬化性樹脂組成物（１）で用いるエポキシ樹脂（Ａ）としては、例えば、ジグリシジルオキシナフタレン、１，１－ビス（２，７－ジグリシジルオキシナフチル）メタン、１－（２，７－ジグリシジルオキシナフチル）－１－（２’－グリシジルオキシナフチル）メタン等のナフタレン型エポキシ樹脂；ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールフェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールクレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；前記ノボラック型エポキシ樹脂の芳香核にメトキシナフタレン骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のエポキシ樹脂、前記ノボラック型エポキシ樹脂の芳香核にメトキシフェニル骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のエポキシ樹脂；下記構造式 a 1

[0078] [化24]



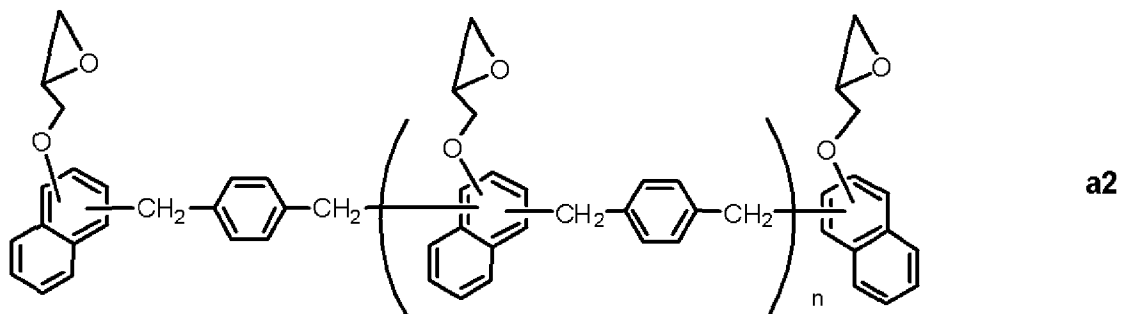
（式中、nは繰り返し単位であり、0以上の整数である。）

で表されるフェノールアラルキル型エポキシ樹脂、

下記構造式 a 2

[0079]

[化25]

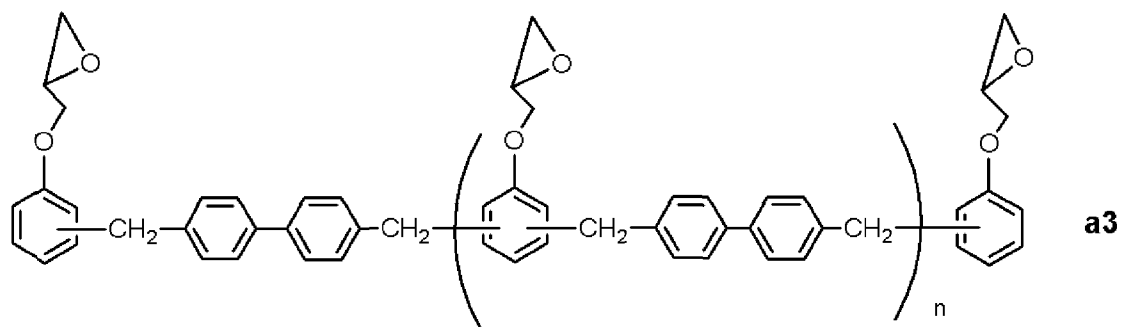


(式中、nは繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

で表されるナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、

下記構造式 a 3

[0080] [化26]

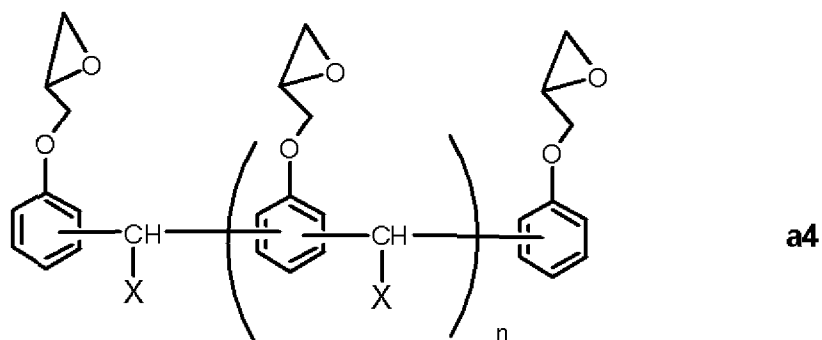


(式中、nは繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

で表されるビフェニル型エポキシ樹脂、

下記構造式 a 4

[0081] [化27]



(式中、Xは、フェニル基、ビフェニル基を表し、nは繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

で表される芳香族メチレンを結節基とするノボラック型エポキシ樹脂；前記アラルキル型エポキシ樹脂の芳香核にメトキシナフタレン骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のエポキシ樹脂、前記アラルキル型エポキシ樹脂の芳香核にメトキシフェニル骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のエポキシ樹脂；その他テトラメチルビ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、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂等が挙げられる。またこれらのエポキシ樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

[0082] これらのなかでもナフタレン型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂及びアルコキシ基含有ノボラック型エポキシ樹脂、アルコキシ基含有アラルキル型エポキシ樹脂が、難燃性や誘電特性に優れる点から特に好ましい。

[0083] 本発明の熱硬化性樹脂組成物（I）におけるエポキシ樹脂（A）とフェノール系樹脂（B）との配合量としては、得られる硬化物特性が良好である点から、エポキシ樹脂（A）のエポキシ基の合計1当量に対して、前記フェノール系樹脂（B）を含む硬化剤中の活性基が0.7～1.5当量となる量が好ましい。

[0084] また、必要に応じて本発明の熱硬化性樹脂組成物（I）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、耐湿耐半田性等に優れる点から、リン系化合物ではトリフェニルフォスフィン、第3級アミンでは1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデセン（DBU）が好ましい。

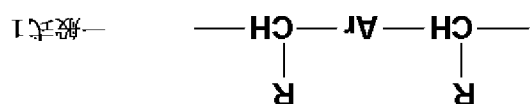
[0085] 本発明のもう一つの熱硬化性樹脂組成物（II）は、エポキシ樹脂（A'）及び硬化剤（B'）を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物であって、前記エポキシ樹脂（A'）が、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキ

シ基含有芳香族炭化水素基 (p h 1)、グリシジルオキシ基含有芳香族炭化

水素基 (e p)、

並びに、下記一般式 1

[0086] [化28]



(式中、Ar はフェニル基又はビフェニル基を表し、R は独立的に水素

原子又はメチル基を表す。)

で表される 2 価のアルキル基 (X) の各構造部位を有しており、且つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基 (p h 1) 及びグリシジルオキシ基含有芳香族炭化水素 (e p) からなる群から選択される芳香族炭化水素基が、前記 2 価のアルキル基 (X) を介して結合した構造を有することを特徴とするものである。

[0087] 即ち、熱硬化性樹脂組成物 (II) における前記エポキシ樹脂 (A') は、

熱硬化性樹脂組成物 (I) を構成するフェニル系樹脂 (B) をエピハロヒドリンと反応させてエポキシ化したものであり、該フェニル系樹脂 (B) と共通する基本骨格を有するものである。ゆえに、前記フェニル系樹脂 (B) の場合と同様に、樹脂自体の芳香族性を高めることができると共に耐湿耐半田性と難燃性とは顕著に良好なものとなる。なお、本発明では、斯かるエポキシ樹脂 (A') が、本発明の新規エポキシ樹脂となる。

[0088] また、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基の存在割合

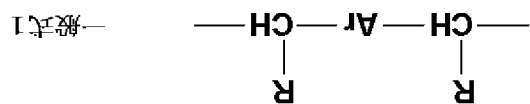
は、グリシジルオキシ基とナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基との比率 (前者：後者) が 10 : 90 ~ 99 : 1 の割合であることが、樹脂自体の芳香族性を高めることができると共に樹脂自体の流動性も保持され、半導体封止材料用途ではシリカ等無機充填材との親和性、回路基板用途では含浸透性が改善され、また硬化物としたときの熱膨張係数も低く接着性にも優れる点から好ましい。また、更に 60 : 40 ~ 90 : 10、更に 65 : 35 ~ 80 : 15 の割合であることが、シリカ等の充填材の親和性やガ

ラ基材への含浸性に優れ本発明の効果を顕著することから好ましい。

[0089] このように熱硬化性樹脂組成物 (II) におけるエポキシ樹脂 (A') は、

前記ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基 (ph1) と、グリシジルオキシ基含有芳香族炭化水素基 (ep) とを樹脂構造中に有するものであり、これらの複数の構造部位が記一般式1

[0090] [化29]



(式中、Arはフェニル基又はビフェニル基を表し、Rは独立的に水素原子又はメチル基を表す。)

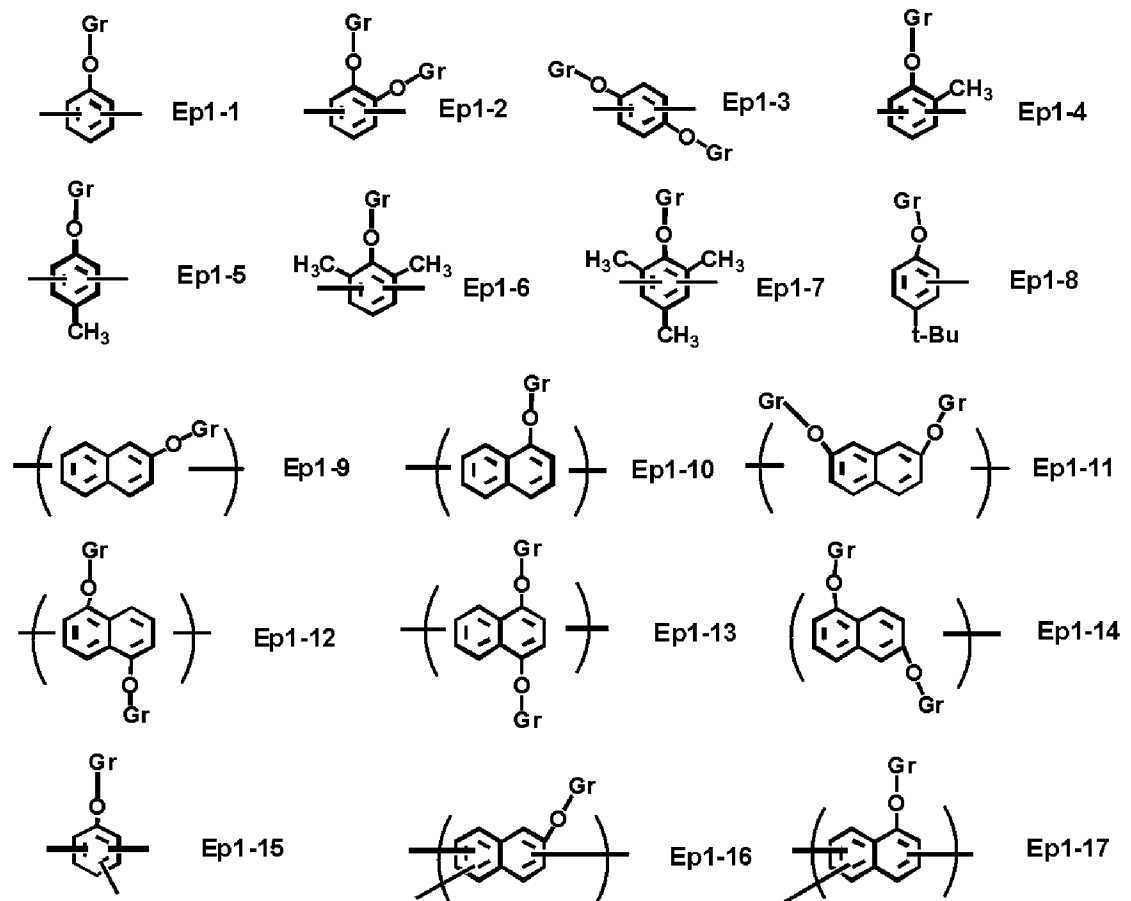
で表される2価のナフチル基 (X) によって結節された樹脂構造を有するものである。

[0091] ここで、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基 (ph1) は、前記構造式Ph1~Ph13で表されるものが挙げられる。

[0092] 一方、前記グリシジル基含有芳香族骨格 (ep) は、具体的には、下記構造式Ep1~Ep17で表されるものが挙げられる、フェノール、ナフトール、及びこれらの芳香核上の置換基としてアルキル基を有する化合物から形成される芳香族炭化水素基であることが、耐熱性と耐湿耐半田性に優れる点から好ましい。

[0093]

[化30]



ここで、「G r」は、グリシジルオキシ基を表し、また、上掲した構造のうちナフタレン骨格上に他の構造部位との結合位置を二つ以上有するものは、それらの結合位置は同一核上であってもよいし、或いは、それぞれ異核上にあってもよい。

[0094] 本発明では、これらのなかでも、特に、硬化性に優れる点ではE p 1 - 1、耐湿耐半田性の点からはE p 1 - 4 が好ましい。

[0095] 次に、エポキシ樹脂（A'）の樹脂構造中に有する、2価のアラルキル基（X）は、前記熱硬化性樹脂組成物（I）におけるフェノール系樹脂（B）と同様に前記X 1 ～X 5 で表される構造のものが挙げられる。

[0096] 本発明の熱硬化性樹脂組成物（II）で用いるエポキシ樹脂（A'）は、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（p h 1）及びグリシジルオキシ基含有芳香族炭化水素基（e p）からなる

群から選択される複数の芳香族炭化水素基が、2価のアラルキル基フェニレンアルキリデン基(X)を介して結合された樹脂構造を有するものであり、これらの結合の形態は任意の組み合わせを採り得る。このような各構成部位から構成されるエポキシ樹脂の分子構造は、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基(p h 1)を「P h 1」、グリシジルオキシ基含有芳香族骨格(e p)を「E p 1」、2価のアラルキル基(X)を「X」で表した場合、下記部分構造式E 1及びE 2で表される構造部位

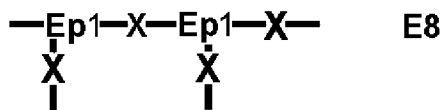
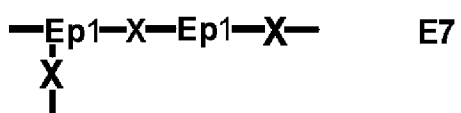
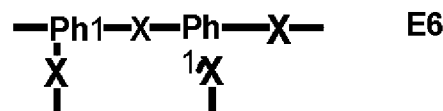
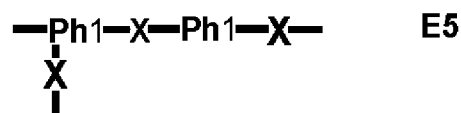
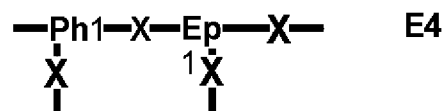
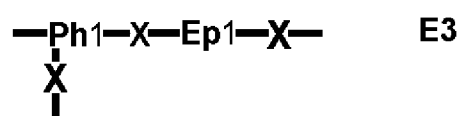
[0097] [化31]



を繰り返し単位とするランダム共重合体、若しくはブロック共重合体、E 2を繰り返し単位とする重合体ブロックの分子鎖中にE 1が存在する重合体、或いは、

下記構造式E 3～E 8

[0098] [化32]



で表される構造部位を分岐点として樹脂構造中に有する重合体、或いは、これら自体を繰り返し単位とする重合体であって、その樹脂構造の末端に下記構造式E 9又はE 10

[0099]

[化33]



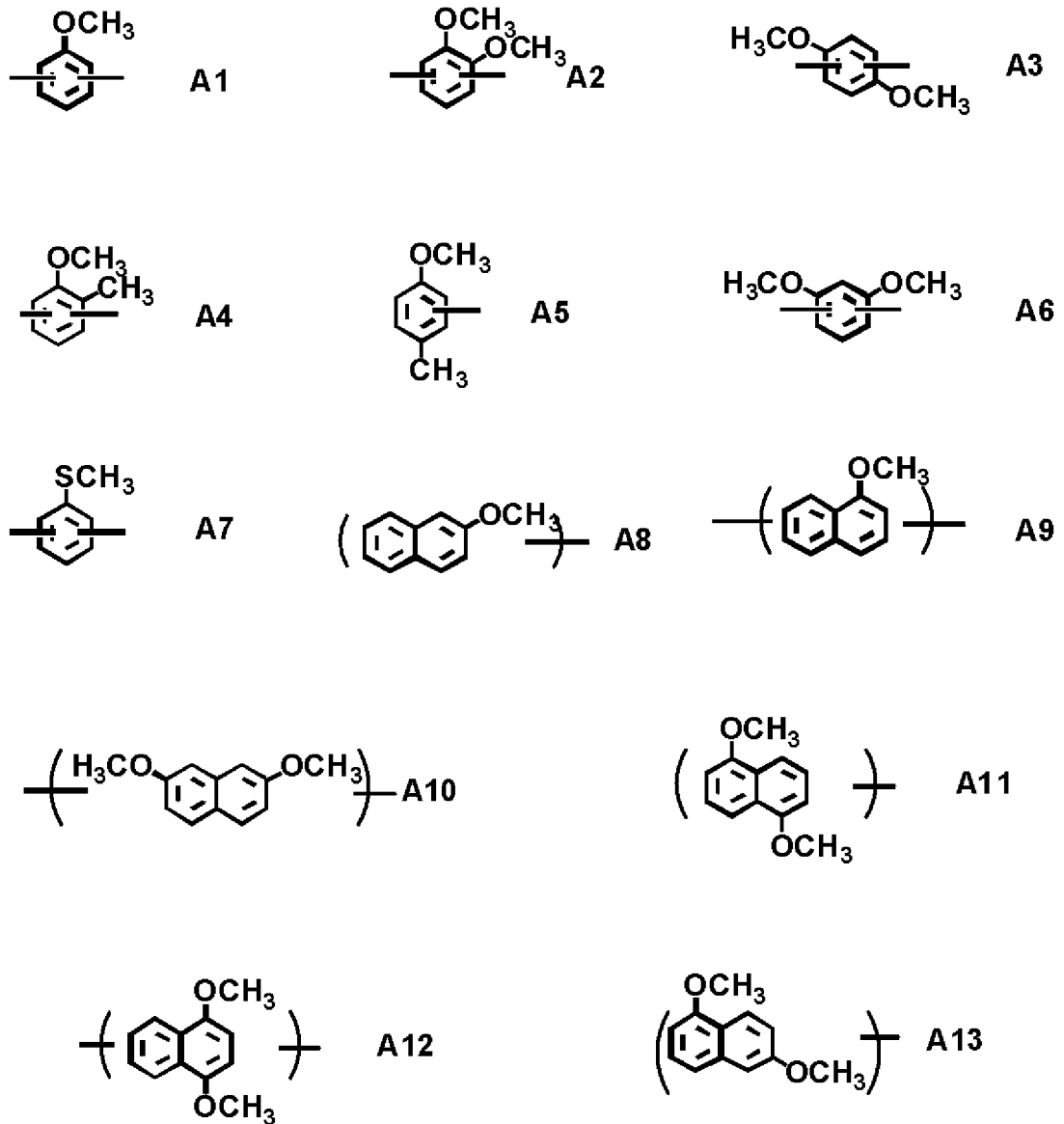
で表される構造を有するものが挙げられる。

[0100] 本発明では、このような特徴的な化学構造を有することから、分子構造中の芳香族含有率が高くなり、硬化物に優れた耐熱性と難燃性を付与することができる。特に、本発明のエポキシ樹脂（A'）の基本骨格となるナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（ph1）又はグリシジルオキシ基含有芳香族炭化水素基（ep）を構成する芳香核がフェニル基又はアルキル置換フェニル基で構成されるものが耐湿耐半田性の改善効果が大きく好ましい。フェニル基又はアルキル置換フェニル基で構成されることにより、硬化物に靱性をもたらし、また、側鎖として配置された縮合多環骨格が低粘度を発現させる為、低熱膨張で密着性を改善して耐湿耐半田性が飛躍的に改善される他、難燃性を向上させることができる。

[0101] 更に、前記2価のアラルキル基（X）を介して結合する構造部位としては、アルコキシ基含有芳香族炭化水素基を含んでいてもよく、例えば、下記構造式A1～A13で表されるものが挙げられる。

[0102]

[化34]



[0103] 本発明においては、前記エポキシ樹脂（A'）は、アルコキシ基含有芳香族炭化水素基をその樹脂構造中に含む場合、該アルコキシ基含有芳香族炭化水素基は、前記構造式A8で表される構造を有するものがエポキシ樹脂硬化物の耐熱性、難燃性に優れ、且つ誘電正接を著しく低減できることができる。

[0104] また、前記エポキシ樹脂（A'）は、そのエポキシ当量が、173～700 g / eq. の範囲のものが、硬化物の耐熱性と難燃性が一層良好となる点から好ましい。

また、更にICI粘度計で測定した150度（摂氏）における溶融粘度が0.1～100 dPa・s、特に0.1～10 dPa・sの範囲であるのものが、成形時の流動性や硬化物の耐湿耐半田性などが優れる点で好ましい。ここで、当該エポキシ当量及び溶融粘度の条件を具備する場合、本発明の新規エポキシ樹脂となる。上記エポキシ当量は、180～500 g/eq、特に200～400 g/eq.の範囲であることが、硬化物の耐湿耐半田性と難燃性、並びに、組成物の硬化性とのバランスが特に優れたものとなる。

[0105] 前記したエポキシ樹脂（A'）は、以下に詳述する方法によって製造することができる。即ち、エポキシ樹脂（A'）の製造方法は、熱硬化性樹脂組成物（I）におけるフェノール系樹脂（B）を製造した後、これをエピハロヒドリンと反応させることによって目的とするエポキシ樹脂を製造することができる。例えば、フェノール系樹脂（B）中のフェノール性水酸基1モルに対し、エピハロヒドリン2～10モルを添加し、更に、フェノール性水酸基1モルに対し0.9～2.0モルの塩基性触媒を一括添加または徐々に添加しながら20～120度（摂氏）の温度で0.5～10時間反応させる方法が挙げられる。この塩基性触媒は固形でもその水溶液を使用してもよく、水溶液を使用する場合は、連続的に添加すると共に、反応混合物中から減圧下、または常圧下、連続的に水及びエピハロヒドリン類を留出せしめ、更に分液して水は除去しエピハロヒドリン類は反応混合物中に連続的に戻す方法でもよい。

[0106] なお、工業生産を行う際、エポキシ樹脂生産の初バッチでは仕込みに用いるエピハロヒドリン類の全てが新しいものであるが、次バッチ以降は、粗反応生成物から回収されたエピハロヒドリン類と、反応で消費される分で消失する分に相当する新しいエピハロヒドリン類とを併用することが好ましい。この際、グリシドール等、エピクロロヒドリンと水、有機溶剤等との反応により誘導される不純物を含有していても良い。この時、使用するエピハロヒドリンは特に限定されないが、例えばエピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、β-メチルエピクロロヒドリン等が挙げられる。なかでも工業的入手

が容易なことからエピクロルヒドリンが好ましい。

[0107] また、前記塩基性触媒は、具体的には、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属水酸化物等が挙げられる。特にエポキシ樹脂合成反応の触媒活性に優れる点からアルカリ金属水酸化物が好ましく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。使用に際しては、これらの塩基性触媒を10～55質量%程度の水溶液の形態で使用してもよいし、固形の形態で使用しても構わない。また、有機溶媒を併用することにより、エポキシ樹脂の合成における反応速度を高めることができる。このような有機溶媒としては特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、1-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、ジエトキシエタン等のエーテル類、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で使用してもよいし、また、極性を調整するために適宜二種以上を併用してもよい。

[0108] 前述のエポキシ化反応の反応物を水洗後、加熱減圧下、蒸留によって未反応のエピハロヒドリンや併用する有機溶媒を留去する。また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、得られたエポキシ樹脂を再びトルエン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどの有機溶媒に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えてさらに反応を行うこともできる。この際、反応速度の向上を目的として、4級アンモニウム塩やクラウンエーテル等の相関移動触媒を存在させてもよい。相関移動触媒を使用する場合のその使用量としては、用いるエポキシ樹脂に対して0.1～3.0質量%の範囲が好ましい。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、加熱減圧下トルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤を留去することにより高純度のエポキ

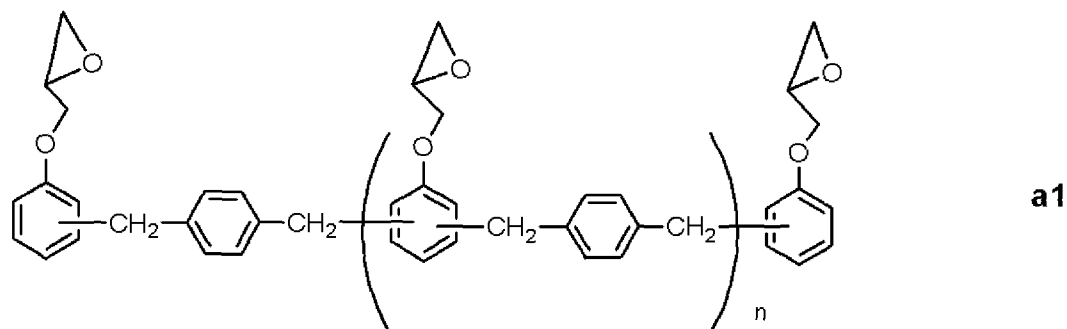
シ樹脂を得ることができる。

[0109] 本発明の熱硬化性樹脂組成物 (II) において、前記エポキシ樹脂 (A') は単独で用いることができるが、本発明の効果を損なわない範囲で他のエポキシ樹脂 (a') と併用して用いることができる。併用する場合には、エポキシ樹脂全体に占める本発明のエポキシ樹脂 (A') の割合は30質量%以上が好ましく、特に40質量%以上が好ましい。

[0110] 本発明のエポキシ樹脂 (A') と併用されうる他のエポキシ樹脂 (a') としては、種々のエポキシ樹脂を用いることができるが、例えば、ジグリシジルオキシナフタレン、

1, 1-ビス (2, 7-ジグリシジルオキシナフチル) メタン、1- (2, 7-ジグリシジルオキシナフチル) -1- (2'-グリシジルオキシナフチル) メタン等のナフタレン型エポキシ樹脂；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；前記ノボラック型エポキシ樹脂の芳香核にメトキシナフタレン骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のエポキシ樹脂、前記ノボラック型エポキシ樹脂の芳香核にメトキシフェニル骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のエポキシ樹脂；下記構造式 a 1

[0111] [化35]

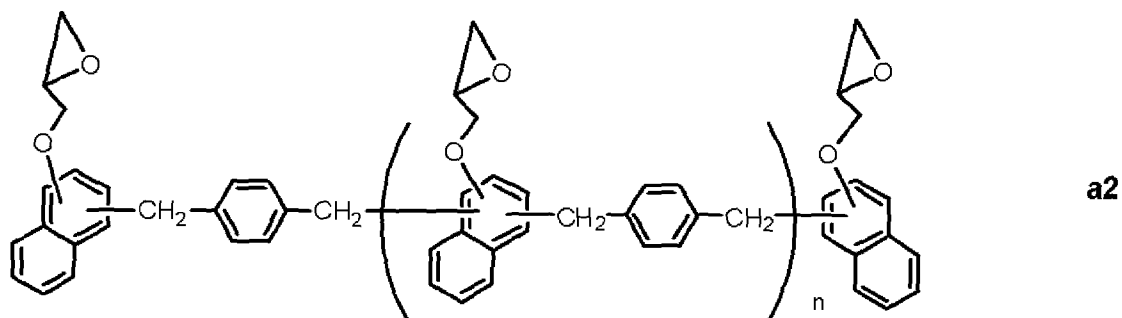


(式中、 n は繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

で表されるフェノールアラルキル型エポキシ樹脂、

下記構造式 a 2

[0112] [化36]

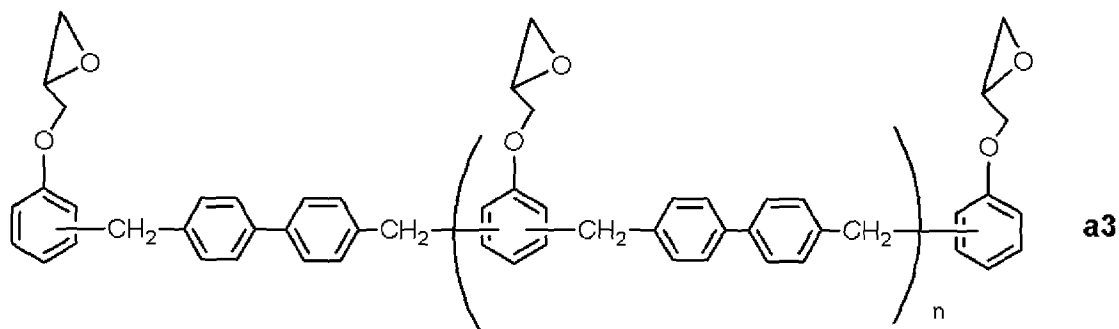


(式中、 n は繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

で表されるナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、

下記構造式 a 3

[0113] [化37]



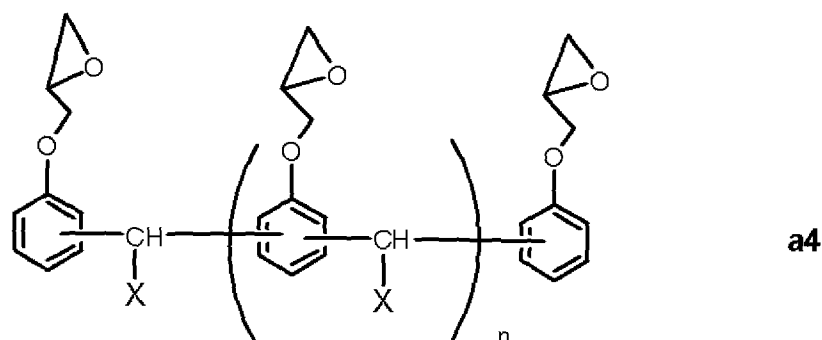
(式中、 n は繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

で表されるビフェニル型エポキシ樹脂、

下記構造式 a 4

[0114]

[化38]



(式中、Xは、フェニル基、ビフェニル基を表し、nは繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

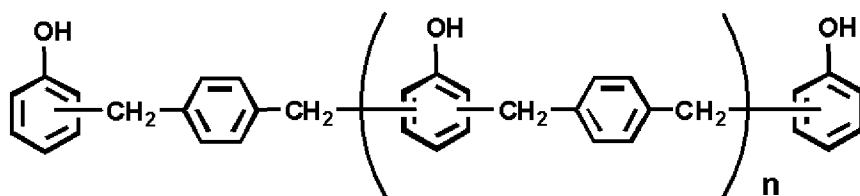
で表される芳香族メチレンを結節基とするノボラック型エポキシ樹脂；前記アラルキル型エポキシ樹脂の芳香核にメトキシナフタレン骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のエポキシ樹脂、前記アラルキル型エポキシ樹脂の芳香核にメトキシフェニル骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のエポキシ樹脂；その他テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂等が挙げられる。またこれらのエポキシ樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

[0115] これらのなかでも特に、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂及びアルコキシ基含有ノボラック型エポキシ樹脂、アルコキシ基含有アラルキル型エポキシ樹脂が、難燃性や誘電特性に優れる点から特に好ましい。

[0116] 次に、本発明の熱硬化性樹脂組成物(II)に用いる硬化剤(B')としては、例えばアミン系化合物、アミド系化合物、酸無水物系化合物、フェノール系化合物などの硬化剤が使用できる。具体的には、アミン系化合物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、イミダゾール、BF₃-アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられ、アミド系化合物として

は、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樹脂等が挙げられ、酸無水物系化合物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられ、フェノール系化合物としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、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等のノボラック樹脂；前記ノボラック樹脂の芳香核にメトキシナフタレン骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のフェノール樹脂、前記ノボラック樹脂の芳香核にメトキシフェニル骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のフェノール樹脂等のメトキシ芳香族構造含有フェノール樹脂；下記構造式

[0117] [化39]

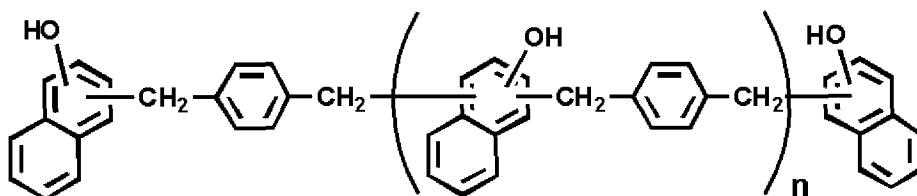


(式中、nは繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

で表されるフェノールアラルキル樹脂、

下記構造式

[0118] [化40]

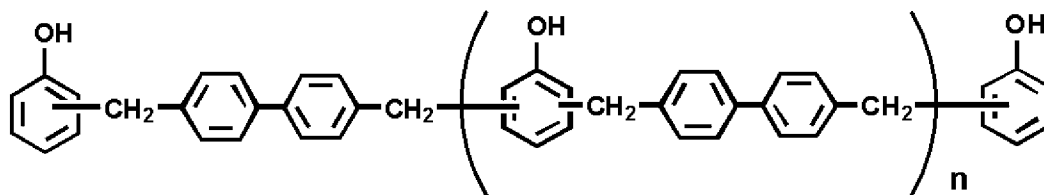


(式中、nは繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

で表されるナフトールアラルキル樹脂、下記構造式

[0119]

[化41]

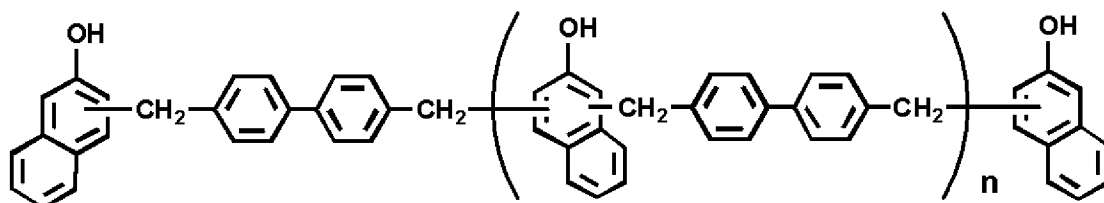


(式中、nは繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

で表されるビフェニル変性フェノール樹脂、

下記構造式

[0120] [化42]

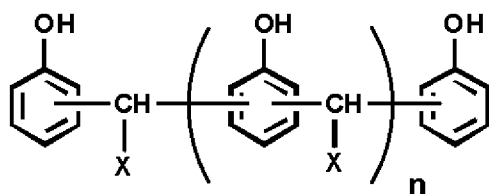


(式中、nは繰り返し単位であり、0以上の整数である。)

で表されるビフェニル変性ナフトール樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂
；

前記アラルキル型フェノール樹脂の芳香核にメトキシナフタレン骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のフェノール樹脂、前記アラルキル型フェノール樹脂の芳香核にメトキシフェニル骨格がメチレン基を介して結合した樹脂構造のフェノール樹脂；下記構造式

[0121] [化43]



(式中、Xは、フェニル基、ビフェニル基を表し、nは繰り返し単位であり、0以上の整数である。) で表される芳香族メチレンを結節基とするノボラック樹脂；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、ジシクロペンタジエンフェノール付加型フェノール樹脂、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ナミ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）等の多価フェノール化合物が挙げられる。

[0122] これらの中でも、特に芳香族骨格を分子構造内に多く含むものが難燃効果の点から好ましく、具体的には、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族メチレンを結節基とするノボラック樹脂、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、ナフトールーフェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトールー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、メトキシ芳香族構造含有フェノール樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂が難燃性に優れることから好ましい。

[0123] また、流動性に優れる点からは、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン等のジヒドロキシフェノール類、ビスフェノールFやビスフェノールAなどのビスフェノール類、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類を併用することが好ましい。

[0124] しかし乍ら、本発明では、耐熱性及び耐湿耐半田性の向上効果が顕著なものとなる点から、とりわけ前記した熱硬化性樹脂組成物（I）において用いられるフェノール系樹脂（B）であることが好ましい。更に、当該フェノール樹脂が、芳香核にナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基を有するナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（ $ph1$ ）として前記Ph1-14、Ph1-15、Ph1-20、Ph1-22で表されるものであり、芳香核にナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基を有しないフェノール性水酸基含有芳香族骨格（ $Ph2$ ）として前記Ph2-1、Ph2-4で表されるものであり、かつ、前記2価のアラルキル基（X）として、前記X1、X2、又はX5で表されるものであることが耐湿耐半田性に優れる点から好ましい。

[0125] 本発明の熱硬化性樹脂組成物（II）におけるエポキシ樹脂（A'）と硬化剤（B'）との配合量としては、特に制限されるものではないが、得られる

硬化物の特性が良好である点から、エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂中のエポキシ基の合計 1 当量に対して、硬化剤中の活性基が 0.7 ~ 1.5 当量になる量が好ましい。

[0126] また、必要に応じて本発明の熱硬化性樹脂組成物 (II) 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、耐湿耐半田性等に優れる点から、リン系化合物ではトリフェニルフォスフィン、第 3 級アミンでは 1, 8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン (DBU) が好ましい。

[0127] 以上詳述した本発明の熱硬化性樹脂組成物 (I) 及び (II) では、熱硬化性樹脂組成物 (I) におけるフェニール系樹脂 (B)、或いは、熱硬化性樹脂組成物 (II) におけるエポキシ樹脂 (A') が優れた難燃性付与効果を有するものである為、従来用いられている難燃剤を配合しなくとも、硬化物の難燃性が良好である。しかしながら、より高度な難燃性を発揮させるために、例えば半導体封止材料の分野においては、封止工程での成形性や半導体装置の信頼性を低下させない範囲で、実質的にハロゲン原子を含有しない非ハロゲン系難燃剤 (C) を配合してもよい。

[0128] かかる非ハロゲン系難燃剤 (C) を配合した熱硬化性樹脂組成物 (I) 及び (II) は、実質的にハロゲン原子を含有しないものであるが、例えばエポキシ樹脂に含まれるエピハロヒドリン由来の 5000 ppm 以下程度の微量の不純物によるハロゲン原子が含まれていても良い。

[0129] 前記非ハロゲン系難燃剤 (C) としては、例えば、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、シリコン系難燃剤、無機系難燃剤、有機金属塩系難燃剤等が挙げられ、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も可能である。

[0130] 前記リン系難燃剤としては、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、赤リン、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸アンモニウム類、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。

[0131] また、前記赤リンは、加水分解等の防止を目的として表面処理が施されていることが好ましく、表面処理方法としては、例えば、(i) 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、(ii) 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、(iii) 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挙げられる。

[0132] 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の汎用有機リン系化合物の他、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。

[0133] それらの配合量としては、リン系難燃剤の種類、熱硬化性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、硬化剤、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した熱硬化性樹脂組成物100質量部中、赤リンを非ハロゲン系難燃剤として使用する場合は0.1~2.0質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質量

部の範囲で配合することが好ましく、特に0.5～6.0質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0134] また、前記リン系難燃剤を使用する場合、該リン系難燃剤にハイドロタルサイト、水酸化マグネシウム、ホウ化合物、酸化ジルコニウム、黒色染料、炭酸カルシウム、ゼオライト、モリブデン酸亜鉛、活性炭等を併用してもよい。

[0135] 前記窒素系難燃剤としては、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。

[0136] 前記トリアジン化合物としては、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、トリグアナミン等の他、例えば、(i) 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、(ii) 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系化合物と、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、(iii) 前記(ii)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、(iv) 前記(ii)、(iii)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。

[0137] 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等を挙げることができる。

[0138] 前記窒素系難燃剤の配合量としては、窒素系難燃剤の種類、熱硬化性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、硬化剤、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した熱硬化性樹脂組成物100質量部中、0.05～10質量部の範囲で配合することが好ましく、特に0.1～5質量部の範囲で配合することが好ましい。

- [0139] また前記窒素系難燃剤を使用する際、金属水酸化物、モリブデン化合物等を併用してもよい。
- [0140] 前記シリコン系難燃剤としては、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、シリコンオイル、シリコンゴム、シリコン樹脂等が挙げられる。
- [0141] 前記シリコン系難燃剤の配合量としては、シリコン系難燃剤の種類、熱硬化性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、硬化剤、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した熱硬化性樹脂組成物 100 質量部中、0.05～20 質量部の範囲で配合することが好ましい。また前記シリコン系難燃剤を使用する際、モリブデン化合物、アルミナ等を併用してもよい。
- [0142] 前記無機系難燃剤としては、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。
- [0143] 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、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ジルコニウム等を挙げることができる。
- [0144] 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。
- [0145] 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。
- [0146] 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。

[0147] 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、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。

[0148] 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・ゾラウソ社）、水和ガラス（ SiO_2 - MgO - H_2O 、 PbO - B_2O_3 系、 ZnO - P_2O_5 - MgO 系、 P_2O_5 - B_2O_3 - PbO - MgO 系、 P-Sn-O - F 系、 PbO - V_2O_5 - TeO_2 系、 Al_2O_3 - H_2O 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。

[0149] 前記無機系難燃剤の配合量としては、無機系難燃剤の種類、熱硬化性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、硬化剤、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した熱硬化性樹脂組成物 100 質量部中、0.05 ～ 20 質量部の範囲で配合することが好ましく、特に 0.5 ～ 15 質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0150] 前記有機金属塩系難燃剤としては、例えば、フエロセン、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。

[0151] 前記有機金属塩系難燃剤の配合量としては、有機金属塩系難燃剤の種類、熱硬化性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、硬化剤、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した熱硬化性樹脂組成物 100 質量部中、0.005 ～ 10 質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0152] 本発明の熱硬化性樹脂組成物（I）及び（II）には、必要に応じて無機質充填材を配合することができる。前記無機質充填材としては、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化珪素、水酸化アルミニウム等が挙げられる。前記無機質充填材の配合量を特に大きくする場合は溶融シリカを用いることができるが、好ましい。前記溶融シリカは破砕状、球状のいずれでも使用可能であるが、溶融シリカの配合量を高め且つ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好ましい。更に球状シリカの配合量を高めるためには、球状シリカの粒度分布を適当に調整することが好ましい。その充填率は難燃性を考慮して、高い方が好ましく、熱硬化性樹脂組成物（I）及び（II）の全体量に対して65質量%以上が特に好ましい。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剤を用いることができる。

[0153] 本発明の熱硬化性樹脂組成物（I）又は（II）には、必要に応じて、シランカップリング剤、離型剤、顔料、乳化剤等の種々の配合剤を添加することができる。

[0154] 本発明の熱硬化性樹脂組成物（I）又は（II）は、上記した各成分を均一に混合することにより得られる。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易に硬化物とすることができる。該硬化物としては積層物、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。

[0155] 本発明の熱硬化性樹脂組成物（I）又は（II）が用いられる用途としては、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。

[0156] 半導体封止材用に調製された熱硬化性樹脂組成物（I）又は（II）を作製するためには、充填剤を含む上記各成分を押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に混合して熔融混合型の熱硬化性樹脂組成物を得ればよい。その際、充填剤としては、通常シリカが用いられるが、その充填率は熱硬化性樹脂組成物100質量部当たり、充填剤を30～95質量%の範囲が用いることが好ましく、中でも、難燃性や耐湿性や耐ハンダクラック性の向上、線膨張係数の低下を図るためには、70質量部以上が特に好ましく、それらの効果を格段に上げるためには、80質量部以上が一層その効果を高めることができる。半導体パッケージ成形としては、該組成物を注型、或い

はトランスファ形成機、射出成形機などを用いて成形し、さらに50〜200度（摂氏）で2〜10時間に加熱することにより成形物である半導体装置を得る方法がある。

[0157] 本発明の熱硬化性樹脂組成物（1）又は（II）をプリント回路基板用組成

物に調整するには、例えば、有機溶剤を用いてフニシ化することでプリプレグ用樹脂組成物とすることが好ましい。前記有機溶剤としては、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド等の沸点が160度（摂氏）以下の極性溶剤を用いることが好ましく、単独でも2種以上の混合溶剤として使用することができる。得られた該フニスを、紙、ガラス布、ガラス不織布、アラミド紙、アラミド布、ガラスマット、ガラスロービング布などの各種補強基材に含浸し、用いた溶剤種に応じた加熱温度、好ましくは50〜170度（摂氏）で加熱することによって、硬化物であるプリプレグを得ることができる。この時用いる樹脂組成物と補強基材の質量割合としては、特に限定されないが、通常、プリプレグ中の樹脂分が20〜60質量%となるように調整することが好ましい。また該熱硬化性樹脂組成物（1）又は（II）を用いて銅張り積層板を製造する場合は、上記のようにして得られたプリプレグを、常法により積層し、適宜銅箔を重ねて、1〜10MPaの加圧下に170〜250度（摂氏）で10分〜3時間、加熱圧着させることにより、銅張り積層板を得ることができる。

[0158] 本発明の熱硬化性樹脂組成物（1）又は（II）をレジストインキとして使用する場合には、例えば該熱硬化性樹脂組成物（II）の硬化剤としてカチオン重合触媒を用い、更に、顔料、タルク、及びフイラーを加えてレジストインキ用組成物とした後、スクリーン印刷方式にてプリント基板上に塗布した後、レジストインキ硬化物とする方法が挙げられる。

[0159] 本発明の熱硬化性樹脂組成物（1）又は（II）を導電ペーストとして使用する場合には、例えば、微細導電性粒子を該熱硬化性樹脂組成物中に分散させ異方性導電膜用組成物とする方法、室温で液状である回路接続用ペースト樹脂組成物や異方性導電接着剤とする方法が挙げられる。

実施例

じた分子設計が可能となる。

にて容易に効率よく製造する事が出来、目的とする前述の性能のレベルに
記フェノール系樹脂 (B) 又はエポキシ樹脂 (A') は、本発明の製造方法
れた誘電特性は、高周波マイクロの高速演算速度化を実現できる。また、前
発現できる環境に安心なエポキシ樹脂材料を得ることができる。またその優
[0162] 従って、本発明では、ハロゲン系難燃剤を使用しなくても高度な難燃性が

発明の熱硬化性樹脂組成物 (1) 又は (II) に特有の条件は不要である。
い。成形方法などもエポキシ樹脂組成物の一般的な方法が用いられ、特に本
得られた組成物を、20〜250度 (摂氏) 程度の温度範囲で加熱すればよ
硬化剤の種類や用途等によって、適宜選択すればよいが、上記方法によっ
成物の硬化方法に準拠すればよいが、例えば加熱温度条件は、組み合わせる
[0161] 本発明の硬化物を得る方法としては、一般的な熱硬化性エポキシ樹脂組
ルトアツ基板を作製することも可能である。

摂氏) で加熱圧着することで、粗化面を形成、メッキ処理の工程を省き、ピ
させた樹脂付き銅箔を、回路を形成した配線基板上に、170〜250度 (度)
外層の樹脂絶縁層の形成後に行う。また、銅箔上で当該樹脂組成物を半硬化
ルトアツ基板を得ることができる。但し、スルーホール部の穴あけは、最
の回路パターンの導体層を交互にピルトアツして形成することにより、ピ
られる。このような操作を所望に応じて順次繰り返し、樹脂絶縁層及び所定
が好ましく、また前記粗化剤としては酸化剤、アルカリ、有機溶剤等が挙げ
めっき処理する。前記めっき方法としては、無電解めっき、電解めっき処理
理し、その表面を湯洗することによって、凹凸を形成させ、銅などの金属を
必要に応じて所定のスルーホール部等の穴あけを行った後、粗化剤により処
法、カーボンコート法等を用いて塗布した後、硬化させる。その後、
当該熱硬化性樹脂組成物を、回路を形成した配線基板上にマイクロアツ
間絶縁材料を得る方法としては例えば、ゴム、フイラーなどを適宜配合した
[0160] 本発明の熱硬化性樹脂組成物 (1) 又は (II) からピルトアツ基板用層

[0163] 次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明するが、以下において「部」及び「%」は特に断わりのない限り質量基準である。尚、150度（摂氏）における溶融粘度及びGPC測定、NMR、MSスペクトルは以下の条件にて測定した。

1) 150度（摂氏）における溶融粘度：ASTM D4287に準拠

2) 軟化点測定法：JIS K7234

3) GPC：

・装置：東ソー株式会社製 HLC-8220 GPC、カラム：東ソー株式会社製 TSK-GEL G2000HXL+G2000HXL+G3000HXL+G4000HXL

・溶媒：テトラヒドロフラン

・流速：1 ml/min

・検出器：RI

4) NMR：日本電子株式会社製 NMR GSX270

5) MS：日本電子株式会社製 二重収束型質量分析装置 AX505H (FD505H)

[0164] 実施例1 [フェノール樹脂(A-1)の合成]

温度計、冷却管、分留管、窒素ガス導入管、攪拌器を取り付けたフラスコに、窒素ガスパージを施しながら、フェノールアラルキル樹脂（三井化学製「XLC-4L」）168.0g（水酸基1.00当量）と1-クロロメチルナフタレン45.9g（0.26モル）、メチルイソブチルケトン300.0gを仕込み、室温下、窒素を吹き込みながら攪拌した。60度（摂氏）まで昇温した後、49%水酸化ナトリウム水溶液23.3g（0.29モル）を1時間要して滴下した。添加終了後昇温し、70度（摂氏）で2時間、95度（摂氏）で2時間、更にリフラックスさせながら5時間反応させた。反応終了後、温度を80度（摂氏）とし、有機層を水100gで4回水洗を繰り返した後にメチルイソブチルケトンを加熱減圧下に除去してフェノール樹脂(A-1)を得た。得られたフェノール樹脂の軟化点は72度（摂氏）（

B & R 法)、溶融粘度(測定法: I C I 粘度計法、測定温度: 150 度(摂氏))は 1.3 dPa · s、水酸基当量は 276 g / eq. であった。

得られたフェノール樹脂の GPC チャートを図 1 に、 C^{13} NMR チャートを図 2 に、MS スペクトルを図 3 に示す。上記分析によりメチルナフチルオキシ基の存在を確認した。また、フェノール性水酸基とナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基の比率は 74 : 26 であった。

[0165] 実施例 2 [フェノール樹脂 (A-2) の合成]

実施例 1 において、1-クロロメチルナフタレン 28.3 g (0.16 モル)、49 質量%水酸化ナトリウム水溶液 14.4 g (0.18 モル) とした以外は同様にしてフェノール樹脂 (A-2) を得た。得られたフェノール樹脂の軟化点は 70 度(摂氏) (B & R 法)、溶融粘度(測定法: I C I 粘度計法、測定温度: 150 度(摂氏))は 1.1 dPa · s、水酸基当量は 227 g / eq. であった。

得られたフェノール樹脂の GPC チャートを図 4 に示す。また、フェノール性水酸基とナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基の比率は 84 : 16 であった。

[0166] 実施例 3 [フェノール樹脂 (A-3) の合成]

実施例 1 において、1-クロロメチルナフタレン 14.1 g (0.08 モル)、49%水酸化ナトリウム水溶液 7.2 g (0.09 モル) とした以外は同様にしてフェノール樹脂 (A-3) を得た。得られたフェノール樹脂の軟化点は 68 度(摂氏) (B & R 法)、溶融粘度(測定法: I C I 粘度計法、測定温度: 150 度(摂氏))は 1.0 dPa · s、水酸基当量は 195 g / eq. であった。

得られたフェノール樹脂の GPC チャートを図 5 に示す。また、フェノール性水酸基とナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基の比率は 92 : 8 であった。

[0167] 実施例 4 [フェノール樹脂 (A-4) の合成]

実施例 1 において、フェノールアラルキル樹脂(三井化学製「XLC-4

L」)の代わりにビフェニルノボラック樹脂(明和化成製「MEH-7851SS」)200.0g(水酸基1当量)、1-クロロメチルナフタレン53.0g(0.3モル)以外は同様にしてフェノール樹脂(A-4)を得た。得られたフェノール樹脂の軟化点は76度(摂氏)(B&R法)、熔融粘度(測定法:ICI粘度計法、測定温度:150度(摂氏))は1.4 dPa・s、水酸基当量は351 g/eq.であった。得られたフェノール樹脂のGPCチャートを図6に、 C^{13} NMRチャートを図7に、MSスペクトルを図8に示す。上記分析によりメチルナフチルオキシ基の存在を確認した。また、フェノール性水酸基とナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基の比率は70:30であった。

[0168] 比較例1〔フェノール樹脂(A-5)の合成:特許文献1記載のフェノール樹脂〕

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、フェノールノボラック樹脂(DIC株式会社製「フェノライトTD-2131」)を520g(5.0モル)、ベンジルクロライド209g(1.65モル)、メチルイソブチルケトン1094g、テトラエチルアンモニウムクロライド7gを仕込み、室温下、窒素を吹き込みながら攪拌した。70度(摂氏)で49%水酸化ナトリウム水溶液149g(1.82モル)を1時間要して添加した。添加終了後、100度(摂氏)でさらに3時間攪拌した。反応終了後、第1リン酸ソーダ10gを添加して中和した後に水層を棄却した。さらに有機層を水300部で3回水洗を繰り返した後に、メチルイソブチルケトンを加熱減圧下に除去して化合物(A-5)626gを得た。得られた化合物(A-1)の軟化点は66度(摂氏)(B&R法)、熔融粘度(測定法:ICI粘度計法、測定温度:150度(摂氏))は0.7 dPa・s、水酸基当量は189 g/eq.であった。

[0169] 実施例5 フェノール樹脂(A-1)のエポキシ化 エポキシ樹脂(E-1)

温度計、滴下ロート、冷却管、攪拌機を取り付けたフラスコに、窒素ガス

パージを施しながら、実施例1で得られたフェノール樹脂(A-1)を276g(水酸基1当量)、エピクロルヒドリン463g(5.0モル)、n-ブタノール139g、テトラエチルベンジルアンモニウムクロライド2gを仕込み溶解させた。65度(摂氏)に昇温した後、共沸する圧力まで減圧して、49%水酸化ナトリウム水溶液90g(1.1モル)を5時間かけて滴下した。その後、同条件で0.5時間攪拌を続けた。この間、共沸によって留出てきた留出分をディーンスタークトラップで分離し、水層を除去し、油層を反応系内に戻しながら、反応を行った。その後、未反応のエピクロルヒドリンを減圧蒸留によって留去させた。それで得られた粗エポキシ樹脂にメチルイソブチルケトン590gとn-ブタノール177gとを加え溶解した。更にこの溶液に10%水酸化ナトリウム水溶液10gを添加して80度(摂氏)で2時間反応させた後に洗浄液のPHが中性となるまで水150gで水洗を3回繰り返した。次いで共沸によって系内を脱水し、精密濾過を経た後に、溶媒を減圧下で留去してエポキシ樹脂(E-1)299gを得た。得られたエポキシ樹脂の軟化点は62度(摂氏)(B&R法)、溶融粘度(測定法:ICI粘度計法、測定温度:150度(摂氏))は1.2dPa・s、エポキシ当量は363g/eq.であった。

[0170] 得られたフェノール樹脂のGPCチャートを図9に、 C^{13} NMRチャートを図10に、MSスペクトルを図11に示す。上記分析によりメチルナフチルオキシ基の存在を確認した。また、グリシジルオキシ基とナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基の比率は74:26であった。

[0171] 実施例6 フェノール樹脂(A-2)のエポキシ化 エポキシ樹脂(E-2)

実施例5において、フェノール樹脂(A-1)の代わりに、フェノール樹脂(A-2)227g(水酸基1当量)を用いた以外は同様にしてエポキシ化物(E-2)255gを得た。得られたエポキシ樹脂の軟化点は61度(摂氏)(B&R法)、溶融粘度(測定法:ICI粘度計法、測定温度:150度(摂氏))は1.2dPa・s、エポキシ当量は324g/eq.であつ

た。

得られたエポキシ樹脂のGPCチャートを図12に示す。また、グリシジルオキシ基とナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基の比率は84 : 16であった。

[0172] 実施例7 フェノール樹脂(A-3)のエポキシ化 エポキシ樹脂(E-3)

実施例5において、フェノール樹脂(A-1)の代わりに、フェノール樹脂(A-3) 195 g (水酸基1当量)を用いた以外は同様にしてエポキシ化物(E-3) 226 gを得た。得られたエポキシ樹脂の軟化点は65度(摂氏)(B&R法)、溶融粘度(測定法:ICI粘度計法、測定温度:150度(摂氏))は1.1 dPa·s、エポキシ当量は285 g/eq.であった。得られたエポキシ樹脂のGPCチャートを図13に示す。また、グリシジルオキシ基とナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基の比率は92 : 8であった。

[0173] 実施例8 フェノール樹脂(A-4)のエポキシ化 エポキシ樹脂(E-4)

実施例5において、フェノール樹脂(A-1)の代わりに、フェノール樹脂(A-4) 351 g (水酸基1当量)を用いた以外は同様にしてエポキシ化物(E-4) 380 gを得た。得られたエポキシ樹脂の軟化点は69度(摂氏)(B&R法)、溶融粘度(測定法:ICI粘度計法、測定温度:150度(摂氏))は1.7 dPa·s、エポキシ当量は463 g/eq.であった。得られたエポキシ樹脂のGPCチャートを図14に、C¹³ NMRチャートを図15に、MSスペクトルを図16に示す。上記分析によりメチルナフチルオキシ基の存在を確認した。また、グリシジルオキシ基とナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基の比率は70 : 30であった。

[0174] 比較例2 [エポキシ樹脂(E-5)の合成]

実施例5において、フェノール樹脂(A-1)の代わりに、フェノール樹脂(A-5) 189 g (水酸基1当量)を用いた以外は同様にしてエポキシ

化を行った。得られたエポキシ樹脂（E-1）の軟化点は43度（摂氏）（B & R法）、熔融粘度（測定法：ICI粘度計法、測定温度：150度（摂氏））は0.5 dPa・s、エポキシ当量は269 g/eqであった。

[0175] 合成例1〔エポキシ樹脂（E-6）の合成〕

温度計、冷却管、分留管、窒素ガス導入管、攪拌器を取り付けたフラスコに、オークレゾール432.4 g（4.00モル）と2-メトキシナフタレン158.2 g（1.00モル）と41質量%ホルムアルデヒド水溶液179.3 g（ホルムアルデヒド2.45モル）を仕込み、シュウ酸9.0 gを加えて、100度（摂氏）まで昇温し100度（摂氏）で3時間反応させた。ついで、水を分留管で捕集しながら41質量%ホルムアルデヒド水溶液73.2 g（ホルムアルデヒド1.00モル）を1時間かけて滴下した。滴下終了後、150度（摂氏）まで1時間で昇温し、更に150度（摂氏）で2時間反応させた。反応終了後、更にメチルイソブチルケトン1500 gを加え、分液ロートに移し水洗した。次いで洗浄水が中性を示すまで水洗後、有機層から未反応のオークレゾールと2-メトキシナフタレン、及びメチルイソブチルケトンを加熱減圧下に除去しフェノール樹脂を得た。得られたフェノール樹脂の水酸基当量は164 g/eq.であった。

[0176] ついで、温度計、滴下ロート、冷却管、攪拌機を取り付けたフラスコに、窒素ガスパージを施しながら、得られたフェノール樹脂の164 g（水酸基1当量）、エピクロルヒドリン463 g（5.0モル）、n-ブタノール139 g、テトラエチルベンジルアンモニウムクロライド2 gを仕込み溶解させた。65度（摂氏）に昇温した後、共沸する圧力まで減圧して、49%水酸化ナトリウム水溶液90 g（1.1モル）を5時間かけて滴下した。その後、同条件で0.5時間攪拌を続けた。この間、共沸によって留出してきた留出分をディーンスタークトラップで分離し、水層を除去し、油層を反応系内に戻しながら、反応を行った。その後、未反応のエピクロルヒドリンを減圧蒸留によって留去させた。それで得られた粗エポキシ樹脂にメチルイソブチルケトン590 gとn-ブタノール177 gとを加え溶解した。更にこの

溶液に10質量%水酸化ナトリウム水溶液10gを添加して80度（摂氏）で2時間反応させた後に洗浄液のPHが中性となるまで水150gで水洗を3回繰り返した。次いで共沸によって系内を脱水し、精密濾過を経た後に、溶媒を減圧下で留去してエポキシ樹脂（E-8）を得た。得られたエポキシ樹脂の熔融粘度（測定法：ICI粘度計法、測定温度：150度（摂氏））は0.8 dPa・s、エポキシ当量は250g/eq.であった。

[0177] 実施例9～18と比較例1～3

エポキシ樹脂として上記（E-1）～（E-5）及び、ジャパンエポキシレジン株式会社製YX-4000H（テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ当量：195g/eq）、日本化薬株式会社製NC-3000（ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量：274g/eq）、日本化薬株式会社製NC-2000L（フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、エポキシ当量：236g/eq）、フェノール樹脂として（A-1）～（A-5）及び、三井化学株式会社製「XLC-3L」（フェノールアラルキル樹脂、水酸基当量172g/eq）、明和化成株式会社製MEH-7851SS（ビフェニルノボラック樹脂、水酸基当量：200g/eq）、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン（TPP）、難燃剤として、水酸化マグネシウム（エア・ウォーター株式会社製エコーマグZ-10）、水酸化アルミニウム（住友化学株式会社製「CL-303」）、無機充填材として球状シリカ（電気化学株式会社製「FB-560」）、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製「KBM-403」）、カルナウバワックス（株式会社セラリカ野田製「PEARL WAX No. 1-P」）、カーボンブラックを用いて表1～2に示した組成で配合し、2本ロールを用いて85度（摂氏）の温度で5分間熔融混練して目的の組成物を得、硬化性の評価を行った。また、硬化物の物性は、上記組成物を用いて、評価用サンプルを下記の方法で作成し、耐熱性、難燃性を下記の方法で測定し結果を表1～2に示した。

[0178] <耐熱性>

ガラス転移温度：粘弾性測定装置（レオメトリック社製 固体粘弾性測定装置 R S A II、二重カレンチレバー法；周波数 1 H z、昇温速度 3 度（摂氏）/min）を用いて測定した。

<硬化性>

エポキシ樹脂組成物 0. 1 5 g を 1 7 5 度（摂氏）に加熱したキュアプレート（T H E R M O E L E C T R I C 社製）上に載せ、ストップウォッチで計時を開始する。棒の先端にて試料を均一に攪拌し、糸状に試料が切れてプレートに残るようになった時、ストップウォッチを止める。この試料が切れてプレートに残るようになるまでの時間をゲルタイムとした。

<難燃性>

幅 1 2. 7 m m、長さ 1 2 7 m m、厚み 1. 6 m m の評価用サンプルを、トランスファー成形機を用い 1 7 5 度（摂氏）の温度で 9 0 秒成形した後、1 7 5 度（摂氏）の温度で 5 時間後硬化して作成した。作成した試験片を用い U L - 9 4 試験法に準拠し、厚さ 1. 6 m m の試験片 5 本を用いて、燃焼試験を行った。

[0179]

[表1]

表 1

		E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	NC-3000	A-2	A-3	MEH-7851SS	XLC-3L	TD-2131	水酸化アルミニウム		水酸化マグネシウム	TPP	溶解シリカ	シロカトリック剤	カルナックス	カーボナック	硬化性	熱膨張係数(α1)	密着性	吸湿率 85%/85RH/300H	耐湿耐半田性	難燃性 Class	ΣF	Fmax	
実施例14	実施例13	実施例12	実施例11	実施例10	実施例9							42	32	24				3	860	2	1	3	24	8.3	210	0.14	○	V-0	13	5
				99													3	860	2	1	3	32	8.6	200	0.17	○	V-0	19	6	
			77									54					3	860	2	1	3	29	8.7	210	0.15	○	V-0	27	7	
														24			3	860	2	1	3	27	8.1	180	0.13	○	V-0	21	5	
							74										3	860	2	1	3	28	8.4	190	0.16	○	V-0	25	6	
																	3	860	2	2	2	3	28	8.6	200	0.15	○	V-0	22	6

[0180]

[表2]

表 2

		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1	比較例2	比較例3
エポキシ樹脂	E-2	71						
	E-5						80	
	E-6			32	32			
	YX-4000H			32				
	N-655-EXP-S		48		32	67		88
硬化剤	A-1	60						
	A-2			67	66			
	A-4		83					
	A-5					64		
	XLO-3L						51	
	TD-2131							45
水酸化アルミニウム					50			
水酸化マグネシウム				50				
TPP		3	3	3	3	3	3	3
熔融シリカ		880	810	810	810	880	880	880
シランカップリング剤		2	2	2	2	2	2	2
カルナバワックス		1	1	1	1	1	1	1
カーボンブラック		3	3	3	3	3	3	3
硬化性	sec.	31	34	31	29	34	24	31
熱膨張係数(α 1)	ppm	8.0	8.4	8.4	8.6	9.2	9.2	9.0
密着性	N/cm	230	210	190	180	150	150	90
吸湿率 85%/85RH	%	0.12	0.13	0.16	0.16	0.19	0.17	0.24
耐湿耐半田性	-	○	○	○	○	×	×	×
難燃性	Class	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	燃焼
	ΣF sec.	11	15	12	29	51	54	-
	Fmax sec.	3	4	4	9	11	12	-

表 1 及び表 2 中の略号は以下の通りである。

NC-2000L : フェノールアラルキル型エポキシ樹脂 (日本化薬株式会社製「NC-2000L」、エポキシ当量 : 236 g / eq)

NC-3000 : ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬株式会社製「NC-3000」、エポキシ当量 : 274 g / eq)

YX-4000H : テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン株式会社製「YX-4000H」、エポキシ当量 : 195 g / eq)

N-655-EXP-S : クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (「エピクロンN-655-EXP-S」、エポキシ当量 : 200 g / eq)

MEH-7851SS : ビフェニルノボラック樹脂 (明和化成株式会社製「

MEH-7851SS」、水酸基当量：200g/e q)

XLC-3L：フェノールアルキル樹脂(三井化学株式会社製「XLC-

3L」、水酸基当量172g/e q)

TD-2131：フェノールノボック型フェノール樹脂(DIC(株)製「

TD-2131」、水酸基当量：104g/e q)

TPP：トリフェニルホスファイン

請求の範囲

[請求項1] エポキシ樹脂 (A) 及びフェノール系樹脂 (B) を必須成分とする熱

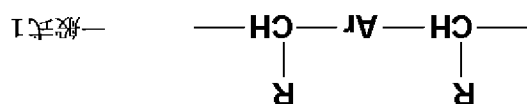
硬化性樹脂組成物であって、前記フェノール系樹脂 (B) が、

ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭
化水素基 (p h 1)

フェノール性水酸基含有芳香族炭化水素基 (p h 2)、並びに、

下記一般式

[化1]



(式中、A r はフェニル基又はビフェニル基を表し、R は独立的
に水素原子又はメチル基を表す。)

で表される2価のフラルキル基 (X) の各構造部位を有しており、且
つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有
芳香族炭化水素基 (p h 1) 及び前記フェノール性水酸基含有芳香族
炭化水素 (p h 2) からなる群から選択される芳香族炭化水素基の複
数が、前記2価のフラルキル基 (X) を介して結合した構造を有する

フェノール樹脂であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

[請求項2]

前記フェノール樹脂 (B) が、1 C I 粘度計で測定した150℃にお
ける溶融粘度が0.1～100 d P a . s のものである請求項1記載
の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項3]

請求項1又は2記載の前記エポキシ樹脂 (A) 及び前記フェノール系
樹脂 (B) に加え、更に無機質充填材を組成物中70～95質量%と
なる割合で含有することを特徴とする半導体封止材料。

[請求項4]

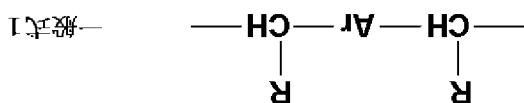
請求項1又は2記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化反応させること
を特徴とする硬化物。

[請求項5]

ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭
化水素基 (p h 1)、フェノール性水酸基含有芳香族炭化水素基 (p

h 2)、並びに、下記一般式 1

[化2]



(式中、A r はフェニル基又はビフェニル基を表し、R は独立的に水素原子又はメチル基を表す。)

で表される 2 価のアラルキル基 (X) の各構造部位を有しており、且つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基 (p h 1) 及び前記フェニル性水酸基含有芳香族炭化水素 (p h 2) からなる群から選択される芳香族炭化水素基の複数が、前記 2 価のアラルキル基 (X) を介して結合した構造を有するフェニル樹脂。

[請求項6]

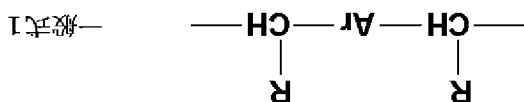
1 C 1 粘度計で測定した 1 5 0℃における溶融粘度が 0. 1 ～ 1 0 0 d P a ・ s のものである請求項 5 記載のフェニル樹脂。

[請求項7]

エポキシ樹脂 (A') 及び硬化剤 (B') を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物であって、前記エポキシ樹脂 (A') が、ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基 (p h 1)、グリシジルオキシ基含有芳香族炭化水素基 (e p)、

並びに、下記一般式 1

[化3]



(式中、A r はフェニル基又はビフェニル基を表し、R は独立的に水素原子又はメチル基を表す。)

で表される 2 価のアラルキル基 (X) の各構造部位を有しており、且つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基 (p h 1) 及びグリシジルオキシ基含有芳香族炭化水素 (e p) からなる群から選択される芳香族炭化水素基が、前記 2

価のアラルキル基（X）を介して結合した構造を有するエポキシ樹脂であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

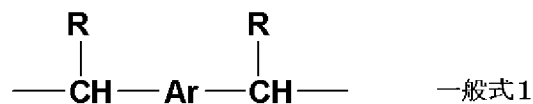
[請求項8] 前記エポキシ樹脂（A'）が、ICI粘度計で測定した150℃における熔融粘度が0.1～100 dPa・sのものである請求項7記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 請求項7又は8記載の前記エポキシ樹脂及び前記硬化剤に加え、更に無機質充填材を組成物中70～95質量%となる割合で含有することを特徴とする半導体封止材料。

[請求項10] 請求項7又は8に記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化反応させてなることを特徴とする硬化物。

[請求項11] ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（ph1）、グリシジルオキシ基含有芳香族炭化水素基（ep）、並びに、下記一般式1

[化4]



（式中、Arはフェニレン基又はビフェニレン基を表し、Rは独立的に水素原子又はメチル基を表す。）

で表される2価のアラルキル基（X）の各構造部位を有しており、且つ、前記ナフチルメチルオキシ基又はアントニルメチルオキシ基含有芳香族炭化水素基（ph1）及びグリシジルオキシ基含有芳香族炭化水素（ep）からなる群から選択される芳香族炭化水素基が、前記2価のアラルキル基（X）を介して結合した構造を有するエポキシ樹脂。

[請求項12] 前記エポキシ樹脂が、ICI粘度計で測定した150℃における熔融粘度が0.1～100 dPa・sのものである請求項11記載のエポキシ樹脂。