

明 細 書

発明の名称：エポキシ樹脂組成物及び硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、低誘電性および難燃性に優れるとともに、低吸水性等にも優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、特に先端材料分野の進歩にともない、より高性能なベース樹脂の開発が求められている。例えば、半導体封止の分野においては、近年の高密度実装化に対応したパッケージの薄形化、大面積化、更には表面実装方式の普及により、パッケージクラックの問題が深刻化しており、ベース樹脂には、耐湿性、耐熱性、金属基材との接着性等の向上が強く求められている。また、プリント配線板の分野においては、近年、大量情報を高速処理するために、多層化、薄型化、回路のファインピッチ化等が行われてきた。しかし、更なる高速処理を実現するため、より誘電特性に優れた配線板材料が求められている。更に、環境負荷低減の観点から、ハロゲン系難燃剤排除の動きがあり、より難燃性に優れたベース樹脂が求められている。

[0003] しかしながら、従来のエポキシ樹脂系材料には、これらの要求を十分に満足するものは未だ知られていない。例えば、周知のビスフェノール型エポキシ樹脂は、常温で液状であり、作業性に優れていることや、硬化剤、添加剤等との混合が容易であることから広く使用されているが、耐熱性、耐湿性の点で問題がある。また、耐熱性を改良したものとして、フェノールノボラック型エポキシ樹脂が知られているが、耐湿性や耐衝撃性に問題がある。また、特許文献 1 には耐湿性、耐衝撃性の向上を目的に、フェノールアラルキル樹脂のエポキシ化合物が提案されているが耐熱性や難燃性の点で十分でない。

[0004] ハロゲン系難燃剤を用いることなく、難燃性を向上させるための方策として、特許文献 2、3 等にリン酸エステル系の難燃剤を添加する方法が開示さ

れている。しかし、リン酸エステル系の難燃剤を用いる方法では、耐湿性が十分ではない。また、高温、多湿な環境下ではリン酸エステルが加水分解を起こし、絶縁材料としての信頼性を低下させる問題があった。

[0005] リン酸エステル系難燃剤を用いることなく、難燃性を向上させるための方策として、特許文献4にはリン含有エポキシ樹脂組成物が開示されており、積層板のマトリックス樹脂として応用した場合、絶縁信頼性を低下させることなく優れた難燃性が発現されている。しかし、リン含有エポキシ樹脂においては、リン酸エステル構造に起因した分極した構造をとっており、そのため低誘電性において十分ではなかった。

[0006] ハロゲン原子を含むことなく、難燃性を向上させるものとして、特許文献5、7、8には、ビフェニル構造を有するアラルキル型エポキシ樹脂を半導体封止材料に応用した例が開示されている。特許文献6にはナフタレン構造を有するアラルキル型エポキシ樹脂を使用する例が開示されている。しかしながら、これらのエポキシ樹脂は、難燃性や耐湿性、耐熱性のいずれかにおいて性能が十分ではない。なお、特許文献9及び10にはナフトール系アラルキル型エポキシ樹脂及びこれを含有する半導体封止材料が開示されているが、難燃性に着目したものはない。

[0007] さらに、低吸水性、低応力性の向上に着目した例として、特許文献11にはスチレン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物が開示されているが、これらは難燃性に着目したものではない。一方、誘電特性の向上に着目した例として、特許文献12には同様なスチレン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物が開示されているが、難燃性と誘電特性とを両立させたものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭63-238122号公報

特許文献2：特開平9-235449号

特許文献3：特開平10-182792号公報

特許文献4：特開平 1 1－2 7 9 2 5 8 号公報

特許文献5：特開平 1 1－1 4 0 1 6 6 号公報

特許文献6：特開 2 0 0 4－5 9 7 9 2 号公報

特許文献7：特開平 4－1 7 3 8 3 1 号公報

特許文献8：特開 2 0 0 0－1 2 9 0 9 2 号公報

特許文献9：特開平 3－9 0 0 7 5 号公報

特許文献10：特開平 3－2 8 1 6 2 3 号公報

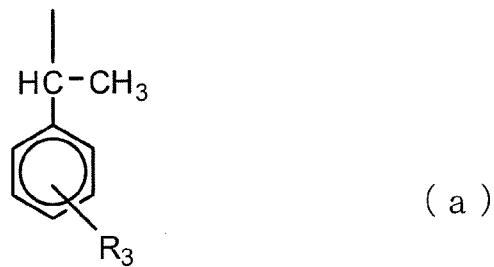
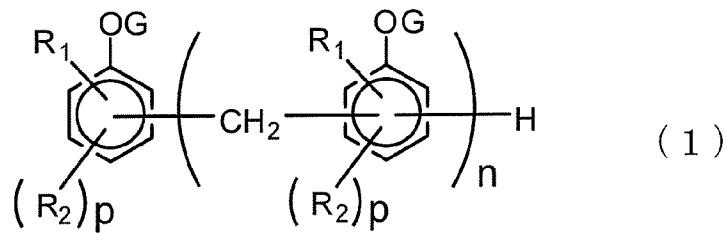
特許文献11：特開平 8－1 2 0 0 3 9 号公報

特許文献12：特開平 5－1 4 0 2 6 5 号公報

発明の概要

[0009] 従って、本発明の目的は、非ハロゲンでの難燃性を確保するとともに、低誘電性、難燃性等に優れた性能を有し、積層、成形、注型、接着等の用途に有用なエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

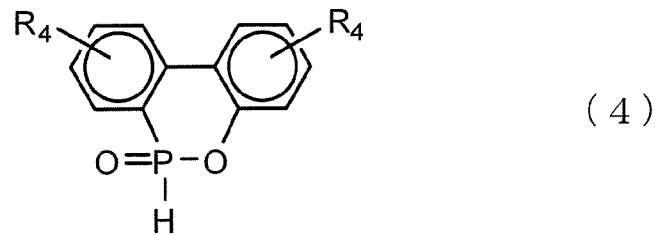
[0010] すなわち、本発明は、エポキシ樹脂、硬化剤、及び無機充填材を含有するエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂成分が、下記一般式（1）で示されるエポキシ樹脂とリン含有率が0.5～5.0重量%であるリン含有エポキシ樹脂を含有し、エポキシ樹脂全体に対し、下記一般式（1）で示されるエポキシ樹脂の含有量が30重量%以上であり、リン含有エポキシ樹脂の含有量が30重量%以上であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物に関する。



(ここで、Gはグリシジル基を示し、 R_1 は水素又は炭素数1～6の炭化水素基を示し、 R_2 は式(a)で表される置換基を示し、 n は1～20の数を示す。また、 p は0、1～2、5の数を示す。 R_3 は水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基を示す。)

[0011] また、本発明は、リン含有エポキシ樹脂が、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂類と、下記式(2)または(3)で示されるキノン化合物と、下記式(4)で示されるリン原子に結合した1個の活性水素を有するリン化合物とを反応して得られるリン含有エポキシ樹脂である上記のエポキシ樹脂組成物に関する。





(ここで、 R_4 は水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基を示す。)

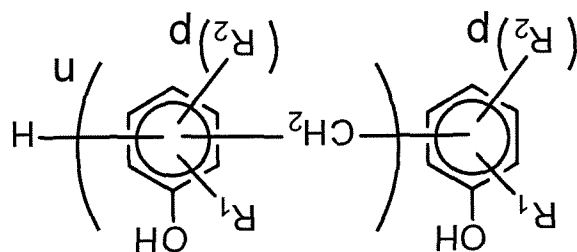
[0012] さらに本発明は、無機充填材が繊維状ガラス基材である上記のエポキシ樹脂組成物及びこれらのエポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物に関する。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、二種類のエポキシ樹脂成分、硬化剤成分及び無機充填材を必須成分とする。望ましくは、これらの必須成分を50重量%以上、より好ましくは80重量%以上、更に好ましくは95重量%以上含む。

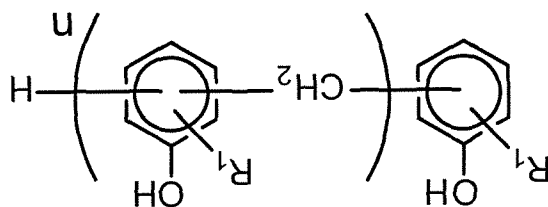
[0014] まず、本発明のエポキシ樹脂組成物中における第一のエポキシ樹脂成分である一般式(1)で表わされるエポキシ樹脂について説明する。一般式(1)で表わされるエポキシ樹脂は、一般式(5)で表されるスチレン付加多価ヒドロキシ樹脂をエポキシ化することによって得られる。また、一般式(5)で表わされるスチレン付加多価ヒドロキシ樹脂(S t P Nともいう)は、一般式(6)で表わされる多価ヒドロキシ化合物(多価ヒドロキシ化合物(6)ともいう)とスチレン類を付加反応させることにより得ることができる。

[0015]



(5)

(R_1 は水素又は炭素数1～6の炭化水素基を示し、 R_2 は上記式(a)で表される置換基を示し、 n は1～20の数を示す。また、 p は0、1～2、5の数を示す。)



(6)

(ここで、 R_1 は水素又は炭素数1～6の炭化水素基を示し、 n は1～20の数を示す。)

[0016] 一般式(5)で表されるアチレン付加多価ヒドロキシ樹脂は、先ず、多価ヒドロキシ化合物(6)の基本構造に対し、アチレン類を付加させることに
よって、水酸基当量を任意に調整することができる。ここで、アチレン類を
付加させるとは、多価ヒドロキシ化合物(6)のベンゼン環の水素と式(a)
で表わされる置換基(アチレン基ともいう)を置換させることをいう。

[0017] つまり、芳香族性に富んだアチレンを付加させることにより、芳香族性は
向上し誘電特性の向上に効果的である。すなわち、極性の低い炭化水素基で
あるアチレン基をエポキシ樹脂構造中に導入することで、相対的に極性基
濃度を低減させ、より低誘電性に優れたエポキシ樹脂を得ることができる。

[0018] よって、これらを用いて低誘電性に優れたエポキシ樹脂組成物、特にプリント配線板用エポキシ樹脂組成物が得られる。すなわち、それらの組成物における優れた低誘電性、難燃性ともに、低吸水性に優れた物性が発現され、この材料を用いて信頼性の高い電気・電子部品類の封止、回路基板材料等が得られる。

[0019] S t P Nは、一般式(6)で表される多価ヒドロキシ化合物(6)とスチレン類とを付加反応させることにより得られる。この際、多価ヒドロキシ化合物(6)とスチレン類との割合としては、得られる硬化物の難燃性と硬化性のバランスを考慮すると、多価ヒドロキシ化合物のヒドロキシ基1モルに対するスチレン類の使用割合が0.1～2.5モルの範囲が好ましく、より好ましくは0.1～1.0モル、更に好ましくは0.3～0.8モルの範囲である。この範囲より少ない場合は、原料の多価ヒドロキシ化合物の性質が改良されないままの状態であり、この範囲より多い場合は、官能基密度が低くなり過ぎて硬化性が低下する傾向がある。また、この反応は酸触媒の存在下に反応させることにより行うことが好ましい。

[0020] 一般式(5)、(6)及び一般式(1)において、共通の記号は同じ意味を有する。 R_1 は上記式(a)で表されるスチレニル基を示す。 p は0.1～2.5の数を示すが、これは1個のフェノール環に置換するスチレニル基の平均の数(数平均)を意味する。 p は0.1～2、0.1～1.0、0.3～1、0.3～0.8の順に好ましい。なお、両末端のフェノール環には最大4個のスチレニル基が置換でき、中間のフェノール環には最大3個のスチレニル基が置換できるので、 n が1の場合は最大8個のスチレニル基が置換できる。

別の観点からは、本発明に使用するS t P Nは、1分子あたりのスチレニル基の置換数(数平均)は、1以上であることが好ましく、より好ましくは2以上、更に好ましくは2.6～4である。

[0021] 式(a)において、 R_3 は水素又は炭素数1～6の炭化水素基を示すが、好ましくは水素又は炭素数1～3のアルキル基であり、より好ましくは水素で

ある。この R_3 は反応原料として使用するスチレン類によって定まる。

[0022] 一般式(1)において、 n は1～20の数を示すが、好ましくは、数平均として1.5～5.0の範囲である。

[0023] この多価ヒドロキシ化合物(6)を得るために用いられるフェノール類は、フェノール又は炭素数1～6の炭化水素基で置換されたフェノール類であるが、好ましくはフェノール又は炭素数1～4のアルキル基で置換されたフェノール類であり、より好ましくはフェノールである。フェノール類としてフェノールを使用する場合、少量の他のフェノール成分を含んでもよい。例えば、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、エチルフェノール類、イソプロピルフェノール類、ターシャリーブチルフェノール類、アリルフェノール類、フェニルフェノール類、2,6-キシレノール、2,6-ジエチルフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、1-ナフトール、2-ナフトール、1,5-ナフタレンジオール、1,6-ナフタレンジオール、1,7-ナフタレンジオール、2,6-ナフタレンジオール、2,7-ナフタレンジオールなどが挙げられる。これらのフェノール類又はナフトール類は2種以上を含んでもよい。

[0024] 多価ヒドロキシ化合物との反応に用いるスチレン類は、スチレン又は炭素数1～6の炭化水素基が置換したスチレンであるが、好ましくはスチレンである。このスチレン類は少量の他の反応成分を含んでもよく、スチレン類としてスチレンを使用する場合、他の反応成分として、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、インデン、クマロン、ベンゾチオフェン、インドール、ビニルナフタレン等の不飽和結合含有成分を含むことができ、この場合、得られる多価ヒドロキシ化合物にはこれらから生ずる基が芳香環上に置換した化合物が含まれることになる。

[0025] 多価ヒドロキシ化合物とのスチレン類との反応は酸触媒の存在下に行うことができ、その触媒量は10～1000 ppmの範囲で用いられ、好ましくは100～500 ppmの範囲である。これより多いと多価ヒドロキシ化合物(6)のメチレン架橋結合が開裂し易くなり、開裂反応により副生した単

価フェノール成分により、硬化性および耐熱性を低下させる。一方、これより少ないと反応性が低下し、未反応スチレンモノマーを多く残存させる。

[0026] 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。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、ジメチル硫酸、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イオン交換樹脂、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。

[0027] また、この反応における反応温度は40～120℃の範囲で行われる。これより低いと、反応性が低下し反応時間が長時間となる。また、これより高いと多価ヒドロキシ化合物(6)のメチレン架橋結合が一部開裂し易くなり、開裂反応により副生した単価フェノール成分により、硬化性および耐熱性を低下させる。

[0028] また、この反応は通常、1～20時間行われる。更に、反応の際には、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、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族化合物等を溶媒として使用することができる。

[0029] この反応を実施する具体的方法としては、全原料を一括装入し、そのまま所定の温度で反応させるか、又は、多価ヒドロキシ化合物と触媒を装入し、所定の温度に保ちつつ、スチレン類を滴下させながら反応させる方法が一般的である。この際、滴下時間は、5時間以下が好ましく、通常、1～10時間である。反応後、溶媒を使用した場合は、必要により、触媒成分を取り除いた後、溶媒を留去させて本発明に使用するの樹脂を得ることができ、溶媒を使用しない場合は、直接熱時排出することによって目的物を得ることができる。

[0030] 本発明に用いるエポキシ樹脂は、上記一般式（１）で示されるエポキシ樹脂とリン含有率が１．０～５．０重量％であるリン含有エポキシ樹脂である。

以下、一般式（１）で示されるエポキシ樹脂をＳｔＰＮＥと略記し、リン含有率が１．０～５．０重量％であるリン含有エポキシ樹脂をリン含有エポキシ樹脂ということがある。ＳｔＰＮＥは、上記ＳｔＰＮをエポキシ化することにより得ることができる。

[0031] 一般式（１）において、Ｇはグリシジル基を表し、これは一般式（５）の水酸基が反応して生じる。Ｒ_１はスチレニル基である。

[0032] 本発明に使用するＳｔＰＮＥは、上記一般式（３）で表されるＳｔＰＮと、エピクロルヒドリンを反応させることより製造することが有利であるが、この反応に限らない。

[0033] ＳｔＰＮをエピクロルヒドリンと反応させる反応の他、ＳｔＰＮとハロゲン化アリルを反応させ、アリルエーテル化合物とした後、過酸化物と反応させる方法をとることもできる。上記ＳｔＰＮをエピクロルヒドリンと反応させる反応は、通常のエポキシ化反応と同様に行うことができる。

[0034] 例えば、上記ＳｔＰＮを過剰のエピクロルヒドリンに溶解した後、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の存在下に、２０～１５０℃、好ましくは、３０～８０℃の範囲で１～１０時間反応させる方法が挙げられる。この際のアルカリ金属水酸化物の使用量は、ＳｔＰＮの水酸基１モルに対して、０．８～１．５モル、好ましくは、０．９～１．２モルの範囲である。また、エピクロルヒドリンはＳｔＰＮ中の水酸基１モルに対して過剰に用いられるが、通常、ＳｔＰＮ中の水酸基１モルに対して、１．５～３０モル、好ましくは、２～１５モルの範囲である。反応終了後、過剰のエピクロルヒドリンを留去し、残留物をトルエン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解し、濾過し、水洗して無機塩を除去し、次いで溶剤を留去することにより目的のエポキシ樹脂を得ることができる。

[0035] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記一般式（１）で示されるエポキシ樹

脂を、全エポキシ樹脂成分中、30重量%以上、好ましくは30～70重量%、より好ましくは40～60重量%含有する。

[0036] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、第二のエポキシ樹脂成分として、リン含有率が1.0～5.0重量%であるリン含有エポキシ樹脂を使用する。リン含有エポキシ樹脂は、全エポキシ樹脂成分中、30重量%以上、好ましくは30～70重量%、より好ましくは40～60重量%含有する。これより多いと低誘電性が低下し、またこれより少ないと難燃性が十分に発現されない。

[0037] 上記リン含有エポキシ樹脂のリン含有率は、1.0～5.0重量%であり、好ましくは2.0～4.0重量%である。リン含有率が1.0重量%より低いと難燃性が十分に発現されず、5.0重量%より高い場合、誘電率の高いリン酸エステル構造の含有率が増加し、低誘電性の発現が望めない。

[0038] リン含有エポキシ樹脂として、好ましくは1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂類と、上記式(2)または(3)で示されるキノン化合物と、上記式(4)で示されるリン原子に結合した1個の活性水素を有するリン化合物とを反応して得られるリン含有エポキシ樹脂が用いられる。式(4)において、 R_4 は水素原子及び炭素数1～6の炭化水素基から選ばれるが、好ましくは水素原子である。

[0039] ここで、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂類としては、単独でも2種以上の混合物でも良いが、リン含有エポキシ樹脂に使用するエポキシ樹脂類中に20重量%以上、より好ましくは40重量%以上のノボラック型エポキシ樹脂が存在することが好ましい。ノボラック型エポキシ樹脂が20重量%よりも少ないと、難燃性、耐熱性が悪化しやすくなる。エポキシ樹脂類が混合物である場合のノボラック型エポキシ樹脂以外の樹脂としては、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、ポリグリコール型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂等1分子中に2個以上のエポキシ基を持つものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

- [0040] 本発明で使用するリン含有エポキシ樹脂は、特許文献4や特開2000-309623号公報等で公知のものが好ましく使用できるが、これに限らない。樹脂骨格にリン原子を導入してハロゲンフリーの難燃化を図ったリン含有エポキシ樹脂が好ましい。具体的にはエポトートFX-305(新日鐵化学製)、エポトートFX-289B(新日鐵化学製)等が挙げられる。
- [0041] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂成分として上記一般式(1)で示されるエポキシ樹脂と、リン含有エポキシ樹脂を必須のエポキシ樹脂として使用するが、本発明の目的を損なわない範囲で他のエポキシ樹脂を併用することもできる。
- [0042] このような他のエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノール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、2,2'-ビフェノール、レゾルシン、ナフタレンジオール類等の2価のフェノール類のエポキシ化物、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、フェノールノボラック、オークレゾールノボラック等の3価以上のフェノール類のエポキシ化物、ジシクロペンタジエンとフェノール類の共縮合樹脂のエポキシ化物、フェノール類とパラキシリレンジクロライド等から合成されるフェノールアラルキル樹脂類のエポキシ化物、フェノール類とビスクロロメチルビフェニル等から合成されるビフェニルアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物、ナフトール類とパラキシリレンジクロライド等から合成されるナフトールアラルキル樹脂類のエポキシ化物等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独でもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの配合量は、本発明の目的を損なわない範囲であればよいが、StPNEとリン含有エポキシ樹脂の合計に対して50重量%未満である。
- [0043] 本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられる硬化剤としては、一般にエポキシ樹脂の硬化剤として知られているものはすべて使用できる。例えば、ジシアングリアミド、多価フェノール類、酸無水物類、芳香族及び脂肪族アミン類等がある。

[0044] 本発明のエポキシ樹脂組成物に用いるアミン系硬化剤を具体的に例示すれば、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン等の芳香族アミン類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族アミン類などが挙げられる。

[0045] また、フェノール系硬化剤を具体的に例示すれば、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、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、ナフトレンジオール類等の2価のフェノール類、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、フェノールノボラック、オークレゾールノボラック、ナフトールノボラック、ポリビニルフェノール等に代表される3価以上のフェノール類、更にはフェノール類、ナフトール類又は、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、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、ナフトレンジオール類等の2価のフェノール類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、p-キシリレングリコール、p-キシリレングリコールジメチルエーテル、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ジメトキシメチルビフェニル類、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル類等の架橋剤との反応により合成される多価フェノール性化合物などが挙げられる。

[0046] 酸無水物としては、無水フタル酸、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、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、メチル無水ハイミック酸、無水ナジック酸、無水トリメリット酸等がある。

[0047] 本発明のエポキシ樹脂組成物では、エポキシ樹脂と硬化剤の配合比率は、

エポキシ基と硬化剤中の官能基が当量比で0.8～1.5の範囲であることが好ましい。この範囲外では硬化後も未反応のエポキシ基、又は硬化剤中の官能基が残留し、硬化物としたときの信頼性、吸水率などの物性が低下する。

[0048] さらに本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて公知の硬化促進剤を用いることができる。例を挙げれば、アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン類、ルイス酸等がある。添加量としては、通常、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.2から5重量部の範囲である。

[0049] 本発明に用いる充填材としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維等の繊維状充填材、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、ムライト、チタニア等の無機充填材があり、これらの1種または2種以上者を組み合わせてもよいが、ガラス繊維を主成分とすることが好ましい。

[0050] また、本発明のエポキシ樹脂組成物中には、必要に応じて、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリウレタン、石油樹脂、インデンクマロン樹脂、フェノキシ樹脂等のオリゴマーや高分子化合物を適宜配合してもよいし、顔料、難燃剤、揺変性付与剤、カップリング剤、流動性向上剤等の添加剤を配合してもよい。顔料としては、有機系又は無機系の体質顔料、鱗片状顔料等がある。揺変性付与剤としては、シリコン系、ヒマシ油系、脂肪族アマイドワックス、酸化ポリエチレンワックス、有機ベントナイト系、等を挙げることができる。また必要に応じて、アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン類、ルイス酸等の硬化促進剤を配合してもよい。配合量としては、通常、エポキシ樹脂100重量部に対し、0.2～5重量部である。更に必要に応じて、本発明の樹脂組成物には、カルナバワックス、OPワックス等の離型剤、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤、カーボンブラック等の着色剤、三酸化アンチモン等の難燃剤、シリコンオイル等の低応力化剤、ステアリン酸カルシウム等の滑剤等を配

合できる。

[0051] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、一般的には、上記エポキシ樹脂、硬化剤成分等の配合成分を所定の配合量で、ミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、押し出し機などによって混練し、冷却、粉碎することによって得ることができる。

[0052] あるいは、上記配合成分をベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール等のアルコール溶剤、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の極性溶剤に溶解させてワニス状のエポキシ樹脂組成物とすることができる。ワニス状のエポキシ樹脂組成物は、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維等の繊維状充填材に含浸後、乾燥により有機溶剤を除いて、プリプレグ状のエポキシ組成物とすることもできる。プリプレグ状のエポキシ組成物とする場合、繊維状のガラス基材が好ましい。ここで、繊維状のガラス基材はクロス等であってもよい。

[0053] 本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて硬化物を得るためには、例えば、トランスファー成形、プレス成形、注型成形、射出成形、押出成形等の方法が適用される。また、プリプレグ状のエポキシ樹脂組成物を硬化させるための手法としては真空プレス等の方法が取られる。この際の温度は通常、120～220℃の範囲である。

[0054] 本発明の硬化物は、上記エポキシ樹脂組成物を、注型、圧縮成形、トランスファー成形等の成形方法で硬化させることにより得ることができる。硬化物が生成する際の温度は、通常、120～220℃である。

実施例

[0055] 以下、合成例、実施例及び比較例に基づき、本発明を具体的に説明する。

[0056] 合成例 1

(多価ヒドロキシ樹脂の合成)

1 L の 4 口フラスコに、多価ヒドロキシ化合物成分としてフェノールノボラック（昭和高分子製；BRG-555、水酸基当量 105 g / eq.、軟化点 67℃、150℃での溶融粘度 0.08 Pa・s、 n は平均で 3.3）を 105 g、トルエン 5.3 g、酸触媒として p -トルエンスルホン酸 0.061 g（300 ppm）を仕込み 100℃に昇温した。次に、100℃にて攪拌しながら、スチレン 94 g（0.9 モル）を 3 時間かけて滴下し反応させた。さらに、100℃にて 2 時間反応後、30% Na_2CO_3 0.054 g を添加し中和を行った。次に、MIBK 369 g に溶解させ、80℃にて 5 回水洗を行った。続いて、MIBK を減圧留去した後、多価ヒドロキシ樹脂 191 g を得た。その水酸基当量は 199 g / eq.、軟化点は 77℃、150℃での溶融粘度は 0.15 Pa・s、 p は 0.9 であった。この樹脂を StPN-A という。

[0057] 合成例 2

(エポキシ樹脂の合成)

四つ口セパラブルフラスコに合成例 1 で得た StPN-A 150 g、エピクロルヒドリン 419 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 63 g を入れ攪拌溶解させた。均一に溶解後、130 mmHg の減圧下 65℃に保ち、48% 水酸化ナトリウム水溶液 62.9 g を 4 時間かけて滴下し、この滴下中に還流留出した水とエピクロルヒドリンを分離槽で分離しエピクロルヒドリンは反応容器に戻し、水は系外に除いて反応した。反応終了後、濾過により生成した塩を除き、更に水洗したのちエピクロルヒドリンを留去し、エポキシ樹脂 180 g を得た。得られた樹脂のエポキシ当量は 270 g / eq.、軟化点は 61℃、150℃における溶融粘度は 0.13 Pa・s、 n は平均で 3.3、 p は 0.9 であった。この樹脂を StPNE-A という。

[0058] 実施例 1～4、比較例 1～4

合成例 2 で得られたエポキシ樹脂 (S t P N E - A)、下記に示すリン含有エポキシ樹脂、硬化剤、及び無機充填材と硬化促進剤としての 2-エチル-4-メチルイミダゾールを溶剤に溶解し、表 1~2 に示す配合割合でエポキシ樹脂ワニスを調製した。表中の数値は配合における重量部を示す。その後、エポキシ樹脂ワニスをガラスクロスに乾燥後の重量比で 1 : 1 となるように含浸した後、乾燥して溶剤を除去してプリプレグを得た。4 枚のプリプレグを積層して加熱プレスにより積層板の硬化物を得た後、各種物性測定に供した。結果を表 3~4 に示す。

[0059] リン含有エポキシ樹脂として、エポキシ樹脂 A : F X - 2 8 9 B (新日鐵化学製、エポキシ当量 3 0 5 g / e q.、リン含有率 2. 0 重量%)、エポキシ樹脂 B : F X - 3 0 5 (新日鐵化学製、エポキシ当量 4 9 3 g / e q.、リン含有率 3. 0 重量%) を用いた。

硬化剤として、P N : フェノールノボラック B R G - 5 5 7 (昭和高分子製、O H 当量 1 0 5、軟化点 8 6 °C)、D I C Y : ジシアンジアミド (日本カーバイト工業製) を用いた。

硬化促進剤として、2 E 4 M Z : 2-エチル-4-メチルイミダゾール (四国化成製) を用いた。

溶剤として、2-メトキシプロパノール (東京化成工業製) / メチルエチルケトン (関東化学製) = 5 0 / 5 0 の混合溶剤を用いた。

無機充填材として、ガラスクロス (日東紡績製、W E A 1 1 6 E 1 0 6 S 1 3 6、厚み 0. 1 m m) を用いた。

[0060] 1) エポキシ当量の測定

電位差滴定装置を用い、溶媒としてメチルエチルケトンを使用し、臭素化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液を加え、電位差滴定装置にて 0. 1 m o l / L 過塩素酸-酢酸溶液を用いて測定した。

[0061] 2) 線膨張係数 (C T E)、ガラス転移点 (T g)

セイコーインスツル製 T M A 1 2 0 C 型熱機械測定装置により、昇温速度 1 0 °C / 分の条件で、T g を求め、 $\alpha 1$ (T g 以下の C T E) は 3 0 ~ 5 0

℃の範囲の平均値を、また $\alpha 2$ (T_g 以上のCTE)は T_g プラス20℃～40℃の範囲の平均値から求めた。

[0062] 3) 吸水率

25℃、相対湿度50%の条件を標準状態とし、85℃、相対湿度85%の条件で100時間吸湿させた後の重量変化率とした。

[0063] 4) 誘電率および誘電正接

(株) エー・イー・ティー・ジャパン製ADMS010c型誘電率測定装置を用い、同軸共振器法により周波数2.1GHzにおける誘電率および誘電正接を求めることにより評価した。

[0064] 5) 難燃性

厚さ0.5mmの試験片を作成し、UL94V-0規格によって評価し、5本の試験片での合計の燃焼時間で表した。

[0065] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
S t P N E - A	50.0	50.0	50.0	50.0
エポキシ樹脂 A	50.0		50.0	
エポキシ樹脂 B		50.0		50.0
P N	36.3	30.1		
D I C Y			3.6	3.0
2 E 4 M Z	0.1	0.5	0.1	0.5
溶剤	136.3	130.1	103.6	103.0

[0066]

[表2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
S t P N E - A	100.0			
エポキシ樹脂 A		100.0		
エポキシ樹脂 B			100.0	100.0
P N	38.9	33.8	21.3	
D I C Y				2.1
2 E 4 M Z	0.1	0.1	0.5	0.5
溶剤	138.9	133.8	121.3	102.1

[0067] [表3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
T g (°C)	137	110	132	112
C T E (α_1 , < T g)	35	30	33	29
C T E (α_2 , > T g)	250	276	252	261
吸水率 (w t %)	0.60	0.68	0.65	0.69
誘電率 (2.1 G H z)	3.43	3.44	3.47	3.48
誘電正接 (2.1 G H z)	0.013	0.014	0.015	0.015
燃焼時間 (秒)	85	81	78	72

[0068] [表4]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
T g (°C)	130	148	112	106
C T E (p p m, < T g)	28	43	44	36
C T E (p p m, > T g)	243	276	378	255
吸水率 (w t %)	0.50	0.82	0.91	1.02
誘電率 (2.1 G H z)	3.42	3.77	3.80	3.82
誘電正接 (2.1 G H z)	0.012	0.029	0.030	0.033
燃焼時間 (秒)	131	72	60	35

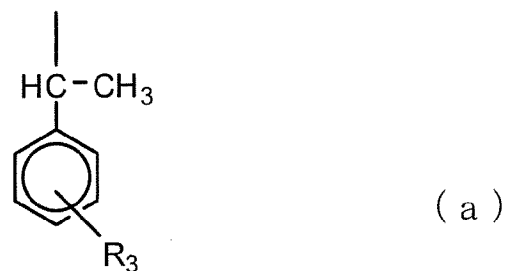
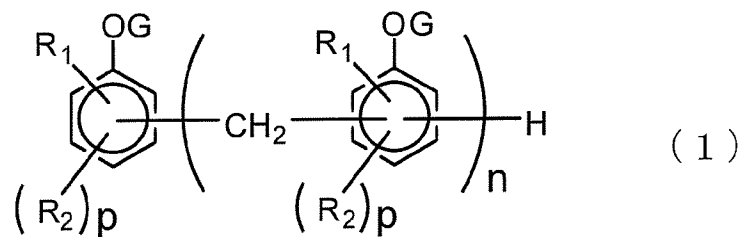
産業上の利用の可能性

[0069] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、低誘電性および難燃性に優れた硬化物を与え、電気・電子部品類の封止、プリント配線板材料等の用途に好適に使用することが可能である。特に、低誘電性および難燃性に優れ、高周波帯域用のプリント配線板として優れた低誘電率、低誘電正接を発現しつつ、環境負荷のある難燃剤の使用を不要とさせまたは減少させる。

請求の範囲

[請求項1]

エポキシ樹脂、硬化剤、及び無機充填材を含有するエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂成分として下記一般式（１）で示されるエポキシ樹脂と、リン含有率が１．０～５．０重量％であるリン含有エポキシ樹脂を含有し、エポキシ樹脂全体に対し、一般式（１）で示されるエポキシ樹脂の含有量が３０重量％以上であり、リン含有エポキシ樹脂の含有量が３０重量％以上であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

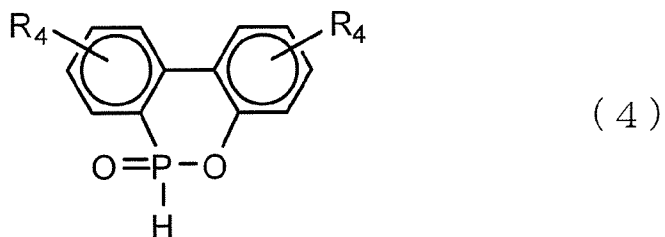
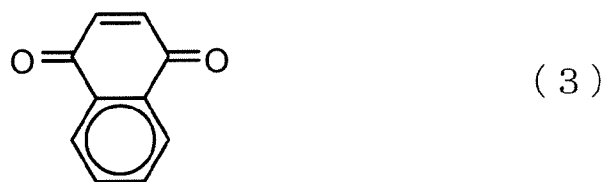


（ここで、Gはグリシジル基を示し、R₁は水素又は炭素数１～６の炭化水素基を示し、R₂は式（a）で表される置換基を示し、nは１～２０の数を示す。また、pは０．１～２．５の数を示す。R₃は水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基を示す。）

[請求項2]

リン含有エポキシ樹脂が、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂類と、下記式（２）または（３）で示されるキノン化合物と、下記式（４）で示されるリン原子に結合した１個の活性水素

を有するリン化合物とを反応して得られるリン含有エポキシ樹脂である請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。



(ここで、 R_4 は水素原子又は炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を示す。)

[請求項3] 無機充填材が繊維状ガラス基材である請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項4] 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物。