



(21)申請案號：110149642

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08G59/22 (2006.01)

C08G59/50 (2006.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院(中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：陳意君 CHEN, YI-CHUN (TW)；高宥榛 KAO, YU-CHEN (TW)；陳凱琪 CHEN, KAI-CHI (TW)

(74)代理人：洪澄文

(56)參考文獻：

CN 104194038A

JP 2017-206651A

審查人員：彭瓊嬋

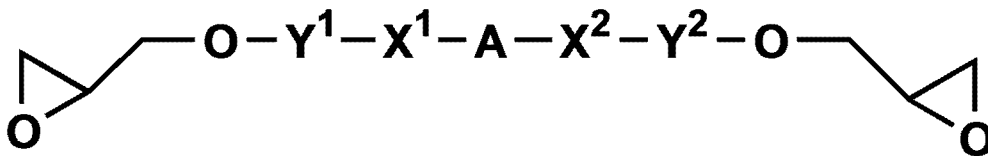
申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 53 頁

(54)名稱

環氧樹脂組合物以及樹脂薄膜

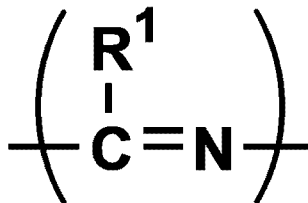
(57)摘要

本揭露提供一種環氧樹脂組合物及樹脂薄膜。所述環氧樹脂組合物包含一硬化劑；以及一環氧樹脂單體。所述環氧樹脂單體具有式(I)所示結構



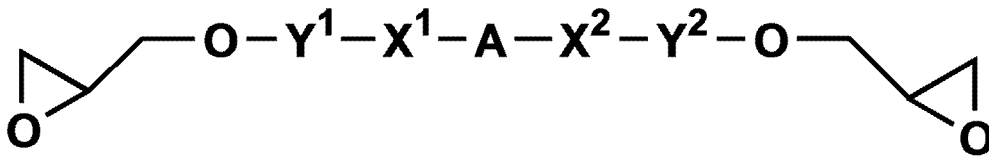
式(I)

，其中所述 A 係取代或未取代的 C₆₋₂₄ 伸芳基(arylene group)、C₃₋₁₆ 伸環烷基(cycloalkylene group)、C₃₋₁₆ 伸雜芳基(heteroarylene group)、C₃₋₁₆ 的脂環伸烷基(alicyclic alkylene group)、或二價 C₆₋₂₅ 烷基芳基(alkylaryl group)；X¹ 及 X² 係獨立為



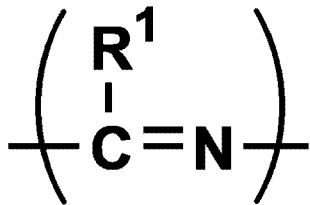
；Y¹ 及 Y² 係獨立為取代或未取代的 C₆₋₂₄ 伸芳基(arylene group)，且 Y¹ 與 Y² 不相同；以及，R¹ 係氫、C₁₋₈ 烷基、或 C₁₋₈ 烷氧基，所述硬化劑與所述具有式(I)的環氧樹脂單體重量比為 1:100 至 1:1。

A resin composition and a resin film are provided. The resin composition includes a hardener and an epoxy resin monomer. The epoxy resin monomer has a structure represented by Formula (I)



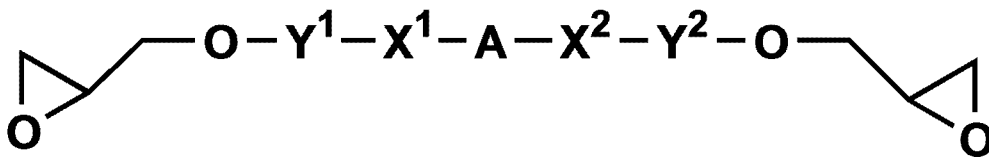
Formula (I)

, wherein A is substituted or unsubstituted C₆₋₂₄arylene group, C₃₋₁₆cycloalkylene group, C₃₋₁₆heteroarylene group, C₃₋₁₆alicyclic alkylene group, or divalent C₆₋₂₅alkylaryl group; X¹ and X² are independently



; Y¹ and Y² are independently substituted or unsubstituted C₆₋₂₄arylene group, and Y¹ is distant from Y²; and, R¹ is hydrogen, C₁₋₈alkyl group, or C₁₋₈alkoxy group, wherein the weight ratio of the curing agent to the epoxy resin monomer having a structure represented by Formula (I) is from 1:100 to 1:1.

特徵化學式：





I802196

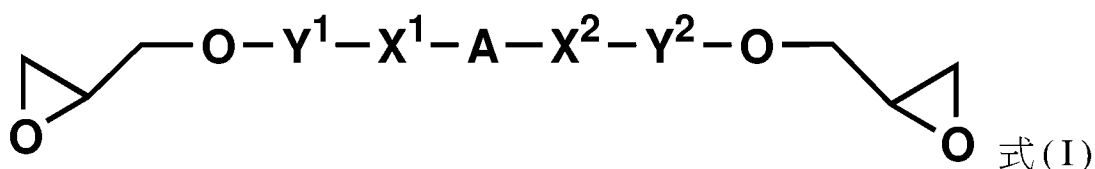
【發明摘要】

【中文發明名稱】環氧樹脂組合物以及樹脂薄膜

【英文發明名稱】RESIN COMPOSITION AND RESIN FILM

【中文】

本揭露提供一種環氧樹脂組合物及樹脂薄膜。所述環氧樹脂組合物包含一硬化劑；以及一環氧樹脂單體。所述環氧樹脂單體具有式(I)所示結構

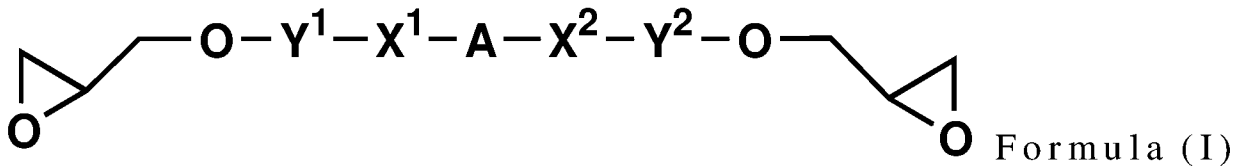


，其中所述A係取代或未取代的C₆₋₂₄伸芳基(arylene group)、C₃₋₁₆伸環烷基(cycloalkylene group)、C₃₋₁₆伸雜芳基(heteroarylene group)、C₃₋₁₆的脂環伸烷基(alicyclic alkylene group)、或二價C₆₋₂₅烷基芳基(alkylaryl group)；X¹及X²係獨立為 $\left(\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ C=N \end{array} \right)$ ；Y¹及Y²係獨立為取代或未取代的C₆₋₂₄伸芳基(arylene group)，且Y¹與Y²不相同；以及，R¹係氫、C₁₋₈烷基、或C₁₋₈烷氧基，所述硬化劑與所述具有式(I)的環氧樹脂單體重量比為1:100至1:1。

【英文】

A resin composition and a resin film are provided. The resin composition includes a hardener and an epoxy resin

monomer. The epoxy resin monomer has a structure represented by Formula (I)



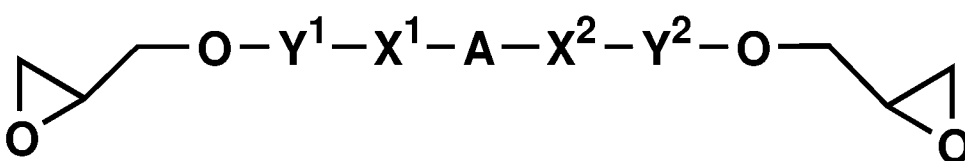
, wherein A is substituted or unsubstituted C₆₋₂₄ arylene group, C₃₋₁₆ cycloalkylene group, C₃₋₁₆ heteroarylene group, C₃₋₁₆ alicyclic alkylene group, or divalent C₆₋₂₅ alkylaryl group; X¹ and X² are independently $\left(\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{C}=\text{N} \end{array} \right)$; Y¹ and Y² are independently substituted or unsubstituted C₆₋₂₄ arylene group, and Y¹ is distant from Y²; and, R¹ is hydrogen, C₁₋₈ alkyl group, or C₁₋₈ alkoxy group, wherein the weight ratio of the curing agent to the epoxy resin monomer having a structure represented by Formula (I) is from 1:100 to 1:1.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】環氧樹脂組合物以及樹脂薄膜

【英文發明名稱】RESIN COMPOSITION AND RESIN FILM

【技術領域】

【0001】本揭露關於一種環氧樹脂組合物以及樹脂薄膜。

【先前技術】

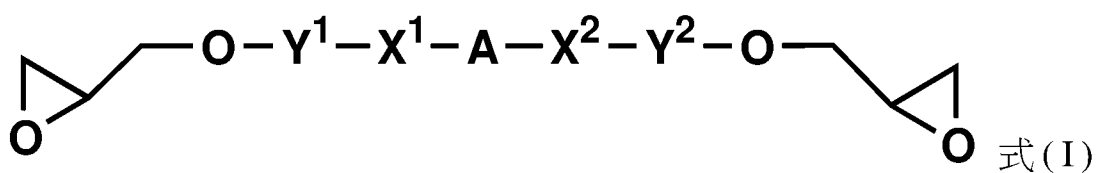
【0002】異方性導電接著劑廣泛應用於連結銦錫氧化物(ITO)基板與驅動電路基板(例如軟性印刷電路板)上的印刷接點。

【0003】由於熱固型樹脂優異的機械性能、耐化學性、耐熱性以及絕緣性，目前主流的異方性導電接著劑都普遍含有熱固型樹脂。然而，熱固型樹脂材料固化後無法溶解與溶解，難以重塑、再加工或回收利用，導致利用異方性導電接著劑製備的裝置面臨拆解不易、殘留膠材不易去除等問題。此外，在電子材料領域中，半導體封裝逐漸往小型化、薄型化以及形狀複雜化等方向發展。因此，隨著封裝難度的提昇，業界對於具有高流動性及低應力的半導體封裝材料之需求也日益增加。

【發明內容】

【0004】根據本揭露實施例，本揭露提供一種環氧樹脂組合物(例如熱固型樹脂組合物)。本揭露所述環氧樹脂組合物包含一硬化

劑；以及一環氧樹脂單體。該環氧樹脂單體具有式(I)所示結構



，其中A可為取代或未取代的C₆₋₂₄伸芳基(arylene group)、取代或未取代的C₃₋₁₆伸環烷基(cycloalkylene group)、取代或取代的C₃₋₁₆伸雜芳基(heteroarylene group)、取代或未取代的C₃₋₁₆的脂環伸烷基(alicyclic alkylene group)、或取代或未取代的二價C₆₋₂₅

烷基芳基(alkylaryl group)；X¹及X²可獨立為 $\left(\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{C}=\text{N} \end{array} \right)$ ；Y¹及Y²可獨立為取代或未取代的C₆₋₂₄伸芳基(arylene group)，且Y¹與Y²不相同；以及，R¹可為氫、C₁₋₈烷基、或C₁₋₈烷氧基。根據本揭露實施例，該硬化劑與該環氧樹脂單體的重量比可為1:100至1:1。

【0005】 根據本揭露實施例，該環氧樹脂組合物可更包含一環氧樹脂。根據本揭露實施例，該環氧樹脂與該具有式(I)所示結構之環氧樹脂單體的重量比可為1:100至9:1。

【0006】 根據本揭露某些實施例，本揭露提供一種樹脂薄膜。所述樹脂薄膜可包含本揭露所述環氧樹脂組合物的固化物。

【圖式簡單說明】

【0007】

無。

【實施方式】

【0008】 以下針對本揭露之環氧樹脂組合物以及樹脂薄膜作詳細說明。應了解的是，以下之敘述提供許多不同的實施例或例子，用以實施本揭露之不同樣態。以下所述特定的元件及排列方式僅為簡單描述本揭露。當然，這些僅用以舉例而非本揭露之限定。本揭露中，用詞「約」係指所指定之量可增加或減少一本領域技藝人士可認知為一般且合理的大小的量。

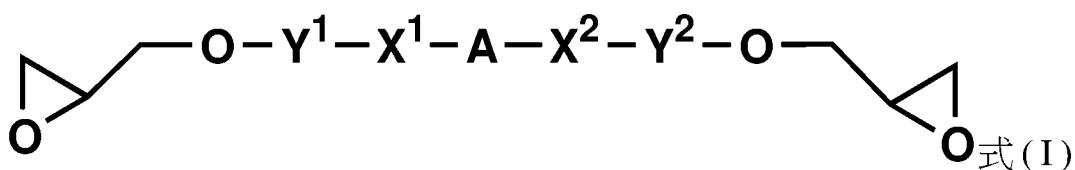
【0009】 本揭露實施例提供一種環氧樹脂組合物以及一種樹脂薄膜。根據本揭露實施例，樹脂薄膜可為該環氧樹脂組合物經固化所形成的薄膜。根據本揭露實施例，該環氧樹脂組合物包含具有特定結構的環氧樹脂單體以及硬化劑。由於本揭露所述環氧樹脂單體導入亞胺(imine)基團，使得本揭露所述環氧樹脂組合物之固化物可在相對低溫(例如80°C或以下)的酸性環境下進行裂解，解決熱固型樹脂不易裂解的問題。如此一來，當本揭露所述環氧樹脂組合物作為封裝膠材時，其固化物可在特定條件下輕易被去除，可避免殘膠問題，並使利用該環氧樹脂組合物進行封裝的裝置易於被拆解及回收。此外，本揭露所述環氧樹脂單體其化學結構仍具有芳香基團，因此利用本揭露所述環氧樹脂組合物所得之產品(即包含環氧樹脂組合物固化物之產品)除了具有可低溫裂解的特性外，亦可具有高耐熱性、高耐化性、以及尺寸安定性。再者，藉由環氧樹脂單體其不對稱性化學結構的設計，使得本揭露所述環氧樹脂單體的熔點可大幅降低(解決傳統芳香族環氧樹脂高熔點的問題)，進而使得本揭露所述環氧樹脂單體在室溫下呈現液態。如此一來，藉由該液態環氧樹脂單體的加入，可使得本揭露所述環氧樹脂組合物其流動性大幅提昇，擴展環氧樹脂組合物

應用範疇(例如需低溫操作之封裝系統、或具較高複雜度之封裝需求)。根據本揭露實施例，本揭露所述環氧樹脂組合物可作為膠材，應用於異方性導電接著劑、底部填充(underfill)膠、或B階段(b-stageable)貼合膜或液態膠材。

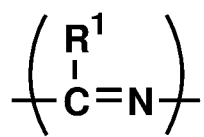
【0010】 本揭露所述環氧樹脂組合物包含一硬化劑，以及一環氧樹脂單體。根據本揭露實施例，該硬化劑的添加量並無特別限制，所屬技術領域中具有通常知識者可視實際需要加以調整。根據本揭露實施例，該硬化劑與該環氧樹脂單體的重量比可為約1:100至1:1，例如約2:100、3:100、5:100、8:100、10:100、15:100、20:100、25:100、30:100、40:100、50:100、60:100、75:100、80:100、或90:100。根據本揭露實施例，本揭露所述環氧樹脂單體適合搭配各類型硬化劑使用。該硬化劑種類並無特別限制，所屬技術領域中具有通常知識者可視實際需要加以選用。根據本揭露實施例，本揭露所述硬化劑可為酸酐硬化劑、胺硬化劑、酚醛硬化劑、咪唑硬化劑、或上述之組合。舉例來說，酸酐硬化劑可為甲基六氫鄰苯二甲酸酐(methyl hexahydrophthalic anhydride)、甲基四氫鄰苯二甲酸酐(methyltetrahydrophthalic anhydrid, MTHPA)、馬來酸酐(maleic anhydride, MA)、苯乙烯-共-馬來酸酐(polystyrene-co-maleic anhydride, SMA)、或上述之組合，但不以上述為限。根據本揭露實施例，胺硬化劑可為脂肪胺硬化劑、環狀脂肪胺硬化劑、或芳香族胺硬化劑。胺硬化劑可為聚丙二醇雙(2-氨基丙基醚)(poly(propylene glycol) bis(2-aminopropyl ether))(例如JEFFAMINE® D-230)、環己二胺、二氨基二苯醚(oxydianiline)、或硬脂醯胺乙氧基化物(stearyl amine

ethoxylate、SAA)。根據本揭露實施例，酚醛硬化劑可為苯酚-甲醛酚醛清漆(phenol-formaldehyde novolac、HRJ系列)、或三聚氰胺線型酚醛(melamine phenol novolac)。根據本揭露實施例，該咪唑硬化劑可為1-甲基咪唑(1-methyl imidazole)、2-甲基咪唑(2-methyl imidazole)、2-乙基-4-甲基咪唑(2-ethyl-4-methyl imidazole)、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]乙基均三嗪、2,4-二胺基-6-(2'-十一烷基咪唑基)乙基均三嗪、2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4-甲基咪唑基-(1')]乙基均三嗪、或潛伏型硬化劑(如NOVACURE HXA-3932)等。上述僅為舉例，本揭露所使用的酸酐硬化劑、胺硬化劑、酚醛硬化劑、咪唑硬化劑不以此為限。

【0011】根據本揭露實施例，本揭露所述環氧樹脂單體係為具有分子內亞胺基團的不對稱環氧樹脂單體(即該環氧樹脂單體具有不對稱的化學結構)。根據本揭露實施例，本揭露所述環氧樹脂單體可具有式(I)所示結構



，其中A可為取代或未取代的C₆₋₂₄伸芳基(arylene group)、取代或未取代的C₃₋₁₆伸環烷基(cycloalkylene group)、取代或未取代的C₃₋₁₆伸雜芳基(heteroarylene group)、取代或未取代的C₃₋₁₆的脂環伸烷基(alicyclic alkylene group)、或取代或未取代的二價C₆₋₂₅烷基芳基(alkylaryl group)；X¹及X²可獨立為



； Y^1 及 Y^2 可獨立為取代或未取代的 C_{6-24} 伸芳基(arylene group)；以及， R^1 可為氫、 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基。值得注意的是，由於本揭露所述環氧樹脂單體為不對稱環氧樹脂單體，因此 Y^1 與 Y^2 需為不相同的基團。根據本揭露實施例， Y^1 與 Y^2 的組成元素可相同，但其化學結構需不同。

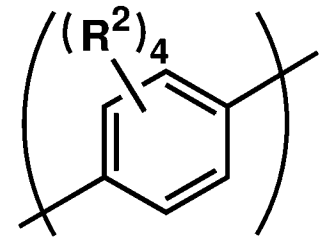
【0012】根據本揭露實施例，本揭露所述取代之 C_{6-24} 伸芳基(arylene group)係指該 C_{6-24} 伸芳基之至少一者碳上的氫被 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基所取代；本揭露所述取代之 C_{3-16} 伸環烷基(cycloalkylene group)係指該 C_{3-16} 伸環烷基之至少一者碳上的氫被 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基所取代；本揭露所述取代之 C_{3-16} 伸雜芳基(heteroarylene group)係指該 C_{3-16} 伸雜芳基之至少一者碳上的氫被 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基所取代；本揭露所述取代之 C_{3-16} 的脂環伸烷基係指該 C_{3-16} 的脂環伸烷基之至少一者碳上的氫被 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基所取代；以及，本揭露所述取代之二價 C_{6-25} 烷基芳基(alkylaryl group)係指該二價 C_{6-25} 烷基芳基之至少一者碳上的氫被 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基所取代。

【0013】根據本揭露實施例，A可為取代或未取代伸苯基(phenylene group)、取代或未取代聯伸苯基(biphenylene group)、取代或未取代伸萘基(naphthylene group)、取代或未取代伸噻吩基(thienylene group)、取代或未取代伸吲哚基(indolylene)、取代或未取代伸菲基(phenanthrenylene)、取代或未取代伸茛基(indenylene)、取代或未取代伸蒽基(anthracenylene)、或取代或未取代伸芴基(flourenylene)，其中

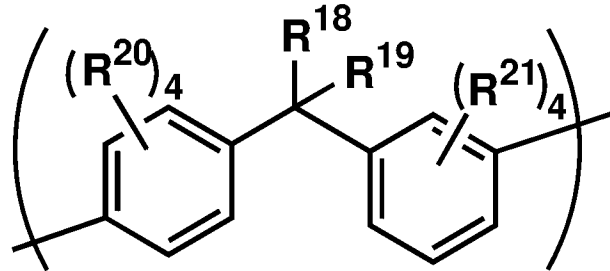
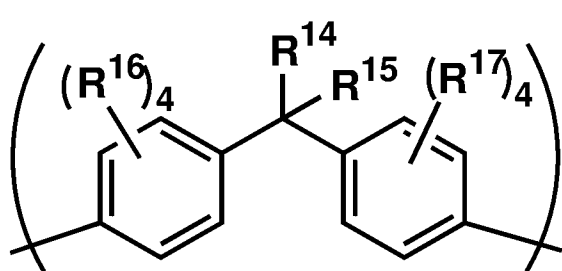
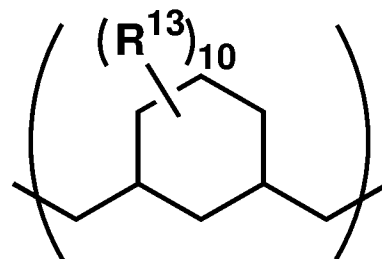
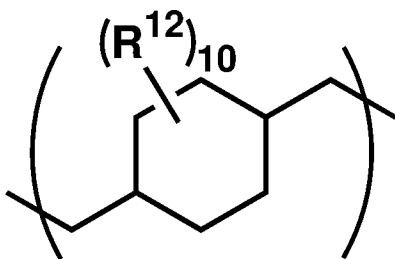
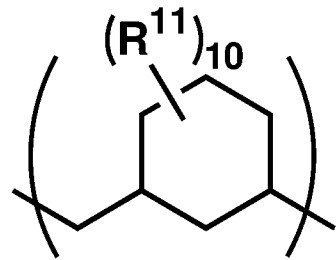
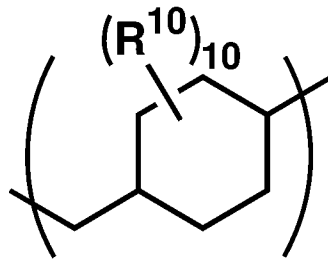
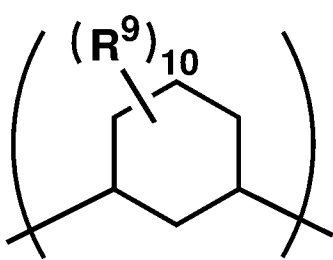
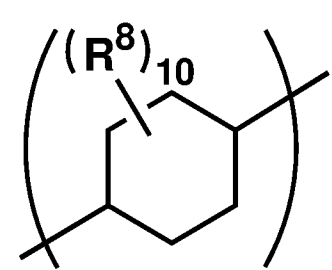
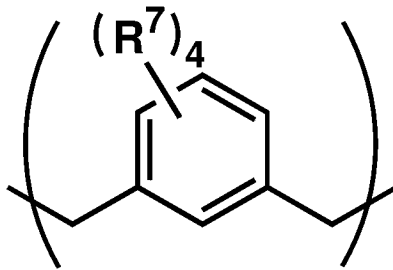
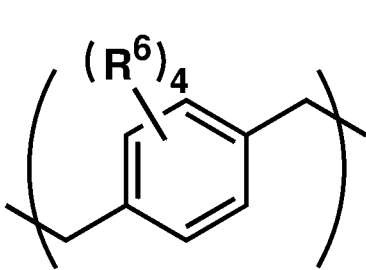
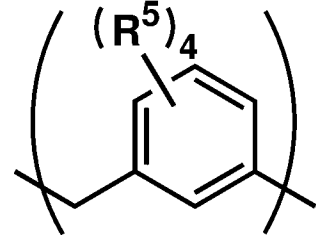
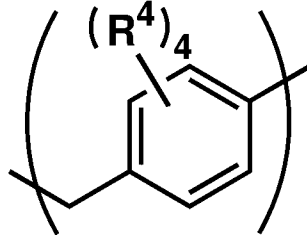
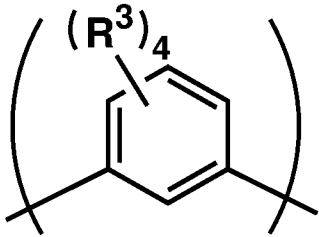
取代之伸苯基(phenylene group)、取代之聯伸苯基(biphenylene group)、取代之伸萘基(naphthylene group)、取代之伸噻吩基(thienylene group)、取代之伸吡啶基(indolylene)、取代之伸菲基(phenanthrenylene)、取代之伸茛基(indenylene)、取代之伸蒽基(anthracenylene)、或取代之伸芴基(fluorenylene)係指該等基團之至少一者碳上的氫被C₁₋₈烷基所取代或被C₁₋₈烷氧基所取代。

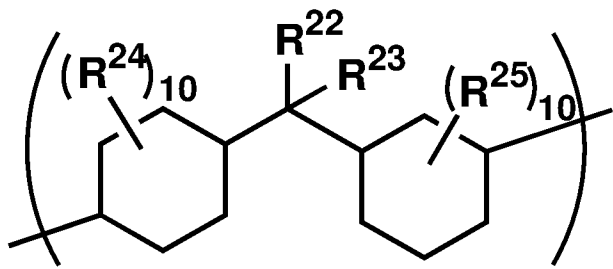
【0014】 根據本揭露實施例，C₁₋₈烷基可為直鏈或分支(linear or branched)鏈的烷基。舉例來說，C₁₋₈烷基可為甲基(methyl)、乙基(ethyl)、丙基(propyl)、丁基(butyl)、戊基(pentyl)、己基(hexyl)、庚基(heptyl)、辛基(octyl)、或其異構體(isomer)。根據本揭露實施例，C₁₋₈烷氧基可為直鏈或分支(linear or branched)鏈的烷氧基。舉例來說，C₁₋₈烷氧基可為甲氧基(methoxy)、乙氧基(ethoxy)、丙氧基(propoxy)、丁氧基(butoxy)、戊氧基(pentoxy)、己氧基(hexoxy)、庚氧基(heptoxy)、辛氧基(octoxy)或其異構體(isomer)。

【0015】 根據本揭露實施例，X¹可以碳與Y¹連接且以氮與A連接，以及X²係以碳與Y²連接且以氮與A連接。此外，根據本揭露實施例，X¹可以氮與Y¹連接且以碳與A連接，以及X²可以氮與Y²連接且以碳與A連接。

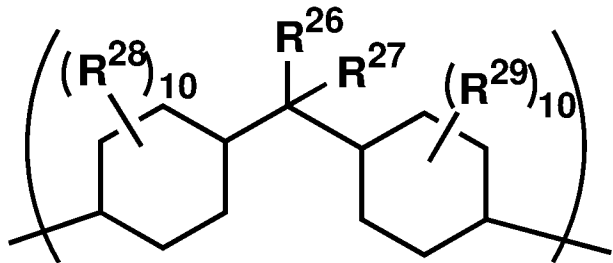


【0016】 根據本揭露實施例，A可為



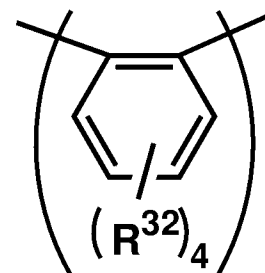
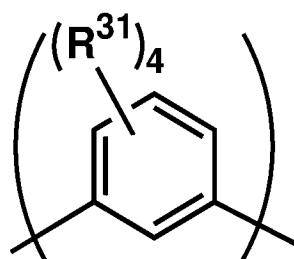
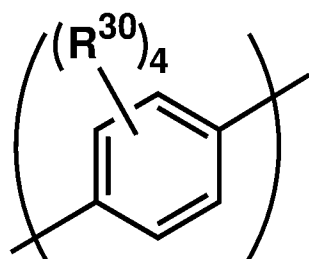


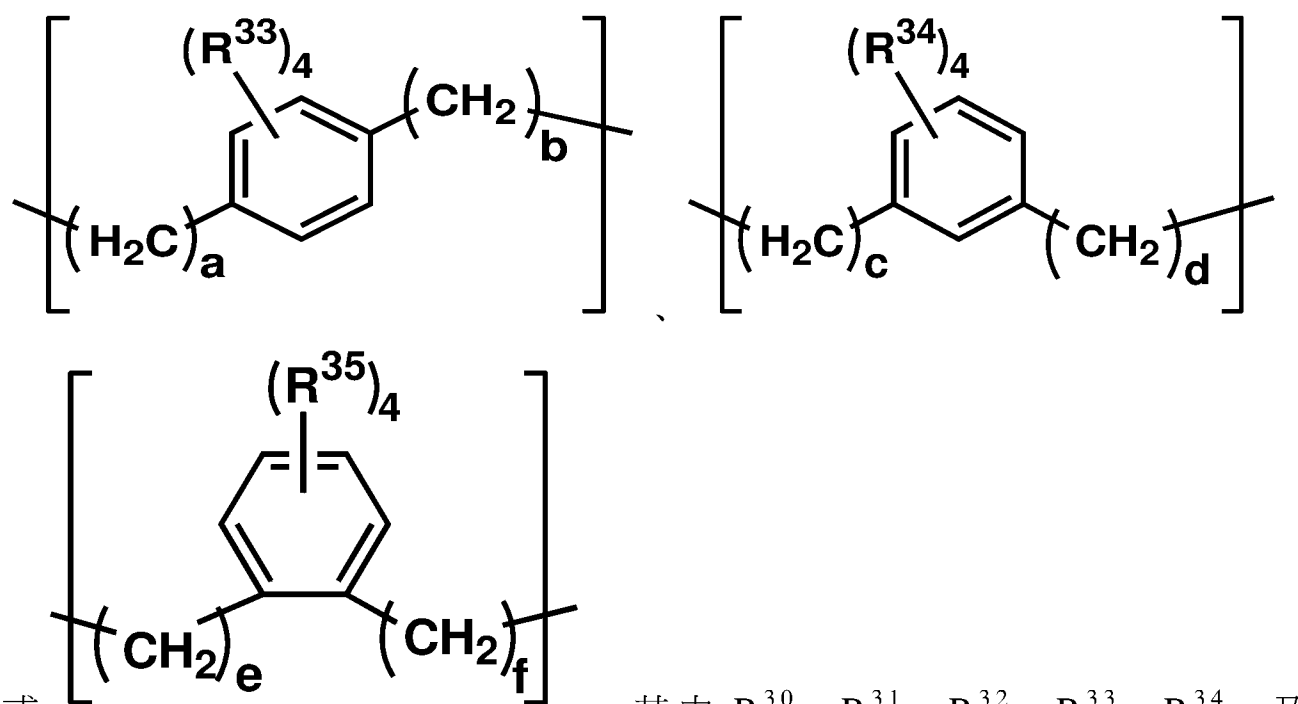
或



，其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、及 R^{29} 可獨立為氫、 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基。根據本揭露實施例， R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、及 R^{29} 可獨立為氫、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基或其異構體。

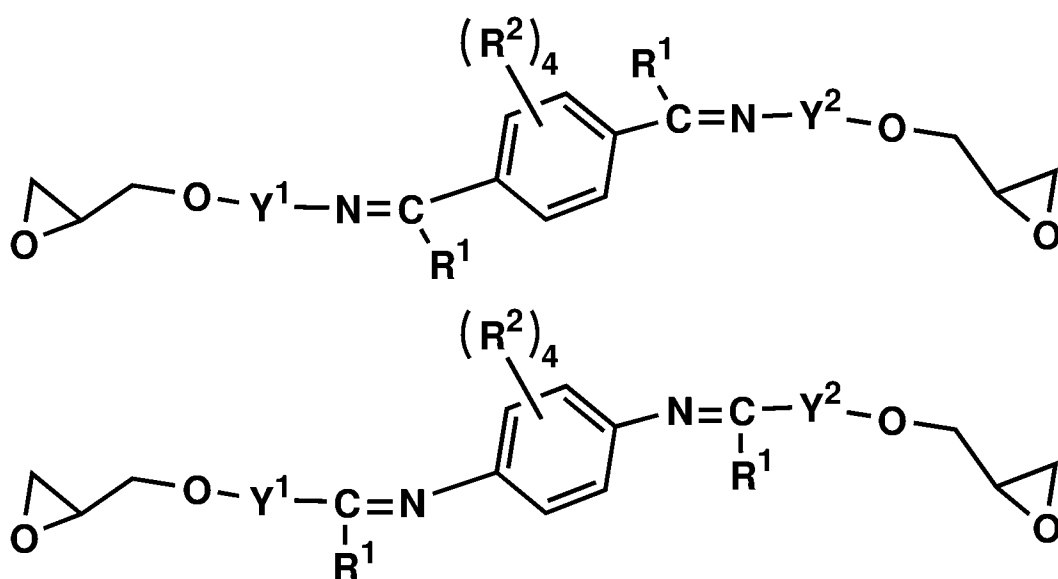
【0017】根據本揭露實施例， Y^1 及 Y^2 可獨立為

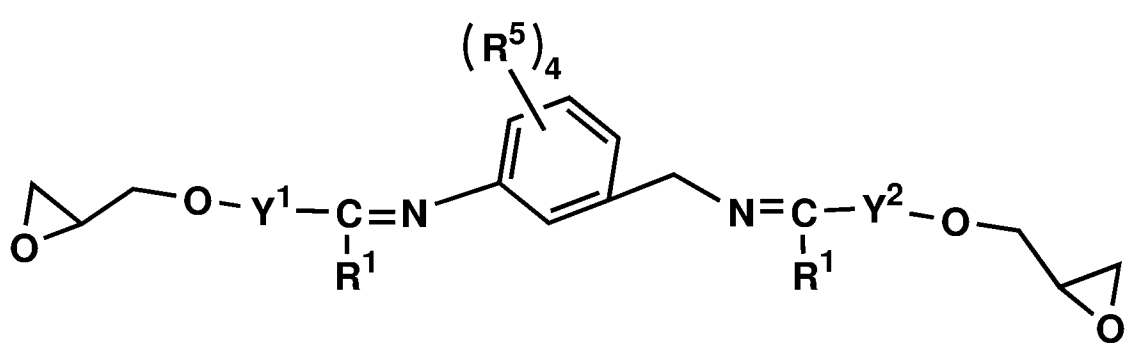
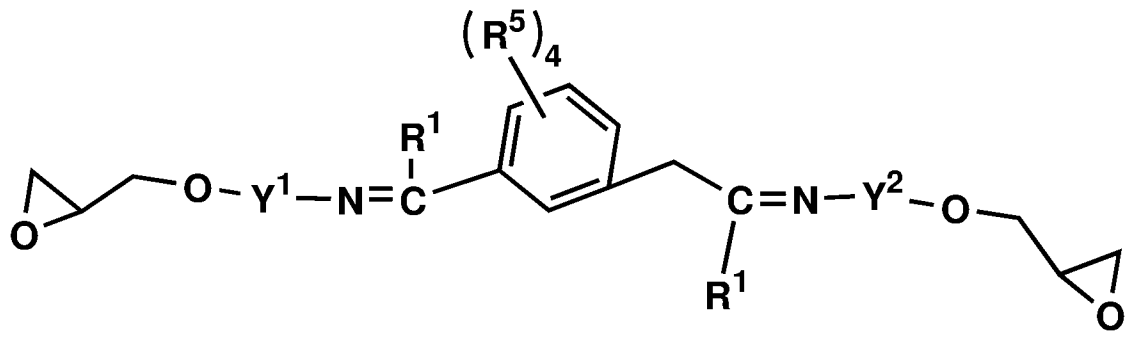
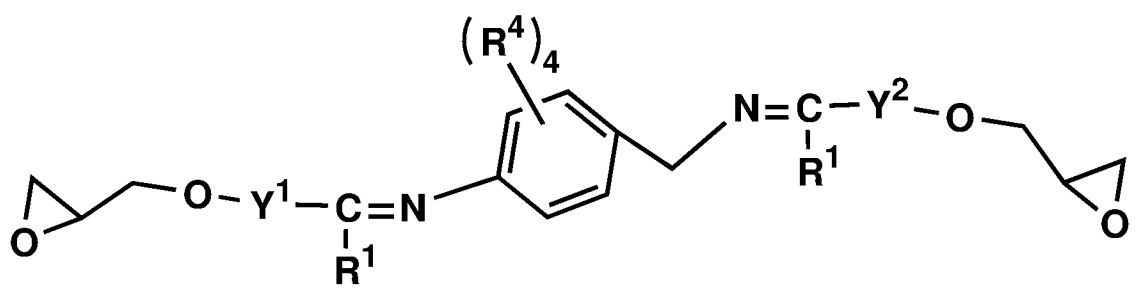
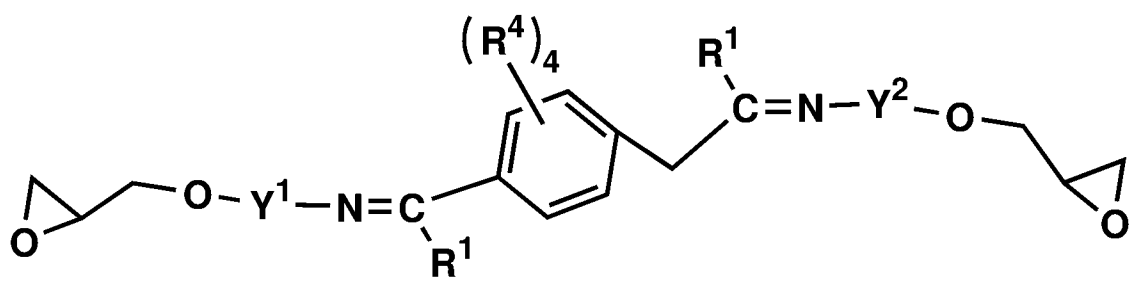
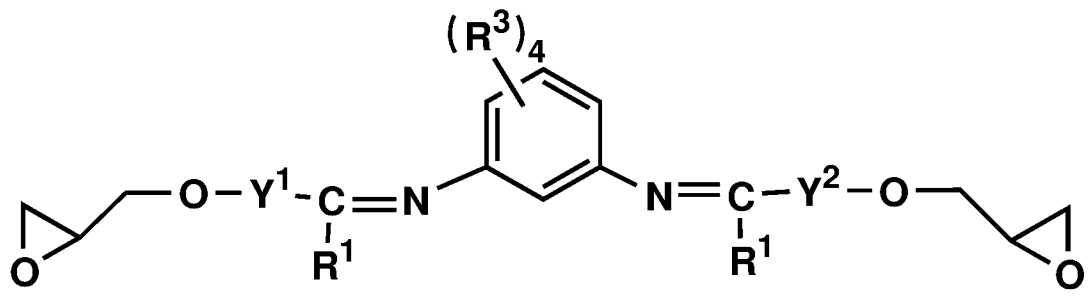
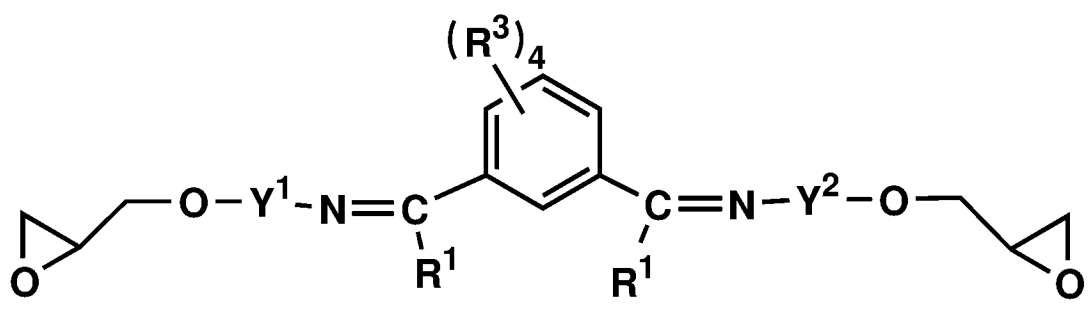


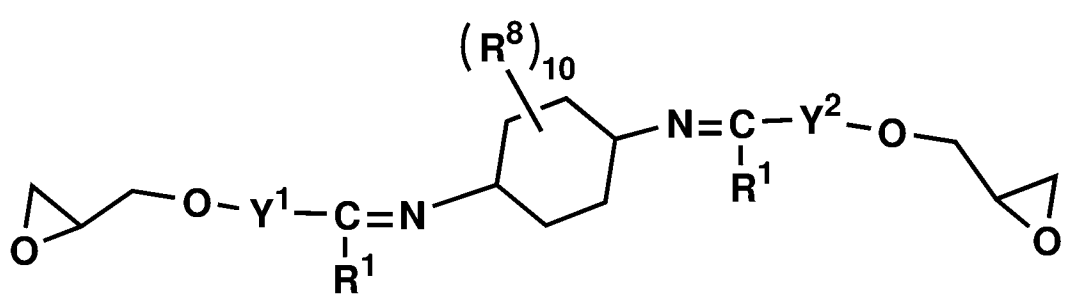
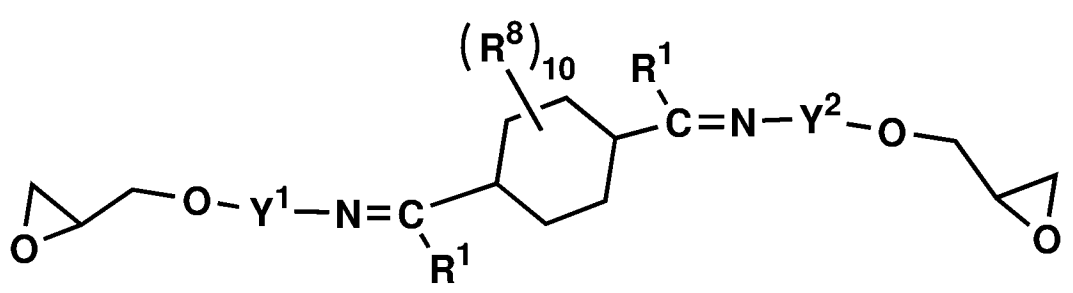
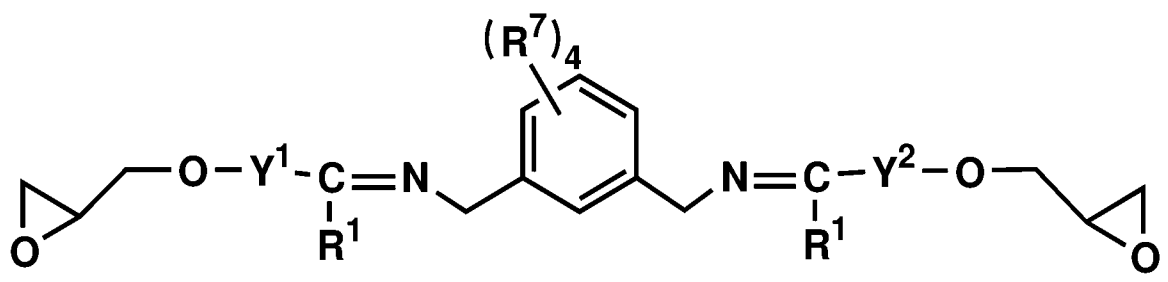
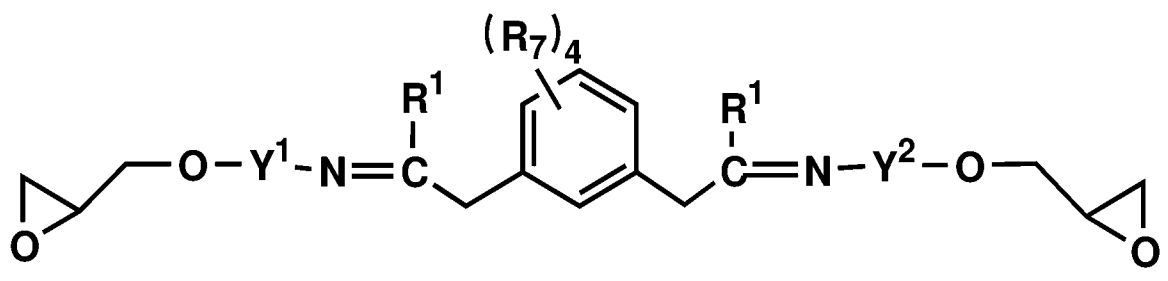
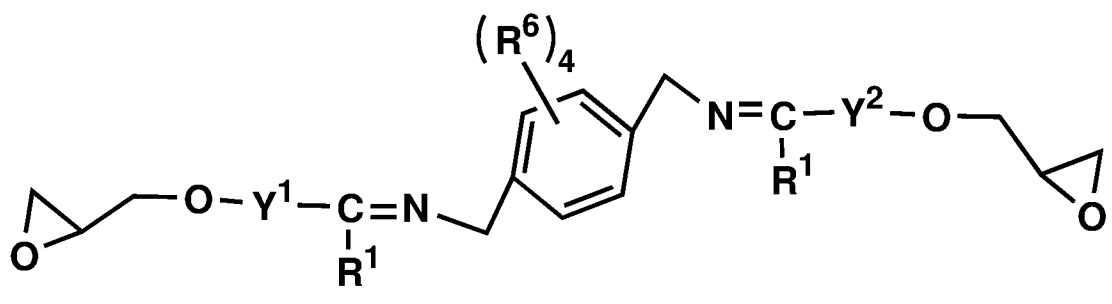
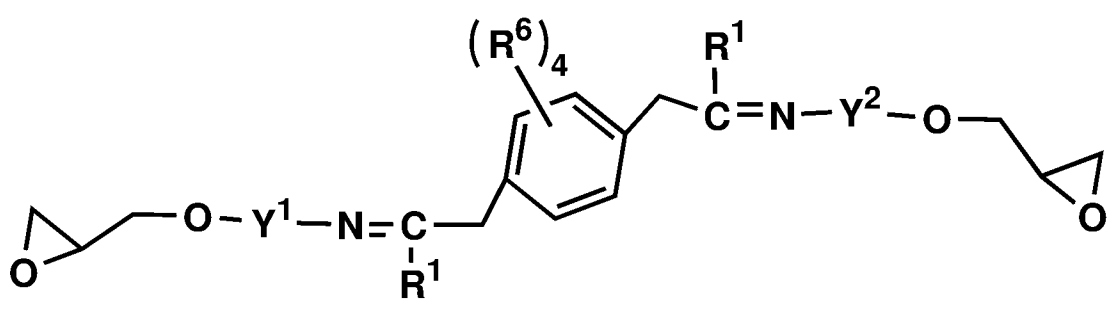


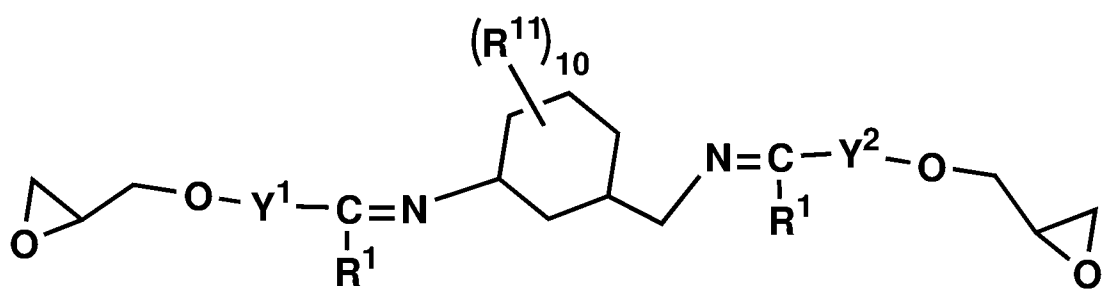
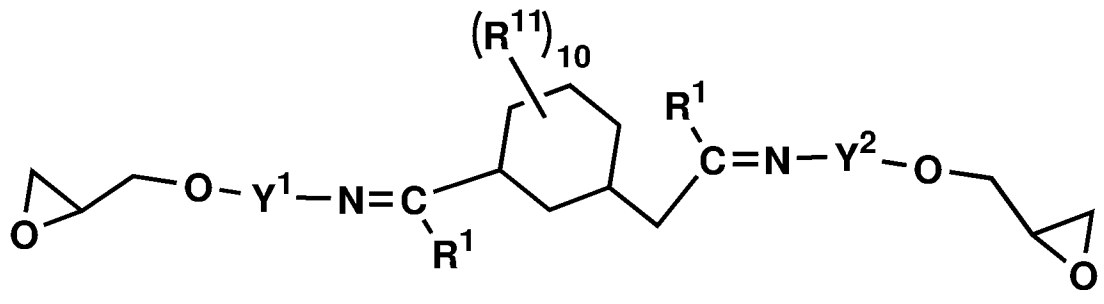
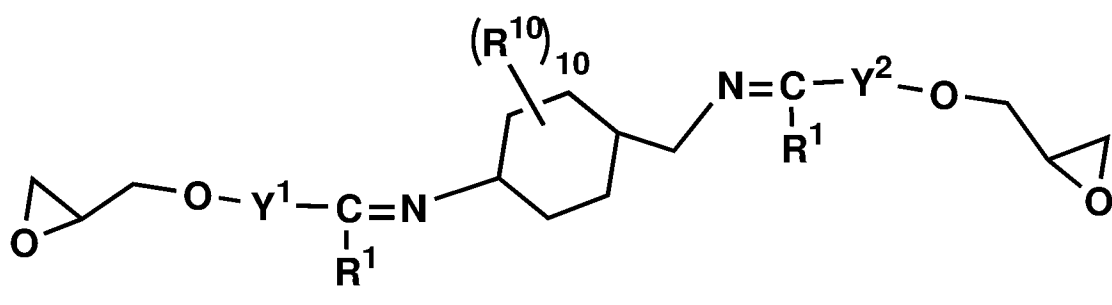
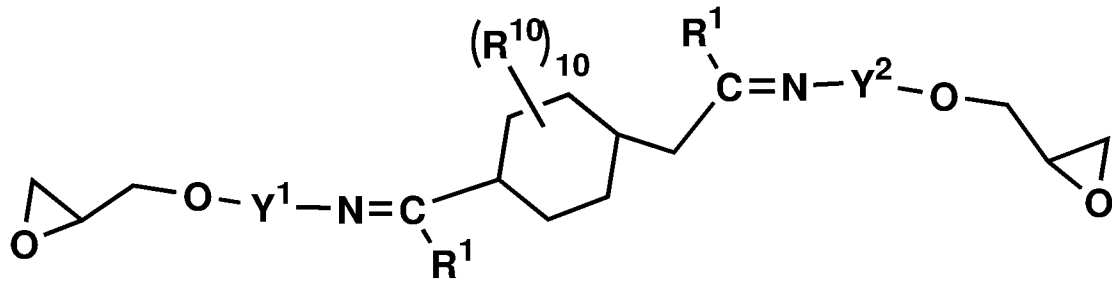
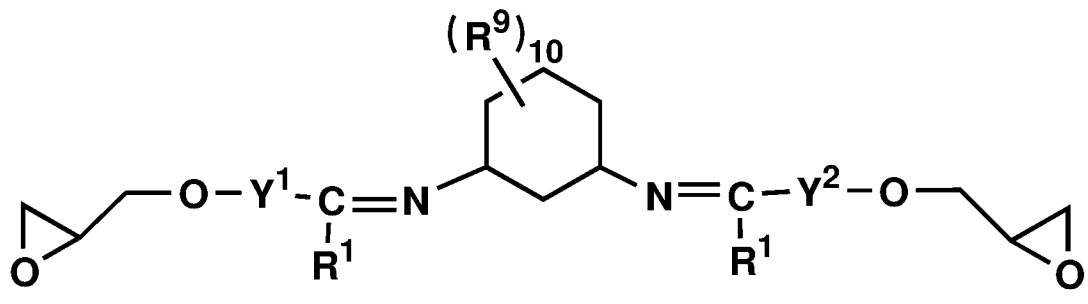
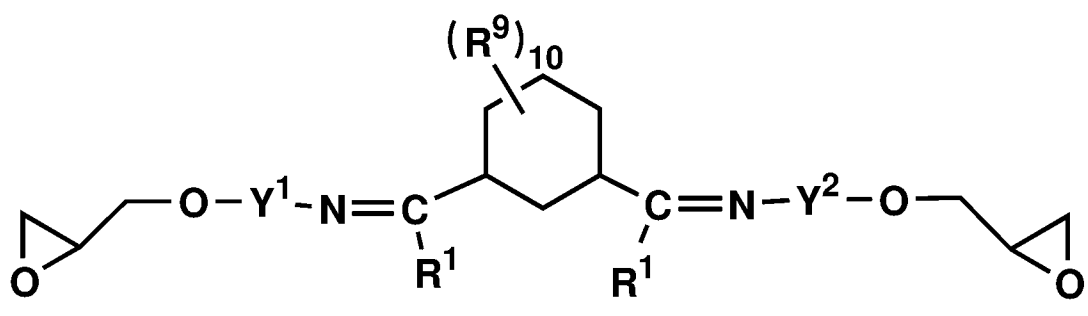
，其中 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、及 R^{35} 可獨立為氫、 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基；以及， a 、 b 、 c 、 d 、 e 、以及 f 可獨立為 1、2、3、4、或 5。根據本揭露實施例， R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、及 R^{35} 可獨立為氫、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基或其異構體。

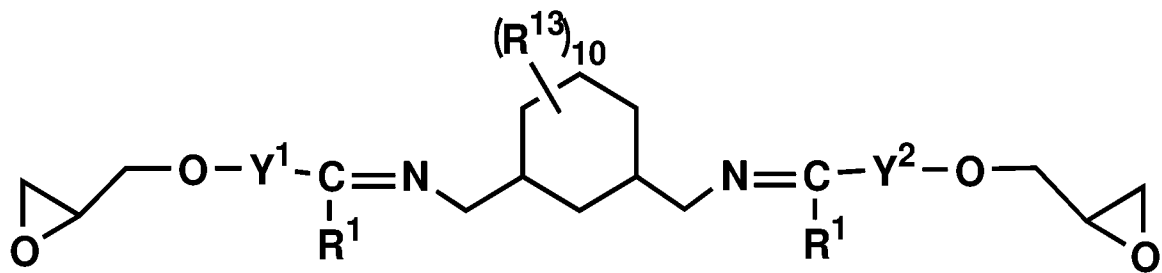
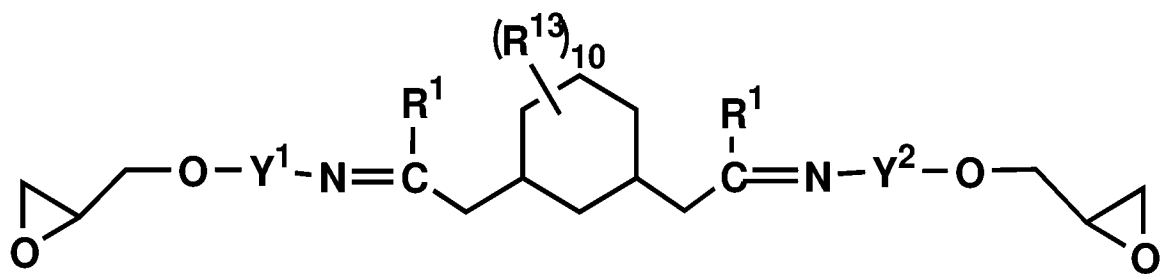
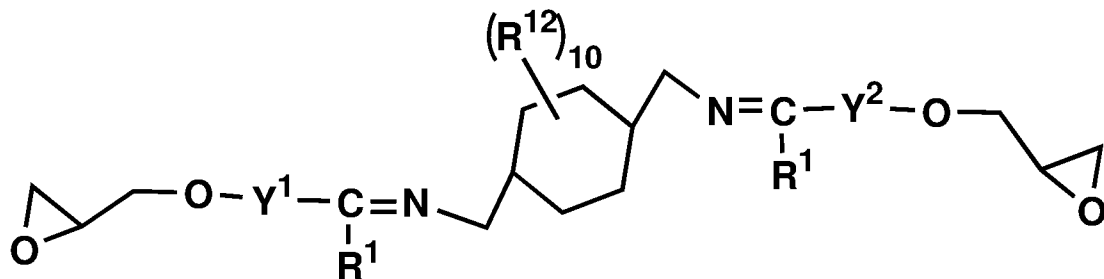
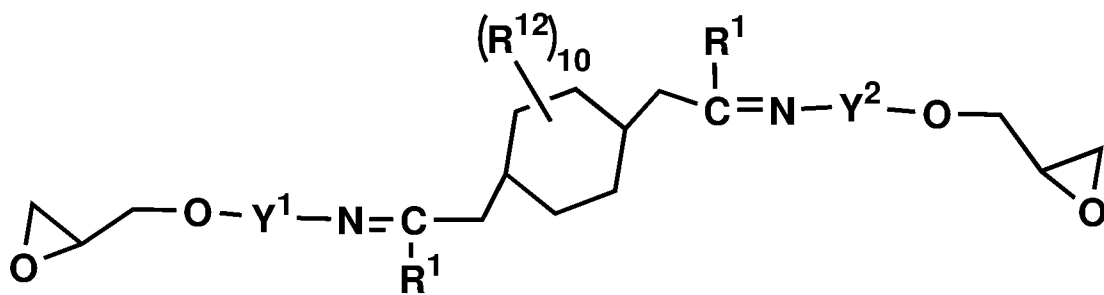
【0018】根據本揭露實施例，該環氧樹脂單體可為







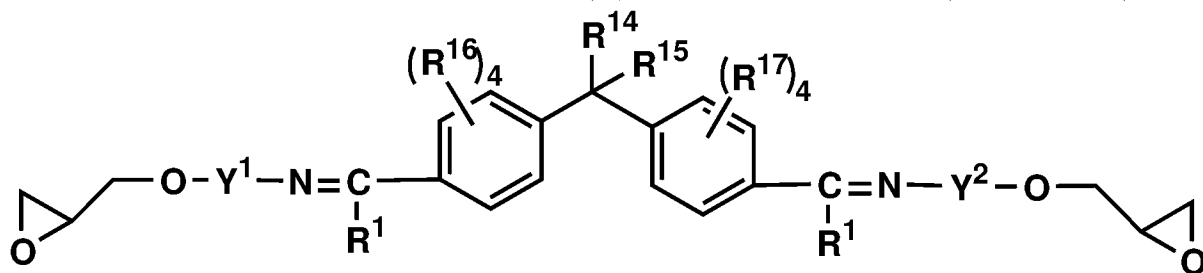


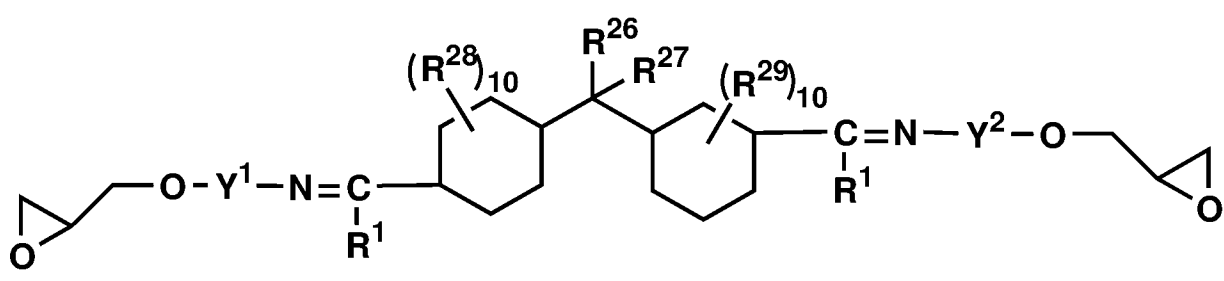
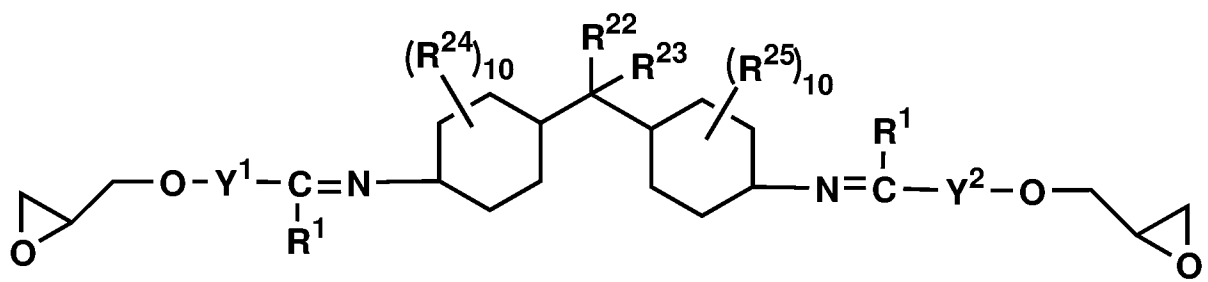
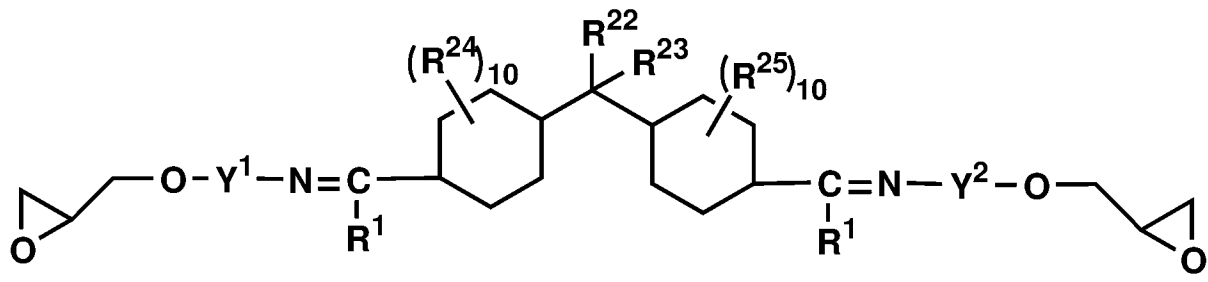
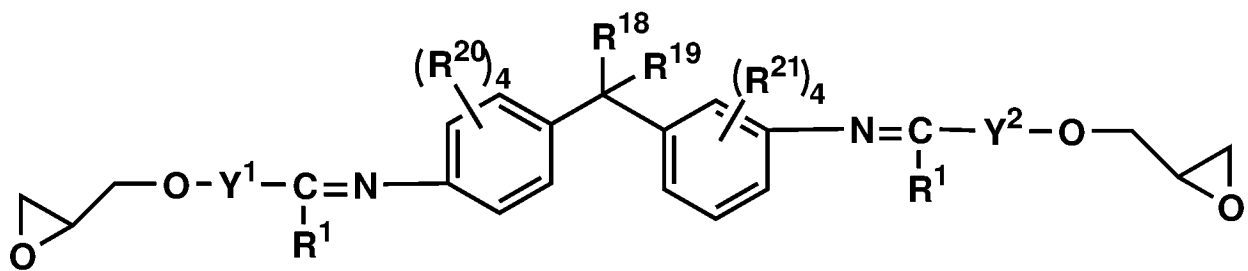
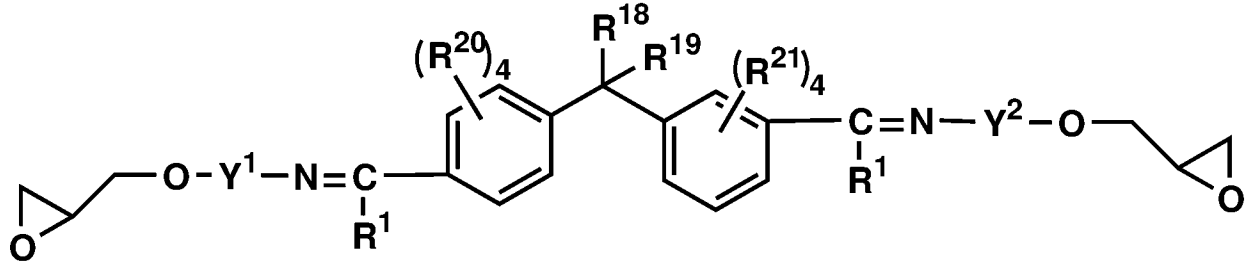
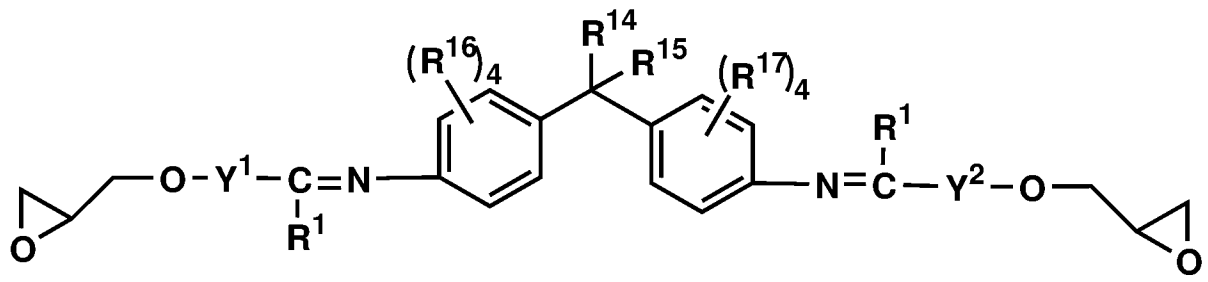


、 或

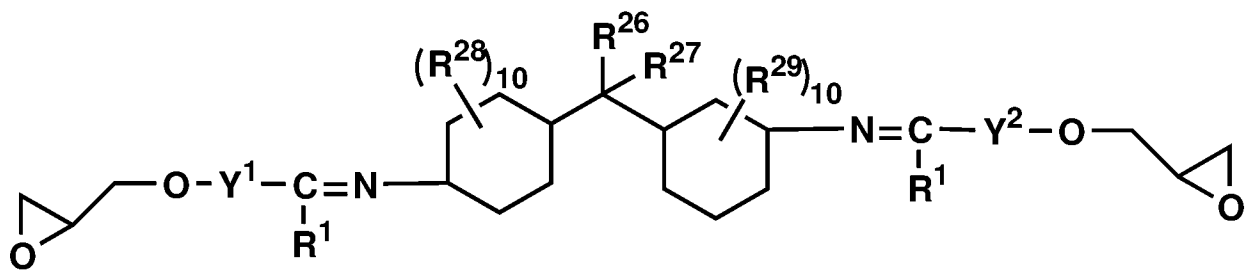
， 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 可獨立為氫、 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基；以及， Y^1 及 Y^2 係獨立為取代或未取代的 C_{6-24} 伸芳基(arylene group)，且 Y^1 與 Y^2 不相同。

【0019】 根據本揭露實施例，該環氧樹脂單體可為





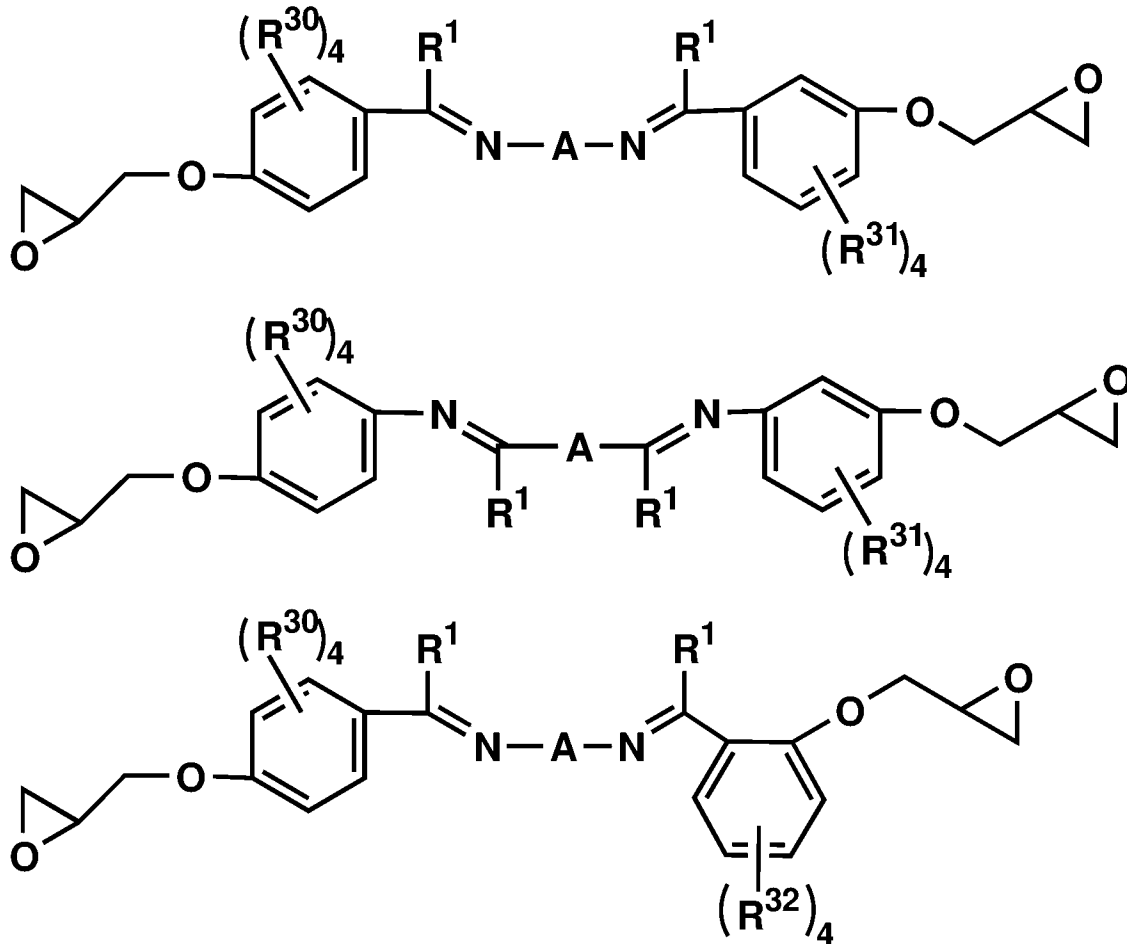
、或

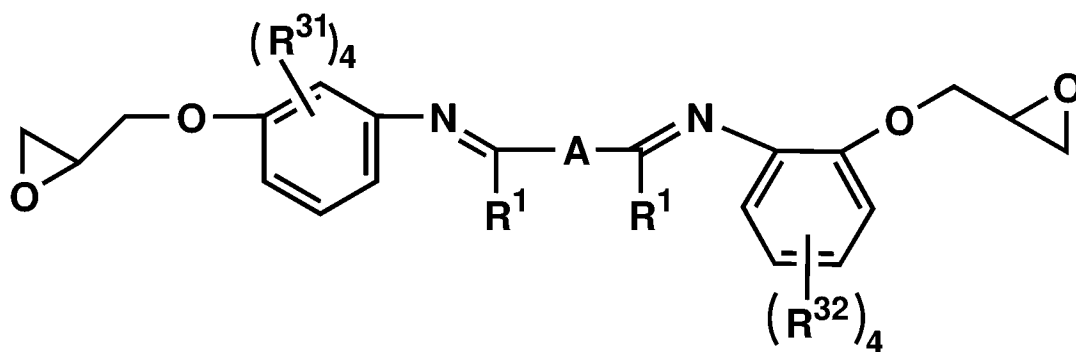
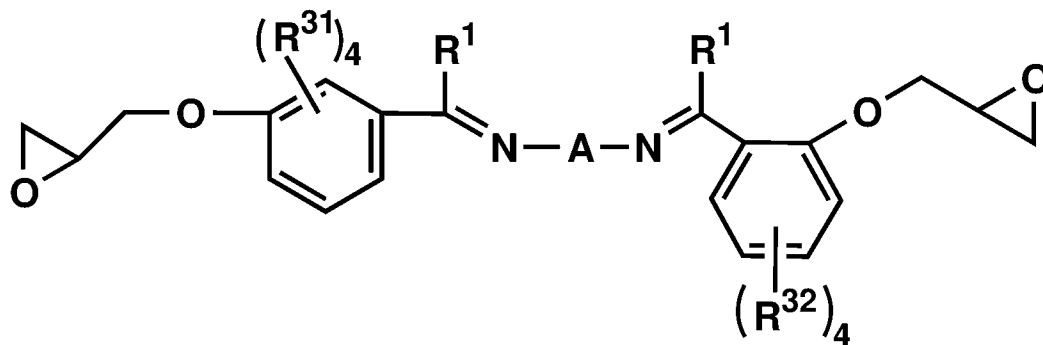
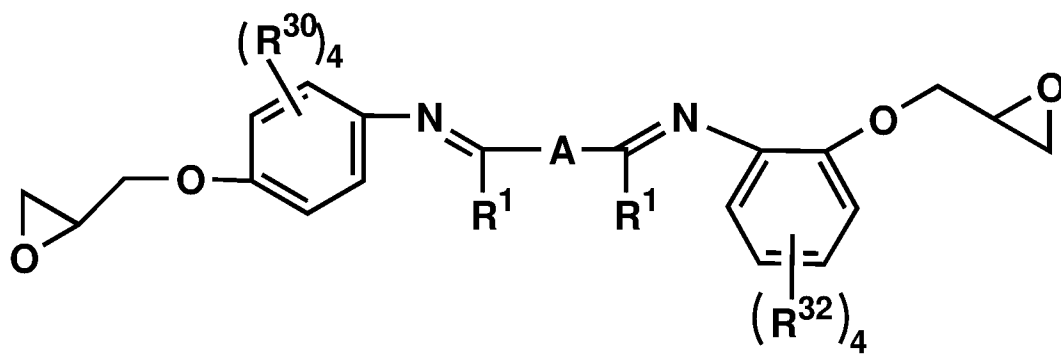


，其

中 R^1 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、及 R^{29} 係獨立為氫、 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基；以及， Y^1 及 Y^2 係獨立為取代或未取代的 C_{6-24} 伸芳基(arylene group)，且 Y^1 與 Y^2 不相同。

【0020】根據本揭露實施例，該環氧樹脂單體可為





，其中 A 係取

代或未取代的 C₆₋₂₄ 伸芳基 (arylene group)、C₃₋₁₆ 伸環烷基 (cycloalkylene group)、C₃₋₁₆ 伸雜芳基 (heteroarylene group)、C₃₋₁₆ 的脂環伸烷基 (alicyclic alkylene group)、或二價 C₆₋₂₅ 烷基芳基 (alkylaryl group)；以及，R¹、R³⁰、R³¹、及 R³² 係獨立為氫、C₁₋₈ 烷基、或 C₁₋₈ 烷氧基。

【0021】 根據本揭露實施例，該環氧樹脂單體的環氧當量重 (EEW) 為約 50 克/當量至 1500 克/當量，例如 100 克/當量、150 克/當量、200 克/當量、300 克/當量、400 克/當量、500 克/當量、600 克/當量、700 克/當量、800 克/當量、900 克/當量、1000 克/當量、1200 克/當量、或 1400 克/當量。根據本揭露實施例，當該環氧樹脂單體的

環氧當量較高時，本揭露所述環氧樹脂組合物之固化物其具有較差的酸性環境裂解特性。

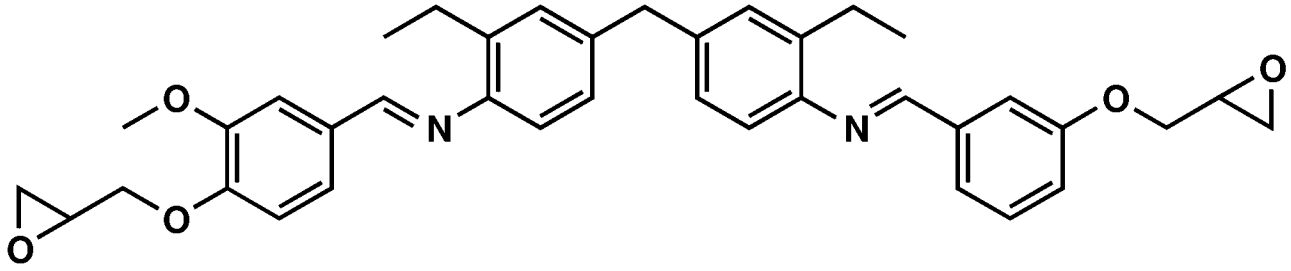
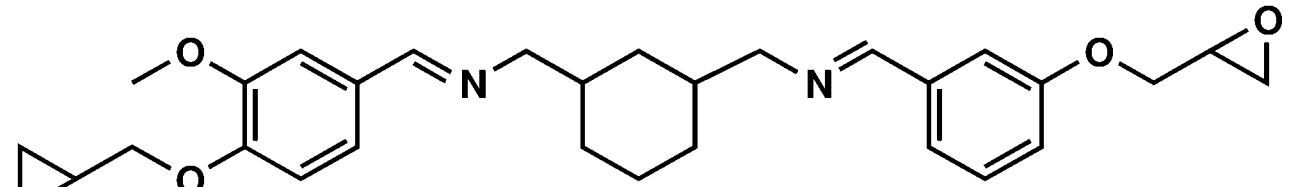
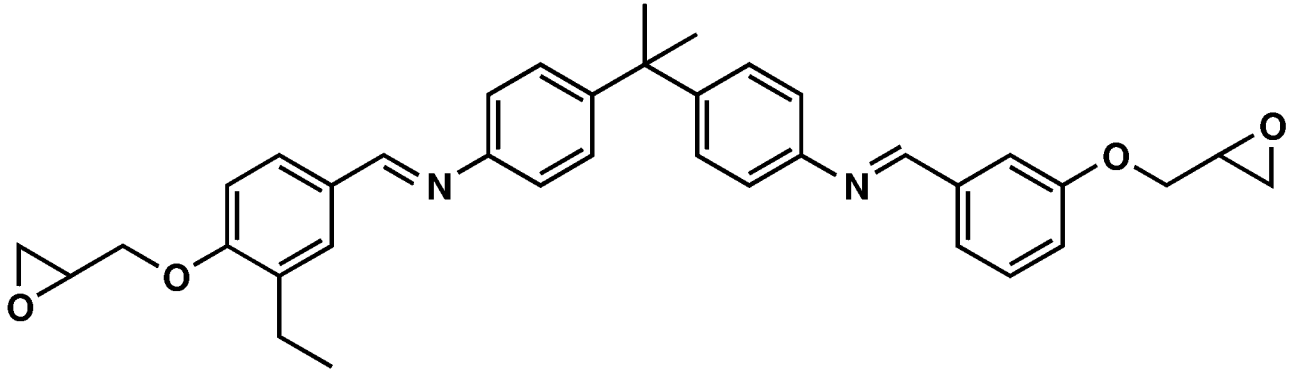
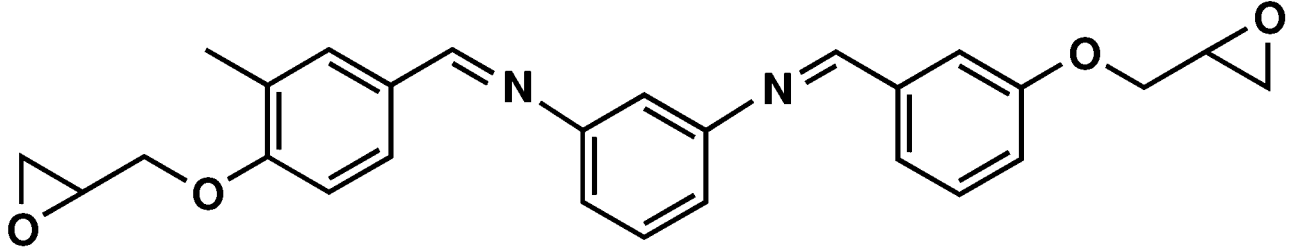
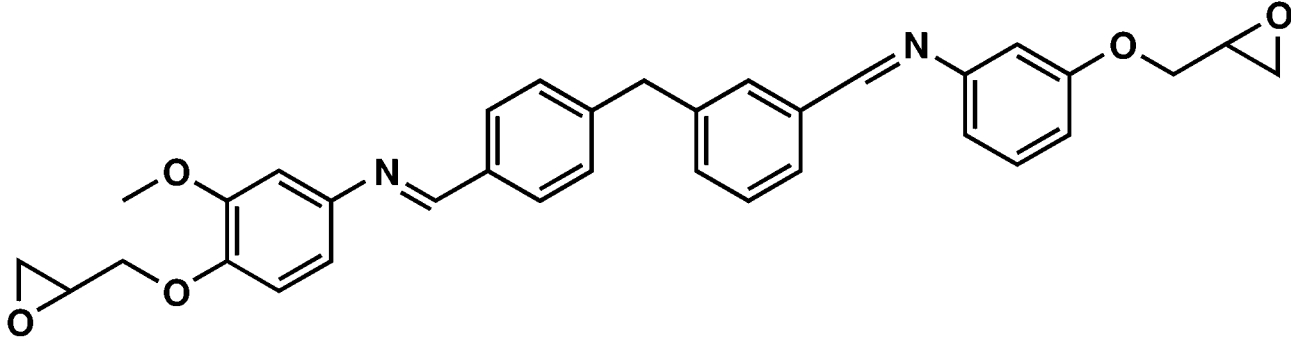
【0022】 根據本揭露實施例，本揭露所述環氧樹脂組合物可更包含一環氧樹脂，其中該環氧樹脂與該環氧樹脂單體的重量比為1:100至9:1。當環氧樹脂單體的含量過低時，本揭露所述環氧樹脂組合物之固化物其具有較差的酸性環境裂解特性、且具有較差的流動性。

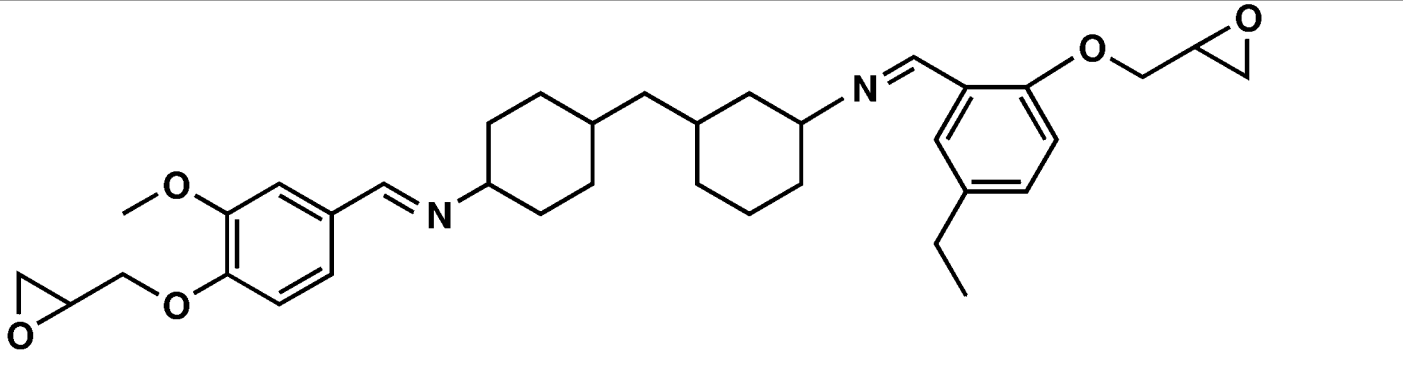
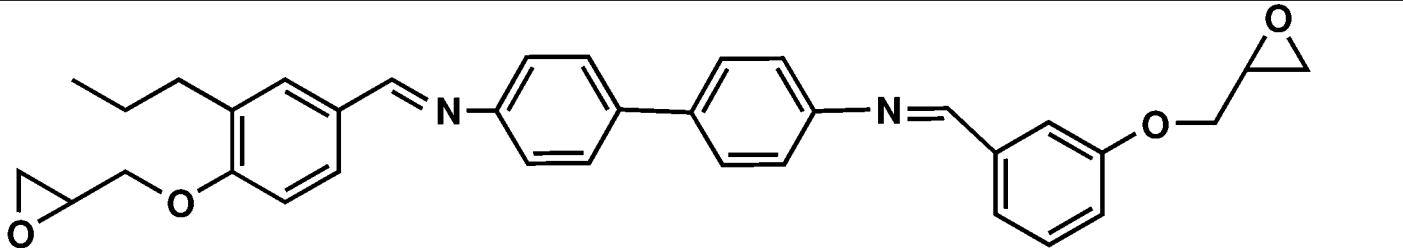
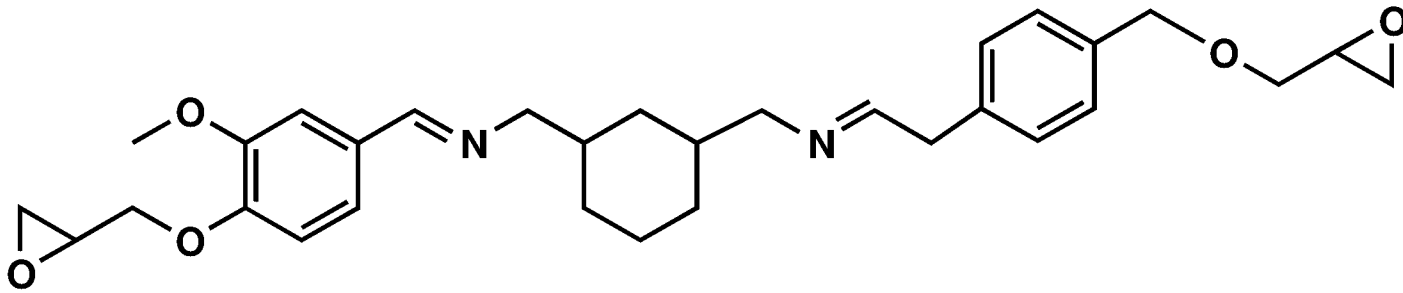
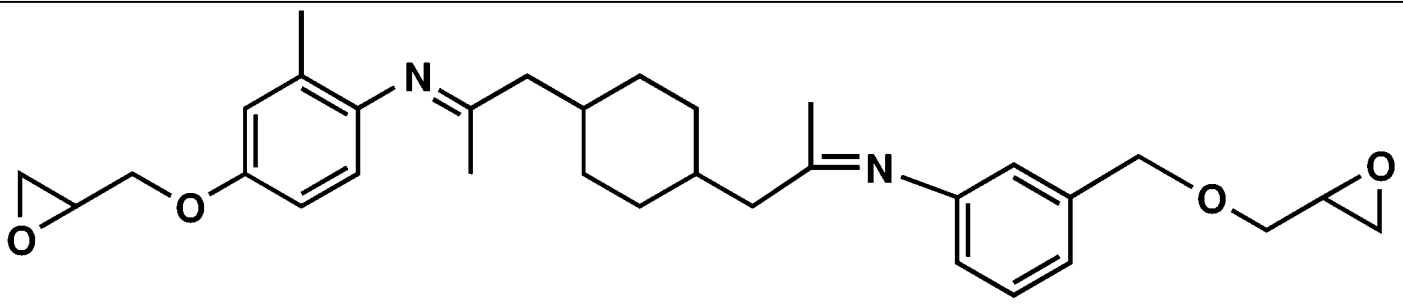
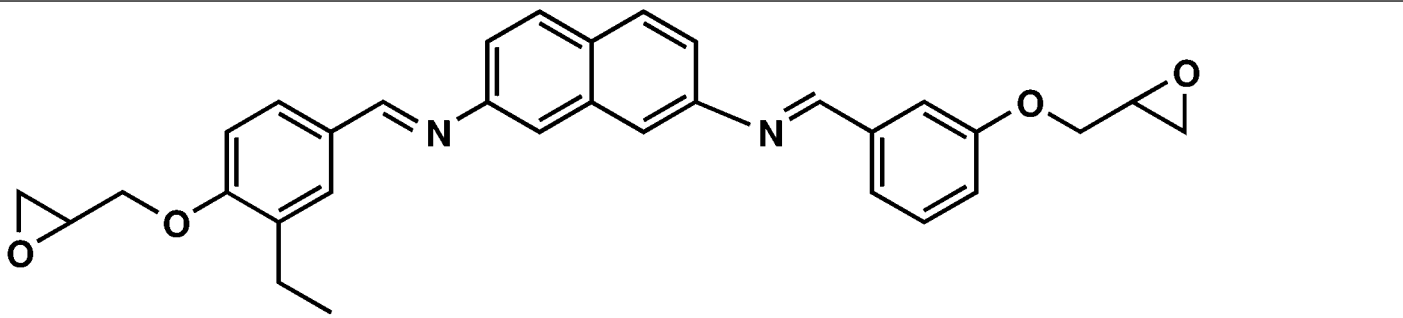
【0023】 根據本揭露實施例，該環氧樹脂係雙酚A環氧樹脂、雙酚F環氧樹脂、雙酚S環氧樹脂、酚醛環氧樹脂、萘基環氧樹脂、蒽基環氧樹脂、雙酚A二縮水甘油醚環氧樹脂、乙二醇二縮水甘油醚環氧樹脂、丙二醇二縮水甘油醚環氧樹脂、或1,4-丁二醇二縮水甘油醚環氧樹脂。根據本揭露實施例，該環氧樹脂的重量平均分子量可為約5,000g/mol至2,000,000g/mol，例如8,000g/mol、10,000g/mol、20,000g/mol、50,000g/mol、100,000g/mol、300,000g/mol、500,000g/mol、1,000,000g/mol、1,500,000g/mol、或1,800,000g/mol。本揭露所述環氧樹脂之重量平均分子量(Mw)可以凝膠滲透色層分析法(GPC)測得(以聚苯乙烯作為標準品製作檢量線)。

【0024】 表1係列舉出本揭露實施例所述環氧樹脂單體，並顯示其化學結構。

【0025】 表1

	結構
--	----

實施例 1	 <p>環氧樹脂單體 (I)</p>
實施例 2	 <p>環氧樹脂單體 (II)</p>
實施例 3	 <p>環氧樹脂單體 (III)</p>
實施例 4	 <p>環氧樹脂單體 (IV)</p>
實施例 5	 <p>環氧樹脂單體 (V)</p>

實施例 6	 <p>環氧樹脂單體 (VI)</p>
實施例 7	 <p>環氧樹脂單體 (VII)</p>
實施例 8	 <p>環氧樹脂單體 (VIII)</p>
實施例 9	 <p>環氧樹脂單體 (IX)</p>
實施例 10	 <p>環氧樹脂單體 (X)</p>

環氧樹脂單體(X)

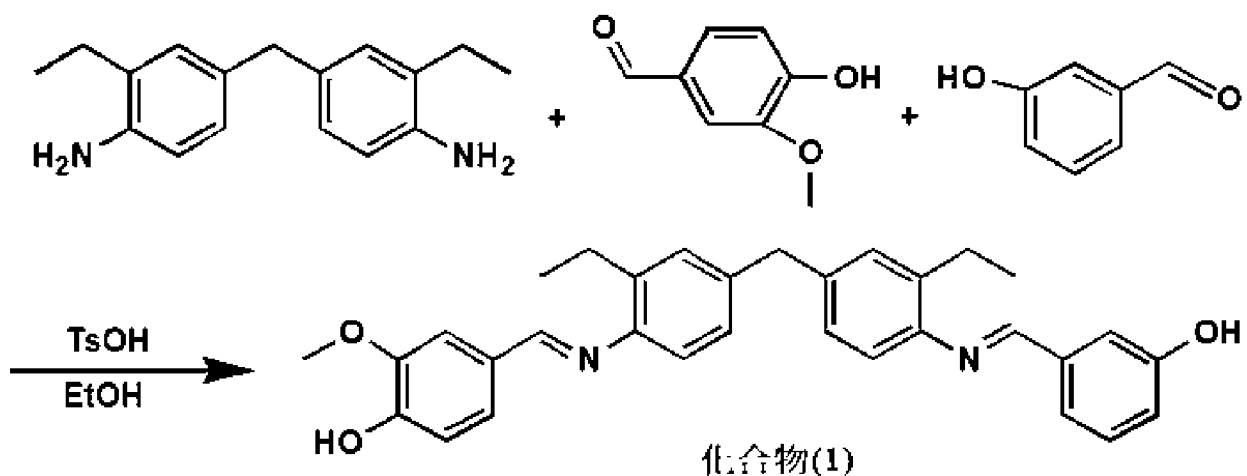
【0026】 根據本揭露實施例，本揭露亦提供一樹脂薄膜，其中該樹脂薄膜包含本揭露所述環氧樹脂組合物的固化物。

【0027】 為進一步說明本揭露所述環氧樹脂單體的製備方法，以下列舉說明實施例1、2所述環氧樹脂單體的製備流程。

【0028】 環氧樹脂單體的製備

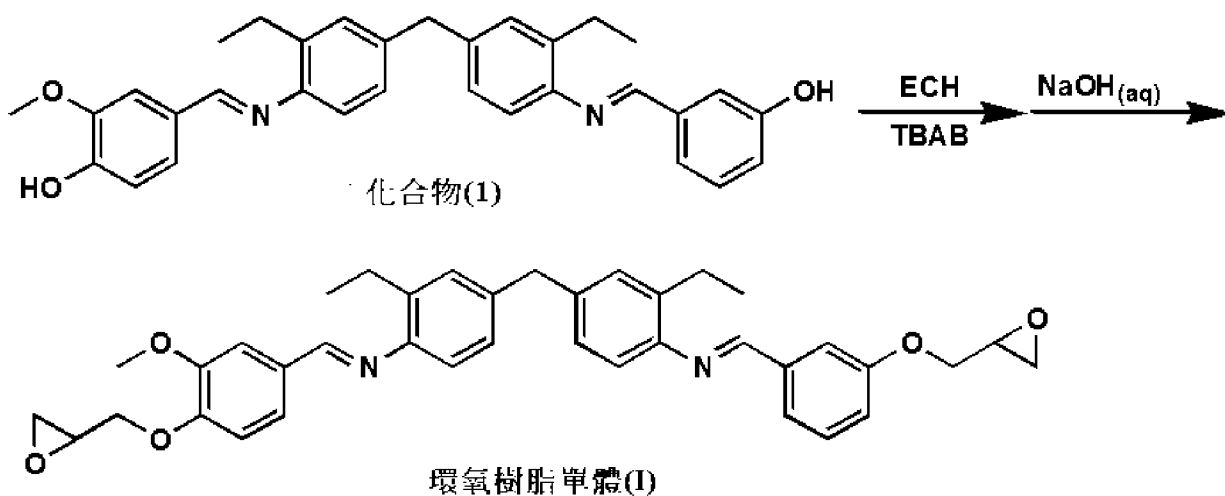
【0029】 實施例1

將4,4'-亞甲基雙(2-乙基)苯胺(4,4'-methylene bis(2-ethylaniline), MOEA)(0.04莫耳)、香草醛(vanillin)(0.04莫耳)、3-羥基苯甲醛(3-hydroxybenzaldehyde, MHB)(0.04莫耳)、對甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid, TsOH)(0.09克)、以及乙醇(ethanol, EtOH)(50毫升)加入一反應瓶中，得到一混合物。接著，將反應瓶在氮氣環境下加熱至70℃後，攪拌該混合物5小時。接著，將反應瓶降至室溫並將所得產物進行濃縮後，得到化合物(1)。上述反應之反應式如下所示：



【0030】 接著，利用核磁共振光譜分析化合物(1)，所得之光譜資訊如下：¹H NMR(acetone-d₆；400MHz)δ: 8.48(s, 1H, -CH=N-)、8.37(s, 1H, -CH=N-)、7.72(s, 1H, Ar-H)、7.54(s, 1H, Ar-H)、7.28-7.49(m, 5H, Ar-H)、7.21~7.03(m, 6H, Ar-H)、3.95(s, 2H, -CH₂-)、3.85(s, 3H, -OCH₃)、2.75(q, 4H, -CH₂CH₃-)、1.20(t, 6H, -CH₂CH₃)。

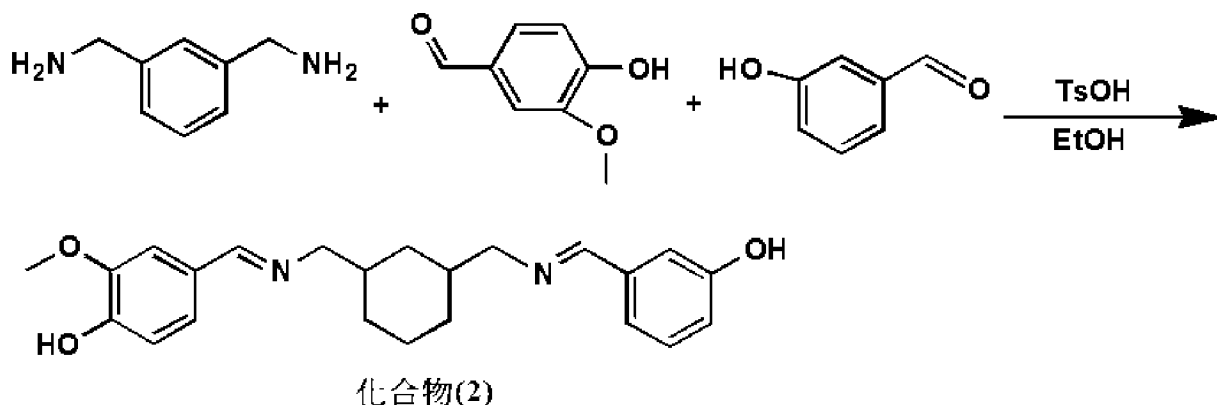
【0031】 接著，將化合物(1)(0.04 莫耳)、環氧氯丙烷(epichlorohydrin, ECH)(37 克)、四丁基溴化銨(tetrabutyl ammonium bromide, TBAB)(1.29 克)、加入一反應瓶中，得到一混合物。接著，將反應瓶在氮氣環境下加熱至80℃後，攪拌該混合物3小時。接著，將反應瓶降至5℃以下，並加入氫氧化鈉水溶液(6 克)(固含量為40wt%)至該反應瓶中。接著，在5℃以下攪拌5小時將所得產物進行濃縮，並加入乙酸乙酯進行溶解。接著，將所得溶液以去離子水清洗三次。接著以硫酸鎂對有機層進行除水並進行濃縮及乾燥，得到環氧樹脂單體(I)。上述反應之反應式如下：



【0032】 利用核磁共振光譜分析環氧樹脂單體(I)，所得之光譜資訊如下：¹H NMR(acetone-d₆；400MHz)δ: 8.51(s, 1H, -CH=N-)、8.40(s, 1H, -CH=N-)、7.75(s, 1H, Ar-H)、7.68(s, 1H, Ar-H)、7.52(d, 1H, Ar-H)、7.47(m, 1H, Ar-H)、7.25~6.81(9H, Ar-H)、4.42~2.75(10H, -CH₂-; 環氧乙烷基團(oxirane)的-CH-及-CH₂-)、3.98(s, 2H, -CH₂-)、3.95(s, 6H, -OCH₃)、2.75(m, 4H, -CH₂CH₃-)、1.20(t, 6H, -CH₂CH₃)。

【0033】 實施例2

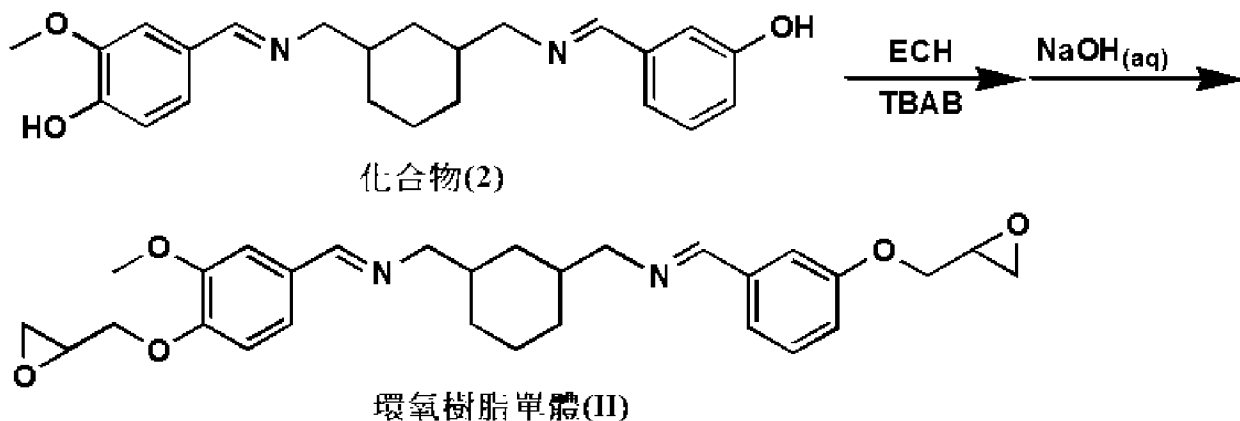
將 1,3-環己二甲胺(1,3-bis(aminomethyl)cyclohexane, 1,3-BAC)(0.04 莫耳)、香草醛(vanillin)(0.04 莫耳)、3-羥基苯甲醛(3-hydroxybenzaldehyde, MHB)(0.04 莫耳)、對甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid, TsOH)(0.09 克)、以及乙醇(ethanol, EtOH)(50 毫升)加入一反應瓶中，得到一混合物。接著，將反應瓶在氮氣環境下加熱至70°C後，攪拌該混合物5小時。接著，將反應瓶降至室溫並將所得產物進行濃縮後，得到化合物(2)。上述反應之反應式如下所示：



【0034】 利用核磁共振光譜分析化合物(2)，所得之光譜資訊如下：¹H NMR(acetone-d₆；400MHz)δ:8.21(S, 1H, -CH=N-)、

8.15(s, 1H, -CH=N-)、7.48(s, 1H, Ar-H)、7.30 (s, 1H, Ar-H)、7.25~7.09 (m, 3H, Ar-H)、6.89~6.79(m, 2H, Ar-H)、3.81(s, 3H,-OCH₃)、3.54~3.36(m, 2H, -CH₂-)、1.99~1.22(m, 6H, -CH₂-)、1.0~0.72(m, 2H, -CH₂-)。

【0035】接著，將化合物(2)(0.04莫耳)、環氧氯丙烷(epichlorohydrin, ECH)(37克)、四丁基溴化銨(tetrabutyl ammonium bromide, TBAB)(1.29克)、加入一反應瓶中，得到一混合物。接著，將反應瓶在氮氣環境下加熱至80℃後，攪拌該混合物3小時。接著，將反應瓶降至5℃以下，並加入氫氧化鈉水溶液(6克)(固含量為40wt%)至該反應瓶中。接著，在5℃以下攪拌5小時後，將所得產物進行濃縮，並加入乙酸乙酯進行溶解。接著，將所得溶液以去離子水清洗三次。接著，以硫酸鎂對有機層進行除水並進行濃縮及乾燥，得到環氧樹脂單體(II)。上述反應之反應式如下：

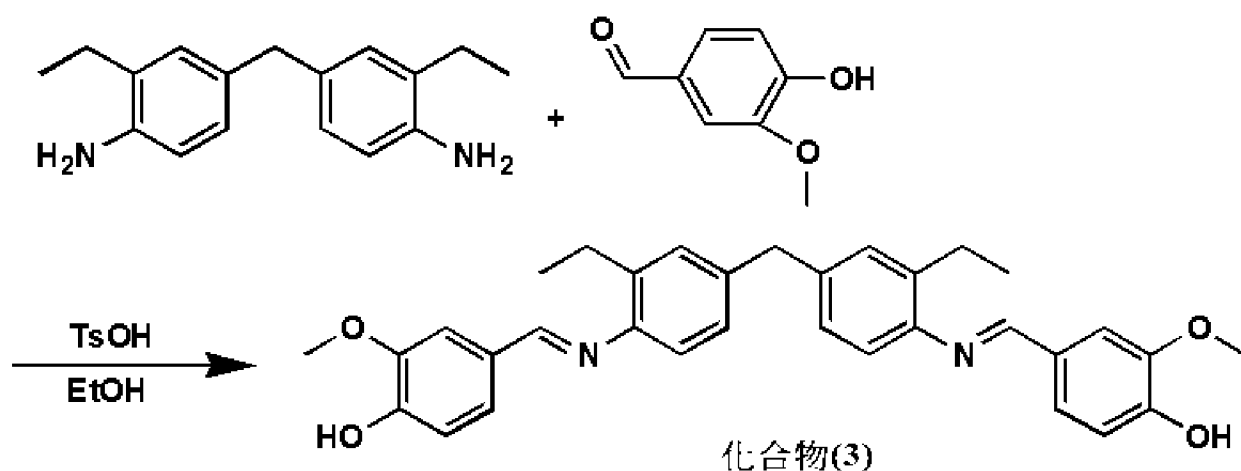


【0036】接著，利用核磁共振光譜分析環氧樹脂單體(II)，所得之光譜資訊如下：¹H NMR(acetone-d₆; 400MHz)δ: 8.19(m, 1H, -CH=N-)、8.14(m, 1H, -CH=N-)、7.45(s, 1H, Ar-H)、7.30 (s, 1H, Ar-H)、7.26~7.10 (m, 3H, Ar-H)、6.93~6.84(m, 2H,

Ar-H)、4.42~2.75(m, 10H, -O-CH₂- ; 環氧乙烷基團(oxirane)的 -CH-及-CH₂-)、3.81(s, 3H, -OCH₃)、3.54~3.36(m, 4H, -CH₂-)、1.99~1.22(m, 6H, -CH₂-)、1.0~0.72(m, 2H, -CH₂-)。

【0037】 比較例 1

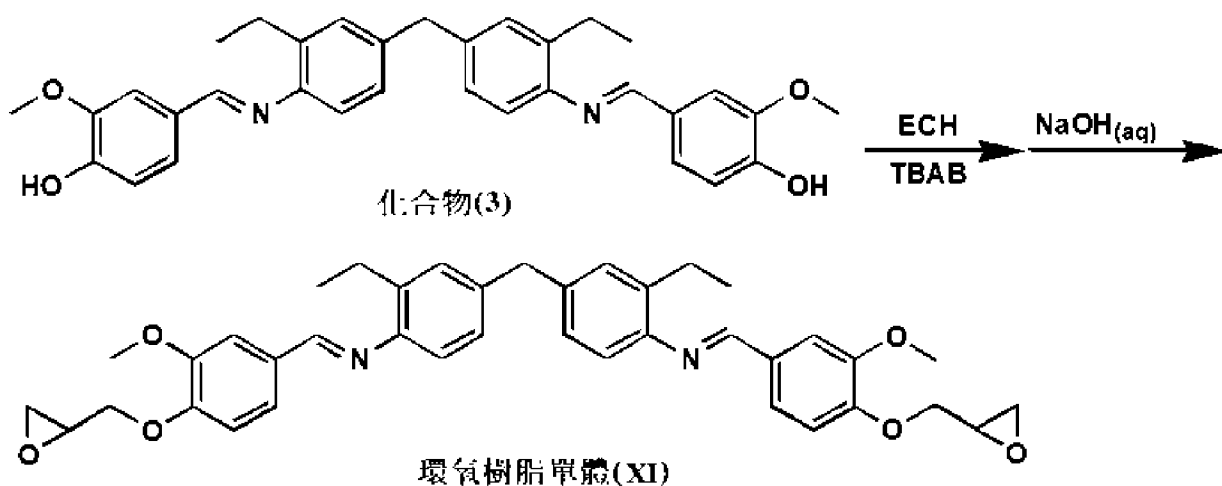
將 4,4'-亞甲基雙(2-乙基)苯胺(4,4'-methylene bis(2-ethylaniline), MOEA)(0.04 莫耳)、香草醛(vanillin)(0.08 莫耳)、對甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid, TsOH)(0.09 克)、以及乙醇(ethanol, EtOH)(50 毫升)加入一反應瓶中，得到一混合物。接著，將反應瓶在氮氣環境下加熱至 70℃ 後，攪拌該混合物 5 小時。接著，將反應瓶降至室溫並將所得產物進行濃縮後，得到化合物(3)。上述反應之反應式如下所示：



【0038】 利用核磁共振光譜分析化合物(3)，所得之光譜資訊如下：¹H NMR(acetone-d₆; 400MHz) δ: 8.47(s, 2H, -CH=N-)、7.65(s, 2H, Ar-H)、7.43(dd, 2H, Ar-H)、7.16(s, 2H, Ar-H)、7.10(dd, 2H, Ar-H)、7.04(dd, 2H, Ar-H)、6.75(dd, 2H, Ar-H)、4.42(dd, 2H, -CH₂-)、3.90(s, 6H, -OCH₃)、2.75(m, 4H, -CH₂CH₃)、1.15(t, 6H, -CH₂CH₃)。

第 25 頁，共 39 頁(發明說明書)

【0039】 接著，將化合物(3)(0.04莫耳)、環氧氯丙烷(epichlorohydrin, ECH)(37克)、四丁基溴化銨(tetrabutyl ammonium bromide, TBAB)(1.29克)、加入一反應瓶中，得到一混合物。接著，將反應瓶在氮氣環境下加熱至80°C後，攪拌該混合物3小時。接著，將反應瓶降至5°C以下，並加入氫氧化鈉水溶液(6克)(固含量為40wt%)至該反應瓶中。接著，在5°C以下攪拌5小時後，將所得產物完進行濃縮，並加入乙酸乙酯進行溶解。接著，將所得溶液以去離子水清洗三次。接著，以硫酸鎂對有機層進行除水並進行濃縮及乾燥，得到環氧樹脂單體(XI)。上述反應之反應式如下：



【0040】 接著，利用核磁共振光譜分析環氧樹脂單體(XI)，所得之光譜資訊如下：¹H NMR(acetone-d₆; 400MHz) δ: 8.47(s, 2H, -CH=N-)、7.70(s, 2H, Ar-H)、7.42(dd, 2H, Ar-H)、7.15(s, 2H, Ar-H)、7.10(dd, 2H, Ar-H)、7.05(dd, 2H, Ar-H)、6.85(dd, 2H, Ar-H)、4.42(dd, 2H, -CH₂-)、3.90(s, 6H, -OCH₃)、3.88(dd, 2H, -O-CH₂-)、3.35(dt, 2H, 環氧乙烷基團(oxirane)的-CH-)、

2.85-2.78(m, 4H, 環氧乙烷基團(oxirane)的-CH₂-)、2.75(m, 4H, -CH₂CH₃)、1.15(t, 6H, -CH₂CH₃)。

【0041】對實施例1及2所得之環氧樹脂單體(I)及環氧樹脂單體(II)以及比較例1所得之環氧樹脂單體(XI)進行熔點(melting point)及環氧當量(epoxy equivalent)的量測，結果如表1所示。環氧樹脂單體的熔點量測係以微示差掃描熱卡分析儀(differential scanning calorimetry, DSC)進行評估；以及，環氧樹脂單體的環氧當量係依據ASTM D1652所規定之方式測定。

【0042】表1

	熔點(°C)	環氧當量重(克/當量)
環氧樹脂單體(I)	<25	378
環氧樹脂單體(II)	<25	285
環氧樹脂單體(XI)	67	326

【0043】由表1可得知，由於環氧樹脂單體(XI)係為對稱型環氧樹脂(即其具有對稱的化學結構)，具有較高的結晶性，因此導致該環氧樹脂單體(XI)具有較高的熔點(°C)(在室溫下為固態)。此外，本案所述環氧樹脂單體(I)及(II)係為不對稱型環氧樹脂(即其具有不對稱的化學結構)，使得該環氧樹脂單體(I)及(II)具有較低的熔點(°C)，在室溫下呈現液態。

【0044】環氧樹脂組合物的製備

實施例11

將環氧樹脂單體 (I) 與 2-甲基咪唑 (2-methylimidazole, 2MI)(作為硬化劑)混合，得到環氧樹脂組合物(1)。在此，環氧樹脂單體(I)與2-甲基咪唑的當量比為1:1。

【0045】 實施例12

將環氧樹脂單體 (I) 與聚丙二醇雙(2-氨基丙基醚) (poly(propylene glycol) bis(2-aminopropyl ether)，分子量為230)(商品編號為 Jeffamine® D-230)(作為硬化劑)混合，得到環氧樹脂組合物(2)。在此，環氧樹脂單體(I)與聚丙二醇雙(2-氨基丙基醚)的當量比為1:1。

【0046】 實施例13

將環氧樹脂單體 (I)、甲基四氫鄰苯二甲酸酐 (methylnetetrahydrophthalic anhydride, MTHPA)(作為硬化劑)、二環 [5.4.0]-1,8-二氮-7-壬烯 (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBU)、以及2-乙基己酸 (2-ethylhexanoic acid)混合，得到環氧樹脂組合物(3)。在此，環氧樹脂單體 (I) 與甲基四氫基鄰苯二甲酸酐的當量比為1:1、二環 [5.4.0]-1,8-二氮-7-壬烯的用量為0.25phr、以及2-乙基己酸的用量為0.25phr(以環氧樹脂單體(I)為準)。

【0047】 實施例14

將環氧樹脂單體 (I)、雙酚F環氧樹脂(商品編號為 EPICLON® EXA-830LVP)、甲基四氫鄰苯二甲酸酐 (methylnetetrahydrophthalic anhydride, MTHPA)(作為硬化劑)、二環 [5.4.0]-1,8-二氮-7-壬烯

(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBU)、以及2-乙基己酸(2-ethylhexanoic acid)混合,得到環氧樹脂組合物(4)。在此,環氧樹脂單體(I)、雙酚F環氧樹脂、以及甲基四氫基鄰苯二甲酸酐的當量比為1:1:2、二環[5.4.0]-1,8-二氮-7-壬烯的用量為0.25phr、以及2-乙基己酸的用量為0.25phr(以環氧樹脂單體(I)為準)。

【0048】 實施例15

實施例15依實施例14所述方式進行,除了將環氧樹脂單體(I)、雙酚F環氧樹脂、以及甲基四氫基鄰苯二甲酸酐的當量比由1:1:2調整至0.5:1.5:2,得到環氧樹脂組合物(5)。

【0049】 實施例16

實施例16依實施例11所述方式進行,除了將環氧樹脂單體(I)與2-甲基咪唑的當量比由1:1調整至10:7,得到環氧樹脂組合物(6)。

【0050】 實施例17

實施例17依實施例12所述方式進行,除了將環氧樹脂單體(I)與聚丙二醇雙(2-氨基丙基醚)的當量比由1:1調整至10:7,得到環氧樹脂組合物(7)。

【0051】 實施例18

實施例18依實施例13所述方式進行,除了將環氧樹脂單體(I)與甲基四氫基鄰苯二甲酸酐的當量比由1:1調整至10:7,得到環氧樹脂組合物(8)。

【0052】 實施例19

實施例19依實施例11所述方式進行，除了將環氧樹脂單體(I)以環氧樹脂單體(II)取代，得到環氧樹脂組合物(9)。

【0053】 實施例20

實施例20依實施例12所述方式進行，除了將環氧樹脂單體(I)以環氧樹脂單體(II)取代，得到環氧樹脂組合物(10)。

【0054】 實施例21

實施例21依實施例13所述方式進行，除了將環氧樹脂單體(I)以環氧樹脂單體(II)取代，得到環氧樹脂組合物(11)。

【0055】 實施例22

實施例22依實施例14所述方式進行，除了將環氧樹脂單體(I)以環氧樹脂單體(II)取代，得到環氧樹脂組合物(12)。

【0056】 實施例23

實施例23依實施例15所述方式進行，除了將環氧樹脂單體(I)以環氧樹脂單體(II)取代，得到環氧樹脂組合物(13)。

【0057】 比較例2

比較例2依實施例14所述方式進行，除了將環氧樹脂單體(I)以環氧樹脂單體(XI)取代，得到環氧樹脂組合物(14)。

【0058】 比較例3

比較例3依實施例15所述方式進行，除了將環氧樹脂單體(I)以環氧樹脂單體(XI)取代，得到環氧樹脂組合物(15)。

【0059】 比較例4

比較例4依實施例11所述方式進行，除了將環氧樹脂單體(I)以雙酚F環氧樹脂(商品編號為EPICLON® EXA-830LVP)取代，得到環氧樹脂組合物(16)。

【0060】 比較例5

比較例5依實施例12所述方式進行，除了將環氧樹脂單體(I)以雙酚F環氧樹脂(商品編號為EPICLON® EXA-830LVP)取代，得到環氧樹脂組合物(17)。

【0061】 比較例6

比較例6依實施例13所述方式進行，除了將環氧樹脂單體(I)以雙酚F環氧樹脂(商品編號為EPICLON® EXA-830LVP)取代，得到環氧樹脂組合物(18)。

【0062】 流動性測試

對實施例12-15所得之環氧樹脂組合物(2)-(5)以及比較例2及3所得之環氧樹脂組合物(14)-(15)進行流動性的評估，結果如表2所示。在此，以25℃ 轉速10rpm下測得之環氧樹脂組合物黏度當作流動性標準。當黏度小於55,000 cps，表示環氧樹脂組合物具有不錯的流動性，並以○表示。當黏度在55,000cps及65,000cps之間時，表示環氧樹脂組合物具有尚可的流動性，以△表示；當黏度大於65,000cps時，表示環氧樹脂組合物具有差的流動性或不具流動性，以X表示。

【0063】 表2

	環氧樹脂單	環氧樹脂	硬化劑	流動性
--	-------	------	-----	-----

	體			
環氧樹脂 組合物 (2)	環氧樹脂單 體(I) (1當量)	-	聚丙二醇雙 (2-氨基丙基 醚)(1當量)	○
環氧樹脂 組合物 (3)	環氧樹脂單 體(I) (1當量)	-	甲基四氫鄰 苯二甲酸酐 (1當量)	○
環氧樹脂 組合物 (4)	環氧樹脂單 體(I) (0.5當量)	雙酚F環氧 樹脂(0.5當 量)	甲基四氫鄰 苯二甲酸酐 (1當量)	○
環氧樹脂 組合物 (14)	環氧樹脂單 體(XI) (0.5當量)	雙酚F環氧 樹脂(0.5當 量)	甲基四氫鄰 苯二甲酸酐 (1當量)	△
環氧樹脂 組合物 (5)	環氧樹脂單 體(I) (0.25當量)	雙酚F環氧 樹脂(0.75 當量)	甲基四氫鄰 苯二甲酸酐 (1當量)	○
環氧樹脂 組合物 (15)	環氧樹脂單 體(XI) (0.25當量)	雙酚F環氧 樹脂(0.75 當量)	甲基四氫鄰 苯二甲酸酐 (1當量)	X

【0064】由於本揭露所述環氧樹脂單體具有不對稱的化學結構，本揭露所述環氧樹脂單體具有較低的熔點，可在室溫下呈現液態。因此，以本揭露所述環氧樹脂單體所製備的環氧樹脂組合物具有流動性，適合作為封裝材料。與環氧樹脂組合物(4)相比，從環氧樹

脂組合物(14)及(15)以環氧樹脂單體(XI)(對稱型環氧樹脂單體)取代環氧樹脂單體(I)(不對稱型環氧樹脂單體)，可觀察到環氧樹脂組合物的流動性明顯降低(如表2所示)，導致環氧樹脂組合物的可加工性降低。

【0065】 環氧樹脂組合物之固化物的性質測試

以傅立葉轉換紅外光譜(*fourier-transform infrared spectroscopy*，FT-IR)分析實施例11所得之環氧樹脂組合物(1)及其固化物，可得知環氧樹脂單體(I)其上的環氧乙烷基(*oxiranyl*)(IR特徵峰 911 cm^{-1})*在環氧樹脂單體(I)進行開環交聯後消失。*

【0066】 分別取實施例11-13所得之環氧樹脂組合物(1)-(3)以及比較例4-6所得之環氧樹脂組合物(16)-(18)之固化物進行耐熱性評估以及酸裂解測試，結果如表3所示。耐熱性評估係取5毫克環氧樹脂組合物的固化物，以熱重分析儀(*thermogravimetric analysis*，TGA)在氮氣下測量其裂解溫度(*degraded temperature*、Td)(5%重量損失時的溫度)。酸裂解測試包含以下步驟：首先，將硫酸與水及四氫呋喃(THF)混合，得到濃度為0.2M的硫酸溶液(水與四氫呋喃的體積比為2:8)。接著，將25毫克環氧樹脂組合物的固化物置於5毫升的硫酸溶液中，並在65°C下攪拌。最後，在經過特定時間後，觀察固化物是否裂解或溶解於硫酸溶液中。當固化物完全溶解於硫酸溶液中，以◎表示。當固化物完全裂解成碎塊並部份溶解於硫酸溶液中，以○表示。當固化物無法裂解或溶解，以X表示。

【0067】以傅立葉轉換紅外光譜 (fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) 分析環氧樹脂組合物(1)其固化物、以及其經酸裂解測試後的產物，可得知環氧樹脂組合物(1)其固化物上的 1625cm^{-1} 的 C=N 特徵峰在進行酸裂解測試後訊號強度降低，且產生新的 1647cm^{-1} 特徵峰 (C=O)，這表示本揭露環氧樹脂組合物的固化物在酸性環境下其亞胺基團確實會斷鍵，並促進該環氧樹脂組合物(1)固化物的裂解。

【0068】表3

	環氧樹脂組合物(1)	環氧樹脂組合物(16)	環氧樹脂組合物(2)	環氧樹脂組合物(17)	環氧樹脂組合物(3)	環氧樹脂組合物(18)
環氧樹脂單體	環氧樹脂單體(I) (1當量)	-	環氧樹脂單體(I) (1當量)	-	環氧樹脂單體(I) (1當量)	-
環氧樹脂	-	雙酚 F 環氧樹脂 (1 當量)	-	雙酚 F 環氧樹脂 (1 當量)	-	雙酚 F 環氧樹脂 (1 當量)
硬化劑	2- 甲基咪唑 (1當量)	2- 甲基咪唑 (1當量)	聚丙二醇雙(2-氨基丙基醚)(1	聚丙二醇雙(2-氨基丙基醚)(1	甲基四氫鄰苯二甲酸酐 (1 當	甲基四氫鄰苯二甲酸酐 (1 當

			當量)	當量)	量	量	
熱裂解溫度 (Td, 5% wt loss) (°C)	302	287	289	316	310	338	
酸裂解測試	0.5 小時	◎	X	X	X	○	X
	2 小時	◎	X	○	X	◎	X
	4 小時	◎	X	○	X	◎	X
	18 小時	◎	X	○	X	◎	X
	24 小時	◎	X	◎	X	◎	X

【0069】 如表3所示，由本揭露所述環氧樹脂組合物(1)-(3)所得之固化物其熱裂解溫度(Td)皆可大於280°C，表示由本揭露所述環氧樹脂組合物所得之固化物仍具有不錯的耐熱性。與環氧樹脂組合物(16)-(18)相比，由於本揭露所述環氧樹脂組合物(1)-(3)以環氧樹脂單體(I)(不對稱型環氧樹脂單體)取代傳統雙酚F環氧樹脂(對稱型環氧樹脂)，因此可觀察到本揭露所述環氧樹脂組合物(1)-(3)其固化物可在65°C的酸性環境下裂解。

【0070】 分別取實施例14、15、22及23所得之環氧樹脂組合物(4)及(5)以及環氧樹脂組合物(12)及(13)之固化物進行耐熱性評估以及酸裂解測試，結果如表4所示。

【0071】 表4

		環氧樹脂組 合物(4)	環氧樹脂組 合物(12)	環氧樹脂組 合物(5)	環氧樹脂組 合物(13)
環氧樹脂 單體		環氧樹脂單 體(I) (0.5當量)	環氧樹脂單 體(II) (0.5當量)	環氧樹脂單 體(I) (0.25當量)	環氧樹脂單 體(II) (0.25當量)
環氧樹脂		雙酚F環氧 樹脂(0.5當 量)	雙酚F環氧 樹脂(0.5當 量)	雙酚F環氧樹 脂(0.75當 量)	雙酚F環氧樹 脂(0.75當 量)
硬化劑		甲基四氫鄰 苯二甲酸酐 (1當量)	甲基四氫鄰 苯二甲酸酐 (1當量)	甲基四氫鄰 苯二甲酸酐 (1當量)	甲基四氫鄰 苯二甲酸酐 (1當量)
熱裂解溫 度 (Td, 5% wt loss) (°C)		312	309	320	315
酸 裂 解 測 試	0.5小 時	X	X	X	X
	2小時	○	○	X	X
	4小時	◎	◎	X	X
	18小 時	◎	◎	○	○
	24小	◎	◎	◎	◎

時				
---	--	--	--	--

【0072】 如表4所示，由本揭露所述環氧樹脂組合物(4)及(5)、以及環氧樹脂組合物(12)及(13)所得之固化物其裂解溫度(Td)皆可大於300℃，表示由本揭露所述環氧樹脂組合物所得之固化物仍具有不錯的耐熱性。此外，由本揭露所述環氧樹脂組合物(4)及(5)、以及環氧樹脂組合物(12)及(13)所得之固化物可在65℃的酸性環境下裂解。

【0073】 分別取實施例16-21所得之環氧樹脂組合物(6)-(11)之固化物，進行耐熱性評估以及酸裂解測試，結果如表5所示。

【0074】 表5

	環氧樹脂組合物(6)	環氧樹脂組合物(7)	環氧樹脂組合物(8)	環氧樹脂組合物(9)	環氧樹脂組合物(10)	環氧樹脂組合物(11)
環氧樹脂單體	環氧樹脂單體(I) (1當量)	環氧樹脂單體(I) (1當量)	環氧樹脂單體(I) (1當量)	環氧樹脂單體(II) (1當量)	環氧樹脂單體(II) (1當量)	環氧樹脂單體(II) (1當量)
硬化劑	2-甲基咪唑 (0.7當量)	聚丙二醇雙(2-氨基丙基醚) (0.7當量)	甲基四氫鄰苯二甲酸酐 (0.7當量)	2-甲基咪唑 (1當量)	聚丙二醇雙(2-氨基丙基醚) (1當量)	甲基四氫鄰苯二甲酸酐 (1當量)

熱裂解溫度 (Td, 5% wt loss) (°C)	308	295	305	300	305	310	
酸裂解測試	0.5 小時	◎	X	○	◎	X	○
	2 小時	◎	○	◎	◎	○	◎
	4 小時	◎	○	◎	◎	○	◎
	18 小時	◎	◎	◎	◎	○	◎
	24 小時	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0075】 如表5所示，由本揭露所述環氧樹脂組合物(6)-(11)所得之固化物其裂解溫度(Td)皆可大於290°C，表示由本揭露所述環氧樹脂組合物所得之固化物仍具有不錯的耐熱性。此外，由本揭露所述環氧樹脂組合物(6)-(11)所得之固化物可在65°C的酸性環境下裂解。

【0076】 綜合上述，本揭露所述環氧樹脂組合物之固化物可在相對低溫(例如80°C或以下)的酸性環境下進行裂解，解決熱固型樹脂不易裂解的問題。此外，本揭露所述環氧樹脂單體的熔點可大幅降低(例如低於室溫)，使得本揭露所述環氧樹脂組合物其流動性大幅提昇。

【0077】 雖然本揭露已以數個實施例揭露如上，然其並非用以限定本揭露，任何本技術領域中具有通常知識者，在不脫離本揭露之

精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本揭露之保護範圍當視後附之請求項所界定者為準。

【符號說明】

【0078】

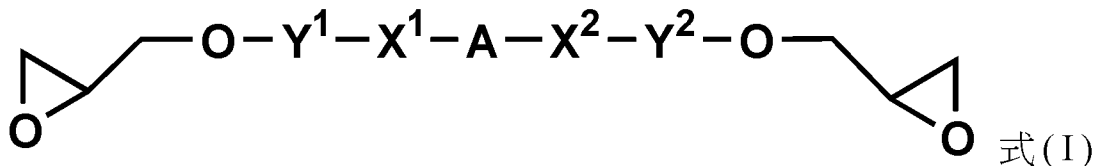
無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種環氧樹脂組合物，包含：

一硬化劑；以及

一環氧樹脂單體，其中該環氧樹脂單體具有式(I)所示結構



，其中A係取代或未取代的C₆₋₂₄伸芳基(arylene group)、取代或未取代的C₃₋₁₆伸環烷基(cycloalkylene group)、取代或未取代的C₃₋₁₆伸雜芳基(heteroarylene group)、取代或未取代的C₃₋₁₆的脂環伸烷基(alicyclic alkylene group)、或取代或未取代的二價

C₆₋₂₅烷基芳基(alkylaryl group)；X¹及X²係獨立為 $\left(\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ C=N \end{array} \right)$ ；

Y¹ 及 Y² 係獨立為 $\left[\begin{array}{c} (R^{33})_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ (CH_2)_b \end{array} \right]$ 、

$\left[\begin{array}{c} (R^{34})_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ (H_2C)_c \end{array} \right]$ 、 $\left[\begin{array}{c} (R^{35})_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ (CH_2)_e \end{array} \right]$ 、或取代或

未取代的C₆₋₂₄伸芳基(arylene group)，且Y¹與Y²不相同；R³³、R³⁴、及R³⁵係獨立為氫、C₁₋₈烷基、或C₁₋₈烷氧基；a、b、c、d、e、

第 110149642 號

修正日期:112.02.15

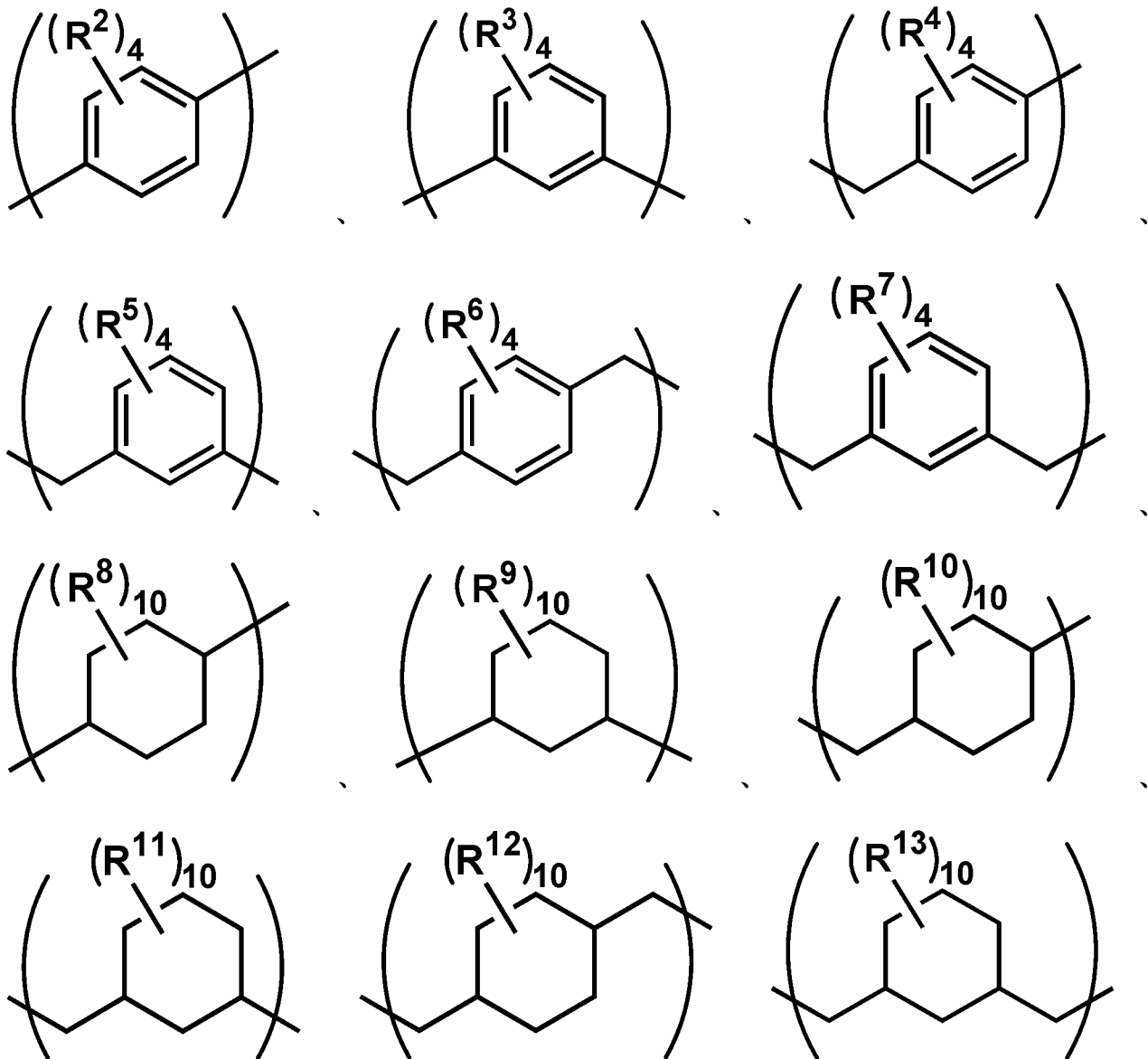
修正本

以及f係獨立為1、2、3、4、或5；以及， R^1 係氫、 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基，其中該硬化劑與該環氧樹脂單體的重量比為1:100至1:1。

【請求項2】 如請求項1之環氧樹脂組合物，其中 X^1 係以碳與 Y^1 連接且以氮與A連接，以及 X^2 係以碳與 Y^2 連接且以氮與A連接。

【請求項3】 如請求項1之環氧樹脂組合物，其中 X^1 係以氮與 Y^1 連接且以碳與A連接，以及 X^2 係以氮與 Y^2 連接且以碳與A連接。

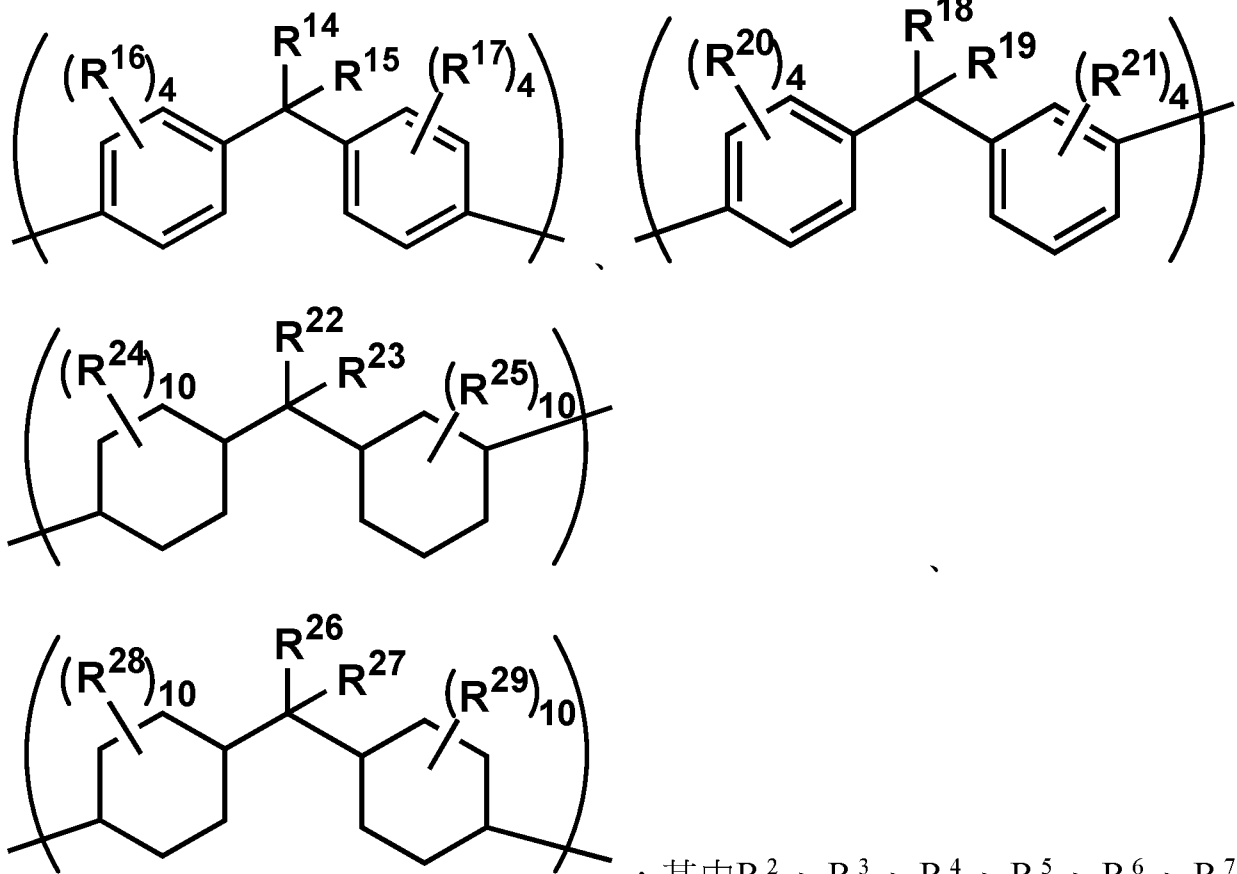
【請求項4】 如請求項1之環氧樹脂組合物，其中A係



第 110149642 號

修正日期:112.02.15

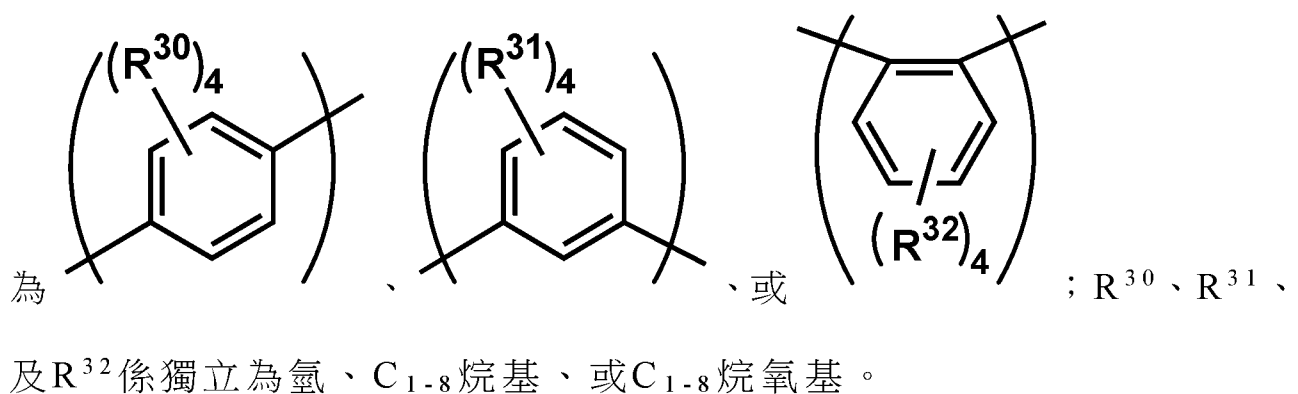
修正本



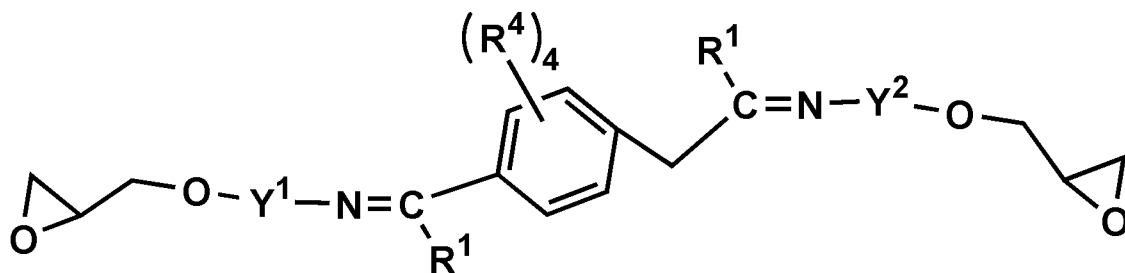
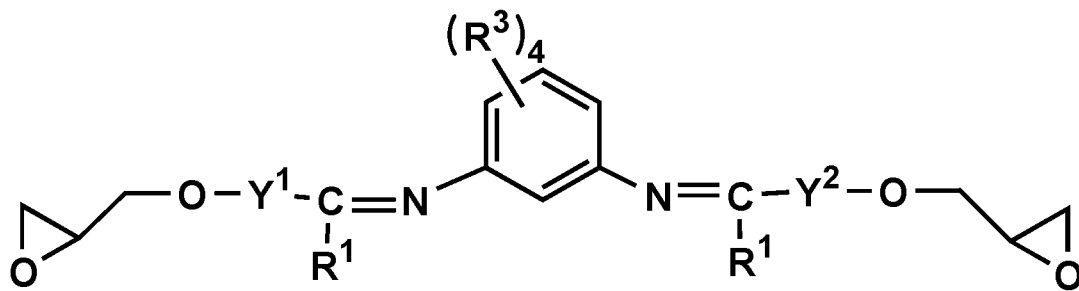
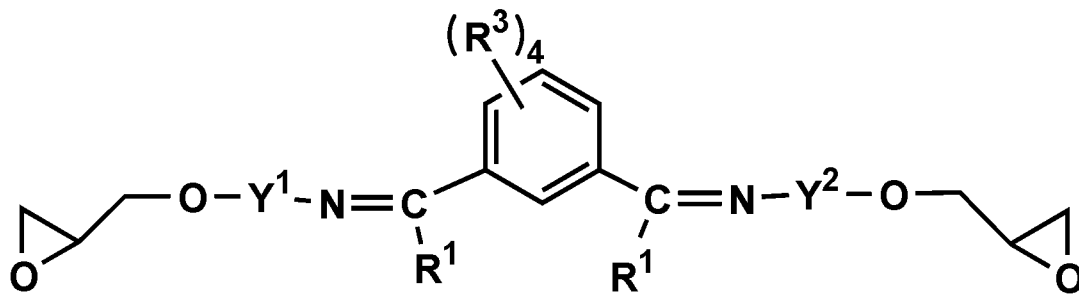
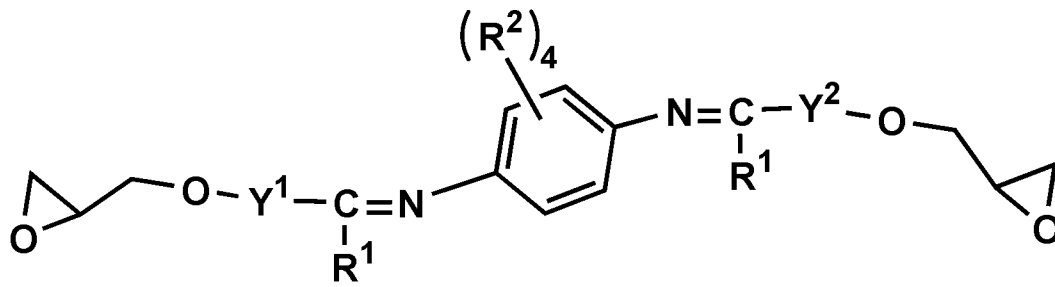
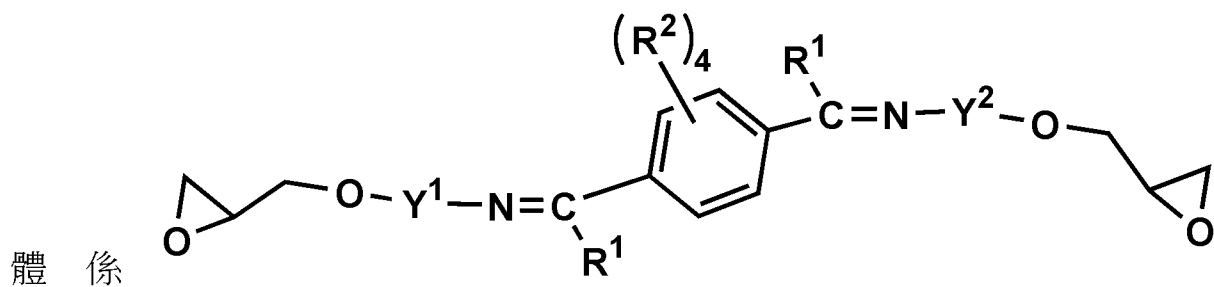
或

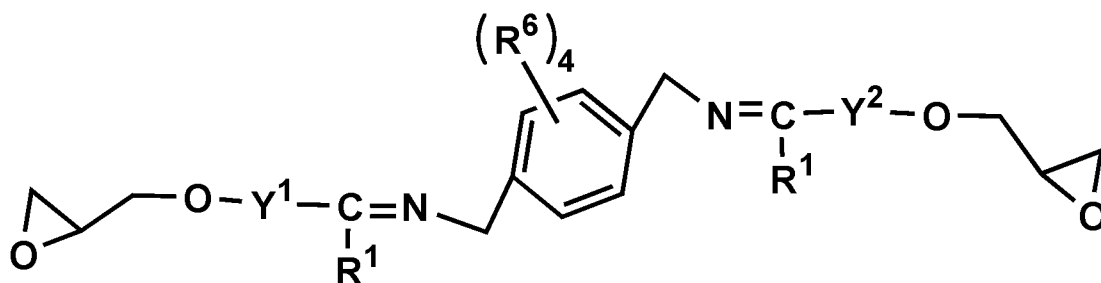
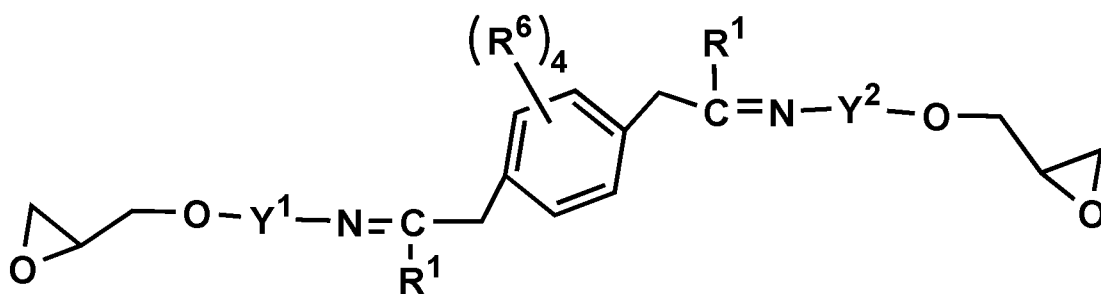
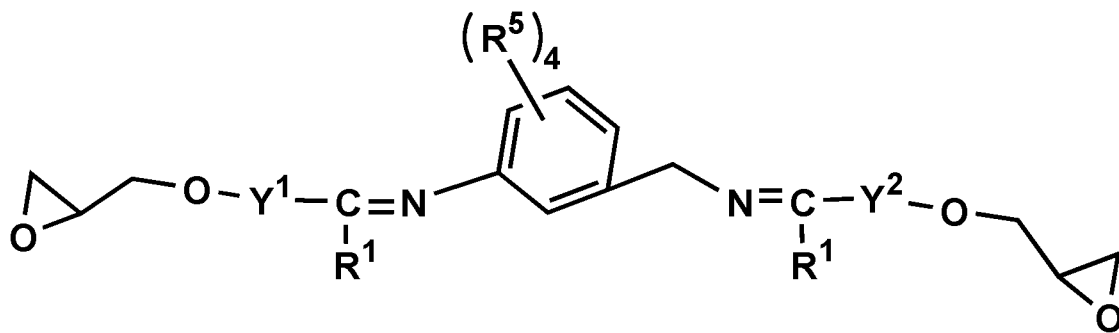
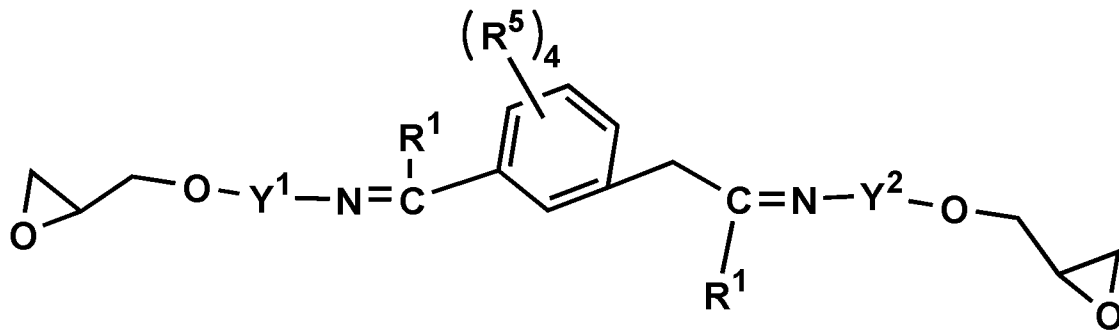
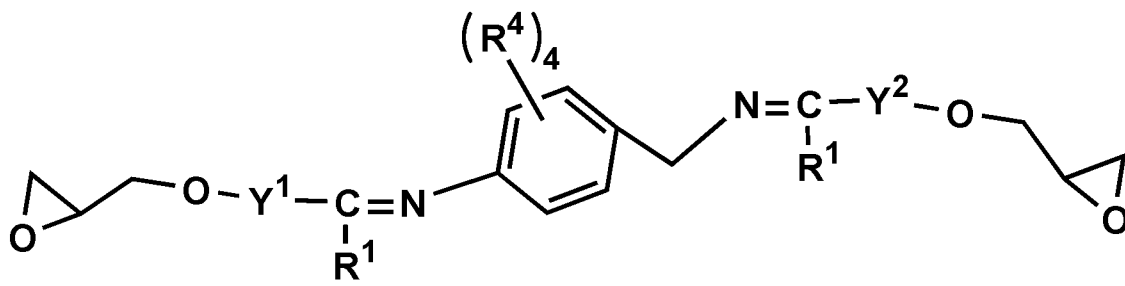
，其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、及 R^{29} 係獨立為氫、 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基。

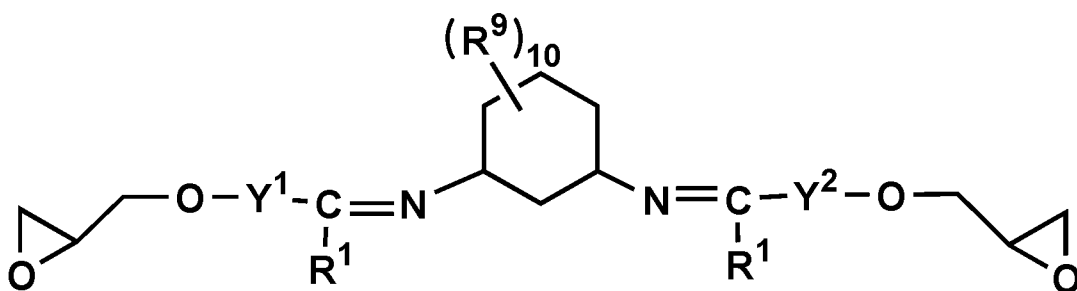
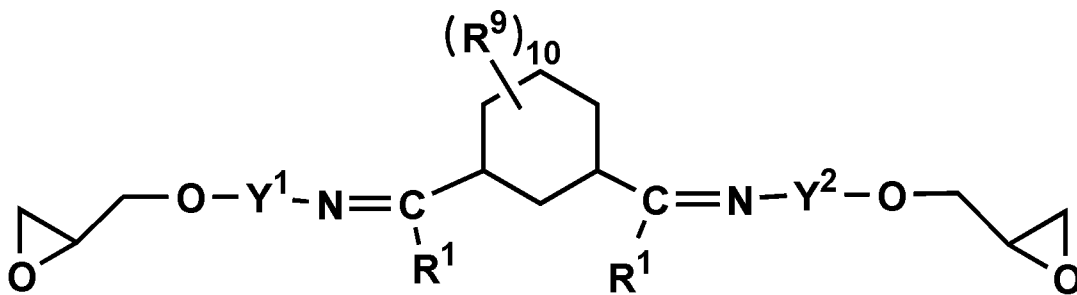
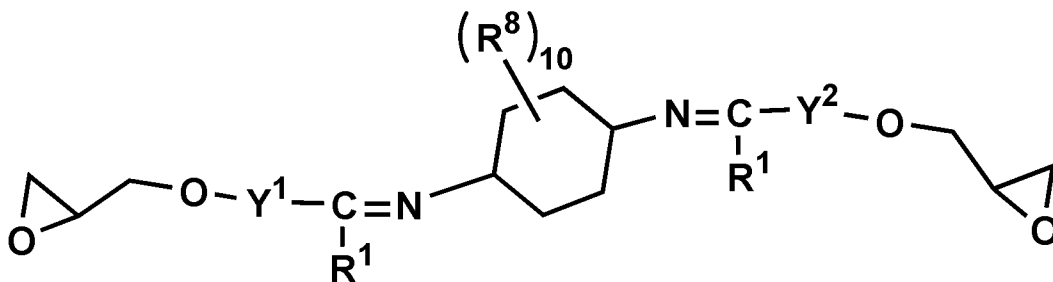
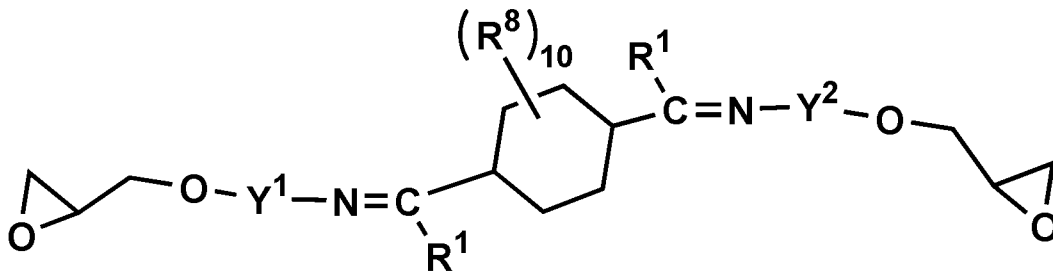
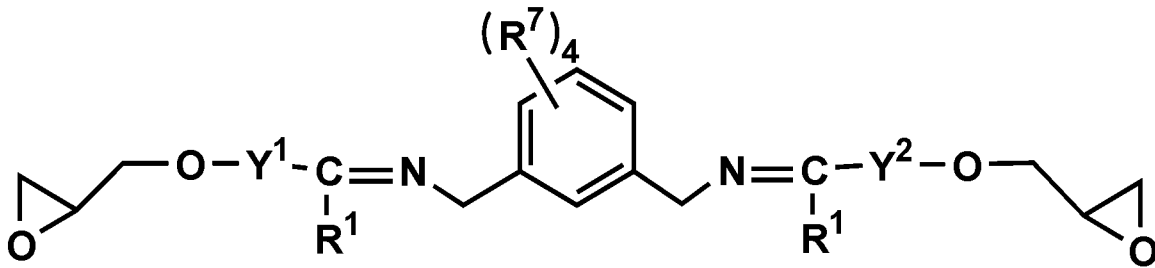
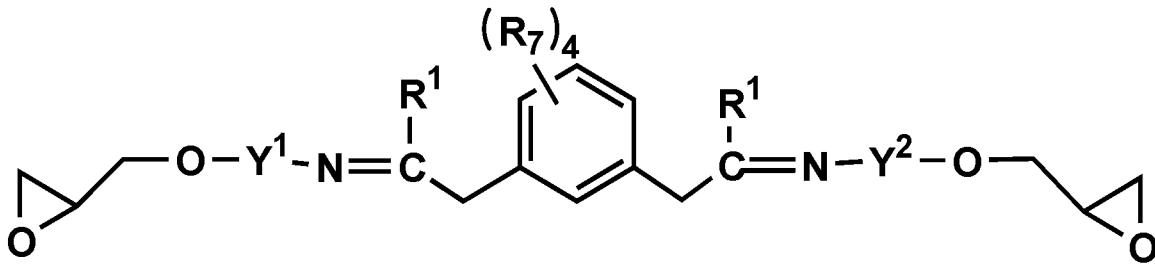
【請求項5】 如請求項1之環氧樹脂組合物，其中 Y^1 及 Y^2 係獨立

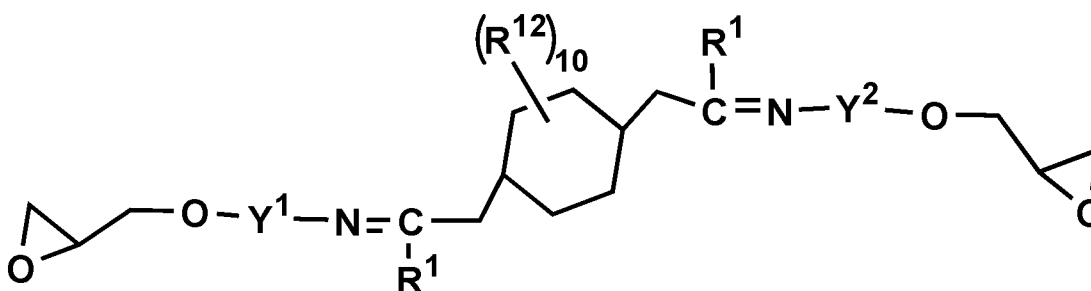
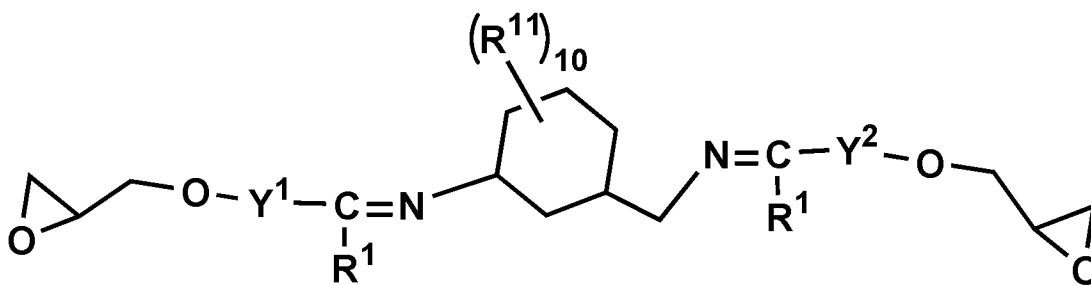
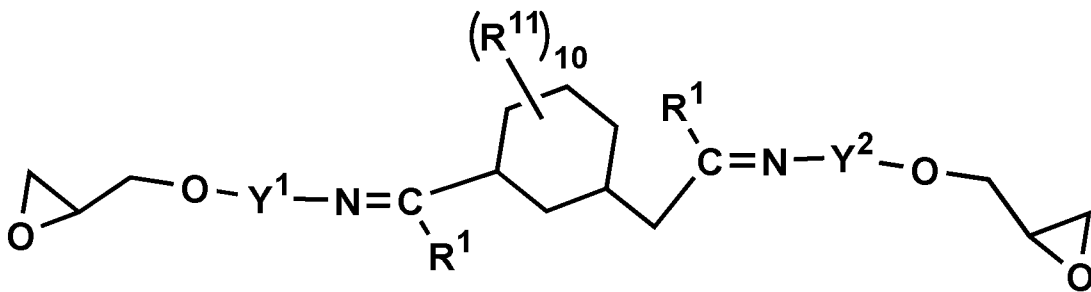
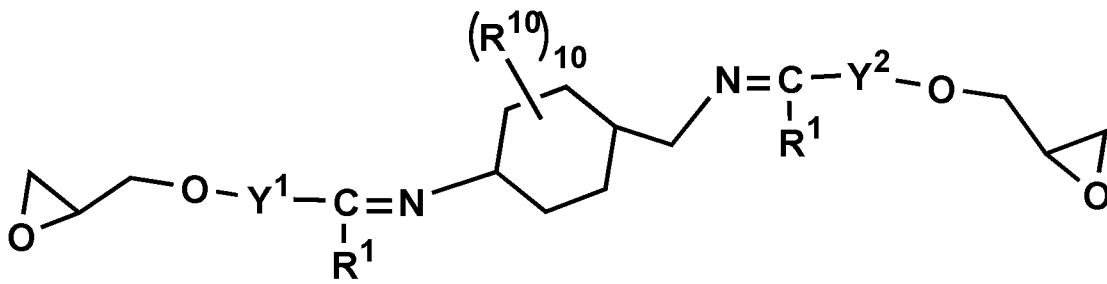
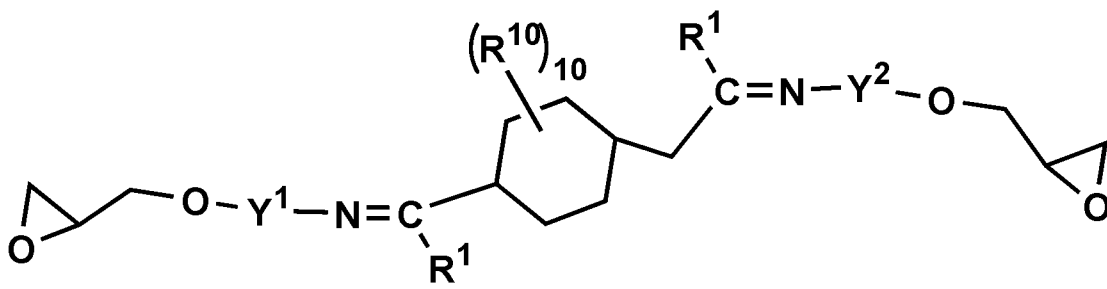


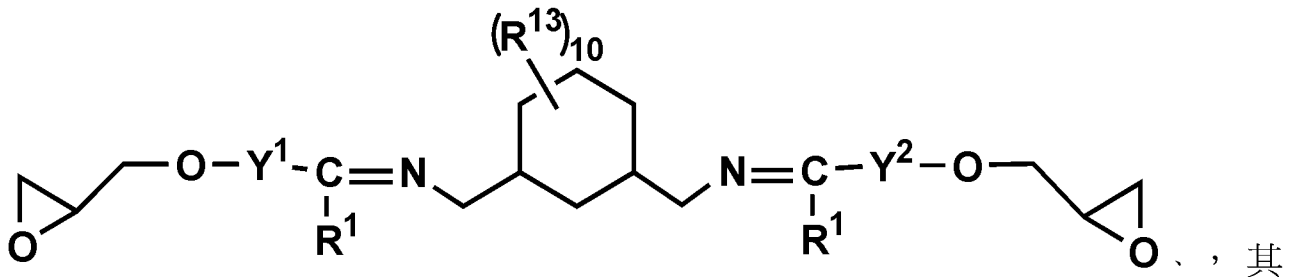
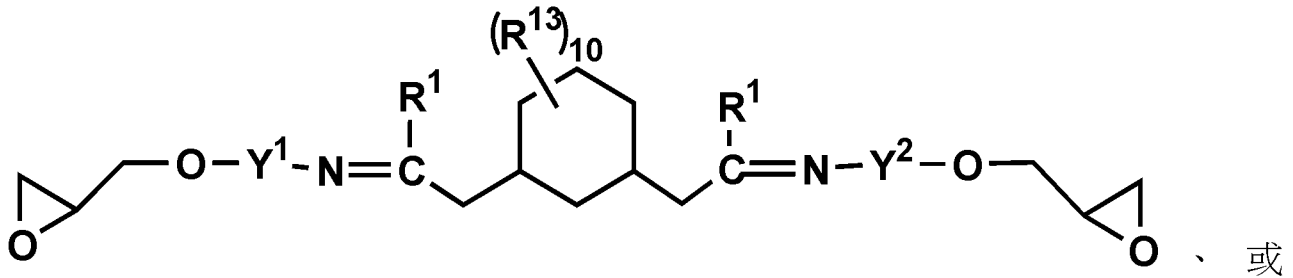
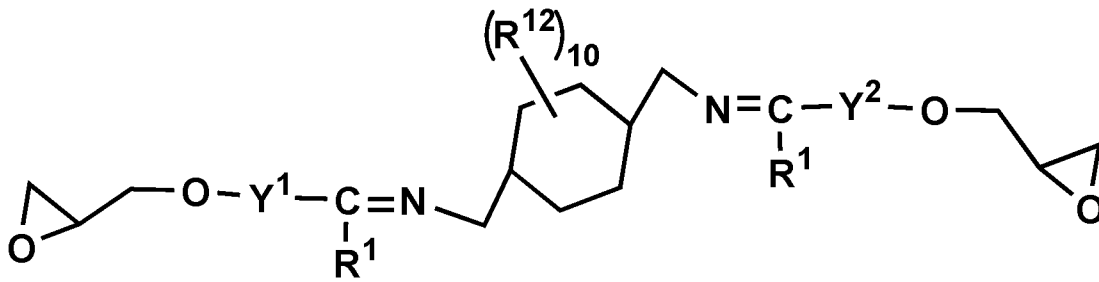
【請求項6】 如請求項1之環氧樹脂組合物，其中該環氧樹脂單





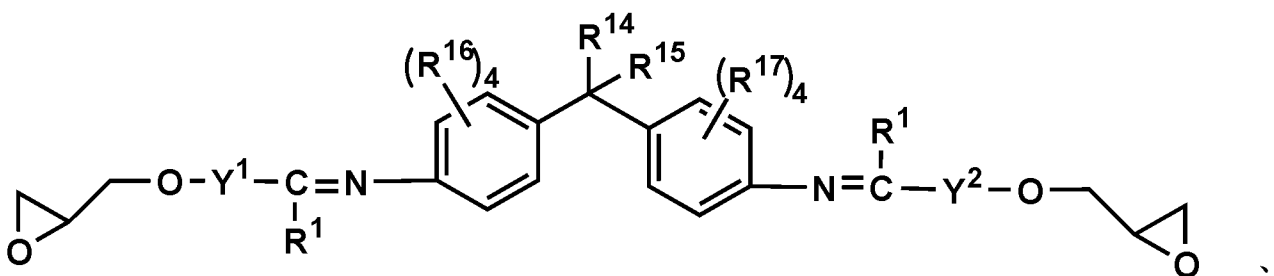
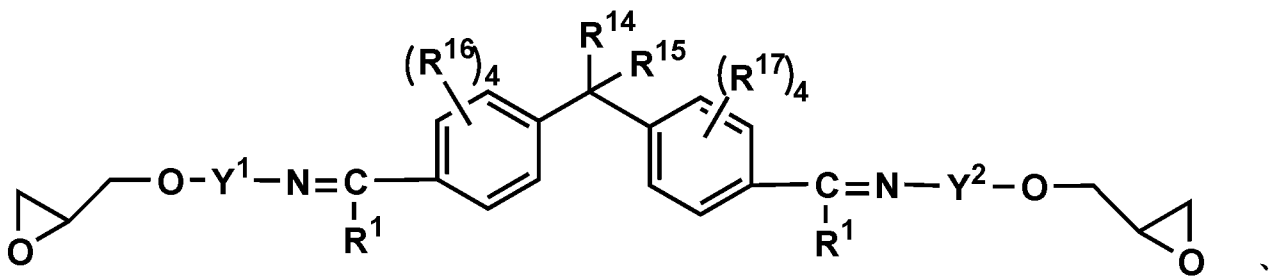


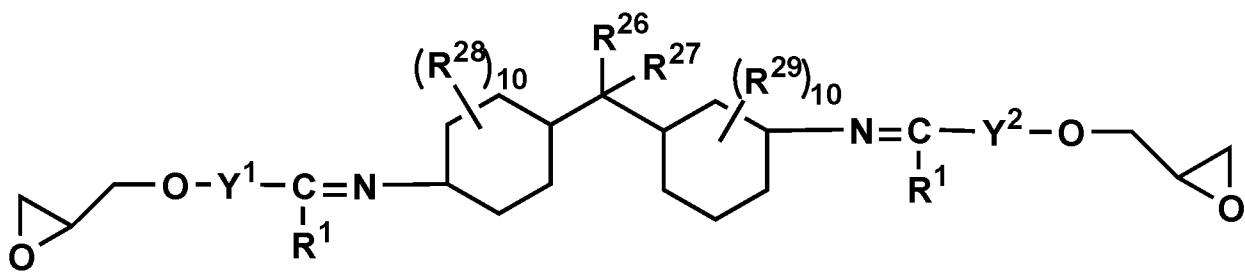
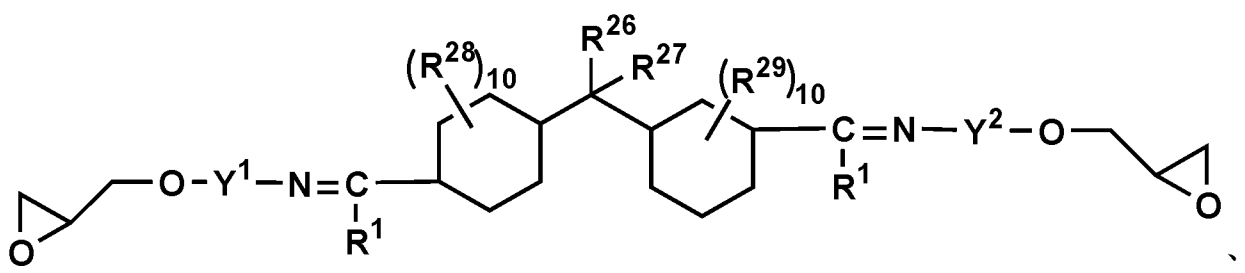
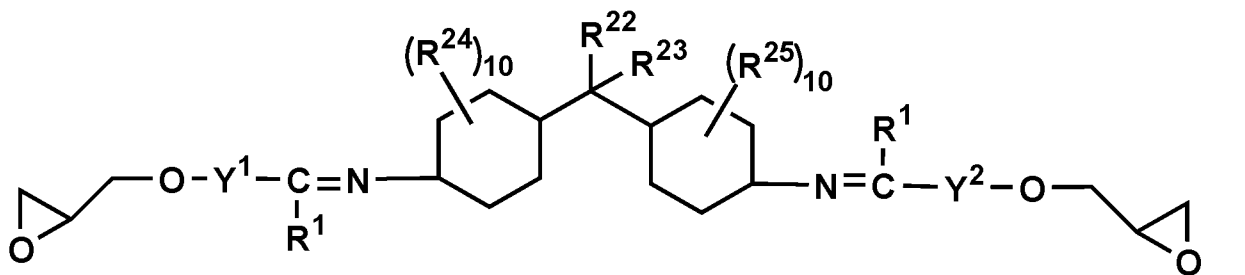
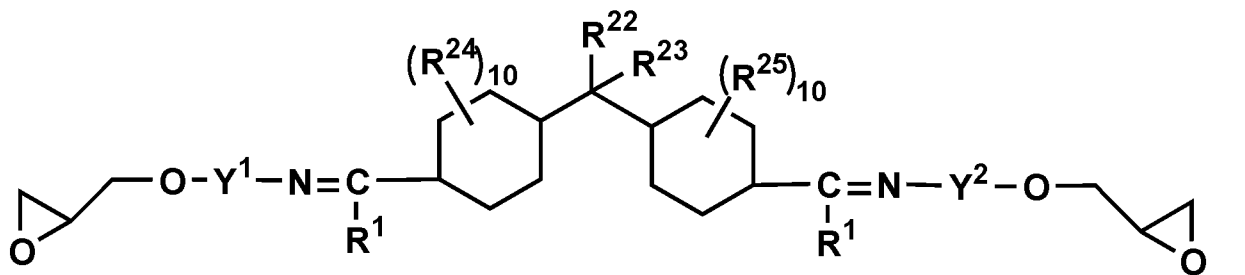
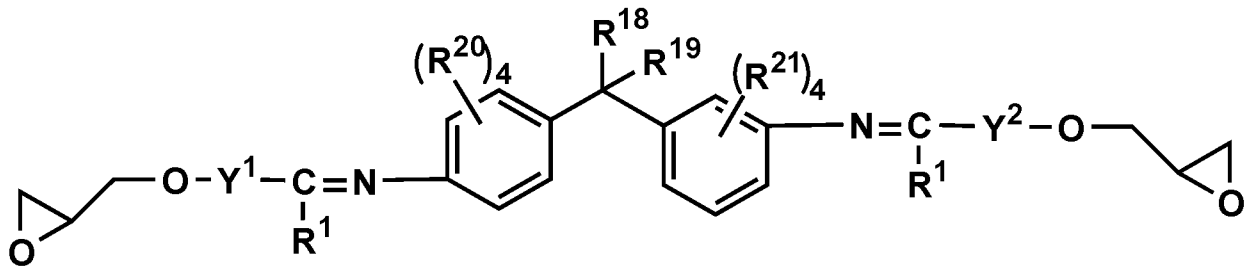
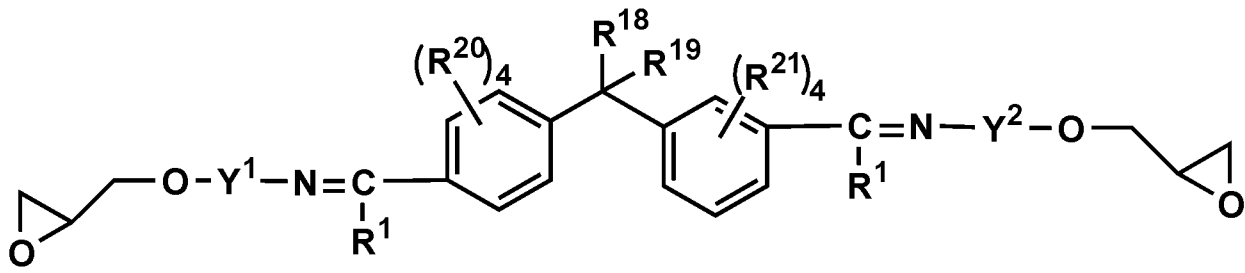




其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、以及 R^{13} 係獨立為氫、 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基。

【請求項7】 如請求項1之環氧樹脂組合物，其中該環氧樹脂單體 係





其中 R^1 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、

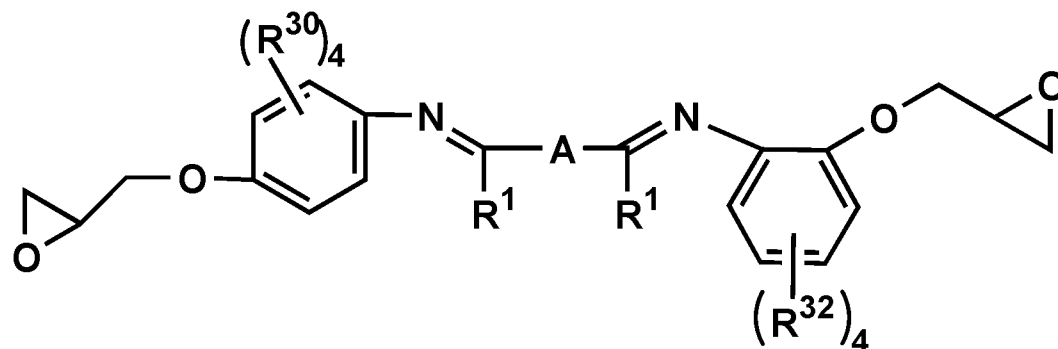
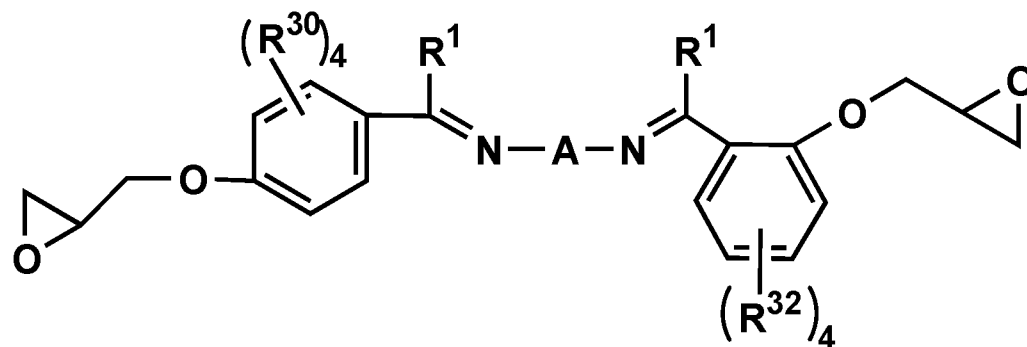
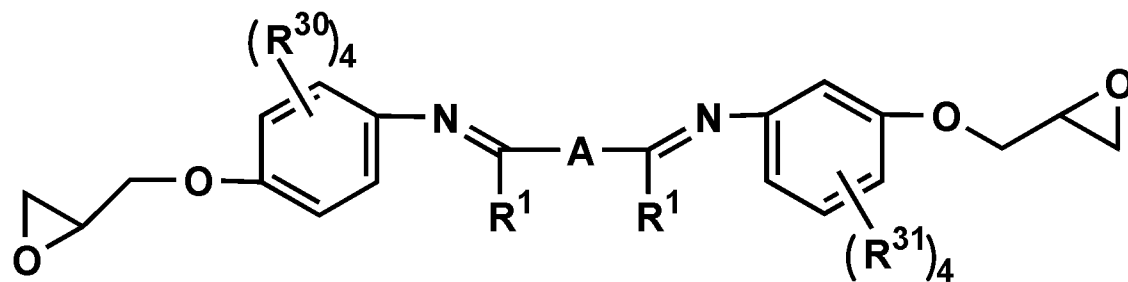
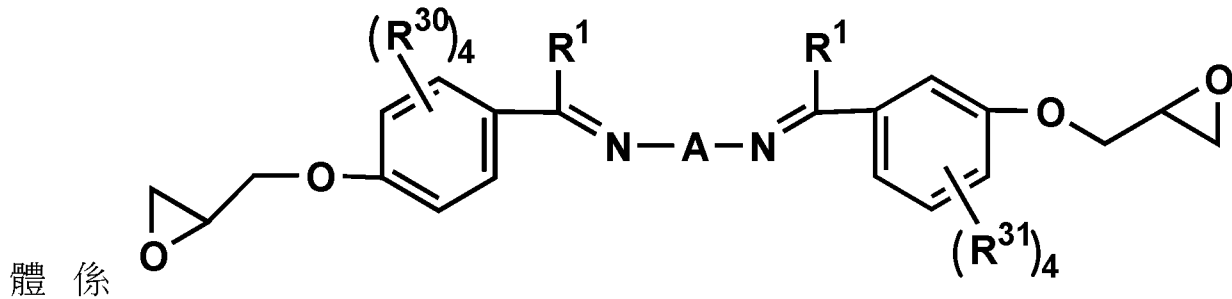
第 110149642 號

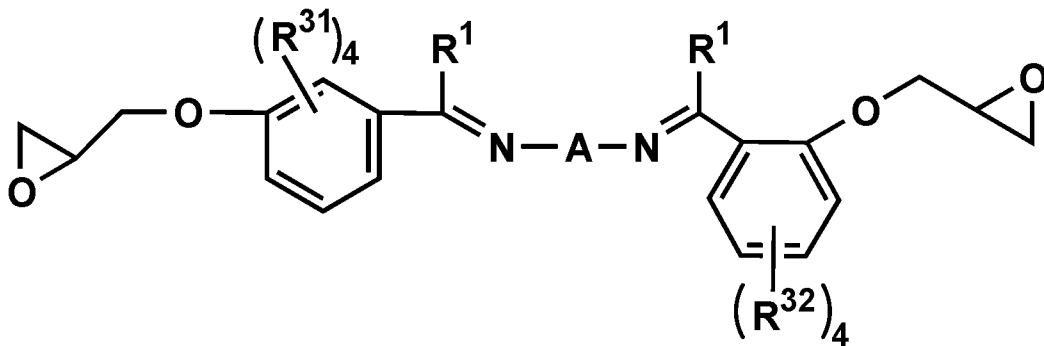
修正日期:112.02.15

修正本

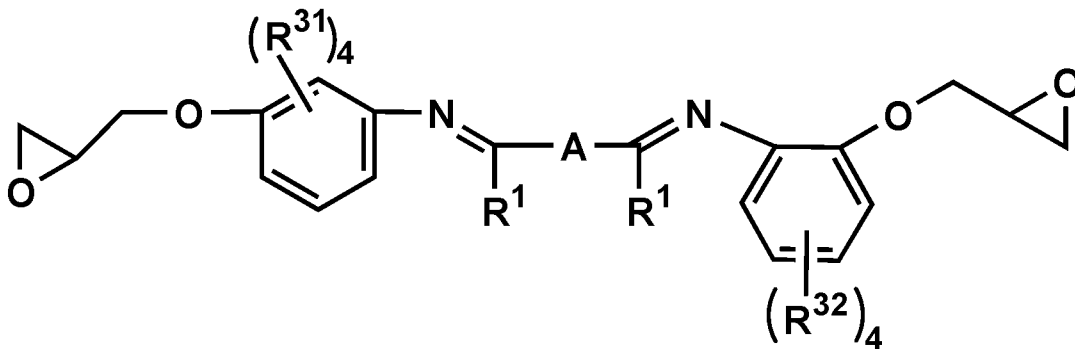
R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、及 R^{29} 係獨立為氫、 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基。

【請求項8】 如請求項1之環氧樹脂組合物，其中該環氧樹脂單





、 或



，其中A係

取代或未取代的 C_{6-24} 伸芳基(arylene group)、取代或未取代的 C_{3-16} 伸環烷基(cycloalkylene group)、取代或未取代的 C_{3-16} 伸雜芳基(heteroarylene group)、取代或未取代的 C_{3-16} 的脂環伸烷基(alicyclic alkylene group)、或取代或未取代的二價 C_{6-25} 烷基芳基(alkylaryl group)；以及， R^1 、 R^{30} 、 R^{31} 、及 R^{32} 係獨立為氫、 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 烷氧基。

【請求項9】 如請求項1之環氧樹脂組合物，其中該環氧樹脂單體的環氧當量重(EEW)為50克/當量至1500克/當量。

【請求項10】 如請求項1之環氧樹脂組合物，更包含：

一環氧樹脂，其中該環氧樹脂與該具有式(I)所示結構之環氧樹脂單體的重量比為1:100至9:1。

【請求項11】 如請求項10之環氧樹脂組合物，其中該環氧樹脂係雙酚A環氧樹脂、雙酚F環氧樹脂、雙酚S環氧樹脂、酚醛環氧樹

第 110149642 號

修正日期:112.02.15

修正本

脂、萘基環氧樹脂、蔥基環氧樹脂、雙酚 A 二縮水甘油醚環氧樹脂、乙二醇二縮水甘油醚環氧樹脂、丙二醇二縮水甘油醚環氧樹脂、或 1,4-丁二醇二縮水甘油醚環氧樹脂。

【請求項 12】 如請求項 1 之環氧樹脂組合物，其中該硬化劑係酸酐硬化劑、胺硬化劑、酚醛硬化劑、咪唑硬化劑、或上述之組合。

【請求項 13】 一種樹脂薄膜，包含請求項 1 至 12 任一項所述環氧樹脂組合物的固化物。