



(21)申請案號：112104757

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl. : *C08C19/20 (2006.01)* *C08F8/00 (2006.01)*  
*C08G59/02 (2006.01)* *C08G59/40 (2006.01)*  
*C08J5/24 (2006.01)* *H01L23/29 (2006.01)*  
*H01L23/31 (2006.01)*

(30)優先權：2022/02/17 日本 2022-022955

(71)申請人：日商味之素股份有限公司 (日本) AJINOMOTO CO., INC. (JP)  
日本

(72)發明人：小椋一郎 OGURA, ICHIRO (JP) ; 佐藤直哉 SATO, NAOYA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：32 項 圖式數：3 共 80 頁

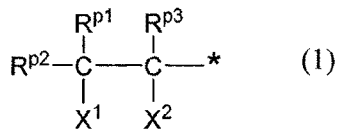
(54)名稱

多元酚樹脂，及樹脂組成物、其硬化物、其用途

(57)摘要

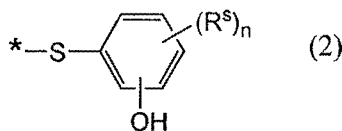
提供獲得呈現良好韌性之硬化物的新穎之多元酚樹脂。該多元酚樹脂(X)為包含聚二烯骨架之多元酚樹脂(X)，其特徵為包含下述式(1)表示之結構單位。

【化 1】



(式(1)中， $\text{R}^{\text{p}1}$  及  $\text{R}^{\text{p}3}$  係分別獨立表示氫原子、甲基或乙基， $\text{R}^{\text{p}2}$  表示氫原子、甲基或鍵結鍵， $\text{X}^1$  及  $\text{X}^2$  之一者表示羥基，另一者表示下述式(2)表示之 1 價基，\*表示鍵結鍵。此處，式(1)中之 C-C 鍵結結構為聚二烯骨架之一部分。

【化 2】



式(2)中， $\text{R}^{\text{S}}$  係分別獨立地表示取代基，\*表示鍵結鍵，n 表示 0~4 之數)。

# 【發明摘要】

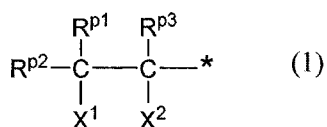
## 【中文發明名稱】

多元酚樹脂，及樹脂組成物、其硬化物、其用途

## 【中文】

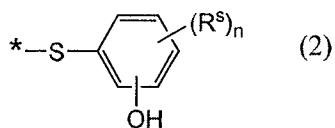
提供獲得呈現良好韌性之硬化物的新穎之多元酚樹脂。該多元酚樹脂(X)為包含聚二烯骨架之多元酚樹脂(X)，其特徵為包含下述式(1)表示之結構單位。

### 【化1】



(式(1)中， $R^{p1}$ 及 $R^{p3}$ 係分別獨立表示氫原子、甲基或乙基， $R^{p2}$ 表示氫原子、甲基或鍵結鍵， $X^1$ 及 $X^2$ 之一者表示羥基，另一者表示下述式(2)表示之1價基，\*表示鍵結鍵。此處，式(1)中之C-C鍵結結構為聚二烯骨架之一部分。

### 【化2】



式(2)中， $R^s$ 係分別獨立地表示取代基，\*表示鍵結鍵，n表示0~4之數)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

多元酚樹脂，及樹脂組成物、其硬化物、其用途

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於多元酚樹脂。進一步言之，係關於該多元酚樹脂之製造方法、含有該多元酚樹脂之樹脂組成物、其硬化物、如樹脂薄片、預浸物、印刷配線板、半導體晶片封裝、半導體裝置般的其用途。

## 【先前技術】

【0002】酚樹脂由於機械強度、耐熱性等優良，故廣為使用於制動器等之汽車零件、半導體晶片封裝或印刷配線板等之電子零件等。

【0003】例如，酚樹脂與六亞甲四胺或羥甲基三聚氰胺等之硬化劑之摻合物，或以環氧樹脂為硬化劑之摻合物，可藉由加熱硬化得到堅固的硬化物。又，酚樹脂亦作為環氧樹脂之原料使用。進而，酚樹脂與光酸產生劑或重氮萘醌化合物等之感光劑之摻合物，亦作為半導體用或液晶顯示器用之光阻使用。

【0004】一般的酚樹脂為以酚類與甲醛之聚縮合物的酚醛清漆樹脂為首的酚醛樹脂。可藉由分子量之調整，或酚類之種類例如變更為甲酚或烷基酚，來實現成形性、耐熱性、機械物性等之改良。但是酚樹脂之硬化物缺

乏柔軟性，帶有既硬且脆之本質上的缺點。作為其改良策，亦有添加橡膠成分等之可撓性賦予材料的方法，但多帶有機械強度降低等之弊害的情況。

**【0005】** 作為從分子結構之觀點出發的改良策，專利文獻1中提出使二環戊二烯與酚進行加成聚合反應所得到的脂環骨架結節型酚樹脂；專利文獻2中提出以伸二甲苯基為結節基之芳烷基酚樹脂；又，專利文獻3中提出以聯苯骨架為結節基之聯苯基芳烷基樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0006】**

[專利文獻1]日本特開平03-179021號公報

[專利文獻2]日本特開昭63-238151號公報

[專利文獻3]日本特開2001-040053號公報

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

**【0007】** 專利文獻1~3記載之改質酚樹脂，將酚單體多核體化之結節基的分子量相較於酚甲醛樹脂的分子量而言係大幅地更大，雖實現官能基密度之降低，但皆為柔軟性之改良效果小，無法對硬化物賦予可充分滿足的韌性。

**【0008】** 本發明之課題為提供獲得呈現良好韌性之硬化物的新穎之多元酚樹脂。

[用以解決課題之手段]

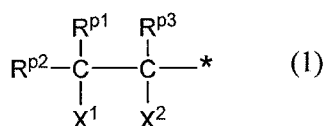
【0009】本發明者等人深入探討的結果，發現若依具有下述構成之多元酚樹脂，可獲得呈現良好韌性之硬化物，而完成本發明。

【0010】亦即本發明包含以下內容。

[1] 一種多元酚樹脂(X)，其係包含聚二烯骨架之多元酚樹脂(X)，其

包含下述式(1)表示之結構單位；

【化1】



(式(1)中，

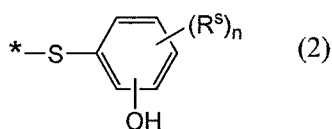
$\text{R}^{\text{p}1}$ 及 $\text{R}^{\text{p}3}$ 係分別獨立表示氫原子、甲基或乙基，

$\text{R}^{\text{p}2}$ 表示氫原子、甲基或鏈結鍵，

$\text{X}^1$ 及 $\text{X}^2$ 之一者表示羥基，另一者表示下述式(2)表示之1價基，

\*表示鏈結鍵；此處，式(1)中之C-C鍵結結構為聚二烯骨架之一部分；

【化2】



式(2)中，

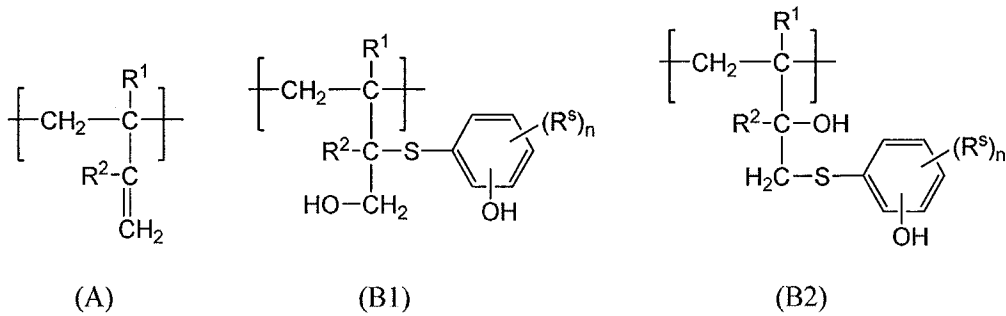
$\text{R}^{\text{S}}$ 係分別獨立地表示取代基，

\*表示鏈結鍵，

n表示0~4之數)。

[2] 如[1]之多元酚樹脂(X)，其包含下述式(A)表示之結構單位A，與選自下述式(B1)表示之結構單位B1及下述式(B2)表示之結構單位B2的1種以上之結構單位B；

【化3】



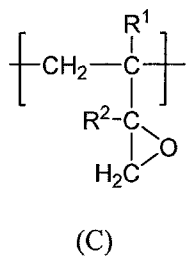
(式中，

$\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 係分別獨立表示氫原子、甲基或乙基，

$\text{R}^s$ 及n係與上述相同)。

[3] 如[1]或[2]之多元酚樹脂(X)，其進一步包含下述式(C)表示之結構單位C；

【化4】



(式中， $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 係分別獨立表示氫原子、甲基或乙基)。

[4] 如[2]或[3]之多元酚樹脂(X)，其中結構單位A與結構單位B之莫耳比率(結構單位A：結構單位B)為15：85

~85：15之範圍。

[5] 如[3]或[4]之多元酚樹脂(X)，其中結構單位B與結構單位C之莫耳比率(結構單位B：結構單位C)為20：80~100：0之範圍。

[6] 如[1]~[5]中任一項之多元酚樹脂(X)，其中聚二烯骨架為聚丁二烯骨架。

[7] 如[1]~[6]中任一項之多元酚樹脂(X)，其中酚性羥基當量為200~1000g/eq.之範圍。

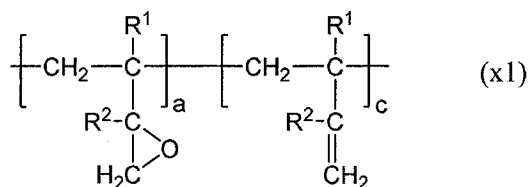
[8] 如[3]~[7]中任一項之多元酚樹脂(X)，其中環氧基當量為3000g/eq.以上。

[9] 如[3]~[8]中任一項之多元酚樹脂(X)，其中環氧基與酚性羥基之莫耳比率(環氧基：酚性羥基)為80：20~0：100之範圍。

[10] 如[1]~[9]中任一項之多元酚樹脂(X)，其係環氧基改質聚二烯化合物(x1)與巰基酚化合物(x2)之反應物。

[11] 如[10]之多元酚樹脂(X)，其中環氧基改質聚二烯化合物(x1)包含下述式(x1)表示之結構；

【化5】



(式中，

$\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 係分別獨立表示氫原子、甲基或乙基，

$a$ 及 $c$ 表示各結構單位之平均數)。

[12] 如 [10] 或 [11] 之多元酚樹脂 (X)，其中環氧基改質聚二烯化合物 (x1) 之環氧基當量為 150~500g/eq. 之範圍。

[13] 如 [10]~[12] 中任一項之多元酚樹脂 (X)，其中環氧基改質聚二烯化合物 (x1) 中之環氧基，與巰基酚化合物 (x2) 之反應莫耳比率 (環氧基：巰基酚化合物)，為 100：10~100：100 之範圍。

[14] 如 [10]~[13] 中任一項之多元酚樹脂 (X)，其中未反應之巰基酚化合物 (x2) 之含量為 10 質量% 以下。

[15] 一種如 [1]~[14] 中任一項之多元酚樹脂 (X) 之製造方法，其係使環氧基改質聚二烯化合物 (x1) 與巰基酚化合物 (x2) 反應。

[16] 如 [15] 之多元酚樹脂 (X) 之製造方法，其中反應溫度為 30~150℃ 之範圍。

[17] 如 [15] 或 [16] 之多元酚樹脂 (X) 之製造方法，其中實質上不使用反應觸媒。

[18] 一種樹脂組成物，其含有如 [1]~[14] 中任一項之多元酚樹脂 (X)。

[19] 如 [18] 之樹脂組成物，其係熱硬化性樹脂組成物或光硬化性樹脂組成物。

[20] 如 [18] 或 [19] 之樹脂組成物，其進一步含有熱硬化性樹脂。

[21] 如 [18]~[20] 中任一項之樹脂組成物，其進一步含有無機填充材。

[22] 如 [18]~[21] 中任一項之樹脂組成物，其係印刷配線板之絕緣層用。

[23] 如 [18]~[21] 中任一項之樹脂組成物，其係半導體密封用。

[24] 一種樹脂薄片，其包含支撐體，與設置於該支撐體上的如 [18]~[23] 中任一項之樹脂組成物之層。

[25] 如 [24] 之樹脂薄片，其中支撐體為熱可塑性樹脂薄膜或金屬箔。

[26] 一種預浸物，其係於薄片狀纖維基材中含浸如 [18]~[23] 中任一項之樹脂組成物而成。

[27] 一種如 [18]~[23] 中任一項之樹脂組成物之硬化物。

[28] 一種印刷配線板，其包含由如 [18]~[22] 中任一項之樹脂組成物之硬化物所構成的絕緣層。

[29] 一種半導體晶片封裝，其包含由如 [18]~[21]、[23] 中任一項之樹脂組成物之硬化物所構成的密封層。

[30] 如 [29] 之半導體晶片封裝，其係扇出 (Fan-Out) 型封裝。

[31] 一種半導體裝置，其包含如 [28] 之印刷配線板或如 [29] 或 [30] 之半導體晶片封裝。

[發明之效果]

**【0011】** 依照本發明，可提供獲得呈現良好韌性之硬化物的新穎之多元酚樹脂。

**【圖式簡單說明】****【0012】**

[圖 1a] 圖 1a 顯示實施例 1 中的多元酚樹脂 (1) 之  $^1\text{H}$ -NMR 光譜。

[圖 1b] 圖 1b 顯示實施例 1 中的多元酚樹脂 (1) 之  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜。

[圖 1c] 圖 1c 顯示實施例 1 中的多元酚樹脂 (1) 之 GPC 圖。

[圖 1d] 圖 1d 顯示實施例 1 中的多元酚樹脂 (1) 之 IR 圖。

[圖 2a] 圖 2a 顯示實施例 2 中的多元酚樹脂 (2) 之 GPC 圖。

[圖 2b] 圖 2b 顯示實施例 2 中的多元酚樹脂 (2) 之 IR 圖。

[圖 3a] 圖 3a 顯示實施例 3 中的多元酚樹脂 (3) 之 GPC 圖。

[圖 3b] 圖 3b 顯示實施例 3 中的多元酚樹脂 (3) 之 IR 圖。

**【實施方式】**

<用語說明>

**【0013】** 本說明書中，針對化合物或基所稱之「可具有取代基」的用語，意指該化合物或基之氫原子未經取代基取代的情況，及該化合物或基之氫原子的一部分或全部經取代基取代的情況兩者。

**【0014】** 本說明書中，「取代基」之用語，只要無特

別說明，意指鹵素原子、烷基、烯基、炔基、多烯烴基 (alkapolyenyl)、環烷基、環烯基、烷氧基、環烷氧基、芳基、芳氧基、芳基烷基、芳基烷氧基、1價雜環基、亞烷基、胺基、矽烷基、醯基、醯氧基、羧基、磺基、氰基、硝基、羥基、巰基及側氧基。

【0015】作為取代基使用的鹵素原子，例如可列舉氟原子、氯原子、溴原子，及碘原子。作為取代基使用的烷基，係直鏈狀或分支狀之任意者均可。該烷基之碳原子數，較佳為1~12、更佳為1~6、又更佳為1~3。作為取代基使用的烯基，係直鏈狀或分支狀之任意者均可。該烯基之碳原子數，較佳為2~12、更佳為2~6、又更佳為2或3。作為取代基使用的炔基，係直鏈狀或分支狀之任意者均可。該炔基之碳原子數，較佳為2~12、更佳為2~6、又更佳為2或3。作為取代基使用的多烯烴基，係直鏈狀或分支狀之任意者均可，雙鍵的數目較佳為2~6、更佳為2~4、又更佳為2。該多烯烴基之碳原子數，較佳為3~20、更佳為3~14、又更佳為3~12，或3~6。作為取代基使用的環烷基之碳原子數，較佳為3~12、更佳為3~6。作為取代基使用的環烯基之碳原子數，較佳為3~12、更佳為3~6。作為取代基使用的烷氧基，係直鏈狀或分支狀之任意者均可。該烷氧基之碳原子數，較佳為1~12、更佳為1~6。作為取代基使用的環烷氧基之碳原子數，較佳為3~12、更佳為3~6。作為取代基使用的芳基，為由芳香族烴去除芳香環上之1個氫原子而得之基。作為取代基使用的芳基之碳原

子數，較佳為6~14、更佳為6~10。作為取代基使用的芳氧基之碳原子數，較佳為6~14、更佳為6~10。作為取代基使用的芳基烷基之碳原子數，較佳為7~15、更佳為7~11。作為取代基使用的芳基烷氧基之碳原子數，較佳為7~15、更佳為7~11。作為取代基使用的1價雜環基，係指由雜環式化合物之雜環去除1個氫原子而得之基。該1價雜環基之碳原子數，較佳為3~15、更佳為3~9。作為取代基使用的亞烷基，係指由烷的同一碳原子去除2個氫原子而得之基。該亞烷基之碳原子數，較佳為1~12、更佳為1~6、又更佳為1~3。作為取代基使用的醯基，係指式： $-C(=O)-R$ 表示之基(式中，R為烷基或芳基)，作為取代基使用的醯氧基，係指式： $-O-C(=O)-R$ 表示之基(式中，R為烷基或芳基)。R表示之烷基係直鏈狀或分支狀之任意者均可。R表示之芳基，例如可列舉苯基、萘基，及蔥基。該醯基、醯氧基之碳原子數，較佳為2~13、更佳為2~7。上述之取代基，亦可進一步具有取代基(以下有時稱「二次取代基」)。作為二次取代基，只要無特別記載，可使用與上述之取代基相同者。

**【0016】**本說明書中，「聚二烯骨架」，係指1,3-丁二烯、異戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯，及4-甲基-1,3-戊二烯等之共軛二烯化合物進行二烯聚合而形成之骨架。例如作為源自丁二烯之聚二烯骨架，可列舉順式-1,4鍵結之聚二

烯骨架、反式-1,4-鍵結之聚二烯骨架、1,2-鍵結之聚二烯骨架，作為源自異戊二烯之聚二烯骨架，可列舉順式-1,4-鍵結之聚二烯骨架、反式-1,4-鍵結之聚二烯骨架、1,2-鍵結之聚二烯骨架、3,4-鍵結之聚二烯骨架。以下，係有如將源自丁二烯之聚二烯骨架稱為「聚丁二烯骨架」、將源自異戊二烯之聚二烯骨架稱為「聚異戊二烯骨架」、將源自戊二烯之聚二烯骨架稱為「聚戊二烯骨架」般，對應於作為來源之共軛二烯化合物種類，而指定出聚二烯骨架之種類的情況。

【0017】本說明書中，「聚二烯化合物」係指具有聚二烯骨架之化合物。此處，聚二烯化合物，通常具有順式-1,4-鍵結、反式1,4-鍵結、1,2-鍵結、(於異戊二烯等的情況則)3,4-鍵結等之複數個聚二烯骨架，在享受本發明之效果上更適合的態樣係如後述。

【0018】本說明書中，「環氧基改質聚二烯化合物」，係指聚二烯化合物之碳-碳雙鍵部之至少一部分改質為環氧化物結構之化合物。

【0019】本說明書中，「巯基酚化合物」，係指具有硫醇基(SH-)之酚化合物。巯基酚化合物中，苯環只要具有硫醇基與羥基，則可進一步具有其他取代基。

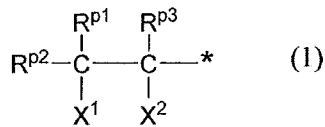
【0020】以下，根據其適合的實施形態來詳細說明本發明。惟，本發明不限定於下述實施形態及例示物，於不脫離本發明之申請專利範圍及其均等範圍之範圍內可任意變更來實施。

## 【0021】

## [多元酚樹脂(X)]

本發明之多元酚樹脂(X)，為包含聚二烯骨架之多元酚樹脂，其特徵為，包含下述式(1)表示之結構單位(以下亦稱「結構單位(1)」)。

## 【化6】



(式(1)中，

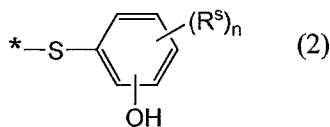
$\text{R}^{\text{p}1}$ 及 $\text{R}^{\text{p}3}$ 係分別獨立表示氫原子、甲基或乙基，

$\text{R}^{\text{p}2}$ 表示氫原子、甲基或鍵結鍵，

$\text{X}^1$ 及 $\text{X}^2$ 之一者表示羥基，另一者表示下述式(2)表示之1價基，

\*表示鍵結鍵。此處，式(1)中之C-C鍵結結構為聚二烯骨架之一部分。

## 【化7】



式(2)中，

$\text{R}^{\text{S}}$ 係分別獨立地表示取代基，

\*表示鍵結鍵，

n表示0~4之數)。

【0022】包含聚二烯骨架並且包含上述結構單位(1)的本發明之多元酚樹脂(X)，可獲得呈現良好韌性之硬化

物。如後述，本發明之多元酚樹脂(X)，係使環氧基改質聚二烯化合物之環氧基，與巯基酚化合物之硫醇基反應而合成。結構單位(1)，表示環氧基改質聚二烯化合物之環氧基，與巯基酚化合物之硫醇基反應的酚改質部位，例如，於1,2-鍵結之聚二烯骨架中，結構單位(1)(式中， $R^{p2}$ 表示氫原子或甲基)係含於側鏈部分，於順式-1,4-鍵結或反式1,4-鍵結之聚二烯骨架中，結構單位(1)(式中， $R^{p2}$ 表示鍵結鏈)係含於主鏈部分。

【0023】結構單位(1)中， $X^1$ 及 $X^2$ 之一者表示羥基、另一者表示上述式(2)表示之1價基。環氧基改質聚二烯化合物之環氧基與巯基酚化合物之硫醇基之反應中，係依環氧基之開裂之態樣不同，而產生異構物。例如，環氧基之開裂若於式(1)中之左側所示的碳原子與氧原子之間產生時，屬於 $X^1$ 為式(2)表示之1價基且 $X^2$ 為羥基之結構單位(1)，環氧基之開裂若於式(1)中之右側所示的碳原子與氧原子之間產生時，屬於 $X^1$ 為羥基且 $X^2$ 為式(2)表示之1價基之結構單位(1)(就環氧基開裂之前的結構而言，參照後述之結構單位C或C2)。

【0024】式(1)中， $R^{p1}$ 及 $R^{p3}$ 係因應作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物，而分別獨立表示氫原子、甲基或乙基。例如，使用環氧基改質聚丁二烯化合物時，無關1,2-鍵結之聚二烯骨架、順式-1,4-鍵結之聚二烯骨架、反式1,4-鍵結之聚二烯骨架的區別， $R^{p1}$ 及 $R^{p3}$ 均表示氫原子。例如，使用環氧基改質聚2-甲基-1,3-丁二烯化合物亦

即環氧基改質聚異戊二烯化合物時，1,2-鍵結之聚二烯骨架中， $R^{P1}$ 及 $R^{P3}$ 均表示氫原子，順式-1,4-鍵結或反式1,4-鍵結之聚二烯骨架中， $R^{P1}$ 表示甲基、 $R^{P3}$ 表示氫原子，3,4-鍵結之聚二烯骨架中， $R^{P1}$ 表示氫原子、 $R^{P3}$ 表示甲基。例如，使用環氧基改質聚2-乙基-1,3-丁二烯化合物時，1,2-鍵結之聚二烯骨架中， $R^{P1}$ 及 $R^{P3}$ 均表示氫原子，順式-1,4-鍵結或反式1,4-鍵結之聚二烯骨架中， $R^{P1}$ 表示乙基、 $R^{P3}$ 表示氫原子，3,4-鍵結之聚二烯骨架中， $R^{P1}$ 表示氫原子、 $R^{P3}$ 表示乙基。

【0025】式(1)中， $R^{P2}$ 係因應作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物之種類或聚二烯骨架之態樣，而表示氫原子、甲基或鍵結鍵。例如，使用環氧基改質聚丁二烯化合物或環氧基改質聚異戊二烯化合物時，1,2-鍵結之聚二烯骨架或3,4-鍵結之聚二烯骨架中， $R^{P2}$ 表示氫原子，順式-1,4-鍵結或反式1,4-鍵結之聚二烯骨架中， $R^{P2}$ 表示鍵結鍵。使用環氧基改質聚戊二烯化合物時，1,2-鍵結之聚二烯骨架中， $R^{P2}$ 表示甲基。

【0026】式(2)中， $R^S$ 表示取代基。 $R^S$ 表示之取代基係如先前所述。其中就更可享受本發明之效果的觀點，尤佳為選自鹵素原子、烷基及芳基的1種以上；更佳為選自氟原子、碳原子數1~6之烷基，及碳原子數6~10之芳基的1種以上。

【0027】式(2)中， $n$ 表示0~4之數，較佳為0~3、更佳為0~2、又更佳為0或1。

【0028】就獲得呈現更良好韌性之硬化物之觀點，多元酚樹脂(X)，適合包含結構單位(1)，使其酚性羥基當量，較佳成為200g/eq.以上、更佳為220g/eq.以上、又更佳為240g/eq.以上、250g/eq.以上、260g/eq.以上，或280g/eq.以上。又，適合包含結構單位(1)，使酚性羥基當量之上限，較佳成為1000g/eq.以下、更佳為900g/eq.以下、又更佳為800g/eq.以下、750g/eq.以下、700g/eq.以下、680g/eq.以下、660g/eq.以下，或650g/eq.以下。因此於適合的一實施形態中，多元酚樹脂(X)之酚性羥基當量為200~1000g/eq.之範圍。多元酚樹脂(X)之酚性羥基當量，為包含1當量之酚性羥基的多元酚樹脂(X)之質量，可遵照JIS K0070測定。

【0029】就可實現獲得彎曲韌性與拉伸韌性之兩者優良的硬化物之多元酚樹脂(X)的觀點，作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物，較佳包含選自由1,3-丁二烯、異戊二烯(亦即2-甲基-1,3-丁二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯及2-乙基-1,3-丁二烯所成之群的1種以上之共軛二烯化合物進行二烯聚合而形成的聚二烯骨架；更佳包含選自1,3-丁二烯及異戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)的1種以上之共軛二烯化合物進行二烯聚合而形成的聚二烯骨架；又更佳包含1,3-丁二烯進行二烯聚合而形成的聚二烯骨架。亦即，多元酚樹脂(X)，較佳包含選自聚丁二烯骨架、聚異戊二烯骨架、聚2,3-二甲基-1,3-丁二烯骨架及聚2-乙基-1,3-丁二烯骨架的1種以上之聚二烯骨架；更佳包含選自聚丁二烯

骨架及聚異戊二烯骨架的1種以上之聚二烯骨架；又更佳包含聚丁二烯骨架作為聚二烯骨架。

**【0030】**又，就獲得彎曲韌性與拉伸韌性之兩者優良的硬化物之觀點，多元酚樹脂(X)，較佳包含1,2-鍵結之聚二烯骨架或3,4-鍵結之聚二烯骨架。此處，3,4-鍵結之聚二烯骨架，為作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物，包含如異戊二烯或2-乙基-1,3-丁二烯般，於2位碳原子具有取代基且於3位碳原子不具有取代基或2位碳原子與3位碳原子具有不同取代基之共軛二烯化合物進行二烯聚合而形成的聚二烯骨架時可含有者。就此點而言，如1,3-丁二烯般於2位碳原子、3位碳原子均不具有取代基之共軛二烯化合物，或如2,3-二甲基-1,3-丁二烯般2位碳原子與3位碳原子具有相同取代基之共軛二烯化合物進行二烯聚合而形成的聚二烯骨架中，1,2-鍵結之聚二烯骨架與3,4-鍵結之聚二烯骨架係相同，均稱作1,2-鍵結之聚二烯骨架。

**【0031】**就獲得彎曲韌性與拉伸韌性之兩者更加優良的硬化物之觀點，以多元酚樹脂(X)中所包含的聚二烯骨架之總量為100莫耳%時，1,2-鍵結之聚二烯骨架與3,4-鍵結之聚二烯骨架之合計含量，較佳為50莫耳%以上、更佳為60莫耳%以上、又更佳為65莫耳%以上、70莫耳%以上，或超過70莫耳%。該1,2-鍵結之聚二烯骨架與3,4-鍵結之聚二烯骨架之合計含量之上限，可為100莫耳%，例如亦可為99.9莫耳%以下、99.5莫耳%以下、99莫耳%以下、98莫耳%以下等。

【0032】本發明之多元酚樹脂(X)中，聚二烯骨架，除了1,2-鍵結之聚二烯骨架或3,4-鍵結之聚二烯骨架以外，亦可包含選自由順式-1,4-鍵結之聚二烯骨架及反式-1,4-鍵結之聚二烯骨架所成之群的1種以上之聚二烯骨架。

【0033】適合的一實施形態中，以本發明之多元酚樹脂(X)中所包含的聚二烯骨架之總量為100莫耳%時，1,2-鍵結之聚二烯骨架與3,4-鍵結之聚二烯骨架之合計含量為70莫耳%以上，剩餘部分包含選自由順式-1,4-鍵結之聚二烯骨架及反式-1,4-鍵結之聚二烯骨架所成之群的1種以上。

【0034】本發明之多元酚樹脂(X)，亦可包含源自作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物之環氧基。亦即，製造本發明之多元酚樹脂(X)時，無需使作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物中之全部環氧基與巰基酚化合物反應而轉換為結構單位(1)，本發明之多元酚樹脂(X)，亦可包含未反應之環氧基。環氧基例如於1,2-鍵結或3,4-鍵結之聚二烯骨架中係含於側鏈部分(參照後述之結構單位C)，於順式-1,4-鍵結或反式1,4-鍵結之聚二烯骨架中係含於主鏈部分(參照後述之結構單位C2)。

【0035】多元酚樹脂(X)包含環氧基時，該多元酚樹脂(X)之環氧基當量，較佳為500g/eq.以上、更佳為1000g/eq.以上、1500g/eq.以上、2000g/eq.以上，或2500g/eq.以上、又更佳為3000g/eq.以上、3500g/eq.以上、4000g/eq.以上、4500g/eq.以上，或5000g/eq.以上。多元酚樹

脂(X)包含環氧基時，該多元酚樹脂(X)之環氧基當量之上限不特別限定，例如可為500000g/eq.以下、400000g/eq.以下、300000g/eq.以下等。因此，一實施形態中，本發明之多元酚樹脂(X)之環氧基當量為3000g/eq.以上。多元酚樹脂(X)之環氧基當量，為包含1當量之環氧基的多元酚樹脂(X)之質量，可遵照JIS K7236測定。

【0036】本發明之多元酚樹脂(X)中，環氧基與酚性羥基之莫耳比率(環氧基：酚性羥基)，就享受本發明之效果的觀點，較佳為90：10~0：100之範圍、更佳為80：20~0：100之範圍、又更佳為70：30~0：100、60：40~0：100、50：50~0：100、40：60~0：100、30：70~0：100，或20：80~0：100之範圍。如前述，無需使全部環氧基與巰基酚化合物反應而進行酚改質(轉換為結構單位(1))，因此上述適當範圍之上限(著眼於酚性羥基)可為0.1：99.9以下、0.5：99.5以下、1：99以下、2：98以下等。因此，一實施形態中，環氧基與酚性羥基之莫耳比率(環氧基：酚性羥基)為80：20~0：100之範圍。

【0037】如前述，作為原料使用的巰基酚化合物亦可不全部供進行反應，本發明之多元酚樹脂(X)，亦可含有未反應之巰基酚化合物(適合的態樣係如後述)。例如，本發明之多元酚樹脂(X)，以該多元酚樹脂(X)為100質量%時，可含有未反應之巰基酚化合物較佳為10質量%以下、更佳為8質量%以下、又更佳為6質量%以下或5質量%以下。該未反應之巰基酚化合物之含量之下限可為0質量

%。因此，一實施形態中，未反應之巰基酚化合物之含量為10質量%以下。

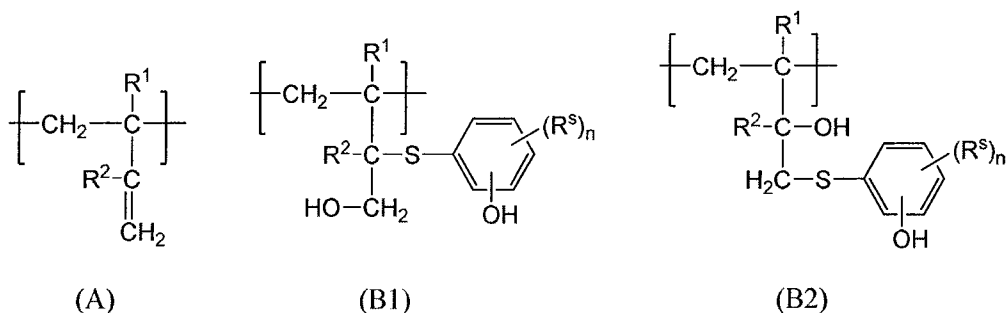
【0038】以下，說明就獲得彎曲韌性與拉伸韌性之兩者優良的硬化物之觀點而言特別適合的態樣。

【0039】適合的一實施形態中，多元酚樹脂(X)，包含

下述式(A)表示之結構單位A，與  
選自下述式(B1)表示之結構單位B1及下述式(B2)表示之結構單位B2的1種以上之結構單位B。

【0040】

【化8】



(式中，

$R^1$ 及 $R^2$ 係分別獨立表示氫原子、甲基或乙基，

$R^S$ 及 $n$ 係與上述相同)。

【0041】結構單位A，為構成1,2-鍵結或3,4-鍵結之聚二烯骨架的結構單位。例如，作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物，為具有1,3-丁二烯進行二烯聚合所形成之聚二烯骨架者時，結構單位A為構成1,2-鍵結之聚二烯骨架之結構單位，且 $R^1$ 及 $R^2$ 均為氫原子。例如，作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物，為具有異戊二烯進行二烯

聚合所形成之聚二烯骨架者時，結構單位A，為構成1,2-鍵結之聚二烯骨架之結構單位，且R<sup>1</sup>為甲基、R<sup>2</sup>為氫原子，或結構單位A為構成3,4-鍵結之聚二烯骨架之結構單位，且R<sup>1</sup>為氫原子、R<sup>2</sup>為甲基。又，作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物，為具有2-乙基-1,3-丁二烯進行二烯聚合所形成之聚二烯骨架者時，結構單位A為構成1,2-鍵結之聚二烯骨架之結構單位，且R<sup>1</sup>為乙基、R<sup>2</sup>為氫原子，或結構單位A為構成3,4-鍵結之聚二烯骨架之結構單位，且R<sup>1</sup>為氫原子、R<sup>2</sup>為乙基。

【0042】就獲得彎曲韌性與拉伸韌性之兩者優良的硬化物之觀點，R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分別獨立地較佳為氫原子或甲基。

【0043】結構單位B為構成1,2-鍵結或3,4-鍵結之聚二烯骨架之結構單位，表示作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物之環氧基，與巰基酚化合物之硫醇基進行反應之酚改質部位。

【0044】如前述，本發明之多元酚樹脂(X)，其特徵為包含結構單位(1)，結構單位B，無關結構單位B1、B2的區別，於側鏈部分包含結構單位(1)。結構單位B1與B2中，上述式(2)表示之1價基與羥基之鍵結位置相異，如前所述，此係環氧基改質聚二烯化合物之環氧基與巰基酚化合物進行反應時之環氧基的開裂之態樣不同所致。此點，結構單位B1，相當於側鏈部分當中從下數來第2號所示碳原子與氧原子之間產生開裂的情況，結構單位B2，相當於側鏈部分當中最下面所示碳原子與氧原子之間產生開裂的

情況(就開裂前之結構而言，參照後述之結構單位C)。

【0045】結構單位B中所含的 $R^1$ 、 $R^2$ ，係如針對結構單位A所說明的，依作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物所具有的聚二烯骨架之種類而異。

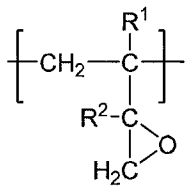
【0046】結構單位B中所含的 $R^s$ 或n，包含其適合的態樣或值，係如針對式(2)表示之1價基所說明者。

【0047】就獲得呈現良好韌性之硬化物的觀點，本發明之多元酚樹脂(X)中之結構單位A與結構單位B之莫耳比率(結構單位A：結構單位B)，較佳為15：85~90：10之範圍、更佳為15：85~85：15之範圍、又更佳為15：85~80：20之範圍。該莫耳比率之下限(著眼於結構單位A)，更佳為20：80以上、又更佳為30：70以上、又再更佳為40：60以上、50：50以上、60：40以上、65：35以上，或70：30以上。因此，一實施形態中，多元酚樹脂(X)中之結構單位A與結構單位B之莫耳比率(結構單位A：結構單位B)為15：85~85：15之範圍。

【0048】如前述，本發明之多元酚樹脂(X)，亦可包含源自作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物之環氧基。一實施形態中，本發明之多元酚樹脂(X)，包含下述式(C)表示之結構單位C。

【0049】

【化9】



(C)

(式中， $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 係與上述相同)。

【0050】結構單位C，為構成1,2-鍵結或3,4-鍵結之聚二烯骨架之結構單位，表示作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物之環氧基改質部位，亦即未進行與巰基酚化合物之反應的未反應之環氧基改質部位。

【0051】結構單位C中所含的 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ ，係如針對結構單位A所說明的，依作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物所具有的聚二烯骨架之種類而異。

【0052】就獲得呈現良好韌性之硬化物的觀點，本發明之多元酚樹脂(X)中之結構單位B與結構單位C之莫耳比率(結構單位B：結構單位C)，較佳為10：90~100：0、更佳為20：80~100：0之範圍、又更佳為30：70~100：0、40：60~100：0、50：50~100：0、60：40~100：0、70：30~100：0，或80：20~100：0之範圍。該莫耳比率之上限(著眼於結構單位B)，可為99.9：0.1以下、99.5：0.5以下、99：1以下、98：2以下等。因此，一實施形態中，多元酚樹脂(X)中之結構單位B與結構單位C之莫耳比率(結構單位B：結構單位C)為20：80~100：0之範圍。

【0053】本發明之多元酚樹脂(X)，除了上述結構單位A、B、C以外，亦可包含其他結構單位。其他結構單

位，例如可列舉構成順式-1,4-鍵結或反式-1,4-鍵結之聚二烯骨架之結構單位。

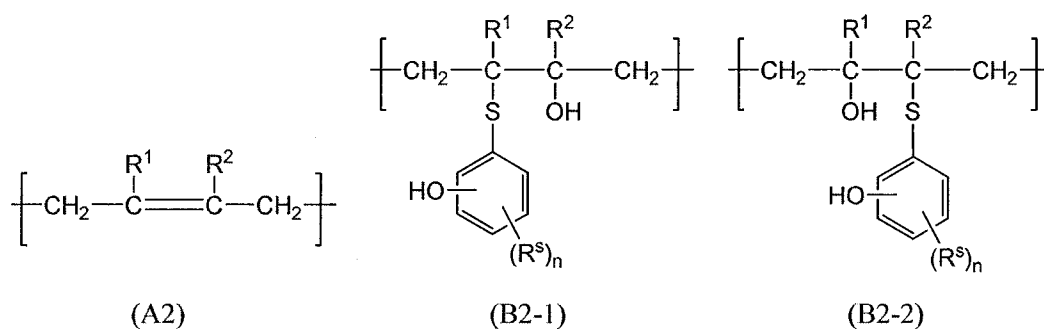
【0054】例如，本發明之多元酚樹脂(X)，亦可進一步包含

下述式(A2)表示之結構單位A2，與

選自下述式(B2-1)表示之結構單位B2-1及下述式(B2-2)表示之結構單位B2-2的1種以上之結構單位B2。

【0055】

【化10】



(式中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^s$ 及 $n$ 係與上述相同)。

【0056】結構單位A2、B2，為構成順式-1,4-鍵結或反式-1,4-鍵結之聚二烯骨架之結構單位。再者，上述式(A2)、(B2-1)及(B2-2)中，並未區別順式、反式之幾何異構物來進行表示。

【0057】結構單位A2、B2中所含的 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ ，係如針對結構單位A所說明的，依作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物所具有的聚二烯骨架之種類而異。

【0058】例如，作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物，為具有1,3-丁二烯進行二烯聚合所形成之聚二烯骨架者時，結構單位A2為構成順式-1,4-鍵結或反式-1,4-鍵

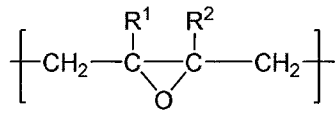
結之聚二烯骨架之結構單位，且  $R^1$  及  $R^2$  均為氫原子。例如，作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物，為具有異戊二烯進行二烯聚合所形成之聚二烯骨架者時，結構單位 A2 為構成順式 -1,4-鍵結或反式 -1,4-鍵結之聚二烯骨架之結構單位，且  $R^1$  為甲基、 $R^2$  為氫原子。

**【0059】** 又，結構單位 B2，表示作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物之環氧基，與巰基酚化合物之硫醇基進行反應的酚改質部位。如前述，本發明之多元酚樹脂 (X)，其特徵為包含結構單位 (1)，結構單位 B2，無關結構單位 B2-1、B2-2 的區別，於主鏈部分包含結構單位 (1)。結構單位 B2-1 與 B2-2 中，上述式 (2) 表示之 1 價基與羥基之鍵結位置相異，如前所述，此係環氧基改質聚二烯化合物之環氧基與巰基酚化合物進行反應時之環氧基的開裂之態樣不同所致。此點，結構單位 B2-1，相當於主鏈部分當中從左邊數來第 2 號所示碳原子與氧原子之間產生開裂的情況，結構單位 B2-2，相當於主鏈部分當中從左邊數來第 3 號所示碳原子與氧原子之間產生開裂的情況 (就開裂前之結構而言，參照後述之結構單位 C2)。

**【0060】** 本發明之多元酚樹脂 (X)，亦可進一步包含下述式 (C2) 表示之結構單位 C2。

**【0061】**

【化 1 1】



(C2)

(式中， $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 係與上述相同)。

【0062】結構單位C2，表示使用具有順式-1,4-鍵結或反式-1,4-鍵結之聚二烯骨架的環氧基改質聚二烯化合物作為原料時，該環氧基改質聚二烯化合物之環氧基改質部位亦即未進行與巰基酚化合物之反應的未反應之環氧基改質部位。

【0063】結構單位C2中所含的 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ ，係如針對結構單位A所說明的，依作為原料使用的環氧基改質聚二烯化合物所具有的聚二烯骨架之種類而異。

【0064】就獲得彎曲韌性與拉伸韌性之兩者優良的硬化物之觀點，以本發明之多元酚樹脂(X)中所包含的聚二烯骨架之總量為100莫耳%時，結構單位A、B及C之合計含量，較佳為50莫耳%以上、更佳為60莫耳%以上、又更佳為65莫耳%以上、70莫耳%以上，或超過70莫耳%。該結構單位A、B及C之合計含量之上限，可為100莫耳%，例如，亦可為99.9莫耳%以下、99.5莫耳%以下、99莫耳%以下、98莫耳%以下等。

【0065】適合的一實施形態中，以本發明之多元酚樹脂(X)中所包含的聚二烯骨架之總量為100莫耳%時，結構單位A、B及C之合計含量為70莫耳%以上，剩餘部分包含

選自由結構單位 A2、B2及 C2所成之群的 1種以上。

【0066】就獲得彎曲韌性與拉伸韌性之兩者優良的硬化物之觀點，本發明之多元酚樹脂(X)之每1分子所含的結構單位 A、B、C之合計數之平均，較佳為 10以上、更佳為 12以上、又更佳為 14以上或 15以上。該結構單位 A、B、C之合計數之平均之上限，較佳為 100以下、更佳為 80以下、又更佳為 70以下、60以下、50以下或 45以下。因此，一實施形態中，本發明之多元酚樹脂(X)之每1分子所含的結構單位 A、B、C之合計數之平均，為 10~100之範圍。

【0067】

-多元酚樹脂(X)之合成-

本發明之多元酚樹脂(X)，係使環氧基改質聚二烯化合物之環氧基與巰基酚化合物之硫醇基反應而合成。

【0068】因此，一實施形態中，多元酚樹脂(X)，為環氧基改質聚二烯化合物(x1)，與巰基酚化合物(x2)之反應物。

【0069】

-環氧基改質聚二烯化合物(x1)-

(x1)成分，為環氧基改質聚二烯化合物。

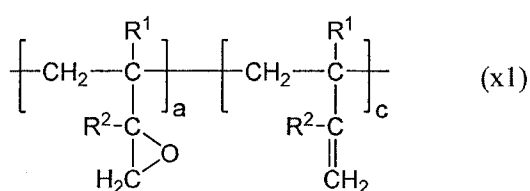
【0070】環氧基改質聚二烯化合物係如前述，其中就獲得彎曲韌性與拉伸韌性之兩者優良的硬化物之觀點，環氧基改質聚二烯化合物，尤佳包含 1,2-鍵結或 3,4-鍵結之聚二烯骨架。再者，以環氧基改質聚二烯化合物中所包含

的聚二烯骨架之總量為100莫耳%時，1,2-鍵結之聚二烯骨架與3,4-鍵結之聚二烯骨架之合計含量之適合範圍，係如針對多元酚樹脂(X)而於先前說明者。

【0071】適合的一實施形態中，環氧基改質聚二烯化合物(x1)包含下述式(x1)表示之結構。

【0072】

【化12】



(式中，

$\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 係與上述相同，

a及c表示各結構單位之平均數)。

【0073】作為式(x1)表示之環氧基改質聚二烯化合物，可因應目標的多元酚樹脂(X)之結構，而使用包含1,2-鍵結或3,4-鍵結之聚二烯骨架的任意之環氧基改質聚二烯化合物。 $\text{R}^1$ 或 $\text{R}^2$ 之適合的例子係如前所述。例如，目標的多元酚樹脂(X)中之 $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 均為氫原子時，只要使用具有使如於2位碳原子、3位碳原子均不具有取代基之1,3-丁二烯般的共軛二烯化合物進行二烯聚合(1,2-鍵結)所形成之聚二烯骨架的環氧基改質聚二烯化合物即可。又，目標的多元酚樹脂(X)中之 $\text{R}^1$ 為甲基或乙基、 $\text{R}^2$ 為氫原子時，只要使用具有使如於2位碳原子具有甲基或乙基作為取代基，於3位碳原子不具有取代基之異戊二烯或2-乙基-1,3-

丁二烯般的共軛二烯化合物進行二烯聚合(1,2-鍵結)所形成之聚二烯骨架的環氧基改質聚二烯化合物即可。目標的多元酚樹脂(X)中之 $R^1$ 為氫原子、 $R^2$ 為甲基或乙基時，只要使用具有使如於2位碳原子具有甲基或乙基作為取代基，於3位碳原子不具有取代基之異戊二烯或2-乙基-1,3-丁二烯般的共軛二烯化合物進行二烯聚合(3,4-鍵結)所形成之聚二烯骨架的環氧基改質聚二烯化合物即可。

**【0074】**式(x1)中，a及c表示各結構單位之平均數。例如，目標的多元酚樹脂(X)之每1分子所含的結構單位A、B及C之合計數之平均為10~100之範圍時，只要使用a與c之和為10~100之範圍的環氧基改質聚二烯化合物即可。欲調整多元酚樹脂(X)之每1分子所含的結構單位A之平均數，只要調整式(x1)中之c之值即可，欲調整多元酚樹脂(X)之每1分子所含的結構單位B與C之平均數，只要調整式(x1)中之a之值即可。又，欲調整多元酚樹脂(X)中所含的結構單位B與結構單位C之莫耳比率，只要調整該環氧基改質聚二烯化合物(x1)之環氧基與後述巰基酚化合物(x2)之硫醇基之反應的程度即可。就容易實現針對多元酚樹脂(X)所說明的前述結構單位A、B、C之適合的莫耳比率之觀點，較佳式(x1)中之a及c滿足 $0.1 \leq a/(a+c) \leq 0.5$ 之關係。

**【0075】**環氧基改質聚二烯化合物，係如前所述，只要包含式(x1)表示之結構，則亦可進一步包含順式-1,4-鍵結或反式-1,4-鍵結之聚二烯骨架。

【0076】就實現獲得呈現良好韌性之硬化物的多元酚樹脂(X)之觀點，環氧基改質聚二烯化合物(x1)之環氧基當量，較佳為150g/eq.以上、更佳為160g/eq.以上、又更佳為170g/eq.以上，或180g/eq.以上，其上限較佳為500g/eq.以下、更佳為450g/eq.以下、又更佳為400g/eq.以下、350g/eq.以下、300g/eq.以下、280g/eq.以下、260g/eq.以下，或250g/eq.以下。因此，一實施形態中，環氧基改質聚二烯化合物(x1)之環氧基當量為150~500g/eq.之範圍。

【0077】環氧基改質聚二烯化合物(x1)，可藉由將聚二烯化合物之碳-碳雙鍵部之至少一部分改質為環氧化物結構而合成。如此之環氧化，只要遵照使用了過氧化氫等之過氧酸的碳-碳雙鍵部之氧化等以往公知之方法實施即可。藉由調整環氧化之程度，可調整式(x1)中之a與c之比率。

【0078】環氧基改質聚二烯化合物(x1)亦可使用市售品。環氧基改質聚二烯化合物(x1)之市售品，例如可列舉日本曹達公司製「JP-100」(環氧基當量200g/eq.，式(x1)中 $a=4\sim7$ 、 $a+c=16\sim25$ 、 $R^1$ 及 $R^2$ 均為氫原子、1,2-鍵結之聚二烯骨架之含量超過70莫耳%)、「JP-200」(環氧基當量215g/eq.，式(x1)中 $a=8\sim11$ 、 $a+c=35\sim43$ 、 $R^1$ 及 $R^2$ 為氫原子、1,2-鍵結之聚二烯骨架之含量超過70莫耳%)。

【0079】

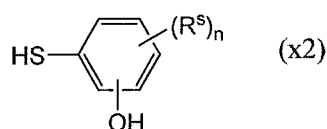
-巰基酚化合物(x2)-

(x2)成分為巰基酚化合物。

【0080】可因應目標的多元酚樹脂(X)之結構，使用下述式(x2)表示之任意的巰基酚化合物。

【0081】

【化13】



(式中， $R^S$ 及 $n$ 係與上述相同)。

【0082】 $R^S$ 或 $n$ 之適合的例子或值係如前所述。例如，目標的多元酚樹脂(X)中之 $n$ 為0時，係使用巰基酚(p-巰基酚、m-巰基酚、o-巰基酚)即可，目標的多元酚樹脂(X)中之 $n$ 為1、 $R^S$ 為甲基時，係使用4-羥基-3-甲基-苯硫醇、4-羥基-2-甲基-苯硫醇、4-甲基-3-羥基-苯硫醇等即可。

【0083】環氧基改質聚二烯化合物(x1)與巰基酚化合物(x2)之反應中，(x1)成分之環氧基與(x2)成分之硫醇基係進行反應。此時，依(x1)成分之環氧基之開裂反應不同，於1,2-鍵結或3,4-鍵結之聚二烯骨架中，係生成前述之結構單位B1或B2；於順式-1,4-鍵結或反式-1,4-鍵結之聚二烯骨架中，係生成前述之結構單位B2-1或B2-2。又，(x1)成分之環氧基未全部反應，所得之多元酚樹脂(X)中殘存有未反應之環氧基時，於1,2-鍵結或3,4-鍵結之聚二烯骨架中，係殘存有前述之結構單位C；於順式-1,4-鍵結或反式-1,4-鍵結之聚二烯骨架中，係殘存有前述之結構單位C2。

【0084】就容易實現獲得呈現良好韌性之硬化物的多元酚樹脂(X)的觀點，環氧基改質聚二烯化合物(x1)中之環氧基，與巰基酚化合物(x2)之反應莫耳比率(環氧基：巰基酚化合物)，較佳為100：10~100：100之範圍、更佳為100：30~100：100之範圍、又更佳為100：50~100：100、100：60~100：100、100：70~100：100、100：80~100：100，或100：90~100：100之範圍為宜。因此，一實施形態中，環氧基改質聚二烯化合物(x1)中之環氧基，與巰基酚化合物(x2)之反應莫耳比率(環氧基：巰基酚化合物)，為100：10~100：100之範圍。

【0085】本發明亦提供如此之多元酚樹脂(X)之製造方法(以下亦僅稱「本發明之製造方法」)。

【0086】亦即本發明之製造方法，其特徵為，使環氧基改質聚二烯化合物(x1)與巰基酚化合物(x2)反應。

【0087】(x1)成分與(x2)成分之反應，亦即(x1)成分之環氧基與(x2)成分之硫醇基之反應，可不使用溶劑地以無溶劑系進行、亦可使用有機溶劑而以有機溶劑系來進行。縮合反應所用之有機溶劑，例如可列舉丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯、賽珞蘇乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等之乙酸酯系溶劑；賽珞蘇、丁基卡必醇等之卡必醇系溶劑；甲苯、二甲苯等之芳香族烴溶劑；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等之醯胺系溶劑。有機溶劑可1種單獨使用、亦可組合2種以上

使用。

**【0088】** (x1)成分與(x2)成分之反應中，可使用鹼觸媒等之反應觸媒、亦可實質上不使用反應觸媒。硫醇化合物與環氧化合物之反應係自以往已知，為了平順地進行反應，多有使用3級胺類等之鹼觸媒者(例如，烷硫醇與環氧化合物之反應中，平順地進行反應時，通常會使用鹼觸媒)。就此點而言，已確認(x1)成分之環氧基與(x2)成分之硫醇基之反應，即使實質上不使用反應觸媒，亦會平順地進行。因此，一實施形態中，本發明之製造方法，於(x1)成分與(x2)成分之反應中，實質上不使用反應觸媒。再者，本發明中「實質上不使用反應觸媒」，係指以(x1)成分與(x2)成分之合計量為100質量份時，反應觸媒之量為0.01質量份以下，較佳可為0.005質量份以下、0.0001質量份以下。

**【0089】** (x1)成分與(x2)成分之反應溫度，只要反應會進行則不特別限定，例如，可為30~150℃之範圍。本發明之製造方法中，即使實質上不使用反應觸媒，亦可在更低溫下進行反應。例如，本發明之製造方法中，(x1)成分與(x2)成分之反應溫度，可為140℃以下、120℃以下、100℃以下等。

**【0090】** 又，(x1)成分與(x2)成分之反應時間，只要會達成目標的多元酚樹脂(X)之結構，則不特別限定，例如，可為30分鐘~30小時之範圍。本發明之製造方法中，即使實質上不使用反應觸媒，亦可使(x1)成分與(x2)成分

之反應平順地進行。例如，(x1)成分與(x2)成分之反應時間，可為20小時以下、15小時以下、14小時以下、12小時以下等。

**【0091】**本發明之製造方法，可於無溶劑系，且實質上不使用反應觸媒地實施。(x1)成分與(x2)成分之反應中，副產物極少(理論上不生成副產物)，因此，可藉由(x1)成分與(x2)成分之反應，以高純度製造目標的多元酚樹脂(X)。再者，如前所述，所得之多元酚樹脂(X)中有時含有未反應之巰基酚化合物，此時之巰基酚化合物之含量的適當範圍亦如前述。

#### **【0092】**

[樹脂組成物]

可使用本發明之多元酚樹脂(X)製造樹脂組成物。本發明亦提供如此之樹脂組成物。

**【0093】**本發明之樹脂組成物，其特徵為含有本發明之多元酚樹脂(X)。就獲得呈現良好韌性之硬化物的觀點，樹脂組成物中之多元酚樹脂(X)之含量，當以樹脂組成物中之樹脂成分為100質量%時，較佳為20質量%以上、更佳為30質量%以上、又更佳為40質量%以上、45質量%以上、50質量%以上、55質量%以上或60質量%以上。該含量之上限不特別限定，可依對樹脂組成物所要求的特性來決定，例如，可為99.8質量%以下、99.6質量%以下、99.5質量%以下、99.4質量%以下或99.2質量%以下等。本發明中，針對樹脂組成物所稱的「樹脂成分」，係指構成

樹脂組成物之不揮發成分當中，後述無機填充材以外的成分。

**【0094】**

-交聯性樹脂(Y)-

本發明之樹脂組成物，除了本發明之多元酚樹脂(X)以外，亦可含有交聯性樹脂作為(Y)成分。再者，(Y)成分之交聯性樹脂，係指多元酚樹脂(X)以外之交聯性樹脂。

**【0095】** 作為交聯性樹脂(Y)，只要可在多元酚樹脂(X)之存在下交聯，則其種類不特別限定。於與多元酚樹脂(X)之組合中，就獲得呈現良好韌性之硬化物之觀點、進而就可獲得呈現良好絕緣性之硬化物的觀點，交聯性樹脂(Y)，較佳為選自由熱硬化性樹脂及自由基聚合性樹脂所成之群的1種以上。

**【0096】** 作為熱硬化性樹脂及自由基聚合性樹脂，可使用形成印刷配線板或半導體晶片封裝之絕緣層時所使用的公知之樹脂。以下，說明可作為交聯性樹脂使用的熱硬化性樹脂及自由基聚合性樹脂。

**【0097】** 熱硬化性樹脂，例如可列舉環氧樹脂、苯并環丁烯樹脂、環氧基丙烯酸酯樹脂、胺基甲酸酯丙烯酸酯樹脂、胺基甲酸酯樹脂、氰酸酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、苯并噁嗪樹脂、不飽和聚酯樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、聚矽氧樹脂、苯氧基樹脂等。熱硬化性樹脂可1種單獨使用、亦可組合2種以上使用。其中，於與多元酚樹脂(X)之組合中，就可獲得彎曲韌性及拉伸韌性均特別優良的硬化

物之觀點，交聯性樹脂尤佳包含環氧樹脂。

【0098】環氧樹脂只要於1分子中具有1個以上(較佳為2個以上)之環氧基，則其種類不特別限定。環氧樹脂，例如可列舉雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、雙酚AF型環氧樹脂、酚酚醛清漆型環氧樹脂、tert-丁基-兒茶酚型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、仲萘基醚型環氧樹脂、縮水甘油胺型環氧樹脂、縮水甘油酯型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、酚芳烷基型環氧樹脂、聯苯基芳烷基型環氧樹脂、萘骨架型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、蔥型環氧樹脂、線狀脂肪族環氧樹脂、具有丁二烯結構之環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、雜環式環氧樹脂、含螺環之環氧樹脂、環己烷二甲醇型環氧樹脂、三羥甲基型環氧樹脂、鹵化環氧樹脂等。若依照含有多元酚樹脂(X)的本發明之樹脂組成物，則無關於環氧樹脂之種類，可獲得呈現良好韌性之硬化物。

【0099】環氧樹脂可分類為於溫度20℃為液狀之環氧樹脂(以下稱「液狀環氧樹脂」)，與於溫度20℃為固體狀之環氧樹脂(以下稱「固體狀環氧樹脂」)，本發明之樹脂組成物，作為交聯性樹脂，可僅包含液狀環氧樹脂、可僅包含固體狀環氧樹脂、亦可包含液狀環氧樹脂與固體狀環氧樹脂之組合。組合包含液狀環氧樹脂與固體狀環氧樹脂時，摻合比例(液狀：固體狀)以質量比計可為20：1~1：20之範圍(較佳為10：1~1：10、更佳為3：1~1：3)。

【0100】環氧樹脂之環氧基當量，較佳為50g/eq.~2000g/eq.、更佳為60g/eq.~1000g/eq.、又更佳為80g/eq.~500g/eq.。環氧基當量，如前所述，可遵照JIS K7236測定。

【0101】環氧樹脂之重量平均分子量(Mw)，較佳為100~5,000、更佳為250~3,000、又更佳為400~1,500。環氧樹脂之Mw，可藉由GPC法，作為以聚苯乙烯換算之值來測定。

【0102】作為自由基聚合性樹脂，只要於1分子中具有1個以上(較佳為2個以上)之自由基聚合性不飽和基，則其種類不特別限定。自由基聚合性樹脂，例如可列舉具有選自馬來醯亞胺基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基、乙烯基苯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、富馬醯基，及馬來醯基的1種以上作為自由基聚合性不飽和基之樹脂。其中，於與多元酚樹脂(X)之組合中，就可獲得呈現良好韌性之硬化物的觀點，交聯性樹脂，較佳包含選自馬來醯亞胺樹脂、(甲基)丙烯酸樹脂及苯乙烯基樹脂的1種以上。

【0103】作為馬來醯亞胺樹脂，只要於1分子中具有1個以上(較佳為2個以上)之馬來醯亞胺基(2,5-二氫-2,5-二側氧基-1H-吡咯-1-基)，則其種類不特別限定。馬來醯亞胺樹脂，例如可列舉「BMI-3000J」、「BMI-5000」、「BMI-1400」、「BMI-1500」、「BMI-1700」、「BMI-689」(均為Designer Molecules公司製)等之源自二聚物二胺之包含碳原子數36之脂肪族骨架的馬來醯亞胺樹脂；發

明協會公開技報公技編號 2020-500211 號記載的包含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂；「MIR-3000-70MT」(日本化藥公司製)、「BMI-4000」(大和化成公司製)、「BMI-80」(KI化成公司製)等之包含與馬來醯亞胺基之氮原子直接鍵結的芳香環骨架之馬來醯亞胺樹脂。

【0104】作為(甲基)丙烯酸樹脂，只要於1分子中具有1個以上(較佳為2個以上)之(甲基)丙烯醯基，則其種類不特別限定，可為單體、寡聚物。此處，「(甲基)丙烯醯基」之用語，為丙烯醯基及甲基丙烯醯基之總稱。作為甲基丙烯酸樹脂，除了(甲基)丙烯酸酯單體外，例如可列舉「A-DOG」(新中村化學工業公司製)、「DCP-A」(共榮社化學公司製)、「NPDGA」、「FM-400」、「R-687」、「THE-330」、「PET-30」、「DPHA」(均為日本化藥公司製)等之(甲基)丙烯酸樹脂。

【0105】作為苯乙烯基樹脂，只要於1分子中具有1個以上(較佳為2個以上)之苯乙烯基或乙烯基苯基，則其種類不特別限定，可為單體、寡聚物。作為苯乙烯基樹脂，除了苯乙烯單體外，例如可列舉「OPE-2St」、「OPE-2St 1200」、「OPE-2St 2200」(均為三菱瓦斯化學公司製)等之苯乙烯基樹脂。

【0106】本發明之樹脂組成物，作為交聯性樹脂(Y)，可僅包含熱硬化性樹脂、可僅包含自由基聚合性樹脂、亦可包含熱硬化性樹脂與自由基聚合性樹脂之組合。一實施形態中，本發明之樹脂組成物，除了多元酚樹脂

(X)以外，也包含熱硬化性樹脂。

【0107】本發明之樹脂組成物含有交聯性樹脂(Y)時，於與多元酚樹脂(X)之組合中，就獲得呈現良好韌性之硬化物的觀點，樹脂組成物中之交聯性樹脂(Y)之含量，當以樹脂組成物中之樹脂成分為100質量%時，較佳為5質量%以上、更佳為10質量%以上、又更佳為12質量%以上、14質量%以上或15質量%以上。該含量之上限不特別限定，可依對樹脂組成物所要求的特性來決定，例如，可為80質量%以下、70質量%以下、60質量%以下或50質量%以下等。

【0108】本發明之樹脂組成物中，多元酚樹脂(X)與交聯性樹脂(Y)之質量比((Y)/(X))，就更可享受本發明之效果的觀點，較佳為4以下、更佳為3以下、2以下、1.5以下，或1以下、又更佳為0.9以下、0.8以下、0.7以下、0.6以下，或0.5以下。該質量比((Y)/(X))之下限可為0，例如，亦可為0.01以上、0.05以上、0.1以上等。因此，一實施形態中，多元酚樹脂(X)與交聯性樹脂(Y)之質量比((Y)/(X))，為0~4之範圍。

#### 【0109】

-無機填充材-

本發明之樹脂組成物，亦可進一步包含無機填充材。藉由含有無機填充材，可降低線熱膨脹率或介電正切。

【0110】無機填充材，例如可列舉二氧化矽、氧化鋁、硫酸鋇、滑石、黏土、雲母粉、氫氧化鋁、氫氧化鎂、

碳酸鈣、碳酸鎂、氧化鎂、氮化硼、硼酸鋁、鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鈣、鈦酸鎂、鈦酸鈹、氧化鈦、鋳酸鋇、鋳酸鈣等。其中尤以二氧化矽為適宜。二氧化矽，例如可列舉無定形二氧化矽、熔融二氧化矽、結晶二氧化矽、合成二氧化矽、中空二氧化矽等。又，二氧化矽較佳為球狀二氧化矽。無機填充材可1種單獨使用、亦可組合2種以上使用。無機填充材之市售品，例如可列舉「UFP-30」(Denka公司製)；「YC100C」、「YA050C」、「YA050C-MJE」、「YA010C」、「SC2500SQ」、「SO-C4」、「SO-C2」、「SO-C1」、「SC-C2」(均為Admatechs公司製)；「Silfil NSS-3N」、「Silfil NSS-4N」、「Silfil NSS-5N」(Tokuyama公司製)等。

【0111】無機填充材之平均粒徑，就硬化物(絕緣層)表面成為低粗度，使微細配線形成變得容易之觀點，較佳為 $5\mu\text{m}$ 以下、更佳為 $2\mu\text{m}$ 以下、又更佳為 $1\mu\text{m}$ 以下。該平均粒徑之下限不特別限定，例如可為 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.02\mu\text{m}$ 以上、 $0.03\mu\text{m}$ 以上等。無機填充材之平均粒徑可藉由基於米氏(Mie)散射理論之雷射繞射/散射法測定。具體而言，可藉由雷射繞射散射式粒度分布測定裝置，以體積基準製成無機填充材之粒度分布，並以其中位直徑為平均粒徑藉以測定。測定樣品較佳可使用將無機填充材藉由超音波而分散於水中者。作為雷射繞射散射式粒度分布測定裝置，可使用堀場製作所公司製LA-950等。

【0112】無機填充材，較佳經胺基矽烷系偶合劑、脲

基矽烷系偶合劑、環氧基矽烷系偶合劑、巰基矽烷系偶合劑、乙烯基矽烷系偶合劑、苯乙烯基矽烷系偶合劑、丙烯酸酯矽烷系偶合劑、異氰酸酯矽烷系偶合劑、硫醚矽烷系偶合劑、有機矽氮烷化合物、鈦酸酯系偶合劑等之表面處理劑表面處理，而提高了其耐濕性、分散性者。

【0113】本發明之樹脂組成物含有無機填充材時，樹脂組成物中之無機填充材之含量，可依對樹脂組成物所要求的特性來決定，以樹脂組成物中之不揮發成分為100質量%時，例如，為5質量%以上、10質量%以上，較佳為30質量%以上、更佳為40質量%以上、又更佳為50質量%以上。無機填充材之含量之上限不特別限定，例如可為90質量%以下、80質量%以下等。

#### 【0114】

-樹脂交聯劑-

本發明之樹脂組成物，亦可進一步含有樹脂交聯劑(樹脂硬化劑)。

【0115】樹脂交聯劑，可列舉「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000-65T」、「HPC-8000H-65TM」、「EXB-8000L-65TM」、「EXB-8500-65T」、「EXB9416-70BK」、「EXB-8100L-65T」、「EXB-8150L-65T」、「EXB-8150-65T」、「HPC-8150-60T」、「HPC-8150-62T」、「HPB-8151-62T」(DIC公司製)、「PC1300-02-65T」(AIR WATER公司製)、「DC808」、「YLH1026」、「DC808」、「YLH1026」、「

YLH1030」、「YLH1048」(三菱化學公司製)等之活性酯系交聯劑；「TD2090」、「TD2131」(DIC公司製)、「MEH-7600」、「MEH-7851」、「MEH-8000H」(明和化成公司製)、「NHN」、「CBN」、「GPH-65」、「GPH-103」(日本化藥公司製)、「SN170」、「SN180」、「SN190」、「SN475」、「SN485」、「SN495」、「SN375」、「SN395」(NIPPON STEEL Chemical & Material公司製)、「LA7052」、「LA7054」、「LA3018」、「LA1356」(DIC公司製)等之酚系硬化劑；「F-a」、「P-d」(四國化成公司製)、「HFB2006M」(昭和高分子公司製)等之苯并噁嗪系交聯劑；甲基六氫鄰苯二甲酸酐、甲基降莖烯二酸酐、氫化甲基降莖烯二酸酐等之酸酐系交聯劑；PT30、PT60、BA230S75(Lonza Japan公司製)等之氰酸酯系交聯劑；苯并噁嗪系交聯劑等。

**【0116】**本發明之樹脂組成物含有樹脂交聯劑時，樹脂組成物中之該樹脂交聯劑之含量，可依對樹脂組成物所要求的特性來決定，以樹脂組成物中之樹脂成分為100質量%時，較佳為40質量%以下、更佳為20質量%以下、又更佳為10質量%以下，下限可為0.01質量%以上、0.05質量%以上、0.1質量%以上等。

**【0117】**

-交聯促進劑-

本發明之樹脂組成物，亦可進一步含有交聯促進劑(硬化促進劑)。藉由含有交聯促進劑，可有效率地調整交

聯時間及交聯溫度。

【0118】交聯促進劑，例如可列舉「TPP」、「TPP-K」、「TPP-S」、「TPTP-S」(北興化學工業公司製)等之有機磷化合物；「Curezol 2MZ」、「2E4MZ」、「C11Z」、「C11Z-CN」、「C11Z-CNS」、「C11Z-A」、「2MZ-OK」、「2MA-OK」、「2PHZ」(四國化成工業公司製)等之咪唑化合物；Novacure(旭化成工業公司製)、Fujicure(富士化成工業公司製)等之胺加合物化合物；1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一烯-7,4-二甲基胺基吡啶、苄基二甲基胺、2,4,6-參(二甲基胺基甲基)酚、4-二甲基胺基吡啶等之胺化合物；鈷、銅、鋅、鐵、鎳、錳、錫等之有機金屬錯合物或有機金屬鹽等。

【0119】本發明之樹脂組成物含有交聯促進劑時，樹脂組成物中之交聯促進劑之含量，可依對樹脂組成物所要求的特性來決定，以樹脂組成物中之樹脂成分為100質量%時，較佳為5質量%以下、更佳為4質量%以下、又更佳為3質量%以下，下限可為0.01質量%以上、0.05質量%以上、0.1質量%以上等。

#### 【0120】

-其他添加劑-

本發明之樹脂組成物，亦可進一步含有其他添加劑。如此之添加劑，例如可列舉橡膠粒子等之有機填充材；銻鹽系、銨鹽系、非離子系等之光陽離子聚合起始劑或光酸產生劑；重氮萘醌化合物等之感光劑；過氧化物系自由基

聚合起始劑、偶氮系自由基聚合起始劑等之自由基聚合起始劑；苯氧基樹脂、聚乙烯基縮醛樹脂、聚砒樹脂、聚醚砒樹脂、聚苯醚樹脂、聚醚醚酮樹脂、聚酯樹脂等之熱可塑性樹脂；有機銅化合物、有機鋅化合物、有機鈷化合物等之有機金屬化合物；酞青藍、酞青綠、碘綠、重氮黃、結晶紫、氧化鈦、碳黑等之著色劑；氫醌、兒茶酚、五倍子酚、酚噻嗪等之聚合抑制劑；聚矽氧系調平劑、丙烯酸聚合物系調平劑等之調平劑；有機性搬土(benton)、蒙脫土等之增黏劑；聚矽氧系消泡劑、丙烯酸系消泡劑、氟系消泡劑、乙烯基樹脂系消泡劑等之消泡劑；苯并三唑系紫外線吸收劑等之紫外線吸收劑；脲矽烷等之接著性提高劑；三唑系密合性賦予劑、四唑系密合性賦予劑、三嗪系密合性賦予劑等之密合性賦予劑；受阻酚系抗氧化劑等之抗氧化劑；二苯乙烯衍生物等之螢光增白劑；氟系界面活性劑、聚矽氧系界面活性劑等之界面活性劑；磷系難燃劑(例如磷酸酯化合物、磷氮烯(phosphazene)化合物、次磷酸化合物、紅磷)、氮系難燃劑(例如硫酸三聚氰胺)、鹵素系難燃劑、無機系難燃劑(例如三氧化錒)等之難燃劑；磷酸酯系分散劑、聚氧化烯系分散劑、乙炔系分散劑、聚矽氧系分散劑、陰離子性分散劑、陽離子性分散劑等之分散劑；硼酸酯系安定劑、鈦酸酯系安定劑、鋁酸酯系安定劑、銦酸酯系安定劑、異氰酸酯系安定劑、羧酸系安定劑、羧酸酐系安定劑等之安定劑等。如此之添加劑之含量，可依對樹脂組成物所要求的特性來決定。

【0121】本發明之樹脂組成物，亦可進一步含有有機溶劑，作為揮發性成分。有機溶劑，例如可列舉丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮系溶劑；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸異戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 $\gamma$ -丁內酯等之酯系溶劑；四氫吡喃、四氫呋喃、1,4-二噁烷、二乙基醚、二異丙基醚、二丁基醚、二苯基醚等之醚系溶劑；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇等之醇系溶劑；乙酸2-乙氧基乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙基二甘醇乙酸酯、 $\gamma$ -丁內酯、甲氧基丙酸甲酯等之醚酯系溶劑；乳酸甲酯、乳酸乙酯、2-羥基異丁酸甲酯等之酯醇系溶劑；2-甲氧基丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、丙二醇單甲基醚、二乙二醇單丁基醚(丁基卡必醇)等之醚醇系溶劑；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等之醯胺系溶劑；二甲基亞砷等之亞砷系溶劑；乙腈、丙腈等之腈系溶劑；己烷、環戊烷、環己烷、甲基環己烷等之脂肪族烴系溶劑；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、三甲基苯等之芳香族烴系溶劑等。有機溶劑可1種單獨使用、亦可組合2種以上使用。

【0122】本發明之樹脂組成物含有有機溶劑時，樹脂組成物中之有機溶劑之含量，可依對樹脂組成物所要求的特性來決定，以樹脂組成物中之全部成分為100質量%時，例如，可為60質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、15質量%以下、10質量%以下等。

【0123】本發明之樹脂組成物，可藉由將上述成分當中必要的成分適當混合，又，依需要以三輥、球磨機、珠磨機、砂磨機等之混練手段，或超級混合機、行星式混合機等之攪拌手段進行混練或混合而調製。

【0124】本發明之樹脂組成物，除了多元酚樹脂(X)以外，亦可藉由適當組合上述成分來使用，而作為熱硬化性樹脂組成物調製，且亦可作為光硬化性樹脂組成物調製。例如，可在含有多元酚樹脂(X)的同時，使用選自由交聯性樹脂(Y)、無機填充材、樹脂交聯劑、交聯促進劑，及上述其他添加劑所成之群的1種以上，來調製熱硬化性樹脂組成物。又，可在組合多元酚樹脂(X)，與選自由光陽離子聚合起始劑、光酸產生劑及感光劑所成之群的1種以上來使用的同時，使用選自由交聯性樹脂(Y)、無機填充材、樹脂交聯劑、交聯促進劑，及上述其他添加劑所成之群的1種以上，來調製光硬化性樹脂組成物。因此，一實施形態中，本發明之樹脂組成物，為熱硬化性樹脂組成物或光硬化性樹脂組成物。

【0125】含有多元酚樹脂(X)的本發明之樹脂組成物，可獲得呈現良好韌性之硬化物。

【0126】一實施形態中，本發明之樹脂組成物之硬化物，呈現彎曲韌性高的特徵。例如，如後述[彎曲韌性]之欄記載般遵照JIS K7171來測定時，本發明之樹脂組成物之硬化物之彎曲韌性，較佳可為4.5MPa以上、5.0MPa以上、5.2MPa以上、5.4MPa以上或5.5MPa以上。

【0127】一實施形態中，本發明之樹脂組成物之硬化物，呈現拉伸韌性高的特徵。例如，如後述[拉伸韌性]之欄記載般遵照JIS K7161來測定時，本發明之樹脂組成物之硬化物之拉伸韌性，較佳可為1.0MPa以上、1.2MPa以上、1.4MPa以上、1.5MPa以上或1.6MPa以上。

【0128】如前述，本發明之樹脂組成物，可獲得呈現良好韌性之硬化物。因此本發明之樹脂組成物，可適合使用作為用以形成制動器等之汽車零件之樹脂組成物(汽車零件用樹脂組成物)。又，本發明之樹脂組成物，可獲得呈現良好韌性之硬化物，由於即使經薄型化，亦可抑制龜裂不良等，故可適合使用作為用以形成印刷配線板之絕緣層之樹脂組成物(印刷配線板之絕緣層用樹脂組成物)，可更適合使用作為用以形成印刷配線板之層間絕緣層之樹脂組成物(印刷配線板之層間絕緣層用樹脂組成物)。本發明之樹脂組成物，當印刷配線板為零件內藏電路板的情況時亦可適合地使用。又，本發明之樹脂組成物，可適合使用作為用以密封半導體晶片之樹脂組成物(半導體密封用之樹脂組成物)，可適合使用作為作為用以形成再配線層之絕緣層的再配線形成層用之樹脂組成物(再配線形成層用之樹脂組成物)。進一步地，本發明之樹脂組成物可於樹脂薄片、預浸物等之薄片狀層合材料、抗焊劑、底部填充材、晶粒接合材、填孔樹脂、零件埋入樹脂等以樹脂組成物為必要的用途中廣範圍地使用。

【0129】

[薄片狀層合材料(樹脂薄片、預浸物)]

本發明之樹脂組成物亦可直接使用，但亦可以含有該樹脂組成物之薄片狀層合材料的形態使用。

【0130】作為薄片狀層合材料，較佳為以下所示之樹脂薄片、預浸物。

【0131】一實施形態中，樹脂薄片之特徵為包含支撐體，與設置於該支撐體上的樹脂組成物之層(以下僅稱「樹脂組成物層」)，且樹脂組成物層係由本發明之樹脂組成物形成。

【0132】樹脂組成物層之厚度，依用途而適合的值不同，可依用途適當決定。例如，樹脂組成物層之厚度，就印刷配線板或半導體晶片封裝之薄型化之觀點，較佳為 $200\mu\text{m}$ 以下、更佳為 $150\mu\text{m}$ 以下、 $120\mu\text{m}$ 以下、 $100\mu\text{m}$ 以下、 $80\mu\text{m}$ 以下、 $60\mu\text{m}$ 以下或 $50\mu\text{m}$ 以下。樹脂組成物層之厚度之下限不特別限定，通常可為 $1\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以上等。

【0133】支撐體，例如可列舉熱可塑性樹脂薄膜、金屬箔、離型紙，較佳為熱可塑性樹脂薄膜、金屬箔。因此適合的一實施形態中，支撐體為熱可塑性樹脂薄膜或金屬箔。

【0134】使用熱可塑性樹脂薄膜作為支撐體時，熱可塑性樹脂，例如可列舉聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)等之聚酯、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等之丙烯酸樹脂、環狀聚烯烴、三乙醯

基纖維素(TAC)、聚醚硫醚(PES)、聚醚酮、聚醯亞胺等。其中尤佳為聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯；特佳為價格便宜的聚對苯二甲酸乙二酯。

【0135】使用金屬箔作為支撐體時，金屬箔，例如可列舉銅箔、鋁箔等，較佳為銅箔。作為銅箔，可使用由銅的單金屬所構成的箔，亦可使用由銅與其他金屬(例如錫、鉻、銀、鎂、鎳、鋅、矽、鈦等)之合金所構成的箔。

【0136】支撐體於與樹脂組成物層接合之面上亦可實施消光處理、電暈處理、抗靜電處理。又，作為支撐體，亦可使用於與樹脂組成物層接合之面上具有離型層的附離型層之支撐體。附離型層之支撐體之離型層所使用的離型劑，例如可列舉選自由醇酸樹脂、聚烯烴樹脂、胺基甲酸酯樹脂，及聚矽氧樹脂所成之群的1種以上之離型劑。附離型層之支撐體亦可使用市售品，例如，可列舉具有以醇酸樹脂系離型劑為主成分之離型層的PET薄膜即琳得科公司製之「SK-1」、「AL-5」、「AL-7」、東麗公司製之「Lumirror T60」、帝人公司製之「Purex」、Unitika公司製之「Unipeel」等。

【0137】支撐體之厚度不特別限定，較佳為 $5\mu\text{m}$ ~ $75\mu\text{m}$ 之範圍、更佳為 $10\mu\text{m}$ ~ $60\mu\text{m}$ 之範圍。再者，使用附離型層之支撐體時，較佳附離型層之支撐體全體之厚度為上述範圍。

【0138】使用金屬箔作為支撐體時，可使用於薄的金

屬箔上貼合有可剝離之支撐基材的附支撐基材之金屬箔。一實施形態中，附支撐基材之金屬箔，包含支撐基材、設置於該支撐基材上的剝離層，與設置於該剝離層上的金屬箔。使用附支撐基材之金屬箔作為支撐體時，樹脂組成物層係設置於金屬箔上。

**【0139】** 附支撐基材之金屬箔中，支撐基材之材質不特別限定，例如可列舉銅箔、鋁箔、不鏽鋼箔、鈦箔、銅合金箔等。使用銅箔作為支撐基材時，可為電解銅箔、壓延銅箔。又，剝離層只要係可由支撐基材將金屬箔剝離則不特別限定，例如可列舉選自由Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P所成之群的元素之合金層；有機被膜等。

**【0140】** 附支撐基材之金屬箔中，金屬箔之材質，例如較佳為銅箔、銅合金箔。

**【0141】** 附支撐基材之金屬箔中，支撐基材之厚度不特別限定，較佳為 $10\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 之範圍、更佳為 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 之範圍。又，金屬箔之厚度，例如可為 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 之範圍。

**【0142】** 一實施形態中，樹脂薄片亦可依需要，進一步包含任意之層。如此之任意之層，例如可列舉設置於樹脂組成物層之未與支撐體接合之面(亦即與支撐體相反側之面)的保護膜等。保護膜之厚度不特別限定，例如為 $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 。藉由層合保護膜，可抑制灰塵等對樹脂組成物層表面之附著或傷痕。

**【0143】** 樹脂薄片，例如可藉由將液狀之樹脂組成物

直接，或調製將樹脂組成物溶解於有機溶劑而得的樹脂塗漆，並將其使用模塗佈器等塗佈於支撐體上，進一步進行乾燥而形成樹脂組成物層來製造。

【0144】作為有機溶劑，可列舉與作為樹脂組成物之成分所說明的有機溶劑相同者。有機溶劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0145】乾燥可藉由加熱、吹熱風等之公知方法實施。乾燥條件不特別限定，但係乾燥至使樹脂組成物層中之有機溶劑之含量成為10質量%以下、較佳成為5質量%以下。雖亦依樹脂組成物或樹脂塗漆中之有機溶劑之沸點而異，例如使用含有30質量%~60質量%之有機溶劑的樹脂組成物或樹脂塗漆時，可藉由於50℃~150℃進行3分鐘~10分鐘乾燥，而形成樹脂組成物層。

【0146】樹脂薄片可捲繞為滾筒狀來保存。樹脂薄片具有保護膜時，可藉由剝離保護膜來使用。

【0147】一實施形態中，預浸物，係於薄片狀纖維基材中含浸本發明之樹脂組成物而形成。

【0148】預浸物所用之薄片狀纖維基材不特別限定，可使用玻璃布、聚芳醯胺不織布、液晶聚合物不織布等之作為預浸物用基材而常用者。就印刷配線板或半導體晶片封裝之薄型化之觀點，薄片狀纖維基材之厚度，較佳為50 $\mu\text{m}$ 以下、更佳為40 $\mu\text{m}$ 以下、又更佳為30 $\mu\text{m}$ 以下、特佳為20 $\mu\text{m}$ 以下。薄片狀纖維基材之厚度之下限不特別限定。通常為10 $\mu\text{m}$ 以上。

【0149】預浸物可藉由熱熔法、溶劑法等之公知方法製造。

【0150】預浸物之厚度，可為與上述樹脂薄片中之樹脂組成物層相同之範圍。

【0151】本發明之薄片狀層合材料，可適合使用於形成印刷配線板之絕緣層(印刷配線板之絕緣層用)，可更適合使用於形成印刷配線板之層間絕緣層(印刷配線板之層間絕緣層用)。又，本發明之薄片狀層合材料，可適合使用於密封半導體晶片(半導體密封用)，且可適合使用於作為用以形成再配線層之絕緣層的再配線形成層用。

#### 【0152】

[印刷配線板]

本發明之印刷配線板，包含由本發明之樹脂組成物之硬化物所構成的絕緣層。

【0153】印刷配線板，例如可使用上述之樹脂薄片，藉由包含下述(I)及(II)之步驟的方法來製造。

(I)於內層基板上，將樹脂薄片以樹脂薄片之樹脂組成物層與內層基板接合的方式層合之步驟；

(II)將樹脂組成物層硬化(例如熱硬化)而形成絕緣層之步驟。

【0154】步驟(I)中使用的「內層基板」，係指作為印刷配線板之基板的構件，例如可列舉玻璃環氧樹脂基板、金屬基板、聚酯基板、聚醯亞胺基板、BT樹脂基板、熱硬化型聚苯醚基板等。又，該基板於其單面或兩面上可具

有導體層，該導體層亦可經圖型加工。於基板之單面或兩面上形成有導體層(電路)的內層基板，有時稱為「內層電路基板」。又，於製造印刷配線板時，會進一步形成絕緣層及/或導體層的中間製造物，亦包含於本發明所稱的「內層基板」中。印刷配線板為零件內藏電路板時，亦可使用內藏有零件之內層基板。

**【0155】**內層基板與樹脂薄片之層合，例如可藉由自支撐體側將樹脂薄片加熱壓接於內層基板來進行。將樹脂薄片加熱壓接於內層基板之構件(以下亦稱「加熱壓接構件」)，例如可列舉經加熱之金屬板(SUS鏡板等)或金屬輥(SUS輥)等。再者，可將加熱壓接構件直接加壓(press)於樹脂薄片，亦可以樹脂薄片充分追附於內層基板之表面凹凸的方式，隔著耐熱橡膠等之彈性材進行加壓。

**【0156】**內層基板與樹脂薄片之層合，可藉由真空疊合法來實施。真空疊合法中，加熱壓接溫度較佳為 $60^{\circ}\text{C}$ ~ $160^{\circ}\text{C}$ 、更佳為 $80^{\circ}\text{C}$ ~ $140^{\circ}\text{C}$ 之範圍；加熱壓接壓力較佳為 $0.098\text{MPa}$ ~ $1.77\text{MPa}$ 、更佳為 $0.29\text{MPa}$ ~ $1.47\text{MPa}$ 之範圍；加熱壓接時間較佳為20秒~400秒、更佳為30秒~300秒之範圍。層合較佳可於壓力 $26.7\text{hPa}$ 以下之減壓條件下實施。

**【0157】**層合可藉由市售之真空疊合機進行。市售之真空疊合機，例如可列舉名機製作所公司製之真空加壓式疊合機、Nikko-Materials公司製之真空塗抹器、批式真空加壓疊合機等。

**【0158】**層合之後，亦可於常壓下(大氣壓下)，例如

藉由將加熱壓接構件從支撐體側進行加壓，來進行經層合之樹脂薄片之平滑化處理。平滑化處理之加壓條件，可設為與上述層合之加熱壓接條件相同之條件。平滑化處理可藉由市售之疊合機進行。再者，層合與平滑化處理，亦可使用上述之市售之真空疊合機連續地進行。

**【0159】** 支撐體可於步驟(I)與步驟(II)之間去除、亦可於步驟(II)之後去除。再者，使用金屬箔作為支撐體時，可不剝離支撐體，而使用該金屬箔來形成導體層。又，使用附支撐基材之金屬箔作為支撐體時，只要將支撐基材(與剝離層)剝離即可。然後，可使用金屬箔來形成導體層。

**【0160】** 步驟(II)中，係將樹脂組成物層硬化(例如熱硬化)，而形成由樹脂組成物之硬化物所構成的絕緣層。樹脂組成物層之硬化條件不特別限定，可使用形成印刷配線板之絕緣層時通常採用的條件。

**【0161】** 例如，樹脂組成物層之熱硬化條件，雖亦依樹脂組成物之種類等而異，於一實施形態中，硬化溫度較佳為 $120^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、更佳為 $150^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 、又更佳為 $180^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 。硬化時間較佳可為5分鐘 $\sim$ 240分鐘、更佳可為10分鐘 $\sim$ 150分鐘、又更佳可為15分鐘 $\sim$ 120分鐘。

**【0162】** 使樹脂組成物層熱硬化之前，亦可將樹脂組成物層於較硬化溫度更低的溫度進行預備加熱。例如，在使樹脂組成物層熱硬化之前，亦可於 $50^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $60^{\circ}\text{C} \sim 115^{\circ}\text{C}$ 、更佳為 $70^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 之溫度下，將樹脂組成物

層進行預備加熱5分鐘以上、較佳為5分鐘~150分鐘、更佳為15分鐘~120分鐘、又更佳為15分鐘~100分鐘。

【0163】於製造印刷配線板時，亦可進一步實施(III)對絕緣層開孔之步驟、(IV)將絕緣層進行粗化處理之步驟、(V)形成導體層之步驟。此等之步驟(III)至步驟(V)，可遵照印刷配線板之製造所用的所屬技術領域中具有通常知識者公知之各種方法實施。再者，於步驟(II)之後去除支撐體時，該支撐體之去除，可於步驟(II)與步驟(III)之間、步驟(III)與步驟(IV)之間，或步驟(IV)與步驟(V)之間實施。又，亦可依需要，重複實施步驟(I)~步驟(V)之絕緣層及導體層之形成，來形成多層配線板。

【0164】其他實施形態中，本發明之印刷配線板，可使用上述預浸物製造。製造方法基本上與使用樹脂薄片時相同。

【0165】步驟(III)為對絕緣層開孔之步驟，藉此可於絕緣層形成通孔(via hole)、穿通孔(through hole)等之孔洞。步驟(III)可因應絕緣層之形成所使用的樹脂組成物之組成等，例如使用鑽頭、雷射、電漿等來實施。孔洞之尺寸或形狀，可依印刷配線板之設計來適當決定。

【0166】步驟(IV)為將絕緣層進行粗化處理之步驟。通常，該步驟(IV)中，亦進行膠渣之去除(除膠渣)。粗化處理之流程、條件不特別限定，可採用形成印刷配線板之絕緣層時通常使用的公知流程、條件。例如，可依序實施以膨潤液所進行之膨潤處理、以氧化劑所進行之粗化處

理、以中和液所進行之中和處理，而將絕緣層進行粗化處理。

【0167】粗化處理所用之膨潤液不特別限定，可列舉鹼溶液、界面活性劑溶液等，較佳為鹼溶液，該鹼溶液更佳為氫氧化鈉溶液、氫氧化鉀溶液。市售之膨潤液，例如可列舉 Atotech Japan 公司製之「Swelling Dip Securiganth P」、「Swelling Dip Securiganth SBU」等。以膨潤液所進行之膨潤處理不特別限定，例如可藉由於 30°C ~90°C 之膨潤液中將絕緣層浸漬 1 分鐘~20 分鐘來進行。將絕緣層之樹脂之膨潤抑制在適度的等級之觀點，較佳於 40°C ~80°C 之膨潤液中將絕緣層浸漬 5 分鐘~15 分鐘。

【0168】粗化處理所用之氧化劑不特別限定，例如，可列舉於氫氧化鈉之水溶液中溶解有過錳酸鉀或過錳酸鈉之鹼性過錳酸溶液。以鹼性過錳酸溶液等之氧化劑所進行的粗化處理，較佳於加熱至 60°C ~100°C 之氧化劑溶液中將絕緣層浸漬 10 分鐘~30 分鐘來進行。又，鹼性過錳酸溶液中之過錳酸鹽之濃度較佳為 5 質量%~10 質量%。市售之氧化劑，例如可列舉 Atotech Japan 公司製之「Concentrate Compact CP」、「Dosing Solution Securiganth P」等之鹼性過錳酸溶液。

【0169】又，粗化處理所用之中和液，較佳為酸性之水溶液，市售品例如可列舉 Atotech Japan 公司製之「Reduction Solution Securiganth P」。

【0170】以中和液所進行之處理，可藉由將經氧化劑

粗化處理之處理面於30°C ~80°C之中和液中浸漬5分鐘~30分鐘來進行。就作業性等之觀點，較佳為將經氧化劑粗化處理之對象物，於40°C ~70°C之中和液中浸漬5分鐘~20分鐘之方法。

【0171】步驟(V)為形成導體層之步驟，係於絕緣層上形成導體層。導體層所使用之導體材料不特別限定。於適合的實施形態中，導體層包含選自由金、鉑、鈮、銀、銅、鋁、鈷、鉻、鋅、鎳、鈦、鎢、鐵、錫及銮所成之群的1種以上之金屬。導體層可為單金屬層亦可為合金層，合金層例如可列舉由選自上述群的2種以上之金屬的合金(例如，鎳/鉻合金、銅/鎳合金及銅/鈦合金)所形成之層。其中就導體層形成之通用性、成本、圖型化之容易性等之觀點，尤佳為鉻、鎳、鈦、鋁、鋅、金、鈮、銀或銅之單金屬層，或鎳/鉻合金、銅/鎳合金、銅/鈦合金之合金層；更佳為鉻、鎳、鈦、鋁、鋅、金、鈮、銀或銅之單金屬層，或鎳/鉻合金之合金層；又更佳為銅之單金屬層。

【0172】導體層可為單層結構、亦可為由不同種類之金屬或合金所構成的單金屬層或合金層層合2層以上而得的複層結構。導體層為複層結構時，與絕緣層鄰接之層，較佳為鉻、鋅或鈦之單金屬層，或鎳/鉻合金之合金層。

【0173】導體層之厚度，雖亦依所期望之印刷配線板之設計而異，但一般而言為3 $\mu\text{m}$ ~35 $\mu\text{m}$ 、較佳為5 $\mu\text{m}$ ~30 $\mu\text{m}$ 。

【0174】一實施形態中，導體層可藉由鍍敷而形成。

例如，可藉由半加成法、全加成法等之以往公知之技術對絕緣層之表面鍍敷，而形成具有所期望之配線圖型的導體層，就製造之簡便性的觀點，較佳藉由半加成法來形成。以下，敘明藉由半加成法形成導體層的例子。

**【0175】** 首先，於絕緣層之表面，藉由無電解鍍敷形成鍍敷種子層。接著，於所形成之鍍敷種子層上，對應於所期望之配線圖型，形成使鍍敷種子層的一部分露出之遮罩圖型。於所露出之鍍敷種子層上，藉由電解鍍敷而形成金屬層後，去除遮罩圖型。之後，將不要的鍍敷種子層藉由蝕刻等而去除，可形成具有所期望之配線圖型的導體層。

**【0176】** 其他實施形態中，導體層可使用金屬箔而形成。使用金屬箔形成導體層時，步驟(V)適合在步驟(I)與步驟(II)之間實施。例如，在步驟(I)之後，去除支撐體，於所露出之樹脂組成物層的表面層合金屬箔。樹脂組成物層與金屬箔之層合，可藉由真空疊合法實施。層合之條件，可設為與針對步驟(I)所說明的條件相同。接著，實施步驟(II)來形成絕緣層。之後，利用絕緣層上之金屬箔，藉由減成法、改良半加成法等之以往之公知技術，可形成具有所期望之配線圖型的導體層。

**【0177】** 金屬箔例如可藉由電解法、壓延法等之公知方法製造。金屬箔之市售品，例如可列舉JX日鑛日石金屬公司製之HLP箔、JXUT-III箔、三井金屬鑛山公司製之3EC-III箔、TP-III箔等。

【0178】或者，如前所述，使用金屬箔或附支撐基材之金屬箔作為樹脂薄片之支撐體時，可使用該金屬箔形成導體層。

【0179】

[半導體晶片封裝]

本發明之半導體晶片封裝，包含由本發明之樹脂組成物之硬化物所構成的密封層。又，如前述，本發明之半導體晶片封裝亦可包含由本發明之樹脂組成物之硬化物所構成的用以形成再配線層之絕緣層(再配線形成層)。

【0180】半導體晶片封裝，例如可使用本發明之樹脂組成物、樹脂薄片，藉由包含下述(1)至(6)之步驟的方法來製造。為了形成步驟(3)之密封層或步驟(5)之再配線形成層，只要使用本發明之樹脂組成物、樹脂薄片即可。以下，敘明使用樹脂組成物或樹脂薄片來形成密封層或再配線形成層之一例，但形成半導體晶片封裝之密封層或再配線形成層的技術為公知，只要所屬技術領域中具有通常知識者，即可使用本發明之樹脂組成物或樹脂薄片，遵照公知之技術來製造半導體封裝。

- (1)將臨時固定薄膜層合於基材之步驟、
- (2)將半導體晶片臨時固定於臨時固定薄膜上之步驟、
- (3)於半導體晶片上形成密封層之步驟、
- (4)將基材及臨時固定薄膜由半導體晶片剝離之步驟、

(5)於半導體晶片之經剝離基材及臨時固定薄膜之面上，形成作為絕緣層之再配線形成層之步驟，及

(6)於再配線形成層上，形成作為導體層之再配線層之步驟

### 【0181】

-步驟(1)-

基材所使用之材料不特別限定。作為基材，可列舉矽晶圓；玻璃晶圓；玻璃基板；銅、鈦、不鏽鋼、冷壓延鋼板(SPCC)等之金屬基板；於玻璃纖維滲入環氧樹脂等並經熱硬化處理之基板(例如FR-4基板)；由雙馬來醯亞胺三嗪樹脂(BT樹脂)所構成的基板等。

【0182】臨時固定薄膜，只要於步驟(4)中可自半導體晶片剝離，並且可將半導體晶片臨時固定，則材料不特別限定。臨時固定薄膜可使用市售品。市售品可列舉日東電工公司製之Revalpha等。

### 【0183】

-步驟(2)-

半導體晶片之臨時固定，可使用覆晶接合器、晶粒接合器等之公知裝置進行。半導體晶片之配置的佈局及配置數，可依臨時固定薄膜之形狀、大小、目標的半導體封裝之生產數等來適當設定，例如，可排列為複數行且複數列之矩陣狀，來進行臨時固定。

### 【0184】

-步驟(3)-

將本發明之樹脂薄片之樹脂組成物層層合於半導體晶片上，或將本發明之樹脂組成物塗佈於半導體晶片上並硬化(例如熱硬化)，來形成密封層。

**【0185】** 例如，半導體晶片與樹脂薄片之層合，可藉由在去除樹脂薄片之保護膜後，從支撐體側將樹脂薄片加熱壓接於半導體晶片來進行。將樹脂薄片加熱壓接於半導體晶片之構件(以下亦稱「加熱壓接構件」)，例如可列舉經加熱之金屬板(SUS鏡板等)或金屬輥(SUS輥)等。再者，較佳以樹脂薄片充分追附於半導體晶片之表面凹凸的方式，隔著耐熱橡膠等之彈性材進行加壓，而非將加熱壓接構件直接加壓於樹脂薄片。半導體晶片與樹脂薄片之層合，亦可藉由真空疊合法實施，其層合條件，係與關聯於印刷配線板之製造方法所說明的層合條件相同，較佳的範圍亦相同。

**【0186】** 層合之後，使樹脂組成物熱硬化來形成密封層。熱硬化之條件，係與關聯於印刷配線板之製造方法所說明的熱硬化之條件相同。

**【0187】** 樹脂薄片之支撐體，可在於半導體晶片上層合樹脂薄片並熱硬化之後進行剝離、亦可在於半導體晶片上層合樹脂薄片之前將支撐體剝離。

**【0188】** 塗佈本發明之樹脂組成物形成密封層時，其塗佈條件，係與關聯於本發明之樹脂薄片所說明的形成樹脂組成物層時之塗佈條件相同，較佳的範圍亦相同。

**【0189】**

-步驟(4)-

將基材及臨時固定薄膜剝離之方法，可依臨時固定薄膜之材質等而適當變更，例如可列舉將臨時固定薄膜加熱、使其發泡(或膨脹)而剝離之方法，及從基材側照射紫外線，降低臨時固定薄膜之黏著力而剝離之方法等。

**【0190】** 將臨時固定薄膜加熱、使其發泡(或膨脹)而剝離之方法中，加熱條件通常為 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、 $1\sim 90$ 秒或 $5\sim 15$ 分鐘。又，從基材側照射紫外線，降低臨時固定薄膜之黏著力而剝離之方法中，紫外線之照射量通常為 $10\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

**【0191】**

-步驟(5)-

形成再配線形成層(絕緣層)之材料，只要是於再配線形成層(絕緣層)形成時具有絕緣性則不特別限定，就半導體晶片封裝之製造容易性的觀點，較佳為紫外線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂。亦可使用本發明之樹脂組成物、樹脂薄片來形成再配線形成層。

**【0192】** 形成再配線形成層後，為了將半導體晶片與後述之導體層進行層間連接，可於再配線形成層形成通孔。通孔可依再配線形成層之材料，而藉由公知方法形成。

**【0193】**

-步驟(6)-

導體層於再配線形成層上之形成，可與關聯於印刷配

線板之製造方法所說明的步驟(V)同樣地實施。再者，亦可重複進行步驟(5)及步驟(6)，將導體層(再配線層)及再配線形成層(絕緣層)交互地堆積(增層)。

【0194】製造半導體晶片封裝時，亦可進一步實施(7)於導體層(再配線層)上形成抗焊劑層之步驟、(8)形成凸塊之步驟、(9)將複數個半導體晶片封裝切割為個別的半導體晶片封裝，予以單片化之步驟。此等之步驟，可遵照半導體晶片封裝之製造所用的所屬技術領域中具有通常知識者公知之各種方法實施。

【0195】藉由使用獲得呈現良好韌性之硬化物的本發明之樹脂組成物、樹脂薄片來形成密封層、再配線形成層，半導體封裝無關於扇入(Fan-In)型封裝或扇出(Fan-Out)型封裝的區別，可實現半導體晶片封裝。一實施形態中，本發明之半導體晶片封裝，為扇出(Fan-Out)型封裝。本發明之樹脂組成物、樹脂薄片，可無關扇出型面板等級封裝(FOPLP)、扇外型晶圓等級封裝(FOWL P)之區別地進行應用。一實施形態中，本發明之半導體封裝，為扇外型面板等級封裝(FOPLP)。其他之一實施形態中，本發明之半導體封裝，為扇外型晶圓等級封裝(FOWL P)。

#### 【0196】

##### [半導體裝置]

本發明之半導體裝置，包含由本發明之樹脂組成物層之硬化物所構成的層。本發明之半導體裝置，可使用本發明之印刷配線板或半導體晶片封裝而製造。

【0197】作為半導體裝置，可列舉供電氣製品(例如電腦、行動電話、數位相機及電視機等)及交通工具(例如機車、汽車、電車、船舶及航空機等)等用的各種半導體裝置。

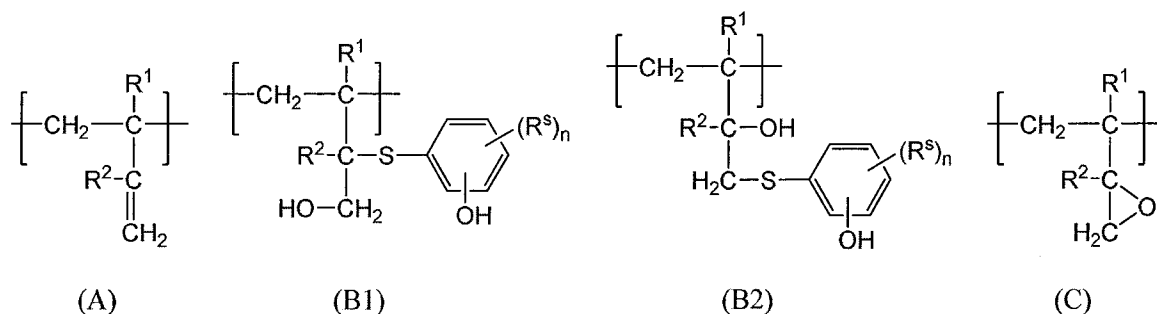
[實施例]

【0198】以下，藉由實施例以具體說明本發明。本發明不限定於此等實施例。

【0199】

<實施例1>多元酚樹脂(1)之合成

【化14】



【0200】於安裝有攪拌裝置、溫度計之200mL燒瓶中，以成為上述結構單位之存在比率為(A)：[(B1)+(B2)]：(C)=71：28：1(莫耳比率)且式中之R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>均為氫原子、n=0般的原料之種類/比率，添加環氧化聚丁二烯樹脂(日本曹達公司製「JP-100」、環氧當量200g/eq.、前述式(x1)中a=4~7、a+c=16~25、R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>為氫原子)400g(環氧基2.0莫耳)與p-巯基酚(三協化學公司製、前述式(x2)中n=0)239g(1.9莫耳)，一邊攪拌一邊昇溫至90℃。於該溫度下持續攪拌10小時，得到淡黃色樹脂601g。

【0201】針對所得的樹脂遵照下述測定法所得到的<sup>1</sup>H-NMR光譜係表示於圖1a、<sup>13</sup>C-NMR光譜係表示於圖1b、GPC圖係表示於圖1c、IR圖係表示於圖1d。由此等之結果，可確認到所得樹脂具有目標的分子結構。又，遵照下述測定法所得到的該樹脂之羥基當量為352g/eq.(理論值337g/eq.)、環氧當量為6020g/eq.(理論值6394g/eq.)。

### 【0202】

(NMR測定條件)

測定裝置：AVANCE NEO 500型核磁共振裝置(Bruker BioSpin製)

測定核種：<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C

測定模式：<sup>1</sup>H=單一脈衝、<sup>13</sup>C=單一脈衝質子寬波段去偶合

溶劑：氘化DMSO

脈衝角度：<sup>1</sup>H=45°、<sup>13</sup>C=30°

試樣濃度：27wt%(300mg/0.75mL)

積分次數：<sup>1</sup>H=8次、<sup>13</sup>C=256次

### 【0203】

(GPC測定條件)

測定裝置：東曹股份有限公司製「HLC-8420GPC」

管柱：東曹股份有限公司製保護管柱「HXL-L」+東曹股份有限公司製「TSK-GEL SuperHZ2000」+東曹股份有限公司製「TSK-GEL SuperHZ2000」+東曹股份有限公司製「TSK-GEL SuperHZ3000」+東曹股份有限公司製

「 TSK-GEL SuperHZ4000 」

檢測器：RI(示差折射計)

數據處理：東曹股份有限公司製「 GPC Work Station  
EcoSEC-WorkStation 」

管柱溫度：40℃

展開溶劑：四氫呋喃

流速：0.35ml/分鐘

標準：根據前述「 GPC Work Station EcoSEC-  
WorkStation 」之測定指南，使用分子量已知之下述的單分  
散聚苯乙烯。

TSKgel F-10、F-4、F-1、A-5000、A-1000、A-500(東  
曹股份有限公司製)

試樣：將以樹脂固體成分換算計為0.2質量%之四氫呋  
喃溶液經微濾器過濾者(10μl)

#### 【0204】

(IR測定條件)

測定裝置：JASCO股份有限公司製「 FT/IR-4600 」

#### 【0205】

(羥基當量之測定方法)

遵照JIS K0070，以乙酸酐-吡啶將酚樹脂中之羥基予  
以乙醯基化後，進行水解，藉由將殘留的乙酸進行逆滴  
定，而測定羥基當量。

#### 【0206】

(環氧基當量之測定方法)

遵照 JIS K7236，藉由進行電位差滴定來測定環氧基當量。

### 【0207】

<實施例 2>多元酚樹脂(2)之合成

以成為結構單位之存在比率為(A)：[(B1)+(B2)]：(C)=71：28：1(莫耳比率)且式中之 $R^1$ 及 $R^2$ 均為氫原子、 $n=0$ 般的原料之種類/比率，而使用作為環氧化聚丁二烯樹脂的高分子量型之環氧化聚丁二烯樹脂(日本曹達公司製「JP-200」、環氧當量215g/eq.、前述式(x1)中 $a=8\sim 11$ 、 $a+c=35\sim 43$ 、 $R^1$ 及 $R^2$ 為氫原子)430g(環氧基2.0莫耳)，且將p-巯基酚之量變更為120g(1.9莫耳)，除此以外與實施例1同樣地進行，而得到淡黃色樹脂612g。

【0208】針對所得之樹脂，與實施例1同樣地以GPC及IR進行測定。所得到的樹脂之GPC圖係表示於圖2a、IR圖係表示於圖2b。由此等之結果，可確認到所得到的樹脂具有目標的分子結構。又，與實施例1同樣地進行測定而得的該樹脂之羥基當量為299g/eq.(理論值289g/eq.)、環氧當量為5790g/eq.(理論值6000g/eq.)。

### 【0209】

<實施例 3>多元酚樹脂(3)之合成

以成為結構單位之存在比率為(A)：[(B1)+(B2)]：(C)=70：15：15(莫耳比率)且式中之 $R^1$ 及 $R^2$ 均為氫原子、 $n=0$ 般的原料比率，而將p-巯基酚之量變更為126g(1.0莫耳)，除此以外與實施例1同樣地進行，而得到淡黃色樹脂

524g。

【0210】針對所得之樹脂，與實施例1同樣地以GPC及IR進行測定。所得到的樹脂之GPC圖係表示於圖3a、IR圖係表示於圖3b。由此等之結果，可確認到所得到的樹脂具有目標的分子結構。又，與實施例1同樣地進行測定而得的該樹脂之羥基當量為567g/eq.(理論值556g/eq.)、環氧當量為539g/eq.(理論值556g/eq.)。亦即確認到可將原料之環氧化聚丁二烯樹脂中之環氧基的約50莫耳%進行酚改質。

#### 【0211】

<實施例4~7及比較例1>

##### (1)樹脂組成物之調製

使用所合成的多元酚樹脂(1)~(3)，調製下述表1所示組成之樹脂組成物。樹脂組成物之調製時，係將各原料加熱至100℃並均勻混合。

#### 【0212】

##### (2)硬化物之製造

將所調製之樹脂組成物，注入於在塗佈有離型劑的2片玻璃板之間夾入有間隔件所製成之間隙約2mm之注模框架之間，以150℃2小時、其次190℃3小時的條件進行加熱，製作薄片狀之硬化物。

【0213】針對硬化物以下述要領進行評價試驗。結果如表2所示。

#### 【0214】

## [彎曲韌性]

遵照JIS K7171，使用島津製作所公司製「AUTOGRAPH AG-X/R」實施彎曲試驗，以由S-S曲線之積分值所計算之每單位面積的能量作為彎曲韌性。

## 【0215】

## [拉伸韌性]

遵照JIS K7161，使用島津製作所公司製「AUTOGRAPH AG-Xplus」實施拉伸試驗，以由S-S曲線之積分值所計算之每單位面積的能量作為拉伸韌性。

## 【0216】

【表1】

		實施例				比較例
		4	5	6	7	1
摻合成分 (* 質量份)	多元酚樹脂					
	多元酚樹脂(1)	35.2				
	多元酚樹脂(2)		29.9			
	多元酚樹脂(3)			56.7	56.7	
	DCPD型酚樹脂					16.5
	環氧樹脂	18.3	18.3	18.3		18.3
	硬化促進劑	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

\* 以不揮發成分換算

環氧樹脂：液狀雙酚A型環氧樹脂(DIC公司製「EPICLON 850S」，環氧基當量183g/eq.)

DCPD型酚樹脂：二環戊二烯-酚加成聚合物(JFE化學公司製「J-DPP85」)

硬化促進劑：2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成公司製)

## 【0217】

【表 2】

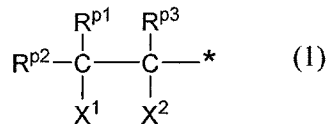
	實施例				比較例
	4	5	6	7	1
彎曲韌性(MPa)	5.9	6.0	5.5	6.3	4.2
拉伸韌性(MPa)	2.0	2.2	1.8	2.4	0.9

【0218】如表2所示，確認到本發明之多元酚樹脂，會獲得彎曲韌性及拉伸韌性兩者優良的硬化物。進一步地，即使進一步含有無機填充材(以樹脂組成物之不揮發成分為100質量%時例如為30~90質量%)或其他熱硬化性樹脂、自由基聚合性樹脂等之交聯性樹脂(以樹脂組成物之樹脂成分為100質量%時例如為10~60質量%)，若依含有本發明之多元酚樹脂的樹脂組成物，仍確認到獲得呈現良好韌性之硬化物(相較於不含本發明之多元酚樹脂的情況，彎曲韌性呈現高超過10%、拉伸韌性呈現達到高超過50%之值)。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種多元酚樹脂(X)，其係包含聚二烯骨架之多元酚樹脂(X)，其

包含下述式(1)表示之結構單位；



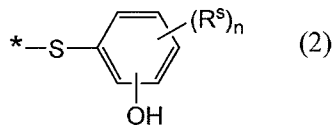
(式(1)中，

$\text{R}^{\text{p}1}$ 及 $\text{R}^{\text{p}3}$ 係分別獨立表示氫原子、甲基或乙基，

$\text{R}^{\text{p}2}$ 表示氫原子、甲基或鍵結鍵，

$\text{X}^1$ 及 $\text{X}^2$ 之一者表示羥基，另一者表示下述式(2)表示之1價基，

\*表示鍵結鍵；此處，式(1)中之C-C鍵結結構為聚二烯骨架之一部分；



式(2)中，

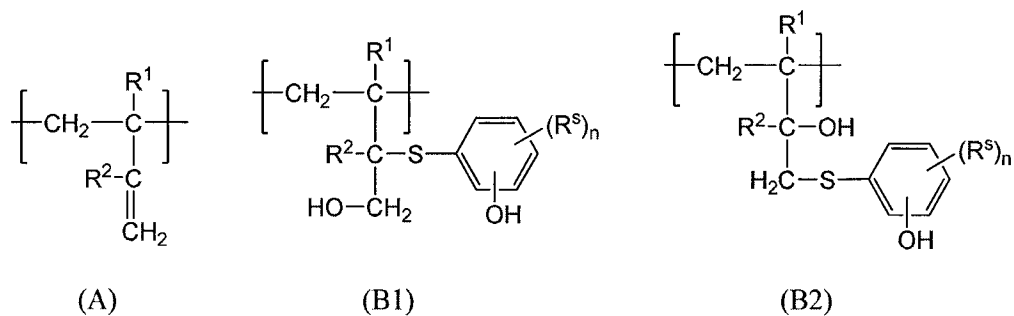
$\text{R}^{\text{s}}$ 係分別獨立地表示取代基，

\*表示鍵結鍵，

n表示0~4之數)。

【請求項2】如請求項1之多元酚樹脂(X)，其包含下述式(A)表示之結構單位A，與

選自下述式(B1)表示之結構單位B1及下述式(B2)表示之結構單位B2的1種以上之結構單位B；

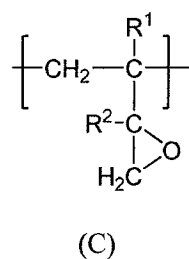


(式中，

$R^1$ 及 $R^2$ 係分別獨立表示氫原子、甲基或乙基，

$R^S$ 及 $n$ 係與上述相同)。

【請求項3】如請求項2之多元酚樹脂(X)，其進一步包含下述式(C)表示之結構單位C；



(式中， $R^1$ 及 $R^2$ 係分別獨立表示氫原子、甲基或乙基)。

【請求項4】如請求項2之多元酚樹脂(X)，其中結構單位A與結構單位B之莫耳比率(結構單位A：結構單位B)為15：85~85：15之範圍。

【請求項5】如請求項3之多元酚樹脂(X)，其中結構單位B與結構單位C之莫耳比率(結構單位B：結構單位C)為20：80~100：0之範圍。

【請求項6】如請求項1之多元酚樹脂(X)，其中聚二烯骨架為聚丁二烯骨架。

【請求項7】如請求項1之多元酚樹脂(X)，其中酚性

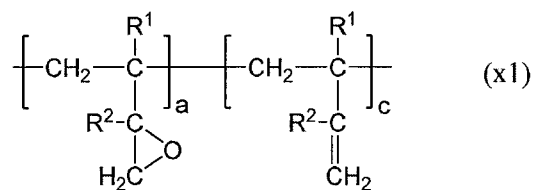
經基當量為200~1000g/eq.之範圍。

【請求項8】如請求項3之多元酚樹脂(X)，其中環氧基當量為3000g/eq.以上。

【請求項9】如請求項3之多元酚樹脂(X)，其中環氧基與酚性羥基之莫耳比率(環氧基：酚性羥基)為80：20~0：100之範圍。

【請求項10】如請求項1之多元酚樹脂(X)，其係環氧基改質聚二烯化合物(x1)與巰基酚化合物(x2)之反應物。

【請求項11】如請求項10之多元酚樹脂(X)，其中環氧基改質聚二烯化合物(x1)包含下述式(x1)表示之結構；



(式中，

$\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 係分別獨立表示氫原子、甲基或乙基，

$a$ 及 $c$ 表示各結構單位之平均數)。

【請求項12】如請求項10之多元酚樹脂(X)，其中環氧基改質聚二烯化合物(x1)之環氧基當量為150~500g/eq.之範圍。

【請求項13】如請求項10之多元酚樹脂(X)，其中環氧基改質聚二烯化合物(x1)中之環氧基，與巰基酚化合物(x2)之反應莫耳比率(環氧基：巰基酚化合物)，為100：10~100：100之範圍。

【請求項14】如請求項10之多元酚樹脂(X)，其中未

反應之巰基酚化合物(x2)之含量為10質量%以下。

【請求項15】一種如請求項1~14中任一項之多元酚樹脂(X)之製造方法，其係使環氧基改質聚二烯化合物(x1)與巰基酚化合物(x2)反應。

【請求項16】如請求項15之多元酚樹脂(X)之製造方法，其中反應溫度為30~150℃之範圍。

【請求項17】如請求項15之多元酚樹脂(X)之製造方法，其中實質上不使用反應觸媒。

【請求項18】一種樹脂組成物，其含有如請求項1~14中任一項之多元酚樹脂(X)。

【請求項19】如請求項18之樹脂組成物，其係熱硬化性樹脂組成物或光硬化性樹脂組成物。

【請求項20】如請求項18之樹脂組成物，其進一步含有熱硬化性樹脂。

【請求項21】如請求項18之樹脂組成物，其進一步含有無機填充材。

【請求項22】如請求項18之樹脂組成物，其係印刷配線板之絕緣層用。

【請求項23】如請求項18之樹脂組成物，其係半導體密封用。

【請求項24】一種樹脂薄片，其包含支撐體，與設置於該支撐體上的如請求項18之樹脂組成物之層。

【請求項25】如請求項24之樹脂薄片，其中支撐體為熱可塑性樹脂薄膜或金屬箔。

【請求項 26】一種預浸物，其係於薄片狀纖維基材中含浸如請求項 18 之樹脂組成物而成。

【請求項 27】一種如請求項 18 之樹脂組成物之硬化物。

【請求項 28】一種印刷配線板，其包含由如請求項 18 之樹脂組成物之硬化物所構成的絕緣層。

【請求項 29】一種半導體晶片封裝，其包含由如請求項 18 之樹脂組成物之硬化物所構成的密封層。

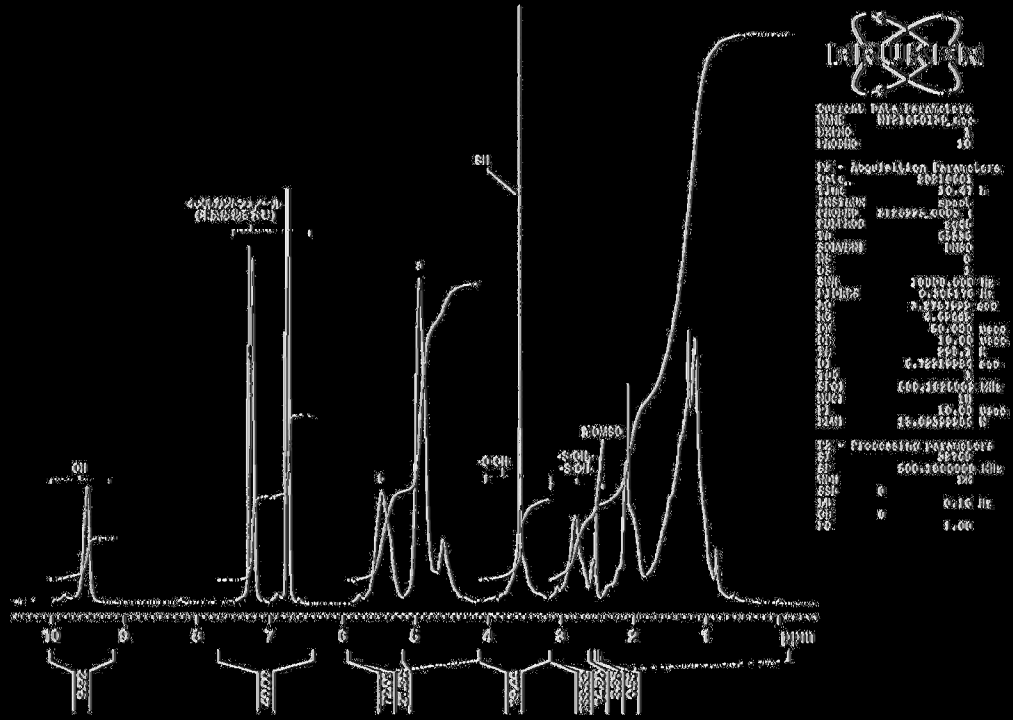
【請求項 30】如請求項 29 之半導體晶片封裝，其係扇出(Fan-Out)型封裝。

【請求項 31】一種半導體裝置，其包含如請求項 28 之印刷配線板。

【請求項 32】一種半導體裝置，其包含如請求項 29 之半導體晶片封裝。

(發明圖式)

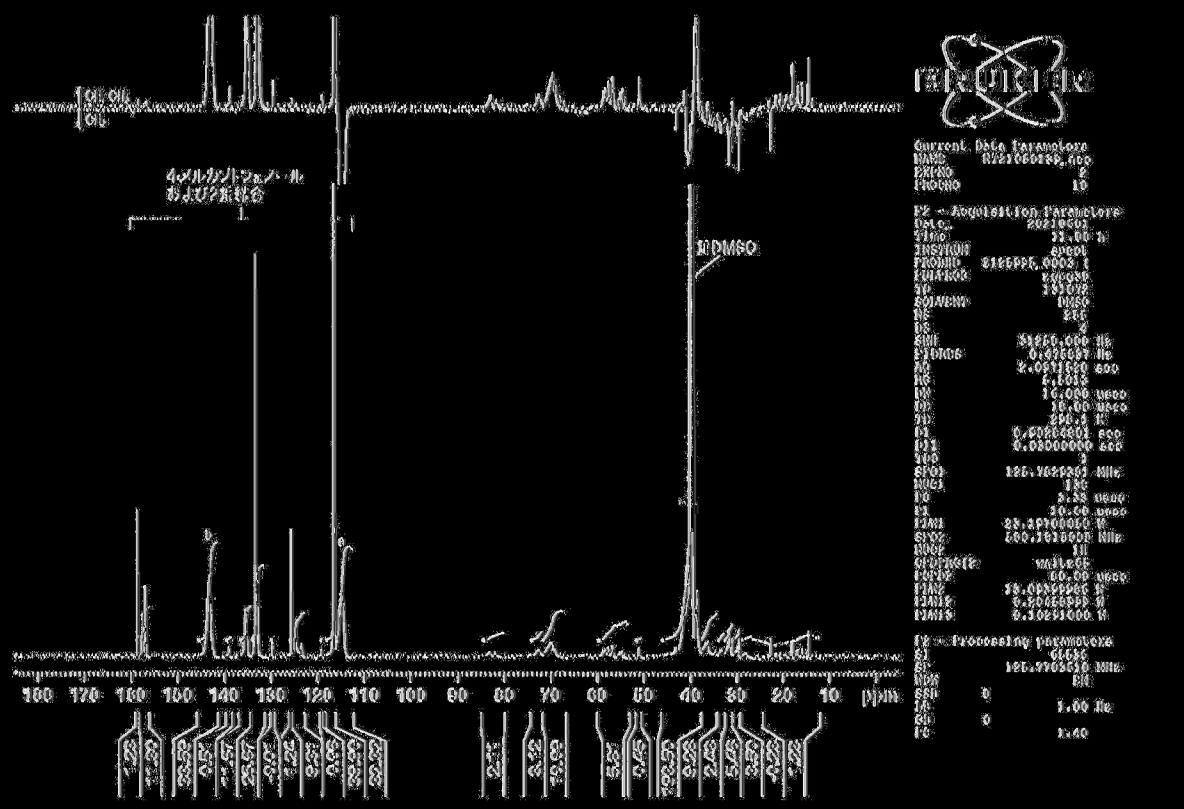
<sup>1</sup>H-NMR



Current Data Parameters  
 NAME: 202402812\_001  
 PRNO: 2  
 PROCNO: 10  
 EX - Acquisition Parameters  
 Date\_: 20240210  
 Time: 10:47:10  
 INSTRUM: spect  
 F2 (MHz): 500.136000  
 F1 (MHz): 125.760000  
 P1: 12.00  
 SFO1: 125.760000 MHz  
 SFO2: 500.136000 MHz  
 AQ: 1.00  
 PR: 0  
 SI: 0  
 SC: 0  
 SS: 0  
 ST: 0  
 SWH: 10.00 MHz  
 FIDRES: 0.200000 Hz  
 AQRES: 0.000000 Hz  
 F2 (MHz): 500.136000 MHz  
 F1 (MHz): 125.760000 MHz  
 P1: 12.00  
 SFO1: 125.760000 MHz  
 SFO2: 500.136000 MHz  
 AQ: 1.00  
 PR: 0  
 SI: 0  
 SC: 0  
 SS: 0  
 ST: 0  
 SWH: 10.00 MHz  
 FIDRES: 0.200000 Hz  
 AQRES: 0.000000 Hz  
 F2 (MHz): 500.136000 MHz  
 F1 (MHz): 125.760000 MHz  
 P1: 12.00  
 SFO1: 125.760000 MHz  
 SFO2: 500.136000 MHz  
 AQ: 1.00  
 PR: 0  
 SI: 0  
 SC: 0  
 SS: 0  
 ST: 0  
 SWH: 10.00 MHz  
 FIDRES: 0.200000 Hz  
 AQRES: 0.000000 Hz

(1a)

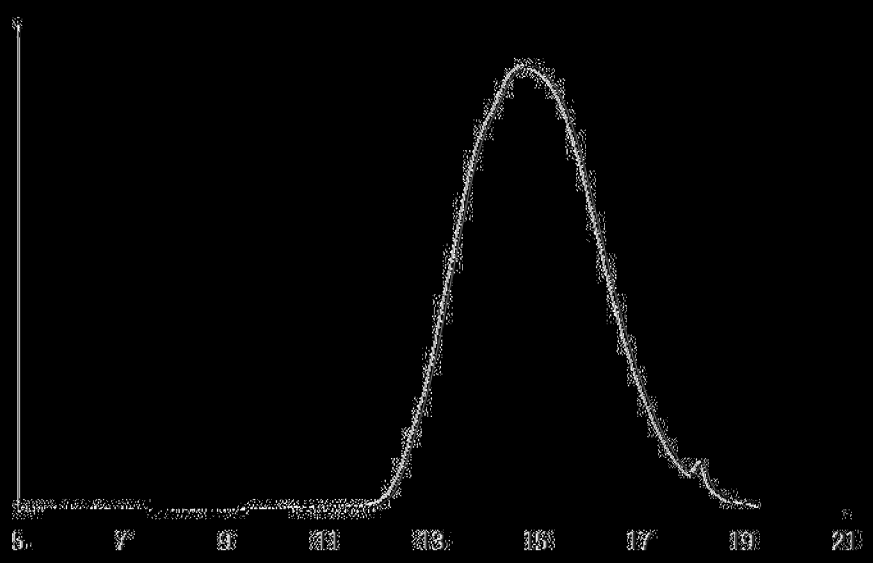
<sup>13</sup>C-NMR



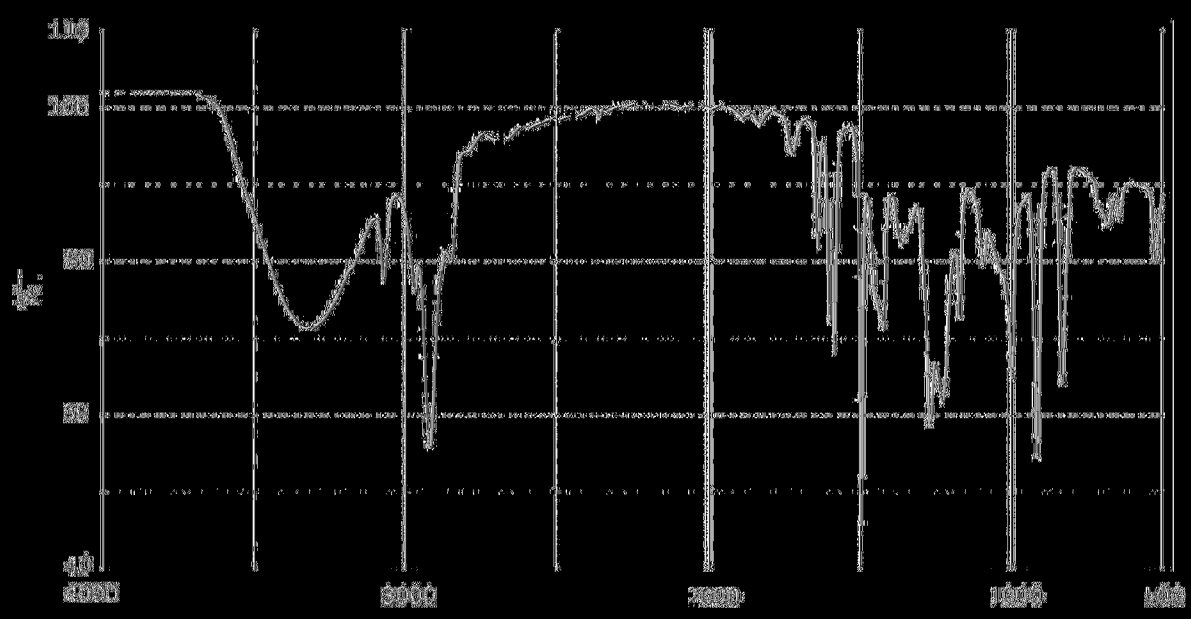
Current Data Parameters  
 NAME: 202402812\_001  
 PRNO: 2  
 PROCNO: 10  
 EX - Acquisition Parameters  
 Date\_: 20240210  
 Time: 11:00:10  
 INSTRUM: spect  
 F2 (MHz): 125.760000  
 F1 (MHz): 500.136000  
 P1: 12.00  
 SFO1: 125.760000 MHz  
 SFO2: 500.136000 MHz  
 AQ: 1.00  
 PR: 0  
 SI: 0  
 SC: 0  
 SS: 0  
 ST: 0  
 SWH: 10.00 MHz  
 FIDRES: 0.200000 Hz  
 AQRES: 0.000000 Hz  
 F2 (MHz): 125.760000 MHz  
 F1 (MHz): 500.136000 MHz  
 P1: 12.00  
 SFO1: 125.760000 MHz  
 SFO2: 500.136000 MHz  
 AQ: 1.00  
 PR: 0  
 SI: 0  
 SC: 0  
 SS: 0  
 ST: 0  
 SWH: 10.00 MHz  
 FIDRES: 0.200000 Hz  
 AQRES: 0.000000 Hz  
 F2 (MHz): 125.760000 MHz  
 F1 (MHz): 500.136000 MHz  
 P1: 12.00  
 SFO1: 125.760000 MHz  
 SFO2: 500.136000 MHz  
 AQ: 1.00  
 PR: 0  
 SI: 0  
 SC: 0  
 SS: 0  
 ST: 0  
 SWH: 10.00 MHz  
 FIDRES: 0.200000 Hz  
 AQRES: 0.000000 Hz

(1b)

7C0258

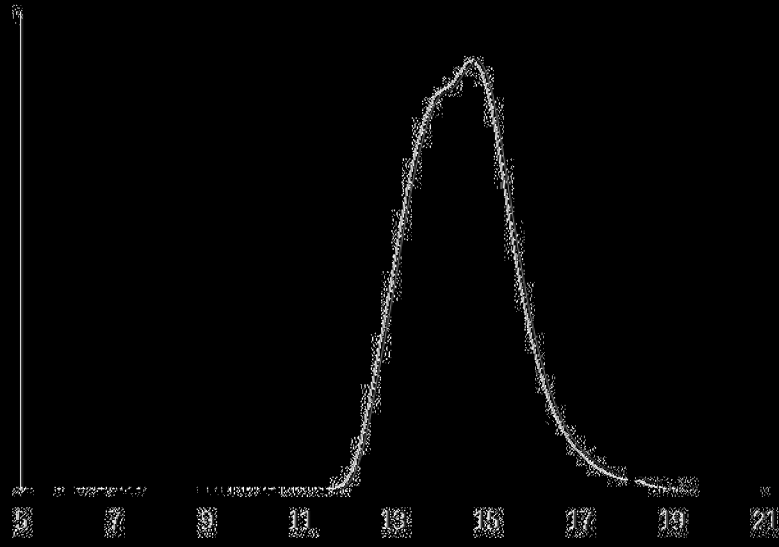


$|\hat{H}| 1c)$

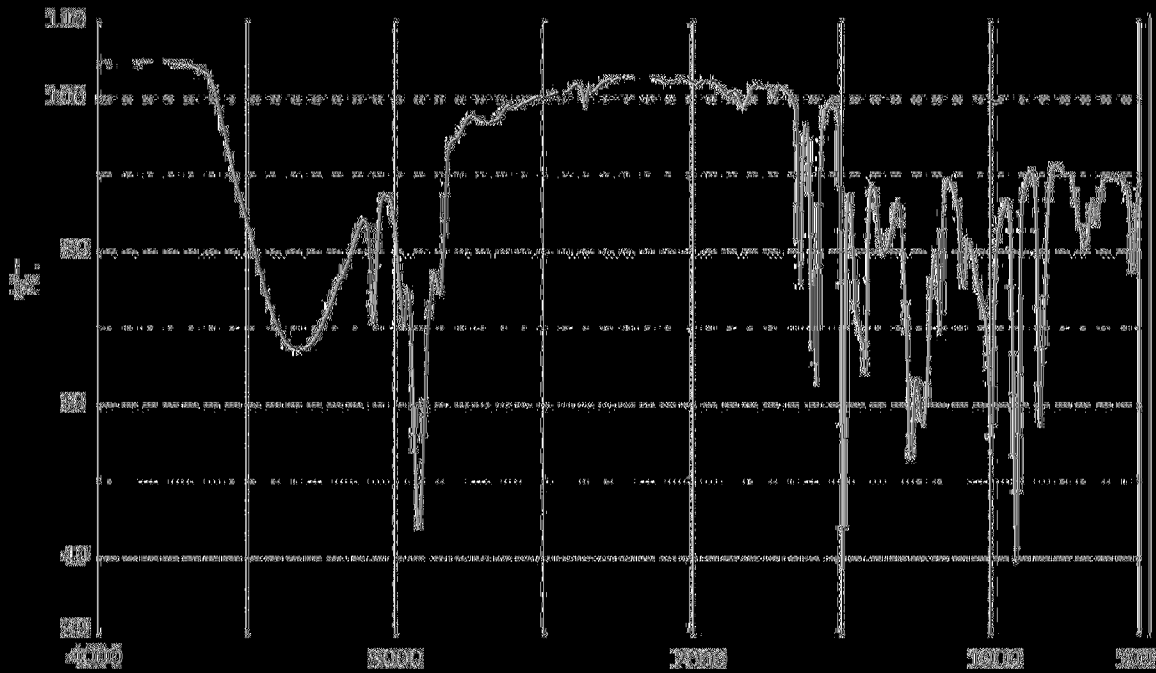


波数 [cm-1]

$|\hat{H}| 1d)$

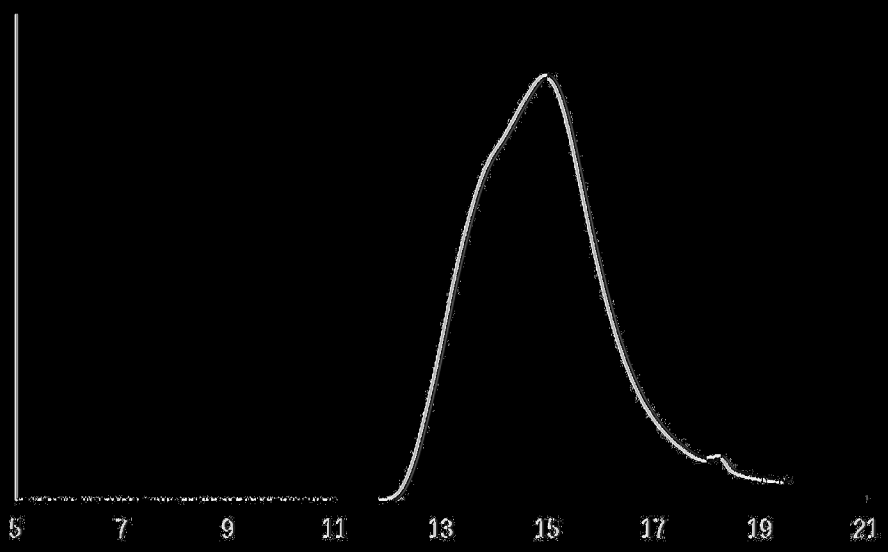


(圖 2a)

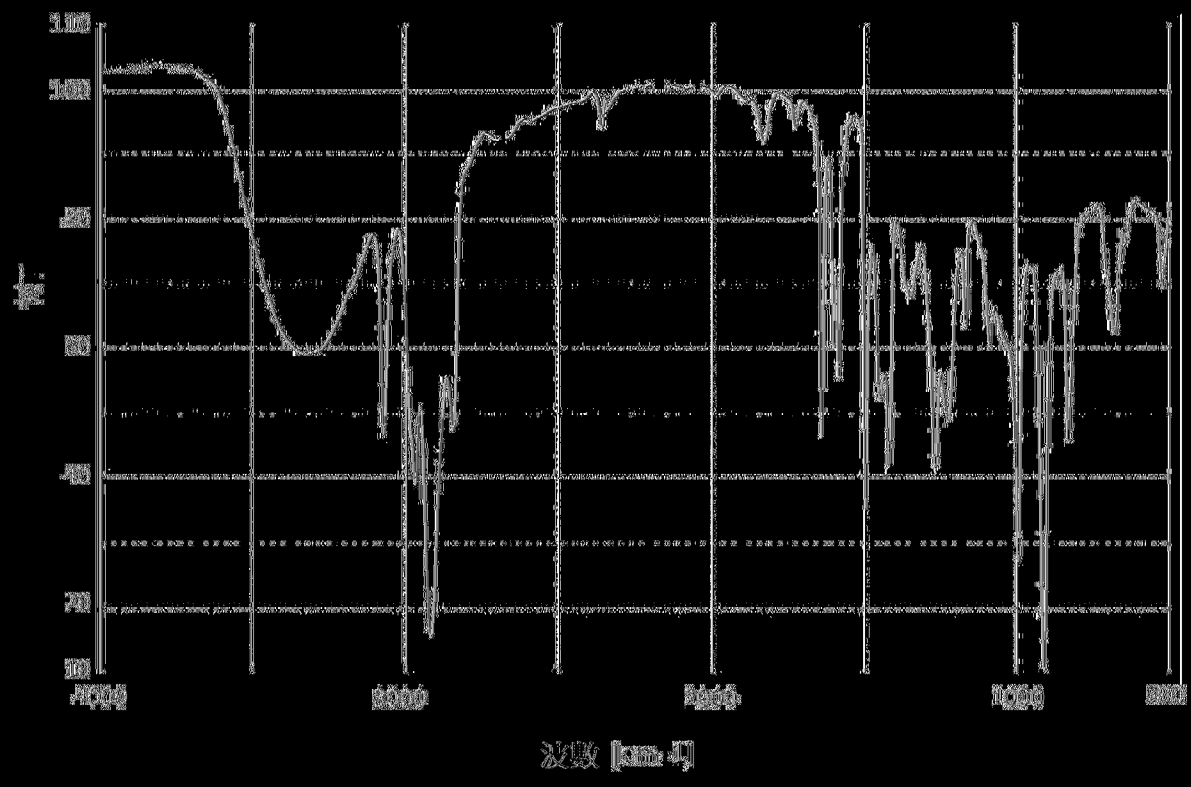


波數 [cm-1]

(圖 2b)



(圖 3a)



(圖 3b)