



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

酚樹脂、酚樹脂混合物、環氧樹脂、環氧樹脂組成物及該等之硬化物

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種適於要求耐熱性之電氣電子材料用途之酚樹脂、酚樹脂混合物、環氧樹脂、環氧樹脂組成物、及該等之硬化物。

## 【先前技術】

【0002】 環氧樹脂組成物因作業性及其硬化物之優異之電氣特性、耐熱性、接著性、耐濕性(耐水性)等而廣泛用於電氣/電子零件、構造用材料、接著劑、塗料等領域。

【0003】 然而，近年來，於電氣/電子領域中，伴隨其發展，要求進一步提高以樹脂組成物之高純度化為首之耐濕性、密接性、介電特性、用以使填料(無機或有機填充劑)高填充之低黏度化、用以縮短成型週期之反應性提昇等各特性。又，作為構造材料，於航太材料、娛樂/運動器具用途等中，要求輕量且機械物性優異之材料。尤其是關於半導體密封領域、基板(基板本身、或其周邊材料)，隨著該半導體之變遷而變得複雜，變得薄層化、堆疊化、系統化、立體化，要求非常高水準之耐熱性或高流動性等要求特性。再者，尤其是隨著擴大至塑膠封裝之車載用途，更加嚴格要求提高耐熱性。具體而言，因半導體之驅動溫度之上升，而要求 150°C 以上之耐熱性。為了提高環氧樹脂之耐熱性，有效的是提高官能基密度，反之，

吸水率及介電常數之提高會造成不良影響（非專利文獻 1、非專利文獻 2）。

【0004】 因此，先前以來，要求兼顧耐熱性及吸水率或介電常數等各特性之環氧樹脂。作為耐熱性良好之環氧樹脂，嘗試丙酮與間苯二酚之反應，開發有如專利文獻 1、專利文獻 2、非專利文獻 3 所示之具有黃烷結構及螺二氫苯并哌喃（spirochroman）結構之酚樹脂及環氧樹脂。然而，專利文獻 1 所記載之黃烷結構雖顯示出高耐熱性，但官能基密度依然高，難以兼顧上述各物性。專利文獻 2 所記載之螺二氫苯并哌喃結構由於僅將單體成分單離而使用，故而未發揮母體骨架之鍵結所產生之硬化網狀結構之剛性，從而耐熱性依然不充分。進而，於專利文獻 3 中揭示有一種具有螺二氫苯并哌喃結構之環氧樹脂，但僅使用單體成分，並未揭示低聚物成分及混合物，其性能不明確。

【0005】

專利文獻 1：日本特開 2010-275221 號公報

專利文獻 2：日本特開 2002-193970 號公報

專利文獻 3：日本特開平 10-60091 號公報

【0006】

非專利文獻 1：“2008 年 STRJ 報告 半導體藍圖專業委員會 2008 年度報告”，第 8 章，p1-17，[online]，2009 年 3 月，JEITA 電子資訊技術產業協會社團 半導體技術藍圖專業委員會，[2012 年 5 月 30 日檢索]，網際網路 <URL：http://strj-jeita.elisasp.net/strj/nenjihoukoku-2008.cfm >

非專利文獻 2：高倉信之等，松下電工技報 與車相關之裝置技術 車載用高溫動作 IC，74 號，日本，2001 年 5 月 31 日，35-40 頁

非專利文獻 3：P. Livant 等，J. Org. Chem. 1997，Vol.62，737~742 頁

### 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 一般而言，已知於環氧樹脂中，耐熱性與吸水率、介電常數等各物性為取捨之關係。其原因在於，交聯密度提高，環氧基之開環結構增大。本發明之課題在於提供一種於要求耐熱性及低吸水率、低介電常數之半導體周邊材料中兼顧該等各物性之酚樹脂、酚樹脂混合物、環氧樹脂、環氧樹脂組成物及該等之硬化物。

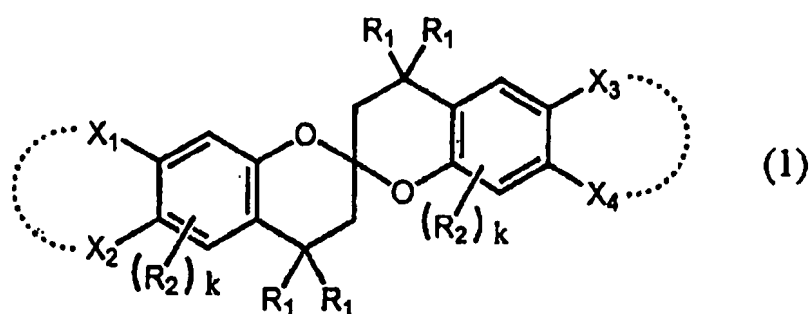
[解決課題之技術手段]

【0008】 本發明人等為了解決上述課題而努力研究，結果完成本發明。

即，本發明係關於下述（1）～（7）。

（1）一種酚樹脂，其於骨架中具有下述式（1）表示之結構，

【0009】

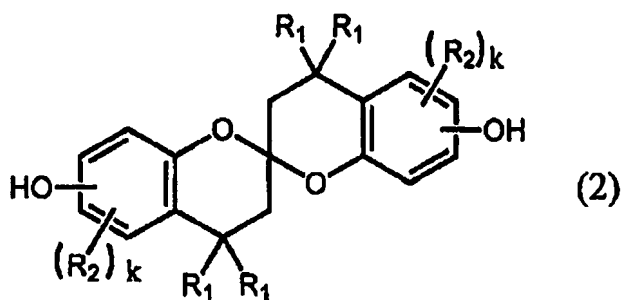


【0010】 （式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  分別獨立地存在， $R_1$ 、 $R_2$  表示氫原子、碳數 1~6 之烷基、羥基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基、或者經取代或未經取代之苯基， $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  表示氫原子或有機基，

其中至少 1 個表示羥基或經羥基取代之有機基； $X_1$  與  $X_2$ 、 $X_3$  與  $X_4$  亦可相互鍵結而形成環狀結構； $k$  表示 1~4)。

【0011】 (2) 一種酚樹脂混合物，其含有前項 (1) 之酚樹脂及下述式 (2) 表示之酚化合物，

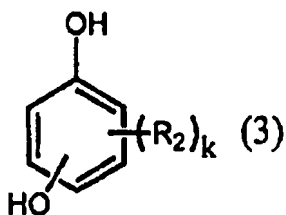
【0012】



【0013】 (式中， $R_1$ 、 $R_2$  表示氫原子、碳數 1~6 之烷基、羥基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基或者經取代或未經取代之苯基； $k$  表示 1~4)。

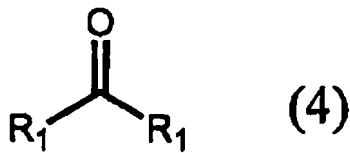
【0014】 (3) 如前項 (1) 或 (2) 之酚樹脂或酚樹脂混合物，其係使下述式 (3) 表示之化合物與下述式 (4) 表示之化合物進行反應而獲得，

【0015】



【0016】 (式 (3) 中， $R_2$  表示氫原子或碳數 1~6 之烷基、羥基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基、或者經取代或未經取代之苯基， $k$  表示 1~4)

【0017】



【0018】（式（4）中，R<sub>1</sub>表示氫原子或碳數 1~6 之烷基、羥基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基、或者經取代或未經取代之苯基）。

【0019】（4）如前項（1）至（3）中任一項之酚樹脂或酚樹脂混合物，其羥基當量為 120~500 g/eq.。

（5）一種環氧樹脂，其係使表鹵醇（epihalohydrin）與前項（1）至（4）中任一項之酚樹脂或酚樹脂混合物進行反應而獲得。

（6）一種環氧樹脂組成物，其含有前項（1）至（4）中任一項之酚樹脂或酚樹脂混合物、及環氧樹脂。

（7）一種環氧樹脂組成物，其含有前項（5）之環氧樹脂及硬化劑，並任意地含有硬化促進劑。

（8）一種硬化物，其係使前項（6）或（7）之環氧樹脂組成物硬化而獲得。

#### [發明之效果]

【0020】 本發明之酚樹脂及環氧樹脂係具有螺二氫苯并哌喃低聚物結構之新穎之酚樹脂、環氧樹脂。藉由獲得此種酚樹脂或環氧樹脂，可獲得兼顧耐熱性與低吸水率、低介電常數等相反特性之樹脂。進而，本發明之酚樹脂及環氧樹脂具有高密接性。

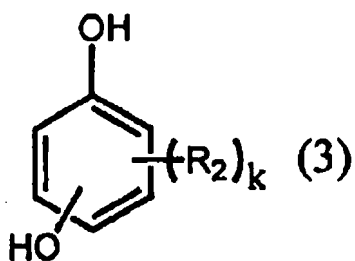
#### 【圖式簡單說明】

無

**【實施方式】**

【0021】 本發明之於骨架中具有上述通式(1)表示之結構之酚樹脂(以下，稱為「本發明之酚樹脂」)例如可藉由使二羥基苯類(a)與羰基類(b)反應並進行精製等而獲得。

首先，對二羥基苯類(a)進行說明。二羥基苯類(a)係下述式(3)表示之化合物。

**【0022】**

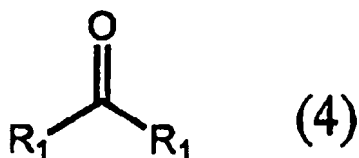
【0023】 (式(3)中， $R_2$ 表示氫原子或碳數1~6之烷基、羥基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基、或者經取代或未經取代之苯基， $k$ 表示1~4)

【0024】 作為二羥基苯類(a)之具體例，可例示：鄰苯二酚、3-甲基鄰苯二酚、4-第三丁基鄰苯二酚、3,5-二-第三丁基鄰苯二酚、間苯二酚、2-甲基間苯二酚、5-甲基間苯二酚、2,5-二甲基間苯二酚、4-丁基間苯二酚、4-己基間苯二酚、對苯二酚、2-甲基對苯二酚、2,6-二甲基對苯二酚、2,3-二甲基對苯二酚、2,3,5-三甲基對苯二酚、2-第三丁基對苯二酚、2,5-二-第三丁基對苯二酚等，但並不限定於該等。較佳為鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚，尤佳為間苯二酚。此處，為了獲得式(1)中

之低聚物結構，可尤佳地使用間苯二酚。

【0025】 其次，對羰基類 (b) 進行說明。羰基類 (b) 為下述式 (4) 表示之化合物。

【0026】



【0027】 (式 (4) 中， $\text{R}_1$  表示氫原子或碳數 1~6 之烷基、羥基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基、或者經取代或未經取代之苯基)

【0028】 作為此種羰基類 (b) 之具體例，可例示：甲醛、乙醛、苯甲醛、4-羥基苯甲醛、丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、3-甲基-2-丁酮、甲基異丁基酮、3-戊酮、2-甲基-3-戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮、苯乙酮、二苯甲酮、4,4'-二羥基二苯甲酮等，但並不限定於該等。較佳為丙酮、甲基乙基酮，尤佳為丙酮。

【0029】 本發明之酚樹脂係藉由在酸性條件下使式 (3) 表示之化合物之一種以上與式 (4) 表示之化合物進行縮合反應而獲得。再者，亦可於鹼性條件下進行反應，但較佳為於酸性條件下進行反應。

式 (4) 表示之化合物相對於式 (3) 表示之化合物 1 莫耳而通常使用 0.25~5.0 莫耳，較佳為使用 0.3~2.5 莫耳。

【0030】 於酸性條件下進行縮合反應之情形時，可使用之酸性觸媒並無特別限定，可列舉：甲苯磺酸、二甲苯磺酸、草酸等有機酸觸媒；鹽酸、硫酸等無機酸觸媒。該等可單獨使用，亦可併用複數種。酸性觸媒之使用量相對於式 (3) 表示之化合物 1 莫耳而通常為 0.001~15 莫耳，較佳為 0.002

~10 莫耳。

於鹼性條件下進行縮合反應之情形亦可同樣地進行，所使用之鹼性觸媒只要為公知者則並無特別限定。

【0031】 於獲得本發明之酚樹脂之反應中，亦可視需要使用溶劑。作為可使用之溶劑，只要並非例如羰基類般具有與式(4)表示之化合物之反應性者則並無特別限制，就使原料之式(3)表示之化合物容易溶解之方面而言，較佳為使用醇類、芳香族烴類作為溶劑。

作為可使用之溶劑之具體例，可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇等醇類；二甲基砜、二甲基亞砜、四氫呋喃、二噁烷、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等非質子性極性溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族烴等，但並不限定於該等。

於使用溶劑之情形時，使用量並無特別限制，例如，相對於式(3)表示之化合物 1 莫耳可使用 100~500 重量份。

【0032】 反應溫度通常為 10~150°C，較佳為 30~130°C，尤佳為 50°C~100°C。反應時間通常為 0.5~20 小時，但根據原料化合物之種類，反應性有差異，因此並不限定於此。

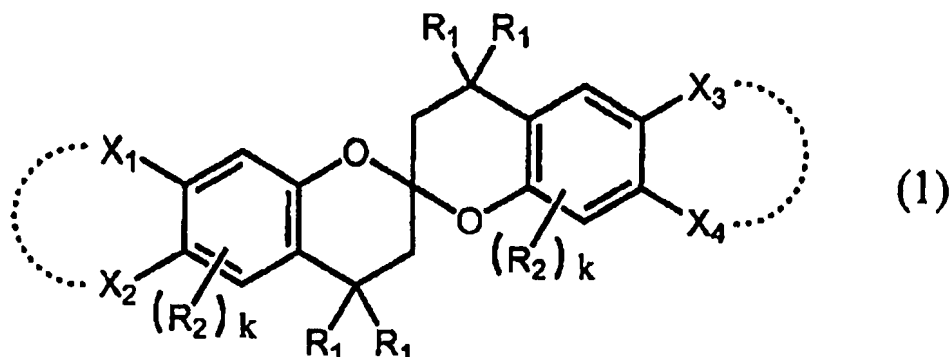
【0033】 反應結束後，使用鹼中和酸觸媒。作為鹼並無特別限定，可例示：氫氧化鈉、碳酸鈉、三聚磷酸鈉、氨等。此時，為了使鹼均勻地分散，較佳為以水溶液之形式緩慢滴加。

【0034】 反應結束後，於作為樹脂取出之情形時，將反應物水洗後或不經水洗地在加熱減壓下自反應液去除未反應物或溶劑等。為了有效率地去除未反應物，亦可於水蒸氣蒸餾或鹼性條件下進行水洗。於以結晶之形式取出之情形時，藉由向大量水中滴加反應液而使結晶析出。

【0035】 以此方式獲得之本發明之酚樹脂成為於骨架中具有下述式

(1) 表示之結構之酚樹脂。

【0036】



【0037】 (式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  分別獨立地存在， $R_1$ 、 $R_2$  表示氫原子或碳數 1~6 之烷基、羥基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基、或亦可具有該等取代基之苯基， $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  表示氫原子或有機基，其中至少 1 個表示羥基或經羥基取代之有機基； $X_1$  與  $X_2$ 、 $X_3$  與  $X_4$  亦可相互鍵結而形成環狀結構； $k$  表示 1~4)

【0038】 式 (1) 表示之酚樹脂具體而言例如為下述式 (5)、下述式 (6)、下述式 (7) 表示之酚樹脂。然而，本發明之式 (1) 表示之酚樹脂並不應由該等具體例限定性地進行解釋。

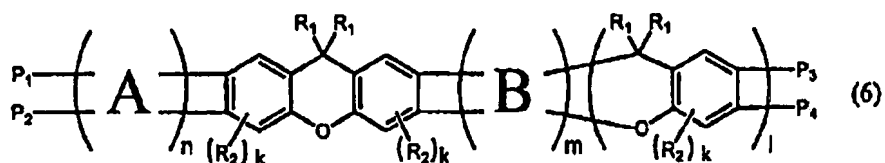
【0039】



【0040】 (式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $k$  表示與上述相同之含義； $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$ 、 $P_4$  表示氫原子或碳數 1~6 之烷基、羥基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基、或亦可具有該等取代基之苯基，其中至少 1 個以上表示羥基； $n$ 、 $m$  表

示 0 以上之整數；其中，排除  $n=m=0$  之情形)

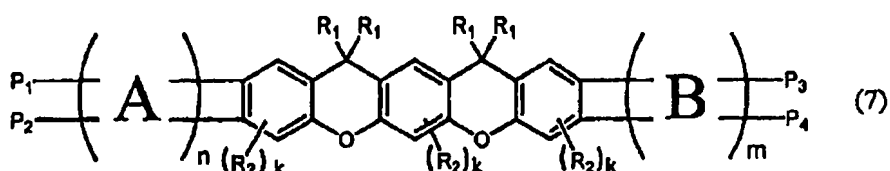
【0041】



【0042】 (式中，A、B、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$ 、 $P_4$ 、 $k$  表示與上述相同

之含義， $l$ 、 $n$ 、 $m$  表示 0 以上之整數；其中，排除  $n=m=0$  之情形)

【0043】



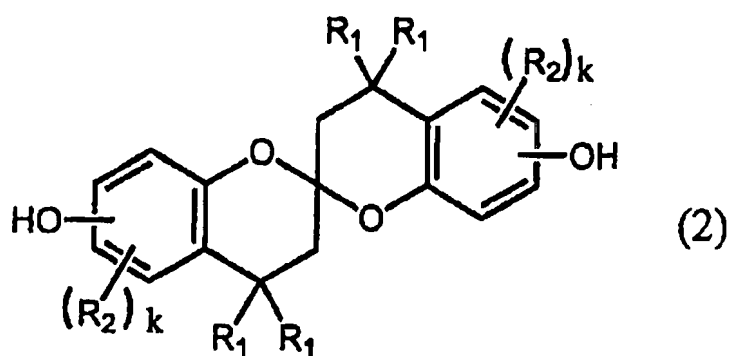
【0044】 (式中，A、B、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$ 、 $P_4$ 、 $k$  表示 1~4， $n$ 、 $m$

表示 0 以上之整數；其中，排除  $n=m=0$  之情形)

【0045】 又，本發明之酚樹脂混合物含有本發明之酚樹脂及式 (2)

表示之化合物。

【0046】



【0047】 (式中， $R_1$ 、 $R_2$  表示氫原子或碳數 1~6 之烷基、羥基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基、或亦可具有該等取代基之苯基， $k$  表示 1~4)

【0048】 於本發明之酚樹脂混合物中，關於式(2)表示之化合物之含量，於液相層析法(HPLC)之274 nm下之峰面積中通常為10~95面積%，較佳為20~80面積%，進而較佳為25~70面積%。若式(2)表示之化合物之含有率小於10面積%，則有凝膠化之擔憂，若多於95面積%，則有耐熱性變差之情形。

【0049】 本發明之酚樹脂混合物可藉由使上述本發明之酚樹脂之製造方法例中所使用的上述式(3)表示之化合物與上述式(4)表示之化合物進行反應而獲得。

【0050】 本發明之酚樹脂或酚樹脂混合物(以下，稱為「本發明之酚樹脂等」)之重量平均分子量通常為300~2,000，較佳為320~1,500，更佳為340~1,000。羥基當量通常為120~500 g/eq，較佳為130~400 g/eq，更佳為140~300 g/eq。軟化點通常為70~200°C，較佳為80~180°C，更佳為100~160°C。

本發明之酚樹脂等作為氰酸酯樹脂、環氧樹脂等之樹脂原料是有用的。

【0051】 其次，對本發明之環氧樹脂進行說明。

本發明之環氧樹脂係藉由使利用上述方法所獲得之本發明之酚樹脂等與表鹵醇於溶劑中進行反應並進行環氧化而獲得。此處，亦可對本發明之酚樹脂等併用除本發明之酚樹脂等以外之酚化合物。

作為可併用之除本發明之酚樹脂等以外之酚化合物，只要為通常用作環氧樹脂之原料之酚化合物，則可無特別限制地使用。

藉由使用本發明之環氧樹脂，可獲得顯示優異之熔點且具有高耐熱性之硬化物。

【0052】 於獲得本發明之環氧樹脂之反應中，作為表鹵醇，可使用表氯醇、 $\alpha$ -甲基表氯醇、 $\beta$ -甲基表氯醇、表溴醇等，較佳為工業上容易獲取之表氯醇。表鹵醇之使用量相對於本發明之酚樹脂等之羥基 1 莫耳而通常為 2~20 莫耳，較佳為 2~15 莫耳，尤佳為 2~8 莫耳。通常，環氧樹脂係藉由如下反應而獲得，即，於鹼金屬氧化物之存在下使酚化合物與表鹵醇加成，繼而使所生成之 1,2-鹵醇醚基開環而進行環氧化。此時，藉由如上所述般以明顯較通常少之量使用表鹵醇，可增大環氧樹脂之分子量並且擴大分子量分佈。其結果，所獲得之環氧樹脂可作為具有相對較低之軟化點之樹脂狀物自體系中取出，且顯示優異之溶劑溶解性。

【0053】 又，於環氧化時，於反應進行方面，較佳為添加甲醇、乙醇、異丙醇等醇類、二甲基砜、二甲基亞砜、四氫呋喃、二噁烷等非質子性極性溶劑等而進行反應。其中，較佳為醇類，利用醇溶劑之極性，可效率良好地進行環氧化時之離子反應，能夠以高純度獲得環氧樹脂。作為可使用之醇溶劑，較佳為甲醇、乙醇、異丙醇。其中，就與環氧樹脂之相溶性之觀點而言，尤佳為使用甲醇。

【0054】 於使用上述醇類之情形時，其使用量相對於表鹵醇之使用量而通常為 2~50 質量%，較佳為 4~35 質量%。又，於使用非質子性極性溶劑之情形時，相對於表鹵醇之使用量而通常為 5~100 質量%，較佳為 10~80 質量%。

【0055】 作為可用於環氧化反應之鹼金屬氫氧化物，可列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀等，該等可直接使用固形物，或者亦可使用其水溶液。於使用水溶液之情形時，亦可為如下方法：連續地向反應體系內添加該鹼金屬

氫氧化物之水溶液，並且藉由分液而自於減壓下或常壓下連續餾出之水與表鹵醇之混合液中將水去除，從而僅使表鹵醇連續地返回至反應體系內。鹼金屬氫氧化物之使用量相對於本發明之酚樹脂等之羥基 1 莫耳而通常為 0.9~3.0 莫耳，較佳為 1.0~2.5 莫耳，更佳為 1.0~2.0 莫耳，尤佳為 1.0~1.3 莫耳。

又，於環氧化反應中，尤其是藉由使用薄片狀之氫氧化鈉，與使用製成水溶液之氫氧化鈉相比，可顯著降低所獲得之環氧樹脂所含之鹵素量，因此較佳。進而較佳為將該薄片狀之氫氧化鈉分批添加至反應體系內。藉由進行分批添加，可防止反應溫度之急劇降低，藉此可防止生成作為雜質之 1,3-鹵醇體或鹵亞甲基 (halomethylene) 體，因此較佳。

【0056】 為了促進環氧化反應，較佳為添加氯化四甲基銨、溴化四甲基銨、氯化三甲基苄基銨等四級銨鹽作為觸媒。作為四級銨鹽之使用量，相對於本發明之酚樹脂等之羥基 1 莫耳而通常為 0.1~15 g，較佳為 0.2~10 g。

【0057】 反應溫度通常為 30~90°C，較佳為 35~80°C。反應時間通常為 0.5~10 小時，較佳為 1~8 小時。其中，於使用醇溶劑之情形時，較佳為 50°C~90°C，更佳為 60~85°C，尤佳為 70~80°C。

反應結束後，將反應物水洗後或不經水洗地於加熱減壓下自反應液去除表鹵醇或溶劑等。又，為了進一步減少所獲得之環氧樹脂中所含之鹵素量，亦可將所回收之本發明之環氧樹脂溶解於甲苯、甲基異丁基酮等溶劑，並添加氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物之水溶液而進行反應，從而確實地閉環。於此情形時，鹼金屬氫氧化物之使用量相對於本發明之酚樹

脂等之羥基 1 莫耳而通常為 0.01~0.3 莫耳，較佳為 0.05~0.2 莫耳。反應溫度通常為 50~120°C，反應時間通常為 0.5~2 小時。

【0058】 反應結束後，藉由過濾、水洗等去除所生成之鹽，進而於加熱減壓下將溶劑蒸餾去除，藉此獲得本發明之環氧樹脂。又，於本發明之環氧樹脂以結晶之形式析出之情形時，亦可於將所生成之鹽溶解於大量水之後，濾取本發明之環氧樹脂之結晶。

以此方式獲得之本發明之環氧樹脂具有式 (1) 表示之本發明之酚樹脂所含之羥基經環氧丙基化之結構，亦可混入一定量之式 (2) 表示之酚化合物之環氧丙基化物。此處，關於所獲得之環氧樹脂，該樹脂中，式 (2) 表示之酚化合物之環氧丙基化物於液相層析法 (HPLC) 之 274 nm 下之峰面積中，通常含有 10~95 面積%，較佳為含有 20~80 面積%，進而較佳為含有 25~70 面積%。若式 (2) 表示之酚化合物之環氧丙基化物之含有率少於 10 面積%，則有凝膠化之擔憂，若多於 95 面積%，則有耐熱性變差之情形。

【0059】 本發明之環氧樹脂之重量平均分子量通常為 300~2,000，較佳為 320~1,500，更佳為 340~1,000。環氧當量通常為 180~550 g/eq，較佳為 190~450 g/eq，更佳為 200~350 g/eq。軟化點通常為 50~180°C，較佳為 60~160°C，更佳為 70~150°C。

【0060】 如上所述般使用薄片狀之氫氧化鈉所獲得之本發明之環氧樹脂之總鹵素量通常為 1800 ppm 以下，較佳為 1600 ppm 以下，進而較佳為 1300 ppm 以下。總鹵素量過多者會對硬化物之硬化物性造成不良影響，而且會作為未交聯之末端而殘留，故而有硬化時之熔解狀態時之分子彼此不進行配向而導致硬化物性降低的擔憂。

【0061】 以下，對本發明之環氧樹脂組成物進行記載。本發明之環氧樹脂組成物含有本發明之環氧樹脂及本發明之酚樹脂等之至少任一種作為必需成分。

【0062】 於本發明之環氧樹脂組成物中，本發明之環氧樹脂可單獨使用或者與其他環氧樹脂併用。

【0063】 作為其他環氧樹脂之具體例，可列舉：雙酚類（雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、聯苯酚、雙酚 AD 及雙酚 I 等）或酚類（苯酚、經烷基取代之苯酚、經芳香族取代之苯酚、萘酚、經烷基取代之萘酚、二羥基苯、經烷基取代之二羥基苯及二羥基萘等）與各種醛（甲醛、乙醛、烷基醛、苯甲醛、經烷基取代之苯甲醛、羥基苯甲醛、萘甲醛、戊二醛、苯二甲醛、巴豆醛及桂皮醛等）之縮聚物、二甲苯等芳香族化合物和甲醛之縮聚物與酚類的縮聚物、酚類與各種二烯化合物（二環戊二烯、萘烯類、乙烯基環己烯、降莖二烯（norbornadiene）、乙烯基降莖烯、四氫茚、二乙烯基苯、二乙烯基聯苯、二異丙烯基聯苯、丁二烯及異戊二烯等）之聚合物、酚類與酮類（丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、苯乙酮及二苯甲酮等）之縮聚物、酚類與芳香族二甲醇類（苯二甲醇及聯苯二甲醇等）之縮聚物、酚類與芳香族二氯甲基類（ $\alpha, \alpha'$ -二氯二甲苯及二氯甲基聯苯等）之縮聚物、酚類與芳香族雙烷氧基甲基類（雙甲氧基甲基苯、雙甲氧基甲基聯苯及雙苯氧基甲基聯苯等）之縮聚物、雙酚類與各種醛之縮聚物、以及將醇類等環氧丙基化後之環氧丙基醚系環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、環氧丙基胺系環氧樹脂、環氧丙基酯系環氧樹脂等，只要為通常所使用之環氧樹脂，則並不限定於該等。該等可僅使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0064】 於併用其他環氧樹脂之情形時，本發明之環氧樹脂於本發明之環氧樹脂組成物中之總環氧樹脂成分中所占的比率較佳為 30 質量%以上，更佳為 40 質量%以上，進而較佳為 70 質量%以上，尤佳為 100 質量%（不併用其他環氧樹脂之情形）。然而，於將本發明之環氧樹脂用作環氧樹脂組成物之改質劑之情形時，較佳為以於總環氧樹脂中成為 1~30 質量%之比率添加。

【0065】 作為可用於本發明之環氧樹脂組成物中之硬化劑，例如可列舉：胺系化合物、酸酐系化合物、醯胺系化合物及酚系化合物等。將該等其他硬化劑之具體例示於下述（a）~（e）。然而，可用於本發明之硬化劑不應由該等具體例限定性地進行解釋。

（a）胺系化合物：二胺基二苯甲烷、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、二胺基二苯基砵、異佛爾酮二胺及萘二胺等

（b）酸酐系化合物：鄰苯二甲酸酐、1,2,4-苯三甲酸酐、焦蜜石酸酐、順丁烯二酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基耐地酸酐（methyl nadic acid anhydride）、六氫鄰苯二甲酸酐及甲基六氫鄰苯二甲酸酐等

（c）醯胺系化合物：二氰二胺、或者由次亞麻油酸之二聚物與乙二胺所合成之聚醯胺樹脂等

【0066】 （d）酚系化合物：多酚類（雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、萘雙酚、蒽二酚、4,4'-二羥基聯苯、2,2'-二羥基聯苯、3,3',5,5'-四甲基-（1,1'-聯苯）-4,4'-二酚、對苯二酚、間苯二酚、萘二酚、三-（4-羥基苯基）甲烷及 1,1,2,2-四（4-羥基苯基）乙烷等）；藉由酚類（例如，苯酚、經烷

基取代之苯酚、萘酚、經烷基取代之萘酚、二羥基苯及二羥基萘等) 與醛類 ( 甲醛、乙醛、苯甲醛、對羥基苯甲醛、鄰羥基苯甲醛及糠醛等)、酮類 ( 對羥基苯乙酮及鄰羥基苯乙酮等)、或二烯類 ( 二環戊二烯及三環戊二烯等) 之縮合所獲得的酚樹脂；藉由上述酚類與經取代之聯苯類 ( 4,4'-雙 ( 氯甲基) -1,1'-聯苯及 4,4'-雙 ( 甲氧基甲基) -1,1'-聯苯等)、或經取代之苯類 ( 1,4-雙 ( 氯甲基) 苯、1,4-雙 ( 甲氧基甲基) 苯及 1,4-雙 ( 羥基甲基) 苯等) 等之縮聚所獲得之酚樹脂；上述酚類及/或上述酚樹脂之改質物；四溴雙酚 A 及溴化酚樹脂等鹵化酚類

(e) 其他：咪唑類、BF<sub>3</sub>-胺錯合物、胍衍生物

**【0067】** 於該等其他硬化劑中，二胺基二苯甲烷、二胺基二苯基砒及萘二胺等胺系化合物、以及鄰苯二酚與醛類、酮類、二烯類、經取代之聯苯類或經取代之苯類之縮合物等具有活性氫基鄰接之結構之硬化劑有助於環氧樹脂之排列，因此較佳。

其他硬化劑可單獨使用，亦可併用複數種。於併用其他硬化劑之情形時，本發明之酚樹脂等於本發明之環氧樹脂組成物中之總硬化劑成分中所占的比率較佳為 20 質量%以上，更佳為 30 質量%以上，進而較佳為 70 質量%以上，尤佳為 100 質量% ( 不併用其他硬化劑之情形)。

於本發明之環氧樹脂組成物中，包含本發明之酚樹脂等之所有硬化劑之使用量相對於所有環氧樹脂之環氧基 1 當量而較佳為 0.5~2.0 當量，尤佳為 0.6~1.5 當量。

**【0068】** 本發明之環氧樹脂組成物可視需要含有無機填充材料。

本發明之環氧樹脂組成物所含有之無機填充材料只要為公知者則並無

任何限制。作為無機填充材料之具體例，可列舉：氮化硼、氮化鋁、氮化矽、碳化矽、氮化鈦、氧化鋅、碳化鎢、氧化鋁、氧化鎂等無機粉末填充材料、合成纖維、陶瓷纖維等纖維質填充材料、著色劑等。該等無機填充材料之形狀可為粉末（塊狀、球狀）、單纖維、長纖維等之任一種。

本發明之環氧樹脂組成物中之無機填充材料之使用量相對於環氧樹脂組成物中之樹脂成分 100 質量份而通常為 2~1000 質量份。該等無機填充材料可僅使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

**【0069】** 本發明之環氧樹脂組成物亦可含有硬化促進劑。作為可使用之硬化促進劑，例如可列舉：2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-苯基咪唑及 2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑類；2-(二甲基胺甲基)苯酚、三乙二胺、三-二甲基胺甲基苯酚、三乙醇胺及 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7 等三級胺類；四丁基銨鹽、三異丙基甲基銨鹽、三甲基癸基銨鹽、十六烷基三甲基銨鹽等四級銨鹽；三苯基苄基磷鹽、三苯基乙基磷鹽、四丁基磷鹽等四級磷鹽（四級鹽之相對離子為鹵素、有機酸離子、氫氧化物離子等，並無特別指定，但尤佳為有機酸離子、氫氧化物離子）；三苯基膦、二苯基膦及三丁基膦等有機膦類；辛酸錫等金屬化合物；四苯基硼酸四苯基磷及乙基三苯基硼酸四苯基磷等四取代硼酸四取代磷；四苯基硼酸 2-乙基-4-甲基咪唑及四苯基硼酸 N-甲基嗎福林等四苯基硼鹽等。硬化促進劑相對於環氧樹脂 100 質量份而視需要使用 0.01~15 質量份。

**【0070】** 本發明之環氧樹脂組成物中，亦可視需要添加矽烷偶合劑、脫模劑及顏料等各種摻合劑、各種熱硬化性樹脂以及各種熱塑性樹脂等。作為熱硬化性樹脂及熱塑性樹脂之具體例，可列舉：乙烯酯樹脂、不飽和

聚酯樹脂、順丁烯二醯亞胺樹脂、氰酸酯樹脂、異氰酸酯化合物、苯并噁吡化合物、乙烯基苄醚化合物、聚丁二烯及其改質物、丙烯腈共聚物之改質物、節樹脂、氟樹脂、聚矽氧樹脂、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚苯醚 (polyphenylene ether)、聚縮醛、聚苯乙烯、聚乙烯、二環戊二烯樹脂等。熱硬化性樹脂、或熱塑性樹脂在本發明之環氧樹脂組成物中通常使用占 60 質量%以下之量。

【0071】 本發明之環氧樹脂組成物可藉由將上述各成分均勻地混合而獲得，作為其較佳之用途，可列舉半導體密封材料或印刷配線板等。

本發明之環氧樹脂組成物可利用與先前已知者相同之方法容易地製成其硬化物。例如，可藉由如下方式獲得本發明之環氧樹脂組成物之硬化物，即，視需要使用擠出機、捏合機或輥等，將作為本發明之環氧樹脂組成物之必需成分之環氧樹脂、硬化劑、以及視需要之硬化促進劑、摻合劑、各種熱硬化性樹脂或各種熱塑性樹脂等充分地混合直至均勻，而獲得本發明之環氧樹脂組成物，藉由熔融澆鑄法或轉移成型法或射出成型法、壓縮成型法等將該環氧樹脂組成物成型，進而於其熔點以上加熱 2~10 小時。藉由利用上述方法密封搭載於引線框架等之半導體元件，可將本發明之環氧樹脂組成物用於半導體密封用途。

【0072】 又，本發明之環氧樹脂組成物亦可製成含溶劑之清漆。該清漆例如可藉由如下方式獲得，即，使環氧樹脂、硬化劑中之至少一者中含有本發明之環氧樹脂或本發明之酚樹脂等之至少一者，且視需要含有熱導率為  $20 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以上之無機填充材料等其他成分，將如此所得的混合物與如下有機溶劑混合，上述有機溶劑為甲苯、二甲苯、丙酮、甲基乙基酮、

甲基異丁基酮、環己酮、環戊酮、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、N-甲基吡咯啉酮、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇二乙醚等二醇醚類、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲基賽路蘇、乙酸乙基賽路蘇、乙酸丁基賽路蘇、卡必醇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、戊二酸二烷基酯、琥珀酸二烷基酯、己二酸二烷基酯等酯類、 $\gamma$ -丁內酯等環狀酯類、石油醚、石油腦、氫化石油腦及溶劑石腦油等石油系溶劑等。溶劑之量相對於清漆整體而通常為 10~95 質量%，較佳為 15~85 質量%。

【0073】 使以上述方式所獲得之清漆含浸於玻璃纖維、碳纖維、聚酯纖維、聚醯胺纖維、氧化鋁纖維及紙等纖維基材之後，藉由加熱而去除溶劑，並且將本發明之環氧樹脂組成物製成半硬化狀態，藉此可獲得預浸體。再者，此處所謂之「半硬化狀態」意指作為反應性官能基之環氧基有部分未反應而殘留之狀態。可將該預浸體熱壓成型而獲得本發明之硬化物。

#### 實施例

【0074】 以下，利用實施例進而詳細地說明本發明，但本發明並不限定於該等實施例。以下所示之材料、處理內容、處理順序等可於不脫離本發明之主旨之範圍內適當變更。於合成例、實施例、比較例中，份意指質量份。

再者，羥基當量、環氧當量、軟化點、ICI 熔融黏度係於以下條件下進行測定。

#### • 羥基當量

利用 JIS K-7236 所記載之方法進行測定，單位為 g/eq。

- 環氧當量

利用 JIS K-7236 所記載之方法進行測定，單位為 g/eq。

- 軟化點

利用依據 JIS K-7234 之方法進行測定，單位為°C。

- ICI 熔融黏度

利用依據 JIS K 7117-2 之方法進行測定，單位為 Pa·s。

### 【0075】 實施例 1

對具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶，一面實施氮氣沖洗一面添加間苯二酚 253 份、甲苯 387 份、98%硫酸 113 份，並於攪拌下升溫至 80°C。耗時 1 小時向其中滴加丙酮 134 份，保持該溫度繼續反應 3 小時。反應結束後，使用 10%氫氧化鈉進行中和，且添加甲基異丁基酮 500 份而使樹脂溶解。繼而，進行水洗直至清洗水成為中性，且使用旋轉蒸發器於減壓下自所獲得之溶液中將甲基異丁基酮等蒸餾去除，藉此獲得本發明之酚樹脂 238 份 (P1)。所獲得之酚樹脂之羥基當量為 212 g/eq，軟化點為 108°C，重量平均分子量為 586。

### 【0076】 實施例 2

對具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶，一面實施氮氣沖洗一面添加間苯二酚 435 份、甲苯 664 份、磷鎢酸 20 份，並於攪拌下升溫至 80°C。向其中滴加丙酮 229 份後，反應液劇烈地放熱。於該溫度下繼續反應 5 小時後，析出白色結晶。繼而，對燒瓶設置迪恩-斯達克裝置 (Dean-Stark)，一面藉由共沸而脫水一面升溫至 120°C 後，白色結晶溶解並變得均勻，於該狀態下進而反應 10 小時。反應結束後，使用磷酸二氫鈉 0.2 份、

30%氫氧化鈉 2.5 份進行中和，進而添加甲基異丁基酮 500 份而使樹脂溶解。繼而，進行水洗直至清洗水成為中性，且使用旋轉蒸發器於減壓下自所獲得之溶液中將甲基異丁基酮等蒸餾去除，藉此獲得本發明之酚樹脂（P2）390 份。所獲得之酚樹脂 P2 之羥基當量為 190 g/eq，軟化點為 111°C，重量平均分子量為 530。

**【0077】 比較例 1**

向具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶中添加間苯二酚 300 份、丙酮 78 份、對甲苯磺酸 0.3 份，並於 80°C 反應 2 小時。繼而，追加丙酮 78 份並於 80°C 反應 2 小時。繼而，利用純水進行清洗直至清洗水成為中性，且使用旋轉蒸發器於減壓下自所獲得之溶液中去除餾出成分，獲得白色結晶之酚樹脂（P3）228 份。所獲得之酚樹脂 P3 之熔點為 200°C，羥基當量為 118 g/eq，重量平均分子量為 509。

**【0078】 實施例 3**

對具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶，一面實施氫氣沖洗一面添加本發明之酚樹脂（P1）238 份、表氯醇 953 份（相對於酚樹脂為 9.2 莫耳當量）、甲醇 62 份，於攪拌下溶解並升溫至 70~75°C。繼而，耗時 90 分鐘分批添加薄片狀之氫氧化鈉 46.4 份之後，進而於 75°C 進行 75 分鐘之反應。反應結束後，利用水 150 份進行水洗，且使用旋轉蒸發器於減壓下自油層中將過剩之表氯醇等溶劑類蒸餾去除。對殘留物添加甲基異丁基酮 570 份進行溶解，並升溫至 75°C。於攪拌下添加 30 重量%之氫氧化鈉水溶液 14.9 份、甲醇 6.8 份並進行 1 時間之反應之後，進行水洗直至油層之清洗水成為中性，且使用旋轉蒸發器於減壓下自所獲得之溶液中將甲基異丁基酮等蒸

餾去除，藉此獲得本發明之環氧樹脂 (E1) 296 份。所獲得之環氧樹脂之環氧當量為 276 g/eq.，軟化點 71°C，150°C 時之 ICI 熔融黏度為 0.15 Pa·s，重量平均分子量為 594。

#### 【0079】 比較例 2

對具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶，一面實施氮氣沖洗一面添加酚樹脂 (P3) 336 份、表氯醇 1082 份 (相對於酚樹脂為 4 莫耳當量)、甲醇 70 份，於攪拌下溶解並升溫至 70~75°C。繼而，耗時 90 分鐘分批添加薄片狀之氫氧化鈉 121.1 份之後，進而於 75°C 進行 75 分鐘之反應。反應結束後，進行水洗並使用旋轉蒸發器於減壓下自油層中將過剩之表氯醇等溶劑類蒸餾去除。向殘留物添加甲基異丁基酮 950 份進行溶解，並升溫至 75°C。於攪拌下添加 30 重量%之氫氧化鈉水溶液 39.0 份、甲醇 11.4 份並進行 1 小時之反應之後，進行水洗直至油層之清洗水成為中性，且使用旋轉蒸發器於減壓下自所獲得之溶液中將甲基異丁基酮等蒸餾去除，藉此獲得環氧樹脂 (E3) 466 份。所獲得之環氧樹脂 E3 之環氧當量為 207 g/eq.，軟化點 79°C，150°C 時之 ICI 熔融黏度為 0.57 Pa·s，重量平均分子量為 1,375。

#### 【0080】 實施例 4、比較例 3、4

以表 1 之比率 (份) 摻合各種成分，且利用混合輥進行混練並片劑化後，藉由轉移成形而製備樹脂成形體，於 160°C 加熱 2 小時，進而於 180°C 加熱 8 小時，從而獲得本發明之環氧樹脂組成物及比較用樹脂組成物之硬化物。將於以下條件下對該等硬化物之物性進行測定所得之結果示於表 1。

#### 【0081】 · TMA

TMA 熱機械測定裝置：真空理工股份有限公司製造之 TM-7000

升溫速度：2°C/min.

• 剝離強度

依據 JISK-6911

• 吸水濕性

將直徑 5 cm×厚度 4 mm 之圓盤狀試片於 100°C-浸水、85°C-85%、121°C-100%之各條件下煮沸 24 小時後之重量增加率 (%)

• 介電性

依據 K6991 於 1 GHz 進行測定

【0082】 [表 1]

表 1

|                             |            | 實施例 4  | 比較例 3 | 比較例 4 |       |
|-----------------------------|------------|--------|-------|-------|-------|
| 環氧樹脂                        | E1         | 265    |       |       |       |
|                             | E3         |        | 243   |       |       |
|                             | OCN        |        |       | 179   |       |
| 硬化劑                         | PN         | 99     | 121   | 159   |       |
| 觸媒                          | TPP        | 2.7    | 2.4   | 3.6   |       |
| 評價試驗結果                      |            |        |       |       |       |
| TMA Tg                      | °C         | 161.1  | 175.9 | 139.2 |       |
| 剝離強度 Cu                     | N/cm       | 12.3   | 11.6  | 12.2  |       |
| 吸水濕性 (%)<br>條件：24 hr<br>n=4 | 100°C/水    | %      | 1.32  | 1.89  | 1.27  |
|                             | 85°C/85%   | %      | 0.85  | 1.17  | 0.72  |
|                             | 121°C/100% | %      | 1.93  | 2.52  | 1.71  |
| 介電性<br>(1 Ghz)              | 介電常數       |        | 3.02  | 3.19  | 3.17  |
|                             | 介電損耗正切     |        | 0.025 | 0.026 | 0.026 |
| CTE<br>(TMA)                | $\alpha 1$ | ppm/°C | 57.7  | 57.9  | 60.7  |
|                             | $\alpha 2$ | ppm/°C | 197.4 | 175.8 | 172.2 |

【0083】 PN：苯酚酚醛清漆（明和化成工業股份有限公司製造之 H-1）

OCN：鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂（日本化藥股份有限公司製造之

EOCN-1020-55)

TPP：三苯基膦（純正化學股份有限公司製造）

【0084】 如根據表 1 之結果可知，可確認到本發明之硬化物與使用目前正使用之環氧樹脂之硬化物（比較例 4）相比，耐熱性及低吸水率、低介電常數優異。又，可確認到與使用具有相同骨架之環氧樹脂之硬化物（比較例 3）相比，低吸水率、低介電常數更加優異。

【0085】 參照特定態樣對本發明進行了詳細說明，但本行業者應明白可於不脫離本發明之精神及範圍之情況下進行各種變更及修正。

再者，本申請案係基於 2014 年 3 月 10 日提出之日本專利申請（特願 2014-45811）及 2014 年 6 月 18 日提出之日本專利申請（特願 2014-125010），且將其整體以引用之形式援用。又，所引用之全部參照整體地併入本文中。

[產業上之可利用性]

【0086】 本發明之酚樹脂等、環氧樹脂、環氧樹脂組成物及硬化物於要求耐熱性及低吸水率、低介電常數之半導體周邊材料中可兼顧該等各物性，故而作為半導體密封材料或印刷配線板材料是有用的。

### 【符號說明】

無

I648317

## 發明摘要

※ 申請案號：104107693

※ 申請日：104/03/10

※IPC 分類：C08G 8/20 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08G 59/08 (2006.01)

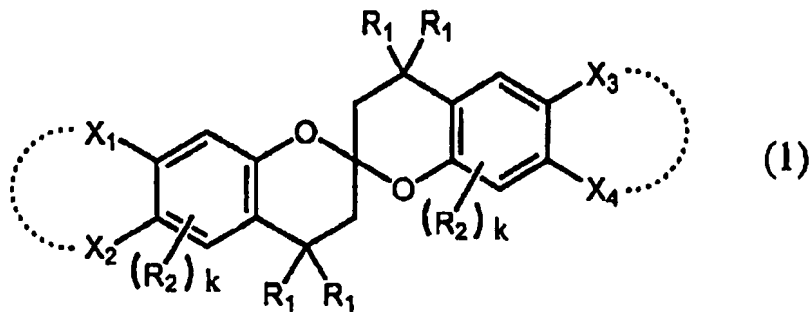
C08L 63/00 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

酚樹脂、酚樹脂混合物、環氧樹脂、環氧樹脂組成物及該等之硬化物

## 【中文】

本發明之課題在於提供一種於要求耐熱性及低吸水率、低介電常數之半導體周邊材料中兼顧該等各物性的酚樹脂、酚樹脂混合物、環氧樹脂、環氧樹脂組成物及該等之硬化物。本發明之酚樹脂於骨架中具有下述式(1)表示之結構。



(式中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>分別獨立地存在，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>表示氫原子、碳數1~6之烷基、經基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基、或者經取代或未經取代之苯基，X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>表示氫原子或有機基，其中至少1個表示經基或經經基取代之有機基；X<sub>1</sub>與X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>與X<sub>4</sub>亦可相互鍵結而形成環狀結構；k表示1~4)

【英文】

無

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

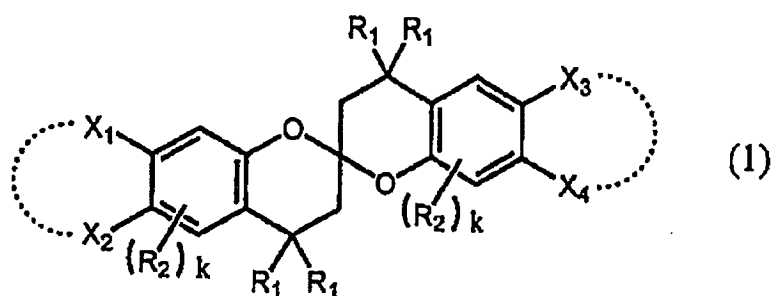
**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

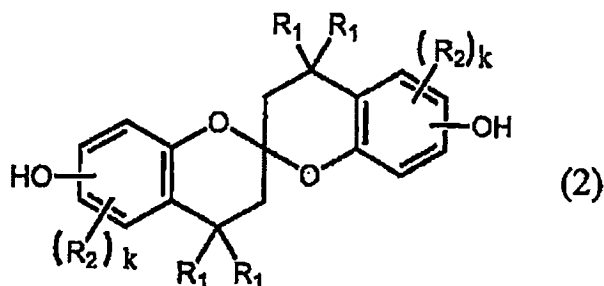
# 申請專利範圍

1. 一種酚樹脂混合物，其含有於骨架中具有下述式 (1) 表示之結構之酚樹脂及下述式 (2) 表示之酚化合物，

下述式 (2) 表示之酚化合物於酚樹脂混合物中之含量，於液相層析法之 274 nm 下之峰面積中，為酚樹脂混合物總量中之 10~95 面積%，

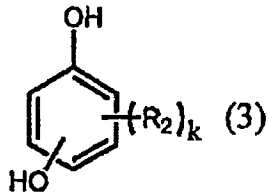


(式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  分別獨立地存在， $R_1$  表示氫原子、碳數 1~6 之烷基、羥基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基、或者經取代或未經取代之苯基， $R_2$  表示氫原子、碳數 1~6 之烷基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基、或者經取代或未經取代之苯基， $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  表示氫原子或有機基，其中至少 1 個表示經羥基取代之有機基； $X_1$  與  $X_2$ 、 $X_3$  與  $X_4$  亦可相互鍵結而形成環狀結構； $k$  表示 1 或 2)

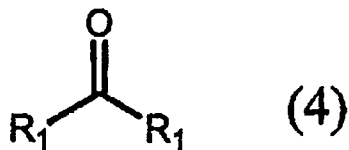


(式中， $R_1$  表示氫原子、碳數 1~6 之烷基、羥基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基或者經取代或未經取代之苯基， $R_2$  表示氫原子、碳數

- 1~6 之烷基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基或者經取代或未經取代之苯基；k 表示 1~3)。
2. 如申請專利範圍第 1 項之酚樹脂混合物，其係使下述式 (3) 表示之化合物與下述式 (4) 表示之化合物進行反應而獲得，



(式 (3) 中，R<sub>2</sub> 表示氫原子或碳數 1~6 之烷基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基、或者經取代或未經取代之苯基，k 表示 1~4)



(式 (4) 中，R<sub>1</sub> 表示氫原子或碳數 1~6 之烷基、羥基、甲氧基、乙氧基、硝基、腈基、胺基、或者經取代或未經取代之苯基)。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之酚樹脂混合物，其羥基當量為 120~500 g / eq.。
4. 一種環氧樹脂，其係使表鹵醇 (epihalohydrin) 與申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之酚樹脂混合物進行反應而獲得。
5. 一種環氧樹脂組成物，其含有申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之酚樹脂混合物、及環氧樹脂。
6. 一種環氧樹脂組成物，其含有申請專利範圍第 4 項之環氧樹脂及硬化

- 劑，並任意地含有硬化促進劑。
7. 一種硬化物，其係使申請專利範圍第 5 或 6 項之環氧樹脂組成物硬化而獲得。