



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I879979 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：110120916

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 09 日

(51)Int. Cl. : **C08G61/02 (2006.01)** **C08G59/06 (2006.01)**
 C08G59/62 (2006.01) **C08L63/00 (2006.01)**
 C08J5/24 (2006.01) **B32B27/38 (2006.01)**
 H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2020/06/11 日本 2020-101469

(71)申請人：日商日鐵化學材料股份有限公司(日本)NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD. (JP)

日本

南韓商國都化學股份有限公司(南韓)KUKDO CHEMICAL CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：宗正浩 SOH, MASAHIRO (JP)；石原一男 ISHIHARA, KAZUO (JP)；柳起煥 YU, KIHWAN (KR)；林清來 LIM, CHEONGRAE (KR)；池仲輝 JEE, JOONGHWI (KR)

(74)代理人：鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

TW	I856992B	CN	1558922A
CN	104193592A	CN	106893258A
JP	63-99224A		

審查人員：湯有春

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：4 共 55 頁

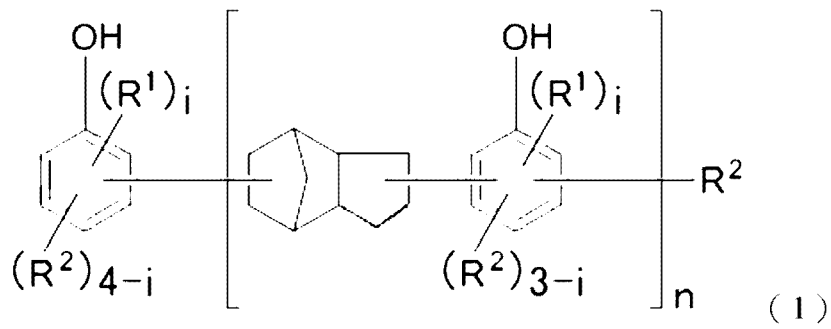
(54)名稱

酚樹脂的製造方法、環氧樹脂的製造方法、環氧樹脂組成物、預浸體、積層板、印刷配線基板及硬化物

(57)摘要

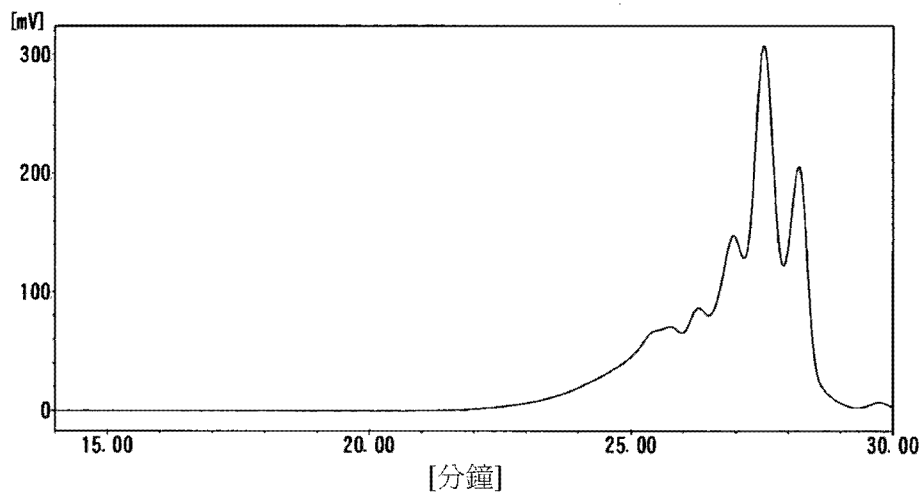
本發明提供一種顯現出優異的低介電特性、於印刷配線板用途中銅箔剝離強度及層間密接強度優異的環氧樹脂組成物、提供該環氧樹脂組成物的酚樹脂及環氧樹脂、以及該些的製造方法。一種酚樹脂，其由下述通式(1)所表示且含有二環戊烯基。

[化 1]



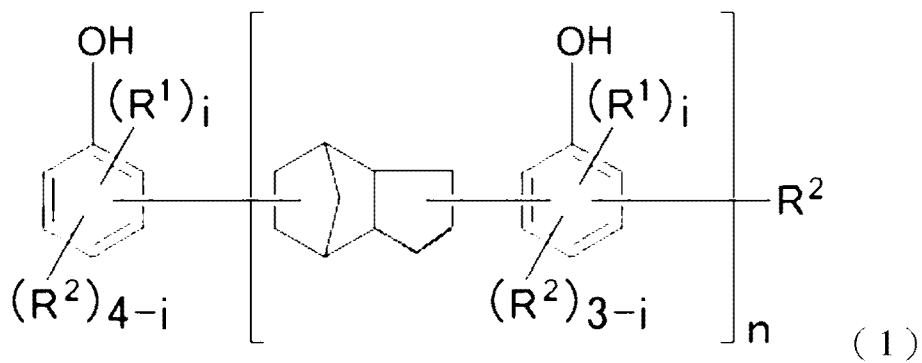
此處， R^1 獨立地表示碳數 1~8 的烴基。 R^2 獨立地表示氫原子或二環戊烯基，且至少一個為二環戊烯基。 i 為 0~2 的整數。 n 表示重複數，其平均值為 0~10 的數。

指定代表圖：



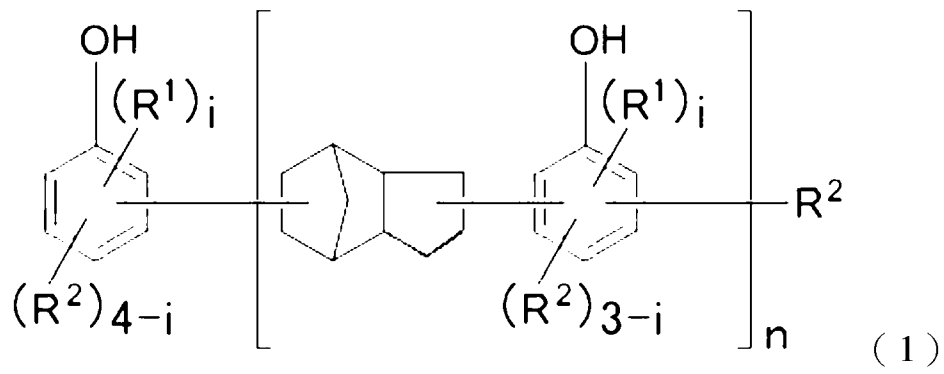
【圖1】

特徵化學式：



無

【特徵化學式】



【發明說明書】

113年12月30日修正本

【中文發明名稱】 酚樹脂的製造方法、環氧樹脂的製造方法、環氧樹脂組成物、預浸體、積層板、印刷配線基板及硬化物

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種低介電特性及高接著性優異的酚樹脂或環氧樹脂及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 環氧樹脂由於接著性、可撓性、耐熱性、耐化學品性、絕緣性、硬化反應性優異，因此於塗料、土木接著、注塑、電氣電子材料、膜材料等多方面中使用。尤其於作為電氣電子材料之一的印刷配線基板用途中，藉由對環氧樹脂賦予阻燃性而得到廣泛使用。

【0003】 近年來，資訊設備的小型化、高性能化正在急速發展，與此相伴，對半導體或電子零件的領域中使用的材料，要求較以往更高的性能。尤其對於作為電氣電子零件的材料的環氧樹脂組成物，要求伴隨基板的薄型化及高功能化的低介電特性。

【0004】 迄今為止，於積層板用途的低介電常數化中，一直使用導入有脂肪族骨架的二環戊二烯酚樹脂等，但於改善介電損耗正切方面效果不足，關於接著性，亦無法令人滿意。另外，尚未公開有於苯酚環上取代有多個源自二環戊二烯的二環戊烯基的樹脂（專利文獻 1、專利文獻 2）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2001-240654 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 5-339341 號公報

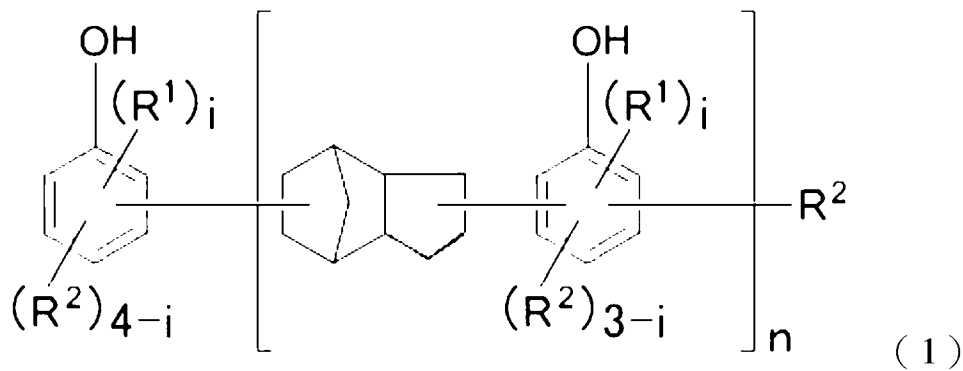
【發明內容】

【0006】 因此，本發明所欲解決之課題在於提供一種可獲得表現出優異的介電損耗正切、接著性亦良好的硬化物的二環戊二烯型酚樹脂及二環戊二烯型環氧樹脂、使用該些的環氧樹脂組成物、以及該些的製造方法。

【0007】 為解決所述課題，本發明者等人研究了二環戊二烯型酚樹脂的製造方法，結果發現，藉由使二環戊二烯型酚樹脂進而與特定比率的二環戊二烯反應，可於二環戊二烯型酚樹脂的苯酚環上加成源自二環戊二烯的二環戊烯基，進而於使將該酚樹脂環氧化時獲得的環氧樹脂與硬化劑硬化時，所獲得的硬化物的低介電特性及接著性優異，從而完成本發明。

【0008】 即，本發明是一種由下述通式（1）所表示且含有二環戊烯基的酚樹脂。

[化 1]

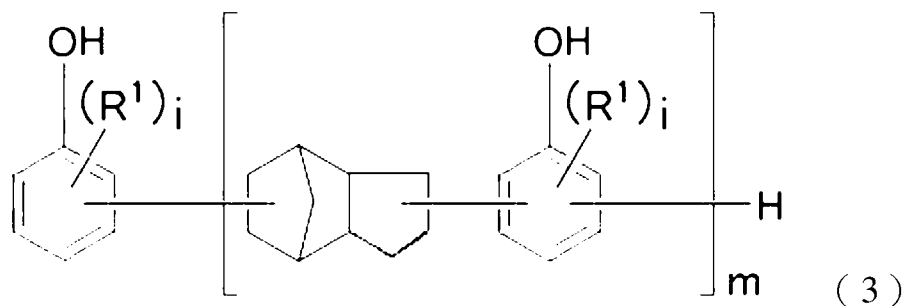


此處， R^1 獨立地表示碳數 1~8 的烴基。 R^2 獨立地表示氫原子或二環戊烯基，且至少一個為二環戊烯基。 i 為 0~2 的整數。 n 表示重複數，其平均值為 0~10 的數。

【0009】 所述 R^1 較佳為甲基或苯基，所述 i 較佳為 1 或 2。

【0010】 另外，本發明是一種所述含有二環戊烯基的酚樹脂的製造方法，其特徵在於，於路易斯酸的存在下，相對於下述通式 (3) 所表示的酚樹脂的酚性烴基 1 莫耳，使 0.05 莫耳~2.0 莫耳的二環戊二烯於 50°C ~ 200°C 的反應溫度下進行反應。

[化 2]

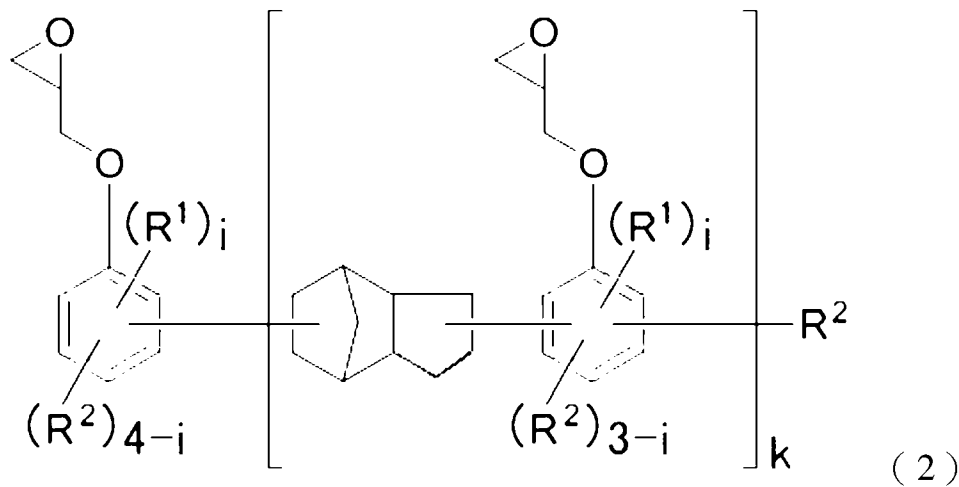


此處， R^1 及 i 與所述通式 (1) 中的定義同義。 m 表示重複數，其平均值為 0~5 的數。

【0011】 較佳為相對於所述二環戊二烯 100 質量份，使用 0.001 質量份～20 質量份的路易斯酸。

【0012】 另外，本發明是一種由下述通式（2）所表示且含有二環戊烯基的環氧樹脂。

[化 3]



此處， R^1 、 R^2 及 i 與所述通式（1）中的定義同義。 k 表示重複數，其平均值為 0～10 的數。

【0013】 另外，本發明是一種所述含有二環戊烯基的環氧樹脂的製造方法，其特徵在於，相對於所述含有二環戊烯基的酚樹脂的酚性羥基 1 莫耳，使 1 莫耳～20 莫耳的表鹵醇於鹼金屬氫氧化物的存在下進行反應。

【0014】 另外，本發明是一種環氧樹脂組成物，其是含有環氧樹脂及硬化劑的環氧樹脂組成物，其特徵在於，以所述含有二環戊烯基的酚樹脂及/或環氧樹脂為必需成分。

【0015】 另外，本發明是一種使所述環氧樹脂組成物硬化而成的硬化物，是一種使用所述環氧樹脂組成物的預浸體、積層板或印刷配線基板。

【0016】 本發明的製造方法可容易地於二環戊二烯型酚樹脂的苯酚環上加成源自二環戊二烯的二環戊烯基。另外，使用藉由該製造方法而獲得的酚樹脂及/或環氧樹脂的硬化物可提供顯現出優異的介電損耗正切、進而於印刷配線板用途中銅箔剝離強度及層間密接強度優異的環氧樹脂組成物。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖 1 是實施例 1 中得到的酚樹脂的凝膠滲透層析（gel permeation chromatography，GPC）圖。

圖 2 是實施例 1 中得到的酚樹脂的紅外（Infrared，IR）圖。

圖 3 是實施例 6 中得到的環氧樹脂的 GPC 圖。

圖 4 是實施例 6 中得到的環氧樹脂的 IR 圖。

【實施方式】

【0018】 以下，對本發明的實施方式進行詳細說明。

本發明的酚樹脂是由所述通式（1）所表示且含有二環戊烯基的酚樹脂。該樹脂例如是於路易斯酸的存在下，使二環戊二烯與所述通式（3）所表示的二環戊二烯型酚樹脂反應而獲得。

此處，通式（3）所表示的二環戊二烯型酚樹脂具有由二環戊二烯將酚類連結的結構。本發明的通式（1）所表示的酚樹脂是於

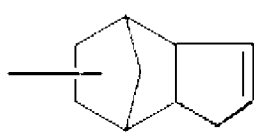
式(3)的二環戊二烯型酚樹脂中，進而於苯酚環上加成二環戊二烯而作為取代基(R^2)存在者。

【0019】 通式(1)中， R^1 表示碳數1~8的烴基。較佳為碳數1~8的烷基、碳數6~8的芳基、碳數7~8的芳烷基或烯丙基。作為碳數1~8的烷基，可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，例如可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、己基、環己基、甲基環己基等，但並不限定於該些。作為碳數6~8的芳基，可列舉苯基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基等，但並不限定於該些。作為碳數7~8的芳烷基，可列舉苺基、 α -甲基苺基等，但並不限定於該些。該些取代基中，就獲取的容易性及製成硬化物時的反應性的觀點而言，較佳為苯基、甲基，特佳為甲基。 R^1 的取代位置可為正位、間位、對位中的任一種，但較佳為正位。

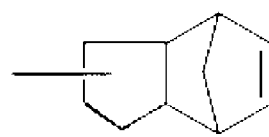
【0020】 i 為取代基 R^1 的個數，為0~2，較佳為1~2。

【0021】 R^2 獨立地表示氫原子或二環戊烯基，至少一個為二環戊烯基。二環戊烯基是源自二環戊二烯的基，由下述式(1a)或式(1b)所表示。由於該基的存在，含有本發明的酚樹脂或其環氧樹脂而成的樹脂組成物的硬化物可降低介電常數、介電損耗正切。

[化 4]



(1a)



(1b)

【0022】 n 為重複數，表示 0 以上的數，其平均值（數量平均）為 0~10，較佳為 1.0~5.0，更佳為 1.2~4.0，進而佳為 1.3~3.5。

作為藉由 GPC 而得的含量，較佳為 $n=0$ 體為 10 面積%以下， $n=1$ 體為 20 面積%~70 面積%， $n=2$ 體以上為 20 面積%~80 面積%的範圍內。

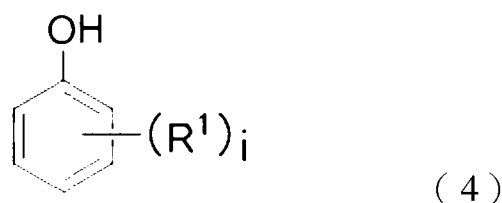
【0023】 關於本發明的酚樹脂的分子量，重量平均分子量（ M_w ）較佳為 400~2000，更佳為 500~1500，進而佳為 600~1400，數量平均分子量（ M_n ）較佳為 350~1500，更佳為 400~1000，進而佳為 500~800。

酚性羥基當量（g/eq.）較佳為 190~500，更佳為 220~500，進而佳為 250~400。

軟化點較佳為 80°C~180°C，更佳為 90°C~160°C。

【0024】 作為原料的所述通式（3）所表示的二環戊二烯型酚樹脂是藉由於路易斯酸的存在下，使二環戊二烯與下述通式（4）所表示的酚類反應而獲得。

[化 5]



此處， R^1 及 i 與所述通式（1）中的定義同義。

【0025】 通式（3）中， R^1 及 i 與所述通式（1）中的定義同義。

m 為重複數，表示 0 以上的數，其平均值（數量平均）為 0 ~ 5，較佳為 1.0 ~ 4.0，更佳為 1.1 ~ 3.0，進而佳為 1.2 ~ 2.5。

【0026】 於通式（3）所表示的二環戊二烯型酚樹脂中，酚性羥基當量（g/eq.）較佳為 150 ~ 250，更佳為 160 ~ 220，進而佳為 170 ~ 210。

作為藉由 GPC 而得的含量，較佳為 $m=0$ 體為 10 面積%以下， $m=1$ 體為 50 面積% ~ 90 面積%， $m=2$ 體以上為 10 面積% ~ 50 面積%的範圍內。

【0027】 作為所述通式（4）所表示的酚類，可列舉：苯酚、甲酚、乙基苯酚、丙基苯酚、異丙基苯酚、正丁基苯酚、第三丁基苯酚、己基苯酚、環己基苯酚、苯基苯酚、甲苯基苯酚、苄基苯酚、 α -甲基苄基苯酚、烯丙基苯酚、二甲基苯酚、二乙基苯酚、二丙基苯酚、二異丙基苯酚、二(正丁基)苯酚、二(第三丁基)苯酚、二己基苯酚、二環己基苯酚、二苯基苯酚、二甲苯基苯酚、二苄基苯酚、雙(α -甲基苄基)苯酚、甲基乙基苯酚、甲基丙基苯酚、甲基異丙基苯酚、甲基丁基苯酚、甲基第三丁基苯酚、甲基烯丙基苯酚、甲苯基苯基苯酚等。就獲得容易性及製成硬化物時的反應性的觀點而言，較佳為苯酚、甲酚、苯基苯酚、二甲基苯酚、二苯基苯酚，特佳為甲酚、二甲基苯酚。

【0028】 所述反應中使用的觸媒為路易斯酸，具體而言為三氟化硼、三氟化硼-酚錯合物、三氟化硼-醚錯合物、氯化鋁、氯化錫、

氯化鋅、氯化鐵等，其中，就操作的容易度而言，較佳為三氟化硼-醚錯合物。於三氟化硼-醚錯合物的情況下，相對於二環戊二烯 100 質量份，觸媒的使用量為 0.001 質量份～20 質量份，較佳為 0.5 質量份～10 質量份。

【0029】 關於所述反應中的酚類與二環戊二烯的比率，相對於酚類 1 莫耳，二環戊二烯為 0.08 莫耳～0.80 莫耳，較佳為 0.09 莫耳～0.60 莫耳，更佳為 0.10 莫耳～0.50 莫耳，進而佳為 0.11 莫耳～0.40 莫耳，特佳為 0.11 莫耳～0.20 莫耳。

【0030】 該反應適宜為將酚類及觸媒裝入反應器中，歷時 0.1 小時～10 小時、較佳為 0.5 小時～8 小時、更佳為 1 小時～6 小時滴加二環戊二烯的方式。

【0031】 反應溫度較佳為 50℃～200℃，更佳為 100℃～180℃，進而佳為 120℃～160℃。反應時間較佳為 1 小時～10 小時，更佳為 3 小時～10 小時，進而佳為 4 小時～8 小時。

【0032】 反應結束後，加入氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣等鹼使觸媒失活。其後，加入甲苯、二甲苯等芳香族烴類或甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類等的溶劑加以溶解，水洗後，於減壓下回收溶劑，藉此可獲得作為目標的通式(3)所表示的二環戊二烯酚樹脂。再者，較佳為使二環戊二烯儘可能全部反應，並將未反應的原料酚類減壓回收。

【0033】 反應時，根據需要亦可使用苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴類，或甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類，氯苯、二氯苯等鹵

化烴類，或乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類等的溶劑。

【0034】 作為用於向通式（3）所表示的二環戊二烯型酚樹脂中導入所述式（1a）或式（1b）的二環戊烯基結構的反應方法，是相對於所述二環戊二烯酚樹脂，使二環戊二烯以規定的比率反應的方法。關於反應比率，相對於二環戊二烯酚樹脂的酚性羥基 1 莫耳，二環戊二烯為 0.05 莫耳～2.0 莫耳，更佳為 0.1 莫耳～1.0 莫耳，進而佳為 0.15 莫耳～0.80 莫耳，特佳為 0.30 莫耳～0.70 莫耳。

【0035】 所述反應中使用的觸媒為路易斯酸，具體而言為三氟化硼、三氟化硼-酚錯合物、三氟化硼-醚錯合物、氯化鋁、氯化錫、氯化鋅、氯化鐵等，其中，就操作的容易度而言，較佳為三氟化硼-醚錯合物。於三氟化硼-醚錯合物的情況下，相對於二環戊二烯 100 質量份，觸媒的使用量為 0.001 質量份～20 質量份，較佳為 0.5 質量份～10 質量份。

【0036】 該反應適宜為將二環戊二烯酚樹脂、觸媒及溶劑裝入反應器中，溶解後，歷時 0.1 小時～10 小時、較佳為 0.5 小時～8 小時、更佳為 1 小時～6 小時滴加二環戊二烯的方式。

【0037】 反應溫度較佳為 50℃～200℃，更佳為 100℃～180℃，進而佳為 120℃～160℃。反應時間較佳為 1 小時～10 小時，更佳為 3 小時～10 小時，進而佳為 4 小時～8 小時。

【0038】 反應結束後，加入氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣等鹼使觸媒失活。其後，加入甲苯、二甲苯等芳香族烴類或甲基乙基

酮、甲基異丁基酮等酮類等的溶劑加以溶解，水洗後，於減壓下回收溶劑，藉此可獲得作為目標的酚樹脂。

【0039】 反應時使用的溶劑可列舉苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴類，或甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類，氯苯、二氯苯等鹵化烴類，或乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類等的溶劑。該些溶劑可單獨使用，亦可混合使用兩種以上。

【0040】 作為確認於本發明的酚樹脂中導入有式(1a)或式(1b)所表示的取代基(二環戊烯基)的方法，可使用質量分析法及傅立葉轉換紅外光譜(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)測定。

【0041】 於使用質量分析方法的情況下，可使用電灑質量分析法(電灑游離質譜法(electrospray ionization mass spectrometry, ESI-MS))或場脫附法(場脫附質譜(field desorption mass spectrometry, FD-MS))等。藉由對利用GPC等將核體數不同的成分分離所得的樣品實施質量分析法，可確認導入有式(1a)或式(1b)所表示的取代基。

【0042】 於使用FT-IR測定法的情況下，將溶解於四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF)等有機溶劑中的樣品塗佈於KRS-5單元上，利用FT-IR來測定使有機溶劑乾燥而獲得的帶樣品薄膜的單元時，由苯酚核的C-O伸縮振動引起的波峰出現在 1210 cm^{-1} 附近，僅於導入有式(1a)或式(1b)的情況下，在 3040 cm^{-1} 附近出現由二環戊烯基骨架的烯烴部位的C-H伸縮振動引起的波峰。

順帶而言，作為酚類彼此的連結基的二環戊烯基並非烯烴，因此未出現該吸收波峰。

當將以直線形式連接目標波峰的起點與終點而得者設為基線、將自波峰的頂點至基線的長度設為峰高時，根據 3040 cm^{-1} 附近的波峰 (A_{3040}) 與 1210 cm^{-1} 附近的波峰 (A_{1210}) 的比率 (A_{3040}/A_{1210})，可確定式 (1a) 或式 (1b) 的導入量。可確認到其比率越大物性值越良好，用以滿足目標物性的較佳比率 (A_{3040}/A_{1210}) 為 0.05 以上，更佳為 0.10 以上，進而佳為 0.15 以上。上限值並無特別限定，例如為 0.50 左右。

【0043】 本發明的環氧樹脂由所述通式 (2) 所表示。該環氧樹脂是藉由使表氯醇 (epichlorohydrin) 等表鹵醇與所述通式 (1) 所表示的酚樹脂反應而獲得。該反應依照現有公知的方法進行。

【0044】 通式 (2) 中， R^1 、 R^2 及 i 與所述通式 (1) 的定義同義。

k 為重複數，表示 0 以上的數，以其平均值 (數量平均) 計為 0~10，較佳為 1.0~5.0，更佳為 1.2~4.0，進而佳為 1.3~3.5。

【0045】 作為環氧化的方法，例如可藉由以下方式來獲得：於酚樹脂與相對於酚樹脂的羥基為過量莫耳的表鹵醇的混合物中，以固體或濃稠水溶液的形式加入氫氧化鈉等鹼金屬氫氧化物，於 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的反應溫度下使其反應 0.5 小時~10 小時，或者於酚樹脂與過量莫耳量的表鹵醇中加入四乙基氯化銨等四級銨鹽作為觸媒，於 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的溫度下反應 1 小時~5 小時，並於所得的聚鹵醇醚 (polyhalohydrin ether) 中以固體或濃稠水溶液的形式加入

氫氧化鈉等鹼金屬氫氧化物，於 30°C ~ 120°C 的溫度下使其反應 1 小時 ~ 10 小時。

【0046】 於所述反應中，相對於酚樹脂的羥基，表鹵醇的使用量為 1 倍莫耳 ~ 20 倍莫耳，較佳為 2 倍莫耳 ~ 8 倍莫耳。另外，相對於酚樹脂的羥基，鹼金屬氫氧化物的使用量為 0.85 倍莫耳 ~ 1.15 倍莫耳。

【0047】 由於該些反應中得到的環氧樹脂含有未反應的表鹵醇及鹼金屬的鹵化物，故可自反應混合物中蒸發除去未反應的表鹵醇，進而藉由利用水進行萃取、過濾等的方法除去鹼金屬的鹵化物，從而獲得目標環氧樹脂。

【0048】 本發明的環氧樹脂的環氧當量 (g/eq.) 較佳為 200 ~ 4000，更佳為 220 ~ 2000，進而佳為 250 ~ 700。特別是於使用二氰二胺 (dicyandiamide) 作為硬化劑的情況下，為了防止於預浸體上析出二氰二胺的結晶，環氧當量較佳為 300 以上。

作為藉由 GPC 而得的含量，較佳為 k=0 體為 10 面積%以下，k=1 體為 10 面積% ~ 70 面積%，k=2 體以上為 30 面積% ~ 80 面積%的範圍內。

總氮含量較佳為 2000 ppm 以下，進而佳為 1500 ppm 以下。

【0049】 藉由本發明的製造方法而獲得的環氧樹脂的分子量分佈能夠藉由變更環氧化反應時的酚樹脂與表鹵醇的裝入比率來變更，表鹵醇的使用量相對於酚樹脂的羥基越接近等莫耳則成為高分子量分佈，越接近 20 莫耳倍則成為低分子量分佈。另外，對於

所獲得的環氧樹脂，藉由再次使酚樹脂起作用，亦能夠使其高分子量化。

【0050】 藉由使用所述本發明的酚樹脂及/或本發明的環氧樹脂，可獲得本發明的環氧樹脂組成物。本發明的環氧樹脂組成物以環氧樹脂及硬化劑為必需成分。作為該實施方式，硬化劑為本發明的酚樹脂及/或環氧樹脂為本發明的環氧樹脂。

【0051】 較佳為硬化劑中至少 30 質量%為所述通式（1）所表示的酚樹脂，或者環氧樹脂中至少 30 質量%為所述通式（2）所表示的環氧樹脂，更佳為含有 50 質量%以上。於較其更少的情況下，有介電特性惡化之虞。

換言之，於硬化劑的 30 質量%以上為本發明的酚樹脂的情況下，環氧樹脂無需為本發明的環氧樹脂，於本發明的酚樹脂未滿硬化劑的 30 質量%的情況下，環氧樹脂的 30 質量%以上必須為本發明的環氧樹脂。

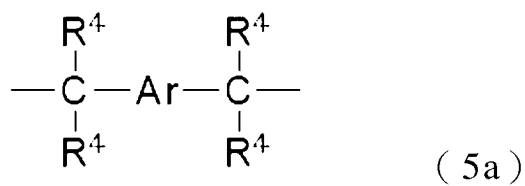
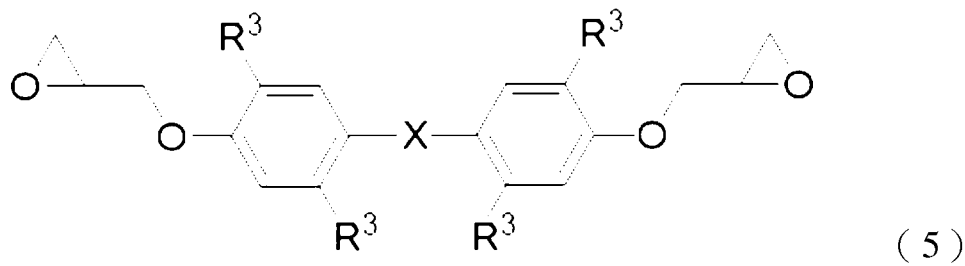
【0052】 作為為了獲得本發明的環氧樹脂組成物而使用的環氧樹脂，可根據需要併用一種或兩種以上的各種環氧樹脂。

【0053】 作為可併用的環氧樹脂，分子中具有兩個以上的環氧基的通常的環氧樹脂皆可使用。若舉例，則可列舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AF 型環氧樹脂、四甲基雙酚 F 型環氧樹脂、對苯二酚型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、二苯乙烯型環氧樹脂、雙酚芴型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙硫醚型環氧樹脂、間苯二酚型環氧樹脂、聯苯基芳烷基酚型環氧樹脂、

萘二酚型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、芳香族改質苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、烷基酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯萘酚型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、 β -萘酚芳烷基型環氧樹脂、二萘酚芳烷基型環氧樹脂、 α -萘酚芳烷基型環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂等三官能環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂等四官能環氧樹脂、本發明以外的二環戊二烯型環氧樹脂、1,4-丁二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、甘油聚縮水甘油醚、三羥甲基丙烷聚縮水甘油醚、三羥甲基乙烷聚縮水甘油醚、季戊四醇聚縮水甘油醚等多元醇聚縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚等烷二醇型環氧樹脂、環己烷二甲醇二縮水甘油醚等脂肪族環狀環氧樹脂、二聚酸聚縮水甘油酯等縮水甘油酯類、苯基二縮水甘油胺、三-二縮水甘油胺、二胺基二苯基甲烷四縮水甘油胺、胺基苯酚型環氧樹脂等縮水甘油胺型環氧樹脂、賽羅西德（Celloxide）2021P（大賽璐（Daicel）股份有限公司製造）等脂環式環氧樹脂、含磷環氧樹脂、含溴環氧樹脂、胺基甲酸酯改質環氧樹脂、含噁唑啉酮環的環氧樹脂等，但並不限定於該些。另外，該些環氧樹脂可單獨使用，亦可併用兩種以上。就獲取容易度的觀點而言，進而佳為使用下述通式（5）所表示的環氧樹脂、或本發明以外的二環戊二烯型環氧樹脂、萘二酚型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、芳香族改質苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、 α -萘酚芳烷基型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、含磷環氧樹脂、

含噁唑啉酮環的環氧樹脂。

【0054】 [化 6]



此處， R^3 獨立地表示碳數 1~8 的烴基，例如為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正己基、環己基等烷基，彼此可相同亦可不同。

X 表示二價有機基，例如表示亞甲基、伸乙基、伸異丙基、伸異丁基、六氟伸異丙基等伸烷基、-CO-、-O-、-S-、-SO₂-、-S-S-、或式 (5a) 所表示的伸烷基。

R^4 獨立地表示氫原子或碳數 1 以上的烴基，例如為甲基，彼此可相同亦可不同。

Ar 為苯環或萘環，該些苯環或萘環可具有碳數 1~10 的烷基、碳數 1~10 的烷氧基、碳數 6~11 的芳基、碳數 7~12 的芳烷基、碳數 6~11 的芳氧基、或碳數 7~12 的芳烷基氧基作為取代基。

【0055】 作為硬化劑，除所述通式（1）的多元羥基樹脂以外，根據需要亦可併用一種或兩種以上的各種酚樹脂類、酸酐類、胺類、氰酸酯類、活性酯類、醯肼類、酸性聚酯類、芳香族氰酸酯類等通常使用的硬化劑。於併用該些硬化劑的情況下，所併用的硬化劑較佳為全部硬化劑中的 70 質量%以下，更佳為 50 質量%以下。若所併用的硬化劑的比例過多，則作為環氧樹脂組成物的介電特性及接著特性有惡化之虞。

【0056】 於本發明的環氧樹脂組成物中，相對於全部環氧樹脂的環氧基 1 莫耳，硬化劑的活性氫基的莫耳比較佳為 0.2 莫耳～1.5 莫耳，更佳為 0.3 莫耳～1.4 莫耳，進而佳為 0.5 莫耳～1.3 莫耳，特佳為 0.8 莫耳～1.2 莫耳。於超出該範圍的情況下，有硬化不完全而無法獲得良好的硬化物性之虞。例如，於使用酚樹脂系硬化劑或胺系硬化劑的情況下，相對於環氧基而調配大致等莫耳的活性氫基。於使用酸酐系硬化劑的情況下，相對於環氧基 1 莫耳而調配 0.5 莫耳～1.2 莫耳、較佳為 0.6 莫耳～1.0 莫耳的酸酐基。於單獨使用本發明的酚樹脂作為硬化劑的情況下，相對於環氧樹脂 1 莫耳，理想為以 0.9 莫耳～1.1 莫耳的範圍使用。

【0057】 本發明中所謂活性氫基是具有與環氧基具有反應性的活性氫的官能基（包含具有因水解等而產生活性氫的潛在性活性氫的官能基、或顯示同等的硬化作用的官能基），具體而言可列舉酸酐基或羧基或胺基或酚性羥基等。再者，關於活性氫基，1 莫耳的羧基或酚性羥基算為 1 莫耳，胺基（ NH_2 ）算為 2 莫耳。另外，

於活性氫基並不明確的情況下，可藉由測定而求出活性氫當量。例如，可使環氧當量已知的苯基縮水甘油醚等單環氧樹脂與活性氫當量未知的硬化劑反應，測定所消耗的單環氧樹脂的量，藉此求出所使用的硬化劑的活性氫當量。

【0058】 作為本發明的環氧樹脂組成物中可使用的酚樹脂系硬化劑，具體例可列舉：雙酚 A、雙酚 F、雙酚 C、雙酚 K、雙酚 Z、雙酚 S、四甲基雙酚 A、四甲基雙酚 F、四甲基雙酚 S、四甲基雙酚 Z、四溴雙酚 A、二羥基二苯硫醚、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)等雙酚類，或兒茶酚、雷瑣辛 (resorcin)、甲基雷瑣辛、對苯二酚、單甲基對苯二酚、二甲基對苯二酚、三甲基對苯二酚、單-第三丁基對苯二酚、二-第三丁基對苯二酚等二羥基苯類，或二羥基萘、二羥基甲基萘、三羥基萘等羥基萘類，或 LC-950PM60 (新安 (Shin-AT&C) 公司製造) 等含磷酚硬化劑，或昭能 (Shonol) BRG-555 (愛克工業 (Aica Kogyo) 股份有限公司製造) 等苯酚酚醛清漆樹脂、DC-5 (日鐵化學&材料股份有限公司製造) 等甲酚酚醛清漆樹脂、含三嗪骨架的酚樹脂、芳香族改質苯酚酚醛清漆樹脂、雙酚 A 酚醛清漆樹脂、樂吉拓 (Resitop) TPM-100 (群榮化學工業股份有限公司製造) 等三羥基苯基甲烷型酚醛清漆樹脂、萘酚酚醛清漆樹脂等苯酚類、萘酚類及/或雙酚類與醛類的縮合物，SN-160、SN-395、SN-485 (日鐵化學&材料股份有限公司製造) 等苯酚類、苯酚類及/或萘酚類及/或雙酚類與仲二甲苯基二醇的縮合物，苯酚類及/或萘酚類與異丙烯基苯乙酮的

縮合物，苯酚類及/或萘酚類及/或雙酚類與二環戊二烯的反應產物，苯酚類及/或萘酚類及/或雙酚類與二乙烯基苯的反應產物，苯酚類及/或萘酚類及/或雙酚類與萘烯類的反應產物，苯酚類及/或萘酚類及/或雙酚類與聯苯系交聯劑的縮合物等所謂的被稱為酚醛清漆酚樹脂的酚化合物、聚丁二烯改質酚樹脂、具有螺環的酚樹脂等。就獲取容易度的觀點而言，較佳為苯酚酚醛清漆樹脂、二環戊二烯酚樹脂、三羥基苯基甲烷型酚醛清漆樹脂、芳香族改質苯酚酚醛清漆樹脂等。

【0059】 酚醛清漆酚樹脂可由酚類與交聯劑獲得。作為苯酚類，可列舉苯酚、甲酚、二甲酚、丁基苯酚、戊基苯酚、壬基苯酚、丁基甲基苯酚、三甲基苯酚、苯基苯酚等，作為萘酚類，可列舉1-萘酚、2-萘酚等，此外亦可列舉作為所述酚樹脂系硬化劑而列舉的雙酚類。作為用作交聯劑的醛類，可例示甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、苯甲醛、氯醛、溴醛、乙二醛、丙二醛、丁二醛、戊二醛、己二醛、庚二醛、癸二醛、丙烯醛、巴豆醛、柳醛、鄰苯二甲醛、羥基苯甲醛等。作為聯苯系交聯劑，可列舉雙(羥甲基)聯苯、雙(甲氧基甲基)聯苯、雙(乙氧基甲基)聯苯、雙(氯甲基)聯苯等。

【0060】 作為酸酐系硬化劑，具體而言可列舉：馬來酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、4-甲基六氫鄰苯二甲酸酐、甲基雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酐、雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酐、1,2,3,6-四氫鄰苯二甲酸酐、均苯四甲酸酐、鄰苯二甲酸酐、

偏苯三甲酸酐、甲基納迪克酸酐、苯乙烯單體與馬來酸酐的共聚物、茛類與馬來酸酐的共聚物等。

【0061】 作為胺系硬化劑，具體而言可列舉：二乙三胺、三乙四胺、間苯二甲胺、異佛爾酮二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砜、二胺基二苯基醚、苄基二甲胺、2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚、聚醚胺、雙胍化合物、二氰二胺、甲氧苯胺（anisidine）等芳香族胺類、作為二聚酸等酸類與多胺類的縮合物的聚醯胺胺等胺系化合物等。

【0062】 作為氰酸酯化合物，只要是一分子中具有兩個以上的氰酸基（氰酸酯基）的化合物則並無特別限定。例如，可列舉：苯酚酚醛清漆型、烷基苯酚酚醛清漆型等酚醛清漆型氰酸酯系硬化劑，萘酚芳烷基型氰酸酯系硬化劑，聯苯烷基型氰酸酯系硬化劑，二環戊二烯型氰酸酯系硬化劑，雙酚 A 型、雙酚 F 型、雙酚 E 型、四甲基雙酚 F 型、雙酚 S 型等雙酚型氰酸酯系硬化劑，以及該些的一部分三嗪化的預聚物等。作為氰酸酯系硬化劑的具體例，例如可列舉：雙酚 A 二氰酸酯、多酚氰酸酯（寡聚(3-亞甲基-1,5-仲苯基氰酸酯)、雙(3-甲基-4-氰酸酯苯基)甲烷、雙(3-乙基-4-氰酸酯苯基)甲烷、雙(4-氰酸酯苯基)-1,1-乙烷、4,4'-二氰酸酯-二苯基酯、2,2-雙(4-氰酸酯苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基苯基氰酸酯)、4,4'-亞乙基二苯基二氰酸酯、六氟雙酚 A 二氰酸酯、2,2-雙(4-氰酸酯)苯基丙烷、1,1-雙(4-氰酸酯苯基)甲烷、雙(4-氰酸酯-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,3-雙(4-氰酸酯苯基)-1-(甲基亞

乙基))苯、雙(4-氰酸酯苯基)硫醚、雙(4-氰酸酯苯基)醚等二官能氰酸酯樹脂，三(4-氰酸酯苯基)-1,1,1-乙烷、雙(3,5-二甲基-4-氰酸酯苯基)-4-氰酸酯苯基-1,1,1-乙烷等三元酚的氰酸酯，自苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、含二環戊二烯結構的酚樹脂等衍生的多官能氰酸酯樹脂、該些氰酸酯樹脂的一部分三嗪化的預聚物等。該些可使用一種或兩種以上。

【0063】 作為活性酯系硬化劑，並無特別限制，但一般較佳為使用苯酚酯類、苯硫酚酯類、N-羥基胺酯類、雜環羥基化合物的酯類等於一分子中具有兩個以上的反應活性高的酯基的化合物。該活性酯系硬化劑較佳為藉由羧酸化合物及/或硫代羧酸化合物與羥基化合物及/或硫醇化合物的縮合反應而獲得。特別是就耐熱性提高的觀點而言，較佳為由羧酸化合物與羥基化合物獲得的活性酯系硬化劑，更佳為由羧酸化合物與苯酚化合物及/或萘酚化合物獲得的活性酯系硬化劑。作為羧酸化合物，例如可列舉苯甲酸、乙酸、琥珀酸、馬來酸、衣康酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、均苯四甲酸等。作為苯酚化合物或萘酚化合物，例如可列舉：對苯二酚、間苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、酸式酚酞 (phenolphthalin)、甲基化雙酚 A、甲基化雙酚 F、甲基化雙酚 S、苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、兒茶酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、間苯三酚 (phloroglucin)、苯三酚、二環戊二烯基二苯酚、作為本發明的環氧樹脂的前驅物的二環戊

二烯酚樹脂、苯酚酚醛清漆等。活性酯系硬化劑可使用一種或兩種以上。作為活性酯系硬化劑，具體而言較佳為包含二環戊二烯基二苯酚結構的活性酯系硬化劑、包含萘結構的活性酯系硬化劑、作為苯酚酚醛清漆的乙醯基化物的活性酯系硬化劑、作為苯酚酚醛清漆的苯甲醯基化物的活性酯系硬化劑等，其中，就剝離強度的提高優異的方面而言，更佳為包含本發明的環氧樹脂的前驅物的包含二環戊二烯基二苯酚結構的活性酯系硬化劑。

【0064】 作為其他硬化劑，具體而言可列舉：三苯基磷等磷化合物，四苯基溴化磷等磷鹽，2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑等咪唑類，作為咪唑類與偏苯三甲酸、異氰脲酸或硼等的鹽的咪唑鹽類，三甲基氯化銨等四級銨鹽類，二氮雜雙環化合物，二氮雜雙環化合物與苯酚類或苯酚酚醛清漆樹脂類等的鹽類，三氟化硼與胺類或醚化合物等的錯合化合物，芳香族磷鹽或芳香族碘鎊鹽等。

【0065】 環氧樹脂組成物中可根據需要而使用硬化促進劑。作為可使用的硬化促進劑的例子，可列舉：2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑類，4-二甲基胺基吡啶、2-(二甲基胺基甲基)苯酚、1,8-二氮雜-雙環(5,4,0)十一烯-7 等三級胺類，三苯基磷、三環己基磷、三苯基磷三苯基硼烷等磷類，辛酸錫等金屬化合物。於使用硬化促進劑的情況下，相對於本發明的環氧樹脂組成物中的環氧樹脂成分 100 質量份，硬化促進劑的使用量較佳為 0.02 質量份～5 質量份。藉由使用硬化促進劑，可降低硬化溫度、

或縮短硬化時間。

【0066】 環氧樹脂組成物中可使用有機溶劑或反應性稀釋劑來用於調整黏度。

【0067】 作為有機溶劑，例如可列舉：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺類，或乙二醇單甲醚、二甲氧基二乙二醇、乙二醇二乙醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚等醚類，或丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類，或甲醇、乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙基-1-己醇、苜醇、乙二醇、丙二醇、丁基二乙二醇、松油等醇類，或乙酸丁酯、乙酸甲氧基丁酯、甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯、乙基二乙二醇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯、苜醇乙酸酯等乙酸酯類，或苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯等苯甲酸酯類，或甲基賽路蘇、乙基賽路蘇、丁基賽路蘇等賽路蘇類，或甲基卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇等卡必醇類，或苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴類，或二甲基亞碲、乙腈、N-甲基吡咯啉酮等，但並不限定於該些。

【0068】 作為反應性稀釋劑，例如可列舉：烯丙基縮水甘油醚、丁基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚、甲苯基縮水甘油醚等單官能縮水甘油醚類，或新癸烷酸縮水甘油酯等單官能縮水甘油酯類等，但並不限定於該些。

【0069】 該些有機溶劑或反應性稀釋劑較佳為於樹脂組成物中以不揮發成分為 90 質量%以下而單獨使用或使用混合有多種者，其適當的種類或使用量可根據用途而適宜選擇。例如於印刷配線

板用途中，較佳為甲基乙基酮、丙酮、1-甲氧基-2-丙醇等沸點為160°C以下的極性溶劑，樹脂組成物中的使用量以不揮發成分計較佳為40質量%~80質量%。另外，於接著膜用途中，例如較佳為使用酮類、乙酸酯類、卡必醇類、芳香族烴類、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮等，其使用量以不揮發成分計較佳為30質量%~60質量%。

【0070】環氧樹脂組成物亦可在不損及特性的範圍內調配其他熱硬化性樹脂、熱塑性樹脂。例如可列舉：酚樹脂、苯並噁嗪樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂、雙馬來醯亞胺三嗪樹脂、丙烯酸樹脂、石油樹脂、茛樹脂、苯並呋喃茛（coumarone indene）樹脂、苯氧基樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚苯醚樹脂、改質聚苯醚樹脂、聚醚砜樹脂、聚砜樹脂、聚醚醯酮樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚乙烯縮甲醛（polyvinyl formal）樹脂、聚矽氧烷化合物、含羥基的聚丁二烯等含反應性官能基的伸烷基樹脂類，但並不限定於該些。

【0071】為了提高所得的硬化物的阻燃性，環氧樹脂組成物中可使用公知的各種阻燃劑。作為可使用的阻燃劑，例如可列舉鹵素系阻燃劑、磷系阻燃劑、氮系阻燃劑、矽酮系阻燃劑、無機系阻燃劑、有機金屬鹽系阻燃劑等。就對環境的觀點而言，較佳為不含鹵素的阻燃劑，特佳為磷系阻燃劑。該些阻燃劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0072】 磷系阻燃劑可使用無機磷系化合物、有機磷系化合物的任一種。作為無機磷系化合物，例如可列舉紅磷、磷酸一銨、磷酸二銨、磷酸三銨、多磷酸銨等磷酸銨類，磷酸醯胺等無機系含氮磷化合物。作為有機磷系化合物，例如可列舉脂肪族磷酸酯、磷酸酯化合物、例如 PX-200（大八化學工業股份有限公司製造）等縮合磷酸酯類、聚磷腈（polyphosphazene）、膦酸化合物、次膦酸化合物、氧化膦化合物、正膦（phosphorane）化合物、有機系含氮磷化合物等通用有機磷系化合物，或次膦酸的金屬鹽，除此以外可列舉 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物、10-(2,5-二羥基苯基)-10H-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物、10-(2,7-二羥基萘基)-10H-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物等環狀有機磷化合物，或作為使該些化合物與環氧樹脂或酚樹脂等化合物反應而得的衍生物的含磷環氧樹脂或含磷硬化劑等。

【0073】 作為阻燃劑的調配量，可根據磷系阻燃劑的種類、環氧樹脂組成物的成分、所期望的阻燃性的程度而適宜選擇。例如，環氧樹脂組成物中的有機成分（有機溶劑除外）中的磷含量較佳為 0.2 質量%~4 質量%，更佳為 0.4 質量%~3.5 質量%，進而佳為 0.6 質量%~3 質量%。若磷含量少，則有難以確保阻燃性之虞，若過多，則有對耐熱性造成不良影響之虞。另外，於使用磷系阻燃劑的情況下，亦可併用氫氧化鎂等阻燃助劑。

【0074】 環氧樹脂組成物中可根據需要而使用填充材。具體而言可列舉：熔融二氧化矽、結晶二氧化矽、氧化鋁、氮化矽、氫氧

化鋁、水鋁石 (boehmite)、氫氧化鎂、滑石、雲母、碳酸鈣、矽酸鈣、氫氧化鈣、碳酸鎂、碳酸鋇、硫酸鋇、氮化硼、碳、碳纖維、玻璃纖維、氧化鋁纖維、二氧化矽氧化鋁纖維、碳化矽纖維、聚酯纖維、纖維素纖維、芳族聚醯胺纖維、陶瓷纖維、微粒子橡膠、矽酮橡膠、熱塑性彈性體、碳黑、顏料等。作為使用填充材的理由，一般可列舉耐衝擊性的提高效果。另外，於使用氫氧化鋁、水鋁石、氫氧化鎂等金屬氫氧化物的情況下，具有作為阻燃助劑起作用而阻燃性提高的效果。相對於環氧樹脂組成物整體，該些填充材的調配量較佳為 1 質量%~150 質量%，更佳為 10 質量%~70 質量%。若調配量多，則有作為積層板用途而所需的接著性降低之虞，進而有硬化物變脆而無法獲得充分的機械物性之虞。另外，若調配量少，則有無法發揮硬化物的耐衝擊性提高等調配填充材的效果之虞。

【0075】 於將環氧樹脂組成物製成板狀基板等的情況下，就其尺寸穩定性、彎曲強度等方面而言，可列舉纖維狀者作為較佳的填充材。更佳為列舉將玻璃纖維編為網狀的玻璃纖維基板。

【0076】 環氧樹脂組成物可進一步根據需要而調配矽烷偶合劑、抗氧化劑、脫模劑、消泡劑、乳化劑、觸變性賦予劑、平滑劑、阻燃劑、顏料等各種添加劑。相對於環氧樹脂組成物，該些添加劑的調配量較佳為 0.01 質量%~20 質量%的範圍。

【0077】 環氧樹脂組成物可藉由含浸於纖維狀基材中而製成印刷配線板等中所使用的預浸體。作為纖維狀基材，可使用玻璃等

無機纖維，或聚酯樹脂等、多胺樹脂、聚丙烯酸樹脂、聚醯亞胺樹脂、芳香族聚醯胺樹脂等有機質纖維的織布或不織布，但並不限定於此。作為由環氧樹脂組成物製造預浸體的方法，並無特別限定，例如是於將環氧樹脂組成物浸漬並含浸於利用有機溶劑調整黏度而製成的樹脂清漆中後，進行加熱乾燥而使樹脂成分半硬化（B 階段化），獲得預浸體，例如可於 100°C ~ 200°C 下加熱乾燥 1 分鐘 ~ 40 分鐘。此處，預浸體中的樹脂量較佳為樹脂成分為 30 質量% ~ 80 質量%。

【0078】 另外，為了使預浸體硬化，可使用一般製造印刷配線板時所使用的積層板的硬化方法，但並不限定於此。例如，於使用預浸體形成積層板的情況下，積層一片或多片預浸體，在單側或兩側配置金屬箔而構成積層物，對該積層物進行加熱、加壓而使其積層一體化。此處，作為金屬箔，可單獨使用銅、鋁、黃銅、鎳等，且可使用合金、複合的金屬箔。而且，可藉由對所製成的積層物進行加壓加熱而使預浸體硬化，獲得積層板。此時，較佳的是將加熱溫度設為 160°C ~ 220°C，將加壓壓力設為 50 N/cm² ~ 500 N/cm²，將加熱加壓時間設為 40 分鐘 ~ 240 分鐘，從而可獲得目標硬化物。若加熱溫度低，則硬化反應不能充分進行，若加熱溫度高，則有環氧樹脂組成物開始分解之虞。另外，若加壓壓力低，則有在所得的積層板的內部殘留氣泡，電氣特性降低的情況，若加壓壓力高，則有樹脂在硬化前流動，無法獲得所希望厚度的硬化物之虞。進而，若加熱加壓時間短，則有不能充分進行硬化

反應之虞，若加熱加壓時間長，則有引起預浸體中的環氧樹脂組成物的熱分解之虞，因而欠佳。

【0079】 環氧樹脂組成物可藉由利用與公知的環氧樹脂組成物同樣的方法進行硬化而獲得環氧樹脂硬化物。作為用以獲得硬化物的方法，可採用與公知的環氧樹脂組成物同樣的方法，可適宜使用注塑、注入、灌注 (potting)、浸漬、滴落塗佈 (drip coating)、轉印成形、壓縮成形等或藉由製成樹脂片、帶有樹脂的銅箔、預浸體等形態進行積層並加熱加壓硬化而製成積層板等的方法。此時的硬化溫度通常為 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，硬化時間通常為 1 小時～5 小時左右。

【0080】 本發明的環氧樹脂硬化物可採用積層物、成型物、接著物、塗膜、膜等形態。

【0081】 製作環氧樹脂組成物，並藉由加熱硬化來評價積層板及硬化物，結果可提供於硬化物中顯現出優異的低介電特性、進而於印刷配線板用途中銅箔剝離強度及層間密接強度優異的環氧硬化性樹脂組成物。

[實施例]

【0082】 列舉實施例及比較例來對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於該些。只要並無特別說明，則「份」表示質量份，「%」表示質量%，「ppm」表示質量 ppm。另外，測定方法是分別藉由以下的方法進行測定。

【0083】 · 羥基當量：

依據日本工業標準(Japanese Industrial Standards, JIS)K 0070 標準進行測定，單位以「 g/eq. 」來表示。再者，只要並無特別說明，則酚樹脂的羥基當量是指酚性羥基當量。

【0084】 ·軟化點：

依據 JIS K 7234 標準、環球法進行測定。具體而言，使用自動軟化點裝置(明達科(Meitec)股份有限公司製造，ASP-MG4)。

【0085】 ·環氧當量：

依據 JIS K 7236 標準進行測定，單位以「 g/eq. 」來表示。具體而言，使用自動電位差滴定裝置(平沼產業股份有限公司製造，COM-1600ST)，且使用氯仿作為溶劑，加入四乙基溴化銨乙酸溶液，利用 0.1 mol/L 過氯酸-乙酸溶液進行滴定。

【0086】 ·總氯含量：

依據 JIS K 7243-3 標準進行測定，單位以「 ppm 」來表示。具體而言，使用二乙二醇單丁醚作為溶劑，加入 1 mol/L 氫氧化鉀 1,2-丙二醇溶液進行加熱處理後，使用自動電位差滴定裝置(平沼產業股份有限公司製造，COM-1700)，利用 0.01 mol/L 的硝酸銀溶液進行滴定。

【0087】 ·銅箔剝離強度及層間接著力：

依據 JIS C 6481 進行測定，層間接著力是在第 7 層與第 8 層之間進行剝離測定。

【0088】 ·相對介電常數及介電損耗正切：

依據印刷電路協會(Institute of Printed Circuits, IPC)-TM-650

2.5.5.9 進行測定。具體而言，利用設定為 105°C 的烘箱將試樣乾燥 2 小時，於乾燥器（desiccator）中放冷後，使用安捷倫科技（AGILENT Technologies）公司製造的材料分析儀（material analyzer），藉由電容法求出頻率 1 GHz 下的相對介電常數及介電損耗正切，藉此進行評價。

【0089】 ·玻璃轉移溫度（T_g）：

由依據 IPC-TM-650 2.4.25.c，利用差示掃描量熱裝置（日立高科技科學股份有限公司製造，EXSTAR6000 DSC6200）在 20°C / 分鐘的升溫條件下進行測定時的 DSC·T_{gm}（相對於玻璃狀態與橡膠狀態的切線而言的變異曲線的中間溫度）的溫度來表示。

【0090】 ·GPC（凝膠滲透層析法）測定：

使用在本體（東曹（Tosoh）股份有限公司製造的 HLC-8220GPC）中串列地包含管柱（東曹股份有限公司製造的 TSKgelG4000HXL、TSKgelG3000HXL、TSKgelG2000HXL）的裝置，管柱溫度設為 40°C。另外，溶離液使用四氫呋喃（THF），流速設為 1 mL/分鐘，檢測器使用示差折射率檢測器。測定試樣是使用 50 μL 的將樣品 0.1 g 溶解於 10 mL 的 THF 中並利用微濾器（microfilter）進行過濾而得者。資料處理是使用東曹股份有限公司製造的 GPC-8020 型號 II 版本 6.00。

【0091】 ·IR：

使用傅立葉轉換型紅外分光光度計（珀金埃爾默精確（Perkin Elmer Precisely）製造，Spectrum One FT-IR Spectrometer 1760X），

單元使用 KRS-5，將溶解於 THF 中的樣品塗佈於單元上，使其乾燥後，測定波數 $650\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 的吸光度。

【0092】 ·ESI-MS：使用質量分析儀（島津製作所製造，LCMS-2020），作為流動相使用乙腈及水，測定溶解於乙腈中的樣品，藉此進行質量分析。

【0093】 實施例、比較例中使用的簡稱如下。

【0094】 [環氧樹脂]

E1：實施例 6 中得到的環氧樹脂

E2：實施例 7 中得到的環氧樹脂

E3：實施例 8 中得到的環氧樹脂

E4：實施例 9 中得到的環氧樹脂

E5：實施例 10 中得到的環氧樹脂

HE1：合成例 7（比較例 2）中得到的環氧樹脂

HE2：苯酚-二環戊二烯型環氧樹脂（迪愛生（DIC）股份有限公司製造，HP-7200H，環氧當量 280，軟化點 83°C ）

【0095】 [硬化劑]

P1：實施例 1 中得到的酚樹脂

P2：實施例 2 中得到的酚樹脂

P3：實施例 3 中得到的酚樹脂

P4：實施例 4 中得到的酚樹脂

P5：實施例 5 中得到的酚樹脂

A1：合成例 1 中得到的酚樹脂

A2：合成例 2 中得到的酚樹脂

A3：合成例 3 中得到的酚樹脂

A4：合成例 4 中得到的酚樹脂

A5：合成例 5 中得到的酚樹脂

A6：合成例 6（比較例 1）中得到的芳香族改質酚樹脂

A7：苯酚酚醛清漆樹脂（愛克工業股份有限公司製造，昭能（Shonol）BRG-557，羥基當量 105，軟化點 80°C）

【0096】 [硬化促進劑]

C1：2E4MZ：2-乙基-4-甲基咪唑（四國化成工業股份有限公司製造，固唑（Curezol）2E4MZ）

【0097】 合成例 1

向具備攪拌機、溫度計、氮氣吹入管、滴液漏斗及冷卻管的包含玻璃製可分離式燒瓶的反應裝置中裝入鄰甲酚 400 份、47%BF₃ 醚錯合物 6.6 份，一邊攪拌一邊加溫至 100°C。在保持為相同溫度的同時，用 1 小時滴加二環戊二烯 61.1 份（相對於鄰甲酚為 0.12 倍莫耳）。進而於 115°C~125°C 的溫度下反應 4 小時，加入氫氧化鈣 10 份。進而添加 10%的草酸水溶液 18 份。其後，加溫至 160°C 進行脫水後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 200°C 而將未反應的原料蒸發除去。加入 1080 份的 MIBK 來溶解生成物，加入 80°C 的溫水 320 份來進行水洗，分離除去下層的水層。其後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 160°C 而將 MIBK 蒸發除去，獲得 153 份的紅褐色的酚樹脂（A1）。羥基當量為 185，軟化點為 79°C。

GPC 中的 M_w 為 440， M_n 為 400， $m=0$ 體含量為 0.9 面積%， $m=1$ 體含量為 75.8 面積%， $m=2$ 體以上的含量為 23.3 面積%。

【0098】 合成例 2

向與合成例 1 同樣的反應裝置中裝入間甲酚 360 份、47% BF_3 醚錯合物 5.9 份，一邊攪拌一邊加溫至 100°C 。在保持為相同溫度的同時，用 1 小時滴加二環戊二烯 55.0 份（相對於間甲酚為 0.12 倍莫耳）。進而於 $115^\circ\text{C} \sim 125^\circ\text{C}$ 的溫度下反應 4 小時，加入氫氧化鈣 9 份。進而添加 10% 的草酸水溶液 16 份。其後，加溫至 160°C 進行脫水後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 200°C 而將未反應的原料蒸發除去。加入 970 份的 MIBK 來溶解生成物，加入 80°C 的溫水 290 份來進行水洗，分離除去下層的水層。其後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 160°C 而將 MIBK 蒸發除去，獲得 136 份的紅褐色的酚樹脂（A2）。羥基當量為 188，軟化點為 100°C 。GPC 中的 M_w 為 450， M_n 為 420， $m=0$ 體含量為 0.5 面積%， $m=1$ 體含量為 76.5 面積%， $m=2$ 體以上的含量為 22.9 面積%。

【0099】 合成例 3

向與合成例 1 同樣的反應裝置中裝入 2,6-二甲酚 500 份、47% BF_3 醚錯合物 7.3 份，一邊攪拌一邊加溫至 100°C 。在保持為相同溫度的同時，用 1 小時滴加二環戊二烯 67.6 份（相對於 2,6-二甲酚為 0.12 倍莫耳）。進而於 $115^\circ\text{C} \sim 125^\circ\text{C}$ 的溫度下反應 4 小時，加入氫氧化鈣 11 份。進而添加 10% 的草酸水溶液 19 份。其後，加溫至 160°C 進行脫水後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 200

℃而將未反應的原料蒸發除去。加入 1320 份的 MIBK 來溶解生成物，加入 80℃的溫水 400 份來進行水洗，分離除去下層的水層。其後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 160℃而將 MIBK 蒸發除去，獲得 164 份的紅褐色的酚樹脂 (A3)。羥基當量為 195，軟化點為 73℃。GPC 中的 M_w 為 470， M_n 為 440， $m=0$ 體含量為 2.8 面積%， $m=1$ 體含量為 86.2 面積%， $m=2$ 體以上的含量為 11.0 面積%。

【0100】 合成例 4

向與合成例 1 同樣的反應裝置中裝入 2,5-二甲酚 360 份、47%BF₃ 醚錯合物 5.2 份，一邊攪拌一邊加溫至 100℃。在保持為相同溫度的同時，用 1 小時滴加二環戊二烯 48.7 份（相對於 2,5-二甲酚為 0.12 倍莫耳）。進而於 115℃~125℃的溫度下反應 4 小時，加入氫氧化鈣 8 份。進而添加 10%的草酸水溶液 14 份。其後，加溫至 160℃進行脫水後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 200℃而將未反應的原料蒸發除去。加入 950 份的 MIBK 來溶解生成物，加入 80℃的溫水 290 份來進行水洗，分離除去下層的水層。其後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 160℃而將 MIBK 蒸發除去，獲得 130 份的紅褐色的酚樹脂 (A4)。羥基當量為 206，軟化點為 108℃。GPC 中的 M_w 為 450， M_n 為 420， $m=0$ 體含量為 2.6 面積%， $m=1$ 體含量為 84.6 面積%， $m=2$ 體以上的含量為 12.9 面積%。

【0101】 合成例 5

向與合成例 1 同樣的反應裝置中裝入苯酚 400 份、47%BF₃ 醚錯合物 7.5 份，一邊攪拌一邊加溫至 100℃。在保持為相同溫度

的同時，用 1 小時滴加二環戊二烯 70.2 份（相對於苯酚為 0.12 倍莫耳）。進而於 115°C ~ 125°C 的溫度下反應 4 小時，加入氫氧化鈣 12 份。進而添加 10% 的草酸水溶液 20 份。其後，加溫至 160°C 進行脫水後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 200°C 而將未反應的原料蒸發除去。加入 1100 份的 MIBK 來溶解生成物，加入 80°C 的溫水 330 份來進行水洗，分離除去下層的水層。其後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 160°C 而將 MIBK 蒸發除去，獲得 110 份的紅褐色的酚樹脂（A5）。羥基當量為 177，軟化點為 92°C。GPC 中的 Mw 為 460，Mn 為 390，m=0 體含量為 0 面積%，m=1 體含量為 66.7 面積%，m=2 體以上的含量為 33.3 面積%。

【0102】 合成例 6（比較例 1）

向與合成例 1 同樣的反應裝置中裝入 105 份的苯酚酚醛清漆樹脂（羥基當量 105、軟化點 130°C）、0.1 份的對甲苯磺酸，升溫至 150°C。在保持為相同溫度的同時，歷時 3 小時滴加苯乙烯 94 份，進而於相同溫度下繼續攪拌 1 小時。其後，溶解於 500 份的 MIBK 中，於 80°C 下進行 5 次水洗。繼而，減壓蒸餾除去 MIBK，獲得芳香族改質苯酚酚醛清漆樹脂（A6）。羥基當量為 199，軟化點為 110°C。

【0103】 實施例 1

向與合成例 1 同樣的反應裝置中裝入合成例 1 中得到的酚樹脂（A1）121 份、47%BF₃ 醚錯合物 1.2 份、30 份的 MIBK，一邊攪拌一邊加溫至 100°C。在保持為相同溫度的同時，用 1 小時滴加

二環戊二烯 36.3 份（相對於酚樹脂為 0.42 倍莫耳）。進而於 115 °C ~ 125°C 的溫度下反應 4 小時，加入氫氧化鈣 2 份。進而添加 10% 的草酸水溶液 3 份。其後，加溫至 160°C 進行脫水後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 200°C。加入 340 份的 MIBK 來溶解生成物，加入 80°C 的溫水 110 份來進行水洗，分離除去下層的水層。其後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 160°C 而將 MIBK 蒸發除去，獲得 155 份的紅褐色的酚樹脂（A6）。羥基當量為 259，軟化點為 106 °C，吸收比（ A_{3040}/A_{1210} ）為 0.19。測定由 ESI-MS（負）所得的質譜，結果確認到 $M^- = 347、479、587、719$ 。將所獲得的酚樹脂（P1）的 GPC 示於圖 1 中，將 IR 圖示於圖 2 中。GPC 中的 M_w 為 690， M_n 為 530， $n=0$ 體含量為 0.7 面積%， $n=1$ 體含量為 52.6 面積%， $n=2$ 體以上的含量為 46.6 面積%。

【0104】 實施例 2

向與合成例 1 同樣的反應裝置中裝入合成例 2 中得到的酚樹脂（A2）101 份、47% BF_3 醚錯合物 1.0 份、25 份的 MIBK，一邊攪拌一邊加溫至 100°C。在保持為相同溫度的同時，用 1 小時滴加二環戊二烯 30.2 份（相對於酚樹脂為 0.42 倍莫耳）。進而於 115 °C ~ 125°C 的溫度下反應 4 小時，加入氫氧化鈣 2 份。進而添加 10% 的草酸水溶液 3 份。其後，加溫至 160°C 進行脫水後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 200°C。加入 280 份的 MIBK 來溶解生成物，加入 80°C 的溫水 90 份來進行水洗，分離除去下層的水層。其後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 160°C 而將 MIBK 蒸發除去，獲得 125

份的紅褐色的酚樹脂 (P2)。羥基當量為 309，軟化點為 152°C，吸收比 (A_{3040}/A_{1210}) 為 0.20。測定由 ESI-MS (負) 所得的質譜，結果確認到 M^- =347、479、587、719。GPC 中的 M_w 為 1240， M_n 為 710， $n=0$ 體含量為 1.0 面積%， $n=1$ 體含量為 33.3 面積%， $n=2$ 體以上的含量為 65.7 面積%。

【0105】 實施例 3

向與合成例 1 同樣的反應裝置中裝入合成例 3 中得到的酚樹脂 (A3) 352 份、47%BF₃ 醚錯合物 3.5 份、88 份的 MIBK，一邊攪拌一邊加溫至 100°C。在保持為相同溫度的同時，用 1 小時滴加二環戊二烯 105.7 份 (相對於酚樹脂為 0.44 倍莫耳)。進而於 115°C ~ 125°C 的溫度下反應 4 小時，加入氫氧化鈣 6 份。進而添加 10% 的草酸水溶液 9 份。其後，加溫至 160°C 進行脫水後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 200°C。加入 980 份的 MIBK 來溶解生成物，加入 80°C 的溫水 320 份來進行水洗，分離除去下層的水層。其後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 160°C 而將 MIBK 蒸發除去，獲得 444 份的紅褐色的酚樹脂 (P3)。羥基當量為 275，軟化點為 96°C，吸收比 (A_{3040}/A_{1210}) 為 0.19。測定由 ESI-MS (負) 所得的質譜，結果確認到 M^- =375、507、629、761。GPC 中的 M_w 為 720， M_n 為 530， $n=0$ 體含量為 6.9 面積%， $n=1$ 體含量為 64.9 面積%， $n=2$ 體以上的含量為 28.2 面積%。

【0106】 實施例 4

向與合成例 1 同樣的反應裝置中裝入合成例 4 中得到的酚樹

脂 (A4) 101 份、47%BF₃ 醚錯合物 1.0 份、25 份的 MIBK，一邊攪拌一邊加溫至 100°C。在保持為相同溫度的同時，用 1 小時滴加二環戊二烯 30.2 份 (相對於酚樹脂為 0.44 倍莫耳)。進而於 115°C ~ 125°C 的溫度下反應 4 小時，加入氫氧化鈣 2 份。進而添加 10% 的草酸水溶液 3 份。其後，加溫至 160°C 進行脫水後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 200°C。加入 280 份的 MIBK 來溶解生成物，加入 80°C 的溫水 90 份來進行水洗，分離除去下層的水層。其後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 160°C 而將 MIBK 蒸發除去，獲得 127 份的紅褐色的酚樹脂 (P4)。羥基當量為 355，軟化點為 141°C，吸收比 (A₃₀₄₀/A₁₂₁₀) 為 0.20。測定由 ESI-MS (負) 所得的質譜，結果確認到 M⁻=375、507、629、761。GPC 中的 M_w 為 790，M_n 為 570，n=0 體含量為 5.1 面積%，n=1 體含量為 58.8 面積%，n=2 體以上的含量為 36.1 面積%。

【0107】 實施例 5

向與合成例 1 同樣的反應裝置中裝入合成例 5 中得到的酚樹脂 (A5) 100 份、47%BF₃ 醚錯合物 1.0 份、25 份的 MIBK，一邊攪拌一邊加溫至 100°C。在保持為相同溫度的同時，用 1 小時滴加二環戊二烯 30.0 份 (相對於酚樹脂為 0.40 倍莫耳)。進而於 115°C ~ 125°C 的溫度下反應 4 小時，加入氫氧化鈣 2 份。進而添加 10% 的草酸水溶液 3 份。其後，加溫至 160°C 進行脫水後，於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 200°C。加入 280 份的 MIBK 來溶解生成物，加入 80°C 的溫水 90 份來進行水洗，分離除去下層的水層。其後，於

5 mmHg 的減壓下，加溫至 160°C 而將 MIBK 蒸發除去，獲得 126 份的紅褐色的酚樹脂 (P5)。羥基當量為 287，軟化點為 150°C，吸收比 (A_{3040}/A_{1210}) 為 0.23。測定由 ESI-MS (負) 所得的質譜，結果確認到 M^- =319、451、545、677。GPC 中的 M_w 為 1390， M_n 為 760， $n=0$ 體含量為 0.5 面積%， $n=1$ 體含量為 23.0 面積%， $n=2$ 體以上的含量為 76.5 面積%。

【0108】 實施例 6

向具備攪拌機、溫度計、氮氣吹入管、滴液漏斗及冷卻管的反應裝置中，加入實施例 1 中得到的酚樹脂 (P1) 139 份、表氯醇 247 份及二乙二醇二甲醚 74 份，加溫至 65°C。於 125 mmHg 的減壓下，一邊保持為 63°C ~ 67°C 的溫度，一邊用 4 小時滴加 49% 氫氧化鈉水溶液 48.0 份。在此期間，使表氯醇與水共沸，將流出的水依次除去至系統外。反應結束後，於 5 mmHg、180°C 的條件下回收表氯醇，加入 390 份的 MIBK 來溶解生成物。其後，加入 120 份的水來溶解副生成的食鹽，靜置而將下層的食鹽水分離除去。利用磷酸水溶液中中和後，對樹脂溶液進行水洗、過濾，直至水洗液變為中性。於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 180°C，蒸餾除去 MIBK，獲得 159 份的紅褐色的二環戊二烯型環氧樹脂 (E1)。環氧當量為 328，為總氯含量 950 ppm、軟化點 82°C 的樹脂。將所獲得的環氧樹脂 (E1) 的 GPC 示於圖 3 中，將 IR 圖示於圖 4 中。GPC 中的 M_w 為 780， M_n 為 560， $k=0$ 體含量為 1.3 面積%， $k=1$ 體含量為 49.7 面積%， $k=2$ 體以上的含量為 49.0 面積%。

【0109】 實施例 7

向與實施例 6 同樣的反應裝置中加入實施例 2 中得到的酚樹脂 (P2) 100 份、表氯醇 150 份及二乙二醇二甲醚 45 份，加溫至 65°C。於 125 mmHg 的減壓下，一邊保持為 63°C ~ 67°C 的溫度，一邊用 4 小時滴加 49% 氫氧化鈉水溶液 29.1 份。在此期間，使表氯醇與水共沸，將流出的水依次除去至系統外。反應結束後，於 5 mmHg、180°C 的條件下回收表氯醇，加入 280 份的 MIBK 來溶解生成物。其後，加入 80 份的水來溶解副生成的食鹽，靜置而將下層的食鹽水分離除去。利用磷酸水溶液中中和後，對樹脂溶液進行水洗、過濾，直至水洗液變為中性。於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 180°C，蒸餾除去 MIBK，獲得 109 份的紅褐色的二環戊二烯型環氧樹脂 (E2)。環氧當量為 382，為總氯含量 1180 ppm、軟化點 130°C 的樹脂。GPC 中的 M_w 為 1460， M_n 為 760， $k=0$ 體含量為 0.7 面積%， $k=1$ 體含量為 31.0 面積%， $k=2$ 體以上的含量為 68.3 面積%。

【0110】 實施例 8

向與實施例 6 同樣的反應裝置中加入實施例 3 中得到的酚樹脂 (P3) 370 份、表氯醇 622 份及二乙二醇二甲醚 187 份，加溫至 65°C。於 125 mmHg 的減壓下，一邊保持為 63°C ~ 67°C 的溫度，一邊用 4 小時滴加 49% 氫氧化鈉水溶液 120.7 份。在此期間，使表氯醇與水共沸，將流出的水依次除去至系統外。反應結束後，於 5 mmHg、180°C 的條件下回收表氯醇，加入 1040 份的 MIBK 來溶解

生成物。其後，加入 310 份的水來溶解副生成的食鹽，靜置而將下層的食鹽水分離除去。利用磷酸水溶液中中和後，對樹脂溶液進行水洗、過濾，直至水洗液變為中性。於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 180°C，蒸餾除去 MIBK，獲得 425 份的紅褐色的二環戊二烯型環氧樹脂 (E3)。環氧當量為 358，為總氯含量 520 ppm、軟化點 80°C 的樹脂。GPC 中的 M_w 為 870， M_n 為 570， $k=0$ 體含量為 5.5 面積%， $k=1$ 體含量為 61.8 面積%， $k=2$ 體以上的含量為 32.6 面積%。

【0111】 實施例 9

向與實施例 6 同樣的反應裝置中加入實施例 4 中得到的酚樹脂 (P4) 101 份、表氯醇 131 份及二乙二醇二甲醚 39 份，加溫至 65°C。於 125 mmHg 的減壓下，一邊保持為 63°C ~ 67°C 的溫度，一邊用 4 小時滴加 49% 氫氧化鈉水溶液 25.5 份。在此期間，使表氯醇與水共沸，將流出的水依次除去至系統外。反應結束後，於 5 mmHg、180°C 的條件下回收表氯醇，加入 270 份的 MIBK 來溶解生成物。其後，加入 80 份的水來溶解副生成的食鹽，靜置而將下層的食鹽水分離除去。利用磷酸水溶液中中和後，對樹脂溶液進行水洗、過濾，直至水洗液變為中性。於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 180°C，蒸餾除去 MIBK，獲得 112 份的紅褐色的二環戊二烯型環氧樹脂 (E4)。環氧當量為 429，為總氯含量 540 ppm、軟化點 125°C 的樹脂。GPC 中的 M_w 為 1010， M_n 為 630， $k=0$ 體含量為 4.3 面積%， $k=1$ 體含量為 49.9 面積%， $k=2$ 體以上的含量為 45.8

面積%。

【0112】 實施例 10

向與實施例 6 同樣的反應裝置中加入實施例 5 中得到的酚樹脂 (P5) 102 份、表氯醇 165 份及二乙二醇二甲醚 49 份，加溫至 65°C。於 125 mmHg 的減壓下，一邊保持為 63°C ~ 67°C 的溫度，一邊用 4 小時滴加 49% 氫氧化鈉水溶液 32.0 份。在此期間，使表氯醇與水共沸，將流出的水依次除去至系統外。反應結束後，於 5 mmHg、180°C 的條件下回收表氯醇，加入 290 份的 MIBK 來溶解生成物。其後，加入 90 份的水來溶解副生成的食鹽，靜置而將下層的食鹽水分離除去。利用磷酸水溶液中中和後，對樹脂溶液進行水洗、過濾，直至水洗液變為中性。於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 180°C，蒸餾除去 MIBK，獲得 97 份的紅褐色的二環戊二烯型環氧樹脂 (E5)。環氧當量為 382，為總氯含量 560 ppm、軟化點 132°C 的樹脂。GPC 中的 M_w 為 2960， M_n 為 920， $k=0$ 體含量為 0.6 面積%， $k=1$ 體含量為 19.4 面積%， $k=2$ 體以上的含量為 80.0 面積%。

【0113】 合成例 7 (比較例 2)

向與實施例 6 同樣的反應裝置中加入合成例 3 中得到的酚樹脂 (A3) 150 份、表氯醇 356 份及二乙二醇二甲醚 107 份，加溫至 65°C。於 125 mmHg 的減壓下，一邊保持為 63°C ~ 67°C 的溫度，一邊用 4 小時滴加 49% 氫氧化鈉水溶液 69.1 份。在此期間，使表氯醇與水共沸，將流出的水依次除去至系統外。反應結束後，於 5

mmHg、180°C的條件下回收表氯醇，加入 450 份的 MIBK 來溶解生成物。其後，加入 140 份的水來溶解副生成的食鹽，靜置而將下層的食鹽水分離除去。利用磷酸水溶液中中和後，對樹脂溶液進行水洗、過濾，直至水洗液變為中性。於 5 mmHg 的減壓下，加溫至 180°C，蒸餾除去 MIBK，獲得 183 份的紅褐色的二環戊二烯型環氧樹脂 (HE1)。環氧當量為 261，為總氯含量 710 ppm、軟化點 55°C 的樹脂。GPC 中的 M_w 為 670， M_n 為 570， $k=0$ 體含量為 2.3 面積%， $k=1$ 體含量為 73.1 面積%， $k=2$ 體以上的含量為 24.6 面積%。

【0114】 實施例 11

調配 100 份的環氧樹脂 (E1) 作為環氧樹脂、32 份的酚樹脂 (A7) 作為硬化劑、0.20 份的 C1 作為硬化促進劑，溶解於利用甲基乙基酮 (Methyl Ethyl Ketone, MEK)、丙二醇單甲醚、N,N-二甲基甲醯胺進行了調整的混合溶劑中，獲得環氧樹脂組成物清漆。將所獲得的環氧樹脂組成物清漆含浸於玻璃布 (日東紡績股份有限公司製造，WEA 7628 XS13，厚度 0.18 mm) 中。將已進行含浸的玻璃布於 150°C 的熱風循環烘箱中乾燥 9 分鐘，獲得預浸體。將所獲得的預浸體 8 片與銅箔 (三井金屬礦業股份有限公司製造，3EC-III，厚度 35 μm) 上下重疊，於 130°C \times 15 分鐘 + 190°C \times 80 分鐘的溫度條件下進行 2 MPa 的真空壓製，獲得厚度 1.6 mm 的積層板。將積層板的銅箔剝離強度及層間接著力的結果示於表 1 中。

【0115】 另外，將所獲得的預浸體拆開，製成通過 100 目的篩的粉狀的預浸體粉末。將所獲得的預浸體粉末放入氟樹脂製的模具中，於 130°C ×15 分鐘+190°C ×80 分鐘的溫度條件下進行 2 MPa 的真空壓製，獲得 50 mm 見方×2 mm 厚的試驗片。將試驗片的相對介電常數及介電損耗正切的結果示於表 1 中。

【0116】 實施例 12～實施例 36 及比較例 11～比較例 20

以表 1～表 4 的調配量（份）調配，進行與實施例 11 同樣的操作，獲得積層板及試驗片。硬化促進劑的使用量設為可將清漆凝膠時間調整為 300 秒左右的量。進行與實施例 11 同樣的試驗，將其結果示於表 1～表 4 中。

【0117】 [表 1]

	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	比較例 11	比較例 12
E1	100						
E2		100					
E3			100				
E4				100			
E5					100		
HE1						100	
HE2							100
A7	32	32	29	29	29	40	38
C1	0.20	0.15	0.30	0.25	0.15	0.20	0.10
銅箔剝離強度 (kN/m)	1.3	1.3	1.4	1.3	1.3	1.7	1.6
層間接著力 (kN/m)	1.1	1.1	1.2	1.2	1.1	1.4	1.2
相對介電常數	2.89	2.93	2.90	2.91	2.95	3.01	3.17
介電損耗正切	0.014	0.014	0.013	0.013	0.016	0.015	0.021
Tg (°C)	171	172	168	169	175	174	184

【0118】 [表 2]

	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	比較例 13	比較例 14
E3	100	100	100				
HE2				100	100	100	100
P3	38	38	38	98	49		
A3	27					70	
A5		25					63
A7			15		19		
C1	0.40	0.38	0.36	0.25	0.20	0.22	0.17
銅箔剝離強度 (kN/m)	1.4	1.3	1.3	1.4	1.4	1.7	1.6
層間接著力 (kN/m)	1.3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.4	1.2
相對介電常數	2.71	2.75	2.78	2.89	2.90	3.03	3.07
介電損耗正切	0.009	0.010	0.011	0.013	0.013	0.016	0.020
Tg (°C)	156	158	165	175	171	158	168

【0119】 [表 3]

	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20
HE1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
P1	99										
P2		119									
P3			106								
P4				136							
P5					110						
A1						71					
A2							71				
A3								75			
A4									75		
A5										68	
A6											76
C1	0.38	0.38	0.42	0.42	0.28	0.35	0.35	0.40	0.40	0.30	0.52
銅箔剝離強度 (kN/m)	1.3	1.3	1.5	1.5	1.4	1.6	1.6	1.8	1.8	1.7	1.6
層間接著力 (kN/m)	1.1	1.1	1.3	1.1	1.2	1.4	1.4	1.6	1.5	1.4	0.8
相對介電常數	2.85	2.89	2.80	2.83	2.86	2.94	2.97	2.88	2.93	2.93	2.93
介電損耗正切	0.012	0.013	0.011	0.012	0.013	0.013	0.014	0.012	0.014	0.015	0.012
Tg (°C)	164	165	162	165	167	152	154	149	152	157	161

【0120】 [表 4]

	實施例 26	實施例 27	實施例 28	實施例 29	實施例 30	實施例 31	實施例 32	實施例 33	實施例 34	實施例 35	實施例 36
E3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
P1	72										
P2		73									
P3			77								
P4				76							
P5					80						
A1						52					
A2							52				
A3								54			
A4									54		
A5										49	
A6											56
C1	0.38	0.38	0.40	0.40	0.30	0.35	0.35	0.38	0.38	0.34	0.60
銅箔剝離強度 (kN/m)	1.1	1.1	1.2	1.2	1.0	1.4	1.4	1.5	1.5	1.4	1.2
層間接著力 (kN/m)	1.0	1.0	1.1	1.0	0.9	1.3	1.3	1.4	1.4	1.2	0.7
相對介電常數	2.71	2.74	2.65	2.68	2.80	2.80	2.83	2.75	2.78	2.81	2.81
介電損耗正切	0.009	0.010	0.008	0.009	0.011	0.010	0.011	0.009	0.010	0.012	0.011
Tg (°C)	162	163	160	162	165	151	153	148	150	155	163

【0121】 如由該些結果可知般，實施例中得到的含有二環戊烯基的二環戊二烯型環氧樹脂、含有二環戊烯基的二環戊二烯型酚樹脂、以及含有該些的樹脂組成物能夠提供顯現出非常良好的低介電特性、進而接著力亦優異的樹脂硬化物。

【0122】 本發明的酚樹脂可於塗料、土木接著、注塑、電氣電子材料、膜材料等多方面中使用，尤其是於印刷配線基板用途中有用。

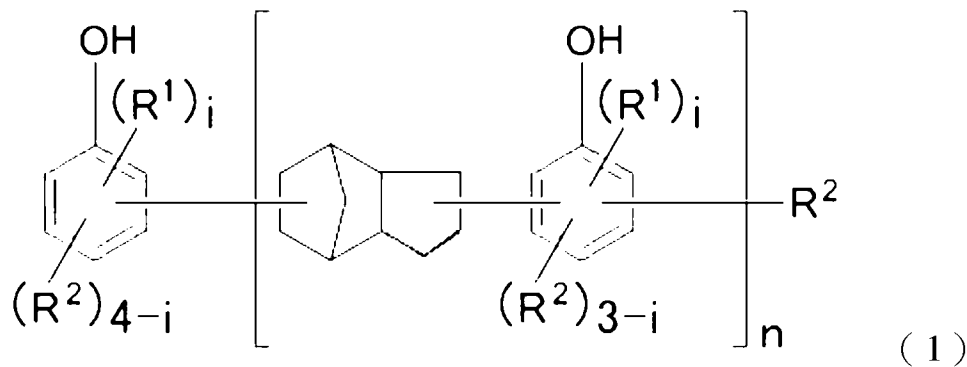
【符號說明】

【0123】

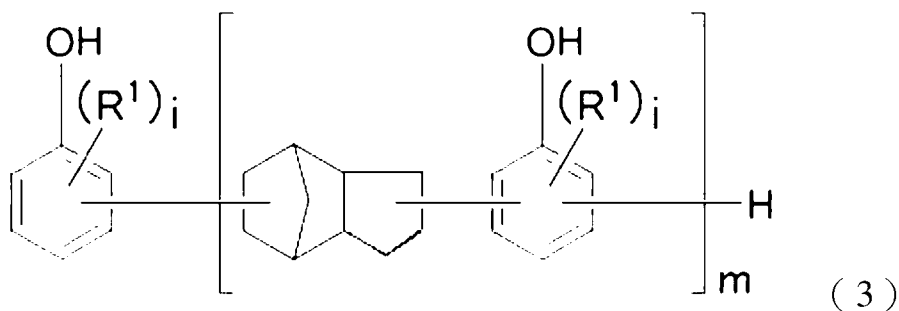
無

【發明申請專利範圍】 113年12月30日修正本

【請求項1】 一種酚樹脂的製造方法，其是由下述通式（1）所表示且含有二環戊烯基的酚樹脂的製造方法，其特徵在於，於路易斯酸的存在下，相對於下述通式（3）所表示的酚樹脂的酚性羥基 1 莫耳，使 0.05 莫耳～2.0 莫耳的二環戊二烯於 50℃～200℃ 的反應溫度下進行反應，



此處， R^1 獨立地表示碳數 1～8 的烴基； R^2 獨立地表示氫原子或二環戊烯基，且至少一個為二環戊烯基； i 為 0～2 的整數； n 表示重複數，其平均值為 0～10 的數；



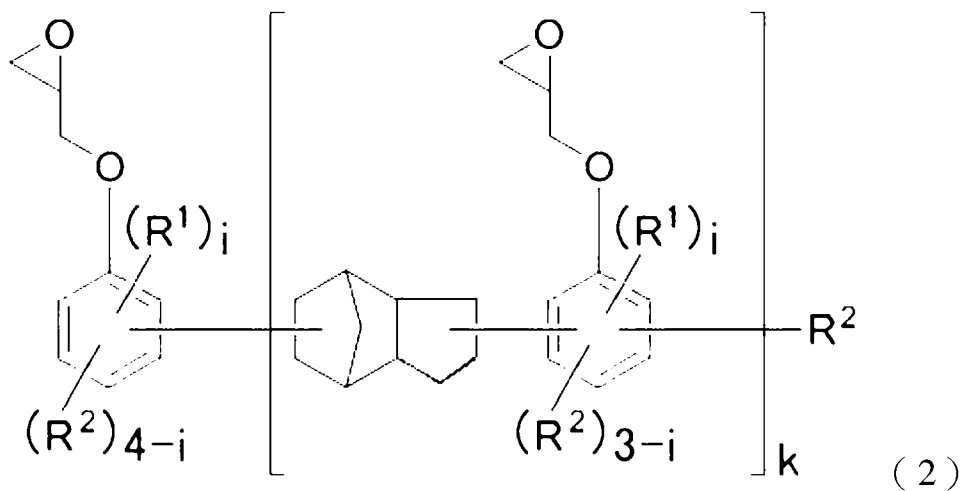
此處， R^1 獨立地表示碳數 1～8 的烴基； i 為 0～2 的整數； m

表示重複數，其平均值為 0~5 的數。

【請求項2】 如請求項 1 所述的酚樹脂的製造方法，其中 R^1 為甲基或苯基， i 為 1 或 2。

【請求項3】 如請求項 1 所述的酚樹脂的製造方法，其中相對於二環戊二烯 100 質量份，使用 0.001 質量份~20 質量份的路易斯酸。

【請求項4】 一種環氧樹脂的製造方法，其是由下述通式 (2) 所表示且含有二環戊烯基的環氧樹脂的製造方法，其特徵在於，相對於如請求項 1 所述的酚樹脂的酚性羥基 1 莫耳，使 1 莫耳~20 莫耳的表鹵醇於鹼金屬氫氧化物的存在下進行反應



此處， R^1 獨立地表示碳數 1~8 的烴基； R^2 獨立地表示氫原子或二環戊烯基，且至少一個為二環戊烯基； i 為 0~2 的整數； k 表示重複數，其平均值為 0~10 的數。

【請求項5】 一種環氧樹脂組成物，其是含有環氧樹脂及硬化劑

的環氧樹脂組成物，其特徵在於，硬化劑的一部分或全部為如請求項 1 所述的酚樹脂。

【請求項6】 一種環氧樹脂組成物，其是含有環氧樹脂及硬化劑的環氧樹脂組成物，其特徵在於，環氧樹脂的一部分或全部為如請求項 4 所述的環氧樹脂。

【請求項7】 一種環氧樹脂組成物，其是含有環氧樹脂及硬化劑的環氧樹脂組成物，其特徵在於，硬化劑的一部分或全部為如請求項 1 所述的酚樹脂，且環氧樹脂的一部分或全部為如請求項 4 所述的環氧樹脂。

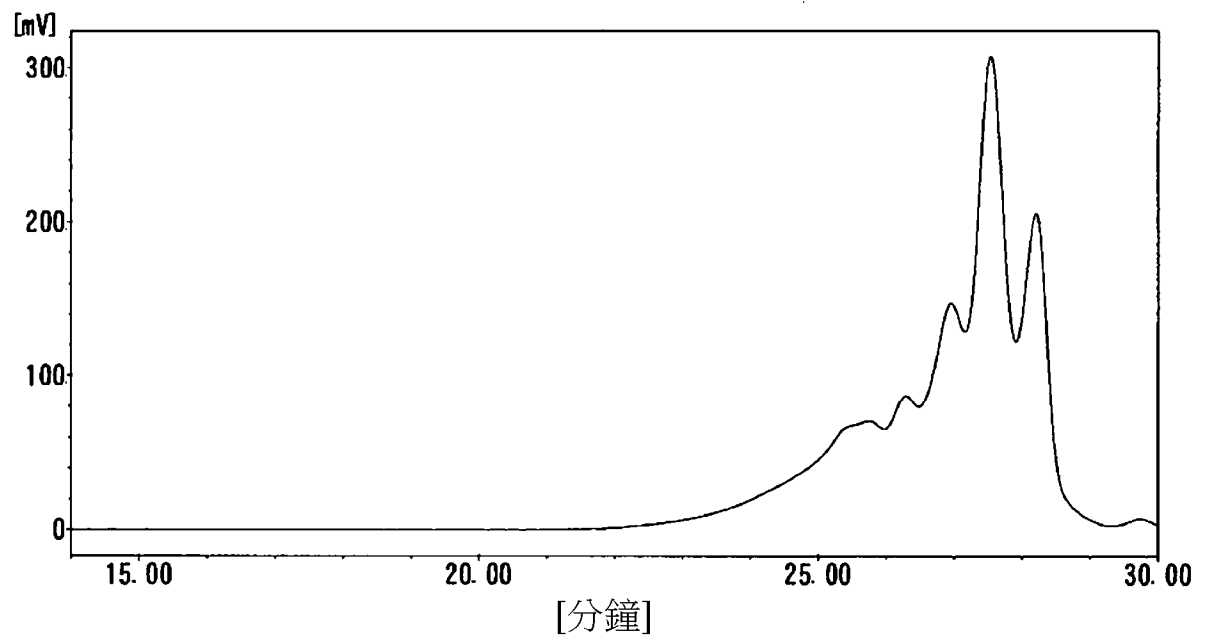
【請求項8】 一種預浸體，其特徵在於，使用如請求項 5 至請求項 7 中任一項所述的環氧樹脂組成物。

【請求項9】 一種積層板，其特徵在於，使用如請求項 5 至請求項 7 中任一項所述的環氧樹脂組成物。

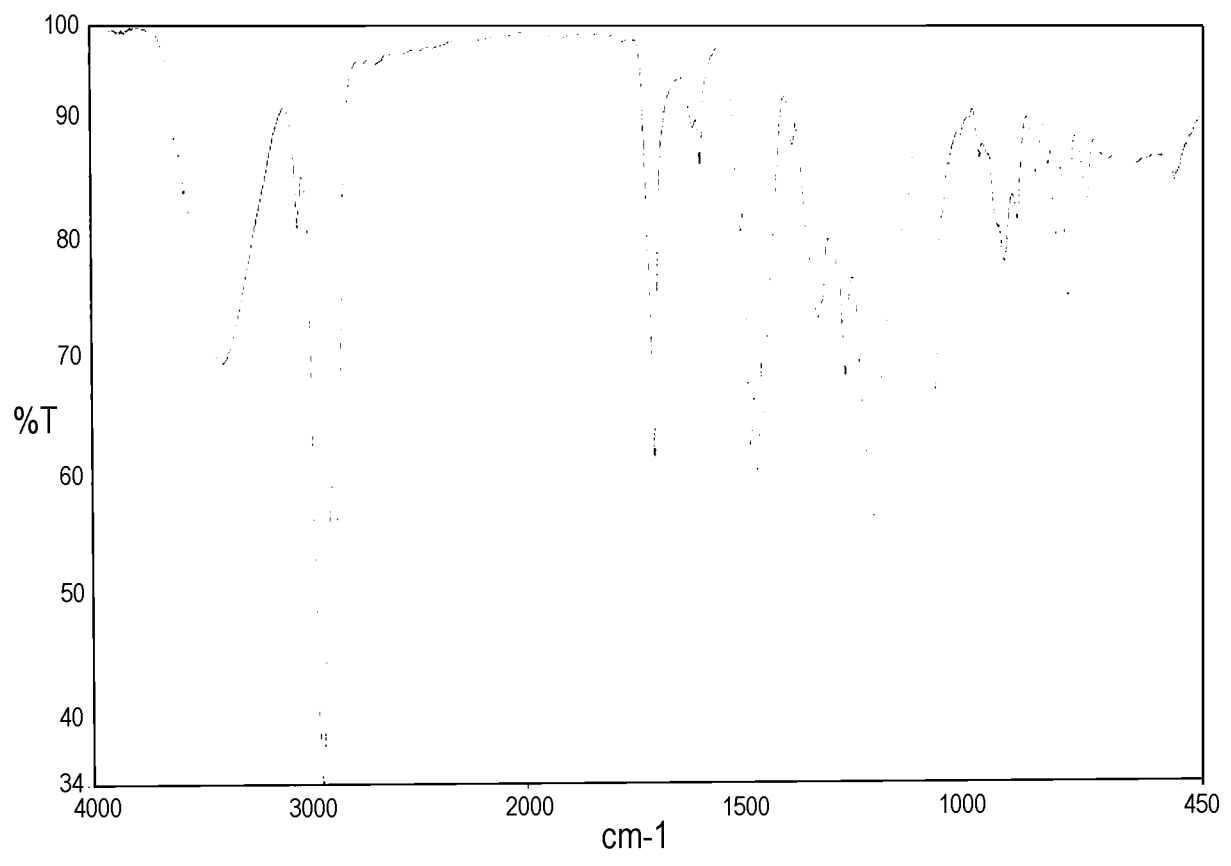
【請求項10】 一種印刷配線基板，其特徵在於，使用如請求項 5 至請求項 7 中任一項所述的環氧樹脂組成物。

【請求項11】 一種硬化物，其是將如請求項 5 至請求項 7 中任一項所述的環氧樹脂組成物硬化而成。

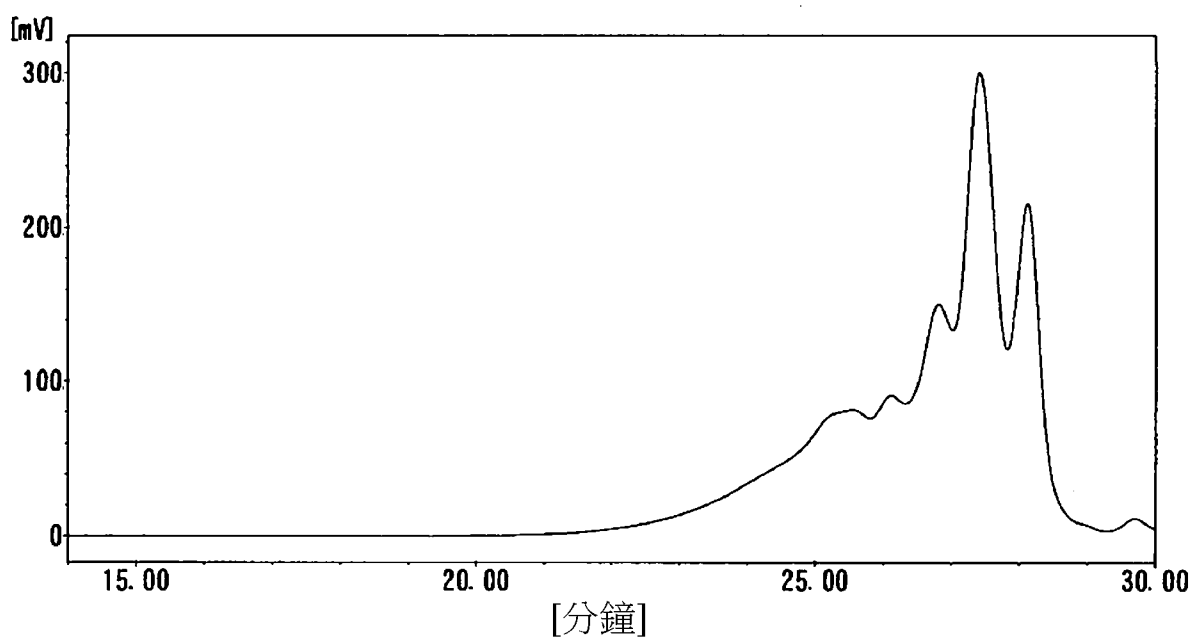
【發明圖式】



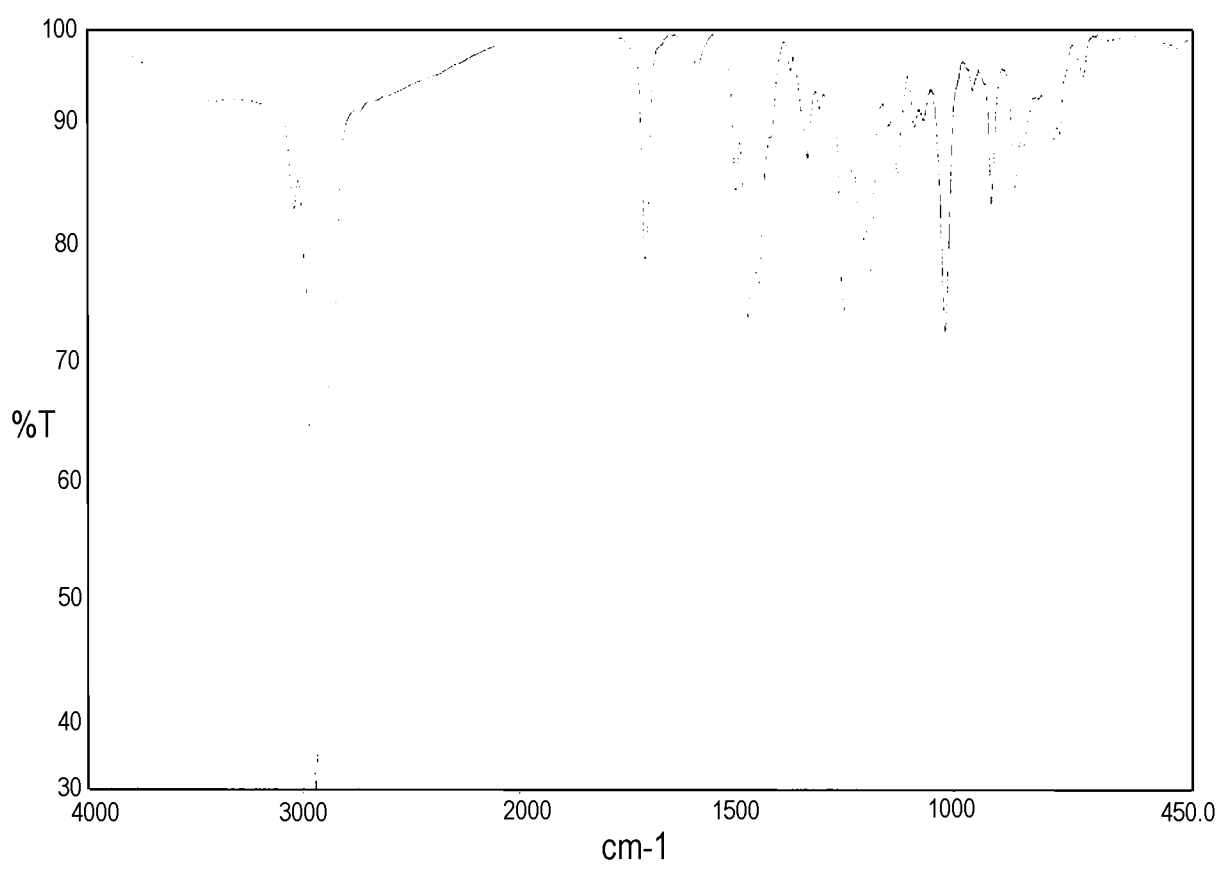
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】