



(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 I747338 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：109121098

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 22 日

(51)Int. Cl. : **C08L61/04 (2006.01)**
C08K5/3415 (2006.01)
C08K5/14 (2006.01)
C09K3/10 (2006.01)
H01L23/31 (2006.01)

C08L61/18 (2006.01)
C08K5/3447 (2006.01)
C08K3/36 (2006.01)
H01L23/29 (2006.01)

(30)優先權：2019/10/09 日本

2019-185745

(71)申請人：日商昭和電工股份有限公司(日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)
日本

(72)發明人：峯崎千佳 MINEZAKI, CHIKA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201607382A

TW 201811848A

CN 110248970A

JP 2019-48933A

審查人員：陳建安

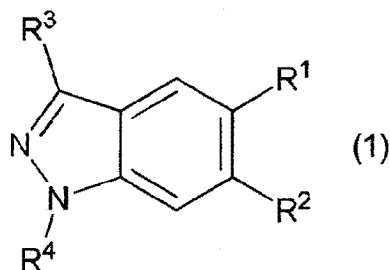
申請專利範圍項數：項 圖式數： 共頁

(54)名稱

熱硬化性樹脂組成物、其硬化物及包含該硬化物之構造體

(57)摘要

本發明提供不損及成形性、對金屬之密著性及接著性優異之熱硬化性樹脂組成物。
 該熱硬化性樹脂組成物含有聚烯基酚化合物(A)、聚馬來醯亞胺化合物(B)、具有式(1)所記載之構造之化合物(C)及自由基起始劑(D)，



(式中， R^1 及 R^2 為氫原子、鹵原子、碳原子數 1~3 之烷基、羥基、羧基或胺基， R^1 及 R^2 之至少一者為胺基， R^3 為氫原子、碳原子數 1~3 之烷基、碳原子數 2~3 之烯基或氰基， R^4 為氫原子或碳原子數 1~3 之烷基)。



I747338

【發明摘要】

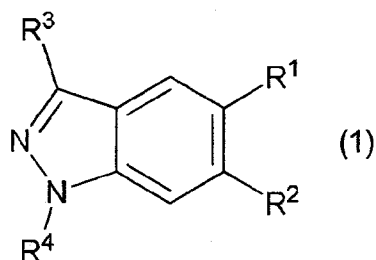
【中文發明名稱】

熱硬化性樹脂組成物、其硬化物及包含該硬化物之構造體

【中文】

本發明提供不損及成形性、對金屬之密著性及接著性優異之熱硬化性樹脂組成物。

該熱硬化性樹脂組成物含有聚烯基酚化合物(A)、聚馬來醯亞胺化合物(B)、具有式(1)所記載之構造之化合物(C)及自由基起始劑(D)。



(式中，R¹及R²為氫原子、鹵原子、碳原子數1~3之烷基、羥基、羧基或胺基，R¹及R²之至少一者為胺基，R³為氫原子、碳原子數1~3之烷基、碳原子數2~3之烯基或氰基，R⁴為氫原子或碳原子數1~3之烷基)。

【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】

熱硬化性樹脂組成物、其硬化物及包含該硬化物之構造體

【技術領域】

【0001】本發明有關熱硬化性樹脂組成物、其硬化物、使用該熱硬化性樹脂組成物之構造體的製造方法及包含該硬化物之構造體。

【先前技術】

【0002】近幾年來，對於電子機器及產業機器所用之半導體封裝，隨著電子零件之高密度積體化，而被要求高密度配線化、小型化、薄型化、高耐熱化、高散熱化等之性能。因此對於塑膠材料的密封材亦要求高耐熱化。

【0003】轉注成形係使材料於柱塞內加熱軟化，經加熱軟化之材料經由澆口(gate)、鑄口、流道等之模具內流路而被擠入至經加熱之模具腔室中，於模具腔室中硬化之方法。由於材料以流動性高的狀態注入腔室內，故可藉低壓力成形。轉注成形與需要高壓力之其他成形方法相比，具有插入物不易損傷之特徵。轉注成形由於可小型化及微細加工，生產性亦高，故已知為功率半導體及IC密封成形中之代表成形方法。

【0004】作為轉注成形所利用之密封材，以往係利用

環氧-酚系熱硬化性樹脂材料。然而，以往的材料無法對應於近幾年之高耐熱化之要求。為了對應於高耐熱化之要求，已提案有對樹脂系下足功夫之密封材例如摻合大量多官能環氧樹脂之熱硬化性樹脂組成物、包含雙馬來醯亞胺、三嗪骨架、苯并噁嗪骨架、倍半矽氧烷骨架等之高耐熱性構造之熱硬化性樹脂組成物等。

【0005】專利文獻1(日本特開平11-140277號公報)記載一種半導體密封用環氧樹脂組成物，其特徵係以下述作為必要成分：(A)酚樹脂，其係於酚樹脂總量中含有30~100質量份之於分子中包含聯苯衍生物及/或萘衍生物之酚醛清漆構造之酚樹脂，(B)環氧樹脂，其係於環氧樹脂總量中含有30~100質量份之於分子中包含聯苯衍生物及/或萘衍生物之酚醛清漆構造之環氧樹脂，(C)無機填充材，及(D)硬化促進劑。

【0006】專利文獻2(日本特開平5-43630號公報)中記載一種芳香族雙馬來醯亞胺樹脂組成物，其含有N,N'-(烷基取代二苯基甲烷)雙馬來醯亞胺與得自水楊醛與酚之縮合多酚所成之聚烯丙基酚。

【0007】專利文獻3(日本特開平5-6869號公報)中記載一種半導體裝置，其係使用樹脂組成物密封半導體元件而成，該樹脂組成物含有(A)1分子中具有2個以上馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物，(B)具有特定重複單位之烯丙基化酚樹脂，及(C)硬化觸媒。

【0008】專利文獻4(日本特開平6-93047號公報)中記

載一種硬化性樹脂組成物，其以特定比例摻合有馬來醯亞胺化合物、特定構造之烯基酚化合物及含環氧基之有機矽烷化合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻1] 日本特開平11-140277號公報

[專利文獻2] 日本特開平5-43630號公報

[專利文獻3] 日本特開平5-6869號公報

[專利文獻4] 日本特開平6-93047號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0010】 與以往所利用之環氧-酚系熱硬化性樹脂材料相比，已知藉由使用雙馬來醯亞胺樹脂，可提高成形物之耐熱性(專利文獻2~4)。然而，以往之使用雙馬來醯亞胺樹脂之密封材與環氧-酚系熱硬化性樹脂材料相比，具有對於其他構件尤其是金屬材料之密著性非常低的缺點。電子裝置中內包導體或負責冷卻的銅等之金屬零件，若於金屬與密封材之間產生剝離，則內部保護上成為問題。因此金屬與密封材之密著性提高方面為一課題。相對於此，若提高對成形模具之密著性，則變得無法脫模而無法成形故生產上成為問題。因此，強烈企盼能實現容易成形且對金屬之密著力高的密封材。

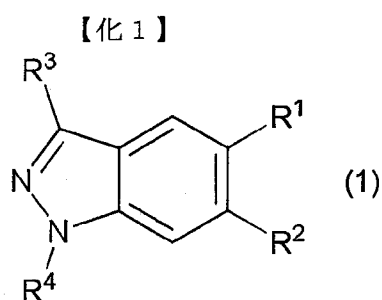
【0011】本揭示係記載不損及成形性、對金屬之密著性及接著性優異之熱硬化性樹脂組成物。

[用以解決課題之手段]

【0012】本發明包含以下態樣。

[1]

一種熱硬化性樹脂組成物，其係含有聚烯基酚化合物(A)、聚馬來醯亞胺化合物(B)、具有式(1)所記載之構造之化合物(C)及自由基起始劑(D)之熱硬化性樹脂組成物，



(式中，R¹及R²為氫原子、鹵原子、碳原子數1~3之烷基、羥基、羧基或胺基，R¹及R²之至少一者為胺基，R³為氫原子、碳原子數1~3之烷基、碳原子數2~3之烯基或氰基，R⁴為氫原子或碳原子數1~3之烷基)。

[2]

如上述態樣1之熱硬化性樹脂組成物，其中前述化合物(C)包含選自6-胺基吡啶、5-胺基吡啶、6-胺基-5-甲基吡啶、6-胺基-5-乙基吡啶、6-胺基-5-羥基吡啶、6-胺基-5-溴吡啶、6-胺基-5-氯吡啶、3-氰基-5-胺基吡啶、5-羧基-6-胺基吡啶及5,6-二胺基吡啶中至少一種。

[3]

如上述態樣 2 之熱硬化性樹脂組成物，其中前述化合物 (C) 包含選自 5-胺基吡啶及 6-胺基吡啶中至少一種。

[4]

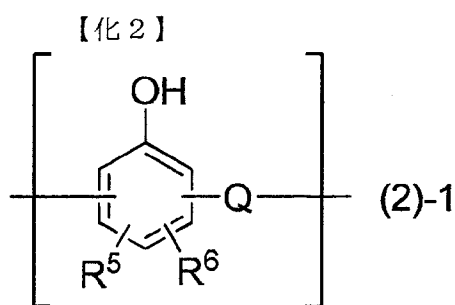
如上述態樣 1 至 3 中任一者之熱硬化性樹脂組成物，其中前述化合物 (C) 之含量，相對於前述聚烯基酚化合物 (A) 與前述聚馬來醯亞胺化合物 (B) 之合計 100 質量份，為 0.05 質量份 ~ 5 質量份。

[5]

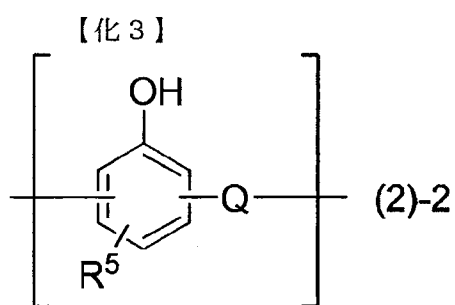
如上述態樣 1 至 4 中任一者之熱硬化性樹脂組成物，其中前述聚烯基酚化合物 (A) 之摻含量相對於前述聚馬來醯亞胺化合物 (B) 100 質量份，為 5 ~ 200 質量份。

[6]

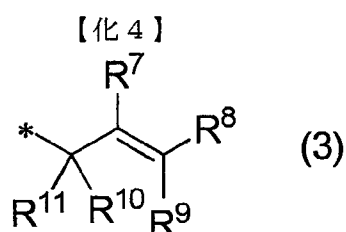
如上述態樣 1 至 5 中任一者之熱硬化性樹脂組成物，其中前述聚烯基酚化合物 (A) 具有以下述式 (2)-1：



及任意之式 (2)-2 表示之構造單位，



式(2)-1及式(2)-2中， R^5 分別獨立表示氫原子、碳原子數1~5之烷基或碳原子數1~5之烷氧基， R^6 分別獨立表示以式(3)表示之2-烯基，



式(3)中， R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 分別獨立為氫原子、碳原子數1~5之烷基、碳原子數5~10之環烷基或碳原子數6~12之芳基，式(3)中之*表示與構成芳香環之碳原子之鍵結部， R^5 及 R^6 於各酚骨架單位中可相同亦可不同，式(2)-1及式(2)-2中之Q分別獨立表示以式 $-CR^{12}R^{13}$ -表示之伸烷基、碳原子數5~10之伸環烷基、具有芳香環之二價有機基、具有脂環式縮合環之二價有機基或組合該等之二價有機基， R^{12} 及 R^{13} 分別獨立表示氫原子、碳原子數1~5之烷基、碳原子數2~6之烯基、碳原子數5~10之環烷基或碳原子數6~12之芳基。

[7]

如上述態樣6之熱硬化性樹脂組成物，其中將式(2)-1

所示之構造單位之每一分子之平均數設為 p ，將式(2)-2所示之構造單位之每一分子之平均數設為 q 時， p 為 1.1~35之實數， $p+q$ 為 1.1~35之實數，且 q 為滿足式： $p/(p+q)$ 之值成為 0.4~1之實數。

[8]

如上述態樣 1至 7中任一者之熱硬化性樹脂組成物，其中前述聚馬來醯亞胺化合物(B)係芳香族雙馬來醯亞胺化合物。

[9]

如上述態樣 1至 8中任一者之熱硬化性樹脂組成物，其中前述自由基起始劑(D)為有機過氧化物。

[10]

如上述態樣 1至 9中任一者之熱硬化性樹脂組成物，其中進而包含填充材(E)。

[11]

如上述態樣 10之熱硬化性樹脂組成物，其中前述填充材(E)係選自由氧化矽、氧化鋁、氧化鎂及固體橡膠粒子所成之群中至少一種。

[12]

如上述態樣 10或 11之熱硬化性樹脂組成物，其中前述填充材(E)之含量，相對於前述聚烯基酚化合物(A)、前述聚馬來醯亞胺化合物(B)、前述化合物(C)及前述自由基起始劑(D)之合計 100質量份，為 200~1900質量份。

[13]

一種硬化物，其係如上述態樣 1 至 12 中任一者之熱硬化性樹脂組成物的硬化物。

[14]

一種構造體之製造方法，係使如上述態樣 1 至 12 中任一者之熱硬化性樹脂組成物進行模製成形。

[15]

一種構造體，其包含如上述態樣 13 之硬化物。

[發明效果]

【0013】依據本揭示，可獲得不損及成形性、對金屬之密著性及接著性優異之熱硬化性樹脂組成物。本揭示之熱硬化性樹脂組成物可於適當時間硬化，賦予優異生產性。使用本揭示之熱硬化性樹脂組成物可形成高信賴性之硬化物。

【實施方式】

【0014】以下詳細說明本發明。一實施態樣之熱硬化性樹脂組成物含有聚烯基酚化合物(A)、聚馬來醯亞胺化合物(B)、具有式(1)所記載之構造之化合物(C)及自由基起始劑(D)。

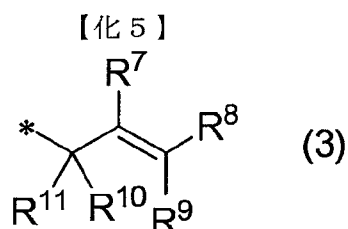
【0015】

[聚烯基酚化合物(A)]

聚烯基酚化合物(A)係於分子內具有至少 2 個酚骨架，且於形成分子內之酚骨架之芳香環的一部分或全部鍵結有

2-烯基的化合物。作為2-烯基較佳為以式(3)表示之構造。

【0016】



【0017】式(3)中， R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 分別獨立為氫原子、碳原子數1~5之烷基、碳原子數5~10之環烷基或碳原子數6~12之芳基。式(3)中之*表示與構成芳香環之碳原子之鍵結部。

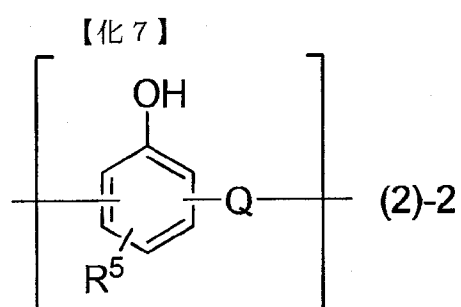
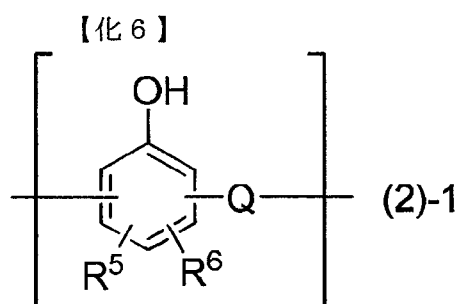
【0018】作為式(3)中之構成 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 之碳原子數1~5之烷基的具體例，可舉例為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基等。作為碳原子數5~10之環烷基之具體例可舉例為環戊基、環己基、甲基環己基、環庚基等。作為碳原子數6~12之芳基之具體例可舉例為苯基、甲基苯基、乙基苯基、聯苯基、萘基等。以式(3)表示之2-烯基較佳為烯丙基亦即 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 全部為氫原子。

【0019】聚烯基酚化合物(A)中，形成酚骨架之全芳香環中較佳40~100%，更佳60~100%，又更佳80~100%的芳香環上鍵結有2-烯基。

【0020】作為聚烯基酚化合物(A)之基本骨架舉例為酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、三苯基甲烷型酚樹脂、酚芳烷基樹脂、聯苯芳烷基樹脂、酚二環戊二烯共聚

物樹脂等之習知酚樹脂之骨架。其中可較佳地使用具有以下述式(2)-1及任意之式(2)-2表示之構造單位的聚烯基酚化合物(A)。

【0021】



【0022】式(2)-1及式(2)-2表示之構造單位係構成聚烯基酚化合物(A)之較佳酚骨架單位，該等之酚骨架單位的鍵結順序並未特別限定。式(2)-1及式(2)-2中， R^5 分別獨立為氫原子、碳原子數1~5之烷基或碳原子數1~5之烷氧基，式(2)-1中， R^6 分別獨立表示以式(3)表示之2-烯基。 R^5 及 R^6 於各酚骨架單位中可相同亦可不同。式(2)-1及式(2)-2中之Q分別獨立表示以式 $-CR^{12}R^{13}$ -表示之伸烷基、碳原子數5~10之伸環烷基、具有芳香環之二價有機基、具有脂環式縮合環之二價有機基或組合該等之二價有機基， R^{12} 及 R^{13} 分別獨立表示氫原子、碳原子數1~5之烷基、碳

原子數 2~6 之烯基、碳原子數 5~10 之環烷基或碳原子數 6~12 之芳基。

【0023】將式(2)-1所示之構造單位之每一分子之平均數設為 p ，將式(2)-2所示之構造單位之每一分子之平均數設為 q 時，較佳 p 為 1.1~35 之實數， $p+q$ 為 1.1~35 之實數，且 q 為滿足式： $p/(p+q)$ 之值成為 0.4~1 之實數。

【0024】作為構成 R^5 之碳原子數 1~5 之烷基的具體例可舉例為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基等。作為碳原子數 1~5 之烷氧基的具體例可舉例為甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基等。

【0025】作為以式 $-CR^{12}R^{13}$ - 表示之伸烷基中之 R^{12} 及 R^{13} 中之碳原子數 1~5 之烷基的具體例可舉例為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基等，作為碳原子數 2~6 之烯基的具體例可舉例為乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基等，作為碳原子數 5~10 之環烷基可舉例為環戊基、環己基、甲基環己基、環庚基等，作為碳原子數 6~12 之芳基的具體例可舉例為苯基、甲基苯基、乙基苯基、聯苯基、萘基等。

【0026】作為構成 Q 之碳原子數 5~10 之伸環烷基的具體例舉例為伸環戊基、伸環己基、甲基伸環己基、伸環庚基等。作為具有芳香環之二價有機基的具體例可舉例為伸苯基、伸甲苯基、伸萘基、伸聯苯基、伸萘基、伸蒽基、伸二甲苯基、4,4-亞甲基聯苯基等。具有芳香環之二價有

機基的碳原子數可為6~20或6~14。作為具有脂環式縮合環之二價有機基的具體例可舉例為伸二環戊二烯基等。具有脂環式縮合環之二價有機基之碳原子數可為7~20或7~10。

【0027】Q為伸二環戊二烯基、伸苯基、甲基伸苯基、伸二甲苯基或伸聯苯基時，就硬化物之機械强度高之觀點而言較佳。基於聚烯基酚化合物(A)之黏度低，而可有利於與聚馬來醯亞胺化合物(B)之混合，Q較佳為 $-\text{CH}_2-$ 。

【0028】p較佳為1.1~35之實數，更佳為2~30之實數，又更佳為3~10之實數。p若為1.1以上，則將熱硬化性樹脂組成物之硬化物置於高溫環境時之開始熱分解溫度為適當，若為35以下，則熱硬化性樹脂組成物之黏度成為適於利用成形時之加工的範圍。

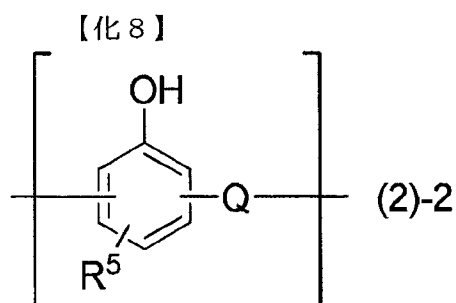
【0029】p+q較佳為1.1~35之實數，更佳為2~30之實數，又更佳為3~10之實數。p+q若為1.1以上，則將熱硬化性樹脂組成物之硬化物置於高溫環境時之開始熱分解溫度為適當，若為35以下，則熱硬化性樹脂組成物之黏度成為適於利用成形時之加工的範圍。

【0030】q較佳為使式： $p/(p+q)$ 之值成為0.4~1之實數，更佳為使式： $p/(p+q)$ 之值成為0.6~1之實數，又更佳為使式： $p/(p+q)$ 之值成為0.8~1之實數。式： $p/(p+q)$ 之值成為1之情況，q為0。亦即，該實施態樣中，聚烯基酚化合物(A)不含以式(2)-2表示之構造單位。聚烯基酚化合物(A)可由式(2)-1所示之構造單位所成。q若為滿足上述條件之值，則熱硬化性樹脂組成物之硬化度可成為對應於用途

而充分者。

【0031】聚烯基酚化合物(A)之較佳數平均分子量 M_n 為 300~5000，更佳為 400~4000，又更佳為 500~3000。數平均分子量 M_n 若為 300 以上，則將熱硬化性樹脂組成物之硬化物置於高溫環境時之開始熱分解溫度為適當，若為 5000 以下，則熱硬化性樹脂組成物之黏度成為適於利用成形時之加工的範圍。

【0032】聚烯基酚化合物(A)可藉由將成為原料之酚樹脂的羥基一部分經烯基醚化後，藉由克勞森重排反應(Claisen Rearrangement)將 2-烯基重排而獲得。作為原料酚樹脂較佳可使用具有以下述式(2)-2表示之構造單位之習知酚樹脂。



【0033】作為聚烯基酚化合物(A)之原料酚樹脂的具體例可舉例為酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、三苯基甲烷型酚樹脂、酚芳烷基樹脂、聯苯芳烷基樹脂、酚二環戊二烯共聚物樹脂等。

【0034】作為原料酚樹脂之 2-烯基醚化反應可例示(i)使烯丙基氯、甲基丙烯醯氯、烯丙基溴等之鹵化 2-烯基化合物與酚化合物反應之習知方法，及(ii)以如乙酸烯丙酯

之羧酸2-烯基化合物與酚化合物反應之習知方法之2種方法。使用鹵化2-烯基化合物之2-烯基醚化反應例如可使用日本特開平2-91113號公報所記載之方法。使羧酸2-烯基化合物與酚樹脂反應之方法可使用例如日本特開2011-26253號公報中記載之方法。

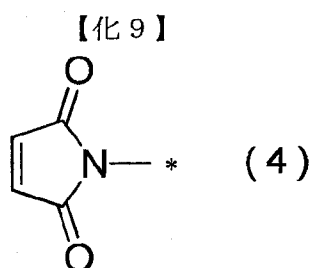
【0035】鹵化2-烯基化合物或羧酸2-烯基化合物相對於酚性羥基之使用量較佳為0.4~5.0當量，更佳為0.6~4.0當量。若為0.4當量以上，則克勞森重排後之與聚馬來醯亞胺化合物(B)之反應部位之量為適當，可獲得耐熱性更優異之硬化物。2-烯基醚化反應係藉由將2-烯基化合物與原料酚樹脂混合並反應4~40小時而實施。2-烯基醚化反應中，可使用可溶解原料酚樹脂之溶劑。亦可使用可溶解原料酚樹脂之羧酸2-烯基化合物於無溶劑下實施反應。原料酚化合物之2-烯基醚化率，可藉由將鹵化2-烯基化合物或羧酸2-烯基化合物之使用量以多於前述使用量而使用，且將反應時間調整為比前述反應時間短，而可將2-烯基化合物之反應率(轉化率)抑制為較低而控制。

【0036】成為目的之聚烯基酚化合物(A)可藉由對以前述(i)或(ii)中記載之方法製造之聚烯基醚化合物進行克勞森重排反應而獲得。克勞森重排反應可藉由將聚烯基醚化合物加熱至100~250℃之溫度反應1~20小時而獲得。克勞森重排反應亦可使用高沸點溶劑進行，亦可無溶劑進行。為了促進重排反應，亦可添加硫代硫酸鈉、碳酸鈉等之無機鹽。詳細揭示於例如日本特開平2-91113號公報。

【0037】

[聚馬來醯亞胺化合物(B)]

聚馬來醯亞胺化合物(B)係具有2個以上以式(4)表示之馬來醯亞胺基之化合物。



【0038】式(4)中，*表示與包含芳香環或直鏈、分支鏈或環狀脂肪族烴基之有機基的鍵結部。

【0039】作為聚馬來醯亞胺化合物(B)可舉例為雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷等之雙馬來醯亞胺、三(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷等之三馬來醯亞胺、雙(3,4-二馬來醯亞胺苯基)甲烷等之四馬來醯亞胺及聚(4-馬來醯亞胺苯乙烯)等之聚馬來醯亞胺。作為聚馬來醯亞胺化合物可舉例為芳香族聚馬來醯亞胺化合物及脂肪族聚馬來醯亞胺化合物，就所得硬化物之難燃性特別優異之觀點，較佳為芳香族聚馬來醯亞胺化合物。

【0040】芳香族聚馬來醯亞胺化合物係具有2個以上以式(4)表示之馬來醯亞胺基，該等馬來醯亞胺基鍵結於相同或不同芳香環之化合物。作為芳香環之具體例舉例為苯等之單環，萘、蒽等之縮合環等。基於於熱硬化性樹脂組成物中之良好混合，聚馬來醯亞胺化合物(B)較佳為芳

香族雙馬來醯亞胺化合物及脂肪族雙馬來醯亞胺化合物，更佳為芳香族雙馬來醯亞胺化合物。作為芳香族雙馬來醯亞胺化合物之具體例舉例為雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3,5-二甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3-乙基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3,5-二乙基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3-丙基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3,5-二丙基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3-丁基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3,5-二丁基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3-乙基-4-馬來醯亞胺-5-甲基苯基)甲烷、2,2-雙(4-馬來醯亞胺苯基)丙烷、2,2-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯基氧基)苯基]丙烷、雙(4-馬來醯亞胺苯基)醚、雙(3-馬來醯亞胺苯基)醚、雙(4-馬來醯亞胺苯基)酮、雙(3-馬來醯亞胺苯基)酮、雙(4-馬來醯亞胺苯基)砜、雙(3-馬來醯亞胺)砜、雙[4-(4-馬來醯亞胺苯基氧基)苯基]砜、雙(4-馬來醯亞胺苯基)硫醚、雙(3-馬來醯亞胺苯基)硫醚、雙(4-馬來醯亞胺苯基)亞砜、雙(3-馬來醯亞胺苯基)亞砜、1,4-雙(4-馬來醯亞胺苯基)環己烷、1,4-二馬來醯亞胺萘、2,3-二馬來醯亞胺萘、1,5-二馬來醯亞胺萘、1,8-二馬來醯亞胺萘、2,6-二馬來醯亞胺萘、2,7-二馬來醯亞胺萘、4,4'-二馬來醯亞胺聯苯、3,3'-二馬來醯亞胺聯苯、3,4'-二馬來醯亞胺聯苯、2,5-二馬來醯亞胺-1,3-二甲苯、2,7-二馬來醯亞胺萘、9,9-雙(4-馬來醯亞胺苯基)萘、9,9-雙(4-馬來醯亞胺-3-甲基苯基)萘、9,9-雙(3-乙基-4-馬來醯亞胺苯基)萘、3,7-二馬來

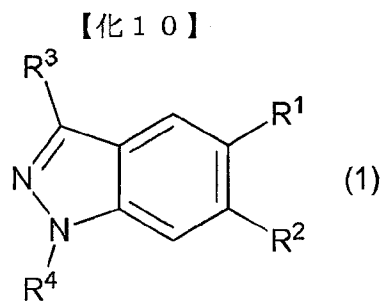
醯亞胺-2-甲氧基萘、9,10-二馬來醯亞胺菲、1,2-二馬來醯亞胺蔥、1,5-二馬來醯亞胺蔥醌、2,6-二馬來醯亞胺蔥醌、1,2-二馬來醯亞胺苯、1,3-二馬來醯亞胺苯、1,4-二馬來醯亞胺苯、1,4-雙(4-馬來醯亞胺苯基)苯、2-甲基-1,4-二馬來醯亞胺苯、2,3-二甲基-1,4-二馬來醯亞胺苯、2,5-二甲基-1,4-二馬來醯亞胺苯、2,6-二甲基-1,4-二馬來醯亞胺苯、4-乙基-1,3-二馬來醯亞胺苯、5-乙基-1,3-二馬來醯亞胺苯、4,6-二甲基-1,3-二馬來醯亞胺苯、2,4,6-三甲基-1,3-二馬來醯亞胺苯、2,3,5,6-四甲基-1,4-二馬來醯亞胺苯、4-甲基-1,3-二馬來醯亞胺苯等。作為脂肪族雙馬來醯亞胺化合物之具體例舉例為雙(4-馬來醯亞胺環己基)甲烷、雙(3-馬來醯亞胺環己基)甲烷等。其中較佳為雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷及2,2-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯基氧基)畚箕]丙烷。作為市售品舉例為例如BMI(商品名，大和化成工業股份有限公司製)系列等。

【0041】聚馬來醯亞胺化合物(B)設為100質量份時，聚烯基酚化合物(A)之摻合量較佳為5~200質量份，更佳為10~150質量份，又更佳為20~130質量份。上述摻合量若為5質量份以上，則成形時之流動性更良好。另一方面，上述摻合量若為200質量份以下，則硬化物之耐熱性更良好。

【0042】

[化合物(C)]

化合物(C)係以式(1)表示之化合物，



(式中， R^1 及 R^2 為氫原子、鹵原子、碳原子數1~3之烷基、羥基、羧基或胺基， R^1 及 R^2 之至少一者為胺基， R^3 為氫原子、碳原子數1~3之烷基、碳原子數2~3之烯基或氰基， R^4 為氫原子或碳原子數1~3之烷基)。該等中較佳 R^1 及 R^2 之一者為氫原子，亦期望 R^3 、 R^4 均為氫原子。

【0043】作為構成 R^1 及 R^2 之鹵原子的具體例可舉例為氯原子、溴原子、碘原子等。作為碳原子數1~3之烷基的具體例可舉例為甲基、乙基、正丙基、異丙基等。

作為胺基以外之 R^1 或 R^2 ，較佳為氫原子、氯原子、溴原子、甲基、乙基、羥基、羧基，更佳為氫原子、甲基、乙基、羥基、羧基，又更佳為氫原子。

【0044】作為構成 R^3 之碳原子數1~3之烷基的具體例可舉例為甲基、乙基、正丙基、異丙基等。作為碳原子數2~3之烯基的具體例可舉例為乙烯基、烯丙基等。

作為 R^3 較佳為氫原子、甲基、乙基、乙烯基、烯丙基、氰基，更佳為氫原子、甲基、乙基、氰基，又更佳為氫原子。

【0045】作為構成 R^4 之碳原子數1~3之烷基的具體例可舉例為甲基、乙基、正丙基、異丙基等。

作為 R^4 ，較佳為氫原子、甲基、乙基，更佳為氫原子、甲基，又更佳為氫原子。

【0046】作為化合物(C)之例舉例為6-胺基吡啶、5-胺基吡啶、6-胺基-5-甲基吡啶、6-胺基-5-乙基吡啶、6-胺基-5-羥基吡啶、6-胺基-5-溴吡啶、6-胺基-5-氯吡啶、3-氰基-5-胺基吡啶、5-羧基-6-胺基吡啶、5,6-二胺基吡啶。其中，就膠凝時間之調整及對金屬表面尤其是對銅的親和性更優異之觀點，較佳為6-胺基吡啶、5-胺基吡啶。藉由將膠凝時間控制於適當範圍，認為可提高熱硬化性樹脂組成物對基材之濡濕性。

【0047】藉由使 R^1 及 R^2 之至少一者為胺基，利用自由基聚合之硬化反應中化合物(C)可調整硬化速度。並未受任何理論之限制，但認為藉由化合物(C)之苯胺部分暫時捕捉自由基而安定化，而調整熱硬化性樹脂組成物之硬化速度。自由基聚合速度一般係藉由自由基聚合起始劑之量而調整。組成物之自由基聚合反應速度過快時，為無法充分確保對基材之濡濕狀態例如於成形硬化開始0秒~30秒之初期硬化會進行，而無法顯現硬化物與基材間之充分密著力。而且若為了減慢自由基聚合，而減少自由基聚合起始劑量而不僅會初期硬化，而且例如於成形硬化開始30秒~180秒之硬化中期的反應速度亦會變慢，用以達到為了自模具取出成形物之充分硬度的時間變長而使生產性降低。藉由添加化合物(C)，可一面充分確保對基材之濡濕性，一面防止因硬化速度延遲所致之生產性降低。又，吡啶環

與類似雜環構造的咪唑環相比，化學安定性較高，由咪唑環催化而引起聚合反應對於聚馬來醯亞胺化合物(B)之聚合活性非常低。該點就硬化速度調整方面亦為優異。

【0048】再者化合物(C)對金屬之親和性高，且 R^1 及 R^2 之至少一者的胺基與聚馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基所含之乙烯性不飽和鍵之麥可加成反應，使化合物(C)以共價鍵固定於成形物中。藉由該等作用，化合物(C)可發揮作為樹脂與金屬表面之偶合劑的作用，可展現硬化物與金屬基材間之強密著力。

【0049】關於化合物(C)之含量，可對應於用途適當決定，但相對於聚烯基酚化合物(A)與聚馬來醯亞胺化合物(B)之合計100質量份，較佳為0.05質量份~5質量份，更佳為0.2質量份~3質量份，又更佳為0.3質量份~2.5質量份。若為0.05質量份以上，則對於銅之密著性更為良好，若為5質量份以下，則硬化速度調整之機能可充分發揮而可確保速硬化性。藉此可改善成形物之外觀及熱硬化性樹脂組成物之成形性。

【0050】

[自由基起始劑(D)]

藉由於熱硬化性樹脂組成物中摻合自由基起始劑(D)，可促進熱硬化性樹脂組成物之硬化。自由基起始劑(D)較佳為熱自由基起始劑。作為熱自由基起始劑可舉例為有機過氧化物。有機過氧化物較佳為10小時半衰期溫度為100~170℃之有機過氧化物，具體可舉例為二異丙苯基

過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、第三丁基異丙苯過氧化物、二-第三丁基過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化氫及異丙苯過氧化氫。自由基起始劑(D)之較佳使用量，相對於聚烯基酚化合物(A)、聚馬來醯亞胺化合物(B)及化合物(C)之合計100質量份，為0.01~10質量份，更佳為0.05~7.5質量份，又更佳為0.1~5質量份。自由基起始劑(D)之使用量，若為0.01質量份以上，則硬化充分進行，若為10質量份以下，則熱硬化性樹脂組成物之安定性更為良好。

【0051】

[填充材(E)]

熱硬化性樹脂組成物亦可進而含有填充材(E)。填充材(E)之種類並未特別限定，作為例可舉例為固體矽氧橡膠粒子等之固體橡膠粒子，矽氧粉末等之有機填充材，氧化矽、氧化鋁、氧化鎂、氮化硼等之無機填充材等，可根據用途適當選擇。填充材(E)較佳為選自由氧化矽、氧化鋁、氧化鎂及固體橡膠粒子所成之群中至少一種。

【0052】例如將熱硬化性樹脂組成物使用於半導體封裝用途時，為了獲得熱膨脹係數低的硬化物，較佳摻合絕緣性的無機填充材。無機填充材並未特別限定，可使用習知者。作為無機填充材，具體可舉例為非晶質氧化矽、結晶性氧化矽等之氧化矽，氧化鋁、氮化硼、氮化鋁、氮化矽等之粒子。基於低黏度化之觀點，期望為真球狀之非晶質氧化矽。無機填充材可為以矽烷偶合劑等實施表面處理

者，亦可未經表面處理者。

【0053】填充材(E)的平均粒徑較佳為 $0.1\sim 30\mu\text{m}$ ，更佳最大粒徑為 $100\mu\text{m}$ 以下，特佳為 $75\mu\text{m}$ 以下者。平均粒徑若為該範圍內，則熱硬化性樹脂組成物之黏度於使用時為適當，對於窄節距配線部或窄間隙部之注入性亦適當。此處所謂平均粒徑係藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定裝置所測定之體積累積粒徑 D_{50} 。

【0054】熱硬化性樹脂組成物之填充材(E)含量，可根據用途適當決定。熱硬化性樹脂組成物之填充材(E)含量，相對於聚烯基酚化合物(A)、聚馬來醯亞胺化合物(B)、化合物(C)及自由基起始劑(D)之合計100質量份，較佳為200~1900質量份，更佳為300~1000質量份，又更佳為300~600質量份。

【0055】熱硬化性樹脂組成物中亦可摻合作為其他添加劑之消泡劑、著色劑、螢光體、改性劑、調平劑、光擴散劑、難燃劑、接著賦予劑、脫模劑、偶合劑等。

【0056】例如作為脫模劑可適當選擇巴西棕櫚蠟、褐煤酸酯蠟等之酯系，或月桂酸醯胺、硬脂酸醯胺、N-硬脂基芥酸醯胺等之醯胺系，聚乙烯、氧化聚乙烯等之各種蠟。

【0057】例如作為偶合劑舉例為乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷等之矽

烷偶合劑等。偶合劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。熱硬化性樹脂組成物中之偶合劑摻含量較佳為0.1~5質量%。上述摻含量若為0.1質量%以上，則可充分發揮偶合劑之效果，若為5質量%以下，則熔融黏度、硬化物之吸濕性及強度更為良好。

【0058】

[熱硬化性樹脂組成物之調製方法]

熱硬化性樹脂組成物之調製方法只要可將聚烯基酚化合物(A)、聚馬來醯亞胺化合物(B)、化合物(C)、自由基起始劑(D)及其他任意成分均一混合及分散，則未特別限定。先熔融混合聚烯基酚化合物(A)、聚馬來醯亞胺化合物(B)及化合物(C)，隨後添加自由基起始劑(D)及任意添加劑之方法，由於容易均一混合各材料故而較佳。

【0059】各成分之混合方法並未特別限定。各成分以特定摻合比例投入反應容器、罐磨機、雙輥磨機、三輥磨機、旋轉式混合機、雙軸混合機、分散機、單軸或雙軸(同方向或不同方向)擠出機、捏合機等之混合機中，可藉由攪拌或混練而混合。實驗室規模由於旋轉式混合機可容易變更攪拌條件故而較佳，基於工業上生產性之觀點，較佳為雙軸混合機。各混合機可適當變更攪拌條件而使用。

【0060】進行熱硬化性樹脂組成物之粉末化時，若為樹脂不因作業步驟所產生之熱而熔融之方法則未特別限定，若為少量則使用瑪瑙研鉢較為簡便。利用市售粉碎機時，粉碎之際產生之熱量較少者由於可抑制混合物之熔融

故而較佳。關於粉末之粒徑較佳為1mm以下。

【0061】

[構造體之製作方法]

熱硬化性樹脂組成物可藉由加熱而熔融。經熔融之熱硬化性樹脂組成物藉由成形為任意之較佳形狀，根據需要予以硬化並脫模而可製作構造體。作為構造體之製作方法，較佳為模製成形，特別是轉注成形及壓縮成形。作為轉注成形之較佳條件，於例如尺寸為10mm×75mm×3mm厚之模具之情況，可將頂板及模具溫度設為170~190℃，保持壓力設為50~150kg/cm²，及保持時間設為1.5~10分鐘。作為壓縮成形之較佳條件，於例如尺寸為100mm×75mm×3mm厚之模具之情況，可將頂板及模具溫度設為170~190℃，成形壓力設為5~20MPa，及加壓時間設為1.5~10分鐘。

【0062】

[硬化物之製作方法]

熱硬化性樹脂組成物可藉由加熱而硬化。硬化溫度較佳為130~300℃，更佳為150~230℃，又更佳為150~200℃。硬化溫度若為130℃以上，則硬化前之熱硬化性樹脂組成物可充分熔融，可容易填充至模具，硬化後亦容易脫模。硬化溫度若為300℃以下，則可避免材料熱劣化或揮發。加熱時間可根據熱硬化性樹脂組成物及硬化溫度適當變更，但基於生產性之觀點，較佳為0.1~24小時。該加熱亦可分為複數次進行。於要求特別高的硬化度之情況，於

過度高溫無法硬化，較佳為例如隨著硬化進行而升溫，將最終硬化溫度設為250℃以下，更佳為230℃以下。

【0063】

[硬化物之用途]

熱硬化性樹脂組成物之硬化物可使用於例如半導體密封材、預浸片、層間絕緣樹脂、焊料阻劑、黏晶等之用途。

[實施例]

【0064】以下基於實施例及比較例具體說明本發明用途，但本發明不限定於該等實施例。

【0065】實施例及比較例所用之分析方法及特性評價方法如以下。

【0066】

[特性評價方法]

[分子量]

GPC之測定條件如以下。

裝置名：JASCO LC-2000 plus(日本分光股份有限公司製)

管柱：Shodex(註冊商標)LF-804(昭和電工股份有限公司製)

移動相：四氫呋喃

流速：1.0mL/min

檢測器：JASCO RI-2031 plus(日本分光股份有限公司)

製)

溫度：40℃

上述測定條件係使用聚苯乙烯之標準物質作成之校正線，算出數平均分子量 M_n 及重量平均分子量 M_w 。

【0067】

[聚合度]

聚合度 P 係將由 GPC 算出之數平均分子量設為 M_n ，聚烯基酚化合物 (A) 之重複構造之分子量設為 M 時，以下述式求出。

$$P = M_n / M$$

【0068】

[膠凝時間]

於表面溫度經調整為 180℃ 之銅基板上，載置粉體狀之熱硬化性樹脂組成物 1g，以刮杓搓和至變硬。以碼表測定直至材料失去觸黏性所花費之時間(秒)，作為膠凝時間。

【0069】

[硬化時間]

以壓縮模式於 180℃ 分別製作每次拉長 30s、60s 及 15s 之成形時間之 30mm×30mm×5mm 之構造體，使用依據 JIS K 7215(1986) 之 D 型硬度計於 180℃ 測定所得構造體之硬度。硬度直至超過 85 所花費之時間(秒)設為硬化時間。

【0070】

[剪切接著力]

基於剪切接著力之觀點評價對於金屬之接著性。作為被接著基材，使用無氧銅(C1020)之 $18\text{mm}\times 14\text{mm}\times 1.6\text{mm}$ t的基材。將被接著基材浸漬於丙酮中5分鐘，浸漬於5質量%硫酸中進行5分鐘處理後，以離子交換水洗淨2次以上，於 50°C 乾燥10分鐘後使用。於被接著基材表面，使用成形機將熱硬化性樹脂組成物成形為圓錐塔形(接地部分為 $3\text{mm}\phi$ 之圓，高度為 3mm ，上部部分為 $1.5\text{mm}\phi$)。成形條件為模具溫度 180°C ，保持壓力 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ ，及保持時間3分鐘。

【0071】針對所得試驗片，堅固固定被接著基材，以 $2\text{mm}/\text{s}$ 之速度自橫方向將圓塔形之構造體沿被接著面加壓，測定圓錐塔形之構造體自被接著體剝離之際的附加壓力。該測定針對1個熱硬化性樹脂組成物以 $N=6$ 進行，將各次測定之附加壓力除以被接著面積所得之值加以平均之值(MPa)設為該熱硬化性樹脂組成物之剪切接著力。

[成形後密著率]

基於成形後密著率之觀點評價對於金屬之密著性。材料為壓延無氧銅(C1020)，係使用外部尺寸為寬 52mm ，長 38mm ，厚 0.5mm ，於中央以長寬 18mm 存在床體之導線框架。導線框架之前處理以與剪切接著力試驗中被接著基材之前處理同樣的條件進行。以導線框架之中央為中心，藉由熱硬化性樹脂組成物以長 30mm 、寬 30mm 、厚 3mm 之外部尺寸包含床體進行密封。密封係以模具溫度 180°C ，保

持壓力 100kg/cm^2 及保持時間 3 分鐘之條件使用轉注成形機將熱硬化性樹脂組成物成形而進行，所得試驗片於 200°C 進行 5 小時後硬化。針對後硬化之試驗片，使用超音波探傷影像裝置(本多電子股份有限公司製 HA-60A)，觀察導線框架與熱硬化性樹脂組成物之硬化物的界面之剝離狀況。使用 Image-J 軟體將未剝離部分的面積除以全體面積之值決定為成形後密著率。

[耐回焊性]

基於耐回焊性之觀點評價對於金屬之密著性。使用成形後密著率試驗中所觀察之試驗片，依據 IPC/JEDEC J-STD-020D 之等級 3 的條件，使用 MALCOM 股份有限公司製回焊模擬機 SRS-1，進行回焊試驗。針對回焊試驗後之試驗片，與成形後密著率試驗同樣進行解析，所得值決定為回焊後密著率。

【0072】

[原材料]

[聚烯基酚化合物(A)]

• BRG-APO(式(2)-1之 R^5 =氫原子， $Q=-CR^{12}R^{13}-$ ， R^{12} 及 R^{13} =氫原子，式(3)之 $R^7\sim R^{11}$ =氫原子)

使用酚酚醛清漆樹脂 SHONOL(註冊商標) BRG-556 及 BRG-558(AICA 工業股份有限公司)之 1:1 混合物，製造酚性羥基之鄰位或對位經烯丙基化之樹脂(羥基當量 154，數平均分子量 M_n 1000，重量平均分子量 M_w 3000，聚合度

6.6， $p=6.6$ ， $q=0$ ， $p/(p+q)=0$)。製造方法參考日本特開2016-28129號公報之實施例1。

【0073】·HE100C-APO(式(2)-1及式(2)-2之 R^5 =氫原子，式(3)之 $R^7\sim R^{11}$ =氫原子， Q =對-二甲苯基)

使用酚芳烷基樹脂HE100C-10-15(AIR WATER股份有限公司)，依據日本特開2016-28129號公報之實施例1的方法，製造酚性羥基之鄰位或對位經烯丙基化之樹脂(羥基當量222，數平均分子量 M_n 900，重量平均分子量 M_w 1900，聚合度4.0， $p=3.8$ ， $q=0.2$ ， $p/(p+q)=0.95$)。

【0074】

[聚馬來醯亞胺化合物(B)]

·BMI-4000(2,2-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯基氧基)苯基]丙烷，大和化成工業股份有限公司)

·BMI-1100H(雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷，大和化成工業股份有限公司)

【0075】

[化合物(C)]

·6-胺基吡啶(東京化成股份有限公司製 試藥)

·5-胺基吡啶(東京化成股份有限公司製 試藥)

【0076】

[自由基起始劑(D)]

·PERCUMYL(註冊商標)D(二異丙苯過氧化物，日油股份有限公司)

【0077】

[填充材(E)]

· 氧化矽填料 MSR5100(球狀氧化矽，平均粒徑 22.7 μm ，龍森股份有限公司製)使用矽烷偶合劑 KBM-603(信越化學工業股份有限公司製) 0.5質量%進行處理。

【0078】使用以下添加物作為其他成分。

- 吡啶(東京化成股份有限公司製 試藥)
- 5-羥基吡啶(東京化成股份有限公司製)
- 5-硝基吡啶(東京化成股份有限公司製)
- 吡啶啉(東京化成股份有限公司製)
- 5-胺基-2-(4-胺基苯基)苯并咪啶(東京化成股份有限公司製)
- 6-胺基-1-H-苯并咪啶(東京化成股份有限公司製)

【0079】

[熱硬化性樹脂組成物之製造]

實施例 1

混合 35 質量份作為聚烯基酚化合物(A)之 BRG-APO、65 質量份作為聚馬來醯亞胺化合物(B)之 BMI-4000、1.5 質量份作為自由基起始劑(D)之 PERCUMYL D、400 質量份作為填充材(E)之以 KBM-603 進行偶合劑處理之 MSR5100、0.35 質量份作為化合物(C)之 5-胺基吡啶，進行熔融混練(以東洋精機製作所股份有限公司製雙輥(輥徑 8 吋)，110 $^{\circ}\text{C}$ ，10 分鐘)。於室溫(25 $^{\circ}\text{C}$)放冷 1 小時固化後，使用研磨混合機(大阪化學股份有限公司製，型號 WB-1，25 $^{\circ}\text{C}$ ，30 秒)予以粉碎，藉此獲得粉末狀之熱硬化性樹脂組成物。

作為轉注成形之原料，使用藉由打錠機(富士藥品機械股份有限公司製)將粉末狀之熱硬化性樹脂組成物加壓緊固為錠片狀。使用粉末狀或錠片狀之熱硬化性樹脂組成物，進行前述各試驗片之製作及評價。

【0080】

實施例2~6、比較例1~7

除了如表1變更成分種類及量以外，與實施例1同樣進行熱硬化性樹脂組成物之製造及其評價。

【0081】

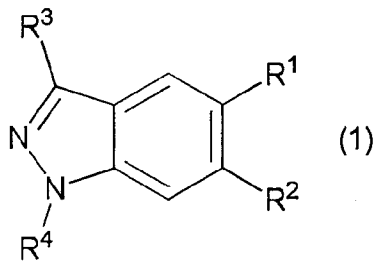
【表 1】

| | | 實施例 1 | 實施例 2 | 實施例 3 | 實施例 4 | 實施例 5 | 實施例 6 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 | 比較例 7 | |
|-------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------------|--|
| 組成 [質量份] | 聚烯基酚 化合物(A) | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | - | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | |
| | 聚馬來種亞胺 化合物(B) | 65 | 65 | 65 | - | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | |
| | 化合物(C) | 0.35 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | - | 0.35 | 0.70 | 0.70 | 2.10 | 0.70 | 0.70 | - | - | - | - | - | - | |
| | | - | - | - | - | - | - | - | 0.70 | - | - | - | - | - | |
| | | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.70 | - | - | - | - | |
| | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.70 | - | - | |
| | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.70 | - | |
| | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.70 | |
| | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 結果 | 自由基起始劑(D) | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | |
| | 填充材(E) | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | |
| | 膠凝時間[s] | 28 | 28 | 32 | 30 | 37 | 34 | 21 | 20 | 22 | 22 | 22 | 34 | 14 | |
| | 硬化時間[s] | 150 | 150 | 150 | 150 | 180 | 150 | 120 | 120 | 120 | 150 | 240 | 45 | 30 | |
| | 剪切接著力[MIPa] | 14.1 | 12.8 | 14.3 | 12.7 | 13.1 | 13.1 | 6.1 | 5.8 | 6.4 | 5.5 | 7.2 | 3.2 | 6.6 | |
| | 成形後密著率[%] | 97.6 | 95.4 | 96.1 | 97.1 | 98.2 | 93.3 | 78.3 | 66.2 | 77.1 | 50.3 | 44.2 | 孔隆多 無法解析 | 孔隆多 無法解析 | |
| | 回焊後密著率[%] | 95.5 | 90.4 | 96.1 | 96.2 | 97.8 | 92.7 | 8.6 | 4.7 | 10.1 | 7.7 | 10.6 | 孔隆多 無法解析 | 孔隆多 無法解析 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |

【0082】實施例1~6係構造體可容易脫模，成形性良好。實施例1~6之剪切接著力、成形後密著率及回焊後密著率高，對金屬之密著性及接著性優異。實施例1~6之膠凝時間為適當範圍。實施例1~6之硬化時間為適當範圍，生產性亦優異。另一方面，關於比較例1~5，剪切接著力及成形後密著率，特別是回焊後密著率低，對金屬之密著性及接著性，尤其是回焊試驗後之密著性差。關於比較例6、7，剪切接著力低，對金屬之密著性及接著性差。且具有咪唑骨架之其他添加物會過度促進聚合反應，無法製作比較大尺寸且成形後密著率及回焊後密著率評價用之試驗片。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種熱硬化性樹脂組成物，其係含有聚烯基酚化合物(A)、聚馬來醯亞胺化合物(B)、具有式(1)所記載之構造之化合物(C)及自由基起始劑(D)之熱硬化性樹脂組成物，



(式中，R¹及R²為氫原子、鹵原子、碳原子數1~3之烷基、羥基、羧基或胺基，R¹及R²之至少一者為胺基，R³為氫原子、碳原子數1~3之烷基、碳原子數2~3之烯基或氰基，R⁴為氫原子或碳原子數1~3之烷基)。

【請求項2】如請求項1之熱硬化性樹脂組成物，其中前述化合物(C)包含選自6-胺基吡啶、5-胺基吡啶、6-胺基-5-甲基吡啶、6-胺基-5-乙基吡啶、6-胺基-5-羥基吡啶、6-胺基-5-溴吡啶、6-胺基-5-氯吡啶、3-氰基-5-胺基吡啶、5-羧基-6-胺基吡啶及5,6-二胺基吡啶中至少一種。

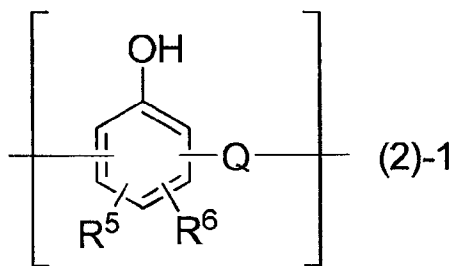
【請求項3】如請求項2之熱硬化性樹脂組成物，其中前述化合物(C)包含選自5-胺基吡啶及6-胺基吡啶中至少一種。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中前述化合物(C)之含量，相對於前述聚烯基

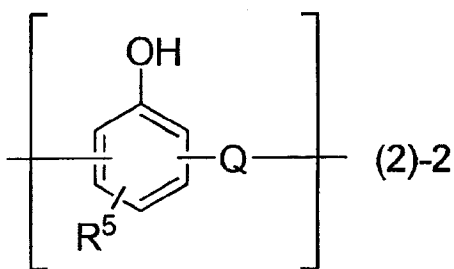
酚化合物(A)與前述聚馬來醯亞胺化合物(B)之合計100質量份，為0.05質量份~5質量份。

【請求項5】如請求項1至3中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中前述聚烯基酚化合物(A)之摻含量相對於前述聚馬來醯亞胺化合物(B)100質量份，為5~200質量份。

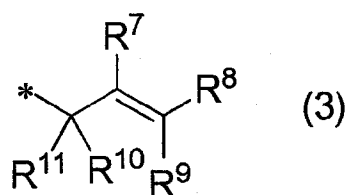
【請求項6】如請求項1至3中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中前述聚烯基酚化合物(A)具有以下述式(2)-1：



及任意之式(2)-2表示之構造單位，



式(2)-1及式(2)-2中， R^5 分別獨立表示氫原子、碳原子數1~5之烷基或碳原子數1~5之烷氧基， R^6 分別獨立表示以式(3)表示之2-烯基，



式(3)中， R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 分別獨立為氫原子、碳原子數1~5之烷基、碳原子數5~10之環烷基或碳原子數6~12之芳基，式(3)中之*表示與構成芳香環之碳原子之鍵結部， R^5 及 R^6 於各酚骨架單位中可相同亦可不同，式(2)-1及式(2)-2中之Q分別獨立表示以式 $-CR^{12}R^{13}-$ 表示之伸烷基、碳原子數5~10之伸環烷基、具有芳香環之二價有機基、具有脂環式縮合環之二價有機基或組合該等之二價有機基， R^{12} 及 R^{13} 分別獨立表示氫原子、碳原子數1~5之烷基、碳原子數2~6之烯基、碳原子數5~10之環烷基或碳原子數6~12之芳基。

【請求項7】如請求項6之熱硬化性樹脂組成物，其中將式(2)-1所示之構造單位之每一分子之平均數設為 p ，將式(2)-2所示之構造單位之每一分子之平均數設為 q 時， p 為1.1~35之實數， $p+q$ 為1.1~35之實數，且 q 為滿足式： $p/(p+q)$ 之值成為0.4~1之實數。

【請求項8】如請求項1至3中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中前述聚馬來醯亞胺化合物(B)係芳香族雙馬來醯亞胺化合物。

【請求項9】如請求項1至3中任一項之熱硬化性樹脂組成物，其中前述自由基起始劑(D)為有機過氧化物。

【請求項10】如請求項1至3中任一項之熱硬化性樹脂

組成物，其中進而包含填充材(E)。

【請求項11】如請求項10之熱硬化性樹脂組成物，其中前述填充材(E)係選自由氧化矽、氧化鋁、氧化鎂及固體橡膠粒子所成之群中至少一種。

【請求項12】如請求項10之熱硬化性樹脂組成物，其中前述填充材(E)之含量，相對於前述聚烯基酚化合物(A)、前述聚馬來醯亞胺化合物(B)、前述化合物(C)及前述自由基起始劑(D)之合計100質量份，為200~1900質量份。

【請求項13】一種硬化物，其係如請求項1至12中任一項之熱硬化性樹脂組成物的硬化物。

【請求項14】一種構造體之製造方法，係使如請求項1至12中任一項之熱硬化性樹脂組成物進行模製成形。

【請求項15】一種構造體，其包含如請求項13之硬化物。