

(21)申請案號：104105805

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 24 日

(51)Int. Cl. : C08G59/20 (2006.01)

C08G59/68 (2006.01)

(30)優先權：2014/02/21 日本

JP2014-032089

(71)申請人：日本化藥股份有限公司(日本) NIPPONKAYAKU KABUSHIKIKAIISHA (JP)
日本

(72)發明人：中西政隆 NAKANISHI, MASATAKA (JP)；江原清二 EBARA, SEIJI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

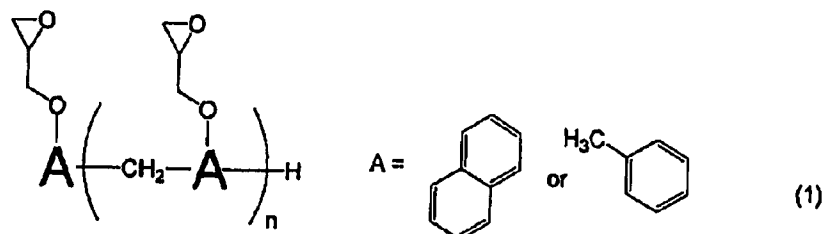
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

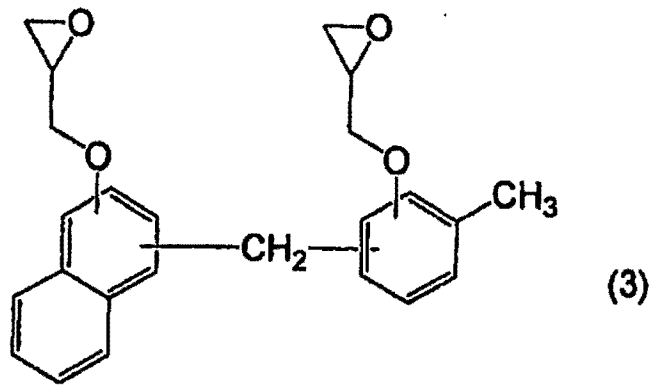
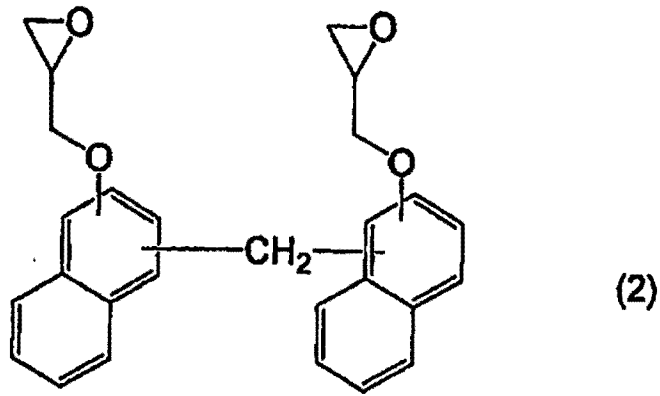
環氧樹脂、環氧樹脂組成物及其硬化物

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種適合於電氣電子材料用途、特別是半導體密封用之耐熱性、耐熱分解特性優異之環氧樹脂、使用該環氧樹脂之環氧樹脂組成物、及其硬化物。本發明之環氧樹脂係下述式(1)所表示之萘酚-甲酚酚醛清漆(naphthol-cresol novolac)型環氧樹脂，且下述式(2)所表示之結構之環氧化合物之含量以 GPC(凝膠滲透層析法，檢測器：RI)面積百分率計為 9 面積%以下，下述式(3)所表示之結構之環氧化合物之含量以 GPC 面積百分率計為 9 面積%以下。



(上述式(1)中，n 為重複數目，且其平均值為 2~10。又，並非所有 A 都相同)



發明摘要

※ 申請案號：104105805

※ 申請日：104.2.24

※ IPC 分類：

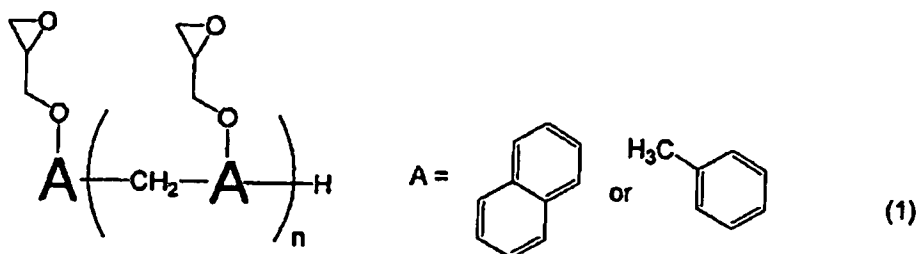
C08G51/20 C2006.01
51/68

【發明名稱】(中文/英文)

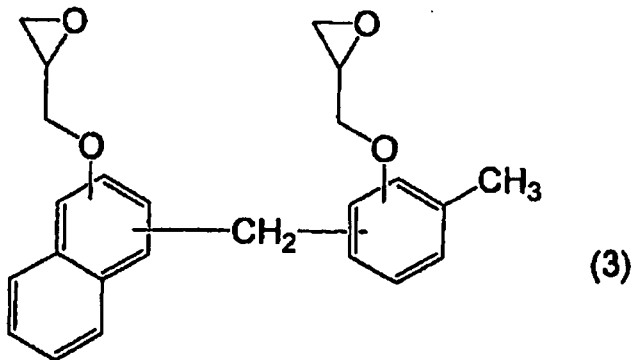
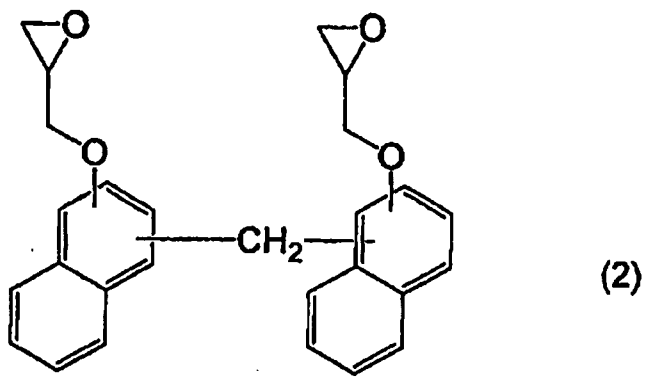
環氧樹脂、環氧樹脂組成物及其硬化物

【中文】

本發明之課題在於提供一種適合於電氣電子材料用途、特別是半導體密封用之耐熱性、耐熱分解特性優異之環氧樹脂、使用該環氧樹脂之環氧樹脂組成物、及其硬化物。本發明之環氧樹脂係下述式(1)所表示之萘酚-甲酚酚醛清漆(naphthol-cresol novolac)型環氧樹脂，且下述式(2)所表示之結構之環氧化合物之含量以 GPC(凝膠滲透層析法，檢測器：RI)面積百分率計為 9 面積%以下，下述式(3)所表示之結構之環氧化合物之含量以 GPC 面積百分率計為 9 面積%以下。



(上述式(1)中，n 為重複數目，且其平均值為 2~10。又，並非所有 A 都相同)



【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

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)

環氧樹脂、環氧樹脂組成物及其硬化物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種適合於要求耐熱性、耐熱分解特性之電氣電子材料用途之環氧樹脂、使用該環氧樹脂之環氧樹脂組成物、及其硬化物。

【先前技術】

【0002】 環氧樹脂因作業性及其硬化物之優異之電特性、耐熱性、接著性、耐濕性(耐水性)等，被廣泛用於電氣、電子零件、結構用材料、接著劑、塗料等領域。

【0003】 然而，近年來，於電氣、電子領域中，隨著其發展，不僅要求樹脂組成物之高純度化，而且亦要求耐濕性、密接性、介電特性、用以使填料(無機或有機填充劑)高度填充之低黏度化、用以使成型週期縮短之反應性之提高等諸特性之進一步提昇。又，作為結構材料，於航空宇宙材料、娛樂、運動器具用途等中，要求輕量且機械物性優異之材料。特別是於半導體密封領域、基板(基板本身或者其周邊材料)中，伴隨該半導體之變遷，薄層化、堆疊化、系統化、三維化變得複雜，要求非常高等級之耐熱性或高流動性等要求特性(非專利文獻1)。

進而，特別是隨著塑膠封裝於車輛用途之不斷擴大，耐熱性之提昇之

要求變得更嚴格。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（非專利文獻 2）。

【0004】 非專利文獻 1：“2008 年 STRJ 報告 半導體藍圖專門委員會 2008 年度報告”，第 8 章，p1-17，[online]，2009 年 3 月，JEITA（公司）電子資訊技術產業協會 半導體技術藍圖專門委員會，[2012 年 5 月 30 日檢索]，網際網路 <URL：<http://strj-jeita.elisasp.net/strj/nenjhoukoku-2008.cfm>>

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

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 於要求高耐熱之用途中，由於使用多官能之環氧樹脂之情形時其吸水率高，故而作為自樹脂骨架提昇耐熱性之方法，正研究導入有萘結構之環氧樹脂。然而，萘結構之熱分解特性相對較差，習知之半導體密封材保障在 125°C 以下，相對於此，於近年來之高性能 IC 封裝、如汽車之 ECU 之類的在高溫條件下使用之 IC 封裝、進而用於高溫下驅動之功率裝置的半導體封裝之用途中，熱分解成為課題，而使用困難，期望開發出不僅耐熱性且熱穩定性亦優異之環氧樹脂。

即，本發明之目的在於提供一種適合於電氣電子材料用途、特別是半導體密封用之耐熱性、耐熱分解特性優異之環氧樹脂、使用該環氧樹脂之環氧樹脂組成物、及其硬化物。

[解決課題之技術手段]

【0006】 本發明人等鑒於如上述之實際情況，經潛心研究，結果完成本發明。

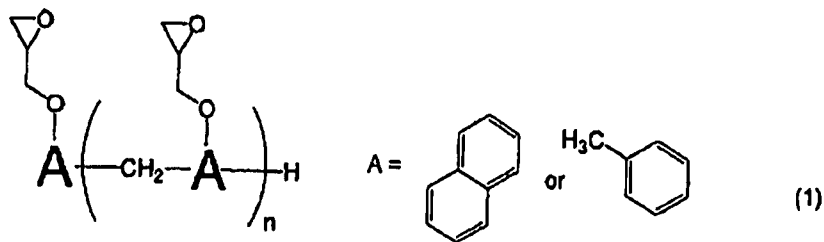
即，本發明係關於下述[1]~[5]。

[1]一種環氧樹脂，其係下述式（1）所表示之萘酚-甲酚酚醛清漆（naphthol-cresol novolac）型環氧樹脂，

下述式（2）所表示之結構之環氧化合物之含量以 GPC（凝膠滲透層析法，檢測器：RI）面積百分率計為 9 面積%以下，

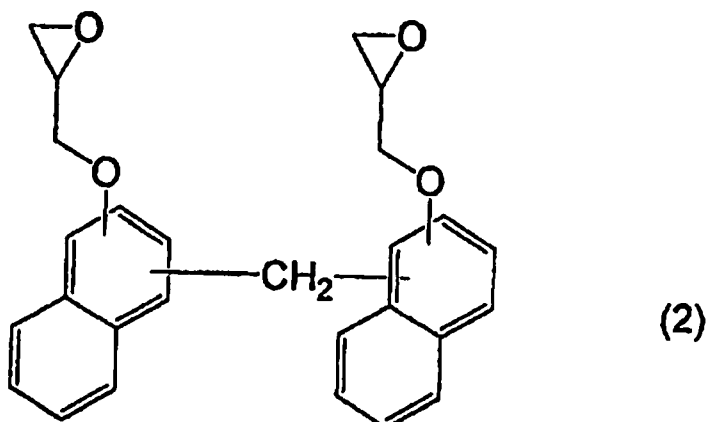
下述式（3）所表示之結構之環氧化合物之含量以 GPC 面積百分率計為 9 面積%以下；

【0007】

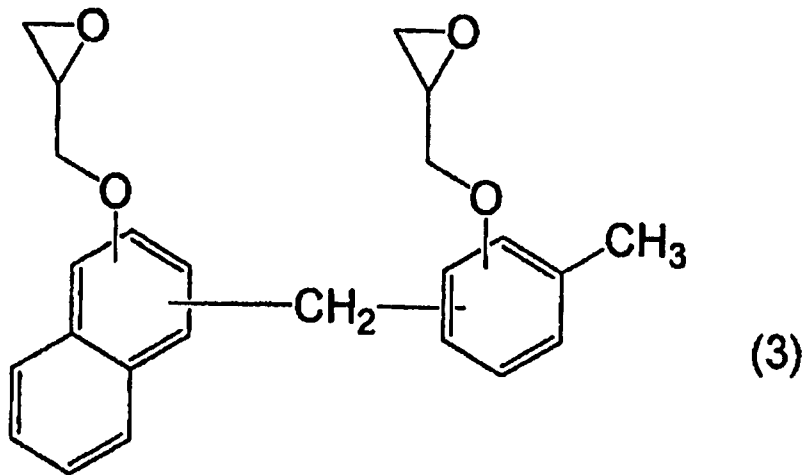


【0008】 （上述式（1）中，n 為重複數目，其平均值為 2~10；又，並非所有 A 都相同）

【0009】



【0010】



【0011】 [2]如[1]之環氧樹脂，其中，於上述式(1)中， $n=2$ 、3 或 4 之結構之環氧化合物之含量之合計以 GPC 面積百分率計為 53~90 面積%，且 n 為 5 以上之結構之環氧化合物之含量以 GPC 面積百分率計為 10~35 面積%。

[3]如[2]之環氧樹脂，其中，上述式(1)中， $n=0$ 之結構之環氧化合物之含量以 GPC 面積百分率計為 1 面積%以下。

[4]一種環氧樹脂組成物，其含有[1]至[3]中任一項之環氧樹脂及硬化觸媒。

[5]一種硬化物，係將[4]之環氧樹脂組成物硬化而獲得。

[發明之效果]

【0012】 使用本發明之環氧樹脂之環氧樹脂組成物由於其硬化物具有耐熱性、耐熱分解特性、吸水特性及機械特性優異之特性，故而對於電氣電子零件用絕緣材料及積層板（印刷配線板、增層基板等）或以 CFRP 為首之各種複合材料、接著劑、塗料等有用。

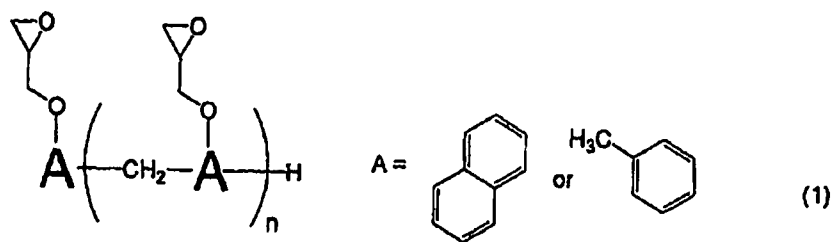
【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0013】 本發明之環氧樹脂係如下之環氧樹脂：其係下述式(1)所表示之環氧樹脂，下述式(1)中， $n=1$ 之結構之環氧化合物(即，上述式(2)及(3)所表示之結構之環氧化合物)之含量少，各自以GPC(凝膠滲透層析法，檢測器：RI)面積百分率計為9面積%以下之含量。

又，較佳為如下之環氧樹脂：下述式(1)中， $n=2、3$ 或 4 之結構之環氧化合物之含量之合計以GPC面積百分率計為 $53\sim 90$ 面積%，且 n 為 5 以上之結構之環氧化合物之含量以GPC面積百分率計為 $10\sim 35$ 面積%。

【0014】

【0015】 (上述式(1)中， n 為重複數目，其平均值為 $2\sim 10$ 。又，並非所有A都相同)

以下，於本說明書中，所謂面積%只要無特別說明，則表示根據利用GPC(凝膠滲透層析法 檢測器：RI)進行測定而獲得之圖所算出之面積百分率。

【0016】 上述式(2)及(3)之化合物於耐熱性、流動性之方面有利，但會對熱分解特性產生不良影響。即，藉由上述式(2)及(3)之化合物

之含量分別為 9 面積%以下（凝膠滲透層析法 檢測器：RI），可使耐熱分解特性提昇。於本發明中，較佳分別為 8 面積%以下，尤佳分別為 5 面積%以下。又，其總量（上述式（2）及式（3）之化合物之總量）較佳為 15 面積%以下。

特別是上述式（2）之化合物由於連接萘結構彼此之亞甲基結構容易斷裂而容易低分子量化，故而必須為熱分解時容易分解並釋出且不超過 9 面積%者，較佳為 8 面積%以下，較佳為 5 面積%以下。又，關於上述式（3）之化合物，由於分子量小，故而於硬化物之網狀結構中，若環氧基之已開環之部分一部分斷裂，則變得容易揮發，故而欠佳。

又，若上述式（1）中 $n=5$ 以上之聚合物超過 35 面積%，則黏度會變得過高，故而會變得難以成型，因而欠佳。但就耐熱性之方面而言，較佳為 10 面積%以上。

【0017】 此種環氧樹脂之軟化點較佳為 $85\sim 100^{\circ}\text{C}$ （環球法），尤佳為 $85\sim 95^{\circ}\text{C}$ 之範圍。於不具有 85°C 以上之軟化點之化合物之情形時，存在成為如下樹脂之傾向：於製成硬化物時之耐熱性方面難以超過 150°C ，尤其不適合用於功率裝置之半導體密封材。又，若超過 100°C 則黏度之上升亦變大，於成型性之方面欠佳。再者，本發明之環氧樹脂組成物較佳為於與軟化點為 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ 之苯酚酚醛清漆（phenol novolac）進行硬化時，於熱機械特性（TMA）之測定中為耐熱性且超過 150°C 。

【0018】 本發明之環氧樹脂中，較佳為上述式（1）中之 $n=0$ 之化合物為 1 面積%以下，就熱分解特性之方面而言，尤佳為環氧丙基氧基萘為 1 面積%以下。於含有環氧丙基氧基萘之情形時，較佳為含有 $0.01\sim 1$ 面積%、

進而較佳為 0.01~0.9 面積%、尤佳為 0.01~0.8 面積%。

於環氧丙基氧基萘超過 1 面積%之情形時，有如下之虞：因混練或成型時之揮發而產生對人體之不良影響、及對爐之污染、或金屬模具污染、成型時之脫模性差等產生影響。若低於 0.01 面積%，則有產生大量能量及廢棄物之虞，故而就環境、產業而言欠佳。

【0019】 又，較佳為上述式 (1) 中， $n=2、3、4$ 之化合物之總計為 53~90 面積%。藉由使分子量分佈之幅度成為該範圍，可維持高耐熱性且容易地降低黏度，並且變得容易使熱分解特性提昇。此處，由於 $n=2$ 之化合物特別是耐熱性、熱分解性優異，進而並非為分子量過高者，故而藉由含有 25~50 面積%，而容易確保較佳之物性，尤佳為 25~40 面積%。

再者，本發明之式 (1) 之環氧樹脂中，A 必定含有萘酚結構及甲酚結構。具體而言，較佳為以莫耳比計萘酚結構：甲酚結構 = 1：1~5：1，尤佳為 1：1~3：1，較佳為萘酚結構存在較多。

【0020】 以下針對具體之環氧樹脂之製造方法進行記載。

本發明所使用之上述式 (1) 之環氧樹脂之原料酚樹脂（以下，稱為本發明中之酚樹脂）係使用萘酚（1-萘酚及或 2-萘酚）、甲酚（不限定取代位置）、及甲醛合成等效體（意指福馬林、聚甲醛（paraformaldehyde）等）而合成。

本發明中之酚樹脂可藉由使萘酚及甲酚溶解於如下溶劑（或者水）中，或於二相系進行混合，並於酸性或鹼性條件下與甲醛合成等效體進行反應而獲得，上述溶劑可列舉：水、甲苯、二甲苯等芳香族烴，甲基異丁基酮、甲基乙基酮、環己酮、環戊酮等酮類，及甲醇、乙醇、丙醇等醇類。於使

用溶劑之情形時，其使用量相對於萘酚與甲酚之總量 100 重量份通常為 5 ~500 重量份、較佳為 10~300 重量份之範圍。

【0021】 作為觸媒，可使用酸性、鹼性之任意觸媒。

作為可使用之酸性觸媒之具體例，可列舉：鹽酸、硫酸、磷酸等礦酸類；草酸、甲苯磺酸、乙酸等有機酸類；鎢酸等雜多酸；活性白土、無機酸、四氯化錫、氯化鋅、三氯化鐵等、以及呈酸性之有機、無機酸鹽類等通常使用於酚醛清漆樹脂製造用之酸性觸媒等。

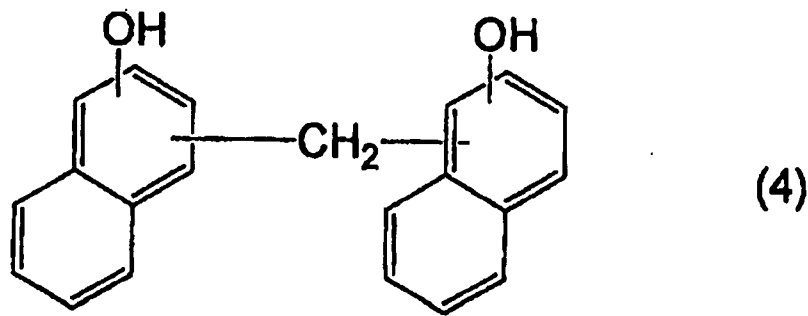
作為可使用之鹼性觸媒之具體例，可列舉：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物；氫氧化鎂、氫氧化鈣等鹼土金屬氫氧化物；甲醇鈉、乙醇鈉、甲醇鉀、乙醇鉀、第三丁醇鉀等鹼金屬烷氧化物；甲醇鎂、乙醇鎂等鹼土金屬烷氧化物等。

又，亦可使用胺系之觸媒，可列舉：三乙基胺、乙醇胺、吡啶、哌啶、嗎福啉等。特別是於使用胺系之觸媒之情形時，亦可兼用作溶劑。

該等觸媒並不限定於上述所列舉者，可單獨使用，亦可將 2 種以上併用。

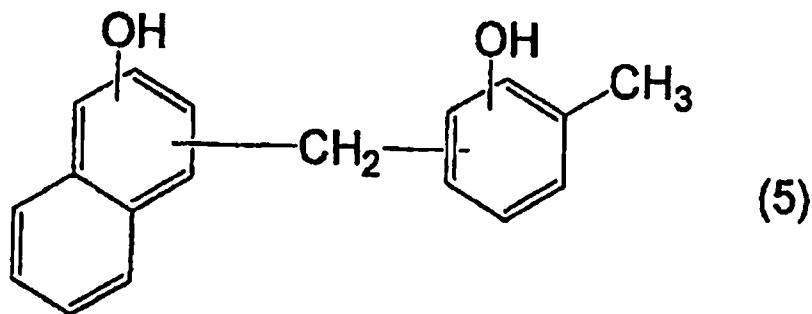
【0022】 本發明之環氧樹脂之製造方法包含如下 3 步驟：(a) 萘酚與甲酚之酚醛清漆化反應、(b) 下述式 (4) 所表示之萘酚之二聚物之熱分解反應、及 (c) 對於使用添加甲醛等效體之分解產生之萘酚的萘酚-甲酚酚醛清漆之鍵結反應。

【0023】



【0024】 藉由經過該步驟，降低上述式(4)之結構或下述式(5)之結構之二聚物，而獲得本發明中之酚樹脂。

【0025】



【0026】 藉由本步驟，本發明之環氧樹脂可製成耐熱分解特性優異之環氧樹脂。再者，(b)及(c)之步驟可同時進行，此時之觸媒為上述所示之酸性觸媒，若(a)之步驟為酸性，則直接利用該觸媒，或者亦可追加酸觸媒，若(a)之步驟為鹼性，則較佳於(a)之步驟結束後，添加酸性觸媒，使之於酸性條件下進行反應。再者，關於該等觸媒，不論為酸性或鹼性，相對於最大使用之萘酚、甲酚之總莫耳數，均較佳為2倍以下。又，於減去中和所消耗之量之情形時，若為酸性觸媒，則通常為0.01~0.3莫耳當量%，更佳為0.01~0.25莫耳%，若為鹼性觸媒，則相對於萘酚、甲酚之總莫耳數通常為0.5~1.3莫耳當量%，尤佳為0.5~1.1莫耳當量%。關於反應溫度，於步驟(a)中較佳為控制於0~110°C，特別是為了使分子量分佈縮窄，較佳為於0~70°C進行1次反應之後，於30~110°C進行2次反應。又，於

控制分子量之情形時，亦可使用如下方法：使用鹼性觸媒 1.0 莫耳當量%以上，選擇性地製造萘酚之單經甲基體，並使之進行反應，藉此控制分子量分佈。

【0027】 此處，於藉由 (a) 之步驟即萘酚與甲酚之酚醛清漆化反應而獲得之酚醛清漆型酚樹脂中，作為重量平均分子量，較佳為 500~1500。此處，較佳為上述式 (4) 及式 (5) 之總量為 10 面積%以下，尤佳為 8 面積%以下。又，尤佳為上述式 (4) 及式 (5) 分別為 5 面積%以下。關於此種樹脂，可藉由經由 (b) 及 (c) 步驟而獲得更接近目標之樹脂。

再者，於 (a) 之步驟所使用之萘酚較佳使用 α -萘酚與 β -萘酚之混合物。

【0028】 作為上述步驟 (a) 中使用之甲醛合成等效體（意指福馬林、聚甲醛等）之使用量，相對於所使用之萘酚，較佳為 0.5 莫耳倍~1.5 莫耳倍，尤佳為 0.7~1.2 莫耳倍。再者，相對於萘酚與甲酚之總莫耳數，較佳為未達 1.0 莫耳倍，尤佳為 0.5~0.95 莫耳倍。

作為上述步驟 (c) 中使用之甲醛合成等效體之使用量，雖亦取決於殘留萘酚或上述式 (2) 之結構之殘留量，但可以相對於步驟 (a) 中使用之甲醛合成等效體量為 1~20 重量%之比例進行添加。更佳為 1~15 重量%。

【0029】 如此獲得之萘酚酚醛清漆、萘酚-甲酚酚醛清漆（以下，稱為萘酚樹脂類）根據用途亦可不進行精製而使用，通常，藉由反應結束後將反應混合物進行中和後再於加熱減壓下去除未反應原料及溶劑類，而進行精製從而使用。再者，該中和步驟可添加各種鹼類、磷酸鹽等鹽或緩衝液等，亦可進行水洗等，若將兩者併用則更簡便且有效。又，萘酚未於反

應充分被消耗之情形時，較佳藉由薄膜蒸餾、氮氣等非活性氣體之起泡等，而將殘留萘酚量通常設為 2% 以下，較佳為 1% 以下。

【0030】 作為如此獲得之酚樹脂，軟化點通常成為 100~140°C，羥基當量通常成為 140~160 g/eq.。

關於該酚樹脂，藉由上述式 (4) (5) 之結構之化合物之含量通常分別為 12 面積% 以下 (凝膠滲透層析法 檢測器: RI)，可使耐熱分解特性進一步提昇。於本發明中，更佳為 10 面積% 以下，尤佳為 6 面積% 以下。又，其總量較佳為 17 面積% 以下。藉此，可進一步滿足本發明之環氧樹脂之特性，且耐熱分解特性、及耐熱性更優異。

【0031】 本發明之環氧樹脂之環氧當量相對於成為原料之酚樹脂之理論環氧當量，較佳為 1.02 倍~1.13 倍 (即，200~244 g/eq.)。更佳為 1.03~1.10 倍 (即，202~237 g/eq.)。於低於 1.02 倍之情形時，存在環氧樹脂之合成、精製花費極大之費用之情況，又，於超過 1.11 倍之情形時，存在產生因氯量引起之課題、即氯離子之游離、及因氯離子之游離引起之電子材料用途中之配線腐蝕之情況。於本發明中，尤佳為 218~235 g/eq. 之環氧當量之間。

又，作為藉由反應所獲得之環氧樹脂所含有之總氯，較佳為 5000 ppm 以下，更佳為 3000 ppm 以下，尤佳為 1000 ppm 以下。關於因氯量造成之不良影響，與上述相同。再者，關於氯離子、鈉離子，分別較佳為 5 ppm 以下，更佳為 3 ppm 以下。尤佳為 1 ppm 以下。氯離子如上文所記載，鈉離子等陽離子特別是於功率裝置用途中亦成為非常重要之因素，存在成為施加高電壓時之不良模式之一原因之情況。

此處，所謂理論環氧當量，表示於本發明中之酚樹脂之酚性羥基恰好進行環氧丙基化時所算出之環氧當量。

【0032】 本發明之環氧樹脂存在具有軟化點之樹脂狀形態。此處，作為軟化點，較佳為 70~110°C，更佳為 80~100°C。若軟化點過低，則有保管時之黏連成為問題、必須於低溫下進行處理等課題變多之傾向。反之，於軟化點過高之情形時，存在與其他樹脂（例如硬化劑）之混練時產生處理性變差等問題之情況。又，熔融黏度較佳為 1.5 Pa·s（ICI 熔融黏度 150°C 錐板法）以下，更佳為 0.3~1.3 Pa·s，尤佳為 0.4~1.0 Pa·s。於超過 1.5 Pa·s 之情形時，有於製成半導體密封材時，流動性較差而無法順利地成型之虞。又，於低於 0.3 Pa·s 之情形時，有耐熱性或熱分解特性變得不足之虞。

【0033】 以下，針對藉由本發明中之酚樹脂與表鹵醇（epihalohydrin）之反應獲得本發明之環氧樹脂物之方法進行記載。

【0034】 作為本發明之環氧樹脂之合成所使用之表鹵醇，較佳為工業上容易獲取之表氯醇。關於表鹵醇之使用量，相對於本發明中之酚樹脂之羥基 1 莫耳，通常為 3.0~15 莫耳，較佳為 3.0~10 莫耳，更佳為 3.5~8.5 莫耳，尤佳為 5.5~8.5 莫耳。

若低於 3.0 莫耳，則存在環氧當量變大之情況，又，有所獲得之環氧樹脂之黏度會變得過高，而無法處於所需範圍內之可能性。若超過 15 莫耳，則有溶劑量變得極多之傾向。

【0035】 作為可於上述反應中使用之鹼金屬氫氧化物，可列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀等，可利用固形物，亦可使用其水溶液，於本發明中，就溶解性、處理性之方面而言，尤佳為使用成型為薄片狀之固形物。

關於鹼金屬氫氧化物之使用量，相對於原料之本發明中之酚樹脂之羥基 1 莫耳，通常為 0.90~1.5 莫耳，較佳為 0.95~1.25 莫耳，更佳為 0.99~1.15 莫耳。

【0036】 為了促進反應，可添加氯化四甲基銨、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，相對於原料酚混合物之羥基 1 莫耳，通常為 0.1~15 g，較佳為 0.2~10 g。

【0037】 於該反應中，較佳除使用上述表鹵醇以外，還併用非極性質子溶劑（二甲基亞砷、二噁烷、二甲基咪唑啉酮等）、或碳數 1~5 之醇。作為碳數 1~5 之醇，為甲醇、乙醇、異丙醇等醇類。關於非極性質子溶劑或碳數 1~5 之醇之使用量，相對於表鹵醇之使用量，通常為 2~50 重量%，較佳為 4~25 重量%。又，可藉由共沸脫水等方法，一面控制體系內之水分一面進行環氧化。

於體系中之水分多之情形時，存在所獲得之環氧樹脂中電可靠性變差之情況，水分較佳為控制為 5% 以下進行合成。又，於使用非極性質子溶劑而獲得環氧樹脂時，為了獲得電可靠性優異之環氧樹脂，可較佳地使用非極性質子溶劑。

【0038】 反應溫度通常為 30~90°C，較佳為 35~80°C。特別是於本發明中，為了進行更高純度之環氧化，較佳為 60°C 以上、尤佳為於接近回流條件之條件下之反應。反應時間通常為 0.5~10 小時，較佳為 1~8 小時，尤佳為 1~3 小時。若反應時間較短，則存在反應進行不澈底之情況，若反應時間變長，則存在產生副產物之情況，故而欠佳。

將該等環氧化反應之反應物水洗後，或不水洗而於加熱減壓下去除表

鹵醇或溶劑等。又，進而，為了製成水解性鹵素較少之環氧樹脂，亦可將回收之環氧樹脂以碳數 4~7 之酮化合物（例如可列舉甲基異丁基酮、甲基乙基酮、環戊酮、環己酮等）作為溶劑進行溶解，並加入氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物之水溶液進行反應，確實地進行閉環。於該情形時，鹼金屬氫氧化物之使用量相對於用於環氧化之本發明中之酚樹脂之羥基 1 莫耳，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。

【0039】 反應結束後，藉由過濾、水洗等去除所產生之鹽，進而於加熱減壓下蒸餾去除溶劑，藉此獲得本發明之環氧樹脂。

【0040】 本發明之環氧樹脂組成物係將本發明之環氧樹脂、硬化觸媒作為必需成分。又，較佳含有其他環氧樹脂或硬化劑作為任意成分。

【0041】 於本發明之環氧樹脂組成物中，可於本發明之環氧樹脂以外含有環氧樹脂。於全部環氧樹脂中，本發明之環氧樹脂之比例較佳為 20 重量%以上，更佳為 30 重量%以上，尤佳為 40 重量%以上。

【0042】 作為可與本發明之環氧樹脂併用之其他環氧樹脂，可列舉：酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、三苯甲烷型環氧樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂等。具體而言，可列舉：雙酚 A、雙酚 S、硫代聯苯酚、萸雙酚、萸二酚、4,4'-聯苯酚、2,2'-聯苯酚、3,3',5,5'-四甲基-[1,1'-聯苯]-4,4'-二醇、對苯二酚、間苯二酚、萸二醇、三(4-羥基苯基)甲烷、1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷、酚類（苯酚、烷基取代苯酚、萸酚、烷基取代萸酚、二羥基苯、二羥基萸等）與甲醛、乙醛、苯甲醛、對羥基苯甲醛、鄰羥基苯甲醛、對羥基苯乙酮、鄰羥基苯乙酮、二環戊二烯、糠醛、4,4,-雙(氯甲

基)-1,1'-聯苯、4,4'-雙(甲氧基甲基)-1,1'-聯苯、1,4-雙(氯甲基)苯或 1,4-雙(甲氧基甲基)苯等之縮聚物及該等之改質物；四溴雙酚 A 等鹵代雙酚類及自醇類衍生之環氧丙基醚化物、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、倍半矽氧烷系環氧樹脂（於鏈狀、環狀、梯狀、或其等之至少 2 種以上之混合結構之矽氧烷結構中具有環氧丙基及/或環氧環己烷結構之環氧樹脂）等固態或液狀環氧樹脂，但並不限定於該等。

【0043】 作為可使用於本發明之硬化觸媒（硬化促進劑）之具體例，可列舉：三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺等胺化合物；吡啶、二甲基胺基吡啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯、咪唑、三唑、四唑、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、2,4-二胺基-6(2'-甲基咪唑(1'))乙基-對稱三吡啶、2,4-二胺基-6(2'-十一烷基咪唑(1'))乙基-對稱三吡啶、2,4-二胺基-6(2'-乙基,4-甲基咪唑(1'))乙基-對稱三吡啶、2,4-二胺基-6(2'-甲基咪唑(1'))乙基-對稱三吡啶·異三聚氰酸加成物、2-甲基咪唑異三聚氰酸之 2：3 加成物、2-苯基咪唑異三聚氰酸加成物、2-苯基-3,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-羥基甲基-5-甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基-3,5-二氰基乙氧基甲基咪唑之各種等雜環式化合物類；及該等雜環式化合物類與鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸、萘二甲酸、順丁烯二酸、草酸等多元羧酸之鹽類；雙氰胺等醯胺類；1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7 等二氮雜化合物及其等之四苯基硼酸鹽、苯酚酚醛清漆等鹽；與上述多元羧酸類、或磷酸類之鹽類；氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、

氫氧化三甲基乙基銨、氫氧化三甲基丙基銨、氫氧化三甲基丁基銨、氫氧化三甲基鯨蠟基銨、氫氧化三辛基甲基銨、氯化四甲基銨、溴化四甲基銨、碘化四甲基銨、四甲基乙酸銨、三辛基甲基乙酸銨等銨鹽；三苯基磷、三(甲苯甲醯基)磷、溴化四苯基磷、四苯基硼酸四苯基磷等磷類或磷化合物；2,4,6-三胺基甲基苯酚等酚類；胺加成物、羧酸金屬鹽（2-乙基己酸、硬脂酸、山萘酸、肉豆蔻酸等之鋅鹽、錫鹽、鋇鹽）或磷酸酯金屬鹽（磷酸辛酯、磷酸硬脂酯等之鋅鹽）、烷氧基金屬鹽（三丁基鋁、四丙基鋇等）、乙醯丙酮鹽（乙醯丙酮鋇螯合物、乙醯丙酮鈦螯合物等）等金屬化合物等。於本發明中，磷鹽或銨鹽、金屬化合物類於硬化時之著色或其變化之方面上尤佳。又，於使用四級鹽之情形時，與鹵素之鹽會於其硬化物中殘留鹵素，就電可靠性及環境問題之觀點而言欠佳。

關於硬化觸媒（硬化促進劑），相對於環氧樹脂 100，視需要使用 0.01 ~5.0 重量份。

【0044】 較佳於本發明之環氧樹脂組成物含有硬化劑。例如可列舉：胺系化合物、酸酐系化合物、醯胺系化合物、酚樹脂、羧酸系化合物等。作為可使用之硬化劑之具體例，可列舉：二胺基二苯基甲烷、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、二胺基二苯基砒、異佛酮二胺、雙氰胺、由次亞麻油酸之二聚物與乙二胺所合成之聚醯胺樹脂等含氮化合物（胺、醯胺化合物）；鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸二酐、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、耐地酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、丁烷四羧酸酐、雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酐、甲基雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酐、環己烷-1,3,4-三羧酸-3,4-

酐等酸酐；藉由各種醇、甲醇改質聚矽氧與上述酸酐之加成反應而獲得之羧酸樹脂；雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S，萸雙酚、萸二酚、4,4'-聯苯酚、2,2'-聯苯酚、3,3',5,5'-四甲基-[1,1'-聯苯]-4,4'-二醇、對苯二酚、間苯二酚、萘二酚、三(4-羥基苯基)甲烷、1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷、酚類（苯酚、烷基取代苯酚、萘酚、烷基取代萘酚、二羥基苯、二羥基萘等）與甲醛、乙醛、苯甲醛、對羥基苯甲醛、鄰羥基苯甲醛、對羥基苯乙酮、鄰羥基苯乙酮、二環戊二烯、糠醛、4,4'-雙(氯甲基)-1,1'-聯苯、4,4'-雙(甲氧基甲基)-1,1'-聯苯、1,4'-雙(氯甲基)苯或 1,4'-雙(甲氧基甲基)苯等之縮聚物及該等之改質物；四溴雙酚 A 等鹵代雙酚類、萸烯及酚類之縮合物等酚樹脂；咪唑、三氟硼烷-胺錯合物、胍衍生物之化合物等，但並不限定於該等。該等可單獨使用，亦可使用 2 種以上。

於本發明中，為了尤其使用於電子材料用途，較佳為上述酚樹脂。

【0045】 關於本發明之環氧樹脂組成物中之硬化劑之使用量，相對於環氧樹脂之環氧基 1 當量，較佳為 0.7~1.2 當量。於相對於環氧基 1 當量不足 0.7 當量之情形、或超過 1.2 當量之情形時，均存在硬化變得不完全而導致不能獲得良好之硬化物性之情況。

【0046】 再者，作為其他成分，較佳使用氰酸酯化合物。氰酸酯化合物除了可藉由單獨之硬化反應，還可藉由與環氧樹脂之反應，而製成交聯密度更高之耐熱性之硬化物。作為氰酸酯樹脂，例如可列舉：2,2-雙(4-氰醯基苯基)丙烷、雙(3,5-二甲基-4-氰醯基苯基)甲烷、2,2-雙(4-氰醯基苯基)乙烷、該等之衍生物、芳香族氰酸酯化合物等。又，例如亦可如於上述硬化材記載般，藉由各種酚樹脂與氰酸或其鹽類之反應進行合成。於本發明中，

尤佳為如 2,2-雙(4-氰醯基苯基)丙烷或其衍生物（部分聚合物等）般分子內無苄基位之亞甲基結構之結構者，該等可單獨使用 1 種，亦可將 2 種以上併用。

【0047】 於本發明之環氧樹脂組成物中亦可含有含磷化合物作為難燃性賦予成分。作為含磷化合物，可為反應型含磷化合物，亦可為添加型含磷化合物。作為含磷化合物之具體例，可列舉：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸甲酚基二苯酯、磷酸甲酚基-2,6-二(二甲苯)酯、1,3-伸苯基雙(磷酸二(二甲苯)酯)、1,4-伸苯基雙(磷酸二(二甲苯)酯)、4,4'-聯苯(磷酸二(二甲苯)酯)等磷酸酯類；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-氧化物等磷類；使環氧樹脂與上述磷類之活性氫反應而獲得之含磷環氧化合物、紅磷等；較佳為磷酸酯類、磷類或含磷環氧化合物，尤佳為 1,3-伸苯基雙(磷酸二(二甲苯)酯)、1,4-伸苯基雙(磷酸二(二甲苯)酯)、4,4'-聯苯(磷酸二(二甲苯)酯)或含磷環氧化合物。含磷化合物之含量較佳為含磷化合物/全部環氧樹脂=0.1~0.6（重量比）。若為 0.1 以下，則難燃性不充分，若為 0.6 以上，則有對硬化物之吸濕性、介電特性造成不良影響之擔憂。

【0048】 進而，於本發明之環氧樹脂組成物中亦可視需要摻合黏合劑樹脂。作為黏合劑樹脂，可列舉：丁醛系樹脂、縮醛系樹脂、丙烯酸系樹脂、環氧-尼龍系樹脂、NBR-酚系樹脂、環氧-NBR 系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚矽氧系樹脂等，但並不限定於該等。關於黏合劑樹脂之摻含量，較佳為無損硬化物之難燃性、及耐熱性之範圍，相對於環氧樹脂與硬化劑之合計 100 重量份，通常視需要使用 0.05~50 重量份，

較佳為 0.05~20 重量份。

【0049】 於本發明之環氧樹脂組成物中可視需要添加無機填充劑。作為無機填充劑，可列舉：晶質二氧化矽、熔融二氧化矽、氧化鋁、鋯英石、矽酸鈣、碳酸鈣、碳化矽、氮化矽、氮化硼、氧化鋯、橄欖石、塊滑石、尖晶石、二氧化鈦、滑石等粉體或將該等球形化而成之顆粒等，但並不限定於該等。該等填充材可單獨使用，亦可使用 2 種以上。該等無機填充劑之含量雖取決於用途，但一般使用於本發明之環氧樹脂組成物中占 0~95 重量%之量，特別是於使用於密封材之用途之情形時，較佳根據封裝之形狀於較佳為 50~95 重量%、尤佳為 65~95 重量%之範圍靈活使用。進而可於本發明之環氧樹脂組成物中添加抗氧化劑、光穩定劑、矽烷偶合劑、硬脂酸、棕櫚酸、硬脂酸鋅、硬脂酸鈣等脫模劑、顏料等各種複合劑、各種熱硬化性樹脂。特別是關於偶合劑，較佳為添加具有環氧基之偶合劑、或者具有硫醇基之偶合劑。

【0050】 本發明之環氧樹脂組成物可藉由將各成分均勻地混合而獲得。本發明之環氧樹脂組成物可利用與先前已知之方法相同之方法容易地製成其硬化物。例如將環氧樹脂成分與硬化劑成分及視需要之硬化促進劑、含磷化合物、黏合劑樹脂、無機填充材及複合劑等視需要使用擠出機、捏合機、輥、行星式混合機等充分地混合直至變得均勻，而獲得環氧樹脂組成物，於所獲得之環氧樹脂組成物為液狀之情形時，藉由灌注或流延，而將該組成物含浸於基材中、或流入金屬模具中進行澆鑄成型，並藉由加熱使其硬化。又，於所獲得之環氧樹脂組成物為固態之情形時，進行熔融後澆鑄成型、或使用轉移成型機等進行成型，進而藉由加熱使其硬化。作

為硬化溫度、時間，通常為於 80~200°C 為 2~10 小時。作為硬化方法，亦可於高溫下瞬間硬化，較佳為逐步升溫而推進硬化反應。具體而言，於 80~150°C 之間進行初期硬化，於 100°C~200°C 之間進行後硬化。作為硬化之階段，較佳為分為 2~8 階段進行升溫，更佳為 2~4 階段。

【0051】 又，將本發明之環氧樹脂組成物溶解於甲苯、二甲苯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮等溶劑中，製成硬化性樹脂組成物清漆，使其含浸於玻璃纖維、碳纖維、聚酯纖維、聚醯胺纖維、氧化鋁纖維、紙等基材中並進行加熱乾燥而獲得預浸體，對所得之預浸體進行熱壓成形，藉此可製成本發明之環氧樹脂組成物之硬化物。此時之溶劑通常使用在本發明之環氧樹脂組成物與該溶劑之混合物中占 10~70 重量%，較佳為 15~70 重量%之量。

【0052】 又，亦可使用本發明之環氧樹脂組成物作為膜型密封用組成物。於獲得此種膜型樹脂組成物之情形時，藉由於剝離膜上塗佈上述清漆並於加熱下去除溶劑，而對本發明之環氧樹脂組成物進行 B 階段化，從而獲得片狀之接著劑。該片狀接著劑可用作多層基板等中之層間絕緣層、光半導體之一次性密封膜。

【0053】 作為該等組成物之具體用途，可列舉接著劑、塗料、塗佈劑、成形材料（包含片材、膜、FRP 等）、絕緣材料（包含印刷基板、電線被覆等之密封材、以及密封材、基板用氰酸酯樹脂組成物）、或對作為抗蝕劑用硬化劑的丙烯酸酯系樹脂等其他樹脂等之添加劑等。於本發明中，尤佳為用於電子材料用之絕緣材料（包含印刷基板、電線被覆等之密封材、以及密封材、基板用氰酸酯樹脂組成物）。

【0054】 作為接著劑，可列舉土木用、建築用、汽車用、一般商務用、醫療用之接著劑，以及電子材料用之接著劑。該等之中，作為電子材料用之接著劑，可列舉：增層基板等多層基板之層間接著劑、黏晶劑、底膠等半導體用接著劑、BGA 補強用底膠、異向性導電膜（ACF）、異向性導電膏（ACP）等安裝用接著劑等。

【0055】 作為密封劑、基板，可列舉：電容器、電晶體、二極體、發光二極體、IC、LSI 等用之灌注、浸漬、轉注成型密封；IC、LSI 類之 COB、COF、TAB 等用之灌注密封；倒裝晶片等用之底膠、QFP、BGA、CSP 等 IC 封裝類安裝時之密封（包含補強用底膠）及封裝基板等。又，亦適宜於網路基板或模組基板等要求功能性之基板用途。

【0056】 於本發明中，尤佳為使用於半導體裝置。

所謂半導體裝置係指上述列舉之 IC 封裝群。

使用有本發明之環氧樹脂之半導體裝置係藉由利用本發明之環氧樹脂組成物將封裝基板、或設置於模具等支持體之矽晶片進行密封而獲得。關於成型溫度、成型方法，如上所述。

[實施例]

【0057】 繼而，藉由實施例對本發明更具體地進行說明，於以下內容中，份只要無特別說明，則為重量份。再者，本發明並不限定於該等實施例。

以下，針對實施例中使用之各種分析方法進行記載。

環氧當量：依據 JIS K 7236（ISO 3001）

ICI 熔融黏度：依據 JIS K 7117-2（ISO 3219）

軟化點：依據 JIS K 7234

總氮：依據 JIS K 7243-3 (ISO 21672-3)

氯離子：依據 JIS K 7243-1 (ISO 21672-1)

GPC：

管柱 (Shodex KF-603, KF-602×2, KF-601×2)

連結溶離液為四氫呋喃

流速為 0.5 ml/min.

管柱溫度為 40°C

檢測器：RI (示差折射檢測器)

【0058】 (合成例 1)

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶中，一面實施氮氣沖洗一面加入 β -萘酚 144 份、鄰甲酚 65 份、甲基異丁基酮 220 份，向其中添加 48 份之 25% 之濃度之氫氧化鈉水溶液之後，於 10°C 滴加 35% 之濃度之福馬林 88.4 份，並於 10°C 攪拌 2 小時之後，加入 35% 之濃鹽酸 32 份進行中和，其後於 30°C 攪拌 3 小時。於所獲得之反應液中加入甲基異丁基酮 100 份、水 100 份之後，將水層丟棄，進而加入聚甲醛 4.6 份及對甲苯磺酸，於 75°C 歷時 4 小時一面對上述式 (4) 之化合物進行熱分解一面進行酚醛清漆化反應。

反應結束後添加 30% 之氫氧化鈉水溶液 5 份並進行水洗後，取出有機層，利用旋轉蒸發器蒸餾去除溶劑。

再次將該樹脂溶解於甲苯 300 份中。此時之上述式 (4) 之化合物之含量為 1.5 面積%，上述式 (5) 之化合物為 31 面積%，殘留萘酚為 4 面積%。

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶中，一面實施氮氣沖洗一面添加該溶液，其後進而加入對甲苯磺酸 1 份並升溫至 80°C 之後，加入福馬林 15 份並攪拌 1 小時後，一面緩慢地去除水一面升溫至 110°C，於回流條件下進行反應 3 小時。其後，進行水洗，並利用旋轉蒸發器於減壓下對所獲得之有機層蒸餾去除溶劑，藉此獲得本發明所使用之酚樹脂 213 份。

所獲得之酚樹脂之軟化點為 138.1°C，上述式 (4) 之化合物為 0.2 面積%，(5) 之化合物為 4.8 面積%，殘留萘酚為 0.2 面積%，殘留甲酚為 0.1% 以下。又，羥基當量為 141 g/eq。

【0059】 (實施例 1)

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶中，一面實施氮氣沖洗一面加入 141 份之本發明所使用之酚樹脂 BN1、表氯醇 416 份 (相對於酚樹脂為 4.5 莫耳當量)、二甲基亞碲 45 份，於攪拌下進行溶解，並升溫至 40~45°C。繼而，將薄片狀之氫氧化鈉 41 份歷時 90 分鐘分批添加後，進而於 40°C 反應 2 小時、於 70°C 反應 1 小時。反應結束後，利用水 500 份進行水洗，使用旋轉蒸發器於減壓下自油層蒸餾去除過剩之表氯醇等溶劑類。對殘留物加入甲基異丁基酮 500 份並溶解，升溫至 70°C。於攪拌下加入 30 重量%之氫氧化鈉水溶液 10 份，進行反應 1 小時後，進行水洗直至油層之洗淨水成為中性，使用旋轉蒸發器於減壓下自所獲得之溶液蒸餾去除甲基異丁基酮等，藉此獲得本發明之環氧樹脂 (EP1) 171 份。所獲得之環氧樹脂之環氧當量為 228 g/eq，軟化點為 90°C，於 150°C 之熔融黏度 (ICI 熔融黏度錐板#3) 為 0.9 Pa·s。

再者，上述式 (2) 之化合物為 1 面積%，(3) 之化合物為 4 面積%，

環氧丙基氧基萘為 0.2 面積%， $n=2、3、4$ 之化合物之總量為 68.8 面積%， $n=5$ 以上之化合物之量為 26 面積%。

【0060】 （合成例 2）

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶中，一面實施氮氣沖洗一面加入 β -萘酚 124 份、 α -萘酚 20 份、鄰甲酚 64.9 份、甲基異丁基酮 150 份，向其中加入 35%濃鹽酸 20 份後，添加福馬林 100 份，於 10°C 反應 5 小時、於 45°C 反應 4 小時。此時，上述式 (4) 之化合物之含量為 26 面積%，上述式 (5) 之化合物為 10 面積%。

此處，去除水層後，進而加入聚甲醛 8 份、對甲苯磺酸 2 份並升溫至 80°C，一面對上述式 (4) 進行熱分解一面進行酚醛清漆化反應。

反應結束後，添加 30%之氫氧化鈉水溶液 5 份並進行水洗後，取出有機層，利用旋轉蒸發器蒸餾去除溶劑，藉此獲得本發明所使用之酚樹脂 (BN2) 210 份。

所獲得之酚樹脂之軟化點為 125.7°C，上述式 (4) 之化合物為 3 面積%，(5) 之化合物為 6 面積%，殘留萘酚為 0.2 面積%，殘留甲酚為 0.1% 以下。又，羥基當量為 144 g/eq.。

【0061】 （實施例 2）

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶中，一面實施氮氣沖洗一面加入 144 份本發明所使用之酚樹脂 BN2、表氯醇 370 份（相對於酚樹脂為 4 莫耳當量）、二甲基亞碲 37 份，於攪拌下進行溶解，並升溫至 40~45°C。繼而，將薄片狀之氫氧化鈉 41 份歷時 90 分鐘分批添加後，進而於 40°C 反應 2 小時、於 70°C 反應 1 小時。反應結束後，利用水 500 份進行水洗，

使用旋轉蒸發器於減壓下自油層蒸餾去除過剩之表氯醇等溶劑類。對殘留物加入甲基異丁基酮 500 份並溶解，升溫至 70°C。於攪拌下加入 30 重量%之氫氧化鈉水溶液 10 份，進行反應 1 小時後，進行水洗直至油層之洗淨水成為中性，使用旋轉蒸發器於減壓下自所獲得之溶液蒸餾去除甲基異丁基酮等，藉此獲得本發明之環氧樹脂 (EP2) 179 份。所獲得之環氧樹脂之環氧當量為 219 g/eq.，軟化點為 93°C，於 150°C 之熔融黏度 (ICI 熔融黏度 錐板#3) 為 0.4 Pa · s。

再者，上述式 (2) 之化合物為 0.3 面積%，(3) 之化合物 3 面積%，環氧丙基氧基萘為 0.3 面積%，n=2、3、4 之化合物之總量為 74 面積%，n=5 以上之化合物之量為 22 面積%。

【0062】 (合成例 3)

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶中，一面實施氮氣沖洗一面加入 β -萘酚 134 份、 α -萘酚 10 份、鄰甲酚 55 份、甲基異丁基酮 150 份，並向其中加入 35%濃鹽酸 20 份後，添加福馬林 75 份，於 10°C 反應 5 小時、於 45°C 反應 4 小時。此時，上述式 (4) 之化合物之含量為 39 面積%，上述式 (5) 之化合物為 21 面積%。

去除水層後，向其中進而加入聚甲醛 15 份、對甲苯磺酸 2 份並升溫至 80°C，一面對上述式 (4) 進行熱分解一面進行酚醛清漆化反應。

反應結束後，添加 30%之氫氧化鈉水溶液 5 份並進行水洗後，取出有機層，利用旋轉蒸發器蒸餾去除溶劑，藉此獲得本發明所使用之酚樹脂 (BN3) 212 份。

所獲得之酚樹脂之軟化點為 134.4°C，上述式 (4) 之化合物為 1.9 面積

%，(5) 之化合物為 4.7 面積%，殘留萘酚為 0.8 面積%，殘留甲酚為 0.1% 以下。又，羥基當量為 148 g/eq.。

【0063】 (實施例 3)

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶中，一面實施氮氣沖洗一面加入 148 份本發明所使用之酚樹脂 BN3、表氯醇 416 份（相對於酚樹脂為 4.5 莫耳當量）、二甲基亞碲 45 份，於攪拌下進行溶解，並升溫至 40~45 °C。繼而，將薄片狀之氫氧化鈉 41 份歷時 90 分鐘分批添加後，進而於 40 °C 反應 2 小時、於 70°C 反應 1 小時。反應結束後，利用水 500 份進行水洗，使用旋轉蒸發器於減壓下自油層蒸餾去除過剩之表氯醇等溶劑類。對殘留物加入甲基異丁基酮 500 份並溶解，升溫至 70°C。於攪拌下加入 30 重量% 之氫氧化鈉水溶液 12 份並進行反應 1 小時後，進行水洗直至油層之洗淨水成為中性，使用旋轉蒸發器於減壓下自所獲得之溶液蒸餾去除甲基異丁基酮等，藉此獲得本發明之環氧樹脂（EP3）178 份。所獲得之環氧樹脂之環氧當量為 226 g/eq.，軟化點為 95°C，於 150°C 之熔融黏度（ICI 熔融黏度 錐板#3）為 0.7 Pa·s。

再者，上述式 (2) 之化合物為 0.8 面積%，(3) 之化合物為 1.8 面積%，環氧丙基氧基萘為 0.5 面積%，n=2、3、4 之化合物之總量為 70.9 面積%，n=5 以上之化合物之量為 26 面積%。

【0064】 (合成例 4)

依據日本專利第 3935584 號，進行下述合成。

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶中，一面實施氮氣沖洗一面加入 β -萘酚 288 份、鄰甲酚 108 份、甲基異丁基酮 841 份。向其中添

加聚甲醛 67 份，於 25°C 反應 2 小時。反應結束後，加入 35% 濃鹽酸 41 份進行中和後，添加對甲苯磺酸 5.7 份，於 25°C 反應 2 小時、於 80°C 反應 2 小時。其後進行水洗直至反應液成為中性，於加熱減壓下蒸餾去除油層之溶劑等，而獲得 410 份酚樹脂 BN4。

所獲得之酚樹脂之軟化點為 108°C，上述式 (4) 之化合物為 8 面積%，(5) 之化合物為 36 面積%，殘留萘酚為 3.5 面積%，殘留甲酚為 0.1% 以下。又，羥基當量為 140 g/eq。

【0065】 (合成例 5)

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶中，一面實施氮氣沖洗一面加入 140 份本發明所使用之酚樹脂 BN4、表氯醇 416 份 (相對於酚樹脂為 4.5 莫耳當量)、二甲基亞砷 45 份，於攪拌下進行溶解，並升溫至 40~45°C。繼而，將薄片狀之氫氧化鈉 41 份歷時 90 分鐘分批添加後，進而於 40°C 反應 2 小時、70°C 反應 1 小時。反應結束後，利用水 500 份進行水洗，使用旋轉蒸發器於減壓下自油層蒸餾去除過剩之表氯醇等溶劑類。對殘留物加入甲基異丁基酮 500 份並溶解，升溫至 70°C。於攪拌下加入 30 重量%之氫氧化鈉水溶液 12 份，進行反應 1 小時後，進行水洗直至油層之洗淨水成為中性，使用旋轉蒸發器於減壓下自所獲得之溶液蒸餾去除甲基異丁基酮等，藉此獲得比較用環氧樹脂 (EP4) 183 份。所獲得之環氧樹脂之環氧當量為 219 g/eq，軟化點為 95°C，於 150°C 之熔融黏度 (ICI 熔融黏度 錐板 #3) 為 0.15 Pa · s。

再者，上述式 (2) 之化合物為 7 面積%，(3) 之化合物為 28 面積%，環氧丙基氧基萘為 3 面積%， $n=2、3、4$ 之化合物之總量為 60 面積%， $n=$

5 以上之化合物之量為 2 面積%。

【0066】 實施例 4~7，比較例 1~3

使用上述所獲得之環氧樹脂 (EP1~EP4) 及 EP5 (萘酚甲酚酚醛清漆型環氧樹脂 日本化藥股份有限公司製造 NC-7300L 上述式 (2) 之化合物為 0.3 面積%，(3) 之化合物為 29 面積%，環氧丙基氧基萘為 1 面積%， $n=2、3、4$ 之化合物之總量為 68.7 面積%， $n=5$ 以上之化合物之量為 1 面積%)，以表 1 之比例 (重量份) 進行摻合，使用研磨輥均勻地進行混合、混練，而獲得密封用環氧樹脂組成物。利用混合機將該環氧樹脂組成物粉碎，進而利用平板機進行平板化。將該經平板化之環氧樹脂組成物進行轉注成型 ($175^{\circ}\text{C}\times 60$ 秒)，進而於脫模後以 $160^{\circ}\text{C}\times 2$ 小時+ $180^{\circ}\text{C}\times 3$ 小時之條件進行硬化，而獲得評價用試片。

再者，硬化物之物性係按以下要點進行測定。

【0067】 <TMA 測定條件>

熱機械測定裝置 真空理工股份有限公司製造 TM-7000 升溫速度： 2°C
/分鐘

<DMA 測定條件>

動態黏彈性測定器：TA-instruments 製造，DMA-2980

測定溫度範圍： $-30^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$

溫速度： 2°C /分鐘

試片尺寸：使用切割為 $5\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 者 (厚度約為 $800\ \mu\text{m}$)。

分析條件

Tg：將 DMA 測定中之 $\text{Tan } \delta$ 之波峰點 ($\text{tan } \delta \text{ MAX}$) 設為 Tg。

<耐熱分解特性測定條件>

利用 TG-DTA 進行測定

測定樣品：粉狀（能通過 100 μm 目篩網、殘留於 75 μm 目篩網）5-10 mg

測定條件：升溫速度 10°C/min 氣流 200 ml

對 5%重量減少溫度進行測定。

【0068】 [表 1]

表 1

		實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2	實施例 7	比較例 3	
摻合組成	環氧樹脂	EP1	22.8						
		EP2		21.9					
		EP3			22.6			22.6	
		EP4				21.9			21.9
		EP5					20.7		
	硬化劑	PN1	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	5.6	5.6
		PN2						7.1	7.1
	硬化促進劑	C1	2	2	2	2	2	2	2
硬化物性	耐熱性	Tg TMA (°C)	162	158	162	147	155	155	139
		DMA tan δ MAX (°C)	220	209	210	181	201	187	168
	耐熱分解	TG-DTA 5%重量減少溫度 (°C)	335	331	336	312	322	341	319

EP5：萘酚甲酚醃漆型環氧樹脂：日本化藥製造 NC-7300L

PN1：苯酚醃漆：明和化成工業製造 H-1

PN2：苯酚芳烷基樹脂：三井化學製造 Milex XLC-3L

C1：硬化促進劑：三甲苯基膦 北興化學製造 TPTP

硬化促進劑使用量：相對於環氧樹脂為 1 phr

環氧樹脂\硬化劑比率：相等當量

【0069】 使本發明之環氧樹脂組成物進行硬化而成之硬化物不僅具有較高之耐熱性，且耐熱分解特性亦優異。明確出今後於重要之功率裝置周邊材料有用。

【0070】 參照特定之態樣對本發明進行詳細地說明，但對於業者而言明確，可於不脫離本發明之精神及範圍進行各種變更及修正。

再者，本申請案係基於 2014 年 2 月 21 日提出申請之日本專利申請案(日本專利特願 2014-032089)，其全部內容係以引用之形式被援用。又，此處所引用之所有參照係以整體之形式併入本文中。

[產業上之可利用性]

【0071】 使用本發明之環氧樹脂之環氧樹脂組成物由於其硬化物之特別是耐熱性、耐熱分解特性優異，故而於電氣電子材料用途、特別是作為半導體之密封劑、薄膜基板材料有用。

【符號說明】

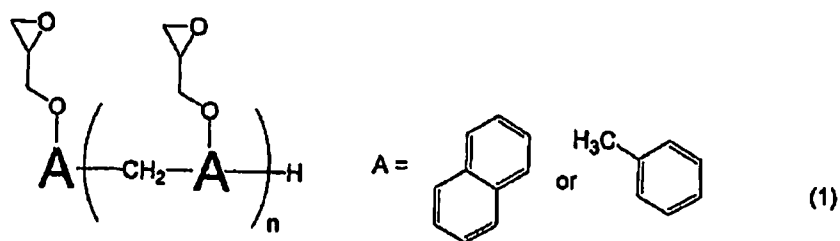
無

申請專利範圍

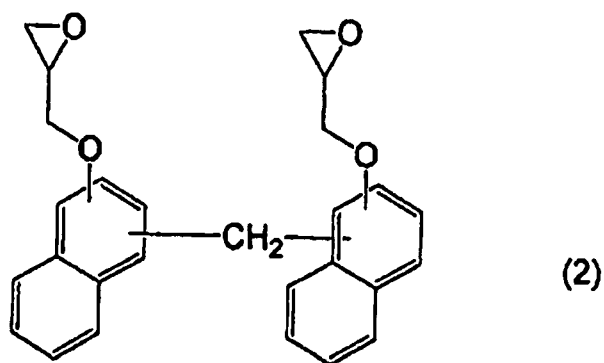
1. 一種環氧樹脂，其係下述式（1）所表示之萘酚-甲酚酚醛清漆（naphthol-cresol novolac）型環氧樹脂，

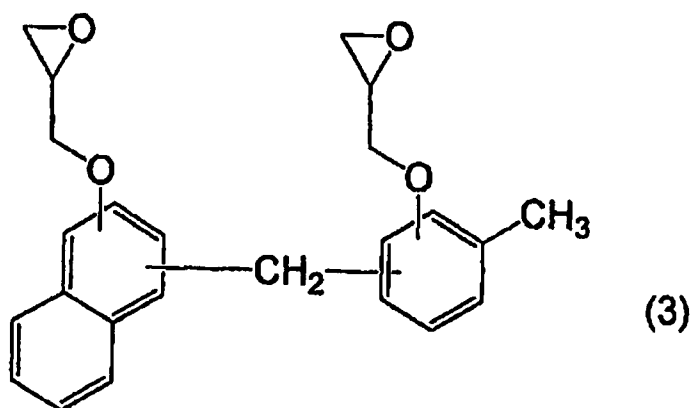
下述式（2）所表示之結構之環氧化合物之含量以 GPC（凝膠滲透層析法，檢測器：RI）面積百分率計為 9 面積%以下，

下述式（3）所表示之結構之環氧化合物之含量以 GPC 面積百分率計為 9 面積%以下；



（上述式（1）中，n 為重複數目，其平均值為 2~10；又，並非所有 A 都相同）





2. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂，其中，上述式 (1) 中， $n=2$ 、3 或 4 之結構之環氧化合物之含量之合計以 GPC 面積百分率計為 53~90 面積%，且 n 為 5 以上之結構之環氧化合物之含量以 GPC 面積百分率計為 10~35 面積%。
3. 如申請專利範圍第 2 項之環氧樹脂，其中，上述式 (1) 中， $n=0$ 之結構之環氧化合物之含量以 GPC 面積百分率計為 1 面積%以下。
4. 一種環氧樹脂組成物，其含有申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之環氧樹脂及硬化觸媒。
5. 一種硬化物，係將申請專利範圍第 4 項之環氧樹脂組成物硬化而獲得。