



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201627393 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 01 日

---

(21) 申請案號：104140767 (22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 04 日  
(51) Int. Cl. : C08L63/00 (2006.01) H01L23/29 (2006.01)  
(30) 優先權：2014/12/04 日本 2014-246000  
(71) 申請人：三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)  
日本  
(72) 發明人：太田員正 OOTA, KAZUMASA (JP)  
(74) 代理人：賴經臣；宿希成  
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 37 頁

---

(54) 名稱

四甲基聯苯酚型環氧樹脂、環氧樹脂組成物、硬化物及半導體密封材

(57) 摘要

本發明相關的四甲基聯苯酚型環氧樹脂，係依以下測定方法所求得鈉離子含有量為 1~12ppm。  
(測定方法) 使用將試料溶解於 N-甲基吡咯啉酮中的溶液，利用原子吸光法測定。

## 發明摘要

※ 申請案號：104140767

Co8L 63/00 (2006.01)

※ 申請日：104/12/04

※IPC 分類：H01L 23/29 (2006.01)

### 【發明名稱】(中文/英文)

四甲基聯苯酚型環氧樹脂、環氧樹脂組成物、硬化物及半導體密封材

### 【中文】

本發明相關的四甲基聯苯酚型環氧樹脂，係依以下測定方法所求得鈉離子含有量為 1~12ppm。

(測定方法) 使用將試料溶解於 N-甲基吡咯啉酮中的溶液，利用原子吸光法測定。

### 【英文】

**【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)

四甲基聯苯酚型環氧樹脂、環氧樹脂組成物、硬化物及半導體密封材

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於含有既定量鈉離子的四甲基聯苯酚型環氧樹脂。又，關於含有既定量鈉離子的環氧樹脂組成物、與使該環氧樹脂組成物硬化的硬化物。又，本發明係關於含有該環氧樹脂組成物的半導體密封材。

## 【先前技術】

【0002】環氧樹脂因為其優異硬化物性與處置容易度，因而被使用於廣範圍用途。又，因為環氧樹脂有各種種類，且硬化物性亦有大幅變化，因而配合各用途目的區分使用。例如環氧樹脂雖有被使用於半導體密封用，但隨近年電子產業顯耀的發展，針對電子裝置所要求的耐熱性與絕緣可靠度日益趨於嚴苛。

【0003】例如因為半導體裝置的高積體化，因而朝半導體元件大型化與封裝小型化、薄型化演進，且安裝方式亦趨向於表面安裝。此情況，因為在安裝時，半導體裝置全體會被暴露於接近焊料熔融溫度近的高溫，因而要求耐熱性。針對耐熱性的要求，隨焊料無鉛化所衍生的熔點提升，導致近年要求更加嚴苛。

【0004】再者，針對環氧樹脂中的雜質量亦趨於嚴格要求，特別因為鈉離子、氯化物離子等會引發金屬腐蝕等問題而損及可靠度，因而一般盡量降低該等的含有量(專利文獻 1~3)。

【0005】另一方面，因為四甲基聯苯酚型環氧樹脂的結晶性優

異、並具有較高的玻璃轉移溫度(Tg)，且屬於低黏度，因而適用於轉印成形，特別被廣泛使用於半導體密封材用途(專利文獻 4)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

### 【0006】

專利文獻 1：日本專利特開平 11-29694 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2007-246671 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2012-224774 號公報

專利文獻 4：日本專利特開昭 58-39677 號公報

### 【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0007】如上述，對電子裝置所要求的耐熱性、可靠度要求日趨嚴苛，相關四甲基聯苯酚型環氧樹脂亦要求獲更進一步的耐熱性提升。所以，形成即便僅有數℃的耐熱性提升，但對電子裝置的可靠度提升而言便具有大意義的狀況。

【0008】所以，本發明課題在於提供：耐熱性優異的四甲基聯苯酚型環氧樹脂及環氧樹脂組成物。

(解決問題之技術手段)

【0009】本發明者針對四甲基聯苯酚型環氧樹脂的耐熱性提升進行深入鑽研，結果發現即便一般被認定最好不要含有的鈉離子，但若依特定測定方法測定的鈉離子係依特定比例含有，意外地可在不致損及絕緣可靠度情況下，提升耐熱性。

【0010】相關四甲基聯苯酚型環氧樹脂的發現，不如說係與為提升各種物性與可靠度，而盡量降低鈉離子等離子性雜質含有量的

習知技術思想背道而馳。

【0011】一般半導體密封材用途時，若含較多的鈉離子，便會導致絕緣性惡化，故最好避免。理由係若在電子裝置所使用環氧樹脂中含有的雜質有鈉離子、氯離子時，該等所吸濕的水分会溶出而導致金屬部遭腐蝕，造成對電子裝置的電氣可靠度構成影響之緣故所致[參照「總說環氧樹脂」第3卷(環氧樹脂技術協會出版、2003年出版、第137頁)。所以，截至目前止，四甲基聯苯酚型環氧樹脂仍是儘量降低離子性雜質的含有量。

【0012】但是，本發明者意外地獲得四甲基聯苯酚型環氧樹脂不易受所含有離子性雜質的鈉離子影響，若屬微量則對可靠度的影響較小之新發現。此現象可認為因四甲基聯苯酚型環氧樹脂具有4個甲基構造而抑制醚部位的吸水，導致耐吸濕性優異的緣故所致。且，本發明者檢討的結果，獲得藉由依特定比例含有依特定測定方法測定的鈉離子，則耐熱性反獲提升的驚人效果。

【0013】即，本發明主旨存在於以下的[1]~[12]。

[1]一種四甲基聯苯酚型環氧樹脂，係依以下測定方法所求得鈉離子含有量為1~12ppm。

(測定方法) 使用將試料溶解於N-甲基吡咯啉酮中的溶液，利用原子吸光法測定。

[2]如[1]所記載的四甲基聯苯酚型環氧樹脂，其中，環氧當量係174~300g/當量範圍。

[3]如[1]或[2]所記載的四甲基聯苯酚型環氧樹脂，其中，150°C熔融黏度係0.001~10Pa·s範圍。

[4]如[1]至[3]中任一項所記載的四甲基聯苯酚型環氧樹脂，其

中，四甲基聯苯酚型環氧樹脂係含有 4,4'-雙羥-3,3',5,5'-四甲基聯苯的二環氧丙基醚。

[5]一種環氧樹脂組成物，係含有四甲基聯苯酚型環氧樹脂與硬化劑的環氧樹脂組成物，且依以下測定方法所求得鈉離子含有量係 0.6~12ppm。

(測定方法) 使用將試料溶解於 N-甲基吡咯啉酮中的溶液，利用原子吸光法測定。

[6]如[5]所記載的環氧樹脂組成物，其中，四甲基聯苯酚型環氧樹脂的環氧當量係 174~300g/當量範圍。

[7]如[5]或[6]所記載的環氧樹脂組成物，其中，四甲基聯苯酚型環氧樹脂的 150°C 熔融黏度係 0.001~10Pa·s 範圍。

[8]如[5]至[7]中任一項所記載的環氧樹脂組成物，其中，四甲基聯苯酚型環氧樹脂係含有 4,4'-雙羥-3,3',5,5'-四甲基聯苯的二環氧丙基醚。

[9]如[5]至[8]中任一項所記載的環氧樹脂組成物，其中，更進一步含有硬化促進劑。

[10]如[9]所記載的環氧樹脂組成物，其中，硬化促進劑係磷系硬化促進劑。

[11]如[10]所記載的環氧樹脂組成物，其中，磷系硬化促進劑的含有量，相對於環氧樹脂組成物中依照以下測定方法所求得鈉離子，依磷原子換算量計，P/Na 莫耳比係 50 以上且未滿 900。

(測定方法) 使用將試料溶解於 N-甲基吡咯啉酮中的溶液，利用原子吸光法測定。

[12]一種硬化物，係使[5]至[11]中任一項所記載的環氧樹脂組

成物硬化。

[13]一種半導體密封材，係含有[5]至[11]中任一項所記載的環氧樹脂組成物。

(對照先前技術之功效)

【0014】本發明的四甲基聯苯酚型環氧樹脂係結晶性優異、具有較高的玻璃轉移溫度(Tg)、低黏度，且耐熱性與可靠度亦優異。又，本發明的環氧樹脂組成物因為具有上述效果，因而可特別有效適用於半導體密封材領域。

### 【圖式簡單說明】

無

### 【實施方式】

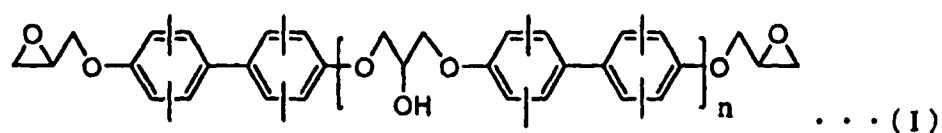
【0015】以下，針對本發明實施形態進行詳細說明，惟以下說明僅止於本發明實施形態一例而已，本發明在不逾越主旨之前提下，並不僅侷限於以下所記載內容。另外，本說明書中，使用「~」表示時，係採取表示包含其前後數值或物性值的意思。

### 【0016】

[本發明的四甲基聯苯酚型環氧樹脂]

本發明的環氧樹脂係四甲基聯苯酚型環氧樹脂(以下亦稱「本發明環氧樹脂」)。本發明的四甲基聯苯酚型環氧樹脂通常係一般式(I)所示：

### 【0017】 [化 1]



【0018】 [式(I)中，n係表示0~10的整數。]



【0019】上述一般式(I)中， $n$  通常係 0~10、較佳係 0~5。若  $n$  值過大，則熔融黏度提高，導致在形成組成物時的成形性惡化，故有非屬較的傾向。一般若稱「樹脂」係指較高分子量者，但環氧樹脂的情況，低分子量者亦稱環氧樹脂之事乃屬通例，本發明環氧樹脂亦涵蓋一般式(I)中的  $n=0$  情況，即四甲基聯苯酚型環氧的單一化合物。

另外，本發明環氧樹脂亦可為一般式(I)中  $n$  值不同的複數化合物之混合物。又，此種混合物的情況，並不排除含有一般式(I)中  $n$  值超過 10 的環氧樹脂。

【0020】四甲基聯苯酚型環氧樹脂相較於其他環氧樹脂之下，結晶性較優異、具有較高的玻璃轉移溫度( $T_g$ )、且屬低黏度、並屬於低吸水性與低吸濕性、耐熱性與可靠度亦優異，特別適用於密封材用途。

【0021】本發明環氧樹脂的構造並無限定，聯苯酚構造較佳係 4,4'-雙羥構造，取代伸苯基的甲基位置較佳係相對於醚鍵位置屬於鄰位。

【0022】即，四甲基聯苯酚型環氧樹脂之中，較佳係含有 4,4'-雙羥-3,3',5,5'-四甲基聯苯的二環氧丙基醚。其中，較佳係該化合物含有達 50 重量%以上、特佳係含有達 80 重量%以上。

【0023】理由係藉由取代伸苯基的甲基位置相對於醚鍵位置屬於鄰位，便可提升成為環氧樹脂時的疏水性，更藉由聯苯酚構造係 4,4'-雙羥構造，便使環氧樹脂的構造成為剛直，因而可合併具有高玻璃轉移溫度( $T_g$ )與低黏度的特性。

【0024】本發明的四甲基聯苯酚型環氧樹脂係依 1ppm 以上且

12ppm 以下的比例含有鈉離子。藉由鈉離子含有 1~12ppm，便可達成提供特優耐熱性硬化物的效果。

【0025】本發明的四甲基聯苯酚型環氧樹脂較佳係依 1.5ppm 以上的比例含有鈉離子、更佳係依 2.0ppm 以上的比例含有，另一方面，較佳係依 8.0ppm 以下的比例含有、更佳係依 6.0ppm 以下的比例含有、特佳係依 4.0ppm 以下的比例含有。若環氧樹脂中所含的鈉離子量過少，則不易獲得本發明的效果，若鈉離子量過多，便容易損及電氣性可靠度。

【0026】另外，本發明中所謂「環氧樹脂所含鈉離子的含有量」係將試料溶解於 N-甲基吡咯啉酮中，將試料中所含鈉離子予以原子化後，再利用原子吸光法[例如使用原子吸收光譜儀(日立高新技術股份有限公司製 Z-2710)]測定求得的質量基準值。相關未依照上述測定方法(以下亦稱「本測定方法」)檢測的鈉，並不包含於本發明的鈉離子含有量中。

【0027】將本發明環氧樹脂中所含鈉離子的含有量設在上述範圍內的手段並沒有限定，例如可藉由依在四甲基聯苯酚型環氧樹脂成為既定含有量的方式，添加含有鈉離子的化合物而調整；亦可如後述，當在製造四甲基聯苯酚型環氧樹脂的過程中有使用含鈉離子的化合物時，調整反應所獲得環氧樹脂的洗淨、精製等後處理之程度。

【0028】如前述，習知為充分確保電氣性可靠度，便採行盡量降低環氧樹脂中所含有的鈉離子量。相對於此，本發明並非盡量降低鈉離子量，而是藉由採用如上述所例示的手段，具有控制於極狹窄範圍內之特定含有量的特徵。又，就從環氧樹脂中所含有的鈉：

(1)是否為離子、(2)是否溶解於特定溶劑的觀點，亦著眼於在環氧樹脂中存在的狀態，具有利用依特定方法所測定的值進行規定之特徵。

**【0029】** 本發明發現藉由依此控制環氧樹脂中所含鈉離子的含有量，便可達較更加提升耐熱性的特異效果，此項效果可認為係因使用四甲基聯苯酚型環氧樹脂的特定構造環氧樹脂所造成的相乘效果所致。即，本發明可定位於供達成即便採用該環氧樹脂，仍可更加提升耐熱性的手段之一。

### **【0030】**

[環氧樹脂之環氧當量]

本發明環氧樹脂就從當作密封材用環氧樹脂時的處置性觀點，環氧當量較佳係 174g/當量以上、且 300g/當量以下。就從使處置性更良好的觀點，環氧當量更佳係 174g/當量以上、且 200g/當量以下。其中，特佳係 180g/當量以上、且 190g/當量以下。

另外，本發明中，所謂「環氧當量」係定義為「含 1 當量環氧基的環氧樹脂質量」，可根據 JIS K7236(2001 年)測定。

### **【0031】**

[環氧樹脂之熔融黏度]

本發明環氧樹脂就從當作密封材用環氧樹脂時的處置性觀點，150°C 熔融黏度較佳係 0.001Pa·s 以上、且 10Pa·s 以下，就從處置性更良好的觀點，該熔融黏度更佳係 0.001Pa·s 以上、且 3Pa·s 以下。

**【0032】** 另外，本發明所謂「熔融黏度」係使環氧樹脂熔融於經調整為 150°C 的錐/板式黏度計[東海八神(股)製]之熱板上，再依

旋轉速度 750rpm 進行測定的黏度。

**【0033】**

[四甲基聯苯酚型環氧樹脂之製造方法]

相關本發明四甲基聯苯酚型環氧樹脂的製造方法並無特別的限制，例如依照以下所說明的一段法進行之製造方法等。

**【0034】** 利用一段法進行環氧樹脂的製造方法時，例如依照以下方法使四甲基聯苯酚與環氧鹵丙烷產生反應而製造。

**【0035】** 使本發明環氧樹脂原料的四甲基聯苯酚，溶解於相當於其羥基每 1 當量，通常 0.8~20 當量(較佳 0.9~15 當量、更佳 1.0~10 當量)之量的環氧鹵丙烷中，而形成均勻的溶液。若環氧鹵丙烷的量達上述下限以上，便容易控制高分子量化反應，可成為適當的熔融黏度，故屬較佳。另一方面，若環氧鹵丙烷的量在上述上限以下，便具有提升生產效率的傾向，故屬較佳。另外，該反應中的環氧鹵丙烷通常係使用環氧氯丙烷或環氧溴丙烷。

**【0036】** 其次，在攪拌該溶液下，將相當於原料四甲基聯苯酚的羥基每 1 當量，通常 0.5~2.0 當量(更佳 0.7~1.8 當量、特佳 0.9~1.6 當量)之量的鹼金屬氫氧化物，依固態或水溶液添加於該溶液中而使進行反應。若鹼金屬氫氧化物的量達上述下限以上，則未反應羥基與所生成環氧樹脂不易產生反應，較容易控制高分子量化反應，故屬較佳。又，若鹼金屬氫氧化物的量在上述上限值以下，則不易產生因副反應而生成的雜質，故屬較佳。此處所使用的鹼金屬氫氧化物通常係使用氫氧化鈉或氫氧化鉀，含有既定量鈉離子的環氧樹脂，較佳係使用鹼金屬氫氧化物的氫氧化鈉進行製造。

**【0037】** 上述反應係可在常壓下或減壓下實施，反應溫度較佳

係 40~150°C、更佳係 40~100°C、特佳係 40~80°C。若反應溫度達上述下限以上，便容易進行反應，且反應容易控制，故屬較佳。又，若反應溫度在上述上限以下，則不易進行副反應，特別係氯雜質容易降低，故屬較佳。

【0038】反應係視需要利用在保持既定溫度狀態下，使反應液產生共沸，再將經冷卻揮發的蒸氣而獲得的冷凝液施行油/水分離，並使經除去水分的油份重返反應系統的方法，一邊施行脫水一邊實施。為抑制急遽反應，鹼金屬氫氧化物較佳係歷時 0.1~8 小時、更佳 0.1~7 小時、特佳 0.5~6 小時，逐次少量間斷式或連續式添加。若鹼金屬氫氧化物的添加時間達上述下限以上，便可防止急遽進行反應，俾能輕易控制反應溫度，故屬較佳。若添加時間在上述上限以下，便不易生成氯雜質，故屬較佳，且就經濟性觀點而言亦屬較佳。總反應時間通常係 1~15 小時。

【0039】待反應結束後，過濾除去(或利用水洗除去)不溶性副產鹽後，再減壓餾除未反應環氧鹵丙烷，便可獲得四甲基聯苯酚型環氧樹脂。當上述鹼金屬氫氧化物係使用氫氧化鈉時，藉由調整水洗條件便可調整環氧樹脂的鈉離子含有量。

【0040】再者，上述反應中，亦可使用例如：四甲基氯化銨或溴化四乙銨等四級銨鹽；苄基二甲胺或 2,4,6-三(二甲胺基甲基)酚等三級胺；2-乙基-4-甲基咪唑或 2-苄基咪唑等咪唑類；乙基三苯基碘化磷等磷鹽；三苯磷等磷類等等觸媒。

【0041】再者，該反應中亦可使用例如：乙醇或異丙醇等醇類；丙酮或甲乙酮等酮類；二噁烷或乙二醇二甲醚等醚類；甲氧基丙醇等二醇醚類；二甲亞砜或二甲基甲醯胺等非質子性極性溶劑等

等惰性有機溶劑。

【0042】另外，當必需降低依上述所獲得環氧樹脂的總氯含有量時，施行再處理便可獲得充分降低總氯含有量的精製環氧樹脂。此情況，首先將粗製環氧樹脂再溶解於例如：異丙醇、甲乙酮、甲基異丁酮、甲苯、二甲苯、二噁烷、甲氧基丙醇或二甲亞砷等惰性有機溶劑中，再依固態或水溶液形式添加鹼金屬氫氧化物而進行脫氯反應。

【0043】脫氯反應的溫度較佳係 30~120°C、更佳係 40~110°C、特佳係 50~100°C，反應時間較佳係 0.1~15 小時、更佳係 0.3~12 小時、特佳係 0.5~10 小時。若脫氯反應的反應溫度達上述下限以上、且反應時間達上述下限以上，便容易進行脫氯反應，故屬較佳。又，若反應溫度在上述上限以下、且反應時間在上述上限以下，便容易控制反應，故屬較佳。

【0044】經脫氯反應後，若利用水洗等方法除去過剩的鹼金屬氫氧化物、副產鹽，更施行有機溶劑的減壓餾除及/或水蒸氣蒸餾，便可獲得經降低水解性鹵量的環氧樹脂。此時，藉由調整所使用的水洗水量、水洗次數等水洗條件等等，便可調整所獲得環氧樹脂的鈉離子含有量。

【0045】

[本發明環氧樹脂組成物]

本發明環氧樹脂組成物係含有四甲基聯苯酚型環氧樹脂與硬化劑的環氧樹脂組成物，且依以下測定方法所求得鈉離子含有量係 0.6~12ppm。

(測定方法) 使用將試料溶解於 N-甲基吡咯啉酮中的溶液，利

用原子吸光法測定。

【0046】本發明環氧樹脂組成物係能提供耐熱性優異、充分滿足各種用途所要求諸項物性的硬化物。

【0047】本發明環氧樹脂組成物係依 0.6ppm 以上且 12ppm 以下的比例含有鈉離子。藉由含有鈉離子達 0.6~12ppm，便可達成提供特優耐熱性硬化物的效果。又，鈉離子較佳係依 1ppm 以上的比例含有，另一方面，較佳係依 8.0ppm 以下的比例含有、更佳係依 6.0ppm 以下的比例含有、特佳係依 4.0ppm 以下的比例含有。若鈉離子量過少則不易獲得本發明效果，若鈉離子量過多則容易損及電氣性可靠度。

【0048】另外，本發明中所謂「環氧樹脂所含鈉離子的含有量」係將試料溶解於 N-甲基吡咯啉酮中，將試料中所含鈉離子予以原子化後，再利用原子吸光法[例如使用原子吸收光譜儀(日立高新技術股份有限公司製 Z-2710)]測定求得的質量基準值。相關未依照上述測定方法(以下亦稱「本測定方法」)檢測的鈉，並不包含於本發明的鈉離子含有量中。

【0049】在本發明環氧樹脂組成物所含鈉離子的含有量測定時，只要將本發明環氧樹脂組成物直接使用為試料並進行測定便可。又，亦可本發明環氧樹脂組成物中所含有各成分(例如四甲基聯苯酚型環氧樹脂、硬化劑或硬化促進劑等)分別預先當作試料並測定，再從所獲得各成分的鈉離子含有量、與該組成物中的各成分摻合比，求取該組成物中的鈉離子含有量。

【0050】將本發明環氧樹脂組成物中所含鈉離子的含有量設為上述範圍內的手段並無限定，例如可在組成物中依成為既定含有

量方式添加含鈉離子的化合物而進行調整，亦可藉由使用組成物中所含的四甲基聯苯酚型環氧樹脂、當作硬化劑或硬化促進劑等用之含適當量鈉離子者進行調整。

【0051】本發明環氧樹脂組成物中所含有四甲基聯苯酚型環氧樹脂的種類、物性等詳細說明，係與上述本發明環氧樹脂項中的四甲基聯苯酚型環氧樹脂說明相同。

【0052】本發明環氧樹脂組成物中，可更進一步含有四甲基聯苯酚型環氧樹脂以外的其他環氧樹脂(以下亦稱「其他環氧樹脂」)。藉此會有能更加提升本發明環氧樹脂組成物之硬化物的耐熱性、耐應力性、耐吸濕性及難燃性等之情況。

【0053】上述其他環氧樹脂係可例如：雙酚 AD 型環氧樹脂、氫醌型環氧樹脂、甲基氫醌型環氧樹脂、二丁基氫醌型環氧樹脂、間苯二酚型環氧樹脂、甲基間苯二酚型環氧樹脂、四甲基雙酚 F 型環氧樹脂、二羥二苯基醚型環氧樹脂、由二酚化硫類衍生的環氧樹脂、二羥萘型環氧樹脂、二羥蔥型環氧樹脂、二羥二氫蔥型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、由二羥二苯乙烯類衍生的環氧樹脂、酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、雙酚 A 酚醛型環氧樹脂、萘酚酚醛型環氧樹脂、酚芳烷基型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂、聯苯芳烷基型環氧樹脂、萘烯酚型環氧樹脂、二環戊二烯酚型環氧樹脂、由酚·羥苯甲醛的縮合物衍生之環氧樹脂、由酚·巴豆醛的縮合物衍生之環氧樹脂、由酚·乙二醛的縮合物衍生之環氧樹脂、由重質油(或瀝青類)與酚類及甲醛類的共縮合樹脂衍生之環氧樹脂、由二胺基二苯甲烷衍生的環氧樹脂、由胺基酚衍生的環氧樹脂、由二甲苯雙胺衍生的環氧樹脂、由甲基六氫酞酸衍生的環氧樹



脂、及由二聚酸衍生的環氧樹脂等。該等係可僅使用 1 種、亦可依任意組合與摻合比率使用 2 種以上。

【0054】就從本發明環氧樹脂組成物的流動性、以及該組成物的硬化物之耐熱性、耐吸濕性、難燃性等觀點，上述其他環氧樹脂中，較佳係聯苯芳烷基型環氧樹脂、酚芳烷基型環氧樹脂、二羥蒽型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、或鄰甲酚酚醛型環氧樹脂。

【0055】當本發明環氧樹脂組成物含有上述其他環氧樹脂時，對於環氧樹脂組成物中所含固形份的環氧樹脂(以下亦稱「總環氧樹脂成分」)100 重量份，其含有量相較佳係 0.01~60 重量份、更佳係 40 重量份以下、特佳係 30 重量份以下、最佳係 20 重量份以下，另一方面，更佳係 1 重量份以上。即，本發明四甲基聯苯酚型環氧樹脂在總環氧樹脂成分 100 重量份中，最好含有至少 40 重量份。

【0056】此處，所謂「總環氧樹脂成分」係相當於本發明環氧樹脂組成物中所含環氧樹脂的量，當本發明環氧樹脂組成物僅含四甲基聯苯酚型環氧樹脂時便相當於四甲基聯苯酚型環氧樹脂的量，當含有四甲基聯苯酚型環氧樹脂與其他環氧樹脂時便相當於該等量的合計。

【0057】

[硬化劑]

本發明中所謂「硬化劑」係表示參予環氧樹脂之環氧基間交聯反應及/或鏈延長反應的物質。另外，本發明中通常即便稱「硬化促進劑」，但若屬於參予環氧樹脂之環氧基間交聯反應及/或鏈延長反應的物質，便視為硬化劑。

【0058】硬化劑相對於本發明環氧樹脂組成物中的總環氧樹脂成分 100 重量份，較佳係依 0.01~1000 重量份範圍內產生作用。更佳量係配合硬化劑種類分別記載如下。

【0059】硬化劑並無特別的限制，一般周知的環氧樹脂之硬化劑均可使用。例如：酚系硬化劑、脂肪族胺、聚醚胺、脂環式胺、芳香族胺及三級胺等胺系硬化劑；酸酐系硬化劑、醯胺系硬化劑、以及咪唑類等。

【0060】其中，藉由含有酚系硬化劑，本發明環氧樹脂組成物便可提供具有優異耐熱性、低線膨脹性及接著性的硬化物。硬化劑較佳係含有酚系硬化劑。又，就從耐熱性等觀點，較佳係含有酸酐系硬化劑、醯胺系硬化劑。又，就從使硬化反應能充分進行、提升耐熱性的觀點，較佳係使用咪唑類。

硬化劑係可僅使用 1 種、亦可依任意組合與摻合比率使用 2 種以上。當硬化劑併用 2 種以上時，可將該等預先混合調製成混合硬化劑之後才使用，亦可在將環氧樹脂組成物的各成分進行混合時，分別個別添加硬化劑各成分並同時混合。

#### 【0061】

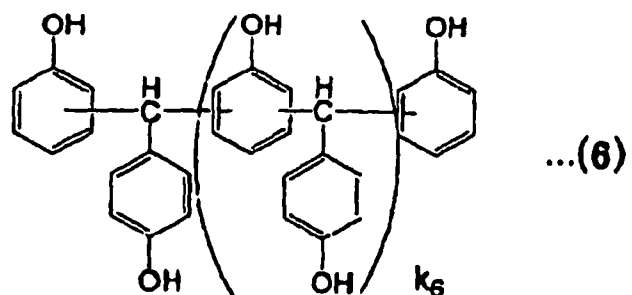
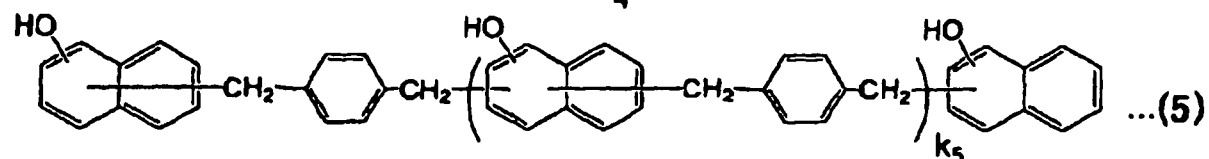
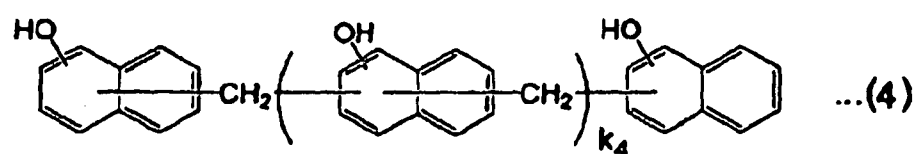
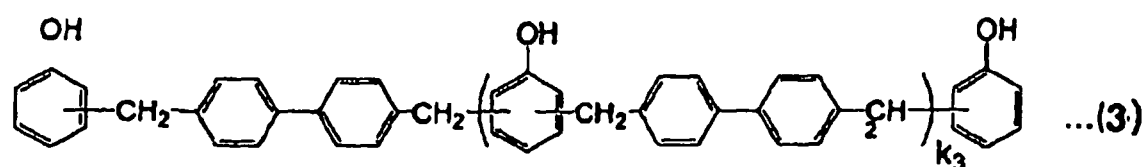
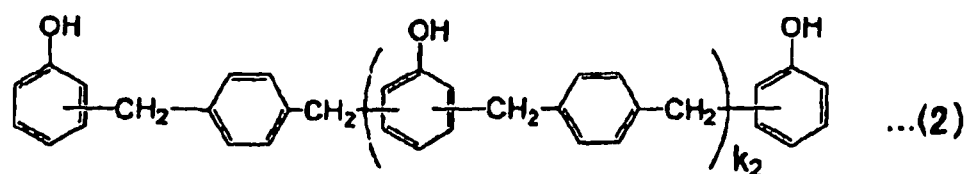
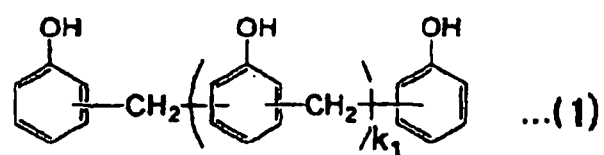
##### < 酚系硬化劑 >

酚系硬化劑係可例如：雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、雙酚 AD、氫醌、間苯二酚、甲基間苯二酚、聯苯酚、四甲基聯苯酚、二羥萘、二羥二苯基醚、二酚化硫類、酚酚醛樹脂、甲酚酚醛樹脂、酚芳烷基樹脂、聯苯芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂、萘烯酚樹脂、二環戊二烯酚樹脂、雙酚 A 酚醛樹脂、三酚甲烷型樹脂、萘酚酚醛樹脂、溴化雙酚 A、及溴化酚酚醛樹脂等各種多價酚類；由各種酚類、與

苯甲醛、羥苯甲醛(hydroxybenzaldehyde)、巴豆醛及乙二醛等各種醛類的縮合反應所獲得多價酚樹脂類；由二甲苯樹脂與酚類的縮合反應所獲得多價酚樹脂類；重質油(或瀝青類)與酚類及甲醛類的共縮合樹脂；酚·苯甲醛·伸萘二甲氧化縮聚物、酚·苯甲醛·二鹵二甲苯縮聚物、酚·苯甲醛·4,4'-二甲氧化聯苯縮聚物、及酚·苯甲醛·4,4'-二鹵聯苯縮聚物等各種酚樹脂類等等。該等酚系硬化劑係可僅使用 1 種、亦可依任意組合與摻合比率使用 2 種以上。

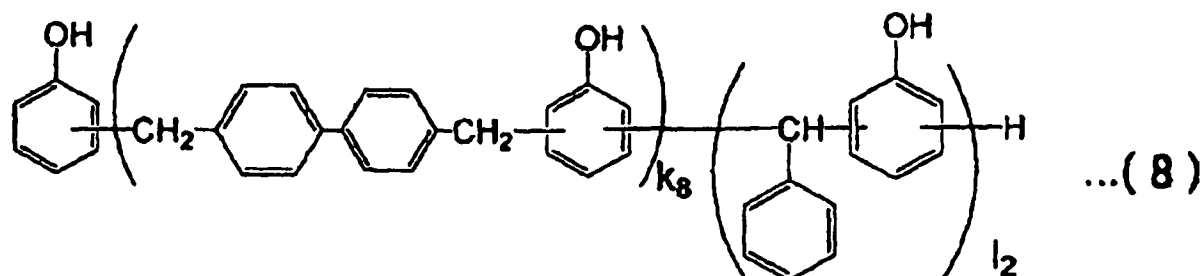
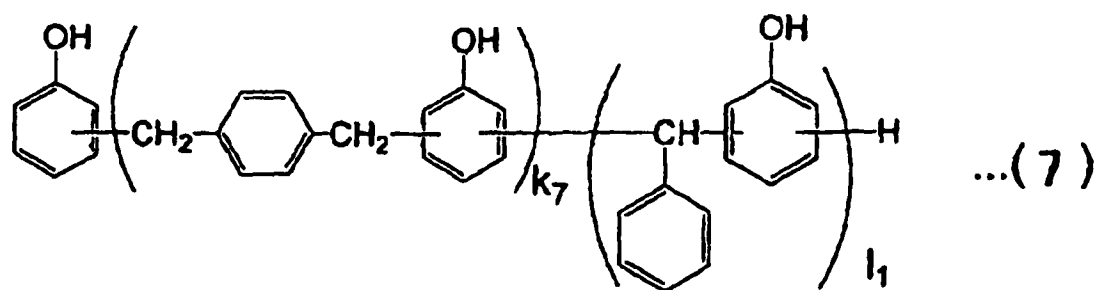
【0062】就從組成物經硬化後的耐熱性、硬化性等觀點，上述酚系硬化劑中，較佳係酚酚醛樹脂[例如下式(1)所示化合物]、酚芳烷基樹脂[例如下式(2)所示化合物]、聯苯芳烷基樹脂[例如下式(3)所示化合物]、萘酚酚醛樹脂[例如下式(4)所示化合物]、萘酚芳烷基樹脂[例如下式(5)所示化合物]、三酚甲烷型樹脂[例如下式(6)所示化合物]、酚·苯甲醛·伸萘二甲氧化縮聚物[例如下式(7)所示化合物]、酚·苯甲醛·二鹵二甲苯縮聚物[例如下式(7)所示化合物]、酚·苯甲醛·4,4'-二甲氧化聯苯縮聚物[例如下式(8)所示化合物]、或酚·苯甲醛·4,4'-二鹵聯苯縮聚物[例如下式(8)所示化合物]等；更佳係酚酚醛樹脂[例如下式(1)所示化合物]、酚芳烷基樹脂[例如下式(2)所示化合物]、聯苯芳烷基樹脂[例如下式(3)所示化合物]、酚·苯甲醛·伸萘二甲氧化縮聚物[例如下式(7)所示化合物]、酚·苯甲醛·二鹵二甲苯縮聚物[例如下式(7)所示化合物]、酚·苯甲醛·4,4'-二甲氧化聯苯縮聚物[例如下式(8)所示化合物]、或酚·苯甲醛·4,4'-二鹵聯苯縮聚物[例如下式(8)所示化合物]。

【0063】 [化 2]



【0064】 [其中，上式(1)~(6)中， $k_1 \sim k_6$  分別係表示 0 以上的數值。]

【0065】 [化 3]



【0066】 [其中，上式(7)、(8)中， $k_7$ 、 $k_8$ 、 $l_1$ 、 $l_2$ 分別係表示 1 以上的數值]

【0067】 酚系硬化劑的摻含量相對於環氧樹脂組成物中的總環氧樹脂成分 100 重量份，較佳係 0.1~100 重量份、更佳係 80 重量份以下、特佳係 60 重量份以下。

#### 【0068】

< 胺系硬化劑 >

胺系硬化劑係可例如：脂肪族胺類、聚醚胺類、脂環式胺類、芳香族胺類、及三級胺等。

【0069】 脂肪族胺類係可例如：伸乙二胺、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丙烷、己二胺、2,5-二甲基己二胺、三甲基己二胺、二伸乙三胺、亞胺雙丙胺、雙(六亞甲基)三胺、三伸乙四胺、四伸乙五胺、五伸乙六胺、N-羥乙基伸乙二胺、及四(羥乙基)伸乙二胺等。

【0070】 聚醚胺類係可例如：三乙二醇二胺、四乙二醇二胺、二乙二醇雙(丙胺)、聚氧丙烯二胺、及聚氧丙烯三胺類等。

【0071】 脂環式胺類係可例如：異佛爾酮二胺、稠四苯二胺

(methacene diamine)、N-胺乙基哌咩、雙(4-胺基-3-甲基二環己基)甲烷、雙(胺甲基)環己烷、3,9-雙(3-胺丙基)-2,4,8,10-四喙螺(5,5)十一烷、及降萘烯二胺等。

【0072】芳香族胺類係可例如：四氯對二甲苯雙胺、間二甲苯雙胺、對二甲苯雙胺、間伸苯二胺、鄰伸苯二胺、對伸苯二胺、2,4-二胺基茴香醚、2,4-甲苯二胺、2,4-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基-1,2-二苯基乙烷、2,4-二胺基二苯砜、4,4'-二胺基二苯砜、間胺基酚、間胺基苄胺、苄基二甲胺、2-(二甲胺基甲基)酚、三乙醇胺、甲基苄胺、 $\alpha$ -(間胺基苯基)乙胺、 $\alpha$ -(對胺基苯基)乙胺、二胺基二乙基二甲基二苯甲烷、及  $\alpha, \alpha'$ -雙(4-胺基苯基)-對二異丙苯等。

【0073】三級胺係可例如：1,8-二氮雜雙環(5,4,0)十一烯-7、三伸乙二胺、苄基二甲胺、三乙醇胺、二甲胺基乙醇、及三(二甲胺基甲基)酚等。

【0074】以上所舉例的胺系硬化劑係可僅使用 1 種、亦可依任意組合與摻合比率使用 2 種以上。

【0075】上述胺系硬化劑最好依硬化劑中的官能基，相對於環氧樹脂組成物所含總環氧樹脂成分中的環氧基之當量比，成為 0.8~1.5 範圍方式使用。若在該範圍內，則不易殘留未反應環氧基、硬化劑官能基，故屬較佳。

#### 【0076】

##### <酸酐系硬化劑>

酸酐系硬化劑係可例如：酸酐、及酸酐的改質物等。

【0077】酸酐係可例如：酞酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐、

二苯基酮四羧酸酐、十二碳烯琥珀酸酐、聚己二酸酐、聚壬二酸酐、聚癸二酸酐、聚(乙基十八烷二酸)無水物、聚(苯基十六烷二酸)無水物、四氫酞酸酐、甲基四氫酞酸酐、甲基六氫酞酸酐、六氫酞酸酐、甲基腐植酸酐、三烷基四氫酞酸酐、甲基環己烯二羧酸酐、甲基環己烯四羧酸酐、乙二醇雙偏苯三酸酯二酐、氯橋酐(chlorendic anhydride)、納迪克酸酐(nadic acid anhydride)、甲基納迪克酸酐、5-(2,5-二氧四氫-3-咪喃基)-3-甲基-3-環己烷-1,2-二羧酸酐、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氫-1-萘琥珀酸二酐、及 1-甲基-二羧基-1,2,3,4-四氫-1-萘琥珀酸二酐等。

【0078】酸酐的改質物係可例如上述酸酐經二醇改質者等。此處可使用於改質的二醇係可例如：乙二醇、丙二醇、及新戊二醇等伸烷基二醇類；聚乙二醇、聚丙二醇、及聚四氫咪喃醚等聚醚二醇類等等。又，亦可使用該等中之 2 種以上的二醇及/或聚醚二醇的共聚合聚醚二醇。

【0079】酸酐的改質物中，針對酸酐 1 莫耳，最好利用二醇 0.4 莫耳以下施行改質。若改質量在上述上限值以下，則環氧樹脂組成物的黏度不會變為過高，有作業性呈良好的傾向，且在與環氧樹脂間的硬化反應速度亦呈良好之傾向。

【0080】以上所舉例的酸酐硬化劑係可僅使用 1 種、亦可依任意組合與摻合比率使用 2 種以上。使用酸酐系硬化劑的情況，最好依硬化劑中的官能基，相對於環氧樹脂組成物所含總環氧樹脂成分中的環氧基之當量比，成為 0.8~1.5 範圍方式使用。若在該範圍內，則不易殘留未反應環氧基、硬化劑官能基，故屬較佳。

【0081】

### < 醯胺系硬化劑 >

醯胺系硬化劑係可例如雙氰胺及其衍生物、以及聚醯胺化合物等。醯胺系硬化劑係可僅使用 1 種、亦可依任意組合與摻合比率使用 2 種以上。上述醯胺系硬化劑最好依硬化劑中的官能基，相對於環氧樹脂組成物所含總環氧樹脂成分中的環氧基之當量比，成為 0.8~1.5 範圍方式使用。若在該範圍內，則不易殘留未反應環氧基、硬化劑官能基，故屬較佳。

#### 【0082】

### < 咪唑類 >

咪唑類係可例如：2-苯基咪唑、2-乙基-4(5)-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑偏苯三酸酯、1-氰乙基-2-苯基咪唑鎊偏苯三酸酯、2,4-二胺基-6-[2'-甲咪唑基-(1')]-乙基-s-三吡、(methylimidazole)2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4'-甲咪唑基-(1')]-乙基-s-三吡、2,4-二胺基-6-[2'-甲咪唑基-(1')]-乙基-s-三吡異三聚氰酸加成物、2-苯基咪唑異三聚氰酸加成物、2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑、及環氧樹脂與上述咪唑類的加成物等。另外，因為咪唑類具有觸媒能力，因而一般亦有歸類為硬化促進劑，但本發明則歸類為硬化劑。

【0083】以上所舉例的咪唑類係可僅使用 1 種、亦可依任意組合與摻合比率使用 2 種以上。上述咪唑系硬化劑最好依硬化劑中的官能基，相對於環氧樹脂組成物所含總環氧樹脂成分中的環氧基之當量比，成為 0.8~1.5 範圍方式使用。若在該範圍內，則不易殘留未反應環氧基、硬化劑官能基，故屬較佳。



**【0084】****<其他硬化劑>**

本發明環氧樹脂組成物中可使用上述硬化劑以外的其他硬化劑。本發明環氧樹脂組成物可使用的其他硬化劑並無特別的限制，一般周知的環氧樹脂之硬化劑均可使用。該等其他硬化劑係可僅使用 1 種、亦可組合使用 2 種以上。

**【0085】****[硬化促進劑]**

本發明環氧樹脂組成物亦可具有硬化促進劑。本發明環氧樹脂組成物所含有的硬化促進劑係可例如：磷系硬化促進劑、四苯硼酸鹽、有機酸二醯肼、及鹵化硼胺錯合物等。該等硬化促進劑係可僅使用 1 種、亦可依任意組合及摻合比率組合使用 2 種以上。該等之中，使用磷系硬化促進劑的環氧樹脂組成物，因為耐熱性特別優異，故屬較佳。

**【0086】****<磷系硬化促進劑>**

相關本發明環氧樹脂組成物的硬化促進劑係使用磷系硬化促進劑時，耐熱性特別優異的理由，雖詳細情形尚未明朗，但可認為磷系硬化促進劑中，未參予硬化而氧化的磷系硬化促進劑會捕捉環氧樹脂組成物中的鈉離子，形成安定的複合體，藉由該複合體對耐熱性提升具有功用，因而提升所獲得硬化物之耐熱性的緣故所致。

**【0087】** 磷系硬化促進劑係可例如：三苯膦、二苯基(對甲苯基)膦、三(烷苯基)膦、三(烷氧苯基)膦、三(烷基·烷氧苯基)膦、三(二烷苯基)膦、三(三烷苯基)膦、三(四烷苯基)膦、三(二烷氧苯

基)磷、三(三烷氧苯基)磷、三(四烷氧苯基)磷、三烷基磷、二烷基芳磷、及烷基二芳磷等有機磷類；以及該等有機磷類與有機硼類的錯合物；及在該等有機磷類中加成例如：順丁烯二酸酐、1,4-苯醌、2,5-甲醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、或苯基-1,4-苯醌等醌化合物、或二苯基重氮甲烷(diazodiphenylmethane)等化合物而形成的化合物等。磷系硬化促進劑係在上述所舉例者之中，可僅使用 1 種、亦可依任意組合及摻合比率組合使用 2 種以上。

**【0088】** 磷系硬化促進劑相對於本發明環氧樹脂組成物中所含固形份的環氧樹脂(以下亦稱「總環氧樹脂成分」)100 重量份，較佳係使用 0.1 重量份以上且 20 重量份以下的範圍。更佳係 0.5 重量份以上、特佳係 1 重量份以上，另一方面，更佳係 15 重量份以下、特佳係 10 重量份以下。若磷系硬化促進劑的含有量在上述下限值以上，則可獲得使含鈉離子的環氧樹脂組成物中，利用含有磷系硬化促進劑，而造成的耐熱性提升效果與硬化促進效果，故屬較佳，另一方面，若在上述上限值以下，便容易獲得所需硬化物性，故屬較佳。

**【0089】** 特別係在有效獲得藉由使磷系硬化促進劑含於含有鈉離子的環氧樹脂組成物中，而造成的耐熱性提升效果時，磷系硬化促進劑最好相對於組成物中依本測定方法所求得鈉離子，依磷原子換算量的 P/Na 莫耳比成為較佳 50 以上且未滿 900、更佳 70 以上且未滿 200 的方式摻合。

**【0090】** 本發明環氧樹脂組成物係使用具硬化促進劑機能的磷系硬化促進劑及硬化劑便可硬化。此處，硬化劑及磷系硬化促進

劑通常並非含有鈉離子者，但最好使用鈉離子在檢測極限以下的硬化劑及磷系硬化促進劑。

**【0091】** 藉由含有磷系硬化促進劑等硬化促進劑，便可縮短硬化時間、硬化溫度低溫化，可輕易獲得所需硬化物。

**【0092】**

<磷系硬化促進劑以外的硬化促進劑>

本發明環氧樹脂組成物亦可更進一步含有前述磷系硬化促進劑以外的硬化促進劑。磷系硬化促進劑以外的硬化促進劑係可例如四苯硼酸鹽、有機酸二醯肼及鹵化硼胺錯合物等。該等硬化促進劑係可僅使用 1 種、亦可依任意組合及摻合比率組合使用 2 種以上。

**【0093】** 當使用磷系硬化促進劑以外的硬化促進劑時，磷系硬化促進劑以外的硬化促進劑相對於磷系硬化促進劑與磷系硬化促進劑以外的硬化促進劑合計，較佳係使用 80 重量%以下、更佳係使用 50 重量%以下。

**【0094】** 本發明環氧樹脂組成物中視需要亦可適當摻合無機填充材、脫模劑、偶合劑等。

**【0095】**

<無機填充材>

本發明環氧樹脂組成物中可摻合無機填充材。無機填充材係可例如：熔融二氧化矽、結晶性二氧化矽、玻璃粉、氧化鋁、碳酸鈣、硫酸鈣、滑石、及氮化硼等。該等之中，當使用於半導體密封用途時，最好為破碎型及/或球狀的熔融及/或結晶性二氧化矽粉末填充材。

**【0096】** 藉由使用無機填充材，當將環氧樹脂組成物使用為半

導體密封材時，便可使半導體密封材的熱膨脹係數接近內部的矽晶片或引線框架，又可降低半導體密封材全體的吸濕量，因而可提升耐焊料龜裂性。

**【0097】** 無機填充材的平均粒徑通常係 1~50 $\mu\text{m}$ 、較佳 1.5~40 $\mu\text{m}$ 、更佳 2~30 $\mu\text{m}$ 。若平均粒徑達上述下限值以上，則熔融黏度不會過度提高、流動性不易降低，故屬較佳；又，若平均粒徑在上述上限值以下，則在成形時模具狹窄間隙中不易遭填充材堵塞、容易提升材料的填充性，故屬較佳。

**【0098】** 當本發明環氧樹脂組成物有使用無機填充材時，無機填充材最好依環氧樹脂組成物全體 60~95 重量%的範圍摻合。

**【0099】** 另外，一般會有鈉離子成為雜質並含於無機填充材中的情況。所以，當本發明環氧樹脂組成物有使用無機填充材的情況，亦必需考慮此種鈉離子量。

#### **【0100】**

##### <脫模劑>

本發明環氧樹脂組成物中可摻合脫模劑。脫模劑係可使用例如：棕櫚蠟等天然蠟；聚乙烯蠟等合成蠟；硬脂酸、硬脂酸鋅等高級脂肪酸類及其金屬鹽類；烷烴等烴系脫模劑。該等係可僅使用 1 種、亦可依任意組合及摻合比率組合使用 2 種以上。

**【0101】** 當本發明環氧樹脂組成物中有摻合脫模劑時，脫模劑的摻合量相對於環氧樹脂組成物中的總環氧樹脂成分 100 重量份，較佳係 0.1~5.0 重量份、更佳係 0.5~3.0 重量份。若脫模劑的摻合量在上述範圍內，則可在維持環氧樹脂組成物之硬化特性狀態下，顯現出良好脫模性，故屬較佳。

## 【0102】

## &lt; 偶合劑 &gt;

本發明環氧樹脂組成物中最好摻合偶合劑。偶合劑較佳係併用無機填充材，藉由摻合偶合劑，便可提升屬於基質的環氧樹脂、與無機填充材間之接著性。偶合劑係可例如矽烷偶合劑、及鈦酸酯偶合劑等。

【0103】矽烷偶合劑係可例如： $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、及  $\beta$ -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等環氧矽烷； $\gamma$ -胺丙基三乙氧基矽烷、N- $\beta$ (胺乙基) $\gamma$ -胺丙基三甲氧基矽烷、N- $\beta$ (胺乙基) $\gamma$ -胺丙基甲基二甲氧基矽烷、 $\gamma$ -胺丙基三甲氧基矽烷、及  $\gamma$ -脲丙基三乙氧基矽烷等胺基矽烷；3-硫醇基丙基三甲氧基矽烷等硫醇基矽烷；對苯乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三( $\beta$ -甲氧基乙氧基)矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、及  $\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等乙烯基矽烷；以及環氧系、胺基系、及乙烯基系高分子形式的矽烷等。

【0104】鈦酸酯偶合劑係可例如：三異硬脂醯基鈦酸異丙酯、三(N-胺乙基·胺乙基)鈦酸異丙酯、二異丙基雙(二辛基磷酸酯)鈦酸酯、四異丙基雙(二辛基亞磷酸酯)鈦酸酯、四辛基雙[二(十三烷基)亞磷酸酯]鈦酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)雙[二(十三烷基)亞磷酸酯]鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)氧基醋酸酯鈦酸酯、及雙(二辛基焦磷酸酯)乙烯鈦酸酯等。

【0105】該等偶合劑均可僅使用 1 種、亦可依任意組合及摻合比率組合使用 2 種以上。

**【0106】** 當本發明環氧樹脂組成物有使用偶合劑時，其摻合量相對於總環氧樹脂成分 100 重量份，較佳係 0.1~3.0 重量份。若偶合劑的摻合量達上述下限值以上，則利藉由合偶合劑，所造成屬於基質之環氧樹脂、與無機填充材間之密接性提升效果會有獲提升的傾向，另一方面，若偶合劑的摻合量在上述上限值以下，則不易從所獲得硬化物中滲出偶合劑，故屬較佳。

**【0107】**

<其他成分>

在本發明環氧樹脂組成物可摻合上述以外的成分(本發明中亦稱「其他成分」)。其他成分係可例如：難燃劑、可塑劑、反應性稀釋劑、及顏料等，視需要可適當摻合。但，本發明環氧樹脂組成物不會因摻合上述所列舉成分以外的成分而受任何阻礙。

**【0108】** 本發明環氧樹脂組成物使用的難燃劑係可例如：溴化環氧樹脂、及溴化酚樹脂等鹵系難燃劑；三氧化銻等銻化合物；紅磷、磷酸酯類、及磷類等磷系難燃劑；三聚氰胺衍生物等氮系難燃劑；以及氫氧化鋁、及氫氧化鎂等無機系難燃劑等等。

**【0109】**

[硬化物]

藉由使本發明環氧樹脂組成物硬化，便可獲得本發明的硬化物。本發明的硬化物特別係耐熱性具有優異特性。

**【0110】** 相關使本發明環氧樹脂組成物硬化的方法並無特別的限定，通常利用加熱進行的熱硬化反應便可獲得硬化物。在熱硬化反應時，最好依照所使用硬化劑的種類再適當選擇硬化溫度。

**【0111】** 例如使用酚系硬化劑時，硬化溫度通常 130~200℃。

又，藉由在該等硬化劑中添加促進劑，亦可降低硬化溫度。反應時間較佳係 1~20 小時、更佳係 2~18 小時、特佳係 3~15 小時。若反應時間達上述下限值以上，便具有硬化反應容易充分進行的傾向，故屬較佳。另一方面，若反應時間在上述上限值以下，則容易減輕因加熱造成的劣化、加熱時能量損失，故屬較佳。

### 【0112】

#### [用途]

本發明環氧樹脂及環氧樹脂組成物係可提供耐熱性優異的硬化物，所以在屬於要求該等物性的用途前提下，均可有效使用於任一用途。

【0113】所以，頗適用於例如：汽車用電沉積塗料、船舶/橋樑用重防蝕塗料、飲料用罐的內面塗裝用塗料等塗料領域；積層板、半導體密封材、光阻材、絕緣粉體塗料、線圈含潤用等電氣電子領域；橋樑的耐震補強、混凝土補強、建築物的地板材、自來水管設施的內襯、排水/透水鋪設、或車輛/飛機用接著劑等土木/建築/接著劑領域等等任一用途。

【0114】該等之中，特別有效使用於強烈要求耐熱性與絕緣可靠度的積層板、半導體密封材或光阻材用途。該等之中，更有效使用於要求 100℃~250℃耐熱性用途、要求絕緣可靠度的半導體密封材用途。

【0115】針對上述用途，本發明環氧樹脂組成物可經硬化後才使用，亦可在上述用途的製造步驟才使硬化。

#### [實施例]

【0116】以下，針對本發明根據實施例進行更具體說明，惟本

發明並不因以下實施例而受任何限定。另外，以下實施例中的各種製造條件、評價結果之值，係具有本發明實施態樣的上限或下限之較佳值含義，較佳範圍亦可為上述上限或下限值、與下述實施例值或實施例彼此間之值的組合所規定範圍。

**【0117】**

[ 含 4,4'-雙羥-3,3',5,5'-四甲基聯苯之二環氧丙基醚的環氧樹脂製造 ]

在具備有溫度計、攪拌裝置、冷卻管的內容量 2L 四口燒瓶中，裝填入四甲基聯苯酚[三菱化學(股)製]137g、環氧氯丙烷 627g、異丙醇 244g、水 87g，升溫至 65°C 使均勻溶解後，歷時 90 分鐘滴下 48.5 重量%的氫氧化鈉水溶液 108g。

**【0118】** 待滴下結束後，於 65°C 下保持 30 分鐘而完成反應，將反應液移入 3L 的分液漏斗中，於 65°C 狀態下靜置 1 小時後，從分離的油層與水層中抽取出水層，並除去副產鹽及過剩氫氧化鈉。接著，從生成物中，於減壓下餾除過剩的環氧氯丙烷與異丙醇，便獲得粗製環氧樹脂。

**【0119】** 使該粗製環氧樹脂溶解於甲基異丁酮 300g 中，添加 48.5 重量%的氫氧化鈉水溶液 4g，於 65°C 溫度下再度反應 1 小時。然後，添加甲基異丁酮 167g 後，添加水 130g，移入 3L 的分液漏斗中，於 65°C 狀態下靜置 1 小時後，從分離的油層與水層中抽取出水層，便獲得環氧樹脂 1 的溶液。

**【0120】** 在該環氧樹脂 1 的溶液中，添加磷酸二氫鈉 2g 與水 160g，於 65°C 狀態下靜置 1 小時後，從分離的油層與水層中抽取出水層，便獲得環氧樹脂 2 的溶液。



【0121】在該環氧樹脂 2 的溶液中添加水 30g，經水洗，再於 65°C 狀態下靜置 1 小時後，從分離的油層與水層中抽取出水層，獲得環氧樹脂 3 的溶液。該環氧樹脂 3 的溶液更利用水 500g 施行水洗，再於 65°C 狀態下靜置 1 小時後，從分離的油層與水層中抽取出水層，便獲得環氧樹脂 4 的溶液。

【0122】所獲得環氧樹脂 1、2、3 及 4 的溶液分別裝填入茄型燒瓶中，於 150°C 減壓下完全除去甲基異丁酮，便獲得環氧樹脂 1、2、3 及 4。

【0123】所獲得環氧樹脂 1、2、3 及 4 的鈉離子含有量、環氧當量、150°C 熔融黏度，分別依照以下方法測定，結果如表 1 所示。

【0124】另外，所獲得環氧樹脂 1、2、3 及 4 均係含有 4,4'-雙經-3,3',5,5'-四甲基聯苯之二環氧丙基醚的環氧樹脂，上述一般式 (I) 中的  $n$  係 0.05。

#### 【0125】

< 鈉離子含有量 >

裝置：原子吸收光譜儀(日立高新技術股份有限公司製 Z-2710)

試料 0.2g 溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮 10ml 中，利用原子吸收光譜儀測定。

#### 【0126】

< 環氧當量 >

根據 JIS K7236(2001 年)測定。

#### 【0127】

< 150°C 熔融黏度 >

裝置：錐/板式黏度計[東海八神(股)製]

在經調整為 150°C 的裝置之熱板上使環氧樹脂熔融，依旋轉速度 750rpm 測定黏度。

**【0128】 [表 1]**

		環氧樹脂			
		1	2	3	4
鈉離子含有量	ppm	12	6	2	< 1
環氧當量	g/當量	185	185	185	185
150°C 熔融黏度	Pa · s	0.002	0.002	0.002	0.002

**【0129】**

[環氧樹脂組成物之製造及評價]

[實施例 1~5 及比較例 1]

依照表 2 所示比例摻合環氧樹脂與硬化劑，利用鋁皿，於 120°C 下進行 5 分鐘熔融混練。然後，添加表 2 所示量的磷系硬化促進劑並使均勻分散，獲得環氧樹脂組成物。將其先依 120°C 加熱 2 小時，再依 175°C 加熱 6 小時而使硬化，獲得硬化物。另外，表 2 中，「份」係表示「重量份」。

**【0130】** 所使用的硬化劑及磷系硬化促進劑，係如下。

硬化劑：酚酚醛樹脂(群榮化學工業公司製商品名 RESITOP PSM6200(羥基當量：103g/當量、軟化點：85°C)

磷系硬化促進劑：三苯膦(東京化成工業股份有限公司製商品名 三苯膦)

**【0131】** 另外，上述硬化劑及磷系硬化促進劑均未含有鈉離子(未滿檢測極限 1ppm)。所獲得硬化物的耐熱性評價，係依照以下方法試驗 0.5%熱重量減少溫度，結果如表 2 所示。

**【0132】**

<耐熱性：0.5%熱重量減少溫度(°C)>

從硬化物中削取 100mg，再從其中量取 10mg，經分取便成為樣品。針對該樣品使用熱分析裝置(TG/DTA：精工儀器公司製 EXSTAR7200)施行熱分析(升溫速度：5°C/分、測定溫度範圍：30°C 至 350°C、空氣：流量 200mL/分)。測定當硬化物重量減少 0.5% 時的溫度，並設為「0.5%重量減少溫度」。0.5%重量減少溫度越高，則評為耐熱性越優異。

【0133】 [表 2]

			實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	比較例1	
環氧樹脂組成物配方	環氧樹脂 <sup>*1</sup>	1(12) 份	100						
		2(6) 份		100		100			
		3(2) 份			100		100		
		4(<1) 份						100	
	硬化劑		份	56	61	61	56	56	56
	磷系硬化促進劑		份	1	1	1	1	1	1
組成物中的鈉離子含有量			ppm	7.6	3.7	1.2	3.8	1.2	<0.6
P/Na莫耳比 <sup>*2</sup>				73	146	439	146	439	879以上
0.5%重量減少溫度			°C	310	314	313	314	312	308

※1 括號內係表示鈉離子含有量(ppm)。

※2 源自磷系硬化促進劑的磷原子相對於環氧樹脂組成物的鈉離子之比例

## 【0134】

〔結果評價〕

如表 1、2 所示，得知使用依既定比例含有鈉離子的環氧樹脂組成物之實施例 1~5 的硬化物，相較於比較例 1 的硬化物之下，耐熱性較優異。

## 【0135】

[比較例 2~4]

除預先依表 3 所記載鈉化合物成為表 3 所記載添加量方式，混合於上述環氧樹脂 4 中之外，其餘均與上述比較例 1 同樣地獲得環氧樹脂組成物。依照與實施例 1~5 同樣的方法，使該等環氧樹脂組成物硬化，測試所獲得硬化物的 0.5%熱重量減少溫度，結果如表

3。另外，表 3 所記載鈉化合物均未溶解於 N-甲基吡咯啉酮中。

**【0136】 [表 3]**

所添加的鈉化合物		比較例2	比較例3	比較例4
鈉化合物添加量*	ppm	7.6	7.6	7.6
環氧樹脂組成物中的鈉離子含有量**	ppm	< 0.6	< 0.6	< 0.6
0.5%重量減少溫度	°C	307	307	307

\* 鈉化合物相對於環氧樹脂組成物的添加量。

\*\* 依照本測定方法測定的環氧樹脂組成物中之鈉離子含有量。

**【0137】**

[ 結果評價 ]

如表 3 所示，得知有含鈉的情況、以及依照本測定方法測定時的鈉離子含有量未符合既定範圍內的情況，均無法獲得本發明的效果。

**【0138】** 針對本發明使用特定態樣進行詳細說明，惟在不脫逸本發明意圖與範圍之前提下，均可進行各種變更與變化，此係熟習此技術者可輕易思及。另外，本申請案係以 2014 年 12 月 4 日提出申請的日本專利申請案(特願 2014-246000)為基礎，其全體內容均爰引融入本案中。

**【符號說明】**

無

## 申請專利範圍

1. 一種四甲基聯苯酚型環氧樹脂，係依以下測定方法所求得鈉離子含有量為 1~12ppm；

(測定方法) 使用將試料溶解於 N-甲基吡咯啉酮中的溶液，利用原子吸光法測定。

2. 如請求項 1 之四甲基聯苯酚型環氧樹脂，其中，環氧當量係 174~300g/當量範圍。

3. 如請求項 1 或 2 之四甲基聯苯酚型環氧樹脂，其中，150°C 熔融黏度係 0.001~10Pa·s 範圍。

4. 如請求項 1 至 3 中任一項之四甲基聯苯酚型環氧樹脂，其中，四甲基聯苯酚型環氧樹脂係含有 4,4'-雙羥-3,3',5,5'-四甲基聯苯的二環氧丙基醚。

5. 一種環氧樹脂組成物，係含有四甲基聯苯酚型環氧樹脂與硬化劑的環氧樹脂組成物，依以下測定方法所求得鈉離子含有量係 0.6~12ppm；

(測定方法) 使用將試料溶解於 N-甲基吡咯啉酮中的溶液，利用原子吸光法測定。

6. 如請求項 5 之環氧樹脂組成物，其中，四甲基聯苯酚型環氧樹脂的環氧當量係 174~300g/當量範圍。

7. 如請求項 5 或 6 之環氧樹脂組成物，其中，四甲基聯苯酚型環氧樹脂的 150°C 熔融黏度係 0.001~10Pa·s 範圍。

8. 如請求項 5 至 7 中任一項之環氧樹脂組成物，其中，四甲基聯苯酚型環氧樹脂係含有 4,4'-雙羥-3,3',5,5'-四甲基聯苯的二環氧丙基醚。

9. 如請求項 5 至 8 中任一項之環氧樹脂組成物，其中，更進一步含有硬化促進劑。

10. 如請求項 9 之環氧樹脂組成物，其中，硬化促進劑係磷系硬化促進劑。

11. 如請求項 10 之環氧樹脂組成物，其中，磷系硬化促進劑的含有量係，相對於環氧樹脂組成物中依照以下測定方法所求得鈉離子，依磷原子換算量計，P/Na 莫耳比為 50 以上且未滿 900；

(測定方法) 使用將試料溶解於 N-甲基吡咯啉酮中的溶液，利用原子吸光法測定。

12. 一種硬化物，係使請求項 5 至 11 中任一項之環氧樹脂組成物硬化。

13. 一種半導體密封材，係含有請求項 5 至 11 中任一項之環氧樹脂組成物。