[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08K 3/18
C08L 63/00
//(C08K3/18,3:22,
3:24)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01808103.7

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1215109C

[22] 申请日 2001.3.22 [21] 申请号 01808103.7
[30] 优先权
[32] 2000.3.23 [33] US [31] 09/532,423
[86] 国际申请 PCT/US2001/009311 2001.3.22
[87] 国际公布 WO2001/070867 英 2001.9.27
[85] 进入国家阶段日期 2002.10.15
[71] 专利权人 亨凯尔公司
地址 美国康涅狄格州
[72] 发明人 A·A·加洛
审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 邓 毅

权利要求书 4 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 阻燃环氧模塑组合物

[57] 摘要

公开了基本没有卤素、磷、和锑的阻燃模塑组合物。同样公开的是这些阻燃模塑组合物用于涂敷电子器件如集成电路的用途。

ISSN1008-4274

1. 一种基本没有卤素、磷、和锑的阻燃模塑组合物，包括环氧树脂、包含耐火金属的第一过渡金属氧化物、和包含 VIA 族元素的含氧阴离子的第二过渡金属氧化物。

2. 权利要求 1 的模塑组合物，其中第一过渡金属氧化物不溶于水。

3. 权利要求 1 的模塑组合物，其中耐火金属选自锆、铌、钼、钌、铱、铪、钽、钨、锇、钒、铬、铼、和铑。

4. 权利要求 3 的模塑组合物，其中耐火金属是铬、钼、或钨。

5. 权利要求 4 的模塑组合物，其中第一过渡金属氧化物是三氧化钨。

6. 权利要求 1 的模塑组合物，其中第二过渡金属氧化物不溶于水。

7. 权利要求 1 的模塑组合物，其中含氧阴离子是钼酸根。

8. 权利要求 1 的模塑组合物，其中第二过渡金属氧化物进一步包含 IIB 族元素。

9. 权利要求 8 的模塑组合物，其中 IIB 族元素是锌。

10. 权利要求 9 的模塑组合物，其中含氧阴离子是钼酸根。

11. 权利要求 10 的模塑组合物，其中第一过渡金属氧化物是三氧化钨。

12. 权利要求 1 的模塑组合物，进一步包括 VIA 族元素的第三过渡金属氧化物。

13. 权利要求 1 的模塑组合物，其中第一过渡金属氧化物的数量为 0.25wt%-2wt%和第二过渡金属氧化物的数量为 0.70wt%-6wt%，基于模塑组合物的总重量。

14. 权利要求 13 的模塑组合物，其中第一过渡金属氧化物的数量为 0.5wt%-1wt%和第二过渡金属氧化物的数量为 1wt%-4wt%，基于模塑组合物的总重量。

15. 权利要求 14 的模塑组合物，其中第一过渡金属氧化物的数量为 0.75wt%，和第二过渡金属氧化物的数量为 3wt%，基于模塑组合物的总重量。

16. 权利要求 1 的模塑组合物，进一步包括线性酚醛树脂硬化剂。

17. 权利要求 16 的模塑组合物，其中线性酚醛树脂硬化剂的数量为 1.5wt%-6wt%，基于模塑组合物的总重量。

18. 权利要求 1 的模塑组合物，其中模塑组合物包含环氧甲酚线性酚醛树脂。

19. 权利要求 18 的模塑组合物，其中模塑组合物进一步包含联苯环氧树脂。

20. 权利要求 1 的模塑组合物，其中环氧树脂的数量为 4wt%-12wt%，基于模塑组合物的总重量。

21. 权利要求 20 的模塑组合物，其中环氧树脂的数量为 5.5wt%-8.5wt%，基于模塑组合物的总重量。

22. 权利要求 21 的模塑组合物，进一步包括数量为 1.5wt%-6wt%的线性酚醛树脂硬化剂，基于模塑组合物的总重量。

23. 权利要求 22 的模塑组合物，其中第一过渡金属氧化物是三氧化钨和第二过渡金属氧化物是钼酸锌。

24. 权利要求 23 的模塑组合物，其中第一过渡金属氧化物的数量为 0.5wt%-1wt%，和第二过渡金属氧化物的数量为 1wt%-4wt%，基于模塑组合物的总重量。

25. 权利要求 24 的模塑组合物，其中第一过渡金属氧化物的数量为 0.75wt%，和第二过渡金属氧化物的数量为 3wt%，基于模塑组合物的总重量。

26. 权利要求 25 的模塑组合物，进一步包括 VIA 族元素的第三过渡金属氧化物。

27. 权利要求 26 的模塑组合物，其中第三过渡金属氧化物是三氧化钼。

28. 权利要求 27 的模塑组合物，其中第三过渡金属氧化物的数量为 0.1wt%-1wt%，基于模塑组合物的总重量。

29. 权利要求 28 的模塑组合物，其中第三过渡金属氧化物的数量为 0.75wt%，基于模塑组合物的总重量。

30.一种阻燃模塑组合物的制备方法，该组合物没有卤素、磷、和锑，该方法包括将模塑组合物加热到足以固化模塑组合物的温度，模塑组合物包括环氧树脂、包含耐火金属的第一过渡金属氧化物、和包含 VIA 族元素的含氧阴离子的第二过渡金属氧化物。

31.权利要求 30 的方法，其中第一过渡金属氧化物是三氧化钨和第二过渡金属氧化物是钼酸锌。

32. 权利要求 31 的方法，其中第一过渡金属氧化物的数量为 0.75wt%，和第二过渡金属氧化物的数量为 3wt%，基于模塑组合物的总重量。

33. 权利要求 32 的方法，其中模塑组合物进一步包括数量为 1.5wt%-6wt%的线性酚醛树脂硬化剂，基于模塑组合物的总重量。

34. 权利要求 33 的方法，其中环氧树脂的数量为 4wt%-12wt%，基于模塑组合物的总重量。

35. 权利要求 34 的方法，其中模塑组合物进一步包括数量为 0.1wt%-1wt%的 VIA 族元素的第三过渡金属氧化物，基于模塑组合物的总重量。

36. 权利要求 35 的方法，其中 VIA 族元素的第三过渡金属氧化物是三氧化钼和它的数量为 0.75wt%，基于模塑组合物的总重量。

37. 权利要求 30 的方法，其中温度为 165℃-195℃。

38.一种涂敷电气或电子器件的方法，包括将模塑组合物加热到足以固化模塑组合物的温度和在器件表面上形成聚合物，该模塑组合物，它基本没有卤素、磷、和锑，包括环氧树脂、包含耐火金属的第一过渡金属氧化物、和包含 VIA 族元素的含氧阴离子的第二过渡金属氧化物。

39. 权利要求 38 的方法，其中第一过渡金属氧化物是三氧化钨，和第二过渡金属氧化物是钼酸锌。

40. 权利要求 39 的方法，其中第一过渡金属氧化物的数量为 0.75wt%，和第二过渡金属氧化物的数量为 3wt%，基于模塑组合物的总重量。

41. 权利要求 40 的方法，其中环氧树脂的数量为 5.5wt%-8.5wt%，

基于模塑组合物的总重量。

42. 权利要求 41 的方法，其中模塑组合物进一步包括数量为1.5wt%-6wt%的线性酚醛树脂硬化剂，基于模塑组合物的总重量。

43. 权利要求 38 的方法，其中模塑组合物进一步包含数量为0.1wt%-1wt%的 VIA 族元素的第三过渡金属氧化物，基于模塑组合物的总重量。

44. 权利要求 43 的方法，其中 VIA 族元素的第三过渡金属氧化物是三氧化钼和它的数量为 0.75wt%，基于模塑组合物的总重量。

45. 权利要求 43 的方法，其中温度为 165℃-195℃。

46. 权利要求 43 的方法，器件是半导体、晶体管、二极管、或集成电路。

47.一种采用模塑组合物涂敷的电气或电子器件，该模塑组合物由环氧树脂形成，该聚合物组合物基本没有卤素、磷、和锑，和包括包含耐火金属的第一过渡金属氧化物，和包含 VIA 族元素的含氧阴离子的第二过渡金属氧化物。

48.权利要求 47 的器件，其中第一过渡金属氧化物是三氧化钨，和第二过渡金属氧化物是钼酸锌。

49. 权利要求 48 的器件，其中第一过渡金属氧化物的数量为 0.75wt%，和第二过渡金属氧化物的数量为 3wt%，基于模塑组合物的总重量。

50. 权利要求 48 的器件，其中模塑组合物进一步包含数量为0.1wt%-1wt%的 VIA 族元素的第三过渡金属氧化物，基于模塑组合物的总重量。

51. 权利要求 50 的器件，其中 VIA 族元素的第三过渡金属氧化物是三氧化钼和它的数量为 0.75wt%，基于模塑组合物的总重量。

52. 权利要求 47 的器件，器件是半导体、晶体管、二极管、或集成电路。

阻燃环氧模塑组合物

技术领域

本发明涉及阻燃模塑组合物。

背景

环氧树脂是用于涂敷电子器件如集成电路的广泛使用的化合物。由于安全的原因，包含环氧树脂的模塑组合物通常包括阻燃剂。通常的阻燃剂体系是含溴阻燃剂和氧化锑阻燃剂增效剂的结合物。然而，这些化合物是环境的污染物。一些含溴阻燃剂(特别是溴化二苯基醚)是毒性的和可能致癌的。关于三氧化锑，它由癌疾研究国际协会(International Agency for Research on Cancer)分类为 2B 类致癌物(即三氧化锑是可疑的致癌物，主要基于动物研究)。此外，此化合物通常在相对高的水平(2-4%)下使用和也轻微可溶于水，导致进一步的环境问题。此问题由如下事实显著化，目前的集成电路制造商在垃极掩埋物中丢弃至多一半总量的用作废品的模塑组合物。

已经建议含磷化合物作为阻燃剂。尽管它们危险性较小，包含这些化合物的模塑组合物一般具有不希望的性能如高吸水率。因此，需要开发新的阻燃模塑组合物，它并不包含溴化阻燃剂、含磷化合物、或氧化锑阻燃剂增效剂。

概述

一般情况下，本发明涉及基本没有卤素、磷、和锑的阻燃模塑组合物。除具有良好的阻燃性能以外，这些组合物在短时间内形成良好的精选固化物(cull cure)和吸收低数量的水分，和可用于涂敷电子或电气器件如半导体、二极管、和集成电路。这样的涂敷器件在高温下显示良好的电可靠性。

在一方面，本发明特征为基本没有卤素、磷、和锑的阻燃模塑组合物。该模塑组合物包括环氧树脂、包含耐火金属的第一过渡金属氧化物、

和包含 VIA 族元素的含氧阴离子的第二过渡金属氧化物。

在另一方面，本发明特征为基本没有卤素、磷、和锑的阻燃模塑组合物，包括环氧树脂、包含联苯或萘基部分的线性酚醛树脂硬化剂、和 VIA 族元素的过渡金属氧化物。

在另一方面，本发明特征为基本没有卤素、磷、和锑的阻燃模塑组合物，包括包含联苯或萘基部分的环氧树脂、线性酚醛树脂硬化剂、和 VIA 族元素的过渡金属氧化物。

本发明也特征为基本没有卤素、磷、和锑的阻燃聚合物组合物的制备方法。该方法包括将模塑组合物加热到足以固化模塑组合物的温度(如，约 150℃-约 200℃，或约 165℃-约 195℃)。模塑组合物在约 1 分钟-约 2 分钟内固化，和包括环氧树脂、包含耐火金属的第一过渡金属氧化物、和包含 VIA 族元素的含氧阴离子的第二过渡金属氧化物。本发明也特征为由此方法形成的聚合物组合物。

本发明也特征为涂敷电气或电子器件如集成电路的方法。该方法包括将模塑组合物加热到足以固化模塑组合物的温度(如，约 150℃-约 200℃，或约 165℃-约 195℃)。这样形成的聚合物组合物涂敷器件的表面。模塑组合物包括环氧树脂、包含耐火金属的第一过渡金属氧化物、和包含 VIA 族元素的含氧阴离子的第二过渡金属氧化物。本发明也特征为由此方法制备的涂敷器件。

如在此使用的，“基本没有”材料的组合物表示该材料的数量在组合物中可以忽略不计，即小于组合物总重量的约 0.001wt%。

如在此使用的，耐火金属是熔点为约 2,000℃或以上的金属。耐火金属的一些例子是锆、铌、钼、钌、铱、铪、钽、钨、锇、钒、铬、铼、和铑。

如在此使用的，含氧阴离子是包含氧的多原子阴离子，如钼酸根和铬酸根。

如在此使用的，当它在 100mL 水中在 25℃下的溶解度小于 0.05g 时，化合物不溶于水。

如在此使用的，当它形成良好的精选固化物(即，强和不脆性的)时

模塑组合物固化。

从本发明的优选实施方案的描述，和从权利要求来看，本发明的其它特征和优点是显然的。

详细描述

优选的模塑组合物包含环氧树脂、硬化剂、和两种过渡金属氧化物、和非必要地第三过渡金属氧化物。

对于可用于模塑组合物的环氧树脂的类型没有限制，只要它包含两个或多个反应性环氧乙烷基团。一些合适的环氧树脂是环氧甲酚线性酚醛树脂、联苯环氧树脂、对苯二酚环氧树脂、线性酚醛环氧树脂、和芪环氧树脂。优选是环氧甲酚线性酚醛树脂。模塑组合物可包括多于一种环氧树脂，例如，环氧甲酚线性酚醛树脂和联苯环氧树脂的结合物。环氧树脂的优选重量百分比为 4wt%-约 12wt%，和更优选，约 5.5wt%-约 8.5wt%，基于模塑组合物的总重量。

硬化剂促进模塑组合物的交联以形成聚合物组合物。可以包括在模塑组合物中的一些合适硬化剂是线性酚醛树脂硬化剂、甲酚线性酚醛树脂硬化剂、二环戊二烯苯酚硬化剂、和苧烯类型硬化剂。优选是线性酚醛树脂硬化剂。相似于环氧树脂组分，可以在模塑组合物中包括多于一种类型的硬化剂。硬化剂的优选重量百分比为 1wt%-约 10wt%，和更优选，约 1.5wt%-约 6wt%，基于模塑组合物的总重量。

关于两种过渡金属氧化物，第一过渡金属氧化物包含耐火金属，如，铬、钼、和钨，和第二过渡金属氧化物包含 VIA 族元素的含氧阴离子，如，钼酸根和钨酸根。尽管对第二过渡金属氧化物的阳离子没有特别的限制，优选是 IIB 族金属阳离子，如，锌。第一和第二过渡金属氧化物两者优选不溶于水。特别优选的第一和第二过渡金属氧化物分别是三氧化钨和钼酸锌。过渡金属氧化物优选为它们的游离形式，即，它们不与材料如二氧化硅或滑石缔合。氧化物也优选是精细分裂的，如直径为约 0.1μm-约 10μm，优选约 0.5μm-约 5μm，或更优选约 0.5μm-约 2μm。氧化物可以商业获得，如三氧化钨和钼酸锌分别购自 Aldrich Chemical Company(Milwaukee,WI)和 Sherwin-Williams Company(Cleveland,OH)。

模塑组合物可包括，例如，约 0.25wt%-约 2wt%，优选约 0.5wt%-约 1wt%，和更优选约 0.75wt%第一过渡金属氧化物，基于模塑组合物的总重量。关于第二过渡金属氧化物，模塑组合物可包括，例如，约 0.75wt%-约 6wt%，优选约 1wt%-约 4wt%，和更优选约 3wt%，基于模塑组合物的总重量。

优选的模塑组合物可包括 VIA 族元素的第三过渡金属氧化物。这样的金属氧化物的例子是三氧化钼。第三过渡金属氧化物在模塑组合物中的重量百分比可为约 0.1wt%-约 1wt%，优选约 0.5wt%-约 1wt%，和更优选约 0.75wt%，基于模塑组合物的总重量。

另一种优选的模塑组合物包括环氧树脂、包含联苯或萘基部分的线性酚醛树脂硬化剂、和 VIA 族元素的过渡金属氧化物。优选，线性酚醛树脂硬化剂是包含联苯或萘基部分的模塑组合物的唯一组分。更优选，组合物基本没有不是甲酚线性酚醛树脂类型的环氧树脂。

环氧树脂的优选重量百分比为 4wt%-约 12wt%，和更优选，约 5.5wt%-约 8.5wt%，基于模塑组合物的总重量。

对线性酚醛树脂硬化剂没有特别的限制，只要它包含联苯或萘基部分。酚羟基可连接到硬化剂的联苯或萘基部分。优选的线性酚醛树脂硬化剂购自 Meiwa Plastic Industries,Ltd.,Japan(目录 no.MEH7851,SS 级)。此类型的硬化剂也可根据在 EP915 118A1 中描述的方法制备。例如，可以通过反应苯酚与双甲氧基-亚甲基联苯制备包含联苯部分的硬化剂。包含联苯或萘基部分的线性酚醛树脂硬化剂的重量百分比为 1wt%-约 10wt%，和更优选，约 1wt%-约 8wt%，基于模塑组合物的总重量。

VIA 族元素的过渡金属氧化物的例子包括铬、钼、和钨的氧化物，三氧化钨是优选的氧化物。模塑组合物可包括，例如，约 0.25wt%-约 2wt%，优选约 0.5wt%-约 1wt%，和更优选约 0.75wt%过渡金属氧化物，基于模塑组合物的总重量。

仍然另一种优选的模塑组合物包括：包含联苯或萘基部分的环氧树脂、线性酚醛树脂硬化剂、和 VIA 族元素的过渡金属氧化物。优选，环氧树脂是包含联苯或萘基部分的模塑组合物的唯一组分。

包含联苯或萘基部分的环氧树脂可以商业获得，如，购自 Nippon

Kayaku Co.,Ltd.,Japan(目录 no.NC-3000P)。此类型环氧树脂的制备也描述于EP915 118A1。例如，可以通过如下方式制备包含联苯部分的环氧树脂：将苯酚与双甲氧基-亚甲基联苯反应，随后采用缩水甘油基化合物如甲苯磺酸缩水甘油酯处理以形成所需的环氧树脂。包含联苯或萘基部分的环氧树脂的优选重量百分比为4wt%-约12wt%,和更优选,约5.5wt%-约8.5wt%，基于模塑组合物的总重量。

线性酚醛树脂硬化剂的重量百分比为1wt%-约10wt%，和更优选，约1wt%-约8wt%，基于模塑组合物的总重量。

如上所述，VIA族元素的过渡金属氧化物可以是铬、钼、和钨的氧化物，优选是三氧化钨。模塑组合物可包括，例如，约0.25wt%-约2wt%，优选约0.5wt%-约1wt%，和更优选约0.75wt%的过渡金属氧化物，基于模塑组合物的总重量。

本发明的模塑组合物可包括其它添加剂(根据模塑组合物的总重量计算wt%)：

填料如二氧化硅、硅酸钙、和氧化铝(优选的模塑组合物可包含50-95wt%，更优选，60-90wt%填料)；

着色剂如炭黑着色剂(优选的模塑组合物可包含0.1-2wt%，更优选，0.1-1wt%填料)；

脱模剂如巴西棕榈蜡、石蜡、聚乙烯蜡、单硬脂酸甘油酯、和金属硬脂酸盐(优选的模塑组合物可包含 0.1-2wt%，更优选，0.2-1wt%脱模剂)；

煅烧的二氧化硅如二氧化硅气凝胶(优选的模塑组合物可包含0.3-5wt%，更优选，0.7-3wt%煅烧的二氧化硅)；

偶合剂如硅烷类型偶合剂(优选的模塑组合物可包含0.1-2wt%,更优选，0.3-1wt%偶合剂)；

催化剂如 1,8-二氮杂双环-(5,4,0)十一碳烯-7-三苯基膦(phosphone)和2-甲基咪唑(优选的模塑组合物可包含 0.1-10wt%，更优选，0.5-2wt%催化剂)；和

离子清除剂如碳酸铝镁水合物,它可从Kyowa Chemical Industry Co.

以商品名“DHT-4A”商业获得(优选的模塑组合物可包含0.1-2wt%，更优选，0.5-2wt%离子清除剂)。

可通过常规方法制备模塑组合物。例如，U.S.专利No.5,476,716教导了如下操作的方法：精细研磨，干燥共混，和然后将模塑组合物的所有组分在差热辊炼机上稠密化，随后造粒。同样在该专利中描述的是在实验室或中试规模装置上制备模塑组合物的方法。或者，人们可以采用逐步方式混合模塑组合物的组分以增强均匀混合。具体地，方法的第一步骤包括混合和加热环氧树脂和硬化剂直到发生熔融(约150℃)。然后将过渡金属氧化物加入到树脂和硬化剂中以形成混合物，然后将它采用混合机共混直到充分混合(约10分钟)。在研磨成细粉末之前，允许混合物冷却直到硬化。然后将粉末加入到模塑组合物的剩余组分中和在辊炼之前干燥共混。例如，可以使用大的双辊塑炼机(将一个辊加热到约90℃，和将另一个采用自来水冷却)以生产均匀的片，然后在冷却之后将它研磨成粉末。

可以通过任何常规方法，如通过使用模塑设备如用于涂敷电子器件的装配有多腔模具的输送压力机，将模塑组合物模塑成各种制品。合适的模塑条件包括约150℃-约200℃的温度(优选约175℃-约195℃)和约400psi-约1,500psi的压力。

优选的模塑组合物在如下时间内固化：约0.5分钟-约3分钟，更优选，约1分钟-约2分钟。为确定用于固化的时间(即，需要用于形成良好精选固化物的最短时间)，将模塑组合物在190℃下放入模压机中和在预设时间(如3分钟)之后检查。如果形成良好的固化物(即，强和不是脆性的)，采用更短的压挤时间重复试验直到确定最短的时间。

优选的模塑组合物显示出可燃性等级为UL94V-1，更优选，可燃性等级为UL94V-0。根据UL 94可燃性测试，通过测量1/8″样条的总燃烧时间确定等级。UL94V-0和UL94V-1等级分别要求单个样条的总燃烧时间小于或等于10s和30s。

优选，过渡金属氧化物在模塑组合物中的包括并不增加水分吸收的速率，它通过相似于ASTM D570-95的方法测量。简单地，程序包括将称

重和模塑的3″直径和1/8″厚的盘以垂直方式放入机架中。然后将机架放置在85℃、85%相对湿度腔中的平台上预定的时间，和然后将盘称重。通过将商(在放入腔中之前和之后样条的重量差值/样条的初始重量)乘100%确定wt%增量。

通过如下方式确定在潮湿环境中涂敷器件的电可靠性：在121℃，15psi，和100%相对湿度下，将没有偏压的涂敷器件，如，集成电路放入高压釜。在许多小时之后，将涂敷器件干燥和采用电测试仪测试。将在几种电参数中的任意一种显示故障的涂敷器件数目计数。这些参数，由器件的制造商设定，包括，例如，对于零器件输出的净DC输入补偿电流，来自具有零输出的器件负输入的电流，来自具有零输出的器件正输入终端的电流，两种先前参数的平均值，对于零器件输出的DC输入补偿电压等。通过将商(故障器件的数目/测试器件的总数目)乘100%计算%故障。优选的模塑组合物在潮湿环境中具有良好的电可靠性，即在上述条件下1,000小时之后小于50%故障。

高温贮存寿命(HTSL)测试评定涂敷器件在干燥环境(即，房间湿度)和大气压中的电可靠性。在HTSL测试中，监测在电压输出水平中的参数移位，和将涂敷器件在200℃下贮存。电压输出水平反映经过器件的球键合(ball-bond)的增加电阻。优选的模塑组合物延迟或消除由于在涂敷器件的电压输出水平中的参数移位的故障。相似于高压釜测试，通过将商(故障器件的数目/测试器件的总数目)乘100%计算%故障。优选的模塑组合物在潮湿环境中具有良好的电可靠性，即在上述条件下1,500小时之后小于50%故障。

将阻燃模塑组合物的如下实施例通过同时干燥共混所有组分制备和测试。

实施例1

根据如下表1所示的配方制备六个模塑组合物，即，18A-23A。每个模塑组合物包含环氧甲酚线性酚醛树脂和联苯树脂的结合物。除组合物23A以外，每个组合物包含两种过渡金属氧化物。根据模塑组合物的总重量计算以下所示的重量%(wt%)。

表 1

样品	18A	19A	20A	21A	22A	23A
二氧化硅填料(wt%)	83.09	82.89	82.49	81.69	80.19	83.19
联苯树脂(wt%)	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34
环氧甲酚线性酚醛树脂(wt%)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
煅烧的二氧化硅(wt%)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
炭黑着色剂(wt%)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
苄烯类型硬化剂(来自 Yuka Shell)(wt%)	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45
线性酚醛树脂硬化剂(wt%)	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47
催化剂(wt%)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
蜡(wt%)	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
硅烷(wt%)	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
弹性体(wt%)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
WO_3(wt%)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
$ZnMoO_4$(wt%)	0.10	0.30	0.70	1.50	3.00	0
离子清除剂(wt%)	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58

对固化组合物 18A-23A 的一些性能，即，水分吸收速率、可燃性、和电可靠性进行测量和示于下表 2 中。使用直径为 3″和厚度为 1/8″的模塑盘，在 85℃和 85%相对湿度下，根据上述方法测量水分吸收速率。根据 UL 94 测试，通过 1/8″模塑样条的总燃烧时间确定固化组合物的可燃性能。在此显示从两种电可靠性测试获得的结果。具体地，在高压釜测试中，将在镍/钯铅架 SOIC 包上没有偏压的四十个 ALS245 芯片（die）采用模塑组合物 18A-23A 涂敷。根据上述方法，将测试在 121℃，100%相对湿度，和 15psi 压力下进行 2250 小时。在 HTSL 测试中，将在镍/钯铅架 SOIC 包上的四十个 LS00 芯片采用模塑组合物 18A-23A 涂敷。根据上述方法，将测试在 200℃，房间湿度，和大气压下进行 1500 小时。

表 2

样品	18A	19A	20A	21A	22A	23A
可燃性测试(UL94)						
总燃烧时间(5 个样条)(s)	60	>139	25	29	9	>97
状态	故障	故障	V-1	V-1	V-0	故障
水分吸收(%)						
16 小时	0.094	0.094	0.090	0.092	0.085	0.090
24 小时	0.114	0.117	0.113	0.115	0.107	0.116
48 小时	0.168	0.171	0.166	0.169	0.163	0.171
96 小时	0.213	0.217	0.210	0.215	0.216	0.223
168 小时	0.250	0.255	0.250	0.258	0.268	0.269
高压釜测试(%故障)						
在 2250 小时测试之后	2.3	0.0	0.0	2.3	14.0	0.0
HTSL 测试(%故障)						
在 1500 小时测试之后	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

实施例 2

根据如下表 3 所示的配方制备本发明的六个模塑组合物。每个组合物包含环氧甲酚线性酚醛树脂作为唯一的环氧树脂。除样品 34A 以外，每个组合物包含：包含耐火金属的第一过渡金属氧化物，和包含 VIA 族元素的含氧阴离子的第二过渡金属氧化物。根据模塑组合物的总重量计算以下所示的重量%(wt%)。

表 3

样品	34A	35A	36A	37A	38A	39A
二氧化硅填料(wt%)	81.20	81.10	80.90	80.50	79.70	78.20
联苯树脂(wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
环氧甲酚线性酚醛树脂(wt%)	8.03	8.03	8.03	8.03	8.03	8.03
煅烧的二氧化硅(wt%)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
炭黑着色剂(wt%)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
苧烯类型硬化剂(Yuka Shell)(wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
线性酚醛树脂硬化剂(wt%)	4.58	4.58	4.58	4.58	4.58	4.58
催化剂(wt%)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
蜡(wt%)	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
硅烷(wt%)	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
弹性体(wt%)	1.00	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
WO_3(wt%)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
$ZnMoO_4$(wt%)	0.00	0.10	0.30	0.70	1.50	3.0
离子清除剂(wt%)	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58

对固化组合物 34A-39A 的一些性能，即，水分吸收速率、可燃性、和电可靠性进行测量和示于下表 4 中。根据在以上实施例 1 中描述的方法测量这些性能。

表 4

样品	34A	35A	36A	37A	38A	39A
可燃性测试(UL94)						
总燃烧时间(5 个样条)(s)	>138	>72	41	42	58	9
状态	故障	故障	V-1	V-1	V-1	V-0
水分吸收(%)						
16 小时	0.088	0.086	0.087	0.092	0.086	0.090
24 小时	0.122	0.119	0.119	0.124	0.115	0.118
48 小时	0.168	0.165	0.163	0.167	0.157	0.162
96 小时	0.226	0.228	0.233	0.234	0.225	0.227
168 小时	0.237	0.237	0.245	0.235	0.237	0.238
高压釜测试(%故障)						
在 2000 小时测试之后	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	0.0
HTSL 测试(%故障)						
在 1700 小时测试之后	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

实施例 3

根据如下表 5 所示的配方制备七个对比模塑组合物。除样品 40A 以外，每个组合物包含一种过渡金属氧化物。剩余的六个模塑组合物仅包含一种过渡金属氧化物。具体地，样品 33A、41A 和 42A 的每一个包含含有 VIA 族元素的含氧阴离子的过渡金属氧化物，即，$ZnMnO_4$，和 43A、44A 和 45A 的每一个包含含有耐火金属的过渡金属氧化物，即，WO_3。根据模塑组合物的总重量计算以下所示的重量%(wt%)。

表 5

样品	40A	33A	41A	42A	43A	44A	45A
二氧化硅填料(wt%)	83.94	83.19	82.44	80.94	83.19	82.44	80.94
联苯树脂(wt%)	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34
环氧甲酚线性酚醛树脂(wt%)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
煅烧的二氧化硅(wt%)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
炭黑着色剂(wt%)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
苧烯类型硬化剂(Yuka Shell) (wt%)	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45
线性酚醛树脂硬化剂(wt%)	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47
催化剂(wt%)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
蜡(wt%)	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
硅烷(wt%)	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
弹性体(wt%)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
WO_3(wt%)	0	0.75	1.50	3.00	0	0	0
$ZnMoO_4$(wt%)	0	0	0	0	0.75	1.50	3.00
离子清除剂(wt%)	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58

对固化组合物 33A 和 40A-45A 的可燃性能如以上实施例 1 所述进行测量和示于下表 6 中。

表 6

样品	40A	33A	41A	42A	43A	44A	45A
可燃性测试(UL94)							
总燃烧时间(5 个样条)(s)	51	>100	>138	>135	>152	>166	>113
状态	故障	故障	故障	故障	故障	故障	故障

实施例 4

根据如下表 7 所示的配方制备两个模塑组合物。每个组合物 17A 和 18B 包含三种过渡金属氧化物，即 WO_3、$ZnMnO_4$和 MoO_3。根据模塑组合物

的总重量计算以下所示的重量%(wt%)。

表 7

样品	17A	18B
二氧化硅填料(wt%)	79.81	80.17
联苯树脂(wt%)	0.0	5.34
环氧甲酚线性酚醛树脂(wt%)	6.10	0.0
煅烧的二氧化硅(wt%)	0.80	0.60
炭黑着色剂(wt%)	0.30	0.30
线性酚醛树脂硬化剂(wt%)	4.86	4.68
催化剂(wt%)	0.24	0.22
蜡(wt%)	0.74	0.74
硅烷(wt%)	1.05	1.05
弹性体(wt%)	0.50	0.50
WO_3(wt%)	0.75	0.75
$ZnMoO_4$(wt%)	3.00	3.00
MoO_3(wt%)	0.75	0.75
离子清除剂(wt%)	1.50	1.50

对固化组合物 17A 和 18B 的可燃性能，以及要求用于形成良好精选固化物的时间进行测量和示于下表 8 中。

表 8

样品	17A	18B
可燃性测试(UL94)		
总燃烧时间(5 个样条)(s)	1	4
状态	V-0	V-0
用于形成良好精选固化物的最小时间(min)	1.0	1.0

实施例 5

根据如下表 9 所示的配方制备四个模塑组合物，即 10B、79A、81A 和 10B. 每个组合物 79A 和 81A 包含：包含联苯或萘基部分的线性酚醛树

脂硬化剂(购自 Meiwa Plastic Industries.,Ltd.,目录 no.MEH7851SS)和 VIA 族元素的过渡金属氧化物，即 WO_3。组合物 10B 包含：包含联苯或萘基部分的环氧树脂(购自 Nippon Kayaku Co.,Ltd.,目录 no.NC-3000P)和过渡金属氧化物，即 WO_3。组合物样品 80A，另一方面，仅包含过渡金属氧化物，即 WO_3。根据模塑组合物的总重量计算以下所示的重量%(wt%)。

表 9

样品	80A	10B	79A	81A
二氧化硅填料(wt%)	80.78	80.78	80.78	83.45
联苯树脂(wt%)	0.0	0.0	0.0	5.64
环氧甲酚线性酚醛树脂(wt%)	8.85	0.0	7.25	0.0
NC-3000P(wt%)	0.0	9.75	0.0	0.0
煅烧的二氧化硅(wt%)	0.40	0.40	0.40	0.60
炭黑着色剂(wt%)	0.30	0.30	0.30	0.30
线性酚醛树脂硬化剂(wt%)	4.89	3.99	1.44	1.64
MEH7851(wt%)	0.0	0.0	5.05	2.97
催化剂(wt%)	0.16	0.16	0.16	0.16
蜡(wt%)	0.74	0.74	0.74	0.86
硅烷(wt%)	1.05	1.05	1.05	1.05
弹性体(wt%)	0.50	0.50	0.50	1.00
WO_3(wt%)	0.75	0.75	0.75	0.75
离子清除剂(wt%)	1.58	1.58	1.58	1.58

对固化组合物 10B 和 79A-81A 的可燃性能进行测量和示于下表 10 中。

表 10

样品	80A	10B	79A	81A
可燃性测试(UL94)				
总燃烧时间(5 个样条)(s)	>114	2	8	14
状态	故障	V-0	V-0	V-0

其它实施方案在权利要求之中。