

公告本

申請日期	90-1-11
案 號	90100639
類 別	C08G59/00, C08L63/00

A4
C4

553971

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	環氧樹脂組成物及電子零件
	英 文	EPOXY RESIN COMPOSITION AND ELECTRONIC PARTS
二、發明 人	姓 名	(1)多田祐二 (2)中野真司
	國 籍	日 本
	住、居所	(1)(2)日本國德島市川內町加賀須野463
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商・大塚化學股份有限公司
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中央區大手通3丁目2番27號
	代 表 人 姓 名	大塚雄二郎

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權

2000,01,14 特願2000-006658

2000,10,11 特願2000-310562

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技 術 分 野

本發明係有關於一種環氧樹脂組成物及電子零件。

背 景 技 術

環氧樹脂係於電氣特性、耐濕性、耐熱性、機械特性、與藉插入成形所製造之成形品之黏著性等之各種特性上取得平衡，進而藉與另一成分的配合更可獲得附與有各種特性之環氧樹脂組成物，因此可利用於電氣電子材料、密封材料、塗料、黏著劑、土木建築材料、航空宇宙用複合材料等幅度寬廣之領域上。

例如，作為LSI、超LSI等電子零件用元件之密封材料時，迄今使用有金屬、陶瓷、酚醛樹脂、矽樹脂等，但近年來大多使用於經濟性、生產性及物性的平衡上極佔優勢之環氧樹脂。

另一方面，具有LSI、超LSI等之電子零組件係於確保安全性，原則上須具有合於UL規格之難燃性。在此，環氧樹脂中配合有鹵素化合物、三氧化銻、金屬氫氧化物等難燃劑。

惟，環氧樹脂中配合有鹵素化合物時，卻具有一缺點，即，環氧樹脂成形體在燃燒時會產生有毒氣體或有毒化合物者。

又，三氧化銻係視為發癌性物質，因此不宜使用之。進而，於環氧樹脂中配合三氧化銻時，將降低環氧樹脂成形體之耐電弧性，且使絕緣性變差。

又，氫氧化鋁、氫氧化鎂等之金屬氫氧化物乃由於在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

環氧樹脂中添加多量上述物質時，就無法顯現其一定之難燃性，而衍生出使所得之環氧樹脂成形體之機械強度降低的問題。

為解決其等問題，而開發出於環氧樹脂中配合紅磷、磷酸酯、有機磷化合物等之磷系化合物之技術。

日本專利公開公報特開平8-100108號、特開平8-151427號、特開平8-151505號及特開平10-287795號係揭示有一種配合有紅磷之難燃性環氧樹脂組成物。惟，紅磷可與微量的水分反應，而產生磷及腐蝕性的磷酸，因此配合有紅磷之難燃性環氧樹脂組成物在耐濕性上有問題。為此，不能將上述難燃性環氧樹脂組成物使用在要求優越耐濕性之半導體密封材料之用途。又，即使使用以氫氧化鋁、熱硬化性樹脂等被覆紅磷粒子之紅磷，也與微量水分反應，仍舊無法避免產生磷及腐蝕性的磷酸，在耐濕性之需求上尚稱不足。

特開平11-43536號係揭露一種配合有磷酸酯之難燃性環氧樹脂組成物。惟，磷酸酯之耐濕性很差，而無法將上述難燃性環氧樹脂組成物應用於半導體密封材料之用途上。

而特開平4-11662號、特開平5-230340號、特開平5-214068號、特開平6-80765號及特開平8-188638號係揭示一種配合有有機磷化合物之難燃性環氧樹脂組成物。但是，在其等專利公報中所使用之有機磷化合物係於毒性上有問題。又，使用其等專利公報中所揭示之環氧樹脂組成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

物成形所得到之成形體係於耐熱性及耐濕性上仍難稱足矣。

進而，已知有一種磷氮聚合物系化合物作為難燃劑配合之環氧樹脂組成物。例如特開昭61-120850號、特開昭63-349號公報、特公平6-53787號公報及特開平10-259292號中係揭示一種配合有苯氧基磷氮聚合化合物之難燃性環氧樹脂組成物。又，特開昭62-109346號及日本專利第2857444號係揭示一種配合有含氟之磷氮聚合物系化合物之環氧樹脂組成物。

惟，其等配合有磷氮聚合物系化合物之環氧樹脂組成物仍舊不屬於可完全滿足超LSI等半導體之密封材料上所要求之耐熱性、耐熱衝擊性、耐焊接裂化性(焊接耐熱性)及耐濕性者。

因此冀望於一種環氧樹脂組成物的開發，其係可足以滿足超LSI等半導體之密封材料所要求之耐熱性、耐熱衝擊性、耐焊接裂化性及耐濕性之性能，且可適用於半導體密封材料者。

發 明 之 揭 示

本發明之一目的係於提供一種環氧樹脂組成物，其係由環境保護之觀點上不含鹵素及銻且具有優異難燃性者。

本發明之另一目的係於提供一種環氧樹脂組成物，其係具備於電子零件用元件，特別是超LSI等半導體之密封材料上所要求之優越耐熱性、耐熱衝擊性、耐焊接裂化性及耐濕性者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

本發明之另一目的係於提供一種電子零件，其係使用環氧樹脂組成物而將半導體等元件密封者。

本發明之其他特徵係可藉以下之記載而可明瞭。

本發明人係為了解決上述習知技術之缺點而經精心研究後，發現：一種環氧樹脂組成物可達到上述目的，其係藉於環氧樹脂組成物中配合有特定比例之(C)成分之交聯式磷氮聚合化合物及(D)成分之無機充填劑粉末者；而終究完成本發明。

依本發明，係可提供一種環氧樹脂組成物，其係含有(A)環氧樹脂、(B)選自含苯酚性氫氧基之化合物、脲醛樹脂及三聚氰胺樹脂所構成之群中至少1種、(C)交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物、及(D)無機填充劑；其中該(C)成分之配合量係相對於前述(A)、(B)及(C)成分之合計量，佔0.01-30重量%，且，該(D)成分之配合量係相對於前述(A)、(B)、(C)及(D)成分之合計量，佔60-98重量%者。

依本發明，係可提供一種如上述之環氧樹脂組成物，其中該(B)成分為一含有苯酚性氫氧基之化合物。

依本發明，係可提供一種如上述之環氧樹脂組成物，其中該(C)成分之交聯式磷氮聚合體化合物，係使選自後述之通式(1)表示之環狀苯氧基磷氮聚合體及後述之通式(2)表示之直鏈狀苯氧基磷氮聚合體所構成之群中至少之1種磷氮聚合體化合物，藉鄰苯撐基、間苯撐基、對苯撐基及後述之通式(3)表示之雙苯撐基所構成之群中至少之1種交聯基進行交聯而成之化合物；且，(a)該交聯基係存在於磷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

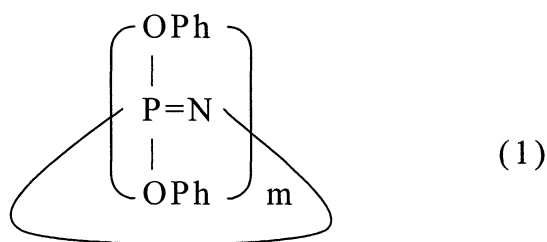
裝

訂

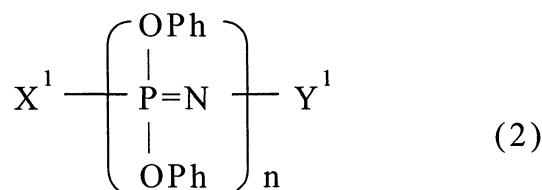
線

五、發明說明 (5)

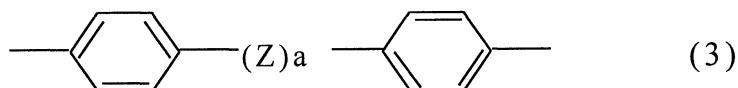
氮聚合體化合物苯基脫離之2個氧原子間；(b)苯基之含有比例係以上述磷氮聚合體化合物(1)及/或(2)中之全部苯基總數為基準，佔50至99.9%；且(c)分子內不具自由氫氧基者；



[式中，m係表示3~25之整數；Ph為苯基]；



[式中， X^1 係表示基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 或基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OPh}$ ； Y^1 則為基 $-\text{P}(\text{OPh})_4$ 或基 $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$ ；n係表示3至10000之整數；Ph係同於前述者]；



[式中，Z係 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ ，或 $-\text{O}-$ ；a為0或1]。

依本發明，可提供一經使用上述環氧樹脂組成物而將電子零件用元件密封後而得之電子零件。

五、發明說明(6)

依本發明，可提供一種電子零件，其係使全部或一部分係經上述環氧樹脂組成物成形而得之成形體所構成者。

(A)成分

本發明中所使用之(A)成分的環氧樹脂係只要是作為電子零件用環氧樹脂成形材料一般使用之環氧樹脂，即可擴及使用公知之環氧樹脂。

如此之環氧樹脂係可為：藉酚醛清漆型環氧樹脂、溴化酚醛清漆型環氧樹脂、正甲酚清漆型環氧樹脂、萘酚清漆型環氧樹脂等之苯酚類及醛類之反應而得之清漆型環氧樹脂；雙酚A型環氧樹脂、溴化雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚AD型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂等之雙酚型環氧樹脂；4,4'-雙(2,3-環氧丙氧基)-3,3',5,5'-四甲基雙苯等烷基取代之雙酚型環氧樹脂；藉三(羥基苯基)甲烷型環氧樹脂等之苯酚類與環氧氯丙烷之反應而得之酚型環氧樹脂；藉三羥甲基丙烷、低丙二醇、加氫雙酚A等之醇與環氧氯丙烷之反應而得之脂肪族環氧樹脂；藉六氫化鄰苯二甲酸、四氫化鄰苯二甲酸或鄰苯二甲酸，與環氧氯丙烷或2-甲基環氧氯丙烷之反應而得到之縮水甘油酸酯系環氧樹脂；藉二胺基二苯基甲烷、胺基酚等之胺與環氧氯丙烷之反應而得之縮水甘油胺系環氧樹脂；藉三聚異氰酸等之聚胺與環氧氯丙烷之反應而得之雜環式環氧樹脂及其等改質環氧樹脂。其等環氧樹脂之數均分子量係通常在300-100000左右、宜於500-10000範圍內，而環氧當量則係通常在100-10000左右、宜為150-1000左右。在本發明中可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

單獨使用一種上述之環氧樹脂，也可並用兩種以上者。

上述中所示之環氧樹脂中係以酚醛清漆型環氧樹脂、4,4'-雙(2,3-環氧丙氧基)-3,3',5,5'-四甲基二苯基等之烷基取代之雙酚型環氧樹脂、三(羥基苯基)甲烷型環氧樹脂為佳。使用其等適當之環氧樹脂時，可獲得在耐熱衝擊性及耐濕性尤為優越之環氧樹脂組成物。

其等適當的環氧樹脂係尤以單獨使用為佳，但從經濟性等觀點而言，也可將上述適當的環氧樹脂與另一環氧樹脂加以混合使用。此時，上述適當的環氧樹脂係宜相對於所使用之環氧樹脂全量，通常佔50重量%以上。

(B)成分

環氧樹脂之硬化劑係可知有諸如具苯酚性氫氧基之化合物、芳香族胺化合物、酸酐、脲醛樹脂、三聚氰胺樹脂等等，但在本發明中，由適用期等觀點而言，(B)成分係使用具苯酚性氫氧基之化合物、脲醛樹脂及三聚氰胺樹脂。又，(B)成分使用具苯酚性氫氧基之化合物、脲醛樹脂及三聚氰胺樹脂時，由於其等(B)成分與(C)成分之交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物之相乘作用，所以可對將環氧樹脂組成物成形所得之成形體附與優異之耐濕性等之性能。

本發明中所使用之(B)成分之含苯酚性氫氧基之化合物係只要是對(A)成分可發揮作為硬化劑之作用者，可擴及使用公知具苯酚性氫氧基之化合物。

脲醛樹脂及三聚氰胺樹脂係只要是對(A)成分可發揮作為硬化劑之作用者，可擴及使用公知之脲醛樹脂及三聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

氰胺樹脂。

本發明係由耐濕性等之觀點而言，(B)成分係宜使用具苯酚性氫氧基之化合物。

如此之具苯酚性氫氧基之化合物中，作為代表的可舉酚醛樹脂為例。酚醛樹脂係可大致分為甲階型苯酚樹脂及清漆型苯酚樹脂。其等酚醛樹脂係：由苯酚、甲酚、二甲苯酚、間苯二酚、鄰苯二酚、雙酚A、雙酚F等之酚類或 α -萘酚、 β -萘酚、二羥基萘等之萘酚類與甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、水楊醛等之醛類進行縮合而得之樹脂。本發明之酚醛樹脂也包括有：由聚對乙烯基酚樹脂、酚類及二甲氧基對二甲苯所合成之具苯二甲基之酚醛/芳烷樹脂、二環戊二烯改質酚醛樹脂、三酚甲烷縮合物等之樹脂。

上述苯酚樹脂中也以清漆型酚醛樹脂為佳，其中尤以清漆酚醛樹脂、清漆甲酚樹脂等為佳。

(A)成分及(B)成分之配合比例並無任何限定，而宜於使(B)成分相對於(A)成分佔可發揮作為硬化劑之作用時之數量的範圍內來配合(B)成分。

例如，(A)成分之環氧樹脂與(B)成分之具苯酚性氫氧基之化合物的當量比((B)之氫氧基數/(A)之環氧基數)並無限定，惟為了減少各自的未反應部分，而宜設定於0.7-1.3左右範圍內者。

(C)成分

本發明中作為難燃劑使用之(C)成分之交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物係可擴及使用公知化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

又，可使用本發明人合成之下述之交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物。如此之交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物係，使選自上述之通式(1)表示之環狀苯氧基磷氮聚合體及通式(2)表示之直鏈狀苯氧基磷氮聚合體所構成之群中至少之1種磷氮聚合體化合物，藉鄰苯撐基、間苯撐基、對苯撐基及通式(3)表示之雙苯撐基所構成之群中至少之1種交聯基進行交聯而成之化合物；且，(a)該交聯基係存在於磷氮聚合體化合物苯基脫離之2個氧原子間；(b)苯基之含有比例係以上述磷氮聚合體化合物(1)及/或(2)中之全部苯基總數為基準，佔50至99.9%；且(c)分子內不具自由氫氧基者。

本發明中，係宜使用於上述之分子內不具自由氫氧基之交聯磷氮聚合體化合物。

本發明中之「於分子內不具自由氫氧基」係指：分析化學便覽(改訂第3版、日本分析化學會編、丸善(股)公司、1981年)第353頁中所記載之經由酞酸酐與吡啶之乙醯化法定量時，自由氫氧基量小於檢測界限者。在此檢測界限意指：試料(本發明之交聯苯氧基磷氮聚合體化合物)每1g之氫氧基當量之檢測界限，進一步具體地說是指： 1×10^{-6} 氫氧基當量/g以下者。

此外，以上述之乙醯化方法分析本發明之交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物，也將剩餘之原料苯酚之氫氧基的量也一起計算時，原料苯酚可藉高速液體色譜法而加以定量，可專門對交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物中之自由氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

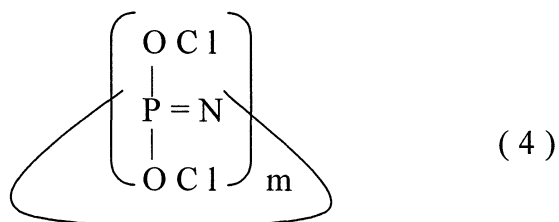
訂

線

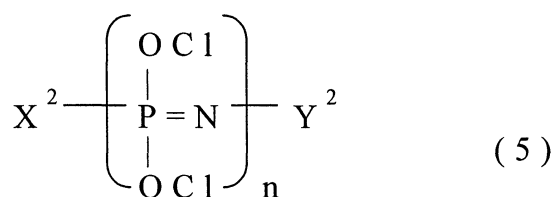
五、發明說明 (10)

氧基進行定量。

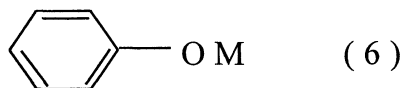
本發明之交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物係可藉下列方法製造者，即，使選自由通式(4)：



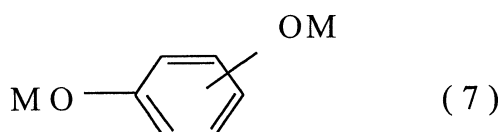
[式中， m 係同於前者]表示之環狀二氯磷氮聚合體及通式(5)：



[式中， X^2 為基 $-\text{N}=\text{PCl}_2$ 或基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ ， Y^2 為基 $-\text{PCl}_2$ 或基 $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 。 n 係同於前者。]所表示之直鏈狀二氯磷氮聚合體所構成之群中至少1種二氯磷氮聚合體化合物與選自由通式(6)：

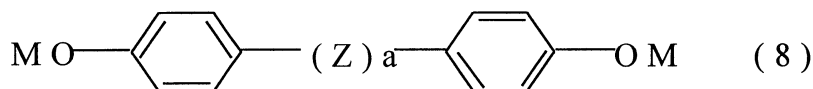


[式中， M 代表鹼金屬。]所表示之鹼金屬酚鹽、通式(7)



五、發明說明 (11)

[式中，M係同於前者]所表示之鹼金屬二酚鹽及通式(8)



[式中，Z、a及M係同於前者]所表示之鹼金屬二酚鹽所構成之群中至少之1種二酚鹽之混合物進行反應(第一程序)，其次於所得到之化合物上進一步加入上述鹼金屬酚鹽加以反應(第二程序)者。

在上述製造法中，當作一原料而使用之以通式(4)及通式(5)所示之二氯磷氮聚合體化合物係可照諸如特開昭57-87427號、特公昭58-19604號、特公昭61-1363號、特公昭62-20124號、H.R.Allcock著"Phosphorus-Nitrogen Compounds", Academic Press,(1972)、J.E.Mark、H.R.Allcock、R.West著"Inorganic Polymers"Prentice-Hall International,Inc.、(1992)等中所揭示之公知方法製造。

其中一例為：首先使氯苯或四氯乙烷與氯化銨及五氯化磷(或氯化銨、三氯化磷及氯)以120-130℃左右進行反應，且加以脫氯、氧化，而可製造出m為3-25且以通式(4)代表之二氯磷氮聚合體化合物或n為3-25且以通式(5)代表之二氯磷氮聚合體化合物。其等二氯磷氮聚合體化合物(二氯磷氮聚合體化合物低聚物)通常以混合物得到者。

又，將由依此所得之環狀及鏈狀之二氯磷氮聚合物寡體混合物蒸餾或再結晶，且於220-250℃下將六氯環三磷氮聚合物、八氯環四磷氮聚合物及十氯環五磷氮聚合物等之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

環狀之二氯磷氮聚合體化合物、六氯環三磷氮聚合物開環聚合，可製造出n為25-10000且以通式(5)代表之二氯磷氮聚合體化合物。

上述中所製造之二氯磷氮聚合體化合物係可單獨使用將環狀及鏈狀之二氯磷氮聚合物混合或分離者。

以通式(6)表示之鹼金屬酚鹽係可擴及使用習知公知之化合物，諸如鈉鹽及鋰鹽等等。其等鹼金屬二酚鹽係可單獨使用一種，也可並用2種以上者。

以通式(7)表示之鹼金屬二酚鹽中，兩個基—OM(M係同於上述者)係可位於鄰位、間位或對位之位置關係。該鹼金屬二酚鹽之具體例係諸如有：間苯二酚、對苯二酚、鄰苯二酚等之鹼金屬鹽。其中又以鈉鹽及鋰鹽為佳。該鹼金屬二酚鹽係可單獨使用一種，也可並用2種以上者。

以通式(8)表示之鹼金屬二酚鹽可為：4,4'-異丙叉二酚(雙酚A)、4,4'-磺醯基二酚(雙酚S)、4,4'-硫代二酚、4,4'-氧基二酚、4,4'-二酚等鹼金屬鹽等。其中又以鈉鹽及鋰鹽為佳。該鹼金屬二酚鹽係可單獨使用一種，也可並用2種以上者。

在本發明中，係可單獨使用各以通式(7)所表示之鹼金屬二酚鹽及通式(8)所表示之鹼金屬二酚鹽，也可將其等混合使用。

在本發明之製造法的第一程序中宜調整鹼金屬酚鹽及鹼金屬二酚鹽之使用量，使於二氯磷氮聚合體化合物中的氯原子藉鹼金屬酚鹽及鹼金屬二酚鹽之反應不致完全消

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

費，即二氯磷氮聚合體化合物中之氯原子經鹼金屬酚鹽及鹼金屬二酚鹽之反應仍舊殘留者，藉此，鹼金屬二酚鹽之兩—OM基(M為前述者)可與二氯磷氮聚合體化合物之磷原子相結合。在第一程序中鹼金屬酚鹽及鹼金屬二酚鹽之使用量係以二氯磷氮聚合體化合物之氯量為基準，以兩酚鹽之合計量佔通常的0.05-0.9當量左右，且以0.1-0.8當量左右為佳。

本發明之製造法的第二程序中宜調整鹼金屬酚鹽之使用量，以使於上述第一程序生成之化合物中的氯原子及自由氫氧基全部藉與鹼金屬酚鹽之反應完全消費者。本發明中鹼金屬酚鹽之使用量係以二氯磷氮聚合體化合物之氯量為準，通常佔1-1.5當量左右，且以1-1.2當量左右為佳。

在本發明中，鹼金屬酚鹽(第一程序及第二程序中所用之合計量)及鹼金屬二酚鹽之使用比例(鹼金屬二酚鹽/鹼金屬酚鹽、莫耳比)係通常為1/2000-1/4左右，且以1/20-1/6左右者為佳。

第一程序及第二程序之反應係各於通常室溫至150℃左右下進行，又以80至140℃左右之溫度為佳，且通常在1至12小時程度完畢，又以3至7小時左右結束。第一程序及第二程序之反應各可於通常苯、甲苯、二甲苯等之芳香族碳化氫類、單氯苯、二氯苯等之鹵化芳香族碳化氫等之有機溶媒中進行。

藉上述反應所製造之本發明的交聯苯氧基磷氮聚合體化合物係照諸如洗淨、過濾、乾燥等通常離析方法，可輕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

易由反應混合物進行離析及精製。

本發明之交聯苯氧基磷氮聚合體化合物之分解溫度係於250至350°C範圍內者。

又，本發明之交聯磷氮聚合體化合物中之苯基之含有比例係，以通式(1)之環狀苯氧基磷氮聚合物及/或通式(2)之直鏈狀苯氧基磷氮聚合物中之全部苯基之總數為準，佔50至99.9%，以佔70至90%者為佳。

上述通式(2)中之 n 係以於3至1000範圍內之整數為佳。

又，通式(2)中之末端基 X^1 及 Y^1 係依反應條件等之不同而改變，在通常的反應條件下，例如於非水之系中進行溫和反應時， X^1 形成 $-N=P(OPh)_3$ 、 Y^1 則形成 $-P(OPh)_4$ 之構造，且使水分或鹼金屬氫氧化物在一可存在於反應系內之反應條件或可產生轉移反應之過苛反應條件下進行反應時，形成除了 X^1 為 $-N=P(OPh)_3$ 、 Y^1 為 $-P(OPh)_4$ 之構造外，也可混合有 X^1 為 $-N=P(O)OPh$ 、 Y^1 為 $-P(O)(OPh)_2$ 之構造之狀態。

本發明之所(C)成分之交聯磷氮聚合體化合物之配合量係相對於上述(A)、(B)及(C)成分之合計量，須於0.01至30重量%範圍內。(C)成分之交聯磷氮聚合體化合物之配合量係少於0.01重量%時難以發揮難燃效果，反之超過30重量%時，將引起物性低落。在本發明中，(C)成分之交聯磷氮聚合體化合物之配合量係相對於上述(A)、(B)及(C)成分之合計量，宜於0.1至25重量%範圍，尤以於1至20重量%範圍內者為佳。

本發明中，(C)成分之特定的交聯苯氧基磷氮聚合體化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（ 15 ）

合物係由於不具氯及溴等鹵素，且實質上不具有二羥基化合物片端之羥，所以在分解或燃燒時，不會發生鹵化氫等對生物有害之氣體及煙霧。

又，配合有本發明之交聯苯氧基磷氮聚合體化合物，即可對環氧樹脂組成物及成形體附與優異的難燃性。

又，配合有本發明之交聯苯氧基磷氮聚合體化合物，即可得到具有半導體等電子零件用元件之密封材料上所要求之優異耐熱性、耐焊接裂化性、耐熱衝擊性、耐濕性等之環氧樹脂組成物。

(D)成分

本發明係於充填劑由吸濕性減低及強度提昇之觀點而言，須使用無機充填劑粉末。本發明中之(D)成分之無機充填劑粉末係可使用通常於電子零件用環氧樹脂組成物配合之無機充填劑粉末。

如此無機充填劑粉末係可為熔融氧化矽、結晶氧化矽、氧化鋁、鋯石、矽酸鈣、碳酸鈣、碳化矽、氮化硼、氧化鈹、氧化鋯、鈦白、黏土、雲母、滑石等粉體，或將其等施以球形化之粒珠等。其等物質係可單獨使用1種或混合2種以上使用者。

粉體之平均粒徑通常0.1-100 μm 左右。又，粒珠之平均粒徑通常為1-50 μm 左右，宜為1-10 μm 左右，尤以於2-5 μm 範圍內者為佳。

無機充填劑粉末之配合量係由吸濕性、線膨脹係數減低、強度提昇等觀點而言，係以於環氧樹脂組成物全部重

五、發明說明 (16)

量中，通常佔60-98重量%，且以70-95重量%為佳。

上述無機充填劑，係由線膨脹係數減低之觀點而言，宜為熔融二氧化矽，而由高熱傳導性之觀點而言則以氧化鋁為佳。無機充填劑之形狀係由成形時之流動性及模具摩損性之點而言係以粒珠為佳。

其他添加劑

本發明之樹脂組成物中，為促進(A)成分與(B)成分之硬化反應，係可配合硬化促進劑。

硬化促進劑係可擴及使用公知之硬化促進劑。此種硬化促進劑係可為：二環脒及其鹽、叔胺、咪唑、季銨鹽、有機膦、四苯基硼鹽等等。

二環脒及其鹽係可舉1,8-二氮雜環(5,4,0)十一烯-7,1,5-二氮雜環(3,4,0)壬烯-5等之二環脒及其等之酚鹽、辛鹽、烯酸鹽等為例。

叔胺係諸如有：三乙醇胺、四甲基丁烷二胺、四甲基戊烷二胺、四甲基己烷二胺、三乙撐二胺、二甲基苯胺、苯甲基二甲胺、二甲胺基乙醇、二甲胺戊醇等之氧基烷基胺、參(二甲胺基甲基)苯酚、正甲基嗎啉、正乙基嗎啉。

咪唑係可為：2-甲咪唑、2-乙咪唑、2-苯基咪唑、2-十一基咪唑、2-十七基咪唑、2-甲基-4-乙咪唑、2-苯基-4-甲咪唑、1-丁咪唑、1-丙基-2-甲咪唑、1-苯甲基-2-甲咪唑、1-氰乙基-2-甲咪唑、1-氰乙基-2-十一基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-吡嗪-2-甲咪唑、1-吡嗪-2-十一基咪唑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

季胺鹽係可為：十六基三甲基溴化銨、十六基三甲基氯化銨、十二基三甲基碘化銨、三甲基十二基氯化銨、苯甲基二甲基十四基氯化銨、苯甲基甲基棕櫚醯氯化銨、烯丙基十二基三甲基溴化銨、苯甲基二甲基硬脂醯溴化銨、硬脂醯三甲基氯化銨、苯甲基二甲基十四基銨乙酸鹽等等。

有機磷係可舉三丁磷、甲基二苯基磷、三苯基磷等為例。

四苯基硼鹽係可為：三苯基磷四苯合硼酸鹽、四苯基磷四苯合硼酸鹽、三乙胺四苯合硼酸鹽、正甲基嗎啉四苯合硼酸鹽、2-甲基-4-甲基咪唑四苯合硼酸鹽、2-乙基-1,4-二甲基咪唑四苯合硼酸鹽等之四苯合硼酸鹽等等。

上述之硬化促進劑中係以有機磷、四苯合硼酸鹽為佳，尤以三苯基磷、三苯基磷四苯合硼酸鹽、三乙胺四苯合硼酸鹽等為佳。

本發明係於不妨礙環氧樹脂組成物性能之範圍內，可進一步添加另一添加劑。例如可適當添加及配合天然蠟類(如加洛巴蠟等)、合成蠟類、高級脂肪酸、高級脂肪酸之金屬鹽、醯基疊氮、酯類、石蠟類等之脫模劑；氯化石蠟、溴化甲苯、六溴苯、三氧化銻等之難燃劑、碳黑、紅色氧化鐵等之著色劑；環氧矽烷、胺基矽烷、脲基矽烷、乙烯基矽烷、烷基矽烷、有機鈦酸鹽、鋁醇鹽等之耦合劑等。

進而，在不妨礙本發明之樹脂組成物的性能之範圍內，也可併用選自氫氧化鋁、氫氧化鎂及硼酸鋅等至少1種難燃劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

本發明之環氧樹脂組成物中可配合纖維狀物質。配合有纖維狀物質之環氧樹脂組成物係可作為纖維強化塑膠使用。

纖維狀物質並無特別限制，可使用任一公知之物質，諸如有氧化鋁纖維、碳纖維、碳化矽纖維、氮化矽纖維、玻璃纖維、鈦酸鉀纖維、鈦酸鈉纖維、矽灰石、二氧化鈦纖維、硼酸鎂纖維、硼酸鋁纖維等之無機纖維、芳族聚醯胺纖維、聚乙烯醇纖維、聚丙烯腈纖維、聚酯纖維、聚烯烴纖維、聚烯丙酸酯纖維、超高分子量聚乙烯纖維等之有機合成纖維等等。上述之纖維狀物質可單獨使用1種，也可混合2種以上使用。

也可將上述之纖維狀物質加工成綾織、平織、朱子織等之織布、不織布、抄製薄片等之薄片狀者，於此浸泡本發明之環氧樹脂組成物後，再利用於各種用途上。又，於紙浸漬本發明之環氧樹脂組成物使用也可。

進而按本發明，本發明之環氧樹脂組成物中也可含有板狀、纖維狀及粉末狀的導電性無機物質1種或2種以上，板狀、纖維狀及粉末之介電性無機物質1種或2種以上。藉上述之無機物質的配合，可作為具有導電性或介電性之機能性材料使用。

本發明之樹脂組成物係只要可將各種原材料混合且均勻分散者，可使用任一方法加以調製一般手法係諸如有藉混料器等將預定配合量之原材料充分混合後，進一步藉混合輥或擠出機等進行溶融混練後，再進行冷卻、粉碎之方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

法。

本發明之環氧樹脂組成物係可使用與習知之環氧樹脂同樣之形態，以諸如成形物、漿糊、溶液等形態使用在密封材料、絕緣材料、補強材料、保護材料、被覆材料、斷熱材、防音材、黏著劑、塗料等。

本發明之環氧樹脂組成物係可適用於由習知且實質上全部之電子零件用途上，尤其是在於半導體等之電子零件用元件之密封材料、配線板之基板材料等之用途為佳。

利用本發明之樹脂組成物以密封電子零件用元件諸如IC元件等時，可擴及採用迄今公知之方法。例如可在導線框架、佈線完畢的帶載體、配線板、玻璃、矽晶圓等之支持構件上安裝半導體晶片、晶體管、二極管、閘流晶體管等的能動元件、電容器、阻抗體、線圈等之被動元件等之IC元件，與事前形成之電路圖案相連續，進一步利用本發明之樹脂組成物之溶液或漿糊密封之，以製造電子零件。

安裝方法上並無特別限制，例如可採用導線框架包裝、面實裝包裝[SOP(small outline package)、SOJ(small outline j-leaded package)、QFP(quad flat package)、BGA(ball grid array)等]、CSP(chip size/scale package)等方法。

與電路圖案之接續方法也並無特別限制，例如可採用的有線接式、TAB(tape automated bonding)接續、倒裝(flip chip)接續等公知之方法。

密封方法係以低壓轉移成形法為最常見的，當然也可使用注射成形法、壓縮成形法、澆鑄成型法等。此時，可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

因應用以安裝元件之支持構件的種類、安裝用之元件的種類、安裝方法、接續方法、密封方法等各種條件，適當改變本發明樹脂組成物之組成。

又，欲於支持構件上安裝IC元件、焊球、導線框架、熱噴器、加強板等零件時，也可使用本發明之樹脂組成物作為黏著劑使用。

進而也可事先將本發明樹脂組成物形成成薄膜狀，將該薄膜作為諸如二次安裝用密封材料使用。

以如此方法製造之電子零件係可舉諸如將於帶載體上以沖壓接續之半導體晶片以本發明之樹脂組成物密封而成之TCP(tape carrier package)為例。又，諸如有：於形成於配線板或玻璃上之配線上，將以金屬線接、倒裝接續、焊接等接續之半導體晶片、積體電路、大規模積體電路、電晶管、二極管、閘流晶體管等之能動元件、電容器、阻抗體、線圈等之被動元件等、以本發明之樹脂組成物密封之COB模組、積體IC、多晶片模組等等。

本發明之樹脂組成物作為配線板用之基板材料使用時，也可依迄今公知之方法同樣實施。例如只要在紙、玻璃纖維布及芳族聚醯胺纖維布等之基材浸泡之，以製造預浸玻璃絲布，再將該預浸玻璃絲布作為配線板用之基板材料即可。又，也可將本發明之樹脂組成物形成薄膜狀，再將該薄膜作為配線板用之基板材料。此時，配合導電性物質或介電性物質時，也可作為導電性層、異向導電性層、導電率控制層、介電性層、異向介電性層、介電率控制層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

等之機能性膜。進而，也可作為形成於樹脂製沖壓或通孔內側之導電性層使用者。

將預浸漬玻璃絲布或薄膜積層以製造配線板時，也可將本發明之樹脂組成物作為黏著劑使用。此時也與薄膜化時同樣，可包含導電性無機物質、電介性無機物質等。

本發明中，可僅以選擇本發明之樹脂組成物浸泡於基材中而成之預浸玻璃絲布及由本發明之樹脂組成物成形而成之薄膜中至少1種製造配線板，也可就上述材料與選擇習知之配線板用預浸玻璃絲布及薄膜中至少1種併用者。

對配線板而言並無特別限制，可為剛硬型或可撓型，在形狀上也可適當選擇薄片狀或薄膜狀迨至板狀者。更具體而言，係諸如有鍍銅層壓板、複合式鍍銅層壓板、可撓式鍍銅層壓板、組合型多層印刷配線板、可撓式印刷配線板、具載體之樹脂膜、黏著薄片等等。

本發明之樹脂組成物係於各種電子零件上，也可作為圖案形成用墨水等使用。特別是宜供配線板之用，除此之外也可用於TFT液晶及場致發光等等。

本發明之環氧樹脂組成物，除上述以外之電子零件用途，其餘者係如下所述，即：

用以構成連接器、繼電器、電容器、開關、線圈繞線管、偏向軛鐵、CCD(電荷耦合元件)、LED(發光二極體)等之電氣/電子/通信機器之機構零件之一部分或全部之材料；

電池、變壓器、馬達、天線線圈等之絕緣材料；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(22)

用以構成液晶顯示器、EL顯示器、電漿顯示器、主動矩陣液晶顯示器等之各種顯示器、光耦合器、光隔離器等之光結合半導體裝置之機構零件之一部分或全部分之材料。機構零件係可為偏向板、玻璃基板、電極基板、配向膜、液晶層、濾色器、反射板、基板用導電性層、電極用導電性層、阻擋層等等；

用以構成智慧卡、智慧接頭等之各種IC卡之一部分或全部之材料。

進而，本發明之環氧樹脂組成物不只作為上述之電子零件之材料，還可在使用有環氧樹脂之各種用途上與習知之環氧樹脂同樣使用之。具體而言係諸如有電氣/電子/通信機器、精密機器、輸送機器、製造機器、家庭用品、土木建築資材等用途。更具體而言係如下列者，即：

電氣/電子/通信機器領域：

用以構成印表機、電腦、文書處理機、鍵盤、小型情報終端機(PDA)、電話機、行動電話、傳真機、影印機、電子式現金登錄機(ECR)、電子計算機、電子式記事本、電子字典等OA機器、洗衣機、冰箱、炊飯器、吸塵器、微波爐、照明器具、冷氣機、熨斗、電爐暖桌等家電製品、電視機、收音機、VTR、攝影機、輪轉機、數位式攝影機、收錄音機、錄放音機、MD放音機、CD放音機、DVD放映機、LD放映機、HDD(硬碟)、揚音器、導航器、液晶顯示器及其驅動器、EL顯示器、電漿顯示器等之AV製品等之殼體、機構零件及構造零件之一部分或全部之材料；電線、

五、發明說明（ 23 ）

電纜等之被覆材；用以收容電阻、熱敏電阻、保險絲等之電氣元件之殼體、用以構成馬達用之軸承、隔件、點式印表機用線導等之滑動零件之一部分或全部之材料。

精密機器領域：

用以構成鐘錶、顯微鏡、照相機等之殼體、機構零件或構造零件之一部分或全部之材料。

交通機器領域：

用以構成遊艇、舟艇等船舶、電車、汽車、自行車、機車、飛機等之車體、機構零件或零件(框架、管、軸、可動板、門貼板、遮光板、輪蓋、吊環、吊環皮帶等)之一部分或全部之材料、各種交通機器之裝潢零件(臂停止件、安裝架、遮光板、墊被等)之一部分或全部之材料。

製造機器領域：

用以構成機械手、滾筒、輥軸、隔件、絕緣子、墊圈、止推墊、齒輪、繞線圈、唧筒構件、汽缸構件、滑輪、泵構件、軸承、軸構件、板彈簧、蜂窩構造材、遮蔽模具、分電盤、防水墊等之機構零件或構造零件之一部分或全部之材料；用以構成水槽、淨化槽、旋轉槽等之工業用槽類或管類、樹脂型安全帽等之一部分或全部之材料。

家庭用品領域：

用以構成羽毛球或網球之球拍框、高爾夫球桿的桿頭、曲棍球之曲棍、滑雪之撐竿或板、滑雪板、滑冰板、釣魚桿、球棒、帳篷的支柱等之運動休閒用品、浴槽、洗面器、便器、其等付屬品等之衛生器、墊子、水桶、水管

五、發明說明(24)

等之一部分或全部之材料；設於家具之天板或桌子等之表面之耐熱積層體材料；家具、櫥櫃等之化妝材。

土木建築資材領域：

各種建造物之內外裝潢材、屋頂材、地板材、壁紙、窗玻璃、窗玻璃之密封材、混凝土構造建築物(混凝土製橋腳、混凝土製支柱等)或混凝土構造物(混凝土製柱、壁面、道路等)之補強材、地下水管等之管路補修材。

其他方面還可將由本發明之樹脂組成物所形成之薄膜或容器等使用在食品資材、農林水產資材、醫療用品等。

本發明之最佳實施形態

以下，揭露實施例及比較例，可進一步明瞭本發明，但本發明之範疇並不限定於其等實施例者。又，以下各例中若無特別說明時，則「份」係表示重量份，而「%」則為重量%。又，「-Ph-」係表示苯撐基，而「Ph」則代表苯基。

後述之實施例及比較例中係使用有如下列所示之材料。

(1)環氧樹脂

清漆甲酚樹脂型環氧樹脂：環氧當量200、軟化點67℃
(埃皮科特(Epikote)180S65、油化雪爾環氧(股)公司製)

烷基取代雙酚型環氧樹脂(4,4'-雙(2,3-環氧丙氧基)-3,3',5,5'-四甲基二苯基)：環氧當量188、融點106℃

(2)含苯酚性氫氧基之化合物

清漆型酚醛樹脂：氫氧基當量106、軟化點83℃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

苯酚-芳烷樹脂(三井化學製；米雷克斯XL-225)：氫氧基當量167、軟化點70℃

(3)磷氮聚合體化合物：後述之合成例1-4中所示之交聯或非交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物。

合成例1

具有建基於對苯撐基之交聯構造之苯氧基磷氮聚合體化合物(以下簡稱為「FR-1」)之合成

將1.1莫耳(103.5g)之苯酚、1.1莫耳(44.0g)之氫氧化鈉、水50g及甲苯500ml之混合物加熱並進行回流，只將水排出於系外，以調製鈉酚鹽之甲苯溶液。

與前述反應並行，在2升四口燒瓶中放入0.15莫耳(16.5g)之對苯二酚、1.0莫耳(94.1g)之苯酚、1.3莫耳(31.1g)之氫氧化鋰、水52g及甲苯600ml之混合物，進行加熱並加以回流，且將水排出系外，以調製對苯二酚及苯酚之鋰鹽的甲苯溶液。在30℃下朝該甲苯溶液一邊攪拌一邊滴下含有二氯磷氮聚合體低聚物(3量體72%、4量體15%、5量體及6量體8%、7量體3%、8量體以上2%之混合物)1.0單元莫耳(115.9g)之20%氯苯溶液580g後，再以110℃攪拌4小時，進行反應。接著，一邊攪拌一邊添加先前調製之鈉酚鹽之甲苯溶液後，再以110℃持續反應8小時。

反應結束後，將反應混合物以3%氫氧化鈉水溶液1.0升洗3次，其次，以水1.0升洗3次後，在減壓下濃縮有機層。將所得之生成物在80℃、266Pa以下進行濃縮乾固，得到211g之白色粉末。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

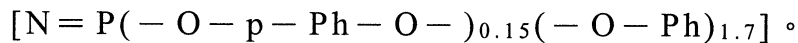
裝

訂

線

五、發明說明 (26)

上述中所得之交聯苯氧基磷氮聚合體化合物之加水分解係0.01%以下，由含磷率及CHN元素分析可知，最終物之組成為：



重量平均分子量(Mw)係以聚苯乙烯換算(依GPC分析)，為1100，以TG/DTA分析時未示出明確之融點，分解開始溫度係306℃，5%重量減少溫度係311℃。

又藉乙醯化法以進行剩餘的羥基之定量，結果可知，係於檢測界限(樣本每1g之羥基當量： 1×10^{-6} 當量/g)以下。

合成例2

具有建基於2,2-雙(對氧苯撐基)異丙叉基之交聯構造之苯氧基磷氮聚合體化合物(以下簡稱為「FR-2」)之合成

將苯酚0.7莫耳(65.9g)及甲苯500ml放入1升四口燒瓶中，在攪拌下並將內部液溫維持在25℃，將金屬鈉0.65克原子(14.9g)剪成細段後投入之。投入完畢後攪拌到金屬鈉完全消失，持續攪拌8小時。

與前述反應並行，在3升四口燒瓶中放入雙酚A 0.25莫耳(57.1g)、苯酚1.1莫耳(103.5g)及四氫呋喃(THF)800ml，並在攪拌下且將內部液溫維持在25℃下，將金屬鋰1.6克原子(11.1g)剪成細段後投入之。放置完畢後以61-68℃攪拌到金屬鋰完全消失，持續攪拌8小時。一邊攪拌且將內部液溫維持在20℃以下之狀態，一邊花1小時朝上述漿液滴下含有二氯磷氮聚合體低聚物(3量體72%、4量體15%、5量體及6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

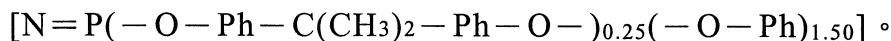
線

五、發明說明 (27)

量體 8%、7 量體 3%、8 量體以上 2% 之混合物) 1.0 單元莫耳 (115.9g) 之 30% 氯苯溶液 386g 後，再以 80℃ 攪拌 4 小時，進行反應。接著，一邊攪拌且將內部液溫維持在 20℃，一邊花 1 小時添加另外調製之鈉酚鹽溶液後，再以 80℃ 持續反應 10 小時。

反應結束後，將反應混合物濃縮，除去 THF，重新加入甲苯 1 升。將該甲苯溶液以 2% 氫氧化鈉水溶液 1 升洗 3 次。其次，以水 1 升洗 3 次後，在減壓下濃縮有機層。將所得到之生成物在 80℃、266Pa 以下進行濃縮乾固，得到 230g 之白色粉末。

上述中所得之交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物之加水分解氯係 0.01% 以下，由含磷率及 CHN 元素分析可知，最終物之組成為：



重量平均分子量 (Mw) 係以聚苯乙烯換算 (依 GPC 分析)，為 1140，以 TG/DTA 分析時未示出明確之融點，分解開始溫度係 310℃，5% 重量減少溫度係 315℃。

又，藉乙醯化法以進行剩餘的羥基之定量，結果可知，係於檢測界限 (樣本每 1g 之羥基當量： 1×10^{-6} 當量/g 以下) 以下。

合成例 3

具有建基於 4,4-磺醯二苯撐基 (雙酚 S 殘基) 之交聯構造之苯氧基磷氮聚合體化合物 (以下簡稱為「FR-3」) 之合成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

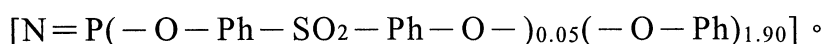
五、發明說明 (28)

將苯酚 0.4 莫耳 (37.6g) 及四氫呋喃 (THF) 500ml 放入 1 升四口燒瓶中，在攪拌下並將內部液溫維持在 25℃，將金屬鈉 0.45 克原子 (9.2g) 剪成細段後投入之。投入完畢後攪拌到金屬鈉完全消失，持續攪拌 5 小時。

與前述反應並行，在 1 升四口燒瓶中，將苯酚 1.7 莫耳 (160.0g) 及雙酚 S 0.05 莫耳 (12.5g) 溶解於 THF 500ml，並在 25℃ 以下將金屬鈉 1.8 克原子 (41.1g) 投入之，俟投入完畢後花 1 小時昇溫至 61℃，以 61-68℃ 持續攪拌 6 小時，調製鈉酚鹽溶液。一邊攪拌且在 25℃ 以下之冷卻狀態下，一邊將上述溶液滴落於含有二氯磷氮聚合體低聚物 (3 量體 72%、4 量體 15%、5 量體及 6 量體 8%、7 量體 3%、8 量體以上 2% 之混合物) 1.0 單元莫耳 (115.9g) 之 20% 氯苯溶液 580g 後，再以 71-73℃ 攪拌 5 小時，進行反應。

接著，將先前調製好的鈉酚鹽溶液滴下後，再以 71-73℃ 持續反應 10 小時。反應結束後，將反應混合物濃縮，再溶解於氯苯 500ml 後，以 5% NaOH 水洗 3 次，接著進行 5% 硫酸洗淨，5% 碳酸氫鈉水洗淨，水洗 3 次後，在 266Pa 以下進行濃縮乾燥硬化，得到白色固體 220g 之白色粉末。

上述中所得之交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物之加水分解氯係 0.01% 以下，由含磷率及 CHN 元素分析可知，最終物之組成為：



重量平均分子量 (Mw) 係以聚苯乙烯換算 (依 GPC 分析)，為 1070，以 TG/DTA 分析下之融點 (Tm) 為 103℃，分解

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

開始溫度係334℃，5%重量減少溫度係341℃。

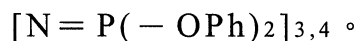
又，藉乙醯化法以進行剩餘的羥基之定量，結果可知，係於檢測界限(樣本每1g之羥基當量： 1×10^{-6} 當量/g以下)以下。

合成例4

苯氧基磷苯聚合體($[N = P(-O\text{Ph})_2]_3$ 及 $[N = P(-O\text{Ph})_2]_4$ 之混合物，以下簡稱為「FR-4」)之合成

依照記載於H.R.Allcock所著之"Phosphorus-Nitrogen Compounds", Academic Press, (1972), 151中之方法來製造FR-4。

即，朝含有二氯磷氮聚合體低聚物(3量體62%、4量體38%之混合體)1.0單元莫耳(115.9g)之20%氯苯溶液580g裡一邊攪拌一邊添加鈉酚鹽之甲苯溶液後，以110℃反應10鐘頭。生成物之剩餘氯量係 $< 0.01\%$ ，且確認為以下之化合物；



實施例1-6

就環氧樹脂、含有苯酚性氫氧基之化合物、交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物(合成例1-3中所示之化合物、FR-1至3)、熔融二氧化矽(平均粒徑 $17.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 之碎片狀二氧化矽)、三苯基磷、加洛巴蠟、碳黑及 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(耦合劑)以表1中所示之重量比配合，製造本發明之環氧樹脂組成物。

其次，對本發明之環氧樹脂組成物，以混練溫度80-90

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（ 30 ）

℃，混練時間10分鐘之條件進行輥混合，製造實施例1至6之成形材料。

比較例1及2

除了難燃劑係使用非交聯式苯氧基磷苯聚合體化合物（合成例4中所示之化合物、FR-4）外，其餘係與實施例同樣，以表1所示之配合製作比較例1及2之成形材料。

比較例3

除了難燃劑係使用縮合磷酸酯（CR-741、大八化學工業（股）公司製、以下簡稱為FR-5）以外，其餘的係與實施例同樣，以示於表1之配合，製作比較例3之成形材料。

比較例4及5

除使用環氧當量375、軟化點80℃、含溴量48重量%之溴化雙酚A型環氧樹脂及三氧化銻外，其餘係與實施例同樣，以示於表1之配合，製作比較例4、5之成形材料。

將上述之實施例及比較例所得之各成形材料之特性以下列方法進行評價。

(1)熱時硬度

使用用以形成直徑100mm、厚度3mm之圓板之模具，藉轉移沖壓且以 $180\pm 3^{\circ}\text{C}$ 、 $6.9\pm 0.17\text{MPa}$ 、90秒之條件形成成形材料，藉肖式硬度計（D型）求取剛成形後之成形品之熱時硬度。又，熱時硬度之值係評價為數字愈高則表示愈好。熱時硬度係耐熱衝擊性之指標。

(2)吸水率

為評價耐濕性而測定吸水率。

五、發明說明 (31)

製造依 JIS-K-6911 且直徑 50mm、厚度 3mm 之圓板，又以 85℃、85%RH 之條件進行加濕，由一定時間後之重量變化以求之。

(3) 黏著性

在 30 μ m 之鋁箔上藉轉移沖壓且以 180 $\pm$ 3℃、6.9 $\pm$ 0.17 MPa、90 秒之條件形成成形材料，隨後，測定朝鋁箔之 90 度方向的剝離強度。

(4) 難燃性

使用用以成形厚度 1/16 寸(約 1.6mm)之試驗片之模具，藉轉移沖壓且以 180 $\pm$ 3℃、6.9 $\pm$ 0.17MPa、90 秒鐘之條件形成成形材料，隨後經 180 $\pm$ 5℃ 及 5 小時後進行硬化。評價係依據 UL94-V0 試驗法而進行的。

UL-94 之難燃性試驗方法係指於 5 個試驗片點上火後，以迄至火熄之時間(第 1 次)、再一次點火後迄至火熄之時間(第 2 次)、餘輝(後輝)之時間及落滴性進行評價，本發明中係記載著 5 個試驗片火熄為止之合計時間(兩次量)(表 1 中為 10 個(5 個 $\times$ 2 次)試驗片之燃燒時間總計(sec))。熄火時間之合計時間在 50 秒以下時評價為 V-0，同樣是 V-0，其熄火時間之合計時間愈短，表示其難燃性愈高。

(5) 高溫放置特性

為評價耐熱性，而檢查其高溫放置特性。

使用外形尺寸 5 $\times$ 9(mm) 且具 5 μ m 之氧化膜之矽底基上形成有線/間隔為 10 μ m 之鋁配線之測試用元件，以銀漿連續於部分鍍銀之 42 合金之導線框架，且藉熱聲型線接器在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

200℃ 下且以 Au 線將元件之黏著墊及內部導線相連接。之後，藉轉移成形製作 16 針型 DIP (Dual Inline Package)，將所得之試驗用 IC 保管在 200℃ 之高溫槽，並於每一定時間取出，進行導通試驗，調查其不良數量。又，評價用 IC 包裝之成形係藉轉移沖壓且以 $180 \pm 3^\circ\text{C}$ 、 $6.9 \pm 0.17\text{MPa}$ 、90 秒鐘之條件而形成成形材料，隨後經 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ 及 5 小時後，進行硬化。

將所得之評價結果示於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

成 分		實 施 例						比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
(A)	清漆甲酚樹脂型環氧樹脂	100.0	100.0	100.0	—	—	—	100.0	—	100.0	85.0	—
	烷基取代雙酚A型環氧樹脂	—	—	—	100.0	100.0	100.0	—	100.0	—	—	85.0
(B)	溴化雙酚 A 型環氧樹脂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15.0	15.0
	清漆型苯酚樹脂	53.0	25.0	38.0	—	—	—	53.0	—	53.0	49.0	—
(C)	酚醛/芳烔樹脂	—	—	—	89.0	48.0	66.0	—	88.8	—	—	82.0
	苯氧基磷氮聚合體化合物	37.0	—	—	35.0	—	—	—	—	—	—	—
	FR-1	—	37.0	—	—	35.0	—	—	—	—	—	—
	FR-2	—	—	—	—	—	35.0	—	—	—	—	—
	FR-3	—	—	37.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	FR-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	FR-5	—	—	—	—	—	—	37.0	35.0	—	—	—
難燃劑	三氧化鋁	—	—	—	—	—	—	—	—	37.0	—	—
										10.0	—	5.0
(D)	熔融二氧化矽	594.0	594.0	594.0	594.0	594.0	594.0	594.0	1322.0	594.0	501.0	1119.0
	三苯基磷	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.5
	加洛巴蠟	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	破黑	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	耦合劑	3.0	3.0	3.0	4.5	4.5	4.5	3.0	4.5	3.0	3.0	4.5
	(D)成分量(重量%)	75.0	77.7	76.4	71.8	75.5	73.8	75.0	85.0	75.0	75.0	85.0
	(C)成分量(重量%)	4.7	4.8	4.8	4.2	4.5	4.4	4.7	2.3	4.7	—	—
試驗結果	難燃性 L94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	UL94:10 試驗片之燃燒時間總計(sec)	0	0	0	0	0	0	30	28	32	20	19
	熱時硬度	78	80	81	82	81	82	78	74	68	85	78
	吸水率 (72h、%)	0.08	0.07	0.06	0.05	0.06	0.04	0.26	0.18	0.41	0.29	0.2
	黏著性 (N/m)	350	360	365	790	790	800	350	770	290	310	710
	高溫放置特性	200h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	400h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	1/10	5/10
	600h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	5/10	3/10	10/10
	800h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	1/10	1/10	10/10	8/10	—

表 2

五、發明說明 (34)

配合有本發明之交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物之實施例1-6係與配合有非交聯式磷氮聚合體化合物之比較例1及2比較，又與配合有縮合磷酸酯之比較例3相比較時，其熱時硬度提高，吸水率較低，黏著強度及高溫放置特性提昇。又，溴化雙苯酚A型環氧樹脂與含三氧化銻之比較例4、5相比、其高溫放置特性極為提昇者。

特別是實施例4-6係使用有具雙苯基骨架之烷基取代之雙苯酚型環氧樹脂，因此黏著性也良好。

每一配合有本發明之交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物之實施例之高溫放置特性為良好，且具有優異的難燃性。

發 明 效 果

本發明之環氧樹脂組成物係不含鹵素及銻，且具有優異的難燃性。藉用本發明之環氧樹脂組成物，以密封LSI、超LSI等之電子零件用元件時，在成形性及耐熱衝擊性良好，可得到一於耐濕性、耐熱性等長期信賴性極優之電子零件，其工業價值非常大。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：環氧樹脂組成物及電子零件)

本發明之環氧樹脂組成物係含有：(A)環氧樹脂、(B)含苯酚性氫氧基之化合物、(C)交聯苯氧基磷氮聚合體化合物及(D)無機充填劑粉末；其中該(C)成分之配合量係相對於(A)、(B)及(C)成分之合計量，佔0.01-30重量%，且，(D)成分之配合量係相對於(A)、(B)、(C)及(D)成分之合計量，佔60-98重量%者。本發明之環氧樹脂組成物及成形體係不含鹵素及銻且具優異的難燃性。採用本發明之環氧樹脂組成物以密封LSI、超LSI等電子零件用元件，即可得到在耐熱性、耐濕性、耐熱衝擊性等各種性能上都優異的電子零件。

英文發明摘要(發明之名稱：EPOXY RESIN COMPOSITION AND ELECTRONIC PARTS)

The epoxy resin composition of the present invention comprises an epoxy resin (A), a phenolic hydroxyl group-containing compound (B), a crosslinked phenoxyposphazene compound (C) and an inorganic filler powder (D), the amount of component (C) being in the range of 0.01 to 30 wt.% based on the total amount of the components (A), (B) and (C), and the amount of component (D) being in the range of 60 to 98 wt.% based on the total amount of the components (A), (B), (C) and (D). The epoxy resin composition of the present invention and the molded articles produced therefrom are halogen- and antimony-free and superior in flame resistance. The epoxy resin composition of the present invention is useful for encapsulating or potting LSI (large-scale integration) chips, VLSI (very-large-scale integration) chips or like electronic parts to provide the electronic parts with the excellent properties such as heat resistance, thermal shock resistance, moisture resistance, etc.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

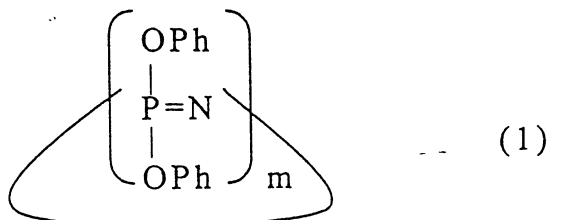
線

六、申請專利範圍

第 90100639 號專利申請案 申請專利範圍修正本 91 年 11 月 8 日

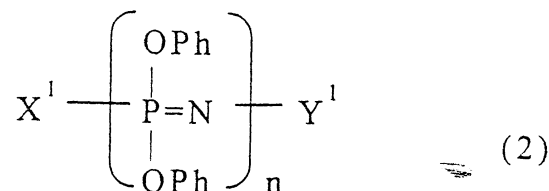
1. 一種環氧樹脂組成物，其係以(A)環氧樹脂、(B)含苯酚性氫氧基之化合物、(C)交聯式苯氧基磷氮聚合體化合物、及(D)無機填充劑為必要成分；其中該(C)成分之配合量係相對於前述(A)、(B)及(C)成分之合計量，佔0.01-30重量%，且，該(D)成分係相對於前述(A)、(B)、(C)及(D)成分之合計量，佔60-98重量%，其中該(C)成分之交聯式磷氮聚合體化合物，係使選自後述之通式(1)表示之環狀苯氧基磷氮聚合體及後述之通式(2)表示之直鏈狀苯氧基磷氮聚合體所構成之群中至少之1種磷氮聚合體化合物，藉鄰苯撐基、間苯撐基、對苯撐基及後述之通式(3)表示之雙苯撐基所構成之群中至少之1種交聯基進行交聯而成之化合物；

且，(a)該交聯基係存在於磷氮聚合體化合物苯基脫離之2個氧原子間；(b)苯基之含有比例係以上述磷氮聚合體化合物(1)及/或(2)中之全部苯基總數為基準，佔50至99.9%；且(c)分子內不具自由氫氧基者；

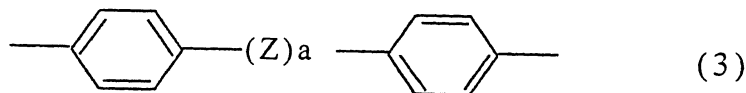


[式中，m係表示3~25之整數；Ph為苯基]

六、申請專利範圍



[式中， X^1 係表示基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 或基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OPh}$ ； Y^1 則為基 $-\text{P}(\text{OPh})_4$ 或基 $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$ ； n 係表示3至10000之整數；Ph係同於前述者]



[式中，Z係 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ ，或 $-\text{O}-$ ；a為0或1]。

2. 如申請專利範圍第1項之環氧樹脂組成物，其中該(A)成分之環氧樹脂係選自由酚醛清漆型環氧樹脂、溴化酚醛清漆型環氧樹脂、正甲酚清漆型環氧樹脂、酚清漆型環氧樹脂、雙酚A型環氧樹脂、溴化雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚AD型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、烷基取代之雙酚型環氧樹脂；苯酚型環氧樹脂、脂肪族環氧樹脂、縮水甘油酸酯系環氧樹脂；雜環式環氧樹脂及其等改質環氧樹脂所構成之群中至少1種者。
3. 如申請專利範圍第1項之環氧樹脂組成物，其中該(A)成分之環氧樹脂係選自由酚醛清漆型環氧樹脂及烷基取代之雙酚型環氧樹脂所構成之群中至少1種者。

六、申請專利範圍

4. 如申請專利範圍第1項之環氧樹脂組成物，其中該(B)成分係具苯酚性氫氧基之化合物。
5. 如申請專利範圍第4項之環氧樹脂組成物，其中該(B)成分之具苯酚性氫氧基之化合物為苯酚樹脂。
6. 如申請專利範圍第5項之環氧樹脂組成物，其中該環氧樹脂係選自由酚醛清漆型樹脂及甲酚清漆型樹脂所構成之群中至少1種者。
7. 如申請專利範圍第4項之環氧樹脂組成物，其係配合有前述(A)成分之環氧樹脂及(B)成分之具苯酚性氫氧基之化合物，使(B)成分之氫氧基數/(A)成分之環氧基數之比在於0.7-1.3範圍內者。
8. 如申請專利範圍第1項之環氧樹脂組成物，其中該(D)成分之無機填充劑係選自熔融二氧化矽及氧化鋁所構成之群中至少1種者。
9. 如申請專利範圍第8項之環氧樹脂組成物，其中該(D)成分之無機填充劑為熔融二氧化矽。
10. 一種密封材料，其係供電子零件用元件之用者，由申請專利範圍第1至9項中任一項之環氧樹脂組成物所構成者。
11. 如申請專利範圍第10項之密封材料，其中該電子零件用元件為半導體。
12. 一種電子零件，其係使用申請專利範圍第1至9項中任一項之環氧樹脂組成物為密封材料者。