



(21)申請案號：104134608

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 22 日

(51)Int. Cl. : C07F9/54 (2006.01)

C08G59/68 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08K5/50 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

H01L23/31 (2006.01)

(30)優先權：2014/10/22 南韓

10-2014-0143638

2015/04/24 南韓

10-2015-0058072

(71)申請人：三星 SDI 股份有限公司 (南韓) SAMSUNG SDI CO., LTD. (KR)
南韓

(72)發明人：金民兼 KIM, MIN GYUM (KR)；勸冀嫻 KWON, KI HYEOK (KR)；李東桓 LEE, DONG HWAN (KR)；鄭主泳 CHUNG, JOO YOUNG (KR)；千晉敏 CHEON, JIN MIN (KR)；崔振佑 CHOI, JIN WOO (KR)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

US 2014/0179827A1

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 73 頁

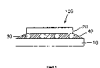
(54)名稱

磷化合物、製備其的方法、包括其的環氧樹脂組成物以及由其製備的半導體裝置

PHOSPHONIUM COMPOUND, METHOD FOR PREPARING THE SAME, EPOXY RESIN COMPOSITION COMPRISING THE SAME AND SEMICONDUCTOR DEVICE PREPARED FROM THE SAME

(57)摘要

一種磷化合物、製備其的方法、包括其的環氧樹脂組成物以及由其製備的半導體裝置。磷化合物由式 1 表示：[式 1]



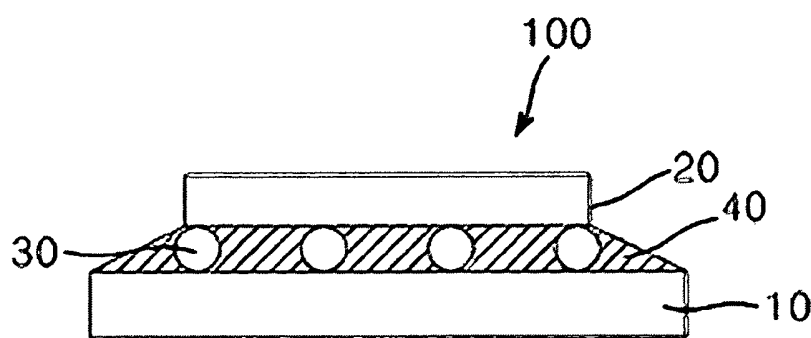
其中 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 各自獨立地是經取代或未經取代的 C1 到 C30 脂肪族烴基、經取代或未經取代的 C6 到 C30 芳香族烴基或經取代或未經取代的包含雜原子的 C1 到 C30 烴基；X₁ 和 X₂ 各自獨立地是經取代或未經取代的 C6 到 C30 亞芳基、經取代或未經取代的 C3 到 C10 亞環烷基或經取代或未經取代的 C1 到 C20 亞烷基；R₅ 和 R₆ 各自獨立地是氫、烴基、C1 到 C20 烷基、C6 到 C30 芳基、C3 到 C30 雜芳基、C3 到 C10 環烷基、C3 到 C10 雜環烷基、C7 到 C30 芳烷基或 C1 到 C30 雜烷基；並且 m 是 0 到 5 的整數。

A phosphonium compound, a method for preparing the phosphonium compound, an epoxy resin composition including the same, and a semiconductor device prepared from the same are provided. The phosphonium compound is represented by Formula 1: [Formula 1]



wherein R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 are each independently a substituted or unsubstituted C1 to C30 aliphatic hydrocarbon group, a substituted or unsubstituted C6 to C30 aromatic hydrocarbon group, or a substituted or unsubstituted C1 to C30 hydrocarbon group including a hetero atom; X_1 and X_2 are each independently a substituted or unsubstituted C6 to C30 arylene group, a substituted or unsubstituted C3 to C10 cycloalkylene group, or a substituted or unsubstituted C1 to C20 alkylene group; R_5 and R_6 are each independently hydrogen, a hydroxyl group, a C1 to C20 alkyl group, a C6 to C30 aryl group, a C3 to C30 heteroaryl group, a C3 to C10 cycloalkyl group, a C3 to C10 heterocycloalkyl group, a C7 to C30 arylalkyl group, or a C1 to C30 heteroalkyl group; and m is an integer from 0 to 5.

指定代表圖：



符號簡單說明：

10 . . . 接線板

20 . . . 半導體晶片

30 . . . 凸塊

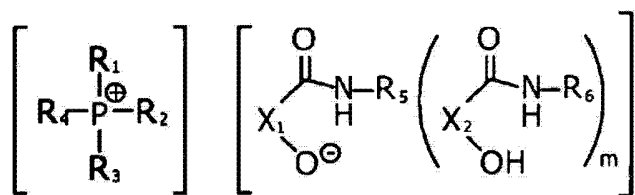
40 . . . 環氧樹脂組成物

100 . . . 半導體裝置

【圖1】

特徵化學式：

[式 1]



【發明說明書】

【中文發明名稱】

磷化合物、製備其的方法、包括其的環氧樹脂組成物以及由其製備的半導體裝置

【英文發明名稱】

PHOSPHONIUM COMPOUND, METHOD FOR PREPARING THE SAME, EPOXY RESIN COMPOSITION COMPRISING THE SAME AND SEMICONDUCTOR DEVICE PREPARED FROM THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種磷化合物、製備其的方法、包含其的環氧樹脂組成物以及由其製備的半導體裝置。

【先前技術】

【0002】 轉移模製 (transfer molding) 由於其低成本和適用於大批量生產的優勢而被廣泛用作環氧樹脂組成物封裝例如積體電路 (Integrated Circuit ; IC) 和大型積體電路 (Large Scale Integration ; LSI) 晶片的半導體裝置以獲得半導體裝置的方法。在轉移模製中，作為固化劑的環氧樹脂或酚樹脂的改質可以改進半導體裝置的特性和可靠性。

【0003】 所述環氧樹脂組成物包含環氧樹脂、固化劑、固化催化劑

等。作為固化催化劑，通常採用咪唑催化劑、胺催化劑以及膦催化劑。

【0004】 在朝向緊湊、輕質並且高性能電子裝置的趨勢下，半導體裝置的高積集度已經逐年加快。隨著對半導體裝置的表面安裝的需求遞增，出現了常規環氧樹脂組成物未解決的問題。半導體裝置的封裝材料的其它要求是快速可固化性，以提高生產力和儲存穩定性以提高分配和儲存期間的處置性能。

● 【0005】 第 4569076 號日本專利公開了一種使用三取代的磷鎧基酚鹽（phosphoniophenolate）或其鹽的環氧樹脂固化催化劑。

【發明內容】

【0006】 本發明的一個方面是提供一種用於固化催化劑的磷化合物，其能夠加速固化環氧樹脂，具有良好的模塑時流動性和高固化強度，並且甚至可在短固化時間下固化。

● 【0007】 本發明的另一個方面是提供一種用於固化催化劑的磷化合物，其能夠在低溫下加速固化環氧樹脂。

【0008】 本發明的另一個方面是提供一種用於製備所述磷化合物的方法。

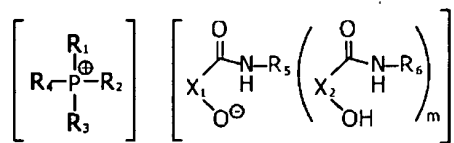
【0009】 本發明的另一個方面是提供一種用於固化催化劑的環氧樹脂組成物，其具有高儲存穩定性，僅在所要固化溫度下催化固化，但在偏離所要固化溫度的溫度下不顯示任何固化活性。

【0010】 本發明的另一個方面是提供一種包含所述環氧樹脂組成物的半導體裝置。

【0011】 本發明的一個方面涉及一種磷化合物。

【0012】 所述磷化合物由式 1 表示：

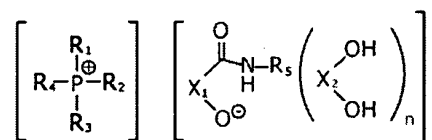
[式 1]



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 X_1 、 X_2 和 m 如具體實施方式中所定義。

【0013】 在另一個實施例中，所述磷化合物由式 2 表示：

[式 2]



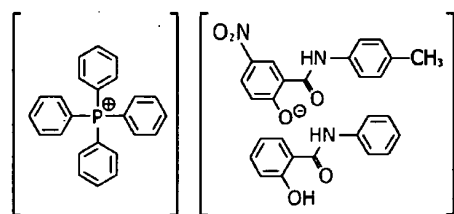
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 X_1 、 X_2 和 n 如具體實施方式中所定義。

【0014】 在所述磷化合物中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以是 C_6 到 C_{30} 芳基。

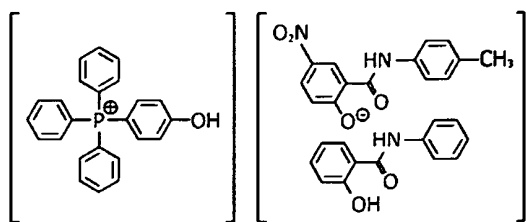
【0015】 當 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是 C_6 到 C_{30} 芳基時， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少一個可以經經基取代。

【0016】 所述磷化合物可以是由式 1a 到式 1o 表示的化合物中的任一個：

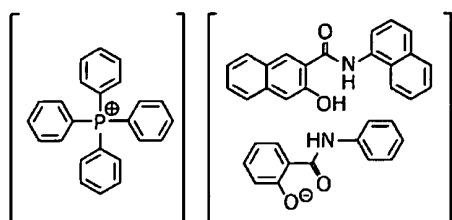
[式 1a]



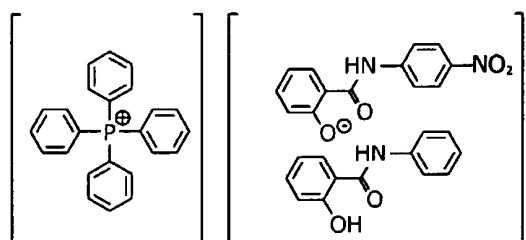
[式 1b]



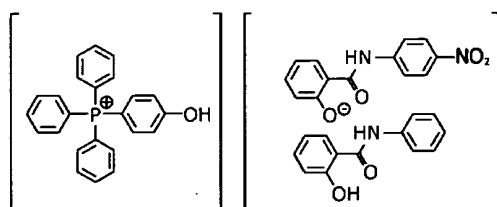
[式 1c]



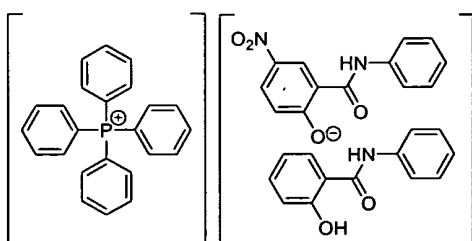
[式 1d]



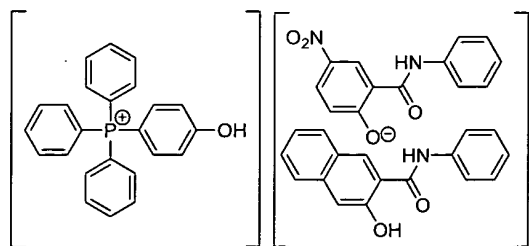
[式 1e]



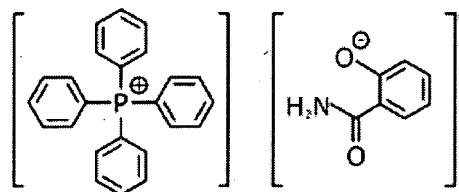
[式 1f]



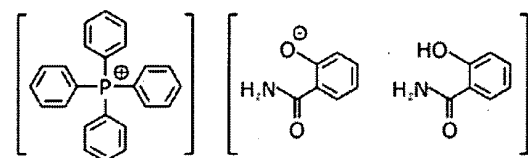
[式 1g]



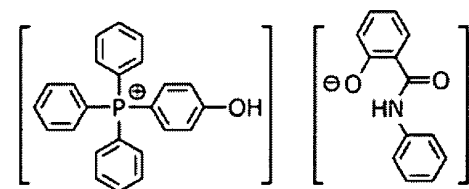
[式 1h]



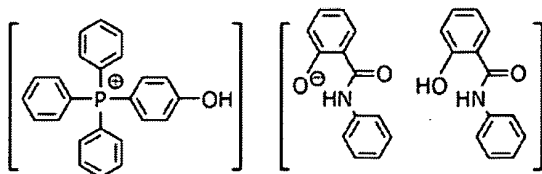
[式 1i]



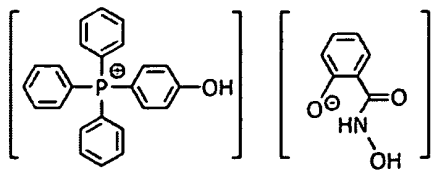
[式 1j]



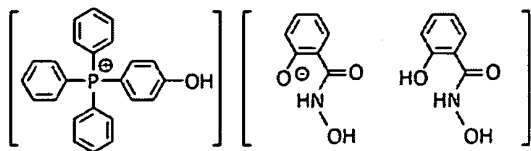
[式 1k]



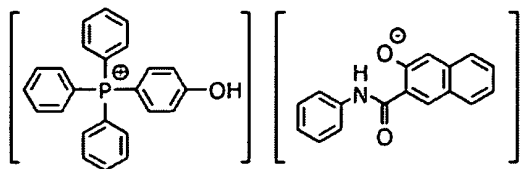
[式 1l]



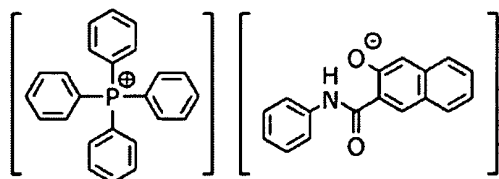
[式 1 m]



[式 1n]

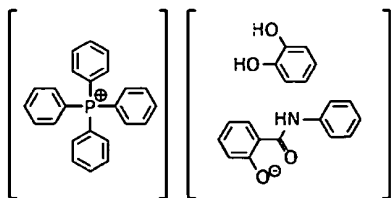


[式 10]

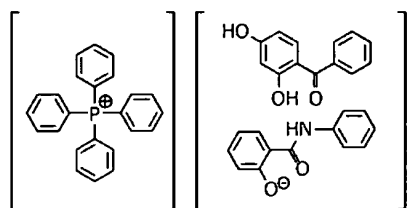


【0017】 所述磷化合物可以是由式 2a 到式 2j 表示的化合物中的任一個：

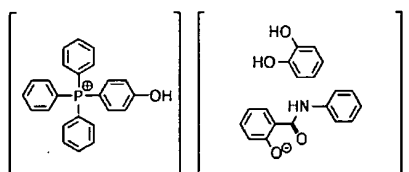
[式 2a]



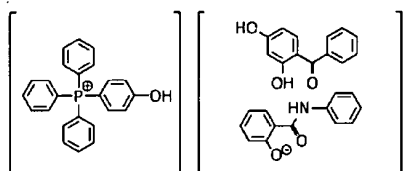
[式 2b]



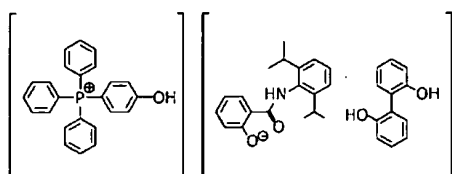
[式 2c]



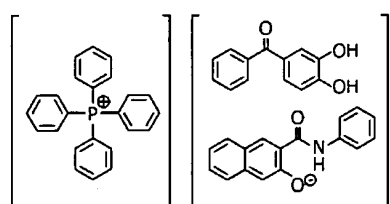
[式 2d]



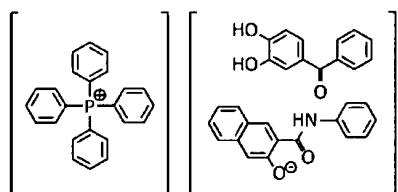
[式 2e]



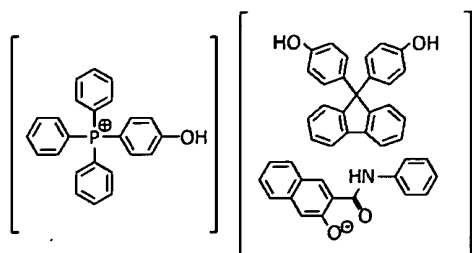
[式 2f]



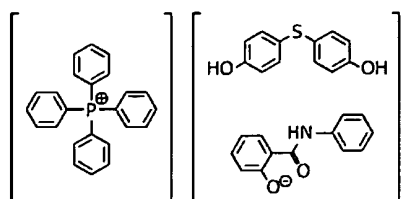
[式 2g]



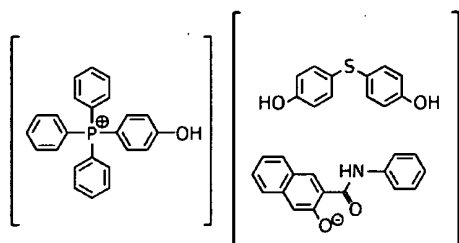
[式 2h]



[式 2i]



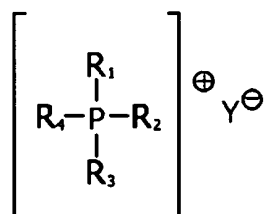
[式 2j]



【0018】 本發明的另一方面涉及磷化合物的製備方法。

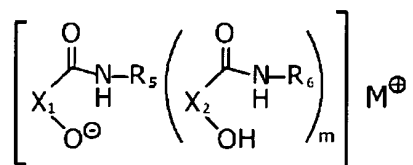
【0019】 可以通過如下方法製備磷化合物，所述方法包含：使由式 3 表示的含磷陽離子的化合物與由式 4 表示的含苯胺陰離子的化合物反應。

[式 3]



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 Y 如發明具體實施方式中所定義。

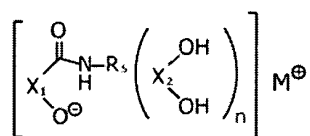
[式 4]



其中 X_1 、 X_2 、 R_5 、 R_6 、 m 和 M 如發明具體實施方式中所定義。

【0020】 在另一個實施例中，可以通過如下方法製備磷化合物，所述方法包含：使由式 3 表示的含磷陽離子的化合物與由式 5 表示的含苯胺陰離子的化合物反應。

[式 5]



其中 X_1 、 X_2 、 R_5 、 n 和 M 如發明具體實施方式中所定義。

【0021】 本發明的另一個方面涉及一種環氧樹脂組成物。所述環氧樹脂組成物包含環氧樹脂、固化劑、無機填充劑以及固化催化劑，其中所述固化催化劑包含由式 1 或式 2 表示的磷化合物。

【0022】 環氧樹脂可以包含以下各者中的至少一個：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型 (phenol novolac type) 環氧樹脂、叔丁基兒茶酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、縮水甘油基胺型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、線性脂肪族環氧樹脂、環脂肪族環氧樹脂、雜環環氧樹脂、含螺環的環氧樹脂、環己烷二甲醇型環氧樹脂、三羥甲基型環氧樹脂以及鹵化環氧樹脂。

【0023】 固化劑可以包含酚樹脂。

【0024】 固化劑可以包含以下各者中的至少一個：苯酚芳烷基型酚樹脂、苯酚酚醛清漆型酚樹脂、紮洛克 (xyloc) 型酚樹脂、甲

酚醛清漆型酚樹脂、萘酚型酚樹脂、萘烯型酚樹脂、多官能酚樹脂、二環戊二烯類酚樹脂、從雙酚 A 和甲階酚醛樹脂 (resol) 合成的酚醛清漆型酚樹脂、多羥基酚化合物 (包含三(羥基苯基)甲烷和二羥基聯苯)、酸酐 (包含順丁烯二酸酐和鄰苯二甲酸酐)、間苯二胺、二氨基二苯基甲烷以及二氨基二苯砜。

【0025】 固化催化劑可以按 0.01 重量% (wt%) 到 5 重量%的量存在於環氧樹脂組成物中。

【0026】 磷化合物可以按 10 重量%到 100 重量%的量存在於固化催化劑中。

【0027】 如根據方程式 2 所計算，環氧樹脂組成物可以具有 80% 或大於 80%的儲存穩定性：

$$\text{儲存穩定性} = (F1-F0)/F0 \times 100,$$

其中 F1 是在 25°C /50% RH 下儲存所述組成物 72 小時之後，使用轉移模製壓床 (transfer molding press)，在 175°C 和 70 公斤力/平方釐米下，根據 EMMI-1-66 測量的所述環氧樹脂組成物的流動長度 (英寸)，並且 F0 是所述環氧樹脂組成物的初始流動長度 (英寸)。

【0028】 如根據方程式 1 所計算，環氧樹脂組成物可以具有小於 0.4%的固化收縮率：

$$\text{固化收縮率} = |C - D| / C \times 100$$

其中 C 是通過環氧樹脂組成物在 175°C 下在 70 公斤力/平方釐米的負載下的轉移模製所獲得的樣本的長度，並且 D 是在 170°C 到 180°C 下後固化 (post-curing) 所述樣本 4 小時並且冷卻之後，所述樣本的長度。

【0029】 本發明的另一個方面涉及一種用所述環氧樹脂組成物包覆的半導體裝置。

【0030】 本發明可以提供一種用於固化催化劑的磷化合物，其具有高儲存穩定性，能夠加速固化環氧樹脂和在低溫下固化環氧樹脂，同時使包含所述化合物、環氧樹脂、固化劑等的混合物的黏度改變降到最低，甚至在所要時間和溫度範圍內固化，從而確保在高溫下固化之後獲得的環氧樹脂組成物不會由於流動性降低而展現出模塑產物的可模塑性、機械特性、電特性以及化學特性的任何劣化。

【圖式簡單說明】

【0031】

圖 1 是根據本發明的一個實施例的半導體裝置的截面視圖。

圖 2 是根據本發明的另一個實施例的半導體裝置的截面視圖。

【實施方式】

【0032】 如本文所用，在“經取代或未經取代”中的術語“經取代”意指對應的官能團中的至少一個氫原子經以下各者取代：羥基、鹵素原子、氨基、硝基、氰基、 C_1 到 C_{20} 烷基、 C_1 到 C_{20} 鹵烷基、 C_6 到 C_{30} 芳基、 C_3 到 C_{30} 雜芳基、 C_3 到 C_{10} 環烷基、 C_3 到 C_{10} 雜環烷基、 C_7 到 C_{30} 芳烷基或 C_1 到 C_{30} 雜烷基。術語“鹵基”意指氟、氯、碘或溴。

【0033】 如本文所用，術語“芳基”是指如下取代基，其中環狀取代基中的所有元素具有 p 軌域並且 p 軌域形成共軛系統。芳基包

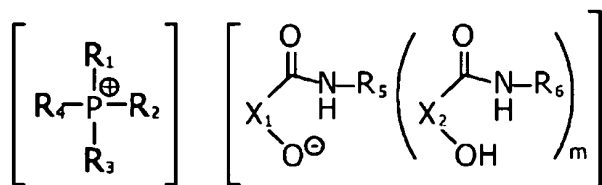
含單官能團或稠合官能團（即，環中的碳原子共用相鄰電子對）。術語“未經取代的芳基”是指單環或稠合多環 C₆ 到 C₃₀ 芳基。未經取代的芳基的實例包含苯基、聯苯基、萘基、萘酚基以及蔥基，但不限於這些。

【0034】如本文所用，術語“雜芳基”意指如下 C₆ 到 C₃₀ 芳基，其中環包括碳原子和 1 個到 3 個由氮、氧、硫和磷中選出的雜原子。雜芳基的實例包含（但不限於）吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、噻嗪基、三嗪基、喹啉基、異喹啉基、喹喔啉基、吡啶基、喹啉基、噻啉基、酞嗪基、噻唑基、苯並噻唑基、異噻唑基、苯並異噻唑基、噻唑基、苯並噻唑基、吡唑基、引唑基、咪唑基、苯並咪唑基、嘌呤基、噻吩基、苯並噻吩基、呋喃基、苯並呋喃基以及異苯並呋喃基。

【0035】如本文所用，在“雜環烷基”、“雜芳基”、“伸雜環烷基”以及“伸雜芳基”中的術語“雜”是指由氮、氧、硫或磷中選出的原子。

【0036】根據本發明實施例的磷化合物包含磷陽離子和同時具有羧基和醯胺基的陰離子，並且由式 1 表示：

[式 1]



其中 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 各自獨立地是經取代或未經取代的 C₁ 到 C₃₀ 脂肪族羧基、經取代或未經取代的 C₆ 到 C₃₀ 芳香族羧基或經取代或未經取代的包含雜原子的 C₁ 到 C₃₀ 羧基；X₁ 和 X₂ 各自

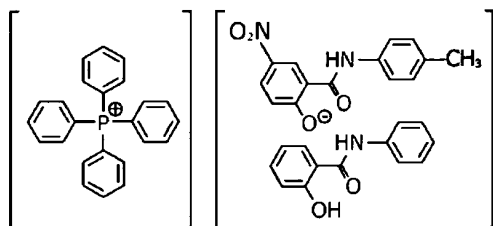
獨立地是經取代或未經取代的 C₆ 到 C₃₀ 伸芳基、經取代或未經取代的 C₃ 到 C₁₀ 伸環烷基或經取代或未經取代的 C₁ 到 C₂₀ 伸烷基；R₅ 和 R₆ 各自獨立地是氫、羥基、C₁ 到 C₂₀ 烷基、C₆ 到 C₃₀ 芳基、C₃ 到 C₃₀ 雜芳基、C₃ 到 C₁₀ 環烷基、C₃ 到 C₁₀ 雜環烷基、C₇ 到 C₃₀ 芳烷基或 C₁ 到 C₃₀ 雜烷基；並且 m 是 0 到 5 的整數。

【0037】 在式 1 中，R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 可以是 C₆ 到 C₃₀ 芳基。

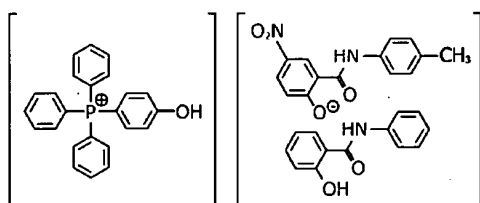
【0038】 在式 1 中，R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 中的至少一個可以經羥基取代。

【0039】 本發明的磷化合物可以是由式 1a 到式 1o 表示的化合物中的任一個：

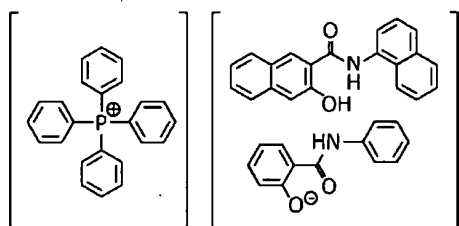
[式 1a]



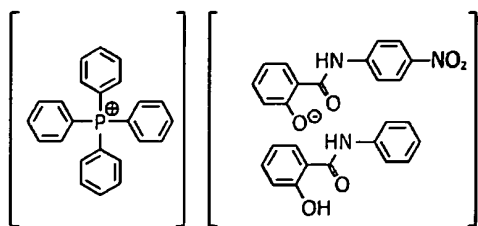
[式 1b]



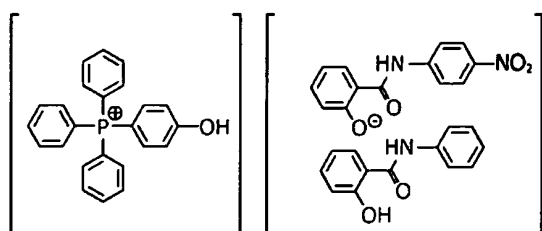
[式 1c]



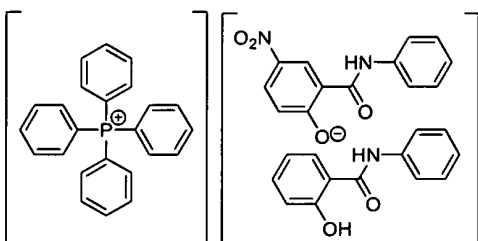
[式 1d]



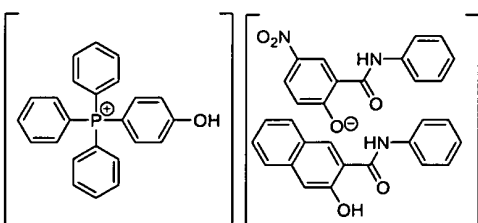
[式 1e]



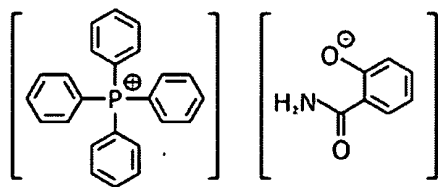
[式 1f]



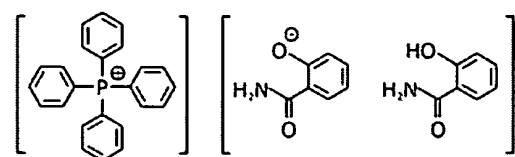
[式 1g]



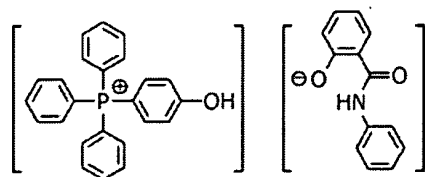
[式 1h]



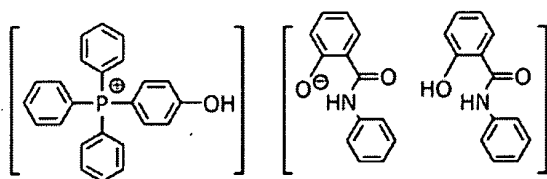
[式 1i]



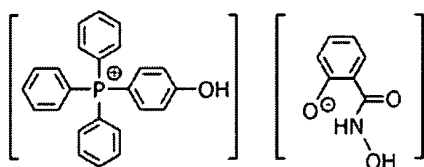
[式 1j]



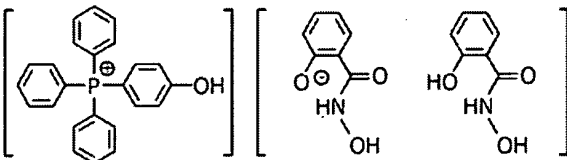
[式 1k]



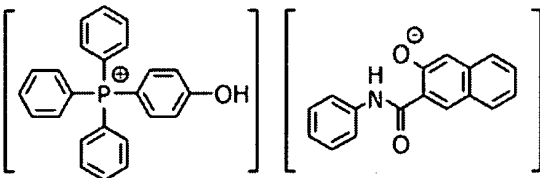
[式 1l]



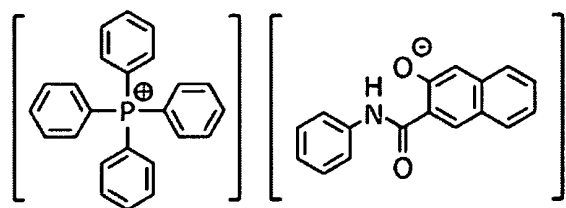
[式 1m]



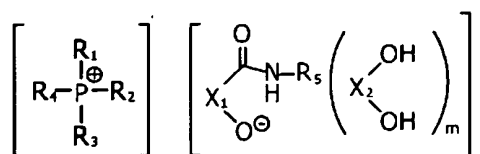
[式 1n]



[式 1o]



【0040】 根據本發明的其它實施例的磷化合物包含磷陽離子和同時具有羥基和醯胺基的陰離子，並且由式 2 表示：
[式 2]



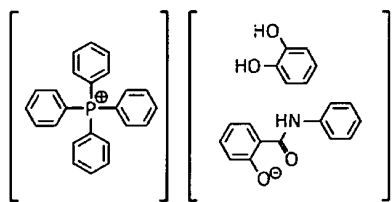
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自獨立地是經取代或未經取代的 C_1 到 C_{30} 脂肪族烴基、經取代或未經取代的 C_6 到 C_{30} 芳香族烴基或經取代或未經取代的包含雜原子的 C_1 到 C_{30} 烴基； X_1 和 X_2 各自獨立地是經取代或未經取代的 C_6 到 C_{30} 伸芳基、經取代或未經取代的 C_3 到 C_{10} 伸環烷基或經取代或未經取代的 C_1 到 C_{20} 伸烷基； R_5 是氫、羥基、 C_1 到 C_{20} 烷基、 C_6 到 C_{30} 芳基、 C_3 到 C_{30} 雜芳基、 C_3 到 C_{10} 環烷基、 C_3 到 C_{10} 雜環烷基、 C_7 到 C_{30} 芳烷基或 C_1 到 C_{30} 雜烷基；並且 n 是 1 到 2 的整數。

【0041】 在式 2 中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以是 C_6 到 C_{30} 芳基。

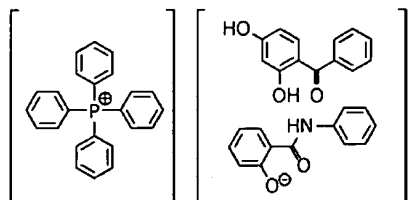
【0042】 在式 2 中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少一個可以經羥基取代。

【0043】 由式 2 表示的磷化合物可以是由式 2a 到式 2j 表示的化合物中的任一個：

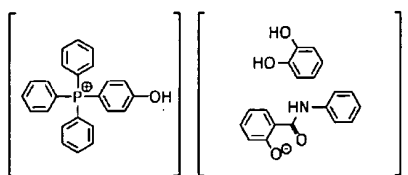
[式 2a]



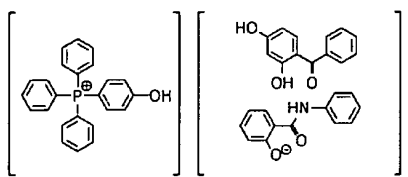
[式 2b]



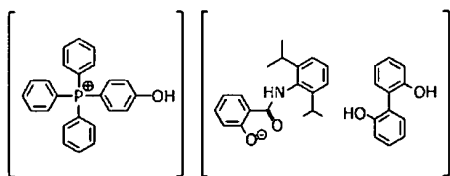
[式 2c]



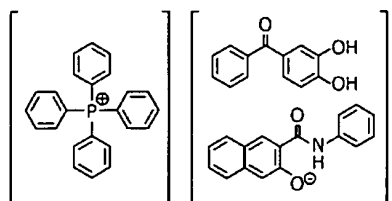
[式 2d]



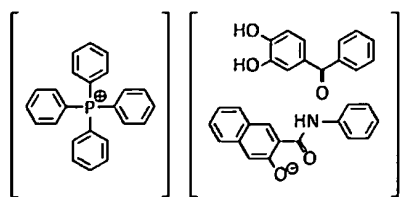
[式 2e]



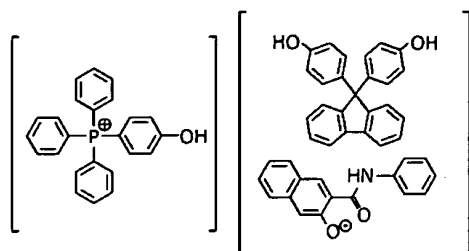
[式 2f]



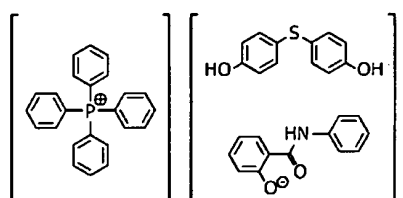
[式 2g]



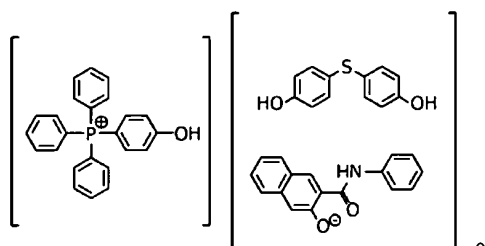
[式 2h]



[式 2i]



[式 2j]



【0044】 所述磷化合物可以添加到包含環氧樹脂、固化劑和無機填充劑中的至少一個的組成物中以使用作潛在固化催化劑。

【0045】 固化反應可以通過如下催化：磷化合物與環氧樹脂中的環氧基反應以執行開環，緊接著與環氧樹脂中的羥基反應以執行環氧基的開環，並且然後通過經活化環氧樹脂的末端鏈與環氧化物反應。

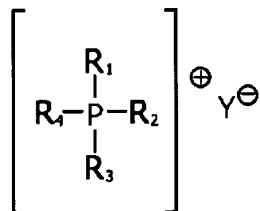
【0046】 磷化合物可以提供如下環氧樹脂組成物，所述環氧樹脂組成物能夠加速固化環氧樹脂和固化劑並且能夠確保低溫可固化

性和儲存穩定性，同時使包含所述化合物以及環氧樹脂、固化劑等的混合物的黏度改變降到最低（甚至在所要時間和溫度範圍內）。儲存穩定性是指如下活性，其僅在所要固化溫度下催化固化，在偏離所要固化溫度範圍的溫度下無任何固化活性。因此，有可能儲存環氧樹脂組成物較長時間，且無黏度變化。一般來說，固化反應的進行在環氧樹脂組成物是液體時會導致黏度增加和流動性劣化，並且在環氧樹脂組成物是固體時可以展現黏度。

【0047】 磷化合物的製備方法

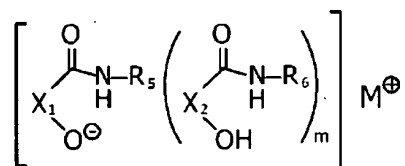
【0048】 可以通過如下製備由式 1 表示的磷化合物：使由式 3 表示的含磷陽離子的化合物與由式 4 表示的含苯胺陰離子的化合物反應。

[式 3]



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自獨立地是經取代或未經取代的 C_1 到 C_{30} 脂肪族烴基、經取代或未經取代的 C_6 到 C_{30} 芳香族烴基或經取代或未經取代的包含雜原子的 C_1 到 C_{30} 烴基；並且 Y 是鹵素。

[式 4]

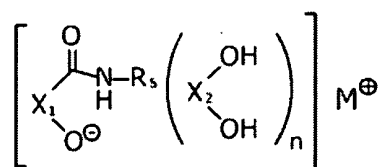


其中 X_1 和 X_2 各自獨立地是經取代或未經取代的 C_6 到 C_{30} 亞

芳基、經取代或未經取代的 C_3 到 C_{10} 亞環烷基或經取代或未經取代的 C_1 到 C_{20} 亞烷基； R_5 和 R_6 各自獨立地是氫、經基、 C_1 到 C_{20} 烷基、 C_6 到 C_{30} 芳基、 C_3 到 C_{30} 雜芳基、 C_3 到 C_{10} 環烷基、 C_3 到 C_{10} 雜環烷基、 C_7 到 C_{30} 芳烷基或 C_1 到 C_{30} 雜烷基； m 是 0 到 5 的整數；並且 M 是鹼金屬或 Ag 。

【0049】 可以通過如下製備由式 2 表示的磷化合物：使由式 3 表示的含磷陽離子的化合物與由式 5 表示的含苯胺陰離子的化合物反應。

[式 5]



其中 X_1 和 X_2 各自獨立地是經取代或未經取代的 C_6 到 C_{30} 伸芳基、經取代或未經取代的 C_3 到 C_{10} 伸環烷基或經取代或未經取代的 C_1 到 C_{20} 伸烷基； R_5 是氫、經基、 C_1 到 C_{20} 烷基、 C_6 到 C_{30} 芳基、 C_3 到 C_{30} 雜芳基、 C_3 到 C_{10} 環烷基、 C_3 到 C_{10} 雜環烷基、 C_7 到 C_{30} 芳烷基或 C_1 到 C_{30} 雜烷基； n 是 1 到 2 的整數；並且 M 是鹼金屬或 Ag 。

【0050】 在式 3 中， Y 可以是氟、氯、溴或碘。在式 4 或式 5 中，鹼金屬可以是鋰、鈉、鉀、銣、鉍、銻等。

【0051】 含磷陽離子的化合物可以通過使磷化合物與有機鹵化物在溶劑存在下反應來製備。有機鹵化物可以是烷基鹵化物、芳基鹵化物或芳烷基鹵化物。

【0052】 磷化合物的實例可以包含三苯基磷、甲基二苯基磷、二甲

基苯基膦、乙基二苯基膦、二苯基丙基膦、異丙基二苯基膦以及二乙基苯基膦，但不限於這些。

【0053】 含磷陽離子的化合物與含苯胺陰離子的化合物之間的反應可以在有機溶劑中執行，所述有機溶劑例如甲醇、二氯甲烷、乙腈、N,N-二甲基甲醯胺或甲苯。

【0054】 含磷陽離子的化合物和含苯胺陰離子的化合物可以按 1:1 到 1:6 的莫耳比反應。膦化合物與有機鹵化物之間的反應可以產生含磷陽離子的化合物，所述含磷陽離子的化合物可以添加到含苯胺陰離子的化合物，無需額外分離製程。

【0055】 當兩個分子經由氫鍵合簇（hydrogen bonding cluster）形成陰離子時，含陰離子的化合物展現出良好的流動性。具體來說，當兩個分子形成氫鍵合簇時，陰離子與陽離子形成更強的鍵合，從而抑制了含陰離子的化合物的反應性。然後，隨著弱氫鍵快速斷裂，陽離子催化劑系統開始參與反應，從而允許含陰離子的化合物展現出快速可固化性。

【0056】 環氧樹脂組成物

【0057】 根據本發明的環氧樹脂組成物包含膦化合物。在一個實施例中，環氧樹脂組成物可以包含環氧樹脂、固化劑、無機填充劑以及固化催化劑中的至少一個。固化催化劑包括由式 1 或式 2 表示的膦化合物。

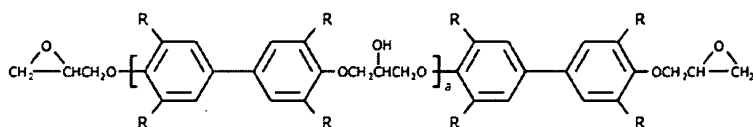
【0058】 環氧樹脂

【0059】 環氧樹脂可以每分子具有兩個或超過兩個環氧基。環氧樹脂的實例包含雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、叔丁基兒茶酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、縮

水甘油基胺型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、線性脂肪族環氧樹脂、環脂肪族環氧樹脂、雜環環氧樹脂、含螺環的環氧樹脂、環己烷二甲醇型環氧樹脂、三羥甲基型環氧樹脂以及鹵化環氧樹脂，但不限於這些。這些環氧樹脂可單獨使用或以其組合形式使用。舉例來說，環氧樹脂可以每分子具有兩個或超過兩個環氧基和一個或多個羥基。環氧樹脂可以包含固相環氧樹脂和液相環氧樹脂中的至少一個。優選地使用固相環氧樹脂。

【0060】 在一個實施例中，環氧樹脂可以是由式 6 表示的聯苯型環氧樹脂：

[式 6]



其中 R 是 C₁ 到 C₄ 烷基並且 a 平均是 0 到 7。

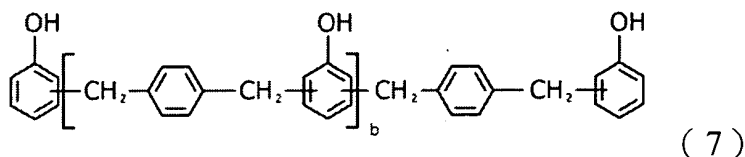
【0061】 就固體含量而言，所述組成物所包含的環氧樹脂的量可以是 2 重量%到 17 重量%，例如 3 重量%到 15 重量%，例如 3 重量%到 12 重量%。在此範圍內，所述組成物可以確保可固化性。

【0062】 固化劑

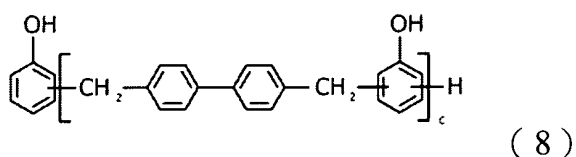
【0063】 固化劑可以包含苯酚芳烷基型酚樹脂、苯酚酚醛清漆型酚樹脂、紮洛克型酚樹脂、甲酚酚醛清漆型酚樹脂、萘酚型酚樹脂、萘烯型酚樹脂、多官能酚樹脂、二環戊二烯類酚樹脂、從雙酚 A 和甲酚酚醛樹脂合成的酚醛清漆型酚樹脂、多羥基酚化合物（包含三(羥基苯基)甲烷和二羥基聯苯）、酸酐（包含順丁烯二酸酐和鄰苯二甲酸酐）或芳香族胺（包含間苯二胺）、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯砜等。優選地，固化劑可以是具有一個或多個羥基的酚

樹脂。

【0064】 在一個實施例中，固化劑可以是由式 7 表示的紮洛克型酚樹脂和由式 8 表示的苯酚芳烷基型酚樹脂：



其中 b 平均是 0 到 7，



其中 c 平均是 1 到 7。

【0065】 就固體含量而言，環氧樹脂組成物所包含的固化劑的量可以是 0.5 重量%到 13 重量%，例如 1 重量%到 10 重量%，例如 2 重量%到 8 重量%。在此範圍內，所述組成物可以確保可固化性。

【0066】 無機填充劑

【0067】 環氧樹脂組成物可以更包含無機填充劑。無機填充劑用於改進環環氧樹脂組成物的機械特性，同時降低環氧樹脂組成物的應力。無機填充劑的實例包含以下各者中的至少一個：熔融矽石、結晶矽石、碳酸鈣、碳酸鎂、氧化鋁、氧化鎂、黏土、滑石、矽酸鈣、氧化鈦、氧化銻以及玻璃纖維。

【0068】 就降低應力來說，具有低線性膨脹係數的熔融矽石是優選的。熔融矽石是指比重為 2.3 或小於 2.3 的非結晶矽石。熔融矽石可以通過熔融結晶矽石製備或可以包含從各種原材料合成的非結晶矽石產物。熔融矽石的形狀和粒子直徑不受特定限制。無機填充劑可以包含以無機填充劑的總重量計 40 重量%到 100 重量%的

熔融矽石混合物，其中熔融矽石混合物包含約 50 重量%到約 99 重量%的平均粒子直徑（體積換算）為約 5 微米到約 30 微米的球形熔融矽石和約 1 重量%到約 50 重量%的平均粒子直徑（體積換算）為約 0.001 微米到約 1 微米的球形熔融矽石。取決於環氧樹脂組成物的應用，無機填充劑還可以調整到約 45 微米、約 55 微米或約 75 微米的最大粒子直徑。球形熔融矽石可以在矽石表面上包含導電碳作為外來物質。球形熔融矽石必須併入較少量的極性外來物質。

【0069】 取決於環氧樹脂組成物的所要物理特性，例如可模塑性、低應力特性以及高溫強度，無機填充劑可以按恰當量存在。具體來說，無機填充劑可以按以環氧樹脂組成物的總重量計約 70 重量%到約 95 重量%、優選地約 75%到約 92 重量%的量存在。在此範圍內，環氧樹脂組成物可以確保良好的阻燃性、流動性和可靠性。

【0070】 固化催化劑

【0071】 環氧樹脂組成物可以包含固化催化劑，所述固化催化劑包含由式 1 或式 2 表示的磷化合物。磷化合物可以按 0.01 重量%到 5 重量%、例如 0.02 重量%到 1.5 重量%、例如 0.05 重量%到 1.5 重量%的量存在於環氧樹脂組成物中。在此範圍內，環氧樹脂組成物可以確保流動性，但不延長固化反應時間。

【0072】 環氧樹脂組成物可以更包含不含磷的非磷固化催化劑。非磷固化催化劑的實例可以包含叔胺、有機金屬化合物、有機磷化合物、咪唑、硼化合物等。叔胺的實例可以包含苯甲基二甲胺、三乙醇胺、三仲乙基二胺、二乙基氨基乙醇、三(二甲基氨基甲基)苯酚、2,2-(二甲基氨基甲基)苯酚、2,4,6-三(二氨基甲基)苯酚、己酸

三-2-乙酯等。有機金屬化合物的實例包含乙醯丙酮酸鉻、乙醯丙酮酸鋅、乙醯丙酮酸鎳等。有機磷化合物的實例可以包含三-4-甲氧基磷、三苯基磷、三苯基磷三苯基硼烷、三苯基磷-1,4-苯醌加合物等。咪唑的實例可以包含 2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-氨基咪唑、2-甲基-1-乙烯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑等。硼化合物的實例可以包含硼酸三苯基磷四苯酯、硼酸四苯酯、三氟硼烷正己胺、三氟硼烷單乙胺、四氟硼烷三乙胺、四氟硼烷胺等。另外，有可能使用 1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯 (DBN)、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯 (DBU)、苯酚酚醛清漆樹脂鹽等。確切地說，有機磷化合物、硼化合物以及胺或咪唑固化促進劑可以單獨使用或以組合形式使用。通過使環氧樹脂或固化劑預反應獲得的加合物可以用作固化催化劑。

【0073】 根據本發明的磷化合物可以按以固化催化劑的總重量計 10 重量%到 100 重量%、例如 60 重量%到 100 重量%的量存在。在此範圍內，環氧樹脂組成物可以確保流動性，但不延長固化反應時間。

【0074】 固化催化劑可以按 0.01 重量%到 5 重量%、例如 0.02 重量%到 1.5 重量%、例如 0.05 重量%到 1.5 重量%的量存在於環氧樹脂組成物中。在此範圍內，環氧樹脂組成物可以確保流動性，但不延長固化反應時間。

【0075】 根據本發明的組成物可以更包含典型的添加劑。在一個實施例中，所述添加劑可以包含以下各者中的至少一個：偶合劑、脫模劑、應力鬆弛劑、交聯強化劑、流平劑以及著色劑。

【0076】 偶合劑可以包含由環氧矽烷、氨基矽烷、巰基矽烷、烷基

矽烷以及烷氧基矽烷中選出的至少一個，但不限於這些。偶合劑可以按 0.1 重量%到 1 重量%的量存在於環氧樹脂組成物中。

【0077】 脫模劑可以包含由石蠟、酯蠟、高級脂肪酸、高級脂肪酸的金屬鹽、天然脂肪酸以及天然脂肪酸金屬鹽中選出的至少一個。脫模劑可以按 0.1 重量%到 1 重量%的量存在於環氧樹脂組成物中。

【0078】 應力釋放劑可以包含由改質矽酮油、矽酮彈性體、矽酮粉末以及矽酮樹脂中選出的至少一個，但不限於這些。應力釋放劑可以任選地按 6.5 重量%或小於 6.5 重量%、例如 1 重量%或小於 1 重量%、例如 0.1 重量%到 1 重量%的量存在於環氧樹脂組成物中。關於改質矽酮油，可以使用具有良好耐熱性的任何矽酮聚合物。改質矽酮油可以包含以環氧樹脂組成物的總重量計 0.05 重量%到 1.5 重量%的矽酮油混合物，其中所述混合物包含由以下各者所組成的群組中的至少一個：具有環氧基官能團的矽酮油、具有胺官能團的矽酮油、具有羧基官能團的矽酮油以及其組合。然而，如果矽酮油的量大於 1.5 重量%，那麼容易發生表面污染並且會遭遇過長樹脂溢出（lengthy resin bleed）。如果矽酮油的量小於 0.05 重量%，那麼會存在如下問題：無法獲得足夠低的彈性模量。另外，平均粒子直徑為 15 微米的矽酮粉末是尤其優選的，因為所述粉末不會降低可模塑性。矽酮粉末可以任選地按以環氧樹脂組成物的總重量計 5 重量%或小於 5 重量%、例如 0.1 重量%到 5 重量%的量存在。

【0079】 添加劑可以按 0.1 重量%到 10 重量%、例如 0.1 重量%到 3 重量%的量存在於環氧樹脂組成物中。

【0080】 環氧樹脂組成物可在低溫下固化。舉例來說，固化引發溫

度可以介於 90°C 到 120°C 範圍內。在此範圍內，環氧樹脂組成物可以在低溫下固化，從而確保在低溫下固化。

【0081】 如使用轉移模製壓床，在 175°C 下，在 70 公斤力/平方釐米的負載下，根據 EMMI-1-66 所測量，環氧樹脂組成物可以具有 59 英寸到 77 英寸的流動長度。在此範圍內，環氧樹脂組成物可以用於所要應用。

【0082】 如根據方程式 1 所計算，環氧樹脂組成物可以具有小於 0.4%、例如 0.01% 到 0.39% 的固化收縮率。在此範圍內，固化收縮率低並且環氧樹脂組成物可以用於所要應用。

[方程式 1]

$$\text{固化收縮率} = |C - D| / C \times 100$$

其中 C 是通過環氧樹脂組成物在 175°C 下，在 70 公斤力/平方釐米的負載下的轉移模製獲得的樣本的長度，並且 D 是在 170°C 到 180°C 下後固化所述樣本 4 小時並且冷卻之後，所述樣本的長度。

【0083】 在此範圍內，固化收縮率低並且環氧樹脂組成物可以用於所要應用。

【0084】 如根據方程式 2 所計算，環氧樹脂組成物可以具有 80% 或大於 80% 的儲存穩定性：

$$\text{儲存穩定性} = (F1 - F0) / F0 \times 100,$$

【0085】 其中 F1 是在 25°C / 50% RH 下儲存所述組成物 72 小時之後，使用轉移模製壓床，在 175°C 和 70 公斤力/平方釐米下，根據 EMMI-1-66 測量的所述環氧樹脂組成物的流動長度（英寸），並且 F0 是所述環氧樹脂組成物的初始流動長度（英寸）。

【0086】 在環氧樹脂組成物中，環氧樹脂可以單獨使用或以加合物的形式（例如熔融母料）使用、通過使環氧樹脂與添加劑預反應而得到，所述添加劑例如固化劑、固化催化劑、脫模劑、偶合劑或應力釋放劑。雖然關於根據本發明的環氧樹脂組成物的製備方法不存在特定限制，但是環氧樹脂組成物可以通過如下製備：使用合適的混合器（例如亨舍爾混合器（Henschel mixer）或雷迪格混合器（Redige mixer））均勻地混合樹脂組成物的所有組分，緊接著在輥筒研磨機或捏合機中，在 90℃ 到 120℃ 下熔融捏合，冷卻並且粉碎。

【0087】 根據本發明的環氧樹脂組成物可以用於需要此類環氧樹脂組成物的廣泛應用中，用於包覆半導體裝置、黏性膜、絕緣樹脂片（例如預浸材料（prepreg）等）、電路基板、阻焊劑、底層填料、晶片焊接材料或組分補充樹脂，但不限於這些。

【0088】 半導體裝置的包覆

【0089】 根據本發明的環氧樹脂組成物可以用於包覆半導體裝置，並且包含環氧樹脂、固化劑、含磷化合物的固化催化劑、無機填充劑以及添加劑。

【0090】 根據本發明的半導體裝置可以用環氧樹脂組成物包覆。

【0091】 圖 1 是根據本發明的一個實施例的半導體裝置的截面視圖。參看圖 1，根據一個實施例的半導體裝置 100 可以包含接線板 10、形成於接線板 10 上的凸塊 30 以及形成於凸塊 30 上的半導體晶片 20，其中接線板 10 與半導體晶片 20 之間間隙用環氧樹脂組成物 40 包覆，並且環氧樹脂組成物可以是根據本發明實施例的環氧樹脂組成物。

【0092】圖 2 是本發明的另一個實施例的半導體裝置的截面視圖。參看圖 2，根據另一個實施例的半導體裝置 200 可以包含接線板 10、形成於接線板 10 上的凸塊 30 以及形成於凸塊 30 上的半導體晶片 20，其中接線板 10 與半導體晶片 20 之間間隙和半導體晶片 20 的整個頂表面用環氧樹脂組成物 40 包覆，並且環氧樹脂組成物可以是根據本發明實施例的環氧樹脂組成物。

【0093】在圖 1 和圖 2 中，接線板、凸塊以及半導體晶片中的每一個的大小以及凸塊的數量是任選的並且可以修改。

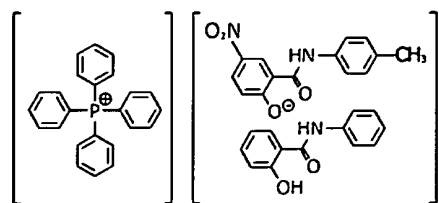
【0094】半導體裝置最常見可以通過低壓轉移模製，用環氧樹脂組成物包覆。然而，半導體裝置還可以通過注塑、澆鑄等模塑。可以通過此類模塑製程製造的半導體裝置可以包含銅引線框架、鐵引線框架、預鍍覆至少一種由鎳、銅和鈮中選出的金屬的鐵引線框架或有機層壓框架。

【0095】接下來，將參考一些實例更詳細描述本發明。應瞭解，這些實例只是為了說明而提供的，並且不應以任何方式理解為限制本發明。

【0096】製備實例 1：製備由式 1a 表示的磷化合物

【0097】向 100 g MeOH/DMF（重量比 1:1）中添加 27.2 g 2-羥基-5-硝基-N-對甲苯基苯甲醯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 21.3 g 水楊醯苯胺並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 41.9 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的四苯基溴化磷。使混合物再反應 1 小時。過濾所得白色固體，獲得 68.4 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 1a 表示的化合物：

[式 1a]



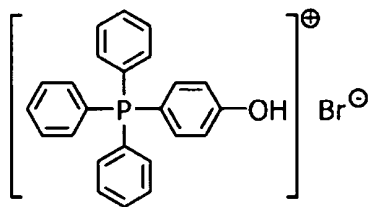
^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 13.84 (s, 1H), 11.85 (s, 1H), 10.43 (s, 1H), 8.72 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 8.03 - 7.90 (m, 5H), 7.88 - 7.66 (m, 19H), 7.56 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.49 - 7.32 (m, 3H), 7.22 - 7.06 (m, 3H), 7.04 - 6.90 (m, 2H), 6.32 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 2.26 (s, 3H)。

【0098】 在由式 1a 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、對應於陰離子部分的水楊醯苯胺以及水楊醯苯胺衍生物以 1:1:1 的比率存在。當水楊醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、水楊醯苯胺以及水楊醯胺維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 1a 表示的結構是穩定形式。

【0099】 製備實例 2：製備由式 1b 表示的磷化合物

【0100】 向 1 L 圓底燒瓶中引入 100 g 三苯基磷、60 g 4-溴苯酚以及 3.7 g NiBr_2 ，緊接著添加 130 g 乙二醇，並且然後在 180°C 下反應 6 小時，從而獲得由式 1b' 表示的具有經取代的苯酚的溴化磷鹽：

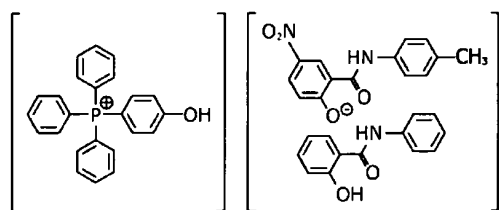
[式 1b']



【0101】 向 100 g MeOH/DMF (重量比 1:1) 中添加 27.2 g 2-羥基-5-硝基-N-對甲苯基苯甲醯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶

液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 21.3 g 水楊醯苯胺並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 43.5 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的由式 1b' 表示的溴化鎂（鹽）。使混合物再反應 1 小時。過濾所得白色固體，獲得 69.4 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 1b 表示的化合物：

[式 1b]



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 13.84 (s, 1H), 11.53 (s, 2H), 10.47 (s, 1H), 8.72 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 8.02 - 7.32 (m, 27H), 7.20 - 7.06 (m, 5H), 6.97 (ddd, $J = 11.3, 6.5, 2.3$ Hz, 2H), 6.33 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 2.26 (s, 3H)。

【0102】 在由式 1b 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，鎂和對應於陰離子部分的水楊醯苯胺以及水楊醯苯胺衍生物以 1:1:1 的比率存在。當水楊醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，鎂、水楊醯苯胺以及水楊醯胺維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 1b 表示的結構是穩定形式。

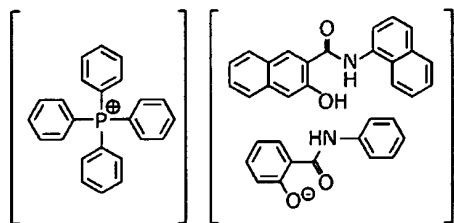
【0103】 製備實例 3：製備由式 1c 表示的鎂化合物

【0104】 向 100 g MeOH/DMF（重量比 1:1）中添加 31.3 g 3-羥基-N-萘基 2-萘甲醯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 21.3 g 水楊醯苯胺並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 41.9 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的四苯基溴化鎂。使混合物再反應 1 小時。過濾所得

黃色固體，獲得 70.4 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為

由式 1c 表示的化合物：

[式 1c]



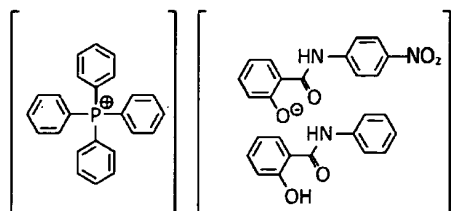
^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 11.90 (s, 1H), 8.60 - 8.40 (m, 3H), 8.04 - 7.62 (m, 25H), 7.61 - 7.42 (m, 4H), 7.40 - 7.16 (m, 4H), 7.07 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 6.87 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.73 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H)。

【0105】 在由式 1c 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，鏷和對應於陰離子部分的水楊醯苯胺以及水楊醯苯胺衍生物以 1:1:1 的比率存在。當水楊醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，鏷、水楊醯苯胺以及水楊醯胺維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 1c 表示的結構是穩定形式。

【0106】 製備實例 4：製備由式 1d 表示的鏷化合物

【0107】 向 100 g MeOH/DMF（重量比 1:1）中添加 25.8 g 4'-硝基水楊醯苯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 21.3 g 水楊醯苯胺並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 41.9 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的四苯基溴化鏷。使混合物再反應 1 小時。過濾所得黃色固體，獲得 71.8 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 1d 表示的化合物：

[式 1d]



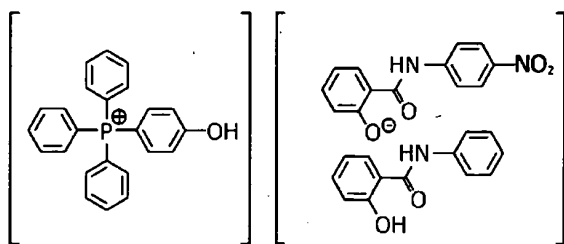
^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 11.55 (s, 1H), 8.33 - 8.13 (m, 2H), 8.03 - 7.87 (m, 7H), 7.87 - 7.65 (m, 18H), 7.57 - 7.27 (m, 4H), 7.22 - 7.03 (m, 2H), 6.94 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.86 - 6.75 (m, 1H), 6.68 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.46 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H)。

【0108】 在由式 1d 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷和對應於陰離子部分的水楊醯苯胺以及水楊醯苯胺衍生物以 1:1:1 的比率存在。當水楊醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、水楊醯苯胺以及水楊醯胺維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 1d 表示的結構是穩定形式。

【0109】 製備實例 5：製備由式 1e 表示的磷化合物

【0110】 向 100 g MeOH/DMF（重量比 1:1）中添加 25.8 g 4'-硝基水楊醯苯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 21.3 g 水楊醯苯胺並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 43.5 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的由式 1b' 表示的溴化磷（鹽）。使混合物再反應 1 小時。過濾所得黃色固體，獲得 72.7 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 1e 表示的化合物：

[式 1e]



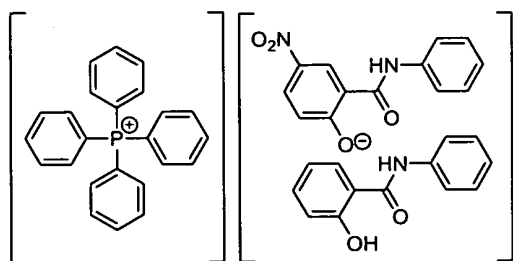
^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 11.44 (s, 1H), 8.30 - 8.12 (m, 2H), 7.99 - 7.84 (m, 6H), 7.84 - 7.61 (m, 14H), 7.43 (ddd, $J = 8.1, 6.0, 5.2$ Hz, 3H), 7.39 - 7.29 (m, 3H), 7.25 - 7.15 (m, 1H), 7.11 (dt, $J = 14.8, 5.3$ Hz, 3H), 6.94 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.87 - 6.66 (m, 2H), 6.53 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H)。

【0111】 在由式 1e 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，鏷和對應於陰離子部分的水楊醯苯胺以及水楊醯苯胺衍生物以 1:1:1 的比率存在。當水楊醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，鏷、水楊醯苯胺以及水楊醯胺維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 1e 表示的結構是穩定形式。

【0112】 製備實例 6：製備由式 1f 表示的鏷化合物

【0113】 向 100 g MeOH/DMF（重量比 1:1）中添加 25.8 g 2-羥基 5-硝基苯甲醯苯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 21.3 g 水楊醯苯胺並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 41.9 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的四苯基溴化鏷。使混合物再反應 1 小時。過濾所得黃色固體，獲得 67.9 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 1f 表示的化合物：

[式 1f]



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 13.94 (s, 1H), 11.86 (s, 1H), 10.42 (s, 1H), 8.73 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 8.11 - 7.90 (m, 5H), 7.90 - 7.62 (m, 20H), 7.57 - 7.25 (m, 5H), 7.20 - 7.08 (m, 1H), 7.08 - 6.91 (m, 3H),

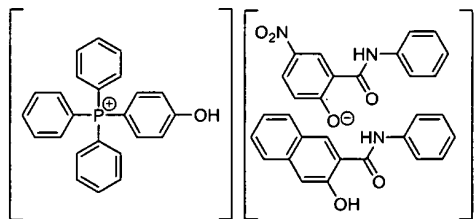
6.34 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H)。

【0114】 在由式 1f 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷和對應於陰離子部分的水楊醯苯胺以及水楊醯苯胺衍生物以 1:1:1 的比率存在。當水楊醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、水楊醯苯胺以及水楊醯胺維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 1f 表示的結構是穩定形式。

【0115】 製備實例 7：製備由式 1g 表示的磷化合物

【0116】 向 100 g MeOH/DMF（重量比 1:1）中添加 25.8 g 2-羥基 5-硝基苯甲醯苯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 21.3 g 水楊醯苯胺並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 43.5 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的由式 1b' 表示的溴化磷（鹽）。使混合物再反應 1 小時。過濾所得黃色固體，獲得 68.8 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 1g 表示的化合物：

[式 1g]



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 13.94 (s, 1H), 10.70 (s, 1H), 8.73 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 8.51 (s, 1H), 7.94 (ddt, $J = 6.8, 3.3, 1.5$ Hz, 4H), 7.88 - 7.62 (m, 18H), 7.58 - 7.45 (m, 3H), 7.44 - 7.26 (m, 6H), 7.15 (dq, $J = 4.6, 1.4$ Hz, 3H), 7.07 - 6.95 (m, 1H), 6.35 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H)。

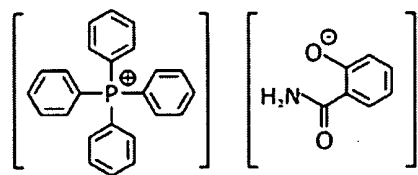
【0117】 在由式 1g 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷和對應於陰離子部分的水楊醯苯胺以及水楊醯苯胺衍生物

以 1:1:1 的比率存在。當水楊醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、水楊醯苯胺以及水楊醯胺維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 1g 表示的結構是穩定形式。

【0118】 製備實例 8：製備由式 1h 表示的磷化合物

【0119】 向 50 g MeOH 中添加 13.7 g 水楊醯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中緩慢地添加預先溶解於 50 g 甲醇中的 41.9 g 四苯基溴化磷溶液。使混合物再反應 1 小時。過濾所得白色固體，獲得 41 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 1h 表示的化合物：

[式 1h]

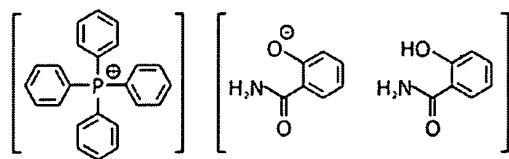


^1H NMR δ 8.00-7.94 (4H, dt), 7.85-7.70 (17H, m), 7.29 (1H, dt), 6.82 (1H, d), 6.72 (1H, t)

【0120】 製備實例 9：製備由式 1i 表示的磷化合物

【0121】 向 50 g MeOH 中添加 27.4 g 水楊醯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中緩慢地添加預先溶解於 50 g 甲醇中的 41.9 g 四苯基溴化磷溶液。使混合物再反應 1 小時。過濾所得白色固體，獲得 50.8 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 1i 表示的化合物：

[式 1i]



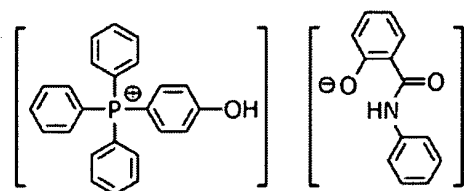
^1H NMR δ 8.00-7.94 (4H, dt), 7.85-7.70 (18H, m), 7.33 (2H, dt), 6.85 (2H, d), 6.77 (2H, t)

【0122】 在由式 1i 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷和對應於陰離子部分的水楊醯胺以 1:2 的比率存在。當水楊醯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷和水楊醯胺維持 1:2 的比率。因此，確定了由式 1i 表示的結構是穩定形式。

【0123】 製備實例 10：製備由式 1j 表示的磷化合物

【0124】 向 50 g MeOH 中添加 21.3 g 水楊醯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中緩慢地添加預先溶解於 50 g 甲醇中的 43.5 g 由式 1b' 表示並且具有經取代的苯酚的溴化磷（鹽）的溶液。使混合物再反應 1 小時。過濾所得白色固體，獲得 47 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 1j 表示的化合物：

[式 1j]

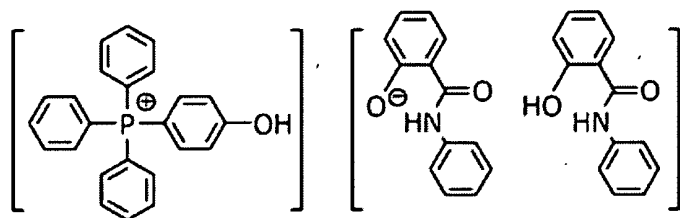


^1H NMR δ 7.87 (3H, t), 7.85-7.66 (15H, m), 7.38 (2H, dd), 7.31 (2H, dt), 7.18 (1H, dt), 7.05-6.97 (3H, m), 6.71 (1H, d), 6.54 (1H, t)

【0125】 製備實例 11：製備由式 1k 表示的磷化合物

【0126】 向 50 g MeOH 中添加 42.6 g 水楊醯苯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中緩慢地添加預先溶解於 50 g 甲醇中的 43.5 g 由式 1b' 表示並且具有經取代的苯酚的溴化磷（鹽）的溶液。使混合物再反應 1 小時。過濾所得白色固體，獲得 66 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 1k 表示的化合物：

[式 1k]



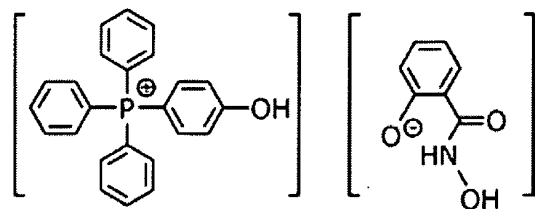
^1H NMR δ 7.95-7.87 (5H, m), 7.82-7.66 (16H, m), 7.43 (2H, dd), 7.35 (4H, t), 7.26 (2H, t), 7.08-7.03 (4H, m), 6.85 (2H, dt), 6.67 (2H, dt)

【0127】 在由式 1k 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷和對應於陰離子部分的水楊醯胺以 1:2 的比率存在。當水楊醯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷和水楊醯胺維持 1:2 的比率。因此，確定了由式 1k 表示的結構是穩定形式。

【0128】 製備實例 12：製備由式 1l 表示的磷化合物

【0129】 向 50 g MeOH 中添加 15.3 g 水楊基氧肟酸，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中緩慢地添加預先溶解於 50 g 甲醇中的 41.9 g 由式 1b' 表示並且具有經取代的苯酚的溴化磷（鹽）的溶液。使混合物再反應 1 小時。過濾所得白色固體，獲得 49 g 化合物。所述

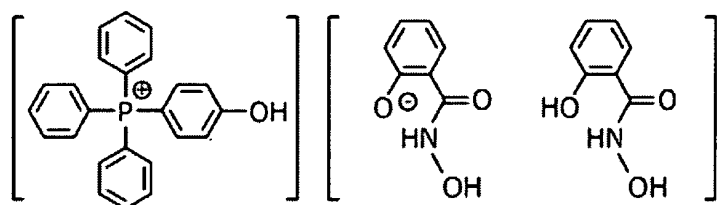
化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 1l 表示的化合物：
[式 1l]



^1H NMR δ 7.87 (3H, t), 7.77-7.73 (6H, m), 7.69-7.65 (6H, m), 7.59 (1H, dd), 7.15 (1H, dt), 7.06 (2H, dd), 6.69-6.64 (2H, m), 6.55 (2H, dd)

【0130】 製備實例 13：製備由式 1m 表示的磷化合物

【0131】 向 50 g MeOH 中添加 30.6 g 水楊基氧肟酸，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中緩慢地添加預先溶解於 50 g 甲醇中的 41.9 g 由式 1b' 表示並且具有經取代的苯酚的溴化磷（鹽）的溶液。使混合物再反應 1 小時。過濾所得白色固體，獲得 60 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 1m 表示的化合物：
[式 1m]

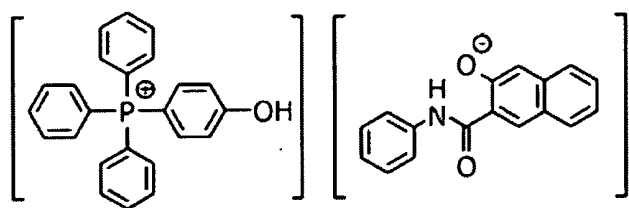


^1H NMR δ 7.87 (3H, t), 7.77-7.73 (6H, m), 7.70-7.66 (6H, m), 7.63 (2H, dd), 7.18 (2H, dt), 7.13 (2H, dd), 6.75-6.69 (4H, m), 6.65 (2H, dd)

【0132】 製備實例 14：製備由式 1n 表示的磷化合物

【0133】 向 50 g MeOH 中添加 26.3 g 3-羥基-2-萘甲醯苯胺，緊接

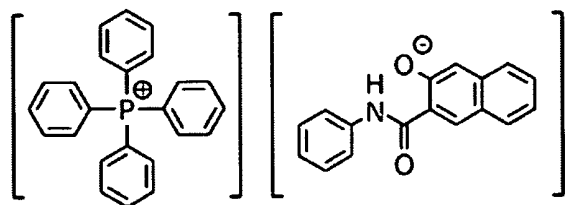
著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中緩慢地添加預先溶解於 50 g 甲醇中的 43.5 g 由式 1b' 表示並且具有經取代的苯酚的溴化磷（鹽）的溶液。使混合物再反應 1 小時。過濾所得白色固體，獲得 49 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 1n 表示的化合物：
[式 1n]



^1H NMR δ 8.30 (1H, s), 7.87 (3H, t), 7.79-7.73 (8H, m), 7.69-7.64 (6H, m), 7.57 (1H, d), 7.44 (2H, dd), 7.33-7.27 (3H, m), 7.11 (1H, t), 7.06 (2H, dd), 6.98 (1H, t), 6.82 (1H, t), 6.59 (1H, s)

【0134】 製備實例 15：製備由式 1o 表示的磷化合物

【0135】 向 50 g MeOH 中添加 26.3 g 3-羥基-2-萘甲醯苯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中緩慢地添加預先溶解於 50 g 甲醇中的 41.9 g 四苯基溴化磷溶液。使混合物再反應 1 小時。過濾所得白色固體，獲得 53 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 1o 表示的化合物：
[式 1o]



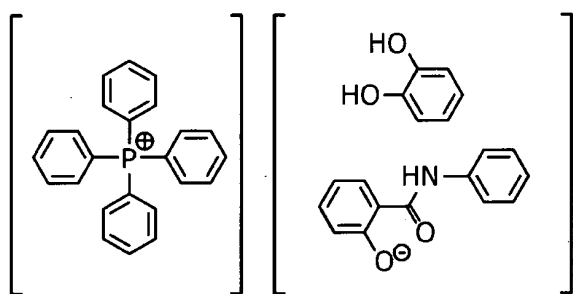
^1H NMR δ 8.30 (1H, s), 8.00-7.94 (4H, dt), 7.85-7.70 (18H, m),

7.57 (1H, d), 7.33-7.27 (3H, m), 7.11 (1H, t), 6.98 (1H, t), 6.82 (1H, t), 6.59 (1H, s)

【0136】 製備實例 16：製備由式 2a 表示的磷化合物

【0137】 向 100 g MeOH 中添加 21.3 g 水楊醯苯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 11.0 g 鄰苯二酚並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 41.9 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的四苯基溴化磷。使混合物再反應 1 小時。過濾所得白色固體，獲得 43.2 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 2a 表示的化合物：

[式 2a]



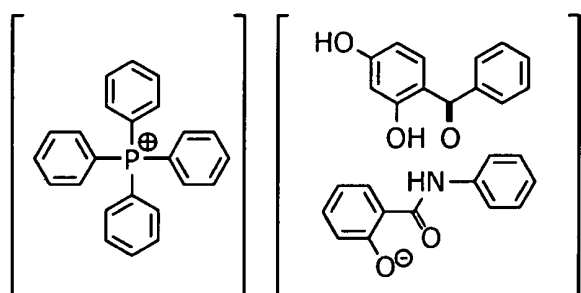
^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 14.69 (s, 3H), 8.02 - 7.90 (m, 8H), 7.87 - 7.62 (m, 37H), 7.32 - 7.21 (m, 4H), 7.05 - 6.89 (m, 4H), 6.55 (ddd, $J = 11.6, 9.4, 4.5$ Hz, 8H), 6.38 (ddd, $J = 7.9, 2.1, 0.7$ Hz, 3H), 6.27 (ddd, $J = 7.9, 6.9, 1.2$ Hz, 2H)。

【0138】 在由式 2a 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、對應於陰離子部分的水楊醯苯胺以及二羥基化合物以 1:1:1 的比率存在。當水楊醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、水楊醯苯胺以及鄰苯二酚維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 2a 表示的結構是穩定形式。

【0139】 製備實例 17：製備由式 2b 表示的磷化合物

【0140】 向 100 g MeOH 中添加 21.3 g 水楊醯苯胺，緊接著添加

21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 21.4 g 2,4-二羥基二苯甲酮並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 41.9 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的四苯基溴化磷。使混合物再反應 1 小時。過濾所得白色固體，獲得 54.4 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 2b 表示的化合物：
[式 2b]



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 13.87 (s, 1H), 12.51 (s, 1H), 8.03 - 7.90 (m, 4H), 7.88 - 7.64 (m, 18H), 7.64 - 7.47 (m, 5H), 7.29 (dd, J = 10.9, 5.3 Hz, 3H), 7.09 (ddd, J = 8.6, 6.9, 2.0 Hz, 1H), 6.99 (dd, J = 10.5, 4.2 Hz, 1H), 6.59 (dd, J = 8.3, 1.0 Hz, 1H), 6.44 - 6.34 (m, 1H), 6.31 - 6.19 (m, 2H)。

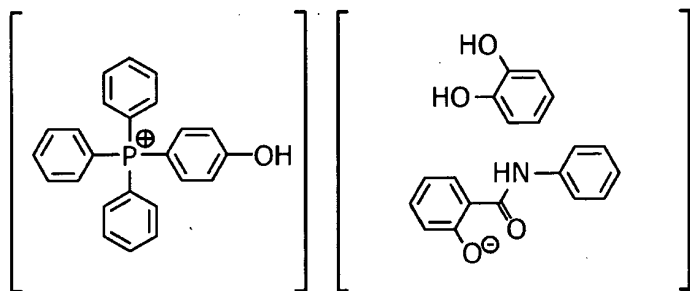
【0141】 在由式 2b 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，鏷、對應於陰離子部分的水楊醯苯胺以及二羥基化合物以 1:1:1 的比率存在。當水楊醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，鏷、水楊醯苯胺以及鄰苯二酚維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 2b 表示的結構是穩定形式。

【0142】 製備實例 18：製備由式 2c 表示的鏷化合物

【0143】 向 100 g MeOH 中添加 21.3 g 水楊醯苯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 11.0 g 鄰苯二酚並且使其溶解，緊接著

緩慢地添加 43.5 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的由式 1b' 表示的溴化鎂（鹽）。使混合物再反應 1 小時。過濾所得白色固體，獲得 48.6 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 2c 表示的化合物：

[式 2c]



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 13.04 (s, 1H), 8.09 - 7.82 (m, 4H), 7.73 (ddd, $J = 27.1, 15.2, 8.2$ Hz, 12H), 7.31 (tt, $J = 23.6, 12.0$ Hz, 4H), 7.18 (dd, $J = 8.0, 7.2$ Hz, 1H), 7.00 (dd, $J = 14.1, 5.4$ Hz, 3H), 6.79 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.58 (dd, $J = 18.6, 9.4$ Hz, 3H), 6.38 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H)。

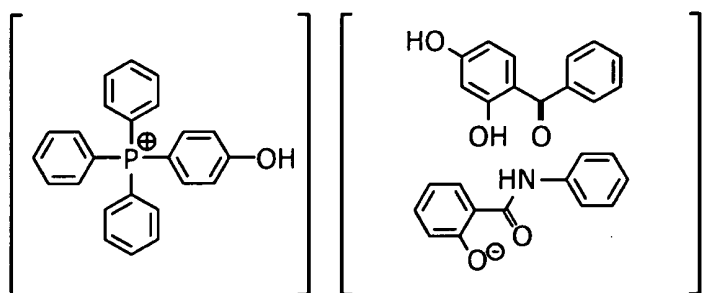
【0144】 在由式 2c 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，鎂、對應於陰離子部分的水楊鹽苯胺以及二羥基化合物以 1:1:1 的比率存在。當水楊鹽苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，鎂、水楊鹽苯胺以及鄰苯二酚維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 2c 表示的結構是穩定形式。

【0145】 製備實例 19：製備由式 2d 表示的鎂化合物

【0146】 向 100 g MeOH 中添加 21.3 g 水楊鹽苯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 21.4 g 2,4-二羥基二苯甲酮並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 43.5 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的由式 1b' 表示的溴化鎂（鹽）。

表示的溴化磷（鹽）。使混合物再反應 1 小時。過濾所得乳白色固體，獲得 60.9 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 2d 表示的化合物：

[式 2d]



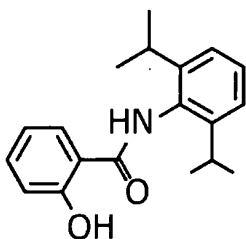
^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 12.84 (s, 2H), 8.00 - 7.44 (m, 22H), 7.28 (dddd, $J = 10.2, 9.6, 8.7, 5.4$ Hz, 6H), 7.09 - 6.94 (m, 3H), 6.76 (dd, $J = 8.3, 0.9$ Hz, 1H), 6.64 - 6.52 (m, 1H), 6.31 (dt, $J = 5.7, 2.2$ Hz, 2H)。

【0147】 在由式 2d 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷和對應於陰離子部分的水楊醯苯胺以及水楊醯苯胺衍生物以 1:1:1 的比率存在。當水楊醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、水楊醯苯胺以及 2,4-二羥基二苯甲酮維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 2d 表示的結構是穩定形式。

【0148】 製備實例 20：製備由式 2e 表示的磷化合物

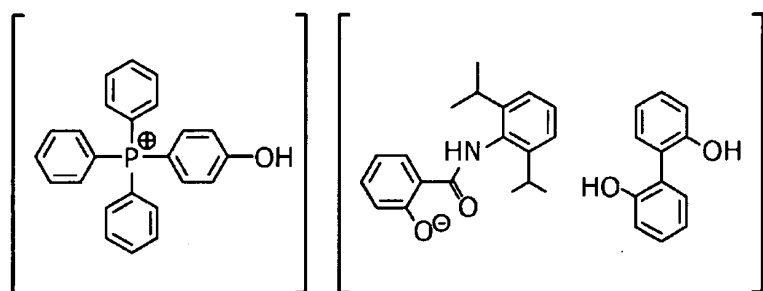
【0149】 向 300 g 氯苯中添加 10.6 g 2,6-二異丙基苯胺和 8.3 g 水楊酸，緊接著添加 4.1 g PCl_3 ，其繼而在回流下反應 3 小時。趁所得反應溶液熱時過濾所述溶液，繼而將其冷卻到室溫。用乙醇/水再結晶所得反應溶液，從而得到式 2e' 的化合物：

[式 2e']



【0150】 向 100 g MeOH 中添加 29.7 g 式 2e' 的化合物，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 18.6 g 2,2'-聯苯酚並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 43.5 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的由式 1b' 表示的溴化磷（鹽）。使混合物再反應 1 小時。過濾所得乳白色固體，獲得 66.2 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 2e 表示的化合物：

[式 2e]



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 10.90 (s, 2H), 8.08 - 7.82 (m, 4H), 7.82 - 7.58 (m, 11H), 7.33 (ddd, $J = 16.5, 10.4, 7.7$ Hz, 4H), 7.24 - 7.14 (m, 4H), 7.12 - 6.96 (m, 4H), 6.92 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.85 - 6.68 (m, 5H), 3.07 (qd, $J = 13.6, 6.9$ Hz, 2H), 1.13 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H)。

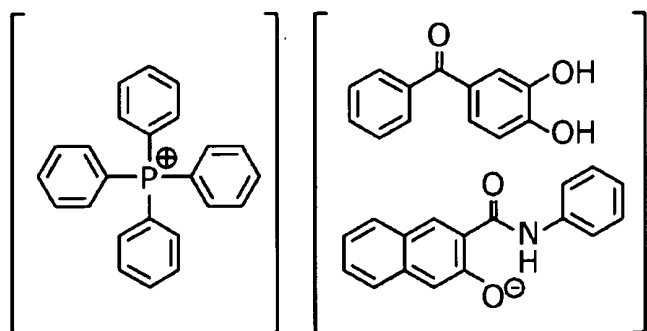
【0151】 在由式 2e 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷和對應於陰離子部分的由式 2e' 表示的化合物以及 2,2'-聯苯酚以 1:1:1 的比率存在。當由式 2e' 表示的化合物以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、由式 2e' 表示的

化合物以及 2,2'-聯苯酚維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 2e 表示的結構是穩定形式。

【0152】 製備實例 21：製備由式 2f 表示的磷化合物

【0153】 向 100 g MeOH/DMF (1:1) 中添加 26.3 g 3-羥基 2-萘甲醯苯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 21.4 g 3,4-二羥基二苯甲酮並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 41.9 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的四苯基溴化磷。使混合物再反應 1 小時。過濾所得黃色固體，獲得 70.7 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 2f 表示的化合物：

[式 2f]



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.36 (s, 1H), 7.97 (ddd, $J = 7.4, 5.5, 1.9$ Hz, 4H), 7.77 (tdd, $J = 8.5, 7.3, 2.6$ Hz, 17H), 7.67 - 7.46 (m, 6H), 7.42 - 7.27 (m, 3H), 7.25 - 7.15 (m, 2H), 7.08 (dd, $J = 8.3, 2.2$ Hz, 1H), 7.01 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.93 (t, $J = 6.9$ Hz, 1H), 6.82 - 6.72 (m, 2H)。

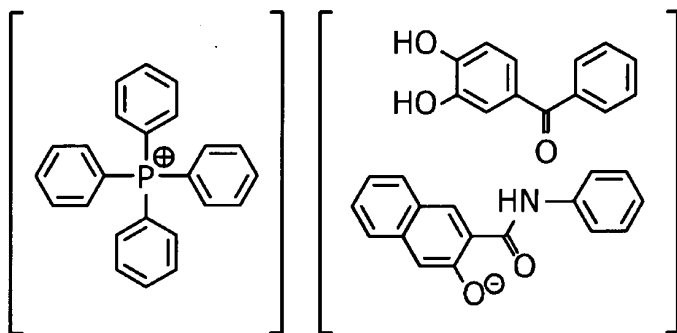
【0154】 在由式 2f 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、對應於陰離子部分的 3-羥基 2-萘甲醯苯胺以及 3,4-二羥基二苯甲酮以 1:1:1 的比率存在。當 3-羥基 2-萘甲醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、3-羥基

2-萘甲醯苯胺以及 3,4-二羥基二苯甲酮維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 2f 表示的結構是穩定形式。

【0155】 製備實例 22：製備由式 2g 表示的磷化合物

【0156】 向 100 g MeOH 中添加 26.3 g 3-羥基 2-萘甲醯苯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 21.4 g 3,4-二羥基二苯甲酮並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 41.9 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的四苯基溴化磷。使混合物再反應 1 小時。過濾所得乳白色固體，獲得 66.9 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 2g 表示的化合物：

[式 2g]



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.46 (s, 1H), 8.01 - 7.89 (m, 4H), 7.86 - 7.67 (m, 18H), 7.66 - 7.53 (m, 3H), 7.53 - 7.38 (m, 3H), 7.33 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.29 - 7.19 (m, 2H), 7.12 - 6.93 (m, 4H), 6.83 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H)。

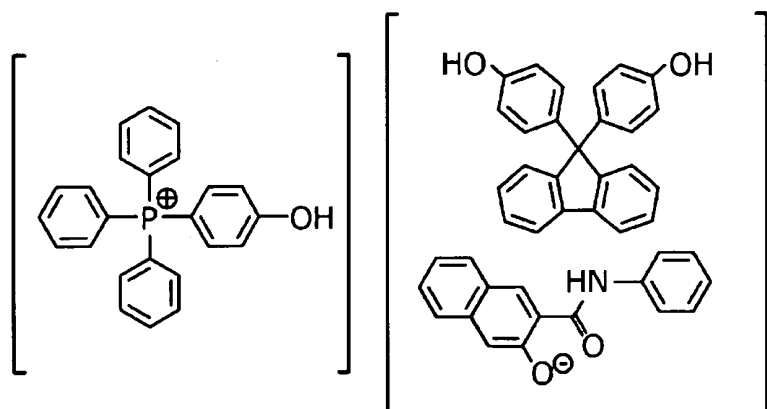
【0157】 在由式 2g 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、對應於陰離子部分的 3-羥基 2-萘甲醯苯胺以及 3,4-二羥基二苯甲酮以 1:1:1 的比率存在。當 3-羥基 2-萘甲醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、3-羥基 2-萘甲醯苯胺以及 3,4-二羥基二苯甲酮維持 1:1:1 的比率。因此，

確定了由式 2g 表示的結構是穩定形式。

【0158】 製備實例 23：製備由式 2h 表示的磷化合物

【0159】 向 100 g MeOH/DMF（重量比 1:1）中添加 26.3 g 3-羥基 2-萘甲醯苯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 35.0 g 4,4'-芴-9-伸基雙酚並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 43.5 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的由式 1b' 表示的溴化磷（鹽）。使混合物再反應 1 小時。過濾所得黃色固體，獲得 74.5 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 2h 表示的化合物：

[式 2h]



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.39 (s, 1H), 7.91 (ddd, $J = 14.3$, 6.9, 2.6 Hz, 6H), 7.83 - 7.63 (m, 16H), 7.45 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.41 - 7.20 (m, 10H), 7.03 (dd, $J = 13.8$, 7.1 Hz, 2H), 6.95 - 6.83 (m, 8H), 6.62 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H)。

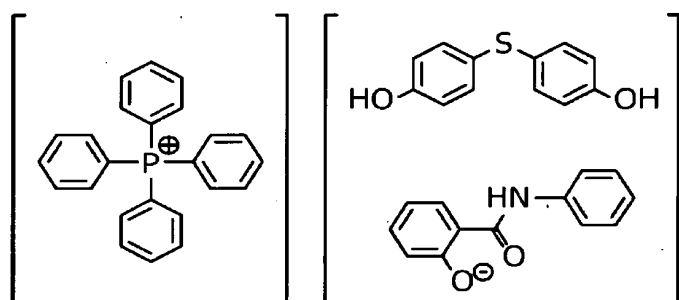
【0160】 在由式 2h 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、對應於陰離子部分的 3-羥基 2-萘甲醯苯胺以及 4,4'-芴-9-伸基雙酚以 1:1:1 的比率存在。當 3-羥基 2-萘甲醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、3-羥基 2-萘甲醯苯胺以及 4,4'-芴-9-伸基雙酚維持 1:1:1 的比率。因此，確

定了由式 2h 表示的結構是穩定形式。

【0161】 製備實例 24：製備由式 2i 表示的磷化合物

【0162】 向 100 g MeOH/DMF (重量比 1:1) 中添加 21.3 g 水楊醯苯胺，緊接著添加 21.6 g 25 wt% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 21.8 g 4,4'-二羥基二苯硫醚並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 41.9 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的四苯基溴化磷。使混合物再反應 1 小時。過濾所得黃色固體，獲得 77.9 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 2i 表示的化合物：

[式 2i]



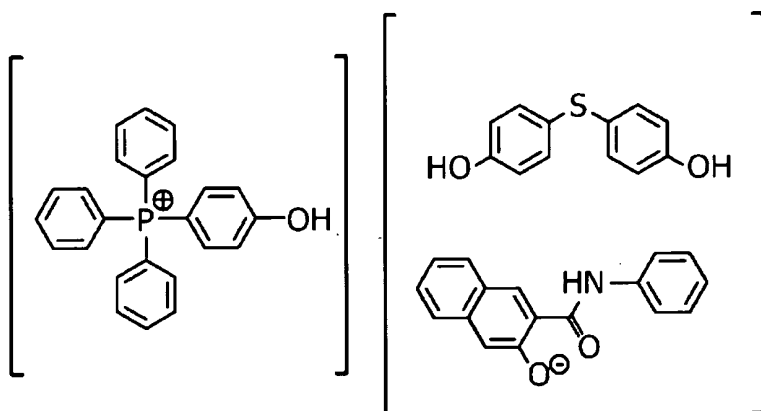
^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 15.17 (s, 1H), 8.02 - 7.91 (m, 4H), 7.87 - 7.61 (m, 18H), 7.30 - 7.20 (m, 2H), 7.19 - 7.07 (m, 4H), 7.00 - 6.87 (m, 2H), 6.80 - 6.68 (m, 4H), 6.41 (dd, $J = 8.4, 1.0$ Hz, 1H), 6.17 (ddd, $J = 7.9, 6.9, 1.2$ Hz, 1H)。

【0163】 在由式 2i 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷和對應於陰離子部分的水楊醯苯胺以及 4,4'-二羥基二苯硫醚以 1:1:1 的比率存在。當水楊醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、水楊醯苯胺以及 4,4'-二羥基二苯硫醚維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 2i 表示的結構是穩定形式。

【0164】 製備實例 25：製備由式 2j 表示的磷化合物

【0165】 向 100 g MeOH/DMF（重量比 1:1）中添加 26.3 g 3-羥基 2-萘甲醯苯胺，緊接著添加 21.6 g 25% 甲醇鈉溶液，其繼而完全溶解同時在室溫下反應 30 分鐘。向所述溶液中添加 21.8 g 4,4'-二羥基二苯硫醚並且使其溶解，緊接著緩慢地添加 43.5 g 預先溶解於 50 g 甲醇中的由式 1b' 表示的溴化磷（鹽）。使混合物再反應 1 小時。過濾所得黃色固體，獲得 76.6 g 化合物。所述化合物通過 NMR 資料鑑定為由式 2j 表示的化合物：

[式 2j]



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.42 (s, 1H), 7.98 - 7.85 (m, 3H), 7.73 (dtd, $J = 12.5, 8.3, 2.5$ Hz, 14H), 7.46 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.40 - 7.19 (m, 5H), 7.04 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 6.95 (dd, $J = 8.8, 3.0$ Hz, 3H)。

【0166】 在由式 2j 表示的化合物中，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、對應於陰離子部分的 3-羥基 2-萘甲醯苯胺以及 4,4'-二羥基二苯硫醚以 1:1:1 的比率存在。當 3-羥基 2-萘甲醯苯胺以超過 2 當量重量的量使用時，通過 ^1H NMR 譜的積分發現，磷、3-羥基 2-萘甲醯苯胺以及 4,4'-二羥基二苯硫醚維持 1:1:1 的比率。因此，確定了由式 2j 表示的結構是穩定形式。

【0167】 實例和比較例中所用組分的詳情如下。

【0168】 (A) 環氧樹脂

【0169】 使用 NC-3000 (由日本化藥 (Nippon Kayaku) 製造), 一種聯苯型環氧樹脂。

【0170】 (B) 固化劑

【0171】 使用 HE100C-10 (由爱沃特 (Air Water) 製造), 一種紫洛克型酚樹脂。

【0172】 (C) 固化催化劑

【0173】 在製備實例 1 到製備實例 25 中製備的磷化合物用作 (C1) 到 (C25)。

【0174】 (C26)

【0175】 三苯基磷

【0176】 (C27)

【0177】 三苯基磷和 1,4-苯醌的加合物

【0178】 (D) 無機填充劑

【0179】 使用平均粒子直徑為 18 微米的球形熔融矽石和平均粒子直徑為 0.5 微米的球形熔融矽石 (重量比 9:1) 的混合物。

【0180】 (E) 偶合劑

【0181】 使用 (e1) 巯基丙基三甲氧基矽烷 KBM-803 (由信越株式會社 (Shinetsu Co., Ltd.) 製造) 和 (e2) 甲基三甲氧基矽烷 SZ-6070 (由道康寧化學公司 (Dow Corning Chemical Co., Ltd.) 製造) 的混合物。

【0182】 (F) 添加劑

【0183】 使用 (f1) 巴西棕櫚蠟作為脫模劑並且使用 (f2) 碳黑 MA-

600 (由松下化學株式會社 (Matsushita Chemical Co., Ltd.) 製造) 作為著色劑。

【0184】 實例和比較例

【0185】 對組分進行稱重，如表 1 到表 3 中所列 (單位：重量份) 並且使用亨舍爾混合器均勻地混合，從而製備第一粉末組成物。然後，通過連續式捏合機，在 95℃ 下，熔融捏合所述組成物中的每一個，將其冷卻並且粉碎，從而製備用於包覆半導體裝置的環氧樹脂組成物。

【0186】 表 1

		實例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A)		8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
(B)		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(C)	C1	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C2	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-
	C3	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-
	C4	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-
	C5	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-
	C6	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-
	C7	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-
	C8	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-
	C9	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-
	C10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4
(D)		85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
(E)	(e1)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	(e2)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

(F)	(f1)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(f2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

【0187】 表 2

		實例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
(A)		8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
(B)		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(C)	C11	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C12	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-
	C13	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-
	C14	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-
	C15	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-
	C16	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-
	C17	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-
	C18	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-
	C19	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-
	C20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4
(D)		85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
(E)	(e1)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	(e2)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(F)	(f1)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(f2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

【0188】 表 3

	實例					比較例	
	21	22	23	24	25	1	2
(A)	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6

(B)		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(C)	C21	0.4	-	-	-	-	-	-
	C22	-	0.4		-	-	-	-
	C23	-	-	0.4	-	-	-	-
	C24	-	-	-	0.4	-	-	-
	C25	-	-	-	-	0.4		-
	C26						0.4	
	C27							0.4
(D)		85	85	85	85	85	85	85
(E)	(e1)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	(e2)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(F)	(f1)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(f2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

【0189】 借助於以下測量方法，評估在實例和比較例中製備的環氧樹脂組成物的物理特性。結果匯總在表 4 到表 6 中。

【0190】 (1) 流動性 (英寸)：使用轉移模製壓床 (富士和 (Fujiwasek), TEP12-16EV)，在試驗模具中，在 175°C 和 70 公斤力/平方釐米下，根據 EMMI-1-66 測量環氧樹脂組成物中的每一個的流動長度。所測得的值越高，表示流動性越好。

【0191】 (2) 固化收縮率 (%)：使用轉移模製壓床，在用於撓曲強度樣本構造的 ASTM 模具中，在 175°C 和 70 公斤力/平方釐米下，模塑環氧樹脂組成物中的每一個，從而獲得模塑樣本 (125 × 12.6 × 6.4 毫米)。使所述樣本在烘箱中，在 170°C -180°C 下，經歷模塑後固化 (post-molding cure; PMC) 4 小時。在冷卻至 25°C 之後，使用卡尺測量樣本長度。通過方程式 1 計算環氧樹脂組成物的固化收縮率：

$$\text{固化收縮率} = |C - D| / C \times 100$$

【0192】 其中 C 是通過環氧樹脂組成物在 175°C 下在 70 公斤力/平方釐米的負載下的轉移模製所獲得的樣本的長度，並且 D 是在 170°C 到 180°C 下後固化所述樣本 4 小時並且冷卻之後，所述樣本的長度。

【0193】 (3) 使用熱機械分析儀 (thermomechanical analyzer; TMA)，在以 10°C/分鐘的速率從 25°C 加熱到 300°C 的同時測量玻璃轉化溫度 (°C)。

【0194】 (4) 吸濕率 (%): 在 170°C 到 180°C 的模具溫度、70 公斤/平方釐米的夾持壓力 (clamp pressure)、1,000 磅/平方英寸 (psi) 的轉移壓力以及 0.5-1 釐米/秒的轉移速度下，對在實例和比較例中製備的樹脂組成物中的每一個進行模塑，持續 120 秒固化時間，從而獲得呈直徑為 50 毫米並且厚度為 1.0 毫米的圓盤形式的固化樣本。使所述樣本在烘箱中，在 170°C 到 180°C 下，經歷模塑後固化 (PMC) 4 小時，並且在 85°C 和 85 RH% 下靜置 168 小時。測量樣本在吸濕之前和之後的重量。通過方程式 2 計算樹脂組成物的吸濕率：

【0195】 吸濕率 (%) = (樣本在吸濕之後的重量 - 樣本在吸濕之前的重量) ÷ (樣本在吸濕之前的重量) × 100

【0196】 (5) 黏合強度 (公斤力): 以試驗片形式製備大小適應模具的銅金屬裝置用於黏合強度測量。在試驗片上，在 170°C 到 180°C 的模具溫度、70 公斤力/平方釐米的夾持壓力、1,000 磅/平方英寸的轉移壓力以及 0.5-1 釐米/秒的轉移速度下，對在實例和比較例中製備的樹脂組成物中的每一個進行模塑，持續 120 秒固化時

間，從而獲得固化樣本。使所述樣本在烘箱中，在 170°C 到 180°C 下，經歷模塑後固化（PMC）4 小時。與所述樣本接觸的環氧樹脂組成物的面積是 40 ± 1 平方毫米。使用萬能試驗機（universal testing machine；UTM）測量環氧樹脂組成物的黏合強度。每個組成物產生 12 個樣本。在重複測量程式之後，對所測得的黏合強度值取平均。

【0197】（6）固化度（肖氏 D（Shore-D））：使用配備有模具的多活塞系統（multi plunger system；MPS），在 175°C 下固化環氧樹脂組成物中的每一個，持續 50 秒、60 秒、70 秒、80 秒以及 90 秒，從而構造出暴露的薄型四面扁平封裝（exposed thin quad flat package；eTQFP），各自包含寬度為 24 毫米、長度為 24 毫米並且厚度為 1 毫米的銅金屬裝置。使用肖氏 D 硬度計直接測量根據固化時間在模具上的封裝中的經固化產物的硬度值。硬度值越高，表示固化度越好。

【0198】（7）儲存穩定性（%）：在將環氧樹脂組成物在設定成在 25°C / 50% RH 下的恒溫恒濕器（thermo-hygrostat）中儲存一周的同時，以 24 小時的時間間隔，根據（1）中所述的方法測量所述組成物中的每一個的流動長度。計算儲存後的流動長度相比於緊接在組成物製備後的流動長度的百分比（%）。值越高，表示儲存穩定性越好。

【0199】 表 4

		實例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
基本物理特性	流動性（英寸）	76	77	72	74	70	77	76	63	68	71
	固化收縮率（%）	0.35	0.37	0.34	0.35	0.38	0.36	0.36	0.35	0.34	0.40
	玻璃轉化溫度（°C）	122	123	124	125	124	125	128	122	126	122
	吸濕率（%）	0.24	0.24	0.24	0.24	0.23	0.24	0.21	0.24	0.20	0.25

	黏合強度（公斤力）		75	75	74	72	74	75	73	77	74	73
封裝的評估	根據固化時間的固化度（肖氏 D）	40 秒	67	67	65	64	66	67	69	67	66	72
		50 秒	70	74	71	69	72	71	72	72	72	74
		60 秒	74	76	73	74	75	73	74	74	75	76
		70 秒	75	76	75	75	76	76	77	75	76	77
		80 秒	75	78	76	75	76	78	78	75	76	78
	儲存穩定性	24 小時	94%	96%	95%	96%	95%	97%	98%	94%	96%	96%
		48 小時	90%	93%	93%	93%	94%	95%	95%	90%	91%	93%
		72 小時	85%	93%	89%	90%	90%	92%	91%	85%	87%	90%

【0200】 表 5

			實例									
			11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
基本物理特性	流動性（英寸）		77	68	73	69	75	68	69	69	67	71
	固化收縮率（%）		0.33	0.34	0.37	0.38	0.34	0.40	0.33	0.38	0.35	0.36
	玻璃轉化溫度（℃）		124	124	121	124	127	126	124	124	127	126
	吸濕率（%）		0.22	0.30	0.24	0.24	0.23	0.25	0.22	0.24	0.23	0.23
	黏合強度（公斤力）		75	72	75	74	75	73	75	74	75	75
封裝的評估	根據固化時間的固化度（肖氏 D）	40 秒	74	75	72	74	69	69	70	70	69	61
		50 秒	75	77	74	76	74	73	75	76	74	69
		60 秒	76	77	76	76	75	76	76	76	75	76
		70 秒	76	77	76	76	77	77	76	76	77	76
		80 秒	78	78	78	77	78	78	78	77	78	77
	儲存穩定性	24 小時	97%	95%	97%	94%	96%	96%	97%	94%	96%	97%
		48 小時	95%	91%	96%	90%	93%	93%	94%	90%	92%	95%
		72 小時	94%	87%	93%	85%	88%	89%	94%	88%	89%	88%

【0201】 表 6

		實例					比較例		
		21	22	23	24	25	1	2	
基本物理特性	流動性（英寸）		69	66	67	64	70	51	61
	固化收縮率（％）		0.36	0.37	0.35	0.38	0.37	0.41	0.42
	玻璃轉化溫度（℃）		126	125	127	125	124	126	124
	吸濕率（％）		0.24	0.25	0.26	0.25	0.24	0.26	0.26
	黏合強度（公斤力）		75	74	73	73	75	74	76
封裝的評估	根據固化時間的固化度（肖氏 D）	40 秒	66	65	65	67	64	51	66
		50 秒	70	69	71	70	72	56	68
		60 秒	72	73	72	74	73	58	69
		70 秒	75	76	74	74	75	62	72
		80 秒	76	76	76	75	75	63	74
	儲存穩定性	24 小時	93%	93%	94%	95%	92%	85%	89%
		48 小時	89%	90%	89%	91%	87%	72%	79%
		72 小時	86%	88%	85%	86%	84%	58%	68%

【0202】 可以看出，鑒於每個固化時間段的可固化性，甚至在較短

固化時間段中，在實例 1 到實例 25 中製備的環氧樹脂組成物都具有比較例 1 和比較例 2 的組成物高的流動性和比其高的固化度。關於儲存穩定性，顯而易見，各實例的環氧樹脂組成物顯示，在 72 小時後流動性改變更小。

【0203】 相反地，在比較例中製備的不包含本發明磷化合物的組成物具有低儲存穩定性、高固化收縮率以及低流動性。因此，可以看出，呈封裝形式的比較例的組成物不能確保本發明的作用。

【0204】 儘管本文中已經描述了一些實施例，但本領域的普通技術人員將顯而易知，這些實施例僅以說明方式給出，並且在不脫離本發明的精神和範圍的情況下，可以進行各種修改、改變、更改以及等效實施例。本發明的範圍應僅受所附申請專利範圍和其等效物限制。

【符號說明】

【0205】

10：接線板

20：半導體晶片

30：凸塊

40：環氧樹脂組成物

100、200：半導體裝置



【發明摘要】

IPC分類: C07F9/54(2006.01)
C08G59/68(2006.01)
C08L63/00(2006.01)
C08K5/50(2006.01)
H01L23/29(2006.01)
H01L23/31(2006.01)

【中文發明名稱】

磷化合物、製備其的方法、包括其的環氧樹脂組成物以及由其製備的半導體裝置

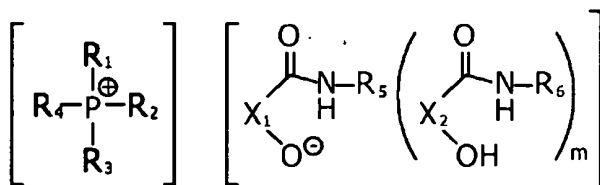
【英文發明名稱】

PHOSPHONIUM COMPOUND, METHOD FOR PREPARING THE SAME, EPOXY RESIN COMPOSITION COMPRISING THE SAME AND SEMICONDUCTOR DEVICE PREPARED FROM THE SAME

【中文】

一種磷化合物、製備其的方法、包括其的環氧樹脂組成物以及由其製備的半導體裝置。磷化合物由式1表示：

[式1]



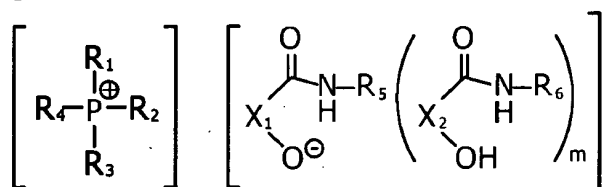
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自獨立地是經取代或未經取代的C1到C30脂肪族烴基、經取代或未經取代的C6到C30芳香族烴基或經取代或未經取代的包含雜原子的C1到C30烴基； X_1 和 X_2 各自獨立地是經取代或未經取代的C6到C30亞芳基、經取代或未經取代的C3到C10亞環烷基或經取代或未經取代的C1到C20亞烷基； R_5 和 R_6 各自獨立地是氫、烴基、C1到C20烷基、C6到C30芳基、C3到C30雜

芳基、C3到C10環烷基、C3到C10雜環烷基、C7到C30芳烷基或C1到C30雜烷基；並且m是0到5的整數。

【英文】

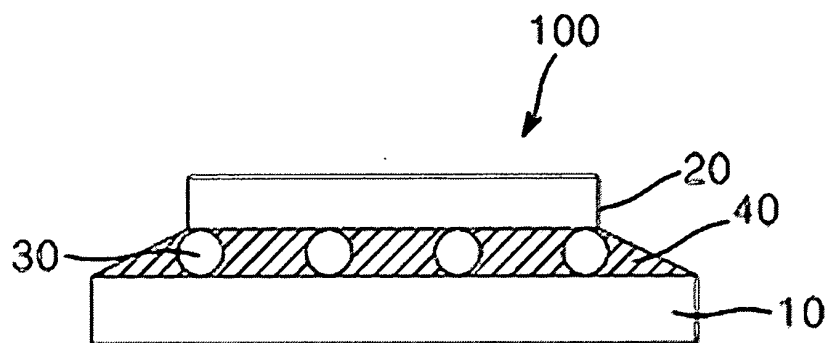
A phosphonium compound, a method for preparing the phosphonium compound, an epoxy resin composition including the same, and a semiconductor device prepared from the same are provided. The phosphonium compound is represented by Formula 1:

[Formula 1]

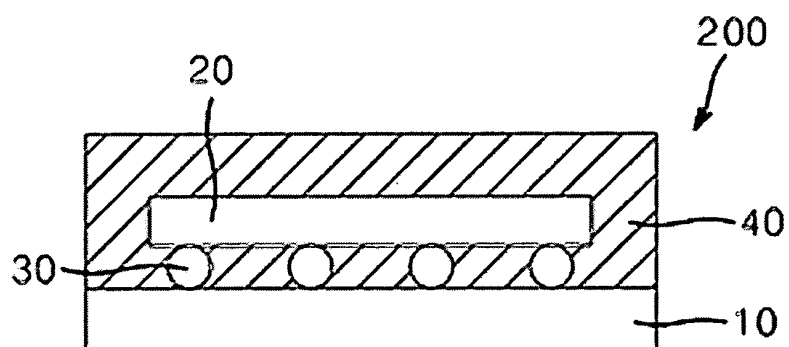


wherein R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 are each independently a substituted or unsubstituted C1 to C30 aliphatic hydrocarbon group, a substituted or unsubstituted C6 to C30 aromatic hydrocarbon group, or a substituted or unsubstituted C1 to C30 hydrocarbon group including a hetero atom; X_1 and X_2 are each independently a substituted or unsubstituted C6 to C30 arylene group, a substituted or unsubstituted C3 to C10 cycloalkylene group, or a substituted or unsubstituted C1 to C20 alkylene group; R_5 and R_6 are each independently hydrogen, a hydroxyl group, a C1 to C20 alkyl group, a C6 to C30 aryl group, a C3 to C30 heteroaryl group, a C3 to C10 cycloalkyl group, a C3 to C10 heterocycloalkyl group, a C7 to C30 arylalkyl group, or a C1 to C30 heteroalkyl group; and m is an integer from 0 to 5.

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

10：接線板

20：半導體晶片

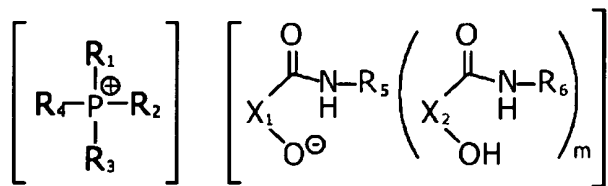
30：凸塊

40：環氧樹脂組成物

100：半導體裝置

【特徵化學式】

[式 1]

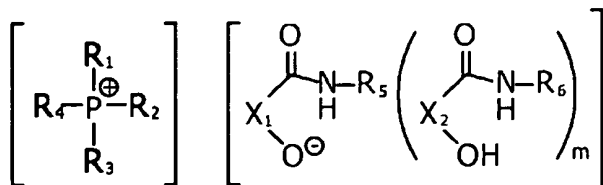


105年8月24日修正本

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種磷化合物，其由式 1 表示：

[式 1]



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自獨立地是經取代或未經取代的 C_1 到 C_{30} 脂肪族烴基、經取代或未經取代的 C_6 到 C_{30} 芳香族烴基或經取代或未經取代的包含雜原子的 C_1 到 C_{30} 烴基；

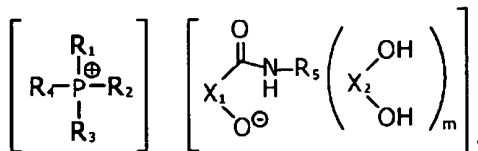
X_1 和 X_2 各自獨立地是經取代或未經取代的 C_6 到 C_{30} 伸芳基、經取代或未經取代的 C_3 到 C_{10} 伸環烷基或經取代或未經取代的 C_1 到 C_{20} 伸烷基；

R_5 和 R_6 各自獨立地是氫、烴基、 C_1 到 C_{20} 烷基、 C_6 到 C_{30} 芳基、 C_3 到 C_{30} 雜芳基、 C_3 到 C_{10} 環烷基、 C_3 到 C_{10} 雜環烷基、 C_7 到 C_{30} 芳烷基或 C_1 到 C_{30} 雜烷基；以及

m 是 0 到 5 的整數。

【第 2 項】一種磷化合物，其由式 2 表示：

[式 2]



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自獨立地是經取代或未經取代的 C_1 到 C_{30} 脂肪族烴基、經取代或未經取代的 C_6 到 C_{30} 芳香族烴基或經取代或未經取代的包含雜原子的 C_1 到 C_{30} 烴基；

X_1 和 X_2 各自獨立地是經取代或未經取代的 C_6 到 C_{30} 伸芳基、

經取代或未經取代的 C_3 到 C_{10} 伸環烷基或經取代或未經取代的 C_1 到 C_{20} 伸烷基；

R_5 是氫、經基、 C_1 到 C_{20} 烷基、 C_6 到 C_{30} 芳基、 C_3 到 C_{30} 雜芳基、 C_3 到 C_{10} 環烷基、 C_3 到 C_{10} 雜環烷基、 C_7 到 C_{30} 芳烷基或 C_1 到 C_{30} 雜烷基；以及

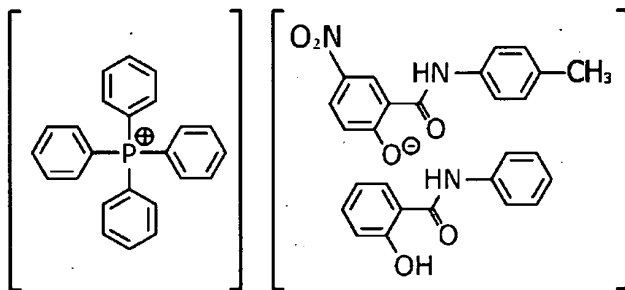
n 是 1 到 2 的整數。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之磷化合物，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是 C_6 到 C_{30} 芳基。

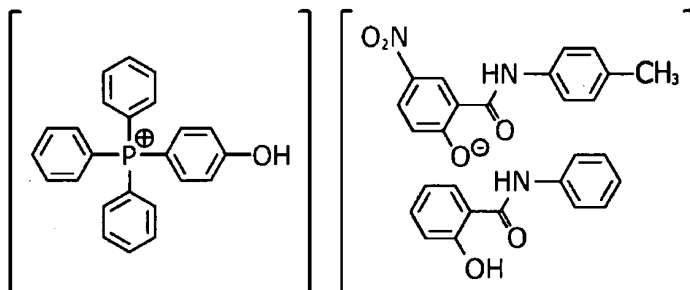
【第 4 項】如申請專利範圍第 3 項所述之磷化合物，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少一個經經基取代。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項所述之磷化合物，其中所述磷化合物是由式 1a 到式 1o 表示的化合物中的任一個：

[式 1a]

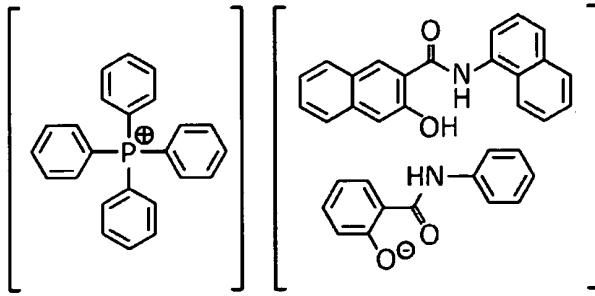


[式 1b]

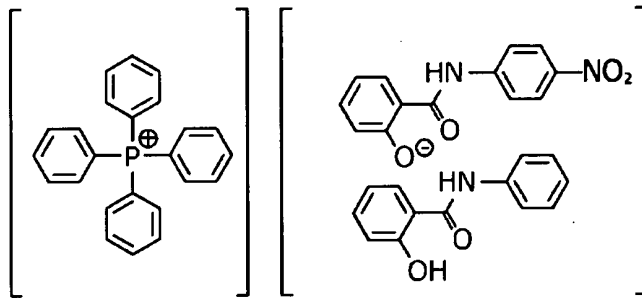


[式 1c]

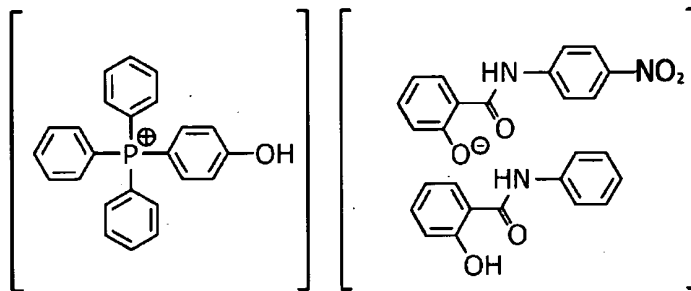
105-08-24



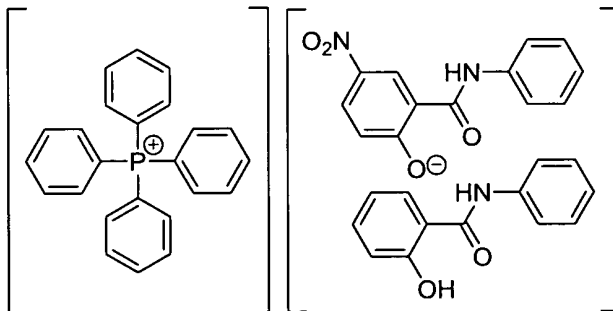
[式 1d]



[式 1e]

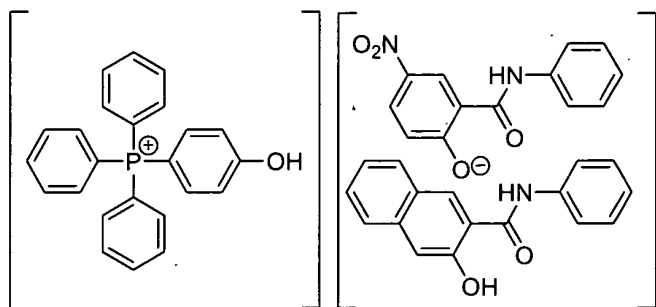


[式 1f]

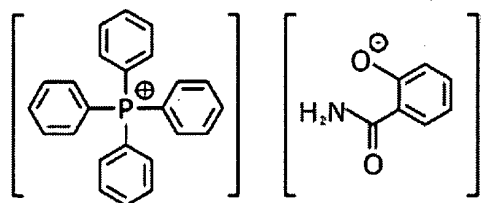


[式 1g]

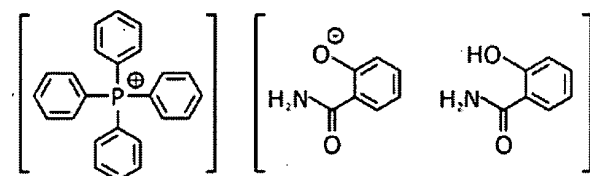
105-08-24



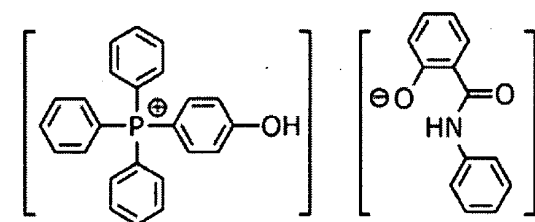
[式 1h]



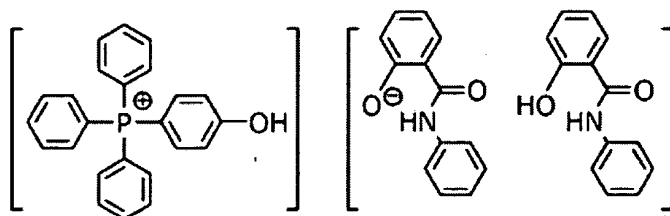
[式 1i]



[式 1j]

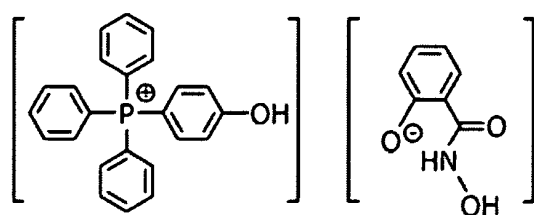


[式 1k]

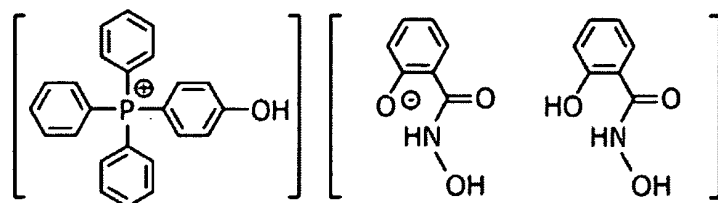


[式 1l]

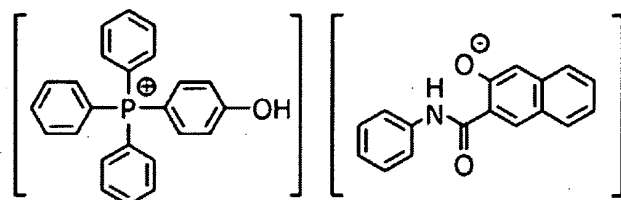
105-08-24



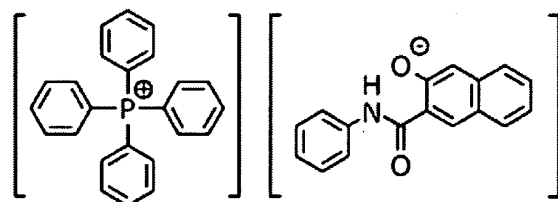
[式 1m]



[式 1n]

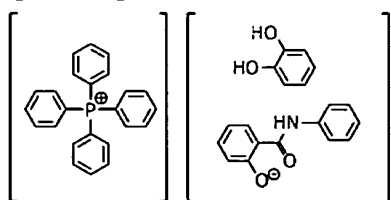


[式 1o]



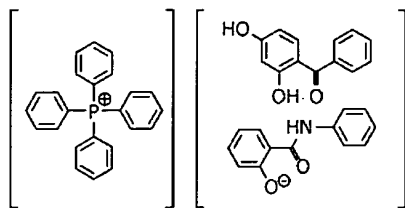
【第 6 項】如申請專利範圍第 2 項所述之磷化合物，其中所述磷化合物是由式 2a 到式 2j 表示的化合物中的任一個：

[式 2a]

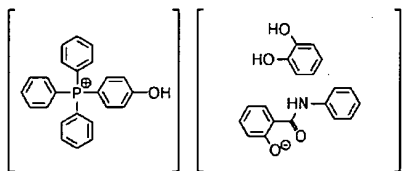


[式 2b]

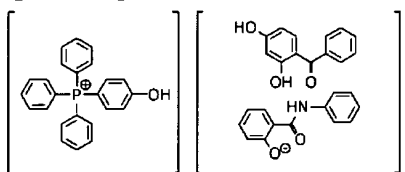
105-08-24



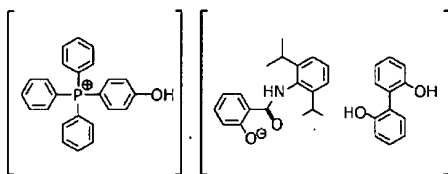
[式 2c]



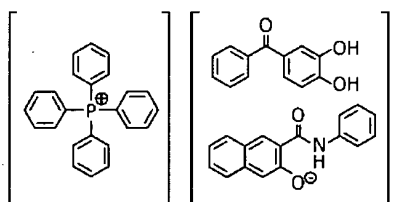
[式 2d]



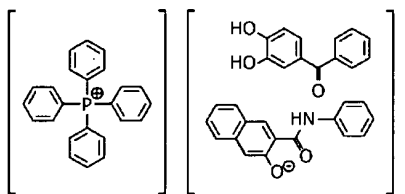
[式 2e]



[式 2f]

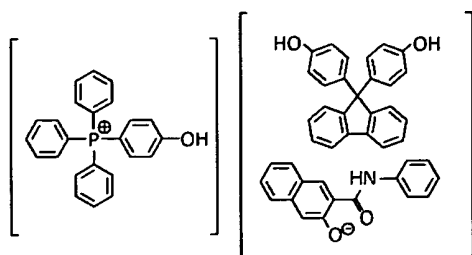


[式 2g]

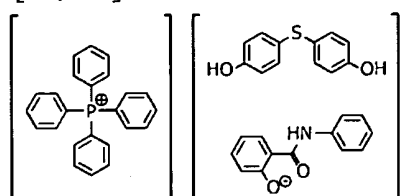


[式 2h]

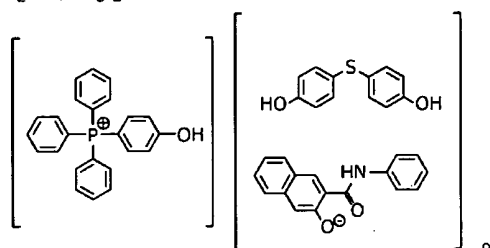
105-08-24



[式 2i]

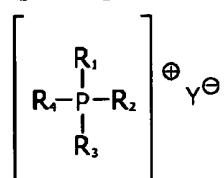


[式 2j]



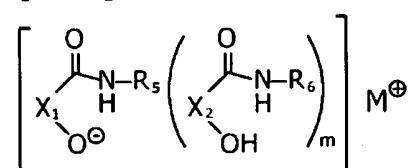
【第 7 項】一種用於製備磷化合物的方法，包括：使由式 3 表示的含磷陽離子的化合物與由式 4 表示的含苯胺陰離子的化合物反應：

[式 3]



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自獨立地是經取代或未經取代的 C_1 到 C_{30} 脂肪族烴基、經取代或未經取代的 C_6 到 C_{30} 芳香族烴基或經取代或未經取代的包含雜原子的 C_1 到 C_{30} 烴基；並且 Y 是鹵素，

[式 4]



其中 X_1 和 X_2 各自獨立地是經取代或未經取代的 C_6 到 C_{30} 伸芳基、經取代或未經取代的 C_3 到 C_{10} 伸環烷基或經取代或未經取代的 C_1 到 C_{20} 伸烷基；

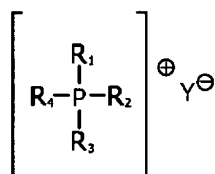
R_5 和 R_6 各自獨立地是氫、羥基、 C_1 到 C_{20} 烷基、 C_6 到 C_{30} 芳基、 C_3 到 C_{30} 雜芳基、 C_3 到 C_{10} 環烷基、 C_3 到 C_{10} 雜環烷基、 C_7 到 C_{30} 芳烷基或 C_1 到 C_{30} 雜烷基；

m 是 0 到 5 的整數；以及

M 是鹼金屬或銀。

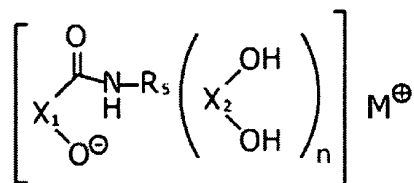
【第 8 項】一種用於製備磷化合物的方法，包括：使由式 3 表示的含磷陽離子的化合物與由式 5 表示的含苯胺陰離子的化合物反應：

[式 3]



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自獨立地是經取代或未經取代的 C_1 到 C_{30} 脂肪族羥基、經取代或未經取代的 C_6 到 C_{30} 芳香族羥基或經取代或未經取代的包含雜原子的 C_1 到 C_{30} 羥基；並且 Y 是鹵素，

[式 5]



其中 X_1 和 X_2 各自獨立地是經取代或未經取代的 C_6 到 C_{30} 伸芳基、經取代或未經取代的 C_3 到 C_{10} 伸環烷基或經取代或未經取代的 C_1 到 C_{20} 伸烷基；

R_5 是氫、羥基、 C_1 到 C_{20} 烷基、 C_6 到 C_{30} 芳基、 C_3 到 C_{30} 雜

芳基、 C_3 到 C_{10} 環烷基、 C_3 到 C_{10} 雜環烷基、 C_7 到 C_{30} 芳烷基或 C_1 到 C_{30} 雜烷基；

n 是 1 到 2 的整數；以及

M 是鹼金屬或銀。

【第 9 項】一種環氧樹脂組成物，包括：環氧樹脂、固化劑、無機填充劑以及固化催化劑，其中所述固化催化劑包括如申請專利範圍第 1 項到第 6 項中任一項所述的鎘化合物。

【第 10 項】如申請專利範圍第 9 項所述之環氧樹脂組成物，其中所述環氧樹脂包括以下各者中的至少一個：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、叔丁基兒茶酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、縮水甘油基胺型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、線性脂肪族環氧樹脂、環脂肪族環氧樹脂、雜環環氧樹脂、含螺環的環氧樹脂、環己烷二甲醇型環氧樹脂、三羥甲基型環氧樹脂以及鹵化環氧樹脂。

【第 11 項】如申請專利範圍第 9 項所述之環氧樹脂組成物，其中所述固化劑包括酚樹脂。

【第 12 項】如申請專利範圍第 9 項所述之環氧樹脂組成物，其中所述固化劑包括以下各者中的至少一個：苯酚芳烷基型酚樹脂、苯酚酚醛清漆型酚樹脂、紮洛克型酚樹脂、甲酚酚醛清漆型酚樹脂、萘酚型酚樹脂、萘烯型酚樹脂、多官能酚樹脂、二環戊二烯類酚樹脂、從雙酚 A 和甲階酚醛樹脂合成的酚醛清漆型酚樹脂、多羥基酚化合物、酸酐以及芳香族胺。

【第 13 項】如申請專利範圍第 9 項所述之環氧樹脂組成物，其中所述固化催化劑以 0.01 重量%到 5 重量%的量存在於所述環氧樹

脂組成物中。

【第 14 項】如申請專利範圍第 9 項所述之環氧樹脂組成物，其中所述磷化合物以 10 重量%到 100 重量%的量存在於所述固化催化劑中。

【第 15 項】如申請專利範圍第 9 項所述之環氧樹脂組成物，其中通過方程式 2 所計算，所述環氧樹脂組成物具有 80%或大於 80%的儲存穩定性：

$$\text{儲存穩定性} = (F1-F0)/F0 \times 100 \quad \text{方程式 2}$$

其中 F1 是在 25°C/50%相對濕度下儲存所述環氧樹脂組成物 72 小時之後，使用轉移模製壓床，在 175°C 和 70 公斤力/平方釐米下，根據 EMMI-1-66 測量的所述環氧樹脂組成物的流動長度，並且 F0 是所述環氧樹脂組成物的初始流動長度。

【第 16 項】如申請專利範圍第 9 項所述之環氧樹脂組成物，其中如通過方程式 1 所計算，所述環氧樹脂組成物具有小於 0.4%的固化收縮率：

$$\text{固化收縮率} = |C - D| / C \times 100 \quad \text{方程式 1}$$

其中 C 是通過在 175°C 下，在 70 公斤力/平方釐米的負載下，使所述環氧樹脂組成物經歷轉移模製所獲得的樣本的長度，並且 D 是在 170°C 到 180°C 下後固化所述樣本 4 小時並且冷卻之後，所述樣本的長度。

【第 17 項】如申請專利範圍第 9 項所述之環氧樹脂組成物，更包括改質矽酮油。

【第 18 項】如申請專利範圍第 17 項所述之環氧樹脂組成物，其中所述改質矽酮油為以下各者所組成的群組中的至少一個：具有環

105-08-24

氧基官能團的矽酮油、具有胺官能團的矽酮油、具有羧基官能團的矽酮油以及其組合。

【第 19 項】如申請專利範圍第 17 項所述之環氧樹脂組成物，其中以所述環氧樹脂組成物的總重量計，所述改質矽酮油以 0.05 重量%到 1.5 重量%的量包含於所述環氧樹脂組成物中。

【第 20 項】一種半導體裝置，用如申請專利範圍第 9 項所述的環氧樹脂組成物包覆。