

發明專利說明書

※申請案號：094146897

※IPC 分類：

一、發明名稱：

單取代咪唑類潛伏觸媒用在環氧樹脂封裝材料的膠化聚合

The 1-Substituted Imidazole Derivatives as Latent Catalysts in the Curing of Epoxy Resins of Molding Compounds

二、中文發明摘要：

本發明係在提供一系列具有咪唑結構潛伏觸媒，此類潛伏觸媒為咪唑的衍生物，其構造主在咪唑氮-1的位置加上各式拉電子官能基，如羰基、羧基、二羰基、三苯基、芳磺基、氧化磷等官能基，其他位置可為各種取代官能基。此類潛伏觸媒在室溫條件下，可使環氧樹脂穩定存在，使封裝材料之儲存期限得以延長，當在高溫封裝壓模時，潛含性觸媒則因在高溫下不穩定，裂解進行催化反應，達到硬化聚合作用。而裂解剩下之部份，也可參與聚合反應，不至殘留危害電子線路。

三、英文發明摘要：

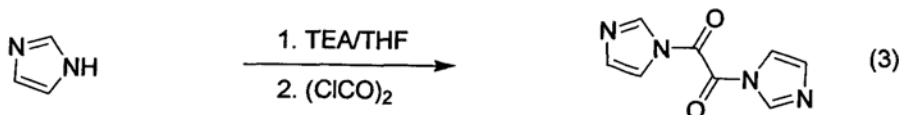
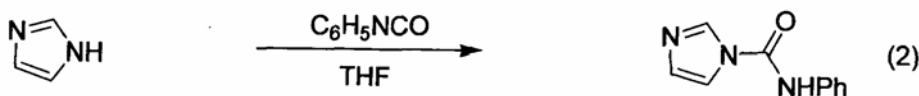
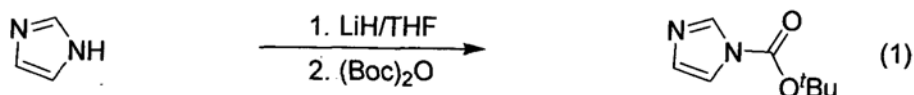
In this development, we provide a series of imidazole latent catalysts with N-1 substituted groups, including arylsulfonyl, carbonyl, carboxylic, dicarbonyl, phosphorus and trityl. The imidazole latent catalysts would be degraded in the molding temperature and released imidazole moiety to catalyze epoxy resins for the polymerization. These designed 1-substituted imidazole latent catalysts are very stable at room temperature and prolong the pot-life of epoxy resin molding compounds.

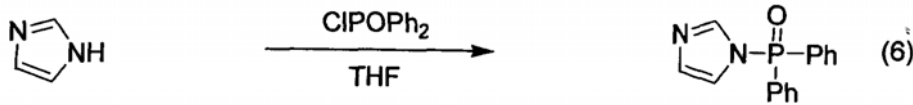
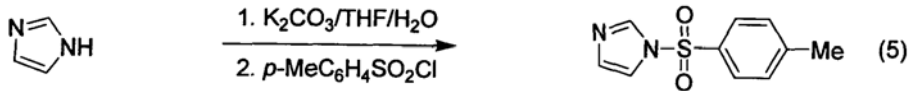
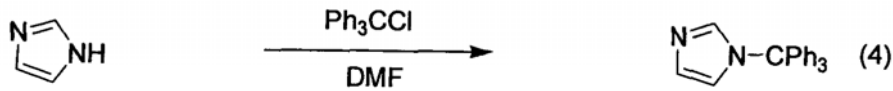
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第一圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：





六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

[0001] 封裝材料被廣泛應用於電子、電腦相關產業，利用封裝材料可適度將空氣中的氧和水氣與金屬線路隔絕，以延長電子、電腦相關產品之壽命。一般而言，封裝材料中包含環氧樹脂、硬化劑、觸媒、填充劑等物料。要達成良好的封裝物化性質，須針對上述材料物料之添加比例，加以研究探討。而就封裝高分子材料之物性，如機械性質：玻璃轉化點、楊氏係數、應力、黏著度、吸水性等，則著重於環氧樹脂和硬化劑之種類和摻混比例，螺旋流量可因添加不同型式種類之填充劑，而得到適當改質。適當的選用觸媒，亦可增加其網狀聚合，而提高封裝高分子材料之物性。

[0002] 一般在封裝材料中常使用的觸媒，可分成咪唑系列、二氮雙環系列(diazabicyclic, DBU和DBN)和酚(phenolic)系列，或將不同系列的觸媒加以摻混，上述觸媒皆可使封裝材料得到良好的高分子材料物性，由於封裝材料屬於B-階段活性化合物(B-stage compound)，更由於上述觸媒反應性太強，造成封裝材料儲存及運送過程不易，須在較低溫條件下操作，因此，開發新型之潛含性觸媒，為業界所迫切之需求。

[0003] 因此，本發明的主要目的是提供一種與環氧樹脂系統一起使用的咪唑型態觸媒，可以實質上消除前面物質和使用此觸媒的方法所遇到的缺點。

[0004] 本發明的另一個目的是提供一種咪唑/樹脂系統，其聚合反應在1-2分鐘內被啟動，並在110-150°C的溫度下於3-15分鐘內完成反應，以加速樹脂組成物的自動加工作業。

【先前技術】

[0005] 一般在封裝材料中常使用的觸媒，可分成咪唑系列、二氮雙環系列(diazabicyclic, DBU和DBN)和酚(phenolic)系列，與環氧樹脂一起使用的其他型態的咪唑觸媒和促進劑為熟習此技術人士所熟知且廣泛使用。文獻Lee and Nevill, SPE Journal, 1960, 16, 315. 以及Farkas and Strohm, Journal of applied Polymer science, 1968, 12, 159. 指出咪唑系列化合物賦予快速硬化和硬化樹脂之機械和熱性質的優良平衡。

[0006] 然而，上述已知的咪唑在正常環境溫度下的使用壽命不會超過4-6小時。由於其膠化時間短，此組成不能很快地用於需要極佳安定性、而又同時能在加工溫度維持樹脂快速硬化能力的現代自動程序(也就是膠化時間為0.5至5分鐘)，因而限制其在工業上的應用。

[0007] 因此，環氧樹脂在常溫下需具有儲存安定性以簡化其管理，現已有各種潛含性觸媒已被提出。所謂的潛含性觸媒指固化性極佳且常溫儲存安定性極佳，以便於適當溫度或更高溫度展現其催化活性的觸媒。例如，美國專利第3, 356, 645號和5, 000, 212號教導一種降低咪唑反應性的方法，其係與有機和無機酸形成鹽。此潛含性觸媒扮演重要的角色，範圍包括用已包封半導體(如：IC、LSI)的環氧樹脂模塑料。因此這類觸媒在模製期間，會有因為釋放酸性物質腐蝕IC晶片中的金屬而造成導電失敗。且儲存性質稍微提高使用壽命到1周而已。如此仍然無法被業界標

準所接受。

[0008] 另一種方案在美國專利第3,638,007號；3,792,016號；4,101,514號中發現，其中報導與金屬鹽形成咪唑的錯合物。然而，如果當依照所述方法可以得到合理的使用壽命，則必須將硬化溫度提高到150°C以上。再者，硬化樹脂被用於形成錯合物的鹽類所污染，通常會造成吸水性增加，此現象進而介電性質造成負影響。

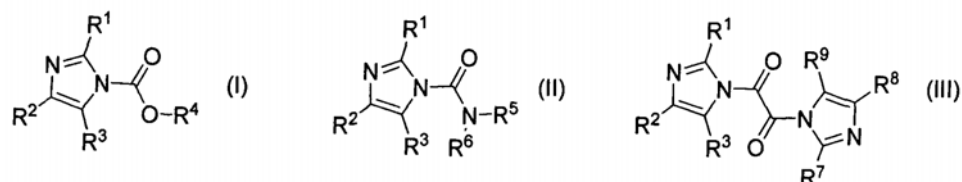
【發明內容】

[0009] 本發明是提供此類咪唑/樹脂系統，不會對其熱和機械性質造成任何實質上負面的影響。本發明的各種其它目的和優越在以下敘述之後將會更加明顯。目前依照本發明所述，添加潛伏觸媒化合物(I-VI)到環氧樹脂，可以改善樹脂的貯存安定性，同時維持在中等溫度110-150°C的快速硬化。因此，使用本發明的咪唑衍生物可以提供在室溫下延長貯存時間(也就是較長的使用壽命)而不會對硬化時間造成負面影響的環氧樹脂系統。

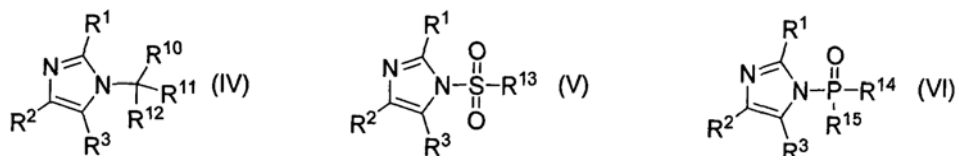
[0010] 一般而言，“貯存安定”上詞在實務上指的是固態環氧樹脂在環境溫度下具備大於或等於6個月的貯存安定性。對液態環氧樹脂組成物而言，“貯存安定”在實務上可被界定成在環境溫度下的使用壽命為2週或更久。安定性可由硬化樹脂在貯存後的黏度，熔點，膠化時間或再現性而測定。“快速硬化”一詞，在此就一般意義而言，硬化係在中等加工溫度，一般是約110-150°C及數分鐘或更短時間內進行完全或幾乎完全。

[0011] 更特別的是，本發明係關於一種貯存安定、快速硬化的環氧樹脂組成物，其包括(A)環氧樹脂：可提及的有雙酚A型環氧樹脂、雙酚P型環氧樹脂、溴化的雙酚型環氧樹脂、聯苯基型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚清漆型環氧樹脂、脂環狀環氧樹脂、縮水甘油酯型環氧樹脂、縮水甘油胺型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、藉由萘酚或類似物與羰基化合物之縮合反應而合成出的樹脂之縮水甘油醚化合物、1,2-二苯乙烯型環氧樹脂、4,4'-(1,2環氧基乙基)聯苯醚、藉由使二環戊二烯與酚反應而得之酚醛樹脂的縮水甘油醚化合物，及，一環間苯二酚、兒茶酚之類的縮水甘油醚化合物..等。這些可單獨使用或以二或更多者併用；和(B)每100份成份(A)有0.5-20份重量的潛伏觸媒化合物(I-VI)。其量低於以重量計之0.4份時，其量過低而催化效果無法足夠展現，其量超過以重量計之20份時，有時會發生流動性降低之類的不方便情況。

[0012]



[0013]



[0014] 其中R¹，R²和R³各自獨立為氫；含1至12個碳原子的烷基；3至12個碳原子的環烷基；或該環烷基被含1至4個碳原子的烷基取代；含4至20個碳原子的環烷基-烷基，或該環烷基-烷基被含1至4個碳原子的烷基取代；或者該環烷基-烷基被含1至4個碳原子的烷基取代；含6至10個碳原子的芳基，或被1至3個含1至4個碳原子的烷基取代的芳基；含7至15個碳原子的苯基烷基，或被1至3個含1至4個碳原子的烷基取代的苯基烷基；含3至12個碳原子的烯基；含3至12個碳原子的炔基；含3至12個碳原子的芳基或脂肪系醯基；或含氟基或鹵素的3至12個碳原子的烷基或醯基；和R⁴，R⁵，R⁶，R⁷，R⁸，R⁹，R¹⁴和R¹⁵各自獨立為氫；含1至12個碳原子的烷基；含3至12個碳原子的環烷基；或該環烷基被含1至4個碳原子的烷基取代；含4至20個碳原子的環烷基-烷基，或該環烷基-烷基被含1至4個碳原子的烷

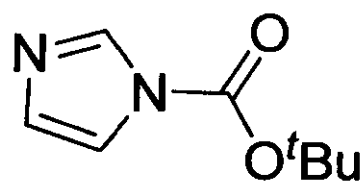
基取代；或者該環烷基-烷基被含1至4個碳原子的烷基取代；含6至10個碳原子的芳基，或被1至3個代含1至4個碳原子的烷基取代的芳基；含7至15個碳原子的苯基烷基，或該苯基烷基被1至3個含1至4個碳原子的烷基取代；含3至12個碳原子的烯基；含3至12個碳原子的炔基；鹵素；含1至12個碳原子的烷氧基；或羥基；和 R^{10} ， R^{11} ， R^{12} 和 R^{13} ，各自獨立為含6至10個碳原子的芳基，或被1至3個含1至4個碳原子的烷基取代的芳基(或該芳基含氟基或鹵素)；含7至15個碳原子的苯基烷基，或該苯基烷基被1至3個含1至4個碳原子的烷基取代。

【實施方式】

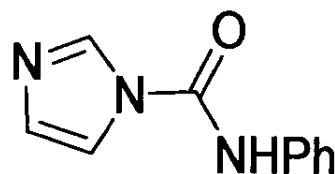
[0015] 下面所列的例子為潛伏硬化觸媒和包含此觸媒之環氧樹脂組成物有關實例，用以更詳細地解釋本發明；但本發明不為這些實例所限。

[0016] 本發明係關於一種貯存安定和快速硬化環氧樹脂和由潛伏硬化觸媒化合物1-6和樹脂所製成的硬化產物，其中潛伏硬化觸媒化合物1-6的結構如下：

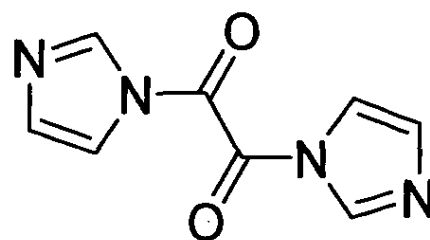
化合物 1



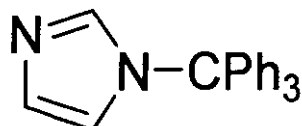
化合物 2



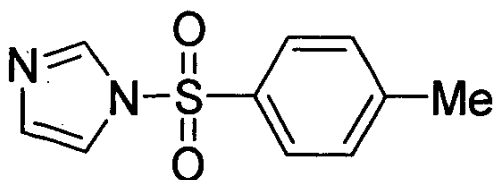
化合物 3



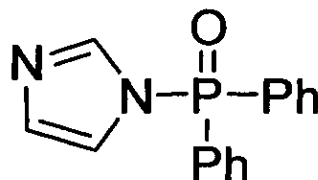
化合物 4



化合物 5



化合物 6



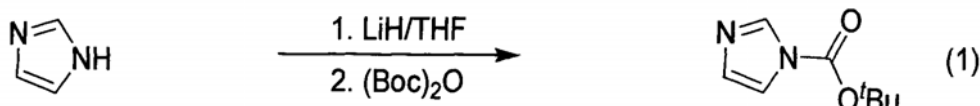
[0017] 潛伏觸媒合成實例，以下實例說明本發明依文獻及相關資料合成潛伏觸媒化合物(1-6)之較佳具體施例，旨不在於作限制之用。在實例中，若沒有另外說明，所有份數係以重量計。

[0018] 實例一：1-四丁基-1*H*-咪唑羧酸酯(*tert*-Butyl 1*H*-imidazole-1-carboxylate)

[0019] 潛伏觸媒化合物1合成方法如下

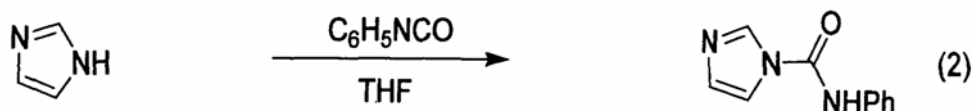
(Sharma, G. V. M. ; Reddy, J. J. ; Lakshmi, P. S. ; Krishna, P. R. *Tetrahedron Letters* . 2004, 45, 6963.)；於氮氣系統下咪唑溶於無水四氫呋喃(THF)加入氫化鋰(LiH)加熱至70°C反應0.5小時，回至室溫再冰浴至-5°C，二異丁基丙二酸酯((Boc)₂O)緩慢注入反應瓶中，反應0.5小時加入20%氯化銨(NH₄Cl)終止反應，倒入萃取瓶取上層液減壓濃縮即可得到產物86%。

[0020]



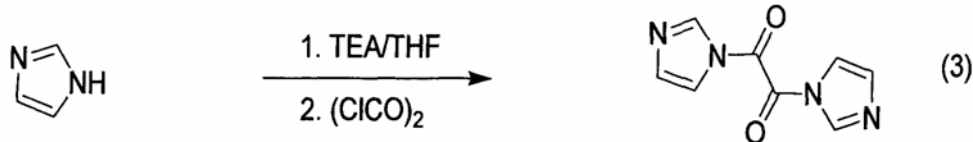
[0021] 實例二：*N*-苯基-1-咪唑醯胺(*N*-phenyl-imidazole-1-carboxamide)於氮氣系統下咪唑溶於無水四氫呋喃，在室溫下緩慢加入*N*-苯基甲醯胺(C₆H₅NCO)，反應0.5小時後，加20%氯化銨終止反應，取有機上層液，減壓濃縮即可得到乳白色的潛伏觸媒化合物2，產率為79%(Henry, R. A. ; Dehn, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 2297.)。

[0022]



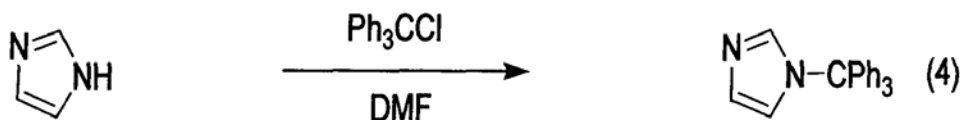
[0023] 實例三：1,1'-草酸二咪唑(1,1'-oxalyldiimidazole)依據書籍合成方法(Hanson, J. R. In *Protecting Groups in Organic Synthesis*, Sheffield Academic Press: Sheffield England, 1999.)，將4當量的咪唑和草酸氯(oxalyl chloride)在水中進行反應，得到化合物3(1,1'-草酸二咪唑)和2當量咪唑鹽酸鹽類(imidazole HCl)，經快速水洗和萃取，除去副產物咪唑鹽酸鹽類，得到84%純潛伏觸媒化合物3。

[0024]



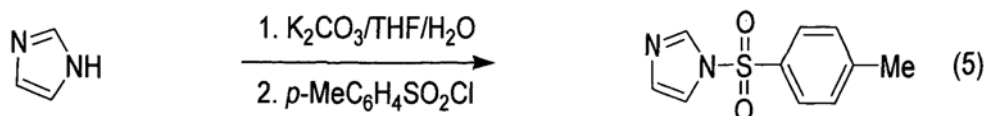
[0025] 實例四：1-三苯基甲基咪唑(1-trityl-imidazole)依據文獻合成方法(Davis, D. P. ; Kirk, K. L. ; Cohen, L. A. *J. Heterocyclic. Chem.* 1982, 19, 253.)，將咪唑溶於二甲基甲醯胺(DMF)中，在室溫下緩慢加入三苯氯基甲烷(Ph_3CCl)，反應1小時後，加入二氯甲烷萃取，取有機上層液，減壓濃縮即可得到的乳白色的潛伏觸媒化合物4，產率為45%。

[0026]



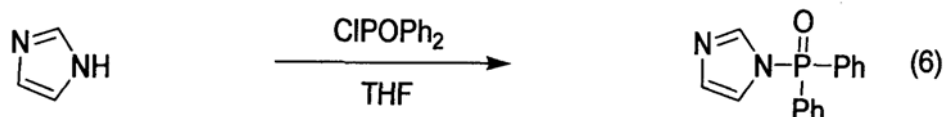
[0027] 實例五：1-對甲基苯磺基咪唑(1-tosyl-imidazole)參考Briganti, F. 等人之文獻方法(Briganti, F. ; Pierattelli, R. ; Scozzafava, A. ; Supuran, C. T. *Eur. J. Med. Chem.* 1996, 31, 1001.)，成功合成出產率為83%潛伏觸媒化合物5。

[0028]



[0029] 實例六：1-二苯基磷咪唑(1-(diphenylphosphinoyl)imidazole)咪唑溶於無水四氫呋喃，降溫至 -5°C ，緩慢加入氯化磷(Phosphine chloride)進行反應，經適量的萃取水洗及純化得到所預期的潛伏觸媒化合物6，產率為93%。

[0030]



[0031] 使用黏度計在 $20-30^\circ\text{C}$ 測量反應催化程度，標準Spindle範圍。讀取黏度讀值須待Torque值平衡穩定。成份(A)的環氧樹脂使用日本東都化成公司所生產的環氧樹脂，商品料號為ZX-1059雙酚A型環氧樹脂(diglycidylether of bisphenol A)，DGEBA，環氧當量為 $160-170\text{g/eq}$ ，黏度在室溫為 $2000-3000\text{ cp}$ ，如圖二所示的結構，取100份成份(A)和0.5份重量的實例一至六觸媒化合物1-6：1-四丁基-1*H*-咪唑羧酸酯(1, tert-Butyl 1*H*-imidazole-1-carboxylate)、*N*-苯基-1-咪唑醯胺(2, *N*-phenyl-imidazole-1-carboxamide)、1,1'-草酸二咪唑(3, 1,1'-oxalyl-diimidazole)、1-三苯基甲基咪唑(4, 1-trityl-imidazole)、1-對甲基苯磺基咪唑(5, 1-tosyl-imidazole)、以及1-二苯基磷咪唑(6, 1-(diphenylphosphinoyl)imidazole)，利用均質機高速攪拌，使環氧樹脂與潛伏觸媒均勻混合，再將攪拌均勻之混合物置入真空烘箱內除去溶劑，6小時後，當氣泡消失時，再量測混合物(環氧樹脂與潛伏觸媒)之黏度。並以每24小時記錄取點，測量其黏度的條件在室溫下0至600小時，以探討黏度有無變化，以檢測室溫下環氧樹脂和觸媒間的反應催化程度(黏度測試流程見第三圖)。

[0032] 實例七：100份成份(A)進行黏度測試，室溫下每24小時取點測其黏度值，維持600小時，取完黏度值後將成份(A)放置在可控恆溫的乾燥箱內，觀察到成份(A)，在0至600小時內的黏度皆沒有上升。實驗證明成份(A)未添加任何潛伏觸媒化合物1-6，在隨意條件下，黏度不會上升。

[0033] 實例八：稱取0.5份咪唑，分別以少量的溶劑(甲醇、丙酮、二氯甲烷等低沸點溶劑)溶解於500 mL燒杯中，再加入100份成份(A)，以均質機高速攪拌數分鐘後，使

成份(A)和咪唑充分混合均勻，再放入真空烘箱內抽真空，常溫下進行脫泡6小時，將溶劑抽走，隨後將成份(A)和咪唑混合物，倒入黏度管內，以Spendle在室溫(20-30°C)下進行黏度測試。實驗結果顯是在第四圖得知成份(A)和咪唑，經過24小時黏度值開始快速上升，在120小時後，黏度數值已超出正常量測範圍，以致無法量測黏度。表示未經過修飾的咪唑，有極佳的硬化效果，但無法在常溫下保存封裝材料。

- [0034] 以下實例說明本發明潛伏觸媒化合物(1-6)實例一至六和典型液體環氧樹脂，進行黏度測試之具體施例，以了解實例一至六觸媒化合物(1-6)之潛伏性。在實例中，若沒有另外說明，所有份數係以重量計。
- [0035] 實例九：稱取0.5份實例一之化合物2(成份B)呈透明晶體以最少量的二氯甲烷溶解於500 mL燒杯中，再加入100份成份(A)以均質機高速攪拌1分鐘，使成份A和實例一之化合物1相互混合均勻，再放入真空烘箱內抽真空，於常溫(20-30°C)下進行脫泡6小時，將二氯甲烷抽走，其外觀為透明無色的混合物，隨後將混合物倒入黏度管內，於室溫下進行黏度測試。500小時後，黏度開始上升(見第四圖)。
- [0036] 實例十：稱取0.5份實例二之化合物2(成份B)呈白色粉末以最少量的甲醇溶解於500 mL燒杯中，再加入100份成份(A)以均質機高速攪拌1分鐘，使成份A和實例二之化合物2相互混合均勻，再放入真空烘箱內抽真空，於常溫(20-30°C)下進行脫泡6小時，並將甲醇抽走，其外觀為透明無色的混合物，隨後將混合物倒入黏度管內，於室溫下進行黏度測試。當測到580小時，黏度緩慢上升(見第四圖)。
- [0037] 實例十一：稱取0.5份實例三之化合物3(成份B)呈灰色固體，以最少量的二氯甲烷溶解於500 mL燒杯中，再加入100份成份(A)以均質機高速攪拌1分鐘，使成份A和實例三之化合物3相互混合均勻，再放入真空烘箱內抽真空，於常溫(20-30°C)下進行脫泡6小時，並將二氯甲烷抽走，其外觀為深褐色的混合物，隨後將混合物倒入黏度管內，於室溫下進行黏度測試。每24小時取點量測一次，實驗結果600小時黏度無變化。
- [0038] 實例十二：稱取0.5份實例四之化合物4(成份B)呈白色粉末以最少量的二氯甲烷溶解於500 mL燒杯中，再加入100份成份(A)以均質機高速攪拌1分鐘，使成份A和實例四之化合物4相互混合均勻，再放入真空烘箱內抽真空，於常溫(20-30°C)下進行脫泡6小時，並將二氯甲烷抽走，其外觀為透明無色的混合物，隨後將混合物倒入黏度管內，於室溫下進行600小時黏度測試，實驗結果黏度無變化。
- [0039] 實例十三：稱取0.5份實例五之化合物5(成份B)呈白色粉末以最少量的二氯甲烷溶解於500 mL燒杯中，再加入100份成份(A)以均質機高速攪拌1分鐘，使成份A和實例五之化合物5相互混合均勻，再放入真空烘箱內抽真空，於常溫(20-30°C)下進行脫泡6小時，並將二氯甲烷抽走，其外觀為透明無色的混合物，隨後將混合物倒入黏度管內，於室溫下進行600小時黏度測試，實驗結果黏度幾乎完全沒有變化，可做為潛含性觸媒使用。
- [0040] 實例十四：稱取0.5份實例六之化合物6(成份B)呈白色粉末以最少量的二氯甲烷溶解於500 mL燒杯中，再加入100份成份(A)以均質機高速攪拌1分鐘，使成份A和實例六之化合物6相互混合均勻，再放入真空烘箱內抽真空，於常溫(20-30°C)下進行脫泡6小時，並將二氯甲烷抽走，其外觀為透明無色的混合物，隨後將混合物倒入黏度管內，於室溫下進行黏度測試，當測到580小時，黏度緩慢上升(見第四圖)。仍可做為潛含性觸媒使用。
- [0041] 本發明的實例九至十四在室溫任意條件下，較實例八(成份A和咪唑)之潛伏性質佳，實例九至十四的黏度變化不大(見表一和第四圖)，可保持三週至一個月以上。因此，實例一至六之化合物1-6具有潛伏觸媒性質，在常溫下可保存封裝材料。

表一：環氧樹脂與觸媒的黏度量測反應起始時間點

組別	實例(觸媒, 成份B)	黏度起始時間點
1	實例七(無)	無上升
2	實例八(咪唑)	24小時
3	實例九(化合物1)	500小時
4	實例十(化合物2)	580小時
5	實例十一(化合物3)	無上升
6	實例十二(化合物4)	無上升
7	實例十三(化合物5)	無上升
8	實例十四(化合物6)	580小時

[0043] 差示熱分析測試(Differential Thermometry Analysis, TG/DTA) 使用Perkin Elemer. Pyris Diamond機型，差示熱分析測試(TG/DTA)主要在量測實例一至六之化合物1-6與環氧樹脂成份(A)混合時是否有進行催化聚合反應，將常見觸媒咪唑及實例一至六之化合物1-6，分別以1-5%(重量百分比)和環氧樹脂混合，以10°C/min的條件升溫測試(溫度範圍由30-300°C)，再分析差示熱測試結果。

[0044] 實例十五：將常見觸媒咪唑，分別以1-3%(重量百分比)和環氧樹脂混合，以10°C/min的條件升溫測試(溫度範圍由30-300°C)，再分析差示熱測試結果。從熱分析的咪唑的反應起始溫度(67-83°C)和反應最高溫度(116-124°C)為實例中最低，因此，表示咪唑與環氧樹脂催化反應進行快速，咪唑不具潛含性質。甚至，咪唑添加量增加至4、5%(重量百分比)和環氧樹脂混合，混合物將快速反應，無法進行熱分析測試。

[0045] 實例十六至實例二十一：環氧樹脂成份(A)和實例一至六之化合物1-6混合(成份B, 1-5%, 重量百分比)，分別進行差示熱分析測試，混合系統反應起始溫度集中在90-170°C，具合理反應溫度。且反應溫度與封裝溫度(110-150°C)相近，在封裝時可以快速硬化在。在實例十六至實例二十一中，實例一至六之化合物1-6(成份B)含量增加，反應起始溫度明顯呈現下降的趨勢，硬化速度也相對增快。

分析數據

組別	實例 (觸媒, 成份B)	觸媒添加份量 (重量比, wt %)	反應起始 溫度點	最高反應 溫度點	反應熱 (ΔH , mJ/mg)
1	實例十五 (咪唑)	1	83	124	383
		2	70	120	930
		3	67	116	862
2	實例十六 (化合物1)	1	134	162	96
		2	134	162	113
		3	132	162	273
		5	131	160	316

3	實例十七 (化合物 2)	1	91	129	138
		2	86	128	241
		3	82	128	489
		5	71	130	898
4	實例十八 (化合物 3)	1	139	177	51
		2	130	173	80
		3	130	172	150
		5	128	172	218
5	實例十九 (化合物 4)	1	118	172	188
		2	111	169	385
		3	106	162	498
		5	103	144	701
6	實例二十 (化合物 5)	1	171	232	30
		2	159	221	46
		3	154	218	71
		5	147	214	100
7	實例二十一 (化合物 6)	1	122	160	30
		2	121	155	49
		3	120	156	61
		5	118	153	96

[0047] 以下實例說明本發明潛伏觸媒化合物實例一至六之化合物1-6(成份B)，和典型液體環氧樹脂進行活化能測試之具體施例，以了解實例一至六之化合物1-6(成份B)之活化能高低，有助了解實例一至六之化合物1-6(成份B)間優劣性。在實例中，若沒有另外說明，所有份數係以重量計。

[0048] 活化能測試使用差示熱分析(DTA)掃描不同升溫條件，可以得到觸媒加上環氧樹脂活化能(E_a)。活化能可由Kissinger方法計算(如方程式

1, Park, S. J. ; Seo, M. K. ; Lee, J. R. ; Lee, D. R. *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.* 2001, 39, 187. Kissinger, H. E. *Anal. Chem.* 1957, 29, 1702.)。 φ 代表升溫速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)， T_m 是反應溫度最高點，A是Pre-exponential factor，R是理想氣體常數(8.314 J/g mole)。

$$\ln \left[\frac{\varphi}{T_m^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{E_a} \right] - \frac{E_a}{RT_m} \quad (1)$$

[0050] 實例二十二：將環氧樹脂成份(A)100份和咪唑(1份)混合，以均質機高速攪拌1分鐘，使成份A和咪唑相互混合均勻，再放入真空烘箱內抽真空，於常溫(20–30°C)下進行脫泡6小時，並將溶劑抽走，實例二十二分別以5、10、15、20°C/min的升溫條件測試(溫度範圍由30–300°C)，取各升溫反應條件下的反應最高溫度點，分別 $1/T_m$ 和 $\ln(\varphi/T_m^2)$ 為軸，劃出斜率(見第五圖)，再依Kissinger公式計算得活化能(見表三)。

[0051] 實例二十三至二十八：將環氧樹脂成份(A)100份分別和實例一至六之化合物1–6(成份B, 1份)以溶劑溶解混合，再以均質機高速攪拌1分鐘，使成份A和實例一至六之化合物1–6(成份B)相互混合均勻，再放入真空烘箱內抽真空，於常溫(20–30°C)下進行脫泡6小時，並將溶劑抽走，實例二十三至二十八分別以5、10、15、20°C/min的升溫條件測試(溫度範圍由30–300°C)，取各升溫反應條件下的反應最高溫度點，分別 $1/T_m$ 和 $\ln(\varphi/T_m^2)$ 為軸，劃出斜率(見第五圖)，再依Kissinger公式計算得活化能。表三將計算得活化能加以整理。

[0052] 表三：實例二十二至二十八之膠化活化能

實例 (觸媒)	動力學參 數	升溫速率 (°C/min)				斜率	活化能 (E_a , kJ/mol)
		5	10	15	20		
實例二十二 (咪唑)	$1/T_m$	2.78	2.65	2.57	2.50	-4.23	35.1
	$\ln(\varphi/T_m^2)$	-10.16	-9.56	-9.22	-8.99		
實例二十三 (成份 B, I)	$1/T_m$	2.43	2.34	2.27	2.25	-6.50	54.1
	$\ln(\varphi/T_m^2)$	-10.43	-9.81	-9.46	-9.20		
實例二十四 (成份 B, II)	$1/T_m$	2.55	2.48	2.44	2.39	-8.00	66.5
	$\ln(\varphi/T_m^2)$	2.55	2.48	2.44	2.39		
實例二十五 (成份 B, III)	$1/T_m$	2.25	2.18	2.14	2.12	-9.52	79.1
	$\ln(\varphi/T_m^2)$	-10.58	-9.96	-9.58	-9.32		
實例二十六 (成份 B, IV)	$1/T_m$	2.29	2.23	2.18	2.14	-8.31	67.3
	$\ln(\varphi/T_m^2)$	-10.55	-9.91	-9.55	-9.30		
實例二十七 (成份 B, V)	$1/T_m$	2.04	1.98	1.94	1.90	-10.39	86.4
	$\ln(\varphi/T_m^2)$	-10.78	-10.15	-9.78	-9.54		
實例二十八 (成份 B, VI)	$1/T_m$	2.39	2.31	2.26	2.22	-7.39	61.4
	$\ln(\varphi/T_m^2)$	-10.47	-9.84	-9.48	-9.22		

[0053] 膠化活化能值可用來測量觸媒進行催化反應速率快慢，活化能愈高，催化反應愈不易進行。觸媒將具有潛含性效能。實例二十二的活化能測量值為35.1 kJ/mol，催化反應容易快速進行，所以咪唑不具潛伏性。實例二十三至二十八其活化能大小依續為：實例二十七(化合物5, 86.4 kJ/mol) > 實例二十五(化合物3, 79.1 kJ/mol) > 實

例二十六(化合物4, 67.3 kJ/mol) > 實例二十四(化合物2, 66.5 kJ/mol) > 實例二十八(化合物6, 61.4 kJ/mol) > 實例二十三(化合物1, 54.1 kJ/mol) > 咪唑(35.1 kJ/mol)。因此成份實例一至六之化合物1-6具潛伏性，由活化能實驗案例和黏度測試案例結合，實驗成果具有一致性，可互相印證。本發明實例一至六之化合物1-6可成為潛伏觸媒。

- [0054] 玻璃轉移溫度(Tg)測試是使用示差掃描熱卡計儀(differential scanning calorimeter, DSC)測量，以下實例說明本發明潛伏觸媒化合物實例一至六之化合物1-6(成份B)，和典型液體環氧樹脂進行玻璃轉移溫度(Tg)測試之具體施例，並和咪唑相互比較，以了解成份A和實例一至六之化合物1-6(成份B)混合物之玻璃轉移溫度(Tg)高低，有助了解混合物物性之優劣性。在實例中，若沒有另外說明，所有份數係以重量計。
- [0055] 實例二十九100份的成份A環氧樹脂分別和1份重量的咪唑以溶劑溶解混合，再以均質機高速攪拌1分鐘，使成份A和咪唑相互混合均勻，再放入真空烘箱內抽真空，於常溫(20-30°C)下進行脫泡6小時，並將溶劑抽走，以10°C/min的升溫條件測試(溫度範圍由30-300°C)。所測量到實例二十九的玻璃轉移溫度為151°C。
- [0056] 實例三十至三十五：100份的成份A環氧樹脂分別和1份重量的實例一至六之化合物1-6(成份B)以溶劑溶解混合，再以均質機高速攪拌1分鐘，環氧樹脂與觸媒滲混物，以10°C/min的升溫條件測試(溫度範圍由30-300°C)。所測量到實例三十至三十六的結果整理列於表四。實例三十至三十五的玻璃轉移溫度測量值大多在150-175°C間，但實例三十三含環氧樹脂成份A和實例三之化合物3(成份B)的混合物，玻璃轉移溫度高達221°C。主要因實例三之化合物3(成份B)分子架構含二個咪唑，催化膠聯反應較其它潛含性觸媒相對來得強烈，故其玻璃轉移溫度(Tg)可高達220°C。

[0057]

表四 實例二十九至三十五的玻璃轉移溫度

實例	組成	玻璃轉移溫度(°C)
實例二十九	成份(A)和咪唑	151
實例三十	成份(A)和(B, 化合物1)	168
實例三十一	成份(A)和(B, 化合物2)	154
實例三十二	成份(A)和(B, 化合物3)	221
實例三十三	成份(A)和(B, 化合物4)	150
實例三十四	成份(A)和(B, 化合物5)	150
實例三十五	成份(A)和(B, 化合物6)	152

- [0058] 實例三十六此實例說明本發明之潛含性觸媒與典型液態環氧樹脂組成物硬化製備液態ZX-1059環氧樹脂(100克，日本東都化成公司所生產的環氧樹脂雙酚A之二環氧丙基醚，環氧當量為160-170 g/eq)與實例四之化合物4(1-三苯基甲基咪唑，2克)混合，再以均質機高速攪拌1分鐘，所得到均勻的混合物，接著進行脫泡，將其倒入鋁製模具中，加熱到150°C硬化6小時，取3 x 7 x 50毫米硬化樣品，進行機械性質測試(彈性模數和彈性強度，測試機型為Instron公司生產4467型號萬能拉力試驗機)，及吸濕性測試(沸水中與85°C恆溫/85%恆濕)。很明顯的，從上述結果可以看出來。使用本發明實例四化合物4(1-三苯基甲基咪唑)作為環氧樹脂的觸媒可以

得到更長的使用壽命(4周以上)，與中華民國專利487721，咪唑類潛含性觸媒得到相近的玻璃轉移溫度(Tg，~150°C)和相近似的機械性質(模數和應力)，但是吸水率較此專利低。

[0059] 表五 典型液態環氧樹脂硬化組成物的機械性質

機械性質		實例三十六
組成物在25°C使用壽命		4周以上
硬化樹脂Tg (DSC, °C)		150
吸水率(沸水中48小時)		0.7%
吸濕性(72 小時)	室溫(乾)	0.8994
	85°C(溫度)/ 85%(濕度), 吸水率(%)	0.9092
	吸水率(%)	1.0%
機械性質	模數, kgf/mm ²	328
	應力, kgf/mm ²	13

[0060] 實例三十七此實例說明本發明典型固態環氧樹脂組成物製備和硬化之使用壽命。

[0061] 將固態環氧樹脂YD-012(日本東都化成公司所生產的環氧樹脂雙酚A之二環氧丙基醚，環氧當量為660-670 g/eq)之粉末形式與實例四之化合物4(1-三苯基甲基咪唑)混合物，經15°C/90°C雙滾筒式輾磨機(two-roll-miller)輾磨5分鐘，得到白色片狀之均勻分散混合物。混合物在室溫任意條件下貯存。每24小時取樣測試膠化時間(175°C, gel-time)，經二個月後，膠化時間(gel-time)持續維持於3-4分鐘，本發明硬化觸媒具潛含性質。

[0062] 由前述實例可以清楚瞭解到：本發明之潛伏觸媒化合物(1-6)和本發明之包含該觸媒的熱固性樹脂組成物之常溫安定性極佳。此外，本發明含有前述觸媒之用於包封半導體的環氧樹脂模塑料之常溫安定性、防潮可靠性、固化性和模製性極佳。

【圖式簡單說明】

[0064] 第(一)圖為潛伏觸媒化合物結構表示圖。

[0065] 第(二)圖為實驗測試用雙酚A型環氧樹脂(diglycidylether of bisphenol A)，DGEBA，環氧當量為160-170 g/eq，黏度在室溫為2000-3000 cp。

[0066] 第(三)圖為黏度測試流程圖。

[0067] 第(四)圖為環氧樹脂與觸媒的黏度測試圖。

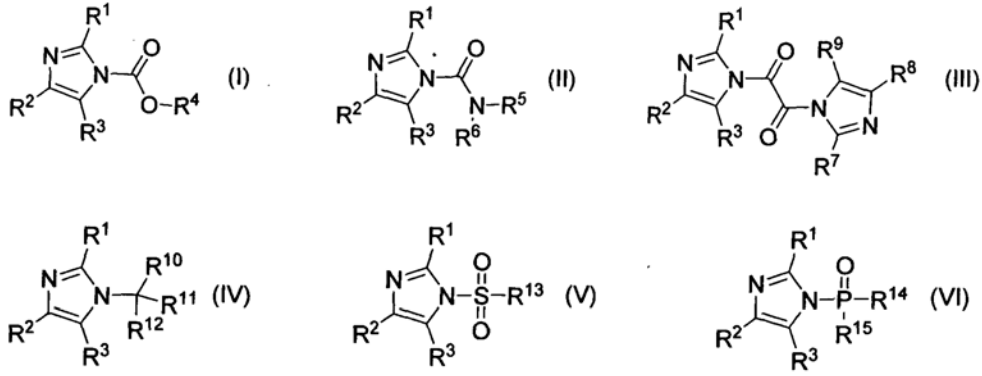
[0068] 第(五)圖為環氧樹脂與觸媒的活化能測量圖。

【主要元件符號說明】

[0063]

七、申請專利範圍：

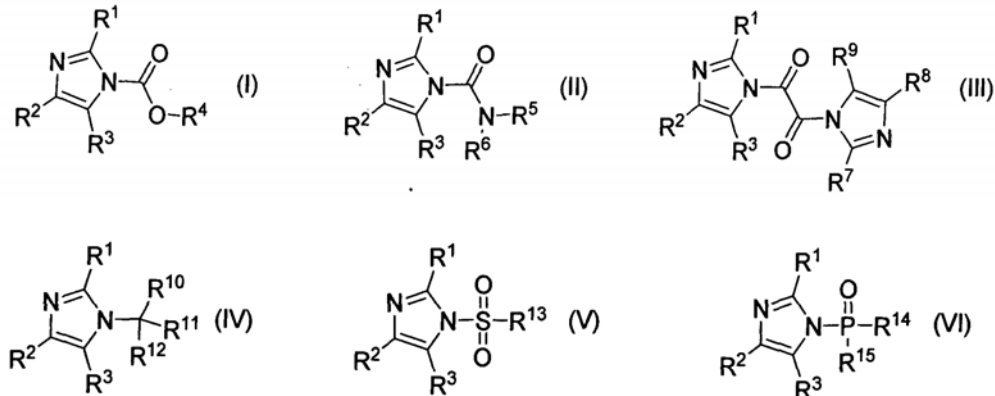
1. 一種貯存安定、快速硬化的環氧樹脂組成物，其包括(A)環氧樹脂；和(B)每100份成份(A)有0.5-20份重量的式(I-VI)化合物



其中 R^1 ， R^2 和

R^3 各自獨立為氫或含1至3個碳原子的烷基或苯基；且 R^4 至 R^{15} 各自獨立為氫；含1至4個碳原子的烷基；含6至10個碳原子的芳基，或被1至3個含1至4個碳原子的烷基取代的芳基；含7至15個碳原子的苯基烷基，或該苯基烷基被1至3個含1至4個碳原子的烷基取代。如申請專利範圍第1項的貯存安定、快速硬化的環氧樹脂組成物，其中成分(B)為1-四丁基-1*H*-咪唑羧酸酯。如申請專利範圍第1項的貯存安定、快速硬化的環氧樹脂組成物，其中成分(B)為*N*-苯基-1-咪唑醯胺。

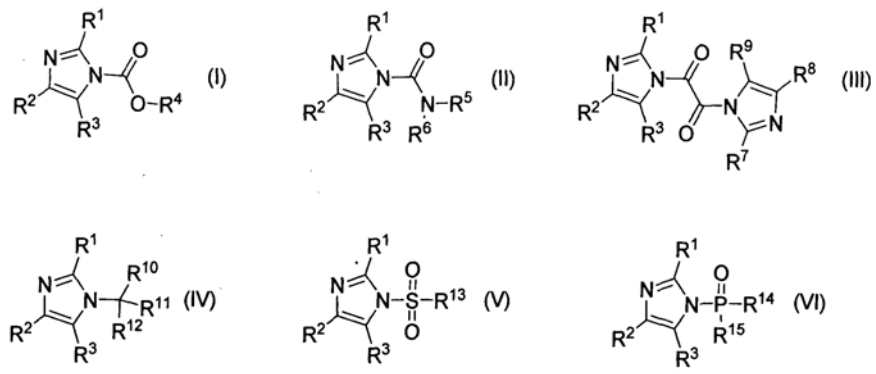
2. 如申請專利範圍第1項的貯存安定、快速硬化的環氧樹脂組成物，其中成分(B)為1,1'-草酸二咪唑。
3. 如申請專利範圍第1項的貯存安定、快速硬化的環氧樹脂組成物，其中成分(B)為1-三苯基甲基咪唑。
4. 如申請專利範圍第1項的貯存安定、快速硬化的環氧樹脂組成物，其中成分(B)為1-對甲基苯磺基咪唑。
5. 如申請專利範圍第1項的貯存安定、快速硬化的環氧樹脂組成物，其中成分(B)為1-二苯基磷咪唑。
6. 如申請專利範圍第1項的貯存安定、快速硬化的環氧樹脂組成物，其中成分(A)在室溫為液體。
7. 如申請專利範圍第1項的貯存安定、快速硬化的環氧樹脂組成物，其中成分(A)在室溫為固體。
8. 如申請專利第8、9項之環氧樹脂，其係用於將半導體裝置中之半導體包封。
9. 如申請專利範圍第1項的貯存安定、快速硬化的環氧樹脂組成物，其更包括促進劑，可塑劑，增韌劑，可撓性劑，顏料，補強劑，填充劑或另一種硬化劑。
10. 一種製備如申請專利範圍第1項的貯存安定、快速硬化的環氧樹脂組成物的方法，該方法包括每100份環氧樹脂添加0.5-20份重量的式(I-VI)化合物。



其中 R^1 ， R^2 和

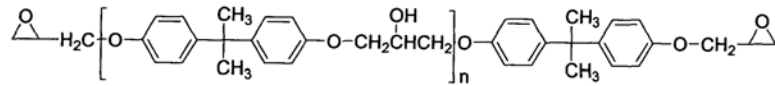
R^3 各自獨立為氫或含1至3個碳原子的烷基或苯基；且 R^4 至 R^{15} 各自獨立為氫；含1至4個碳原子的烷基；含6至10個碳原子的芳基，或被1至3個含1至4個碳原子的烷基取代的芳基；含7至15個碳原子的苯基烷基，或該苯基烷基被1至3個含1至4個碳原子的烷基取代。

八、圖式：



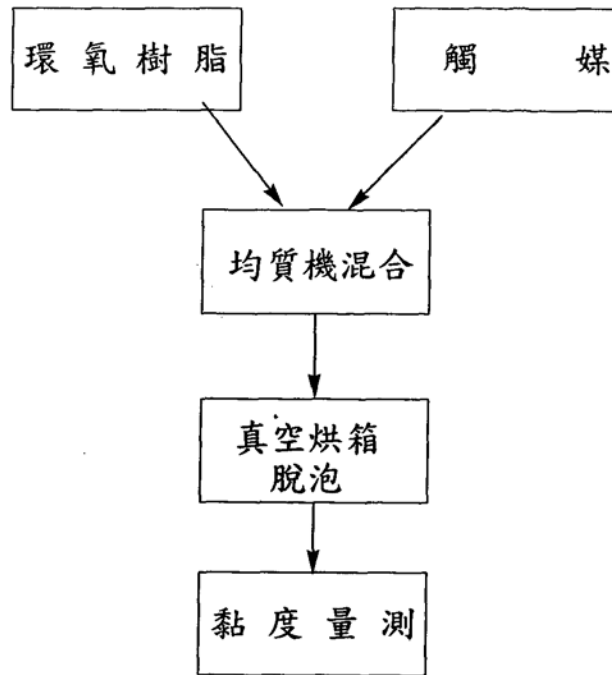
第(一)圖

第(一)圖



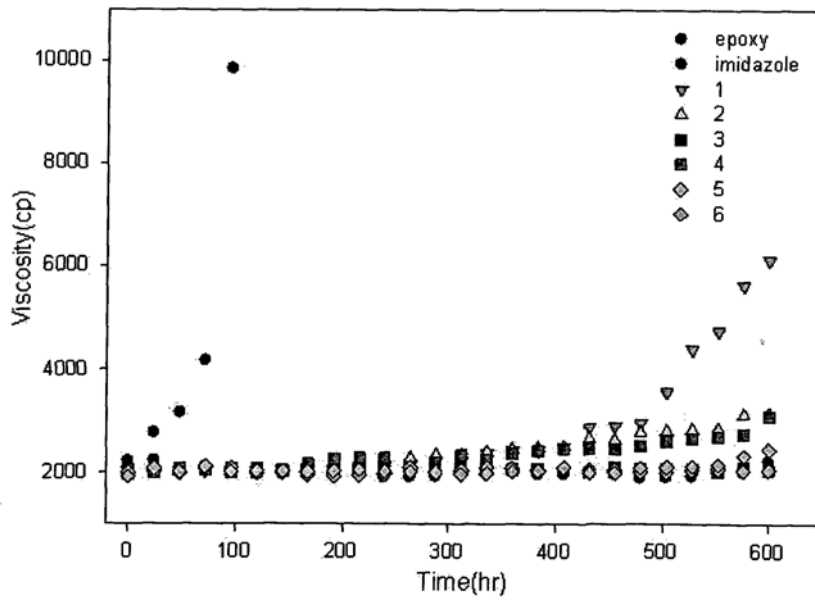
第(二)圖

第(二)圖



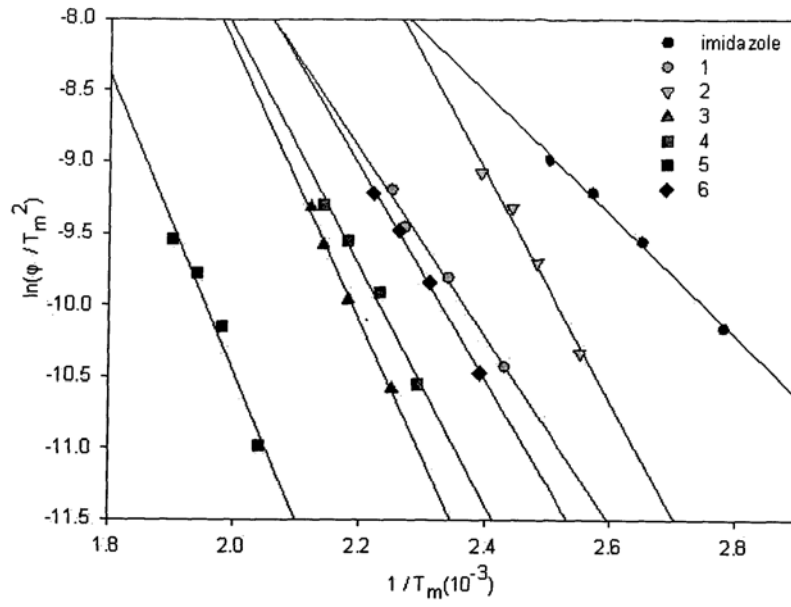
第(三)圖

第(三)圖



第 (四) 圖

第 (四) 圖



第 (五) 圖

第 (五) 圖