

環氧樹脂與硬化劑應用技術之探討

游慧玲、?;耀國

E-mail: 9300044@mail.dyu.edu.tw

摘要

環氧樹脂是應用相當廣泛的合成樹脂，屬於發展成熟的產品，但因具有優異的耐溶劑性、電氣絕緣性、加工性等，因不斷有新應用發展出來，尤其近年來在電子半導體相關產業蓬勃發展及航太工業應用的帶動下，環氧樹脂的發展除了在傳統應用上維持平穩成長外，也具有相當的發展及空間。環氧樹脂的應用範圍很廣，許多場合並被應用在結構性用途上，故對性能的要求很高，21世紀人們將進入知識經濟時代，人們的生活水平將比現在有很大程度的提高，人們將會對住宅建築、汽車、家用電器、電子辦公用品、生產自動化儀表及儀器等，提出更高的要求，而這些方面又恰恰是環氧樹脂的大用。對此，環氧樹脂的硬化劑均扮演重要角色。1990年美國、西歐、日本、中國大陸等主要經濟體系之環氧樹脂總需求量約75萬公噸，預估2003年需求量會成長到95萬公噸以上，年平均成長幅度維6.7%。本研究即針對各種環氧樹脂與硬化劑之製程技術及其在接著劑、塗料、光電產業、土木工程、高機能複合材料應用，做一完整之探討。

關鍵詞：環氧樹脂；塗料；接著劑；光電產業；土木建築；複合材料；硬化劑

目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii
中文摘要.....	iii
iv 英文摘要.....	v
v?? 目錄.....	v???
x 表目錄.....	x??
壹、前言.....	3
貳、研究背景.....	3
參、研究方法.....	5
肆、研究結果與討論.....	7
4-1 環氧樹脂之製造技術.....	7
4-1-1 雙酚A型環氧樹脂.....	11
4-1-2 硬化劑.....	17
4-2 環氧樹脂市場概況.....	27
4-2-1 美國.....	27
4-2-2 中國大陸.....	30
4-2-3 日本.....	31
4-2-4 台灣.....	33
4-3 環氧樹脂之應用.....	38
4-3-1 塗料的應用.....	38
4-3-2 接著劑應用.....	38
4-3-3 電氣應用.....	39
4-3-3-1 封裝材料.....	40
4-3-3-2 導電材料.....	52
4-3-3-3 印刷電路基板材料.....	60
4-3-4 土木建築應用.....	70
4-3-5 複合材料應用.....	72
伍、結論與未來展望.....	82
5-1 結論.....	82
5-2 未來展望.....	87
參攷文獻.....	90
圖目錄 圖1. 液狀環氧樹脂連續式.....	8
圖2. Novolac樹脂.....	10
圖3. 美國Union Carbide Chemical, Unox系環氧樹脂.....	11
圖4. 雙酚A型環氧樹脂.....	12
圖5. 環氧樹脂原料及應用之關係.....	16
圖6. 環氧樹脂硬化劑種類.....	18
圖7. 脂肪族聚胺硬化劑.....	20
圖8. 芳香族胺與硬化劑.....	21
圖9. 環氧樹脂硬化之反應過程.....	22
圖10. 三級胺與環氧樹脂在高溫條件下的反應過程.....	24
圖11. 環氧樹脂硬化反應.....	24
圖12. 東芝公司開發之封裝架構.....	25
圖13. 美國環氧樹脂應用分布預估.....	29
圖14. 美國環氧樹脂需求量預估.....	29
圖15. 1999日本環氧樹脂應用分布.....	32
圖16. 台灣的環氧樹脂產業結構圖.....	33
圖17. 90年丙二酚型環氧樹脂進口來源.....	36
圖18. 90年酚醛清漆樹脂型環氧樹脂進口來源.....	36
圖19. 半導體封裝流程.....	42
圖20. 移轉注模成型機構.....	43
圖21. Fused silica 填充物粒徑與形狀之演進.....	47
圖22. 新一代環氧樹脂化學結構.....	48
圖23. 黏膠型覆晶技術封裝示意圖程.....	54
圖24. 覆晶構裝流程.....	56
圖25. MCC複合式凸塊示意圖、實際複合式凸塊.....	59
圖26. 環氧樹脂在印刷電路板和構裝膜封材之發展動向.....	68
圖27. 背膠銅箔材料開發之產業關聯圖.....	69
圖28. 奈米複合材料.....	73
表目錄 表1. 環氧樹脂的種類及其代號.....	14
表2. 商品化溴化型環氧樹脂產品規格.....	15
表3. 商品化酚醛清漆型環氧樹脂產品規格.....	17
表4. 美國環氧樹脂主要製造商.....	17

.....28 表5. 日本環氧樹脂需求未來需求預測.....	32 表6. 台灣環氧樹脂原料產能.....
.....34 表7. 台灣環氧樹脂主要製造商.....	35 表8. 台灣環氧樹脂近五年進品狀況.....
.....37 表9. 模封材料組成與功能.....	43 表10. 各類二氧化矽之用途.....
.....44 表11. 環氧樹脂硬化劑及促進劑.....	65

參考文獻

- 參考文獻 1、中華民國海關進出口資料庫，2001。 2、日本海關統計資料，2001。 3、中國大陸海關統計資料，2000。 4、半導體封裝材料應用(民87)，使用環氧樹脂的半導體密裝事例，塑膠世界，第58期，頁14-18。 5、江澤修(民90)，銅箔基板技術演進概說，化工技術，10(9)，頁200-207。 6、沈永清、林金雀、郭耀興、卓景生、林和玫(民90)，環氧樹脂專題調查，頁2-1?2-5、3-1?3-15，工業技術研究院 產業經濟與資訊服務中心，新竹。 7、李世陽(民91)，奈米高分子複合材料新發展與應用，塑膠資訊，11(60)，頁10-170。 8、李宗銘(民87)，半導體封裝材料發展趨勢，工業材料雜誌，第139期，頁108-116。 9、李宗銘(民85)，液狀半導體封裝材料之發展與應用，工業材料雜誌，第119期，頁45-48。 10、李世陽(民90)，奈米高分子複合材料-新市場應用機會，化工資訊，15(5)，頁15-19。 11、李世陽(民91)，奈米科技對傳統塑橡膠產業發展機會探索，工業材料雜誌，第185期，頁93-98。 12、李巡天、李宗銘(民90)，異方性導電膠材料技術及其在覆晶構裝上技術探討，工業材料雜誌，第175期，頁139-143。 13、林金雀(民89)，全球環氧樹脂市場概況，化工資訊月刊，14(7)，頁8-10。 14、林金雀(民90)，日本環氧樹脂未來需求預測，工研院經資中心ITIS計畫。 15、林金雀(民89)，構裝材料需求及未來發展趨勢，化工資訊，15(9)，頁54-59。 16、林鴻明、林中魁(民90)，奈米科技應用研究與展望，工業材料雜誌，第179期，頁84-91。 17、吳文棟、陳文祥、黃振隆、徐堯(民89)，複合材料模壓球桿製程技術，工業材料雜誌，第161期，頁94-97。 18、吳國梅、陳英仁(民91)，奈米粒子在環氧樹脂中的應用，強塑廣用新知，第91期，頁22-33。 19、邱國展(民90)，電子產業高密度化技術及材料發展趨勢，工業材料雜誌，第175期，頁113-121。 20、邱國展(民91)，新型無鹵素磷基板材料技術發展，工業材料雜誌，第187期，頁137-145。 21、邱佑宗、朱國棟、盧廷鉅、葉曰翔(民89)，碳纖維貼片補強 鋼筋混凝土橋樑技術應用實例:九二一震災橋樑修復工程之設計與施工，工業材料雜誌，第164期，頁92-103。 22、垣內弘(民82)，環氧樹脂應用實務(賴耿陽譯)，頁56-58，復漢出版社，台南。 23、美國海關統計資料，2000。 24、南亞塑膠公司型錄。 25、長春樹脂公司型錄。 26、范玉玟(民89)，IC構裝材料產業趨勢探討，工業材料雜誌，第163期、頁106-113。 27、建昱公司(民89)，用彈性體改質的環氧預聚物，高分子工業雜誌，第90期，頁90-96。 28、許永綏(民79)、高機能塗料，頁25-27，徐氏基金會出版，台北。 29、產業技術白皮書(民90)，高分子複合材料產業技術發展動向，塑膠資訊，2(51)，頁56-69。 30、許茂雄，劉文欽，康繼仁(民88)，RC構架震後補強試驗與分析，中國土木水利工程學刊，11(4)，頁701-710。 31、許再發、黃仁豪、劉文隆(民88)，BMI系PBGA基板技術簡介，工業材料雜誌，第151期，頁100-106。 32、陳有志(民90)、複合式凸塊技術簡介，工業材料雜誌，第180，頁145-153。 33、陳凱琪、黃淑禎、李巡天(民91)，半導體構裝用液態封裝材料真空製程介紹及實例探討，工業材料雜誌，第187期，頁112-121。 34、陳廣和(民89)，環氧樹脂最新需求與動向，高分子工業雜誌，第91期，頁66-72。 35、陳憲偉、蔡秉宏、林江珍(民87)，胺類結構與環氧硬化劑之關係模式推導，興大工程學報，1(9)，頁9-15。 36、曹彰明(民87)，環氧樹脂用硬化劑，高分子工業雜誌，第79期，頁81-87。 37、郭耀興(2000)，印刷電路板用樹脂簡介，塑膠資訊，第40期，頁30-37。 38、黃忠良(民77)、尖端複合材料，頁1-3，復漢出版社，台南。 39、黃淑禎、李巡天、陳凱琪、田運宜(民91)，複晶構裝用異方性導電膠膜材料技術與發展趨勢，工業材料雜誌，第187期，頁104-111。 40、葉曰翔、朱國棟、邱佑宗、陳俊宏、林美秀(民88)，複合材料補強鋼筋混凝土結構實例介紹，土木技術，第17期，頁98-108。 41、曾志強(民91)，半導體封裝用環氧樹脂的問題點，高分子工業雜誌，第94期，頁72-77。 42、溫啟宏(民91)，2002年全球半導體產業景氣展望，工業材料雜誌，第183期，頁86-93。 43、鄭盟松，張秀蓉(民87)，環氧樹脂封裝材料技術和專利分析，化工資訊月刊，12(3)，頁44-52。 44、潘金平(民90)，高密度構裝電路板材料技術，化工技術，10(9)，頁208-219。 45、潘金平(民91)，半導體構裝瓶頸急待電路板技術突破，工業材料雜誌，第163期，頁114-118。 46、賴家聲(民88)，環氧樹脂與硬化劑，高分子工業，83，頁67?71。 47、劉君懂(民91)，PCB之熱傳特性與電子散熱之應用，工業材料雜誌，第181期，頁132-138。 48、魏明正(民91)，活用納米科技製得的高熱傳性環氧樹脂，高分子工業雜誌，第103期，頁43-47。 49、韓錦鈴(民86)，聚胺酯改質混合型環氧樹脂之研究，宜蘭農工學報，第15期，頁105-118。 50、謝正悅、王春山(民90)，非鹵素難燃電子材料之發展(下)，化工資訊，15(9)，頁62-65。 51、蘇進成(民91)，填充劑對環氧樹脂封裝材模流效應之影響，強化塑膠，第90期，頁24-33。 52、小野利夫、川上和夫、菅野俊行、宇都官真(民82)，高級複合材料之設計與應用技術，三菱電機技報，67(5)，頁47-51。 53、Allen? R. C.? J. Bird? and J. D. Clarke?(1988) Use of Adhesives in Repair of Cracks in Ship Structures? Materials Science and Technology? 4? 853-859. 54、Brandon? J. M. (1994) Pasting Cars Together: The Market for Adhesives and Sealants? CHEMTECH? 24(12)? 42-44. 55、Estes? R. H. (1998) Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing, Proceeding. 3rd International Conference on , 229 - 239. 56、Hatada? K. (1987) Method of Bonding Semiconductor Devices Together, U. S. Patent 4,693,770. 57、Hshieh? F. Y. and H. D. Beeson? (1997) Flammability Testing of Flame-Retarded Epoxy Composites and Phenolic Composites. Fire an Materials?21(1)? 41-49. 58、Jagt. J. C. (1998) Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part A IEEE Transaction. 21(2), 215-225. 59、Kulesza? F. W. Trans and R.H. Estes (1992) Hybrid Circuit Technology? 9(2), 24-27. 60、Kristiansen, H. and J. Liu (1998) Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part A IEEE Transaction, 4(21), 208-214. 61、Lin? K. L. (1999) Flip Chip Solder Bump Materials and Bumping Process of Electronic Packaging? Chinese Journal of Materials Scicnce?3(31)? 153-159. 62、Lia. C. S.? W. F. Kuo, and L. K. Lin (2000) ? Preparation of thermoplastic nanocomposite? U.S. Patent? 6? 136? 908. 63、Lan T. ? G. W. Beal, and S. Tsipursky (2000), Intercalates formed by co-intercalation of monomer, oligomer or polymer intercalants and surface modifier intercalants and layered

materials and noncomposites prepared with the intercalates? U.S. Patent 6,057,396. 64、 Mceachran? J. R.(1988)? A Technological Overview of Composite Materials? Society of Manufacturing Engineers? 88(176)? 164-187。 65、 Nolan E. R, D. C. Duane, T. H. Gerder, T. A. Bishop, K. T. Tran, R. W. Froehlich, R. L. German, R.D. Nelson, C.J. Lee, M.R. Breen, and K.V. Keswick (1996) Compliant electrically connective bumps for an adhesive flip chip integrated circuit device and methods for forming same. U.S. Patent 5,508,228. 66、 Shih, J. W. (1999) Strength Evaluation of Cement Pastes with Kevlar Fiber Along with Epoxy Resin? Mingchi Institute of Technology Journal? 31? 133-145. 67、 Seidowski? T.? F. Kriebel and N. Neumann. (1998) Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing? Proceedings of 3rd International Conference? 240-243. 68、 Striimpler?R.? A.Garbin? F. Greuter, G. Maidorn., and L. Ritzer? (1996)? Electro-Mechanical Properties of Conductive Epoxy Composites? Polymers and Polymer Composites? 4(5)? 299-304.