

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01119283.6

[43] 公开日 2001 年 11 月 14 日

[11] 公开号 CN 1321715A

[22] 申请日 2001.4.10 [21] 申请号 01119283.6

[30] 优先权

[32]2000.4.14 [33]US [31]09/549639

[71] 申请人 国家淀粉及化学投资控股公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 D·E·赫尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用于微电子器件的模片固定粘合剂

[57] 摘要

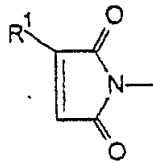
将电子元件粘结在基材上的热塑性或热固性粘合剂,其中粘合剂从可固化组合物就地固化,所述可固化组合物含有一种或多种多官能或单官能马来酰亚胺化合物,或除马来酰亚胺化合物外的一种或多种多官能或单官能乙烯基化合物,或马来酰亚胺与乙烯基化合物、固化引发剂和非必需的一种或多种填料的结合。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、 用于将电子元件粘结到基材上的可固化粘合剂组合物，该组合物包含马来酰亚胺化合物和选自自由基引发剂、光引发剂和它们的组合的固化引发剂，马来酰亚胺化合物具有通式 $(M-X_m)_n-Q$ ，其中n是1~6，和

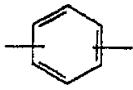
5 (a) M 是具有以下结构的马来酰亚胺部分：



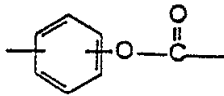
其中R¹是H或C₁-C₅烷基；

(b) X 选自具有结构(I)到(IV)的芳基：

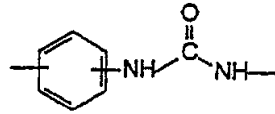
(I)



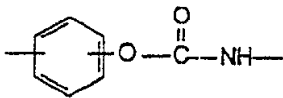
(II)



(III)

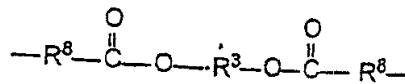


和 (IV)



； 和

(c) Q 是具有以下结构的酯：



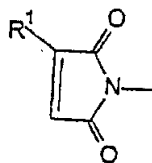
25 其中 R³ 是具有结构 $-(CR^1_2)_g-(O)_{1,0}-(CR^1_2)_e-(Si-R^4_2-O)_f-Si-R^4_2-(CR^1_2)_g-(O)_{1,0}-(CR^1_2)_g$ 的硅氧烷，其中每个位置上的 R¹ 取代基独立地是 H 或带有 1~5 个碳原子的烷基，R⁸ 是线性或支链烷基或带有 1~20 个碳原子的亚烷氧基，每个位置上的 R⁴ 取代基独立地是带有 1~5 个碳原子的烷基或芳基，e 和 g 独立地是 1~10，f 是 1~50。

30 2、 用于将电子元件粘结到基材上的可固化粘合剂组合物，该组合物包

含马来酰亚胺化合物和选自自由基引发剂、光引发剂和它们的组合的固化引发剂，马来酰亚胺化合物具有通式 M_n-Q ，其中 n 是 1~6，和

(a) M 是具有以下结构的马来酰亚胺部分：

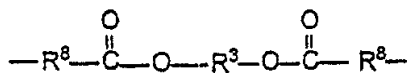
5



其中 R^1 是 H 或 C_1-C_5 烷基；

(b) Q 是具有以下结构的酯：

10

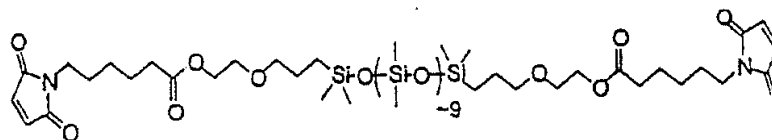


15

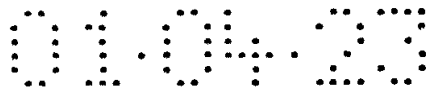
其中 R^3 是具有结构 $-(CR^1)_e-(O)_{1,0}-(CR^1)_e-(Si-R^4-O)_f-Si-R^4-(CR^1)_g-(O)_{1,0}-(CR^1)_g-$ 的硅氧烷，其中每个位置上的 R^1 取代基独立地是 H 或带有 1~5 个碳原子的烷基， R^8 是线性或支链烷基或带有 1~20 个碳原子的亚烷氧基，每个位置上的 R^4 取代基独立地是带有 1~5 个碳原子的烷基或芳基， e 和 g 独立地是 1~10， f 是 1~50。

3、权利要求 2 的可固化粘合剂组合物，其中马来酰亚胺化合物具有通式

20



4、包含粘结到基材上的电子元件的电子组件，所述电子元件用上述权利要求中任一项的组合物制备的固化粘合剂组合物与基材粘结。



说明书

用于微电子器件的模片固定粘合剂

本申请是 09/336,245 号申请（1999 年 6 月 18 日申请）的部分继续申请。

5 本发明涉及在微电子器件或半导体套件 (semiconductor package) 中适于用作粘合剂的组合物。

粘合剂组合物，尤其是导电粘合剂，在半导体套件和微电子器件的制造和组装中用作各种用途。更突出的用途是将集成电路芯片粘合在引线框或其他基材上，及将电路套件或组件粘合在印刷电路板上。

10 在电子套件中对导电粘合剂的要求是具有良好的机械强度、不影响元件或其载体的固化性能，及与目前用于工业中的现有应用设备相容的触变性能。

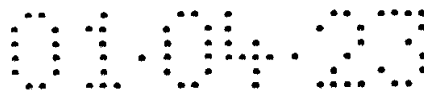
粘合剂的粘合或连接技术的另一个重要方面是对粘合的再处理能力。对于涉及大容积商品的单片套件，可以废弃损坏的芯片而不造成巨大的损失。然而，废弃仅有一个芯片损坏的多片套件就会很昂贵；因此，对损坏芯片的再处理能力就成为一个制造优点。今天，半导体工业中一个主要推动力就是发展满足粘
15 合强度和柔韧性的所有要求，但也可以进行再处理的粘合剂，即能被除去而不破坏基材的粘合剂。

本发明是用于电子器件的粘合剂组合物，该粘合剂包含一种或多种单官能或多官能马来酰亚胺化合物，或除马来酰亚胺化合物外的一种或多种单官能或多
20 官能乙烯基化合物，或马来酰亚胺和乙烯基化合物、固化引发剂和非必需的一种或多种填料的结合。该组合物能设计成可再处理的。

在另一个实施方案中，本发明是由刚描述的可固化粘合剂组合物得到的固化的粘合剂。

在另一个实施方案中，本发明是一种微电子组件，包含用固化的粘合剂组
25 合物粘合到基材上的电子元件，该固化的粘合剂组合物是由下述组合物制备的，所述组合物包含一种或多种单官能或多官能马来酰亚胺化合物，或一种或多种单官能或多官能乙烯基化合物，或马来酰亚胺和乙烯基化合物、固化引发剂和非必需的一种或多种填料的结合。

用于本发明粘合剂组合物的马来酰亚胺和乙烯基化合物是可固化的化合
30 物，即它们能交联地或非交联地聚合。如本说明书中所用的，固化就意味着交



联的或非交联的聚合。交联，如现有技术中所示的，是两个聚合物链通过元素、分子团或化合物的桥连接，通常在加热下发生。当交联密度增加时，材料的性能能从热塑性变成热固性。

5 通过适当地选择单官能或多官能化合物的数量能制备交联密度范围宽的聚合物。反应的多官能化合物的比例越大，交联密度越大。如果要求热塑性特性，粘合剂组合物可从单官能化合物制备，以限制交联密度。可加入少量多官能化合物，以提供给组合物一些交联和强度，只要多官能化合物的量限制在不降低所要求的热塑性特性的量以内。在这些参数中，个别粘合剂的强度和弹性能设计成满足具体最终应用的要求。

10 在那些需要再处理组件和使用热塑性材料的情况下，电子元件可从基材上撬脱，可对任何残留粘合剂加热直到软化，且很容易除去。

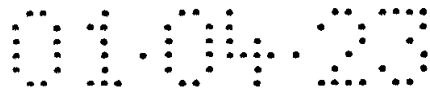
交联密度也可以控制，以得到宽范围的已固化粘合剂的玻璃转化温度，以经受随后的处理和操作温度。

15 在本发明粘合剂组合物中，马来酰亚胺化合物和乙烯基化合物可独立使用或结合使用。马来酰亚胺或乙烯基化合物，或二者，可按基于有机成分含量（不包括任何填料）以2~98%wt的量存在于可固化封装粘合剂组合物中。

20 粘合剂组合物还将含有至少一种自由基引发剂，该引发剂定义为这样的化学物质，该物质分解为具有一个或多个不成对的电子的分子片断，具有高活性且通常为短寿命，能借助于成链历程引发化学反应。自由基引发剂将以有机化合物（不包括任何填料）重量的0.1~10%，优选的0.1~3.0%的量存在。自由基固化机理导致快速固化，并提供在固化前具有长储存寿命的组合物。优选的自由基引发剂包括过氧化物，如丁基过辛酸盐和过氧化二枯基，及偶氮化合物，如2,2'-偶氮二(2-甲基-丙腈)和2,2'-偶氮二(2-甲基-丁腈)。

25 另一方面，粘合剂组合物可含有代替自由基引发剂的光引发剂，固化过程可通过紫外线照射引发。光引发剂将以有机化合物（不包括任何填料）重量的0.1~10%，优选的1~5%的量存在。在某些情况下，光引发和热引发都是理想的。例如，固化过程可通过紫外线照射引发，在后续处理步骤中，固化可通过加热完成，以实现自由基固化。

30 通常，这些组合物将在80~200℃温度范围内固化，且固化将在少于1~60分钟时间段内进行。正如将要了解到的，每种粘合剂组合物的时间和温度固化



曲线将不同，可设计不同组合物以提供适于具体工业制造过程的固化曲线。

用于粘合剂的合适的导电填料是银、铜、金、钯、铂。在某些环境中，也许需要不导电填料，例如用于调节流变性，如氧化铝、二氧化硅和特氟隆。

如本申请书中所用的，符号 C(O) 指羰基。

5

马来酰亚胺化合物

适用于本发明粘合剂组合物中的马来酰亚胺化合物具有用通式： $[M-X_m]_n-Q$ ，或用通式： $[M-Z_m]_n-K$ 表示的结构。对于这些特定通式，当下标“n”为整数 1 时，该化合物将为单官能化合物；当下标“n”为整数 2~6 时，该化合物将为多官能化合物。

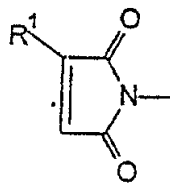
10

$[M-X_m]_n-Q$ ，或用通式： $[M-Z_m]_n-K$ 。

通式 $[M-X_m]_n-Q$ 表示那些化合物，其中：

M 是具有以下结构的马来酰亚胺部分

15



其中 R¹ 是 H 或 C₁-C₅ 烷基；

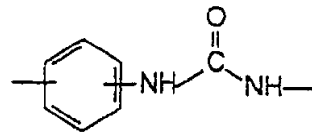
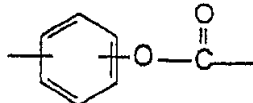
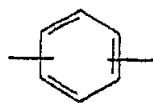
每个 X 独立地是选自结构(I)到(IV)的芳基：

(I)

(II)

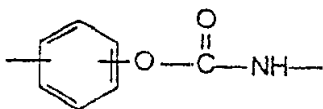
(III)

20



(IV)

25

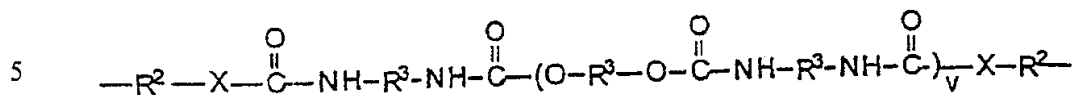


30

Q 是线性链或支链烷基、烷氧基、亚烷基、亚烷氧基、芳基，或芳氧基烷基胺、烷基硫醚、亚烷基胺、亚烷基硫醚、芳基硫醚类，它们可含有悬挂在链

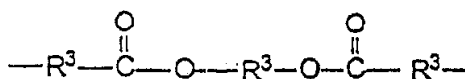
链上或作为链中主链的一部分的饱和或不饱和的环或杂环取代基，其中存在的任何杂原子可以直接或间接地连接到 X 上；

或 Q 是具有以下结构的尿烷：



其中每个 R² 独立地是带有 1~18 个碳原子的烷基、芳基或烷氧基；R³ 是在链中带有至多 100 个碳原子的烷基链或烷氧基链，这些链可含有芳基取代基；X 是 O、S、N 或 P；v 是 0~50。

或 Q 是具有以下结构的酯：

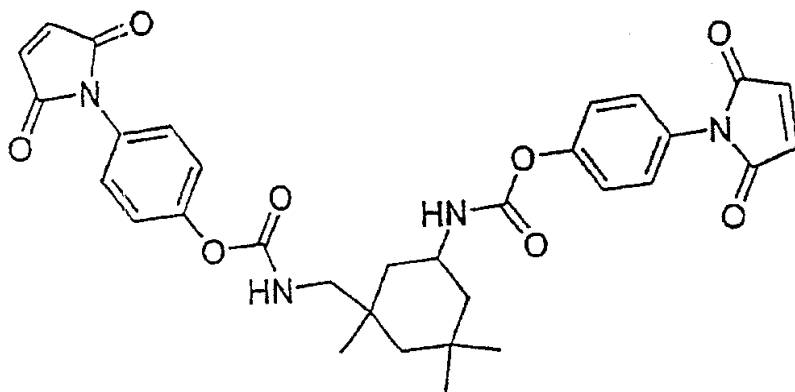


其中 R³ 是在链中带有至多 100 个碳原子的烷基链或烷氧基链，这些链可含有芳基取代基；

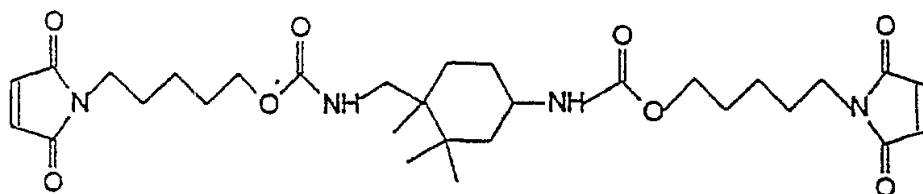
或 Q 是具有以下结构的硅氧烷：

-(CR¹)_e-[SiR⁴-O]_f-SiR⁴₂-(CR¹)_g，其中每个位置上的 R¹ 取代基独立地是 H 或带有 1~5 个碳原子的烷基；每个位置上的 R⁴ 取代基独立地是 H、带有 1~5 个碳原子的烷基或芳基，e 和 g 独立地是 1~10，f 是 1~50；和
20 m 是 0 或 1，n 是 1~6。

优选的组合物是脂族双马来酰亚胺，其中马来酰亚胺官能团通过尿烷或脲键连接到主链上，例如以下优选的化合物：



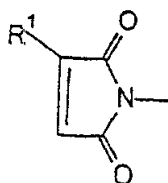
和



5

通式 $[M-Z_m]_n-K$ 表示下述化合物, 其中

M 是具有以下结构的马来酰亚胺部分:

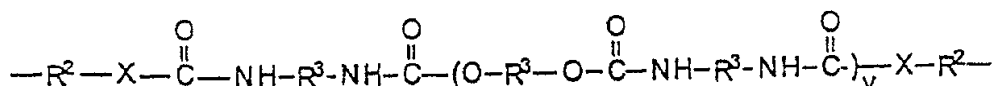


10

其中 R^1 是 H 或 C_1-C_5 烷基;

Z 是线性链或支链烷基、烷氧基、烷基氨基、烷基硫醚、亚烷基、亚烷氧基、亚烷基氨基、亚烷基硫醚、芳基、芳氧基或芳基硫醚类, 它们可含有悬挂在链上
15 或作为链中主链的一部分的饱和或不饱和的环或杂环取代基, 其中存在的任何杂原子可以直接或不直接地连接到 K 上;

或 Z 是具有以下结构的尿烷:



20

其中每个 R^2 独立地是烷基、芳基或带有 1~18 个碳原子的烷芳基, R^3 是在链中带有至 100 个碳原子的烷基链或烷氧基链, 这些链可含有芳基取代基,
v 是 0~50;

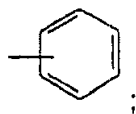
或 Z 是具有以下结构的硅氧烷:

25 $-(CR^1)_e-[SiR^4_2-O]_f-SiR^4_2-(CR^1)_g-$, 其中每个位置上的 R^1 取代基独立地是 H 或带有 1~5 个碳原子的烷基; 每个位置上的 R^4 取代基独立地是 H、带有 1~5 个碳原子的烷基或芳基, e 和 g 独立地是 1~10, f 是 1~50;

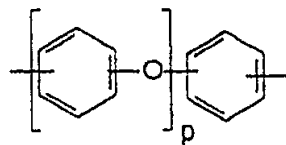
K 是选自结构(VI)到(XII)的芳基 (尽管只显示了一个键连接到芳基 K 上, 但可认为代表如用 n 描述和定义的任何数目的附加键):

30

(V)



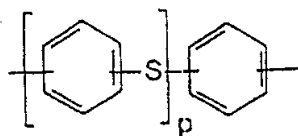
(VI)



5

其中 p 为 1~100;

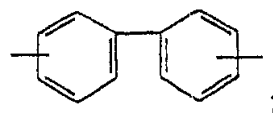
(VII)



10

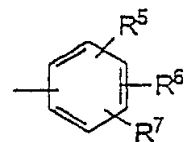
其中 p 是 1~100;

(VIII)



15

(IX)

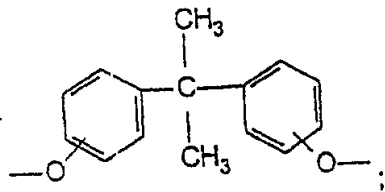


20

其中 R^5 、 R^6 和 R^7 是线性或支链烷基、烷氧基、烷氨基、烷基硫醚、亚烷基、亚烷氧基、亚烷氨基、亚烷基硫醚、芳基、芳氧基或芳基硫醚类，它们可含有悬挂在链上或作为链中主链一部分的饱和或不饱和的环或杂环取代基，其中存在的任何杂原子可以直接或间接地连接到芳环上；或 R^5 、 R^6 和 R^7 是具有结构 $-(CR^1)_e-[SiR^4_2-O]_f-SiR^4_2-(CH_3)_g$ 的硅氧烷，其中 R^1 取代基是 H 或带有 1~5 个碳原子的烷基；每个位置上的 R^4 取代基独立地是带有 1~5 个碳原子的烷基或芳基， e 是 1~10， f 是 1~50；

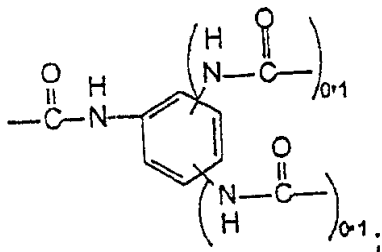
30

(X)



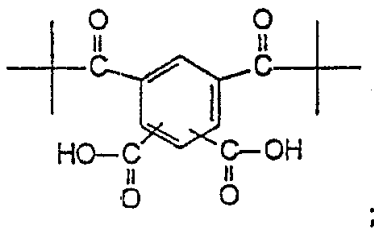
5

(XI)



10

和 (XII)



15

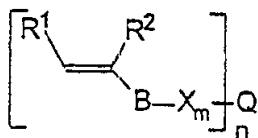
其中 m 是 0 或 1, n 是 1~6。

20 优选的马来酰亚胺化合物, 尤其是用于可再处理的组合物中的, 是 N-丁基苯基马来酰亚胺和 N-乙基苯基马来酰亚胺。

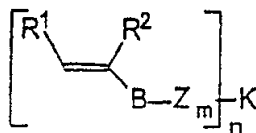
乙烯基化合物

适用于本发明粘合剂组合物中的乙烯基化合物 (其中的马来酰亚胺除外) 将具有以下结构:

25



或



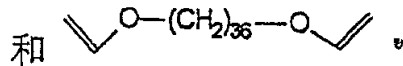
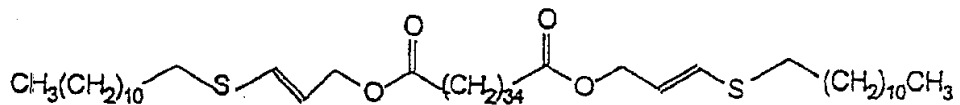
对于这些特定结构, 当下标 “ n ” 为整数 1 时, 该化合物将是单官能化合物; 而当下标 “ n ” 为整数 2~6 时, 该化合物将是多官能化合物。

30 在这些结构中, R^1 和 R^2 是 H 或带有 1~5 个碳原子的烷基, 或与形成乙烯

基的碳原子一起形成 5~9 元环; B 是 C、S、N、O、C(O)、O-C(O)、C(O)-O、C(O)NH 或 C(O)N(R⁸), 其中 R⁸ 是 C₁~C₅ 烷基; m 是 0 或 1; n 是 1~6; X、Q、Z 和 K 如上所述。

优选的, B 是 O、C(O)、C(O)-O、C(O)NH 或 C(O)N(R⁸); 更优选的 B 是 O、C(O)、O-C(O)、C(O)-O 或 C(O)N(R⁸)。

用作粘合剂的优选的乙烯基化合物是乙烯基醚或链烯基硫醚。合适的乙烯基化合物的实例如下:

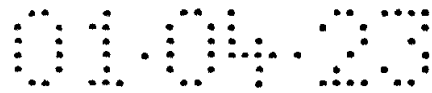


其他的组合物成分

根据将与粘合剂粘结的基材的性质, 粘合剂也可含有偶合剂。此处使用的偶合剂是含有与马来酰亚胺和其他乙烯基化合物反应的可聚合官能团, 并含有能与基材表面存在的金属氢氧化物缩合的官能团的化学物质。这些偶合剂及在具体基材的组合物中使用的优选用量是本技术领域中公知的。合适的偶合剂是硅烷、硅酸酯、金属丙烯酸酯或丙烯酸甲酯、钛酸酯, 及含有螯合配位体的化合物, 如磷化氢、硫醇和乙酰乙酸酯。当存在偶合剂时, 其典型含量为马来酰亚胺和其他单官能乙烯基化合物的至多 10wt%, 优选 0.1~3.0wt%。

另外, 粘合剂组合物可含有给所得固化粘合剂带来额外的柔性和韧性的化合物。这种化合物可以是任何 T_g 为 50°C 或更低温度的热固性或热塑性材料, 典型的是其特征为围绕化学键自由旋转、存在醚基且不存在环状结构的聚合材料。合适的这种改性剂包括聚丙烯酸酯、聚(丁二烯)、聚 THF (聚合的四氢呋喃)、CTBN (羧基终止的丁二烯-丙烯腈) 橡胶, 和聚丙二醇。当存在增韧化合物时, 其含量至多可为马来酰亚胺和其他单官能乙烯基化合物的约 15wt%。

如果硅氧烷部分不是马来酰亚胺或乙烯基化合物结构的一部分, 硅氧烷可加入封配方中, 以赋予弹性。合适的硅氧烷是异丁烯酰氧丙基终止的聚二甲基硅氧烷, 和氨丙基终止的聚二甲基硅氧烷, 其可从 United Chemical



Technologies 公司和其他公司获得。

也可以添加其他添加剂，如粘合促进剂，其类型和用量是本技术领域中公知的。

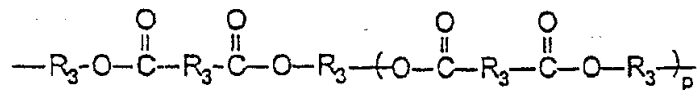
性能特性

5 这些组合物将在模片固定粘合剂的商品可接受范围内使用。在 $80 \times 80 \text{mil}^2$ 硅模片上，粘合剂的模片剪切的商可接受值在室温下为大于或等于 1kg，在 240°C 下为大于或等于 0.5kg，而对于 $500 \times 500 \text{mil}^2$ 模片的翘曲，在室温下为小于或等于 $70 \mu\text{m}$ 。

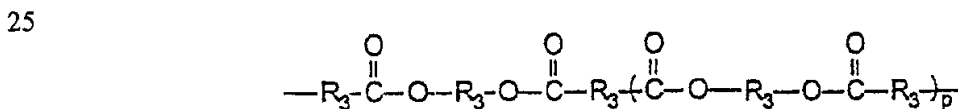
热膨胀系数(CTE)是给定材料在单位温度变化下的尺寸变化值。不同材料具有不同膨胀率。如果连接在一起的部分的 CTE 差别很大，热的周期性变化能导致已连接的部分弯曲、裂纹或剥离。在典型的半导体组件中，芯片的 CTE 在 2 或 $3 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 范围；对于有机电路板基材，CTE 大于 $30 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ ；因此，粘合剂的 CTE 最好在基材和模片的 CTE 之间。

15 当对聚合物进行加热时，该聚合物将经过从硬、玻璃化态到软、橡胶态的转变区。该区被称为玻璃化转变区或 T_g 。如果绘制聚合物膨胀与温度的曲线，玻璃转变区就是在低温/玻璃化区热膨胀系数与高温/橡胶区热膨胀系数之间的相交区。在该区以上，膨胀率显著增加。因此，优选的是聚合物的玻璃转变区高于使用期间所经受的正常操作温度，如果需要可再处理能力，玻璃转变区就应低于任何再处理温度。

20 本发明另一个实施方案包括具有以下通式 $[\text{M-X}_{m_n}]_n\text{-Q}$ 和 $[\text{M-Z}_{m_n}]_n\text{-K}$ 的马来酰亚胺，其中 Q 和 Z 可以是具有以下结构的酯：



或



其中 p 是 1~100，

每个 R^3 可以独立地是在链中带有高达 100 个碳原子的烷基或烷氧基链，该链可含有芳基取代基，或

30 具有结构 $(\text{CR}^1_2)_e\text{-}[\text{SiR}^4_2\text{-O}]_f\text{-SiR}^4_2\text{-}(\text{CR}^1_2)_g$ 的硅氧烷，其中在每个位置上的 R^1

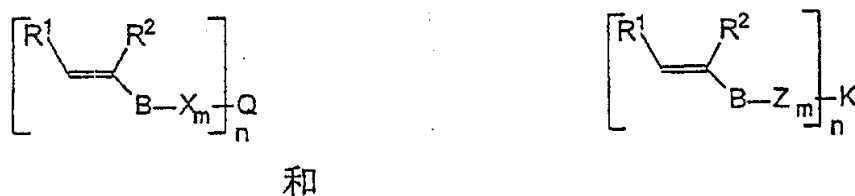
取代基独立地是 H 或带有 1~5 个碳原子的烷基；每个位置上的 R⁴ 取代基独立地是带有 1~5 个碳原子的烷基或芳基，e 和 g 独立地是 1~10，f 是 1~50。

本发明另一个实施方案包括具有下述结构的乙烯基化合物：

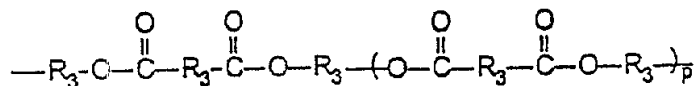


其中 B 是 C、S、N、O、C(O)、C(O)NH 或 C(O)N(R⁸)，其中 R⁸ 是 C₁~C₅ 烷基。

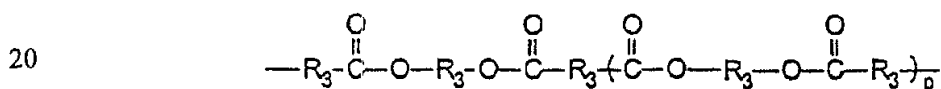
10 本发明另一个实施方案包括具有下述结构的乙烯基化合物：



15 其中 Q 和 Z 可以是具有以下结构的酯：



或



其中 p 是 1~100，

每个 R³ 可以独立地是在链中带有 多达 100 个碳原子的烷基或烷氧基链，该链可含有芳基取代基，

25 或具有结构-(CR¹)_e-[SiR⁴₂-O]_f-SiR⁴₂-(CR¹)_g-的硅氧烷，其中每个位置上的 R¹ 取代基独立地是 H 或带有 1~5 个碳原子的烷基；每个位置上的 R⁴ 取代基独立地是带有 1~5 个碳原子的烷基或芳基，e 和 g 独立地是 1~10，f 是 1~50。

本发明另一个实施方案包括本文所述的含有阴离子或阳离子固化引发剂的可固化粘合剂组合物。这种引发剂的类型和用量是本技术领域中公知的。

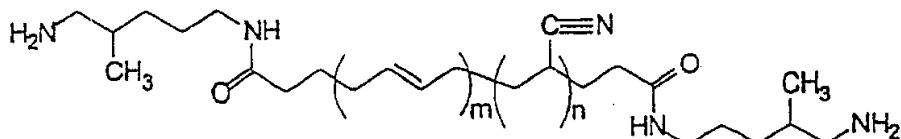
30

实施例

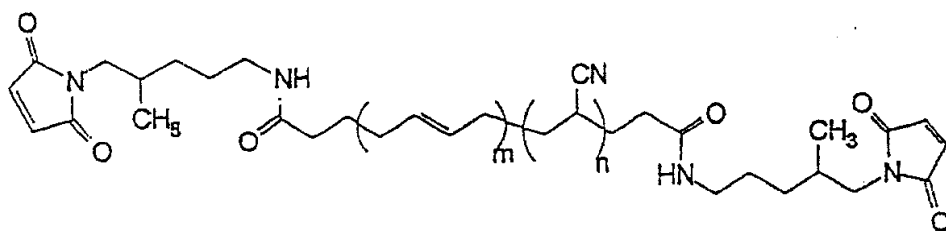
制备了各种马来酰亚胺和乙烯基化合物，并配入粘合剂组合物中。考察了组合物的粘度和对非固化组合物的触变指数，固化曲线、玻璃转化温度、热膨胀系数、热机械分析，及已固化组合物在某些情况下的可再处理能力。

实施例 1

丁二烯-丙烯腈双马来酰亚胺的制备



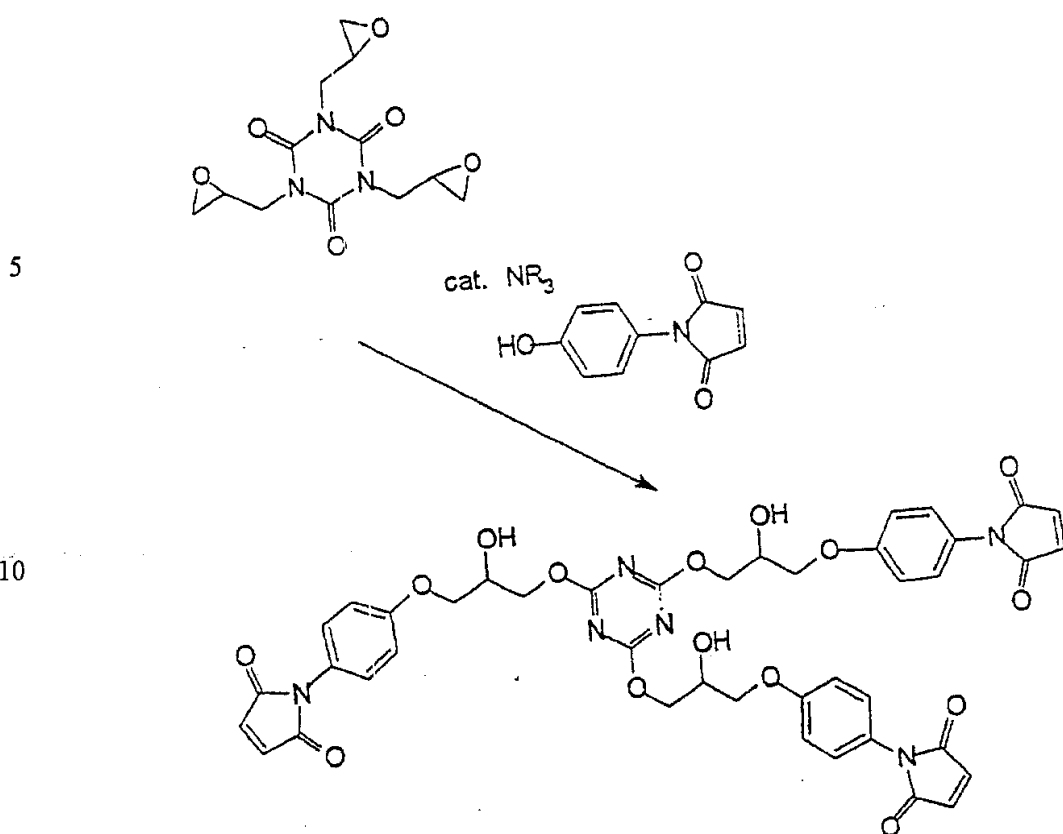
- 10
1. 马来酐, 丙酮
 2. Ac_2O , NaOAc , Et_3N ,



20 在一个装有添加漏斗、机械搅拌器、内部温度探头和氮气入口/出口的 3 升四颈烧瓶中，将氨基终止的丁二烯-丙烯腈（由 BF Goodrich 以 Hycar 树脂 1300 X42 ATBN 销售，其中结构式中描述的 m 和 n 是整数，以提供 3600 的数均分子量）（450g, 500mmol，以胺当量 $\text{AEW}=450\text{g}$ 计）溶解在 CHCl_3 (1000ml) 中。将搅拌溶液置于氮气下，并在冰浴中冷却。将 CHCl_3 (50ml) 中的马来酐 (98.1g, 1mol) 放入添加漏斗，将该溶液在 30 分钟期间加入反应体系中，保持内部反应温度低于 10°C 。将该混合物在冰浴中搅拌 30 分钟，然后加温到室温并另外搅拌 4 小时。向所得浆料中加入乙酐 (Ac_2O) (653.4g, 6mol)、三乙胺 (Et_3N) (64.8g, 0.64mol) 和乙酸钠 (NaOAc) (62.3g, 0.76mol)。将反应体系加热到 25 轻微分馏达 5 小时，冷却到室温，然后用 H_2O (1L)、饱和 NaHCO_3 (1L) 和 H_2O (2 \times 1L) 抽提。在真空中除去溶剂得到马来酰亚胺终止的丁二烯-丙烯腈。

实施例 2

衍生自三（环氧丙基）异氰尿酸酯的三（马来酰亚胺）的制备

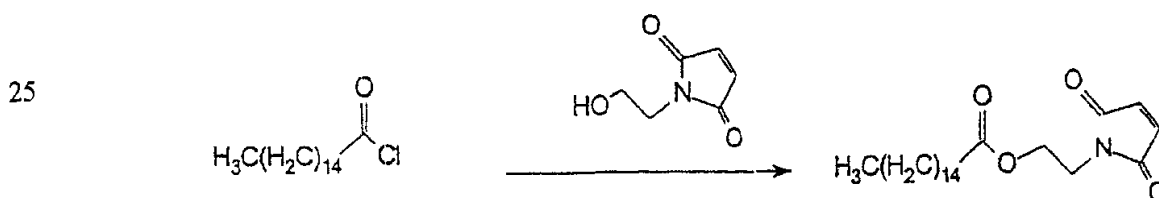


在一个装有机械搅拌器、内部温度探头和氮气入口/出口的 2 升三颈烧瓶中，将三（环氧丙基）异氰脲酸酯(99.0g, 0.33mol)溶解在 THF(500ml)中。向该溶液中加入羟苯基马来酰亚胺(189.2g, 1mol)和苄基二甲基胺(1.4g, 0.05wt%)。将溶液加热到 80℃达 7 小时。然后将反应体系冷却到室温，过滤，用 5% HCl_{aq} (500ml)和蒸馏水(1L)清洗滤渣。将所得固体三嗪三（马来酰亚胺）在室温下真空干燥。

20

实施例 3

马来酰亚胺乙基棕榈酸酯的制备



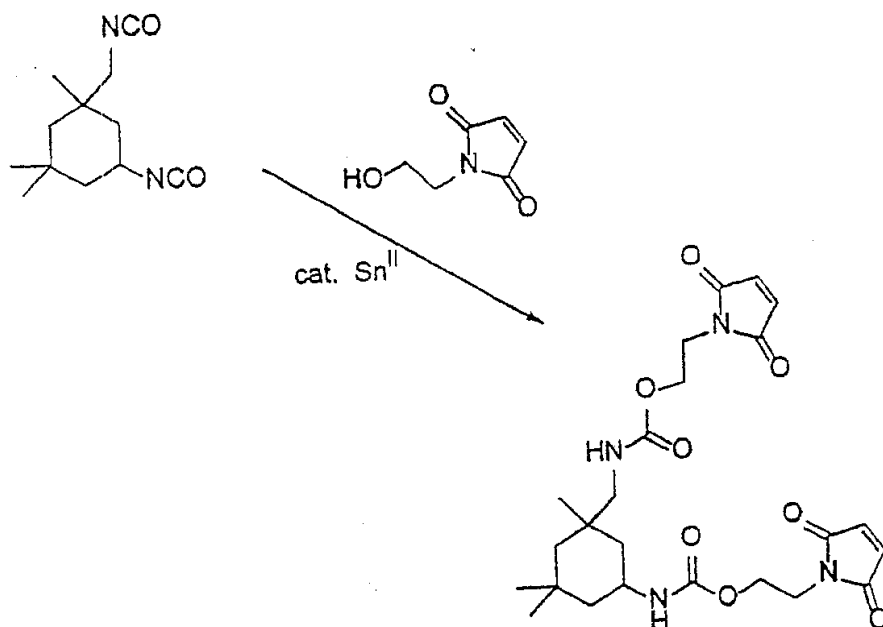
在一个装有机械搅拌器、内部温度探头、添加漏斗和氮气入口/出口的 2 升三颈烧瓶中，将棕榈酰氯(274.9g, 1mol)溶解在 Et_2O (500ml)中。加入溶解在

30

蒸馏水(500ml)中的 NaHCO_3 (84.0g, 1mol)并剧烈搅拌, 并在氮气中将溶液在冰浴上冷却。将 Et_2O (100ml)中的羟乙基马来酰亚胺(141g, 1mol)装入添加漏斗中, 将该溶液在 30 分钟内加入反应体系中, 在添加过程中保持内部温度低于 10°C 。将反应体系在冰上再搅拌 30 分钟, 然后加热到室温并搅拌 4 小时。将反应物转移到分液漏斗, 用蒸馏水(500ml)、5% HCl_{aq} (500ml)和蒸馏水($2 \times 500\text{ml}$)清洗分离的有机层。将有机物分离出来, 并用无水 MgSO_4 干燥, 过滤并在真空下除去溶剂, 生成脂族马来酰亚胺。

实施例 4

衍生自 5-异氰酸根合-1-(异氰酸根合甲基)-1,3,3-三甲基环己烷的
双马来酰亚胺的制备



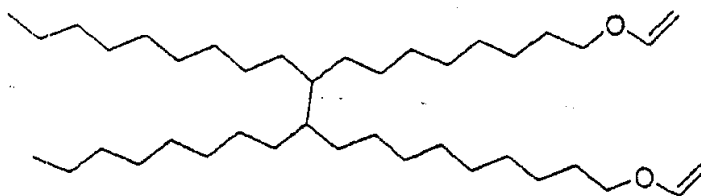
在一个装有机械搅拌器、添加漏斗和氮气入口/出口的 1 升三颈烧瓶中, 将 5-异氰酸根合-1-(异氰酸根合甲基)-1,3,3-三甲基环己烷(111.15g, 0.5mol)溶解在 THF(500ml)中。将反应体系置于氮气中, 搅拌加入二月桂酸二丁锡 ($\text{cat. Sn}^{\text{II}}$)(6.31g, 10mmol)和羟乙基马来酰亚胺(141g, 1mol), 将所得混合物在 70°C 下加热 4 小时。将溶解在 THF(100ml)中的羟乙基马来酰亚胺(141g, 1mol)装入添加漏斗中。将该溶液在 30 分钟期间内加入异氰酸酯溶液中, 将所得混合物在 70°C 下再加热 4 小时。将反应体系冷却到室温并在真空下除去溶剂。将剩下的油溶解在 CH_2Cl_2 (1L)中, 并用 10% HCl_{aq} (1L)和蒸馏水($2 \times 1\text{L}$)清洗。将分

离出来的有机物用 $MgSO_4$ 干燥，过滤并在真空下除去溶剂，生成马来酰亚胺。

实施例 5

衍生自 Pripol 2033 的二聚二乙烯基醚的制备

5



“二聚二乙烯基醚”（和环状异构体）

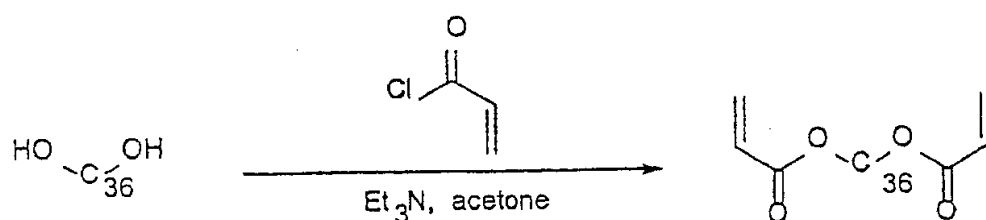
10

将双(1,10-菲咯啉) $Pd(OAc)_2$ (0.21g, 0.54mmol) 在氮气环境下溶解在丁基乙烯基醚(8.18g, 81.7mmol)、庚烷(100mL)和“二聚二醇”(由 Unichema 以 Pripol 2033 销售, 15.4g, 27.2mmol) 的混合物中, 所述混合物盛在一个装有机械搅拌器的 2L 三颈烧瓶中。将该溶液加热到轻微分馏达 6 小时。将溶液冷却到室温, 随后泼洒在活性碳(20g)上并搅拌 1 小时。过滤所得浆料, 在真空下除去多
15 余的丁基乙烯基醚和庚烷, 生成如黄色油脂的二乙烯基醚。产物表现出可接受的 1H NMR、FT-IR 和 ^{13}C NMR 光谱特征。典型粘度约为 100cPs。

实施例 6

衍生自二聚二醇(Pripol 2033)的二聚二丙烯酸酯的制备

20



25

将二聚二醇(由 Unichema 以 Pripol 2033 销售, 284.4g, 500mmol) 在氮气环境下溶解在干燥丙酮(500mL)中, 所述丙酮盛在一个装有机械搅拌器、添加漏斗和内部温度探头的 1L 三颈烧瓶中。在该溶液中加入三乙基胺(101.2g, 1mol), 将该溶液在冰浴上冷却到 $4^{\circ}C$ 。将在干燥丙酮(100mL)中溶解的丙烯酰氯(90.5g, 1mol)加入添加漏斗中, 并在 60 分钟期间加入搅拌的反应溶液中,
30 保持内部温度低于 $10^{\circ}C$ 。将溶液在冰上再搅拌 2 小时, 然后加热到室温并搅拌

4 小时。通过旋转蒸发器除去大部分溶剂，剩余物溶在 CH_2Cl_2 (1L)中。用 5% HCl_{aq} (800ml)和 H_2O ($2 \times 800\text{ml}$)清洗该溶液。将分离出来的有机物用无水 MgSO_4 干燥，过滤并在真空下除去溶剂，生成作为油脂的二丙烯酸酯。

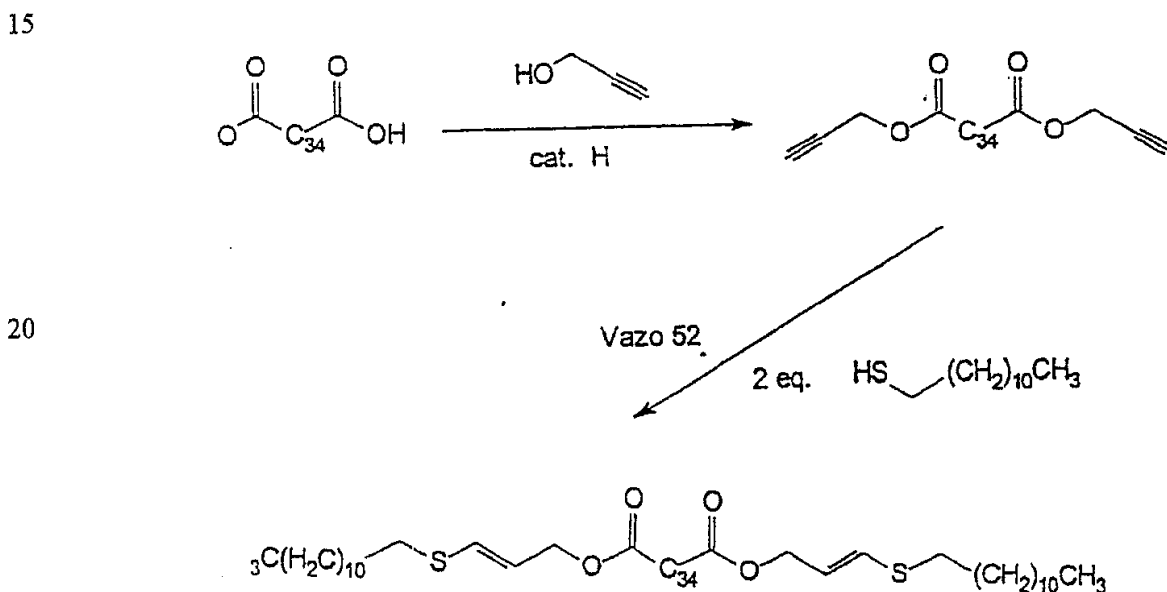
实施例 7

5 N-乙基苯基马来酰亚胺的制备

10 将 4-乙基苯胺(12.12g)溶解在 50ml 无水乙醚中，并缓慢加入在冰浴中冷却的 9.81g 马来酐在 100ml 无水乙醚中的搅拌状态下的溶液中。添加完成后，将反应混合物搅拌 30 分钟。将淡黄色结晶过滤并干燥。用乙醚(200ml)溶解马来酰胺酸和 20g 乙酸钠。反应混合物在 160°C 油浴中加热。分馏 3 小时后，将溶液冷却到室温，放入冰水中的 1L 烧杯中并剧烈搅拌 1 小时。将产物吸滤并在己烷中再结晶。将收集的结晶材料在 50°C 真空炉中干燥一夜。FTIR 和 NMR 分析显示乙基马来酰亚胺的特征。

实施例 8

15 双(链烯基硫醚)的制备



25 将二聚酸（由 Unichema 以商标 Empol 1024 销售）(574.6g, 1mol)和炔丙醇(112.1g, 2mol)溶解在甲苯(1L)中，所述甲苯盛在装有机械搅拌器和 Dean-Stark 蒸馏装置的 3L 三颈烧瓶中。加入浓缩 H_2SO_4 (6mL)，并分馏溶液 6 小时，直到 36mL H_2O 被共沸蒸馏。将溶液冷却到室温，用 H_2O ($2 \times 1\text{L}$)清洗，用无水 MgSO_4 干燥并在真空下除去溶剂，生成油状炔丙酯中间产物。

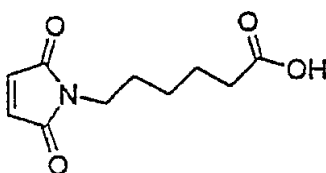
30

将这种酯中间产物(650.7g, 1mol)溶解在 THF(200mL)中, 所述 THF 盛在处在氮气中的装有分馏冷凝器、机械搅拌器和内部温度探针的 1L 三颈烧瓶中。加入月桂基硫醇(404.8g, 2mol)和 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(由 DuPont 以商标 Vazo 52 销售)(11g), 将所得混合物在 70°C 油浴中搅拌加热 7 小时。将反应体系冷却到室温, 并在真空下除去溶剂, 生成油状链烯基硫醚。

实施例 A

6-马来酰亚氨基己酸的制备

6-马来酰亚氨基己酸



10

酸官能的马来酰亚胺, 6-马来酰亚氨基己酸, 用公知的方法合成。¹ 将氨基己酸(100g, 7.6×10^{-1} mol)溶解在冰乙酸(50mL)中, 所述乙酸盛在装有机械搅拌器、内部温度探头和添加漏斗的 500mL 四颈烧瓶中。将溶解在乙腈(75mL)中的马来酞(74.8g, 7.6×10^{-1} mol)的溶液装入添加漏斗中。在室温下、在 1 小时期间向氨基己酸中滴加该溶液, 保持内部反应温度低于 35°C。滴加完成后搅拌反应体系 3 小时。过滤反应浆料, 将分离的滤渣在 70°C 真空炉(P-25T)中干燥一夜, 得到 166g 灰白色固体(95%)。产物酰胺酸表现出与文献中数据一致的 FT-IR 和 ¹H NMR 光谱特征。

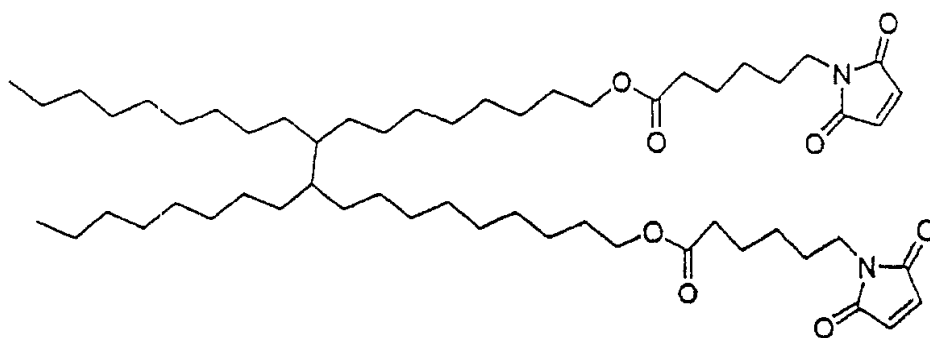
20

上述酰胺酸(166g, 7.2×10^{-1} mol)溶解在甲苯(200mL)、苯(200mL)和三乙胺(211mL, 1.51mol)溶液中, 所述溶液盛在装有机械搅拌器和 Dean-Stark 阱的氮气下的 1L 三颈烧瓶中。将该溶液加热到分馏达 4 小时, 生成的水用 Dean-Stark 阱收集。将蒸馏水(400mL)加入反应烧瓶中, 以溶解在反应期间从整体溶液中大量分离出的产物的三乙基铵盐。将该水性层分离出来, 用 50%的 HCl 酸化到约 pH=1, 并用乙酸乙酯(600mL)提取。用蒸馏水(400mL)清洗该有机物层。用 MgSO₄ 干燥分离出来的有机物层, 然后在真空下除去溶剂, 得到灰白色固体(76.2g, 50%)。产物 6-马来酰亚氨基己酸与文献材料的 FT-IR 和 ¹H NMR 光谱是一致的。

30

实施例 B

“二聚二酯双马来酰亚胺”的制备



“二聚二酯双马来酰亚胺”（和环状异构体）

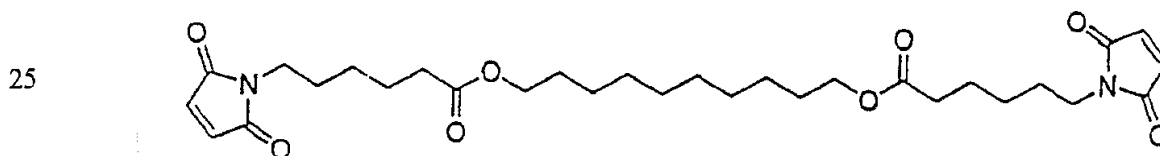
10 将 Pripol 2033 (“二聚二醇”, Uniqema, 92.4g, 1.69×10^{-1} mol)、6-马来酰亚氨基己酸(75.0g, 3.55×10^{-1} mol)和 H_2SO_4 (0.50mL, 约 8.5×10^{-3} mol)混合在甲苯(300mL)中, 所述甲苯盛在装有机械搅拌器、Dean-Stark 阱和内部温度探头的氮气下的 1L 四颈烧瓶中。将反应体系加热到轻微分馏达 2 小时, 生成的水用 Dean-Stark 阱收集。排掉阱中的水, 蒸馏掉反应体系中约 50mL 甲苯溶剂, 除去微量水分, 并完成酯化平衡。将反应体系冷却到室温, 加入额外的甲苯(100mL)

15 (在实验室规模, 优选的是在这时加入二乙基醚代替甲苯), 用饱和 NaHCO_3 水溶液(300mL)和蒸馏水(300mL)清洗该溶液。将有机物层分离出来, 并用无水 MgSO_4 干燥, 在真空下除去溶剂得到橙黄色油(107.2g, 68%)。可以通过将树脂的甲苯溶液穿过二氧化硅或氧化铝短塞来洗涤以进一步纯化该材料。该液态

20 双马来酰亚胺树脂表现出可接受的 FT-IR、 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据。典型的 η 约为 2500cPs。

实施例 C

“癸烷二醇二酯双马来酰亚胺”的制备



“癸烷二醇二酯双马来酰亚胺”

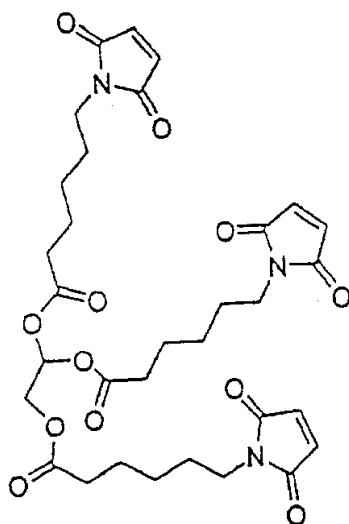
用癸烷二醇(29.5g, 1.69×10^{-1} mol)代替 Pripol 2033 进行实施例 B 描述的一般过程。该方法生成固态、中等溶解度的双马来酰亚胺(54.9g, 58%)。产物表

30

现出满意的 FT-IR 和 ^1H NMR 数据。

实施例 D

“甘油三酯三（马来酰亚胺）”的制备

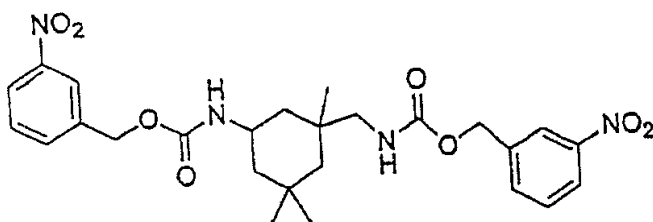


用甘油(10.4g, 1.13×10^{-1} mol)代替 Pripol 2033 进行实施例 B 中拟定的方案。

15 产物是表现出可接受 FT-IR 和 ^1H NMR 数据的粘稠液体。

实施例 E

“IPDI 的双（间-硝基苄基氨基甲酸酯）”的制备



“IPDI 的双（间-硝基苄基氨基甲酸酯）”

25 将异佛尔酮二异氰酸酯（“IPDI”，100.0g, 4.5×10^{-1} mol）、间-硝基苄基醇（137.8g, 9.0×10^{-1} mol）和二月桂酸二丁基锡（2.8g, 4.5×10^{-3} mol）溶解在干甲苯（1500mL）中，所述甲苯盛在装有机械搅拌器、分馏冷凝器和内部温度探头的氮气下的 2L 三颈烧瓶中。将所得溶液加热到 90°C 达 4 小时。在试样固体部分的 IR 中没有观察到异氰酸酯谱带。将溶液冷却到室温并用蒸馏水（100mL）清洗。

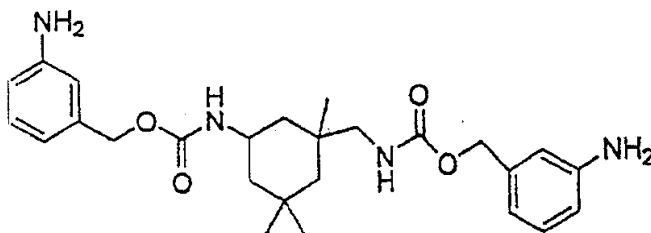
30 将有机物层分离出来，并在真空下除去溶剂，得到表现出可接受的 FT-IR 和 ^1H

NMR 特征黄色液体。

实施例 F

“IPDI 的双(间-氨基苯基氨基甲酸酯)”的制备

5



“IPDI 的双(间-氨基苯基氨基甲酸酯)”

10

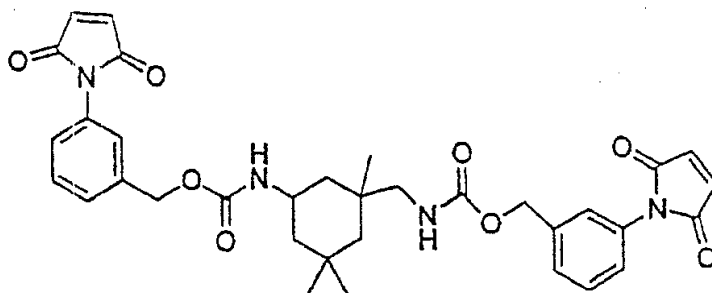
将来自实施例 E 的二硝基化合物(8.28g, 1.57×10^{-2} mol)溶解在乙醇(100mL)中, 所述乙醇盛在氮气下的装有磁性搅拌器的 500ml 三颈圆底烧瓶中。加入环己烯(28.6mL, 2.82×10^{-1} mol), 然后加入 5% 的 Pd/C(4.14g)。将所得浆料轻微分馏 6.5 小时。该溶液过滤的等分试样的 FT-IR 在 1529cm^{-1} 和 1352cm^{-1} 处未表现出硝基延伸谱带。将整体溶液冷却到室温并过滤。在真空下除去溶剂, 得到表

15 现出可接受的 FT-IR 和 ^1H NMR 光谱特征黄色半固体(6.6g, 90%)。

实施例 G

“IPDI 的双(间-马来酰亚氨基苯基氨基甲酸酯)”的制备

20



“IPDI 的双(间-马来酰亚氨基苯基氨基甲酸酯)”

25

将来自实施例 F 的二胺(6.6g, 1.41×10^{-2} mol)溶解在丙酮(60mL)中并冷却到 4°C , 所述丙酮盛在氮气下的装有磁性搅拌器和添加漏斗的 250ml 四颈烧瓶中。在 30 分钟期间加入溶解在丙酮(20mL)中的马来酐(2.76g, 2.82×10^{-2} mol)。所得溶液在 4°C 搅拌 1 小时, 随后加热到室温并通宵搅拌。FT-IR 分析表明没有剩余马来酐(通过在约 1810cm^{-1} 处不存在酐延伸谱带来判断)。

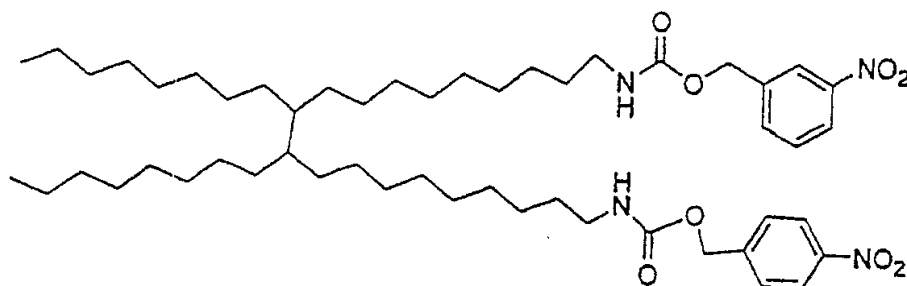
30

向上述酰胺酸溶液中加入乙酐(8.5mL, 9.0×10^{-2} mol)、三乙基胺(1.26mL,

9.0×10⁻³mol)和乙酸钠(0.88g, 1.1×10⁻²mol)。所得溶液在氮气下轻微分馏 4 小时。将反应体系冷却到室温并在真空下除去大部分溶剂。所得粘性液体再溶解在二氯甲烷(200mL)中并用蒸馏水(3×200mL)提取。然后用无水 MgSO₄ 干燥有机物, 过滤并在真空下除去溶剂, 生成浅棕色固体(6.75g, 76%)。该材料表现出可接受的 FT-IR 和 ¹H NMR 光谱特征。

实施例 H

“DDI 1410 的双(间-硝基苄基氨基甲酸酯)”的制备



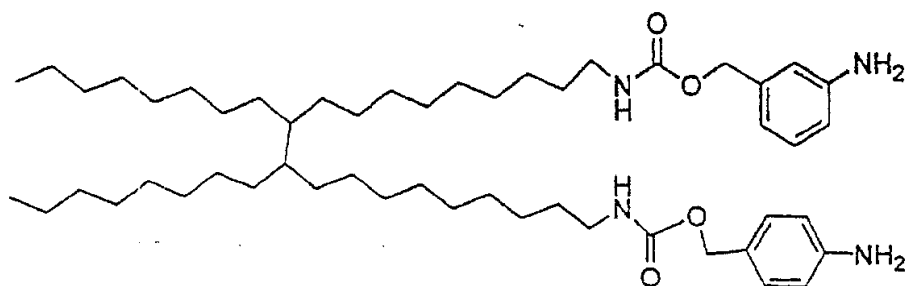
“DDI 1410 的双(间-硝基苄基氨基甲酸酯)”(和环状异构体)

15 将 DDI 1410(Henkel, “二聚二异氰酸酯”, 99.77g, 1.65×10⁻¹mol (基于 13.96% NCO))、间-硝基苄醇(50.8g, 3.32×10⁻¹mol)和二月桂酸二丁基锡(0.5mL, 8.3×10⁻⁴mol)溶解在甲苯(150mL)中, 所述甲苯盛在装有机械搅拌器、分馏冷凝器和内部温度探头的氮气下的 1L 四颈烧瓶中。将反应体系加热到 85℃达 2.5 小时。对反应体系等分试样的 FT-IR 分析表明, 异氰酸酯官能度已完全消耗(可从在 2272cm⁻¹ 处缺少谱带来判断)。在真空下除去反应体系中溶剂, 生成在室温下放置时即固化的黄色油脂(152.4g, 102%(痕量甲苯))。该固体表现出满意的 FT-IR 和 ¹H NMR 光谱特征。

20

实施例 I

“DDI 1410 的双(间-氨基苄基氨基甲酸酯)”的制备

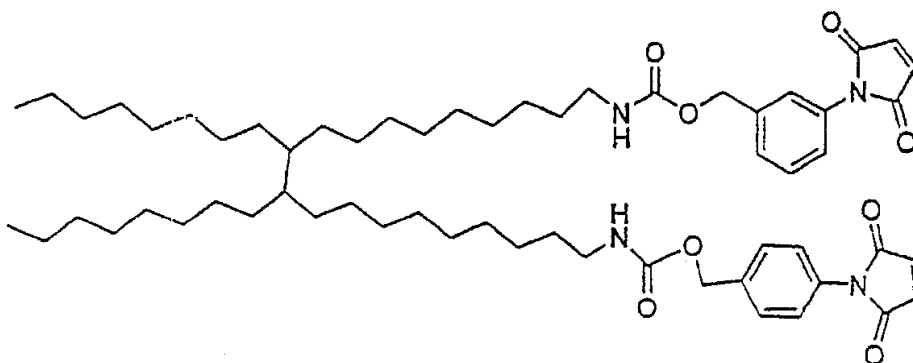


“DDI 1410 的双(间-氨基苄基氨基甲酸酯)”(和环状异构体)

将实施例 H 的二胺产物(39.6g, 4.32×10^{-2} mol)和氯化亚锡二水合物(97.55g, 4.32×10^{-1} mol)加入乙酸乙酯(300mL)中, 所述乙酸乙酯盛在装有机械搅拌器和分馏冷凝器的氮气下的 1L 三颈烧瓶中。将反应体系加热到轻微分馏并剧烈搅拌 3 小时。将溶液冷却到室温, 用饱和碳酸氢钠溶液调节到 pH7-8。混合物通过 25 μ m 过滤器, 生成分离为浑浊水溶液层和中等清澈的有机物层的混合物。分离出水溶液层并用乙酸乙酯(100mL)冲洗。用蒸馏水(300mL)结合、清洗有机物层并用无水 $MgSO_4$ 干燥。过滤浆料并在真空下从滤液中除去溶剂, 生成黄色、粘性固体(33.8g, 92%)。

实施例 J

“DDI 1410 的双(间-马来酰亚氨基苄基氨基甲酸酯)”的制备



“DDI 1410 的双(间-马来酰亚氨基苄基氨基甲酸酯)”

(和环状异构体)

将马来酐(15.4g, 1.57×10^{-2} mol)溶解在丙酮(300mL)中, 所述丙酮盛在氮气下的装有机械搅拌器、内部温度探头和添加漏斗的 2L 四颈烧瓶中。将溶液在冰浴上冷却到约 4°C。将实施例 I 制备的丙酮(70mL)中的二胺(63.4g, 7.48×10^{-2} mol)溶液充入添加漏斗中, 并在 30 分钟期间加入马来酐溶液中, 保持内部温度低于 10°C。将所得溶液搅拌 1 小时, 随后加热到室温并搅拌 2 小时。

向该酰胺基酸溶液中加入乙酐(24.7mL, 2.62×10^{-1} mol)、三乙胺(6.25mL, 4.48×10^{-2} mol)和乙酸锰四水合物(0.37g, 1.50×10^{-3} mol)。将溶液加热到轻微分馏达 6.5 小时, 然后冷却到室温。在真空下除去大部分溶剂, 将所得黑色液体溶解在二乙基醚(500mL)中。用蒸馏水(500mL)冲洗该溶液。然后用饱和 $NaHCO_3$ 水溶液(500mL)冲洗分离出来的有机层, 再用蒸馏水(500mL)冲洗。将有机物分

离出来，用无水 MgSO_4 干燥并在真空下除去溶剂，得到粘稠的橘黄色油。该材料表现出与期望的双马来酰亚胺产物一致的 FT-IR、 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱特征。

实施例 AA

5 低应力模片固定粘合剂配方和在各种引线框上的模片剪切强度

通过在室温下用机械混合器将以下组分结合，制备粘度为 9011 cPs(5rpm, 锥形和平板形)、触变指数为 5.36 的充有银的模片固定粘合剂配方：

	实施例 B 的液体双马来酰亚胺:	2.644g
	实施例 5 的二聚二乙烯基醚:	2.644g
10	Ricon 131MA20(Ricon Resins,Inc.):	0.661g
	Silquest A-174(Witco Corp.):	0.040g
	USP-90MD(Witco Corp.):	0.099
	XD0026(NSCC trade secret):	0.119
	SF-96 银薄片	23.794

15 将所得膏分散在下述不同金属引线框上，120×120mil 硅模片放置在粘合剂液滴上，制备约 1mil 的粘结线。将试样在 200°C 下“急速固化”60 秒，测量室温下和 240°C 下的模片剪切强度。然后将这些试样经受高温和高湿(85°C /85%RH)达 48 小时。然后再测量室温和 240°C 下的模片剪切强度。结果示于表 1 中。

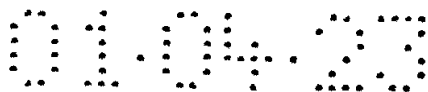


表1 马来酰亚胺/乙烯基醚模片固定粘合剂的模片剪切强度(DSS)

	不经受水汽		经受水汽后 (48 小时/85°C/85%RH)	
固化方法	60 秒/200°C		60 秒/200°C	
测试温度	25°C	240°C	25°C	240°C
Cu 引线框 DSS(kg)	4.88+/-0.25	1.46+/-0.35	6.54+/-0.82	1.84+/-0.76
Ag-Cu 引线框 DSS(kg)	5.29+/-0.34	2.17+/-0.43	9.50+/-1.88	1.56+/-0.72
Pd-Cu DSS(kg)	5.52+/-0.39	1.99+/-0.44	11.9+/-1.3	3.53+/-0.66

这些器件在 85°C/85%RH 下饱和后典型的吸湿量为 0.18wt%。固化期间失重为 0.16+/-0.05wt%。

实施例 BB

5 马来酰亚胺/乙烯基醚模片固定粘合剂的 HAST 测试

与实施例 AA 类似, 利用实施例 AA 中提供的粘合剂组合物将 120×120mil 的模片粘结到不同组合物的引线框上。然后采用“急速固化”(60 秒/200°C) 和“快速烘箱固化”(15 分钟/175°C) 将粘结的模片固化。所得固化器件置于模拟 HAST 测试条件(130°C, 85%RH) 下 130 小时。如表 2 中所示的在室温和高温下测量模片剪切强度(DSS)的结果, 器件表现出良好的粘结性。

10

表2 模拟 HAST 测试后的模片剪切强度

固化方法	60 秒/200°C		15 分钟/175°C	
测试温度	25°C	240°C	25°C	240°C
Cu 引线框 DSS(kg)	15.3+/-1.8	1.12+/-0.35	17.2+/-0.8	1.25+/-0.39
Ag-Cu 引线框 DSS(kg)	16.3+/-1.9	2.81+/-0.55	14.8+/-1.8	2.6+/-1.6
Pd-Cu DSS(kg)	15.7+/-1.7	3.04+/-0.46	14.4+/-0.7	2.96+/-0.90

实施例 CC

用马来酰亚胺/乙烯基醚模片固定粘合剂粘结的大模片的翘曲

用实施例 AA 描述的模片固定组合物将 500×500mil 模片粘结到 Pd-Cu 引线框上。将组装片“急速固化”并在几种温度和时间下测量模片的翘曲。典型结果示于表 3 中。该粘合剂表现的性能证明它是“低应力”材料。

表 3 在 500×500mil 模片上的马来酰亚胺/乙烯基醚模片固定粘合剂的翘曲

热过程	1 分钟/200°C	+1 分钟/240°C	+4 小时/175°C
翘曲(μ m)	10.4+/-1.3	11.9+/-1.4	14.1+/-1.6

实施例 DD

马来酰亚胺/乙烯基醚模片固定粘合剂的热分析

用实施例 AA 的组合物采用降落棒制备约 1mil 的薄膜。在热平板上将薄膜“急速固化”(60 秒, 200°C)或烘箱固化(4 小时/175°C), 并通过动态机械分析(DMA)测量其特征。结果示于表 4。

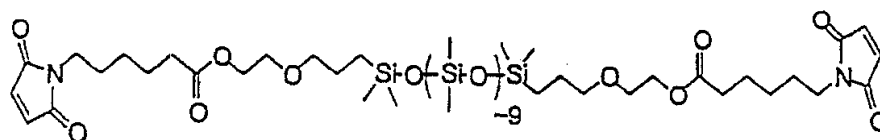
表 4 马来酰亚胺/乙烯基醚模片固定薄膜的热分析

固化方法	60 秒/200°C	4 小时/175°C
T _g (°C)	-1	35
-65°C 下的模量(E')(psi)	421300	513900
100°C 下的模量(E')(psi)	5864	23980

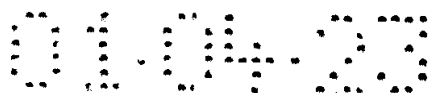
该材料表现出低于低应力粘合剂的典型 T_g 的模量。在高于 T_g 的温度下材料的模量足以承受典型的导线粘结条件而不会失败。

实施例 EE

硅氧烷双马来酰亚胺的制备



将卡必醇终止的硅氧烷(DMS-C15, Gelest Inc.; 27.26g, 27.2mmol)和 N,N-二甲基氨基吡啶(DMAP; 0.07g, 0.55mmol)溶解于在氮气下盛于 500mL 四颈烧瓶中的 CH₂Cl₂(200mL)中, 所述烧瓶装有机械搅拌器、添加漏斗和内部温度探头。该溶液在冰浴上冷却到约 5°C。将在 CH₂Cl₂(50mL)中的二环己基碳化二亚胺(DCC; 14.06g, 68.1mmol)溶液加入添加漏斗中。将该 DCC 溶液经 45 分



钟加入硅氧烷/DMAP 溶液, 并保持内部温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 。在冰浴(ice batch)上搅拌该溶液 2 小时, 对溶液等分试样的 FT-IR 分析表明存在酯(1740cm^{-1})和残留 DCC(2120cm^{-1})。将溶液加热到室温, 再搅拌 3 小时。FT-IR 分析仍表明存在 DCC。向该反应体系中加入乙酸(20mL), 再搅拌该溶液 1 小时, FT-IR 表明没有残留 DCC。过滤该溶液, 除去沉淀的二环己基脲(DCU), 在真空下从滤渣中除去溶剂。残余油再溶解在庚烷(200mL)中, 并冷却到约 5°C 达 1 星期。从所得溶液中过滤出沉积的红色固体, 得到浅棕色溶液。该溶液与硅胶(10g)在室温下搅拌 1 小时, 过滤并在真空下除去溶剂, 得到表现出可接受的 ^1H NMR、 ^{29}Si NMR 和 FT-IR 光谱特征的浅棕色液体。