(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118019790 A
(43)申请公布日 2024.05.10

(21)申请号 202280063035.2
(22)申请日 2022.07.21
(30)优先权数据
63/224,366 2021.07.21 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.03.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/037829 2022.07.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/014509 EN 2023.02.09
(71)申请人 汉高股份有限及两合公司
地址 德国杜塞尔多夫
(72)发明人 白洁 卓绮茁 J·S·张 K·C·沈
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 彭丽丹 过晓东
(51)Int.Cl.
C08K 5/3445(2006.01)
C08K 3/013(2006.01)
C08L 65/00(2006.01)
C08L 35/02(2006.01)
C08L 29/12(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)

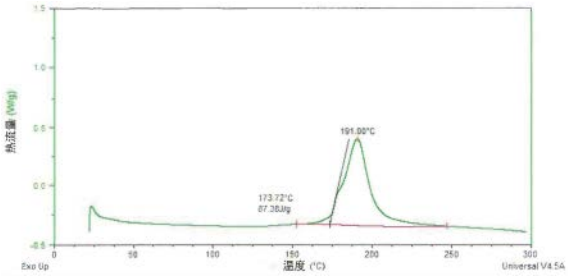
权利要求书5页 说明书29页 附图5页

(54)发明名称

用于具有优异高温性能的3D TSV封装用非导电膜的树脂组合物

(57)摘要

本发明涉及用于形成膜的组合物和所述膜在三维硅通孔(3D TSV)封装中的用途。在某些方面中,本发明涉及包含一种或多种树脂、一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物、一种或多种无机填料和一种或多种添加剂的组合物;由所公开的组合物制备的B阶段膜;和在所公开的组合物固化之后获得的固化膜。



CN 118019790 A

1.一种组合物,所述组合物包含:

一种或多种选自以下组中的树脂:含马来酰亚胺树脂、含纳迪酰亚胺树脂、含衣康酰亚胺树脂、环氧树脂、含(甲基)丙烯酸酯树脂和含酚树脂,

一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物,

一种或多种无机填料,和

一种或多种选自粘着促进剂和成膜剂的添加剂,

其中:

在所述组合物形成膜之后,所述膜具有以下物理性质:

Tg>200℃,其是通过动态力学分析(DMA)所测量的,

在25℃下的储存模量<6.5GPa,

在250℃下的储存模量>0.1GPa,和

热膨胀系数(CTE)<250ppm/℃。

2.根据权利要求1所述的组合物,其中在所述组合物形成膜之后,所述膜具有以下物理性质:

Tg>230℃,其是通过动态力学分析(DMA)所测量的,

在25℃下的储存模量<5GPa,

在230℃下的储存模量>0.3GPa,和

热膨胀系数(CTE)<120ppm/℃。

3.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述具有潜在活性的咪唑化合物为包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物。

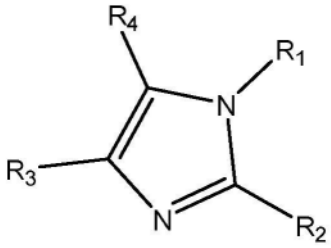
4.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述咪唑化合物为包含2位上的吸电子基团的经取代的咪唑化合物,并且包含4位上的取代基、5位上的取代基和/或1位的氮上的取代基。

5.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述咪唑化合物包含至少两个吸电子基团,所述吸电子基团独立地选自减小咪唑环上的电子密度和/或减弱咪唑化合物的反应性的有机基团。

6.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述咪唑化合物包含至少两个吸电子基团,所述吸电子基团独立地选自以下组中:取代或未取代的芳基;氰基(-CN);卤素(-X);-CHO;-COOH;$-NR_1R_2$,其中R_1和R_2中的每一个独立地选自氢原子或取代或未取代的烷基;被一个或多个独立地选自以下的基团取代的烷基:氰基(-CN)、卤素(-X)、-CHO、-COOH和$-NR_1R_2$,其中R_1和R_2中的每一个独立地选自氢原子或取代或未取代的烷基;以及含氧基团。

7.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述咪唑化合物包含至少两个独立地选自羟甲基和苯基的吸电子基团。

8.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述咪唑化合物由下式表示:



其中：

R_1选自以下组中：H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基，

R_2选自以下组中：H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基，

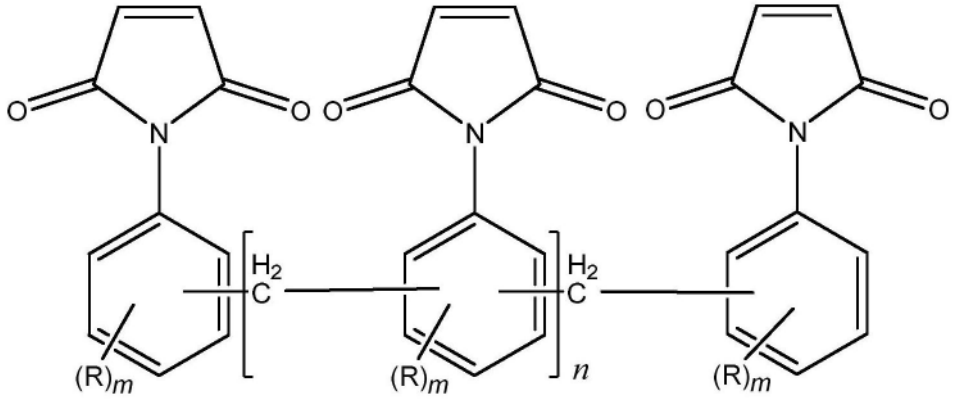
R_3选自以下组中：H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基，以及

R_4选自以下组中：H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基，

条件是所述咪唑化合物包含至少两个吸电子基团。

9.根据权利要求8所述的组合物，其中R_2选自C_{1-6}烷基和C_6芳基。

10.根据前述权利要求中任一项所述的组合物，其中所述含马来酰亚胺树脂是由下式表示的化合物：



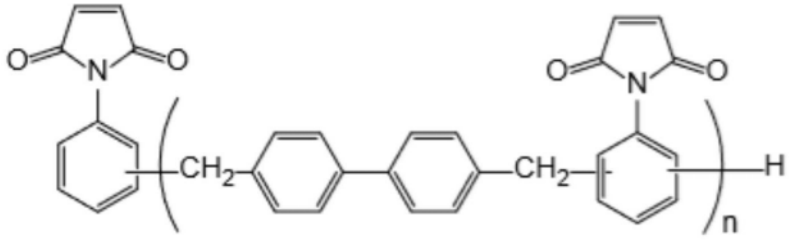
其中：

每个R独立地选自H和取代或未取代的烷基；

每个m独立地选自0、1、2、3或4；以及

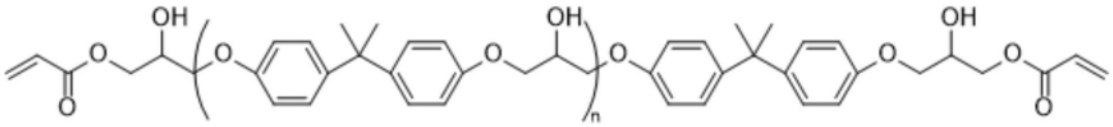
n为0、1、2、3、4或5，

或者所述含马来酰亚胺树脂是由下式表示的化合物：



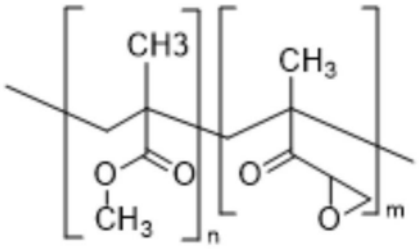
其中n为0、1、2、3、4或5。

11.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸酯树脂由下式表示



其中n为0、1、2、3、4或5。

12.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述环氧树脂是由下式表示的化合物:



其中n为0、1、2、3、4或5,以及m为0、1、2、3、4或5。

13.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中在所述组合物形成膜之后,所述膜具有以下物理性质:

差示扫描量热法(DSC)起始温度为130℃至250℃,其是通过DSC以10℃/分钟的斜升速率所测量的,和

最低膜熔体粘度为10Pa·s至10,000Pa·s,其是使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中所测量的。

14.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中在所述组合物形成膜之后,所述膜具有以下物理性质:

差示扫描量热法(DSC)起始温度为150℃至190℃,其是通过DSC以10℃/分钟的斜升速率所测量的,和

最低膜熔体粘度为400Pa·s至7,000Pa·s,其是使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中所测量的。

15.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中在所述组合物形成膜之后,所述膜具有小于20℃或小于15℃的从DSC起始温度到DSC峰值温度的ΔT。

16.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中在所述组合物形成膜之后,所述膜具有小于10℃或小于5℃的从DSC起始温度到DSC峰值温度的ΔT。

17.一种制备固化膜的方法,所述方法包括:

提供权利要求1至16中任一项所述的组合物;

将所述组合物流延成膜;和

使流延的膜暴露于高温,以使所述膜固化。

18.一种制备固化膜的方法,所述方法包括:

提供组合物,所述组合物包含

一种或多种选自以下组中的树脂:含马来酰亚胺树脂、含纳迪酰亚胺树脂、含衣康酰亚胺树脂、环氧树脂、含(甲基)丙烯酸酯树脂和含酚树脂,

一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物，

一种或多种无机填料，和

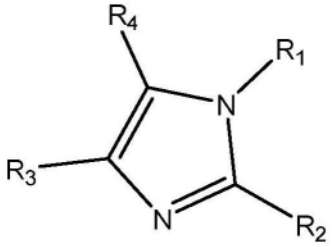
一种或多种选自粘着促进剂和成膜剂的添加剂，

将所述组合物流延成膜；和

使流延的膜暴露于高温，以使所述膜固化。

19.根据权利要求18所述的方法，其中所述一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物为一种或多种包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物。

20.根据权利要求18所述的方法，其中所述一种或多种咪唑化合物由下式表示



其中：

R_1选自以下组中：H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基，

R_2选自以下组中：H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基，

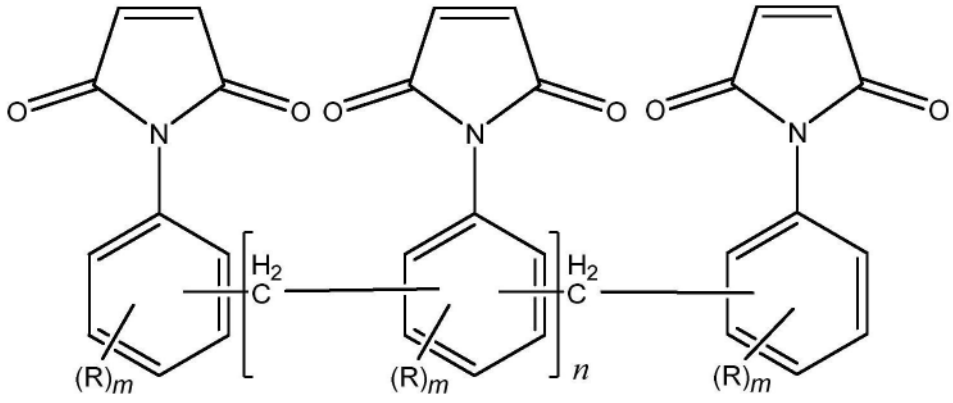
R_3选自以下组中：H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基，以及

R_4选自以下组中：H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基，

条件是所述咪唑化合物包含至少两个吸电子基团。

21.根据权利要求18至20中任一项所述的方法，其中R_2选自C_{1-6}烷基和C_6芳基。

22.根据权利要求18至21中任一项所述的方法，其中所述含马来酰亚胺树脂是由下式表示的化合物：



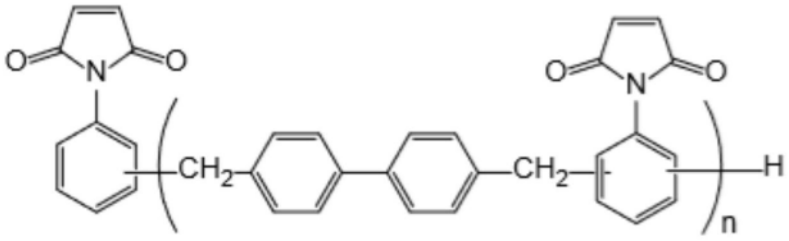
其中：

每个R独立地选自H和取代或未取代的烷基；

每个m独立地选自0、1、2、3或4；以及

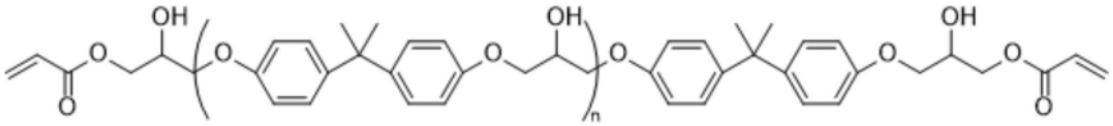
n为0、1、2、3、4或5，

或者所述含马来酰亚胺树脂是由下式表示的化合物：



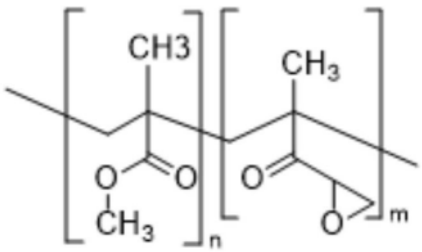
其中n为0、1、2、3、4或5。

23.根据权利要求18至22中任一项所述的方法，其中所述(甲基)丙烯酸酯树脂由下式表示：



其中n为0、1、2、3、4或5。

24.根据权利要求18至23中任一项所述的方法，其中所述环氧树脂是由下式表示的化合物：



其中n为0、1、2、3、4或5，以及m为0、1、2、3、4或5。

25.一种固化膜，其是根据权利要求18至24中任一项所述的方法制备的。

26.一种膜，其是根据权利要求18至24中任一项所述的方法制备的，其中所述膜具有以下物理性质：

Tg＞200℃，其是通过动态力学分析(DMA)所测量的，

在25℃下的储存模量<6.5GPa，

在250℃下的储存模量＞0.1GPa，和

热膨胀系数(CTE)＜250ppm/℃。

27.一种膜，其是根据权利要求18至24中任一项所述的方法制备的，其中所述膜具有以下物理性质：

Tg＞230℃，其是通过动态力学分析(DMA)所测量的，

在25℃下的储存模量<5GPa，

在230℃下的储存模量＞0.3GPa，和

热膨胀系数(CTE)＜120ppm/℃。

28.根据权利要求25至27中任一项所述的膜，其中所述膜是底部填充膜。

29.根据权利要求25至28中任一项所述的膜，其中所述膜是晶圆级底部填充膜(WAUF)。

用于具有优异高温性能的3D TSV封装用非导电膜的树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明的方面涉及用于形成膜的组合物和所述膜在三维硅通孔(3DTSV)封装中的用途。在某些方面中,本发明涉及包含一种或多种树脂、一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物、一种或多种无机填料和一种或多种添加剂的组合物;由所公开的组合物制备的B阶段膜;和在所公开的组合物固化之后获得的固化膜。在某些方面中,在所公开的组合物固化之后获得的固化膜具有特定物理性质和/或物理性质的组合。在某些方面中,本发明涉及由所公开的组合物制备的底部填充膜,例如晶圆级底部填充膜(WAUF)。所公开的膜的实施方案适用于例如热压键合工艺中。

背景技术

[0002] 在寻求下一代高效能3DTSV封装时,材料行业面临着提高膜材料(例如,底部填充膜材料)的高温性能的需要。该目标的实现可带来这样的益处,例如较高热稳定性和因此在汽车、计算、网络化和电信行业的应用中的较高可靠性。可与膜材料提高的高温性能相关的特征包括相对高的Tg(玻璃化转变温度)、相对低的CTE(热膨胀系数)和在例如250℃下相对高的模量。

[0003] 在热压键合工艺中,在使用由包含含马来酰亚胺树脂的某些传统树脂组合物制备的膜中已遇到问题。例如,在一些情况下,由包含含马来酰亚胺树脂的某些传统树脂组合物制备的B阶段膜可具有小于100℃至150℃的DSC起始温度。当此类B阶段膜用于键合头接触温度变成100℃至150℃(例如,在键合头接触温度为130℃至210℃的过程中发生)的热压键合工艺时,焊点处可出现材料截留问题。在其他情况下,由包含含马来酰亚胺树脂的传统树脂组合物制备的B阶段膜的DSC起始温度可大于焊料(例如无铅焊料)的熔融温度,例如大于例如217℃的DSC起始温度。当此类B阶段膜用于热压键合工艺时,在一些情况下,可出现焊料挤出问题。在一些情况下,在由包含一种或多种含马来酰亚胺树脂的传统树脂组合物制备的B阶段膜从DSC起始温度到DSC峰值温度的ΔT为例如大于20℃,例如约40℃时,也可出现焊料挤出问题。

发明内容

[0004] 至少鉴于上文所论述的考虑因素,对包含一种或多种树脂、一种或多种无机填料和一种或多种添加剂的组合物;由所述组合物制备的B阶段膜;和在所述组合物固化之后获得的固化膜存在兴趣,其中所述组合物包含一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物。如本文所用,具有潜在热活性的咪唑化合物是指一种咪唑化合物,当其以0.20g的量与1.0g的NC-3000-L环氧树脂(Nippon Kayaku)组合时得到一种组合物,该组合物当在TA Instruments热分析仪DSC Q20上在N_2中,以10℃/分钟的斜升速率从室温到300℃测量时,表现出至少145℃的DSC起始温度和至少150℃的DSC峰值温度。例如,在一些实施方案中,具有潜在热活性的咪唑化合物在如刚刚所描述进行分析时表现出至少145℃、至少150℃、至

少155℃、至少160℃、至少165℃、至少170℃、至少175℃或至少180℃的DSC起始温度。例如，在一些实施方案中，具有潜在热活性的咪唑化合物在如刚刚所描述进行分析时表现出145℃至180℃，例如145℃至175℃、145℃至170℃、145℃至160℃、150℃至180℃、150℃至175℃、150℃至170℃、150℃至160℃、155℃至175℃、155℃至170℃或155℃至165℃的DSC起始温度。在一些实施方案中，具有潜在热活性的咪唑化合物在如刚刚所描述分析时表现出至少150℃、至少155℃、至少160℃、至少165℃、至少170℃、至少175℃或至少185℃的DSC峰值温度。例如，在一些实施方案中，具有潜在热活性的咪唑化合物在如刚刚所描述进行分析时表现出150℃至185℃，例如150℃至180℃、150℃至175℃、150℃至170℃、150℃至165℃、150℃至160℃、160℃至180℃、165℃至175℃或160℃至170℃的DSC峰值温度。

[0005] 为避免疑问，应理解，如刚刚所描述制备和测量的组合物(即，包含0.20g的具有潜在热活性的咪唑化合物和1.0g的NC-3000-L环氧树脂(Nippon Kayaku)的组合物)所表现出的DSC起始温度和/或DSC峰值温度可与通过包含具有潜在热活性的相同咪唑化合物但具有其他组分例如一种或多种树脂、一种或多种无机填料和/或一种或多种添加剂的组合物所表现出的DSC起始温度和/或DSC峰值温度相同或不同。

[0006] 在一些实施方案中，具有潜在热活性的咪唑化合物包含至少两个吸电子基团。

[0007] 相比之下，不构成具有潜在热活性的咪唑化合物的咪唑化合物包括如下那些咪唑化合物：当以0.20g的量与1.0g的NC-3000-L环氧树脂(Nippon Kayaku)组合时得到一种组合物，该组合物当在TAInstruments热分析仪DSC Q20上在N_2中，以10℃/分钟的斜升速率从室温到300℃测量时，表现出小于145℃的DSC起始温度和小于150℃的DSC峰值温度。

[0008] 作为非限制性说明，如上文描述分析四种咪唑化合物。具体地，进行四个独立实验。在每个实验中，将0.20g的咪唑化合物A、咪唑化合物B、咪唑化合物C和咪唑化合物D之一与1.0g的NC-3000-L环氧树脂(Nippon Kayaku)组合，且将所得组合物在TAInstruments热分析仪DSC Q20上在N_2中，以10℃/分钟的斜升速率从室温到300℃测量。测量DSC起始温度和DSC峰值温度。结果列表于下文。咪唑化合物A为4-甲基-2-苯基-1H-咪唑-5-甲醇。咪唑化合物B为2-苯基-4,5-二羟甲基咪唑。咪唑化合物C为2-苯基咪唑。咪唑化合物D为2-乙基-4-甲基-1H-咪唑-1-丙腈。

[0009]

	咪唑化合物A	咪唑化合物B	咪唑化合物C	咪唑化合物D
DSC起始温度(℃)[1]	175.10	164.68	103.52	135.30
DSC峰值温度(℃)[1]	179.00	168.46	119.97(第1峰值)，127.26(第2峰值)	143.80

[0010] [1]测试条件：将0.20g的每种咪唑化合物与1.0g的NC-3000-L环氧树脂(Nippon Kayaku)组合，并使用TAInstruments热分析仪DSC Q20在N_2中以10℃/分钟的斜升速率从室温到300℃分析所得组合物中的每一种。

[0011] 在本发明的上下文中，咪唑化合物A和咪唑化合物B为具有潜在热活性的示例性咪唑化合物，而咪唑化合物C和咪唑化合物D不被视为具有潜在热活性的咪唑化合物。如上文所示，当如上文所描述分析时，包含咪唑化合物A或咪唑化合物B的组合物各自表现出至少145℃的DSC起始温度和至少150℃的DSC峰值温度，而包含咪唑化合物C或咪唑化合物D的组

合物各自表现出小于145℃的DSC起始温度和小于150℃的DSC峰值温度。

[0012] 所公开的组合物的实施方案解决上文所论述的问题。例如,由所公开的组合物制备的底部填充膜的实施方案适用于热压键合工艺,例如用于3DTSV堆叠应用的热压键合工艺。另外,由所公开的组合物制备的底部填充膜的实施方案表现出良好的芯片角覆盖率(die corner coverage)、间隙填充和电互连接点形成中的一个或多个。

[0013] 在一些实施方案中,本发明的方面涉及:

[0014] 1.一种组合物,其包含:

[0015] 一种或多种树脂,其选自以下组中:含马来酰亚胺树脂、含纳迪酰亚胺(nadimide)树脂、含衣康酰亚胺(itaconimide)树脂、环氧树脂、含(甲基)丙烯酸酯树脂和含酚树脂,

[0016] 一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物,

[0017] 一种或多种无机填料,和

[0018] 一种或多种添加剂,其选自粘着促进剂和成膜剂,

[0019] 其中:

[0020] 在所述组合物形成膜之后,所述膜具有以下物理性质:

[0021] Tg>200℃,其是通过动态力学分析(DMA)所测量的,

[0022] 在25℃下的储存模量<6.5GPa,

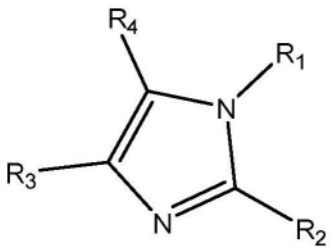
[0023] 在250℃下的储存模量>0.1GPa,和

[0024] <250ppm/℃的热膨胀系数(CTE)。

[0025] 2.根据实施方案1所述的组合物,其中所述具有潜在活性的咪唑化合物为包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物。

[0026] 3.根据前述实施方案中的任一个所述的组合物,其中所述咪唑化合物包含至少两个独立地选自羟甲基和苯基的吸电子基团。

[0027] 4.根据前述实施方案中的任一个所述的组合物,其中所述咪唑化合物由下式表示:

[0028] 

[0029] 其中:

[0030] R_1选自以下组中:H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基,

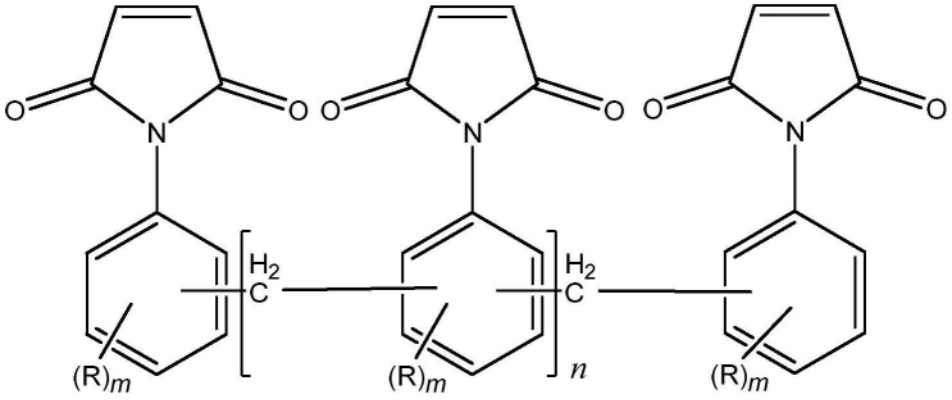
[0031] R_2选自以下组中:H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基,

[0032] R_3选自以下组中:H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基,并且

[0033] R_4选自以下组中:H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基,

[0034] 条件是该咪唑化合物包含至少两个吸电子基团。

[0035] 5.根据前述实施方案中的任一个所述的组合物,其中所述含马来酰亚胺树脂是由下式表示的化合物:

[0036] 

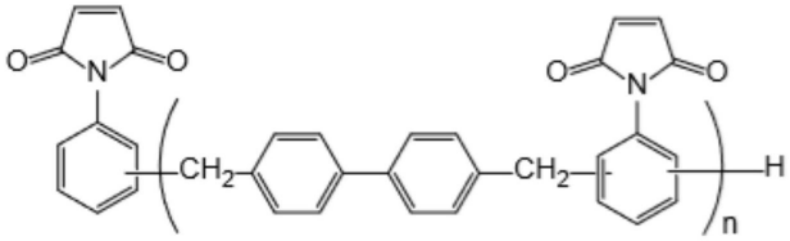
[0037] 其中:

[0038] 每个R独立地选自H和取代或未取代的烷基;

[0039] 每个m独立地选自0、1、2、3或4;并且

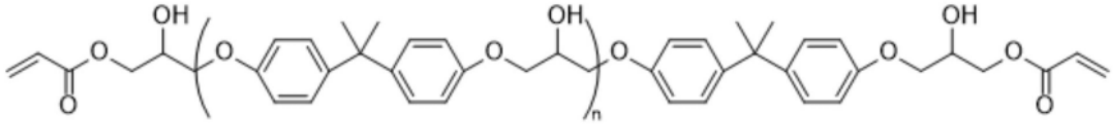
[0040] n为0、1、2、3、4或5,

[0041] 或者所述含马来酰亚胺树脂是由下式表示的化合物:

[0042] 

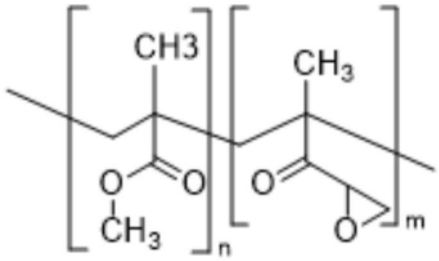
[0043] 其中n为0、1、2、3、4或5。

[0044] 6.根据前述实施方案中的任一个所述的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸酯树脂由下式表示:

[0045] 

[0046] 其中n为0、1、2、3、4或5。

[0047] 7.根据前述实施方案中的任一个所述的组合物,其中所述环氧树脂为由下式表示的化合物:

[0048] 

[0049] 其中n为0、1、2、3、4或5,且m为0、1、2、3、4或5。

[0050] 8.根据前述实施方案中的任一个所述的组合物,其中在所述组合物形成膜之后,

该膜具有以下物理性质：

[0051] 差示扫描量热法(DSC)起始温度为130℃至250℃,其是通过DSC以10℃/分钟的斜升速率测量的,和

[0052] 最低膜熔体粘度为10Pa·s至10,000Pa·s,其是使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。

[0053] 9.根据前述实施方案中的任一个所述的组合物,其中在所述组合物形成膜之后,该膜具有小于20℃或小于15℃的从DSC起始温度到DSC峰值温度的ΔT。

[0054] 10.一种制备固化膜的方法,所述方法包括：

[0055] 提供如前述实施方案中的任一个所述的组合物；

[0056] 将所述组合物流延成膜;和

[0057] 使流延的膜暴露于高温以使该膜固化。

[0058] 11.一种制备固化膜的方法,所述方法包括：

[0059] 提供组合物,该组合物包含

[0060] 一种或多种树脂,其选自以下组中:含马来酰亚胺树脂、含纳迪酰亚胺树脂、含衣康酰亚胺树脂、环氧树脂、含(甲基)丙烯酸酯树脂和含酚树脂,

[0061] 一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物,

[0062] 一种或多种无机填料,和

[0063] 一种或多种添加剂,其选自粘着促进剂和成膜剂；

[0064] 将所述组合物流延成膜;和

[0065] 使流延的膜暴露于高温以使该膜固化。

[0066] 12.根据实施方案11所述的方法,其中所述一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物为一种或多种包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物。

[0067] 13.一种根据实施方案11或实施方案12所述的方法制备的固化膜。

[0068] 14.一种根据实施方案11至13中的任一个所述的方法制备的膜,其中所述膜具有以下物理性质：

[0069] Tg＞200℃,其是通过动态力学分析(DMA)测量的,

[0070] 在25℃下的储存模量＜6.5GPa,

[0071] 在250℃下的储存模量＞0.1GPa,和

[0072] ＜250ppm/℃的热膨胀系数(CTE)。

[0073] 15.根据实施方案13或实施方案14所述的膜,其中所述膜为底部填充膜。

附图说明

[0074] 图1呈现了本发明的示例性组合物(本发明实施例3)的DSC(差示扫描量热法)数据。

[0075] 图2呈现了本发明的示例性组合物(本发明实施例3)的熔体粘度数据。

[0076] 图3呈现了本发明的示例性组合物(本发明实施例3)的DMA(动态力学分析)数据。

[0077] 图4呈现了本发明的示例性组合物(本发明实施例3)的TMA(热机械分析)数据。

[0078] 图5呈现了本发明的示例性组合物(本发明实施例8)的DSC(差示扫描量热法)数据。

[0079] 图6呈现了本发明的示例性组合物(本发明实施例8)的熔体粘度数据。

[0080] 图7呈现了本发明的示例性组合物(本发明实施例8)的DMA(动态力学分析)数据。

[0081] 图8呈现了本发明的示例性组合物(本发明实施例8)的TMA(热机械分析)数据。

具体实施方式

[0082] 参考结合附图的以下详细描述,可更容易地理解所公开的组合物和方法,所述附图形成本发明的一部分。

[0083] 根据本发明,提供包含一种或多种树脂、一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物、一种或多种无机填料和一种或多种添加剂的组合物。在一些实施方案中,一种或多种树脂选自以下组中:含马来酰亚胺树脂、含纳迪酰亚胺树脂、含衣康酰亚胺树脂、环氧树脂、含(甲基)丙烯酸酯树脂和含酚树脂。在一些实施方案中,所述一种或多种添加剂选自粘着促进剂和成膜剂。在一些实施方案中,所述一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物为一种或多种包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物。

[0084] 在一些实施方案中,在组合物形成膜之后,该膜具有使得膜适用于热压键合工艺的某些特征和/或性能。例如,在一些实施方案中,在组合物形成膜之后,该膜具有如通过动态力学分析(DMA)测量的>100℃的Tg、在25℃下<4GPa的储存模量、在250℃下>0.1GPa的储存模量以及<250ppm/℃的热膨胀系数(CTE)。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,该B阶段膜具有通过DSC以10℃/分钟的斜升速率所测量的130℃至250℃的差示扫描量热法(DSC)起始温度,和使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中所测量的10Pa·s至10,000Pa·s的最低膜熔体粘度。

[0085] 在一些实施方案中,在组合物形成固化膜之后,该固化膜具有>100℃、>125℃、>150℃、>160℃、>165℃、>170℃、>175℃、>180℃、>185℃、>190℃、>200℃、>210℃、>220℃、>230℃、>240℃、>250℃、>260℃、>270℃、>280℃、>290℃或>300℃的Tg,其是各自通过动态力学分析(DMA)所测量的。在一些实施方案中,在组合物形成固化膜之后,固化膜具有100℃至110℃、110℃至120℃、120℃至130℃、130℃至140℃、140℃至150℃、150℃至160℃、160℃至170℃、170℃至180℃、180℃至190℃、190℃至200℃、200℃至210℃、210℃至220℃、220℃至230℃、230℃至240℃、240℃至250℃、250℃至260℃、260℃至270℃、270℃至280℃、280℃至290℃或290℃至300℃的Tg,其是各自通过DMA所测量的。

[0086] 在一些实施方案中,在组合物形成固化膜之后,该固化膜具有>100℃、>125℃、>150℃、>160℃、>165℃、>170℃、>175℃、>180℃、>185℃、>190℃、>200℃、>210℃、>220℃、>230℃、>240℃或>250℃的Tg,其是各自通过热机械分析(TMA)所测量的。在一些实施方案中,在组合物形成固化膜之后,该固化膜具有100℃至110℃、110℃至120℃、120℃至130℃、130℃至140℃、140℃至150℃、150℃至160℃、160℃至170℃、170℃至180℃、180℃至190℃、190℃至200℃、200℃至210℃、210℃至220℃、220℃至230℃、230℃至240℃或240℃至250℃的Tg,其是各自通过TMA所测量的。在一些实施方案中,在组合物形成固化膜之后,固化膜具有140℃至200℃,例如150℃至190℃、160℃至190℃或160℃至180℃的Tg。

[0087] 在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜在25℃下具有<3GPa、<3.5GPa、<4GPa、<4.5GPa、<5GPa、<5.5GPa、<6GPa或<6.5GPa的储存模量。

[0088] 在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜在25℃下具有2.0GPa至3.0GPa、3.0GPa至3.5GPa、3.5GPa至4.0GPa、4.0GPa至4.5GPa、4.5GPa至5.0GPa、5.0GPa至5.5GPa、5.5GPa至6.0GPa或6.0GPa至6.5GPa的储存模量。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜在25℃下具有3.0GPa至6.5GPa的储存模量。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜在25℃下具有3.5GPa至6.0GPa的储存模量。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜在25℃下具有4.0GPa至5.5GPa的储存模量。

[0089] 在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜在250℃下具有>0.1GPa、>0.2GPa、>0.3GPa、>0.4GPa、>0.5GPa、>0.6GPa、>0.7GPa、>0.8GPa、>0.9GPa、>1.0GPa或>1.1GPa的储存模量。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜在250℃下具有0.1GPa至0.2GPa、0.2GPa至0.3GPa、0.3GPa至0.4GPa、0.4GPa至0.5GPa、0.5GPa至0.6GPa、0.6GPa至0.7GPa、0.7GPa至0.8GPa、0.8GPa至0.9GPa、0.9GPa至1.0GPa或1.0GPa至1.1GPa的储存模量。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜在250℃下具有0.4GPa至1.2GPa的储存模量。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜在250℃下具有0.5GPa至1.2GPa的储存模量。

[0090] 在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜在230℃下具有>0.1GPa、>0.2GPa、>0.3GPa或>0.4GPa、>0.5GPa、>0.6GPa、>0.7GPa、>0.8GPa、>0.9GPa、>1.0GPa、>1.1GPa或>1.2GPa的储存模量。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜在230℃下具有0.1GPa至0.2GPa、0.2GPa至0.3GPa、0.3GPa至0.4GPa、0.4GPa至0.5GPa、0.5GPa至0.6GPa、0.6GPa至0.7GPa、0.7GPa至0.8GPa、0.8GPa至0.9GPa、0.9GPa至1.0GPa、1.0GPa至1.1GPa或1.1GPa至1.2GPa的储存模量。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜在230℃下具有0.5GPa至1.2GPa的储存模量。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜在230℃下具有0.6GPa至1.2GPa的储存模量。

[0091] 在一些实施方案中,在组合物形成固化膜之后,固化膜具有<60ppm/℃、<70ppm/℃、<80ppm/℃、<90ppm/℃、<100ppm/℃、<110ppm/℃、<120ppm/℃、<130ppm/℃、<140ppm/℃、<150ppm/℃、<160ppm/℃、<170ppm/℃、<180ppm/℃、<190ppm/℃、<200ppm/℃、<210ppm/℃、<220ppm/℃、<230ppm/℃、<240ppm/℃或<250ppm/℃的热膨胀系数(CTE)。

[0092] 在一些实施方案中,在组合物形成固化膜之后,固化膜在Tg以上具有<100ppm/℃、<110ppm/℃、<120ppm/℃、<130ppm/℃、<140ppm/℃、<150ppm/℃、<160ppm/℃、<170ppm/℃、<180ppm/℃、<190ppm/℃、<200ppm/℃、<210ppm/℃、<220ppm/℃、<230ppm/℃、<240ppm/℃或<250ppm/℃的的热膨胀系数(CTE)。在一些实施方案中,在组合物形成固化膜之后,固化膜在Tg以上具有50ppm/℃至80ppm/℃的热膨胀系数(CTE)。在一些实施方案中,在组合物形成固化膜之后,固化膜在Tg以上具有60ppm/℃至80ppm/℃的热膨胀系数(CTE)。在一些实施方案中,在组合物形成固化膜之后,固化膜在Tg以上具有60ppm/℃至70ppm/℃的热膨胀系数(CTE)。

[0093] 在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有500Pa·s至8,000Pa·s的最低膜熔体粘度,其是使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有900Pa·s至6,500Pa·s的最低膜熔体粘度,其是使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。在一些实施方

案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有2,000Pa·s至6,000Pa·s的最低膜熔体粘度,其是使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有2,000Pa·s至4,000Pa·s的最低膜熔体粘度,其是使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有4,000Pa·s至6,000Pa·s的最低膜熔体粘度,其是使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。

[0094] 在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有以下最低膜熔体粘度:500Pa·s至600Pa·s、600Pa·s至700Pa·s、700Pa·s至800Pa·s、800Pa·s至900Pa·s、900Pa·s至1,000Pa·s、1,000Pa·s至1,100Pa·s、1,100Pa·s至1,200Pa·s、1,200Pa·s至1,300Pa·s、1,300Pa·s至1,400Pa·s、1,400Pa·s至1,500Pa·s、1,500Pa·s至1,600Pa·s、1,600Pa·s至1,700Pa·s、1,700Pa·s至1,800Pa·s、1,800Pa·s至1,900Pa·s、1,900Pa·s至2,000Pa·s、2,000Pa·s至2,100Pa·s、2,100Pa·s至2,200Pa·s、2,200Pa·s至2,300Pa·s、2,300Pa·s至2,400Pa·s、2,400Pa·s至2,500Pa·s、2,500Pa·s至2,600Pa·s、2,600Pa·s至2,700Pa·s、2,700Pa·s至2,800Pa·s、2,800Pa·s至2,900Pa·s、2,900Pa·s至3,000Pa·s、3,000Pa·s至3,100Pa·s、3,100Pa·s至3,200Pa·s、3,200Pa·s至3,300Pa·s、3,300Pa·s至3,400Pa·s、3,400Pa·s至3,500Pa·s、3,500Pa·s至3,600Pa·s、3,600Pa·s至3,700Pa·s、3,700Pa·s至3,800Pa·s、3,800Pa·s至3,900Pa·s、3,900Pa·s至4,000Pa·s、4,000Pa·s至4,100Pa·s、4,100Pa·s至4,200Pa·s、4,200Pa·s至4,300Pa·s、4,300Pa·s至4,400Pa·s、4,400Pa·s至4,500Pa·s、4,500Pa·s至4,600Pa·s、4,600Pa·s至4,700Pa·s、4,700Pa·s至4,800Pa·s、4,800Pa·s至4,900Pa·s、4,900Pa·s至5,000Pa·s、5,000Pa·s至5,100Pa·s、5,100Pa·s至5,200Pa·s、5,200Pa·s至5,300Pa·s、5,300Pa·s至5,400Pa·s、5,400Pa·s至5,500Pa·s、5,500Pa·s至5,600Pa·s、5,600Pa·s至5,700Pa·s、5,700Pa·s至5,800Pa·s、5,800Pa·s至5,900Pa·s、5,900Pa·s至6,000Pa·s、6,000Pa·s至6,100Pa·s、6,100Pa·s至6,200Pa·s、6,200Pa·s至6,300Pa·s、6,300Pa·s至6,400Pa·s、6,400Pa·s至6,500Pa·s、6,500Pa·s至6,600Pa·s、6,600Pa·s至6,700Pa·s、6,700Pa·s至6,800Pa·s、6,800Pa·s至6,900Pa·s、6,900Pa·s至7,000Pa·s、7,000Pa·s至7,100Pa·s、7,100Pa·s至7,200Pa·s、7,200Pa·s至7,300Pa·s、7,300Pa·s至7,400Pa·s、7,400Pa·s至7,500Pa·s、7,500Pa·s至7,600Pa·s、7,600Pa·s至7,700Pa·s、7,700Pa·s至7,800Pa·s、7,800Pa·s至7,900Pa·s、7,900Pa·s至8,000Pa·s、8,000Pa·s至8,100Pa·s、8,100Pa·s至8,200Pa·s、8,200Pa·s至8,300Pa·s、8,300Pa·s至8,400Pa·s、8,400Pa·s至8,500Pa·s、8,500Pa·s至8,600Pa·s、8,600Pa·s至8,700Pa·s、8,700Pa·s至8,800Pa·s、8,800Pa·s至8,900Pa·s、8,900Pa·s至9,000Pa·s、9,000Pa·s至9,100Pa·s、9,100Pa·s至9,200Pa·s、9,200Pa·s至9,300Pa·s、9,300Pa·s至9,400Pa·s、9,400Pa·s至9,500Pa·s、9,500Pa·s至9,600Pa·s、9,600Pa·s至9,700Pa·s、9,700Pa·s至9,800Pa·s、9,800Pa·s至9,900Pa·s或9,900Pa·s至10,000Pa·s,其是使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。

[0095] 在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有400Pa·s至7,000Pa·s的最低膜熔体粘度,其是使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。

在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有500Pa·s至8,000Pa·s的最低膜熔体粘度,其是使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。

[0096] 在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有130℃至140℃、140℃至150℃、150℃至160℃、160℃至170℃、170℃至180℃、180℃至190℃、190℃至200℃、200℃至210℃、210℃至220℃、220℃至230℃、230℃至240℃或240℃至250℃的差示扫描量热法(DSC)起始温度,其是通过DSC以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。

[0097] 在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有约130℃至约140℃、约140℃至约150℃、约150℃至约160℃、约160℃至约170℃、约170℃至约180℃、约180℃至约190℃、约190℃至约200℃、约200℃至约210℃、约210℃至约220℃、约220℃至约230℃、约230℃至约240℃或约240℃至约250℃的差示扫描量热法(DSC)起始温度,其是通过DSC以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。

[0098] 在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有150℃至190℃的DSC起始温度,其是通过DSC以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有140℃至180℃的DSC起始温度,其是通过DSC以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有150℃至180℃的DSC起始温度,其是通过DSC以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有140℃至160℃的DSC起始温度,其是通过DSC以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有140℃至150℃的DSC起始温度,其是通过DSC以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有170℃至180℃的DSC起始温度,其是通过DSC以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。

[0099] 在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有小于20℃、小于15℃、小于10℃或小于5℃的从DSC起始温度到DSC峰值温度的ΔT。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有0℃至5℃、5℃至10℃、10℃至15℃或15℃至20℃的从DSC起始温度到DSC峰值温度的ΔT。在一些实施方案中,在组合物形成B阶段膜之后,B阶段膜具有0℃、1℃、2℃、3℃、4℃、5℃、6℃、7℃、8℃、9℃、10℃、11℃、12℃、13℃、14℃、15℃、16℃、17℃、18℃、19℃或20℃的从DSC起始温度到DSC峰值温度的ΔT。在不希望受理论束缚的情况下,据信小于20℃、小于15℃、小于10℃或小于5℃,或为0℃至5℃、5℃至10℃、10℃至15℃或15℃至20℃的从DSC起始温度到DSC峰值温度的ΔT代表快速固化动力学,该快速固化动力学例如防止发生焊料挤出(在至少一些实施方案中使组合物不太适合或不适合热压键合的现象)。相反,不希望受理论束缚,据信具有大于或等于20℃的从DSC起始温度到DSC峰值温度的ΔT的B阶段膜不适用于热压键合工艺。例如,由包含双马来酰亚胺树脂、环氧树脂和4,4-二氨基二苯基砜但不包含一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物(例如,一种或多种包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物,例如包含至少两个如本文所公开的吸电子基团的咪唑化合物)的组合物制备的某些B阶段膜已知表现出大于或等于20℃的从DSC起始温度到DSC峰值温度的ΔT,且不希望受理论所束缚,据信该B阶段膜不适用于热压键合工艺。

[0100] 在一些实施方案中,本发明涉及某些“取代”的有机基团。术语“取代的”意指所述有机基团携带一个或多个取代基,其中取代基是取代所述有机基团上的氢原子的原子或原子团。在有机基团是取代的情况下,取代基可取代一个或多个氢原子,从恰好取代一个氢原

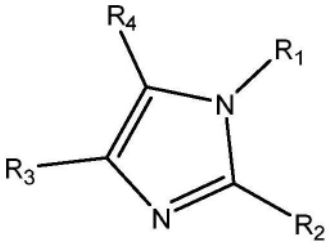
子到取代所述有机基团上的全部氢原子。在有机基团可携带多个取代基的情况下,取代基被独立地选择且可以相同但无需相同。

[0101] 在一些实施方案中,本发明涉及某些“未取代”的有机基团。术语“未取代”意指所述有机基团不携带取代基(如上文所描述的术语)。

[0102] 除了其它成分之外,如上文所提及的本发明的组合物包括一种或多种包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物。在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物为取代的咪唑化合物,该取代的咪唑化合物包含2位上的取代基和任选地在4位上的取代基、5位上的取代基和/或1位的氮上的取代基。在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物为取代的咪唑化合物,该取代的咪唑化合物包含2位上的吸电子取代基(可替代地在本文中称为吸电子基团)和任选地在4位上的取代基、5位上的取代基和/或1位的氮上的取代基。

[0103] 示例性吸电子基团包括但不限于:取代或未取代的芳基基团(例如,苯基);氰基(-CN);卤素(-X)(例如氟(-F)、溴(-Br)和碘(-I));-CHO;-COOH;和氨基(-NR_1R_2,其中R_1和R_2中的每一个独立地选自氢原子或取代或未取代的烷基);被一个或多个独立地选自以下的基团取代的烷基:氰基(-CN)、卤素(-X)(例如氟(-F)、溴(-Br)和碘(-I))、-CHO、-COOH和氨基(-NR_1R_2,其中R_1和R_2中的每一个独立地选自氢原子或取代或未取代的烷基);以及含氧基团(例如,被一个或多个羟基取代的烷基)。不希望受理论所束缚,据信吸电子基团降低咪唑环上(例如咪唑的三级氮处)的电子密度和/或减弱咪唑的反应性(例如减弱咪唑的三级氮的反应性)。

[0104] 在一些实施方案中,咪唑化合物由式(I)表示

[0105] 

[0106] 其中:

[0107] R_1选自以下组中:H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基,

[0108] R_2选自以下组中:H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基,

[0109] R_3选自以下组中:H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基,并且

[0110] R_4选自以下组中:H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基,

[0111] 条件是该咪唑化合物包含至少两个吸电子基团。

[0112] 在一些实施方案中,咪唑化合物包含至少两个独立地选自以下组中的吸电子基团:取代或未取代的芳基基团(例如,苯基);氰基(-CN);卤素(-X)(例如氟(-F)、溴(-Br)和碘(-I));-CHO;-COOH;氨基(-NR_1R_2,其中R_1和R_2中的每一个独立地选自氢原子或取代或未取代的烷基);被一个或多个独立地选自以下的基团取代的烷基:氰基(-CN)、卤素(-X)(例

如氟(-F)、溴(-Br)和碘(-I))、-CHO、-COOH和氨基(-NR_1R_2,其中R_1和R_2中的每一个独立地选自氢原子或取代或未取代的烷基);以及含氧基团。

[0113] 在一些实施方案中,咪唑化合物包含至少两个独立地选自羟甲基和苯基的吸电子基团。

[0114] 在一些实施方案中,咪唑化合物包含至少两个吸电子基团,该吸电子基团独立地选自减小咪唑化合物环上的电子密度和/或减弱咪唑化合物的反应性的有机基团。

[0115] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_1选自以下组中:H、取代或未取代的C_1-C_6烷基和取代或未取代的C_6-C_{10}芳基。

[0116] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_1选自以下组中:H、取代或未取代的C_1-C_6烷基、取代的C_6芳基和苯基。

[0117] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_1选自以下组中:H和取代或未取代的C_1-C_6烷基。

[0118] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_1选自以下组中:H和未取代的C_1-C_6烷基。

[0119] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_1为H。

[0120] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_2选自以下组中:H、取代或未取代的C_1-C_6烷基和取代或未取代的C_6-C_{10}芳基。

[0121] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_2选自以下组中:H、取代或未取代的C_1-C_6烷基、取代的C_6芳基和苯基。

[0122] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_2选自以下组中:取代或未取代的C_1-C_6烷基、取代的C_6芳基和苯基。

[0123] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_2选自以下组中:未取代的C_1-C_6烷基和苯基。

[0124] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_2为苯基。

[0125] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_3和R_4各自独立地选自以下组中:H、取代或未取代的C_1-C_6烷基和取代或未取代的C_6-C_{10}芳基。

[0126] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_3和R_4各自独立地选自以下组中:H、取代或未取代的C_1-C_6烷基、取代的C_6芳基和苯基。

[0127] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_3和R_4各自独立地选自以下组中:取代或未取代的C_1-C_6烷基、取代的C_6芳基和苯基。

[0128] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_3和R_4各自独立地选自以下组中:取代或未取代的C_1-C_6烷基。

[0129] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_3和R_4各自独立地选自以下组中:取代的C_1-C_6烷基。

[0130] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_3和R_4各自独立地选自取代的C_1-C_6烷基,其中各自独立地所选择的取代的C_1-C_6烷基被选自以下组中的一个或多个取代基取代:卤素、羟基、氰基、C_1-C_6烷氧基、羧酸、酯(例如-C(O)OR_5,

其中R_5为取代或未取代的烷基)、酮(例如-C(O)R_6,其中R_6为取代或未取代的烷基)、酰胺基(例如-C(O)N(R_7)(R_8),其中R_7和R_8中的每一个独立地选自H、取代的烷基和未取代的烷基)、氨基(例如-N(R_9)(R_{10}),其中R_9和R_{10}中的每一个独立地选自H、取代的烷基和未取代的烷基)和硫代烷基(例如-S-R_{11},其中R_{11}为取代或未取代的烷基)。

[0131] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_3和R_4各自独立地选自取代的C_1-C_6烷基,其中各自独立地所选择的取代的C_1-C_6烷基被选自卤素、羟基、氰基、C_1-C_6烷氧基和羧酸的一个或多个取代基取代。

[0132] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_3和R_4各自独立地选自取代的C_1-C_6烷基,其中各自独立地所选择的经取代的C_1-C_6烷基被选自卤素、羟基和C_1-C_6烷氧基的一个或多个取代基取代。

[0133] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_3和R_4各自独立地选自取代的C_1-C_6烷基,其中各自独立地所选择的取代的C_1-C_6烷基被一个或多个羟基取代。

[0134] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中R_3和R_4各自独立地选自取代的C_1-C_6烷基,其中各自独立地所选择的取代的C_1-C_6烷基被恰好一个羟基取代。

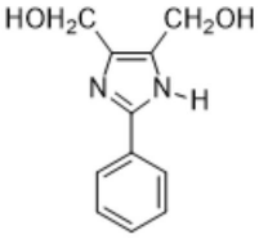
[0135] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由式(I)表示,其中:

[0136] -R_1选自H和取代或未取代的C_1-C_6烷基;

[0137] -R_2选自取代或未取代的C_1-C_6烷基、取代的C_6芳基和苯基;并且

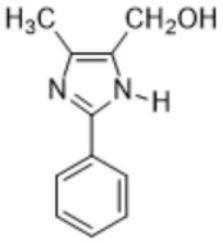
[0138] -R_3和R_4各自独立地选自取代的C_1-C_6烷基,其中各自独立地所选择的取代的C_1-C_6烷基被选自卤素、羟基、氰基、C_1-C_6烷氧基和羧酸的一个或多个取代基取代。

[0139] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由下式表示:

[0140] 

(2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑)。

[0141] 在一些实施方案中,包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物由下式表示:

[0142] 

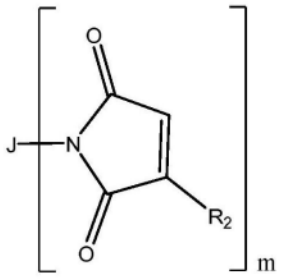
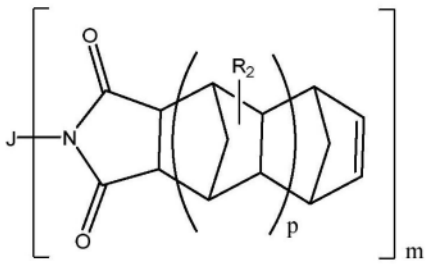
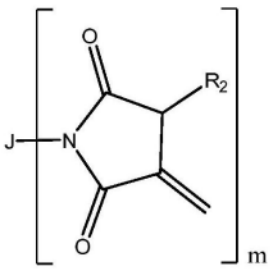
[0143] (4-甲基-2-苯基-1H-咪唑-5-甲醇,也称为2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑)。

[0144] 在一些实施方案中,根据本发明的组合物包含如本文所描述的一种或多种咪唑化合物与一种或多种试剂的加合物。在一些实施方案中,这些咪唑化合物加合物热解离以释放一种或多种咪唑化合物。

[0145] 在一些实施方案中,以约0.5重量%至约10重量%的量包含一种或多种具有潜在

热活性的咪唑化合物。在一些实施方案中,以约1重量%至约8重量%的量包含一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物。在一些实施方案中,以约2重量%至约7重量%的量包含一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物。在一些实施方案中,以约2.5重量%至约6.5重量%的量包含一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物。在一些实施方案中,以约3重量%至约6重量%的量包含一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物。在一些实施方案中,以约2.5重量%至约4.5重量%的量包含一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物。在一些实施方案中,以约1重量%至约4重量%的量包含一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物。在一些实施方案中,以约2重量%至约4重量%的量包含一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物。在一些实施方案中,以约2重量%至约3.5重量%的量包含一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物。在一些实施方案中,以约2重量%至约3重量%的量包含一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物。在一些实施方案中,以约2.5重量%至约3.5重量%的量包含一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物。在一些实施方案中,在此段落中所提及的一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物是一种或多种包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物。

[0146] 在一些实施方案中,含马来酰亚胺树脂、含纳迪酰亚胺树脂或含衣康酰亚胺树脂分别由下式表示:

[0147] 、、或,

[0148] 其中:

[0149] m为1-15,

[0150] p为0-15,

[0151] 每个R_2独立地选自氢或C_{1-6}烷基,并且

[0152] J为包含有机基团和/或有机硅氧烷基团的单价或多价基团。

[0153] 在一些实施方案中,J为选自以下的单价或多价基团:

[0154] -烃基或取代的烃基,其典型地具有约6至约500个碳原子,其中烃基选自烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、烷芳基、芳基烷基、芳基烯基、烯基芳基、芳基炔基或炔基芳基,然而条件是,仅当X包含两种或更多种不同种类的组合时,X可为芳基;

[0155] -亚烃基或取代的亚烃基,其典型地具有约6至约500个碳原子,其中亚烃基选自亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚环烷基、亚环烯基、亚芳基、烷基亚芳基、芳基亚烷基、芳基亚烯基、烯基亚芳基、芳基亚炔基或炔基亚芳基,

[0156] -取代或未取代的C_6-C_{10}芳基;

[0157] -杂环或取代的杂环,其典型地具有约6至约500个碳原子,

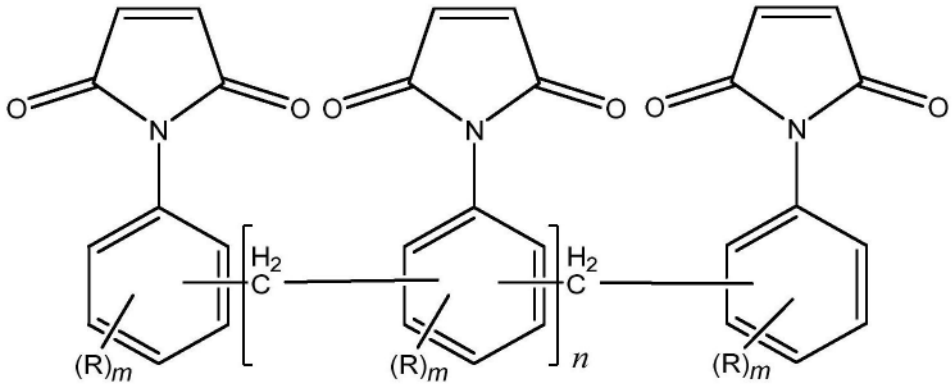
[0158] -聚硅氧烷,

[0159] -聚硅氧烷-聚氨酯嵌段共聚物,或

[0160] -以上中的一种或多种与选自以下的连接基的组合:共价键、-O-、-S-、-NR-、NRC(O)-、NRC(O)O、NRC(O)-NR-、-SC(O)-、SC(O)O、SC(O)-NR-、O-S(O)$_2$--、-O-S(O)$_2$--O-、-O-S(O)$_2$-NR-、OS(O)、-O-S(O)-O-、OS(O)-NR-、ONRC(O)、-ONRC(O)O、ONRC(O)NR、NROC(O)、NROC(O)O、-NROC(O)NR、ONRC(S)、ONRC(S)O、ONRC(S)NR、NROC(S)、-NROC(S)O、NROC(S)NR、-O-C(S)-、-O-C(S)-O-、OC(S)NR、-NR-C(S)-、NRC(S)O、NRC(S)NR-、-S-S(O)$_2$-、SS(O)$_2$O、-S-S(O)$_2$-NR-、NR-O-S(O)-、NROS(O)-O-、NROS(O)-NR-、-NR-O-S(O)$_2$-、NR-O-S(O)$_2$-O-、-NR-O-S(O)$_2$-NR-、ONRS(O)-、-ONRS(O)-O-、O-NR-S(O)-NR-、-O-NR-S(O)$_2$--O-、-O-NR-S(O)$_2$-NR-、ONRS(O)$_2$、OP(O)R_2-、-S-P(O)R_2-或-NR-P(O)R_2-;其中每个R独立地为氢、烷基或取代的烷基。

[0161] 在一些实施方案中,J为取代或未取代的C_6芳基、氧烷基、硫代烷基、氨基烷基、羧基烷基、氧基烯基、硫代烯基、氨基烯基、羧基烯基、氧基炔基、硫代炔基、氨基炔基、羧基炔基、氧基环烷基、硫代环烷基、氨基环烷基、羧基环烷基、氧基环烯基、硫代环烯基、氨基环烯基、羧基环烯基、杂环、氧基杂环、硫代杂环、氨基杂环、羧基杂环、氧基芳基、硫代芳基、氨基芳基、羧基芳基、杂芳基、氧基杂芳基、硫代杂芳基、氨基杂芳基、羧基杂芳基、氧基烷基芳基、硫代烷基芳基、氨基烷基芳基、羧基烷基芳基、氧基芳基烷基、硫代芳基烷基、氨基芳基烷基、羧基芳基烷基、氧基芳基烯基、硫代芳基烯基、氨基芳基烯基、羧基芳基烯基、氧基烯基芳基、硫代烯基芳基、氨基烯基芳基、羧基烯基芳基、氧基芳基炔基、硫代芳基炔基、氨基芳基炔基、羧基芳基炔基、氧基炔基芳基、硫代炔基芳基、氨基炔基芳基或羧基炔基芳基、氧基亚烷基、硫代亚烷基、氨基亚烷基、羧基亚烷基、氧基亚烯基、硫代亚烯基、氨基亚烯基、羧基亚烯基、氧基亚炔基、硫代亚炔基、氨基亚炔基、羧基亚炔基、氧基亚环烷基、硫代亚环烷基、氨基亚环烷基、羧基亚环烷基、氧基亚环烯基、硫代亚环烯基、氨基亚环烯基、羧基亚环烯基、氧基亚芳基、硫代亚芳基、氨基亚芳基、羧基亚芳基、氧基烷基亚芳基、硫代烷基亚芳基、氨基烷基亚芳基、羧基烷基亚芳基、氧基芳基亚烷基、硫代芳基亚烷基、氨基芳基亚烷基、羧基芳基亚烷基、氧基芳基亚烯基、硫代芳基亚烯基、氨基芳基亚烯基、羧基芳基亚烯基、氧基烯基亚芳基、硫代烯基亚芳基、氨基烯基亚芳基、羧基烯基亚芳基、氧基芳基亚炔基、硫代芳基亚炔基、氨基芳基亚炔基、羧基芳基亚炔基、氧基炔基亚芳基、硫代炔基亚芳基、氨基炔基亚芳基、羧基炔基亚芳基、亚杂芳基、氧基亚杂芳基、硫代亚杂芳基、氨基亚杂芳基、羧基亚杂芳基、含杂原子的二价或多价环状部分、含氧基杂原子的二价或多价环状部分、含硫代杂原子的二价或多价环状部分、含氨基杂原子的二价或多价环状部分或含羧基杂原子的二价或多价环状部分。

[0162] 在一些实施方案中,含马来酰亚胺树脂由下式表示

[0163] 

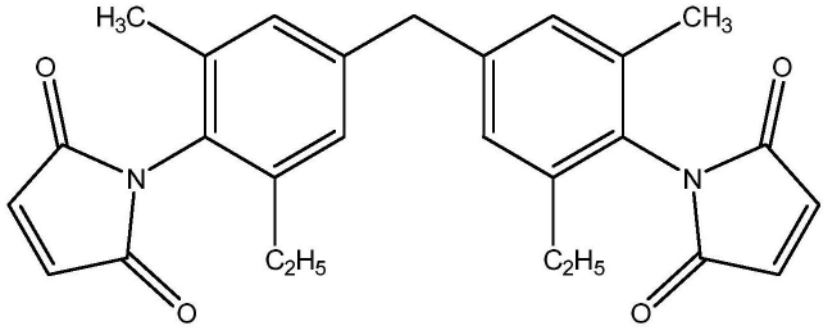
[0164] 其中：

[0165] 每个R独立地选自H和取代或未取代的烷基；

[0166] 每个m独立地选自0、1、2、3和4；并且

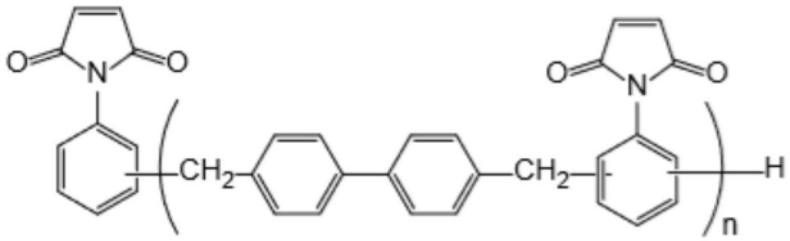
[0167] n为0、1、2、3、4和5。

[0168] 在一些实施方案中，组合物包含由下式表示的化合物：

[0169] 。

[0170] 该化合物为BMI-5100(化学名称：3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺；Daiwa Kasei，日本)，其为通过凝胶渗透色谱法(GPC)测试的数均分子量为约300的化合物。

[0171] 在一些实施方案中，含马来酰亚胺树脂由下式表示

[0172] 

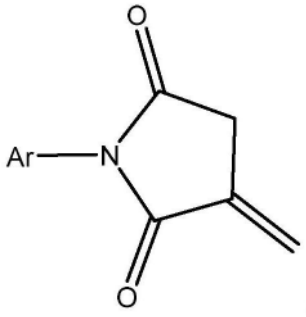
[0173] 其中n为0、1、2、3、4或5。

[0174] 在一些实施方案中，含马来酰亚胺树脂是马来酰亚胺当量重量为180至400的BMI树脂。马来酰亚胺当量为含有一当量的马来酰亚胺官能团的树脂重量(按克计)。在一些实施方案中，含马来酰亚胺树脂为马来酰亚胺当量重量为220的BMI树脂。在一些实施方案中，含马来酰亚胺树脂是马来酰亚胺当量重量为300的BMI树脂。在一些实施方案中，含马来酰亚胺树脂是马来酰亚胺当量重量为约400的BMI树脂。在一些实施方案中，含马来酰亚胺树脂是马来酰亚胺当量重量为约390至约400的BMI树脂。在一些实施方案中，含马来酰亚胺树脂是马来酰亚胺当量重量为390至400的BMI树脂。

[0175] 在一些实施方案中，以约1重量％至约20重量％的量包含含马来酰亚胺树脂。在一

些实施方案中,以约1重量%至约15重量%的量包含含马来酰亚胺树脂。在一些实施方案中,以约3重量%至约15重量%的量包含含马来酰亚胺树脂。在一些实施方案中,以约1重量%至约5重量%的量包含含马来酰亚胺树脂。在一些实施方案中,以约5重量%至约20重量%的量包含含马来酰亚胺树脂。在一些实施方案中,以约5重量%至约15重量%的量包含含马来酰亚胺树脂。在一些实施方案中,以约10重量%至约20重量%的量包含含马来酰亚胺树脂。在一些实施方案中,以约10重量%至约15重量%的量包含含马来酰亚胺树脂。在一些实施方案中,以约12重量%至约17重量%的量包含含马来酰亚胺树脂。在一些实施方案中,以约10重量%、约11重量%、约12重量%、约13重量%、约14重量%、约15重量%、约16重量%、约17重量%、约18重量%、约19重量%或约20重量%包含含马来酰亚胺树脂。

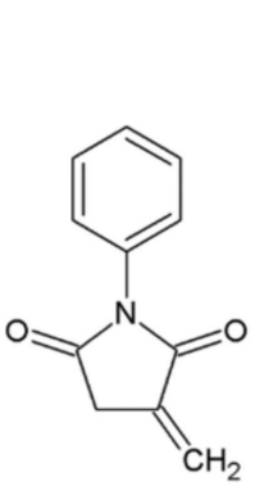
[0176] 在一些实施方案中,含衣康酰亚胺树脂由下式表示

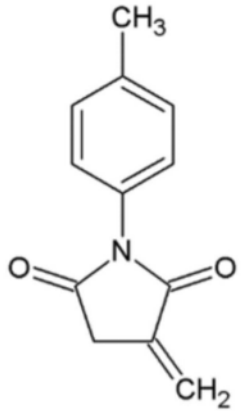
[0177] 

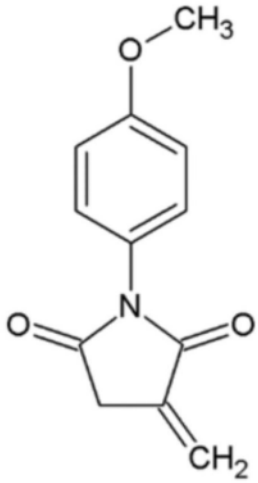
,

[0178] 其中Ar为取代或未取代的芳基。

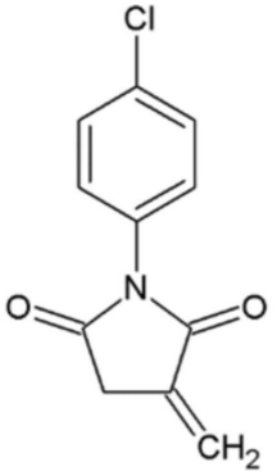
[0179] 在一些实施方案中,含衣康酰亚胺树脂为:

[0180] 

、

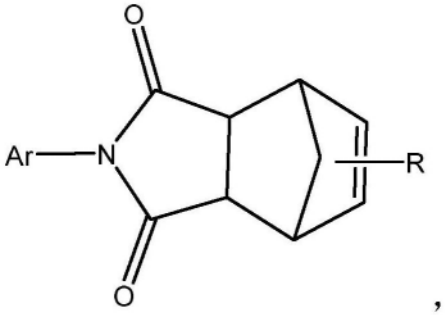
、

、和

[0181] 

。

[0182] 在一些实施方案中,纳迪酰亚胺由下式表示:

[0183] 

,

[0184] 其中:

[0185] -Ar为取代或未取代的芳基,并且

[0186] -R选自以下组中:H、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基。

[0187] 除了其他成分之外,如上文所指出的本发明的组合物包含一种或多种环氧树脂。本文中预期使用各种环氧官能化树脂,例如基于双酚A的液体型环氧树脂、基于双酚A的固体型环氧树脂、基于双酚F的液体型环氧树脂(例如,Epiclon EXA-835LV)、基于酚醛清漆树脂的多官能环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂(例如,Epiclon HP-7200L)、萘型环氧树脂等,以及其任何两种或更多种的混合物。

[0188] 本文中预期使用的示例性环氧官能化树脂包括脂环族醇的二环氧化物、氢化双酚A (以Epalloy 5000市售)、六氢邻苯二甲酸酐的双官能脂环族缩水甘油酯(以Epalloy 5200市售)、Epiclon EXA-835LV、Epiclon HP-7200L等,及其任何两种或更多种的混合物。

[0189] 在某些实施方案中,环氧树脂组分可包括两种或更多种不同的基于双酚的环氧树脂的组合。这些基于双酚的环氧树脂可选自双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂或双酚S环氧树脂或其组合。此外,可使用相同类型树脂内的两种或更多种不同双酚环氧树脂(例如A、F或S)。

[0190] 本文中预期使用的双酚环氧树脂的市售实例包括双酚F型环氧树脂(例如来自Nippon Kayaku,Japan的RE-404-S,以及来自Dai Nippon Ink&Chemicals,Inc.的EPICLON 830(RE1801)、830S(RE1815)、830A(REI 826)和830W,以及来自Resolution的RSL 1738和YL-983U)以及双酚A型环氧树脂(例如来自Resolution的YL-979和980)。

[0191] 将可商购自Dai Nippon的上述双酚环氧树脂升级为未经稀释的液体表氯醇-双酚F环氧树脂,其具有比基于双酚A环氧树脂的传统环氧树脂低得多的粘度,并且具有类似于液体双酚A环氧树脂的物理性质。双酚F环氧树脂具有低于双酚A环氧树脂的粘度,该两种类型环氧树脂之间的所有其他均相同,该双酚F环氧树脂提供较低粘度,且由此提供快速流动的底部填充密封剂材料。这四种双酚F环氧树脂的EEW为165至180。在25℃下的粘度为3,000至4,500cps(除RE1801以外,其粘度上限为4,000cps)。RE1815和830W的可水解氯化物含量报告为200ppm,而RE1826的可水解氯化物含量报告为100ppm。

[0192] 将可商购自Resolution的上述双酚环氧树脂升级为含低氯化物的液体环氧树脂。双酚A环氧树脂具有180至195的EEW(g/eq)和在25℃下100至250cps的粘度。YL-979的总氯化物含量被报告为500ppm至700ppm,YL-980的总氯化物含量被报告为100ppm至300ppm。双酚F环氧树脂具有165至180的EEW(g/eq)和在25℃下30至60的粘度。RSL-1738的总氯化物含量被报告为500至700ppm,YL-983U的总氯化物含量被报告为150至350ppm。

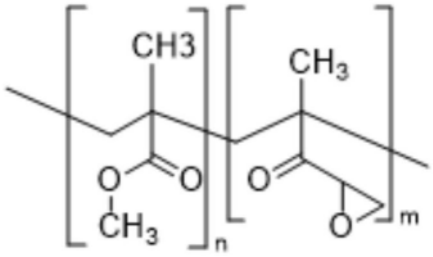
[0193] 除双酚环氧树脂外,预期将其他环氧树脂也用作所公开的组合物的环氧树脂组分。例如,可使用脂环族环氧树脂,例如3,4-环氧基环己基甲基-3,4-环氧基环己基碳酸酯。也可使用单官能、双官能或多官能反应性稀释剂来调节所得树脂材料的粘度和/或降低Tg。示例性反应性稀释剂包括丁基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、聚乙二醇缩水甘油醚、聚丙二醇缩水甘油醚等。

[0194] 适用于本文的环氧树脂包括酚类化合物的聚缩水甘油衍生物,例如以商品名EPON商购获得的那些,例如来自Resolution的EPON 828、EPON 1001、EPON 1009和EPON 1031;来自Dow Chemical Co.的DER 331、DER 332、DER 334和DER 542;以及来自Nippon Kayaku的BREN-S。其他合适的环氧树脂包括由多元醇等制备的聚环氧化物和苯酚-甲醛酚醛清漆的聚缩水甘油衍生物,后者例如来自Dow Chemical的DEN 431、DEN 438和DEN 439。甲酚类似物也可以商品名ARALDITE商购获得,例如来自Ciba Specialty Chemicals Corporation的ARALDITE ECN 1235、ARALDITE ECN 1273和ARALDITE ECN 1299。SU-8是可购自Resolution的双酚A型环氧酚醛清漆树脂。胺、氨基醇和聚羧酸的聚缩水甘油基加合物也适用于本发明,其市售树脂包括来自F.I.C.Corporation的GLYAMINE 135、GLYAMINE 125和GLYAMINE 115;来自Ciba Specialty Chemicals的ARALDITE MY-720、ARALDITE 0500和ARALDITE 0510以及来自the Sherwin-Williams Co.的PGA-X和PGA-C。

[0195] 本文中任选使用的适当单官能环氧树脂共反应物稀释剂也包括粘度低于环氧树脂组分的粘度,通常低于约250cps的那些。单官能环氧树脂共反应物稀释剂可具有带有约6至约28个碳原子的烷基的环氧基,其实例包括C_{6-28}烷基缩水甘油醚、C_{6-28}脂肪酸缩水甘油酯、C_{6-28}烷基酚缩水甘油醚等。

[0196] 在一些实施方案中,环氧树脂为酚醛环氧树脂EEW 200、酚醛环氧树脂EEW 300或酚醛环氧树脂EEW 140。

[0197] 在一些实施方案中,环氧树脂为由下式表示的化合物:

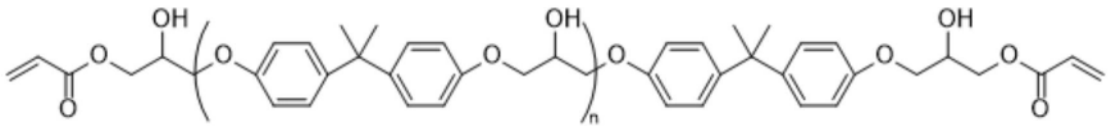
[0198] 

[0199] 其中n为0、1、2、3、4或5,且m为0、1、2、3、4或5。

[0200] 在一些实施方案中,以约1重量%至约30重量%的量包含环氧树脂。在一些实施方案中,以约1重量%至约25重量%的量包含环氧树脂。在一些实施方案中,以约1重量%至约20重量%的量包含环氧树脂。在一些实施方案中,以约1重量%至约15重量%的量包含环氧树脂。在一些实施方案中,以约3重量%至约15重量%的量包含环氧树脂。在一些实施方案中,以约1重量%至约5重量%的量包含环氧树脂。在一些实施方案中,以约5重量%至约20重量%的量包含环氧树脂。在一些实施方案中,以约5重量%至约15重量%的量包含环氧树脂。在一些实施方案中,以约10重量%至约20重量%的量包含环氧树脂。在一些实施方案中,以约15重量%至约30重量%的量包含环氧树脂。在一些实施方案中,以约15重量%至约25重量%的量包含环氧树脂。在一些实施方案中,以约10重量%至约15重量%的量包含环氧树脂。在一些实施方案中,以约10重量%、约11重量%、约12重量%、约13重量%、约14重量%、约15重量%、约16重量%、约17重量%、约18重量%、约19重量%、约20重量%、约21重量%、约22重量%、约23重量%、约24重量%、约25重量%、约26重量%、约27重量%、约28重量%、约29重量%、约30重量%的量包含环氧树脂。

[0201] 在一些实施方案中,以约1重量%至约25重量%的量包含成膜粘合剂树脂。在一些实施方案中,以约1重量%至约20重量%的量包含成膜粘合剂树脂。在一些实施方案中,以约10重量%至约20重量%的量包含成膜粘合剂树脂。在一些实施方案中,以约13重量%至约18重量%的量包含成膜粘合剂树脂。在一些实施方案中,以约14重量%至约16重量%的量包含成膜粘合剂树脂。在一些实施方案中,以约10重量%、约11重量%、约12重量%、约13重量%、约14重量%、约15重量%、约16重量%、约17重量%、约18重量%、约19重量%、约20重量%、约21重量%、约22重量%、约23重量%、约24重量%、约25重量%的量包含成膜粘合剂树脂。

[0202] 除了其他成分之外,如上文所指出的本发明的组合物包含一种或多种含(甲基)丙烯酸酯树脂。在一些实施方案中,(甲基)丙烯酸酯树脂由下式表示

[0203] 

[0204] 其中n为0、1、2、3、4或5。

[0205] 在一些实施方案中,以约1重量%至约20重量%的量包含含(甲基)丙烯酸酯树脂。在一些实施方案中,以约1重量%至约15重量%的量包含含(甲基)丙烯酸酯树脂。在一些实施方案中,以约3重量%至约15重量%的量包含含(甲基)丙烯酸酯树脂。在一些实施方案中,以约1重量%至约5重量%的量包含含(甲基)丙烯酸酯树脂。在一些实施方案中,以约5重量%至约20重量%的量包含含(甲基)丙烯酸酯树脂。在一些实施方案中,以约5重量%至

约15重量%的量包含含(甲基)丙烯酸酯树脂。在一些实施方案中,以约10重量%至约20重量%的量包含含(甲基)丙烯酸酯树脂。在一些实施方案中,以约10重量%至约15重量%的量包含含(甲基)丙烯酸酯树脂。在一些实施方案中,以约12重量%至约17重量%的量包含含(甲基)丙烯酸酯树脂。在一些实施方案中,以约10重量%、约11重量%、约12重量%、约13重量%、约14重量%、约15重量%、约16重量%、约17重量%、约18重量%、约19重量%或约20重量%包含含(甲基)丙烯酸酯树脂。

[0206] 除了其他成分之外,如上文所指出的本发明的组合物包含一种或多种无机填料。在一些实施方案中,填料为非导电填料,例如二氧化硅。在一些实施方案中,填料为(或包含)二氧化硅、硅酸钙、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、氧化铝(Al_2O_3)、氧化锌(ZnO)、氧化镁(MgO)、氮化铝(AlN)、氮化硼(BN)、碳纳米管、金刚石、粘土、铝硅酸盐等,以及其任两种或更多种的混合物。

[0207] 在一些实施方案中,无机填料为包含最大粒度为5μm或小于5μm的粒子的无机非导电填料。例如,在一些实施方案中,填料具有约0.1μm至约5μm或0.1μm至5μm的粒度。在一些实施方案中,填料负载量足以满足底部填充材料需求。在一些实施方案中,以约10重量%至约70重量%的量包含填料。在一些实施方案中,以约20重量%至约60重量%的量包含填料。在一些实施方案中,以约25重量%至约55重量%的量包含填料。在一些实施方案中,以约30重量%至约50重量%的量包含填料。在一些实施方案中,以约35重量%至约45重量%的量包含填料。在一些实施方案中,以约35重量%、约36重量%、约37重量%、约38重量%、约39重量%、约40重量%、约41重量%、约42重量%、约43重量%、约44重量%或约45重量%包含填料。

[0208] 除其他成分之外,如上文所指出的本发明的组合物包含一种或多种选自粘着促进剂和成膜剂的添加剂。

[0209] 如本文所用,术语“粘着促进剂”是指增强引入其的配制物的粘附性能的化合物。粘着促进剂可为有机或无机化合物且可包括其组合。粘着促进剂的非限制性实例包括有机锆酸酯化合物、有机钛酸酯化合物和硅烷偶合剂。在一些实施方案中,粘着促进剂为来自Dow的Z6040。

[0210] 在一些实施方案中,以约0.1重量%至约5重量%的量包含粘着促进剂。在一些实施方案中,以约0.1重量%至约1.0重量%的量包含粘着促进剂。在一些实施方案中,以约0.5重量%至约1.0重量%的量包含粘着促进剂。在一些实施方案中,以约0.5重量%至约1.5重量%的量包含粘着促进剂。在一些实施方案中,以约1重量%至约2重量%、约2重量%至约3重量%、约3重量%至约4重量%或约4重量%至约5重量%的量包含粘着促进剂。

[0211] 如本文所用,术语“成膜剂”是指有助于形成膜的化合物,例如(作为非限制性实例)通过提高组合材料的粘度。成膜剂的非限制性实例包括弹性添加剂组分,例如但不限于共聚乙烯丙烯酸类弹性体、天然或合成橡胶例如取代的聚乙烯、树脂例如聚乙烯醇缩丁醛树脂和氯磺化聚乙烯合成橡胶(CSM)、部分交联的丁基橡胶化合物例如以商品名KALAR®、DPR®、ISOLENE®及KALENE®可商购自New Jersey的Royal Elastomers的丁基橡胶产品,以及乙烯丙烯酸类弹性体材料例如Vamac®,其可商购自DuPont Corporation。成膜剂的其他非限制性实例包括,但不限于丙烯酸类聚合物,例如丙烯酸丁酯-丙烯酸乙酯-乙腈共聚物和丙烯酸乙酯-乙腈共聚物(例如,包含缩水甘油基官能

团的聚合物,例如可商购自Nagase JP的共聚物。

[0212] 在一些实施方案中,以约15重量%至约40重量%的量包含成膜剂。在一些实施方案中,以约15重量%至约30重量%的量包含成膜剂。在一些实施方案中,以约20重量%至约30重量%的量包含成膜剂。在一些实施方案中,以约22重量%至约28重量%的量包含成膜剂。在一些实施方案中,以约23重量%至约26重量%的量包含成膜剂。在一些实施方案中,以约23重量%至约25重量%的量包含成膜剂。在一些实施方案中,以约24重量%、约25重量%或约26重量%的量包含成膜剂。

[0213] 在一些实施方案中,本发明的组合物进一步包含一种或多种助熔剂。

[0214] 如本文所使用,术语"助熔剂"是指防止在熔融金属的表面上形成氧化物的还原剂。助熔剂的非限制性实例包括具有至少一个(甲基)丙烯酸酯基团和至少一个羧酸基团的化合物、羧酸(包括但不限于具有一个或多个丙烯酸官能团的化合物、松香胶、十二烷二酸(以Corfree M2从Aldrich商购获得)、己二酸、癸二酸、聚癸二酸聚酸酐、马来酸、酒石酸、柠檬酸等)、醇、羟基酸及羟基碱、多元醇(包括但不限于乙二醇、甘油、3-[双(缩水甘油氧基甲基)甲氧基]-1,2-丙二醇、D-核糖、D-纤维二糖、纤维素、3-环己烯-1,1-二甲醇等)。

[0215] 在一些实施方案中,以约1重量%至约10重量%的量包含助熔剂。在一些实施方案中,以约1重量%至约5重量%的量包含助熔剂。在一些实施方案中,以约5重量%至约10重量%的量包含助熔剂。在一些实施方案中,以约2重量%至约8重量%的量包含助熔剂。在一些实施方案中,以约3重量%至约7重量%的量包含助熔剂。在一些实施方案中,以约3重量%至约5重量%的量包含助熔剂。在一些实施方案中,以约3重量%至约7重量%的量包含助熔剂。在一些实施方案中,以约3重量%、约4重量%或约5重量%的量包含助熔剂。

[0216] 本发明的方面还涉及制备B阶段膜和/或固化膜的方法。

[0217] 在一些实施方案中,制备固化膜的方法包括:

[0218] 提供组合物,所述组合物包含

[0219] 一种或多种树脂,其选自以下组中:含马来酰亚胺树脂、含纳迪酰亚胺树脂、含衣康酰亚胺树脂、环氧树脂、含(甲基)丙烯酸酯树脂和含酚树脂,

[0220] 一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物,

[0221] 一种或多种无机填料,和

[0222] 一种或多种添加剂,其选自粘着促进剂和成膜剂;

[0223] 将该组合物流延成膜;和

[0224] 使流延的膜暴露于高温以使该膜固化。

[0225] 在一些实施方案中,制备固化膜的方法包括:

[0226] 提供组合物,所述组合物包含

[0227] 一种或多种树脂,其选自以下组中:含马来酰亚胺树脂、含纳迪酰亚胺树脂、含衣康酰亚胺树脂、环氧树脂、含(甲基)丙烯酸酯树脂和含酚树脂,

[0228] 一种或多种包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物,

[0229] 一种或多种无机填料,和

[0230] 一种或多种添加剂,其选自粘着促进剂和成膜剂;

[0231] 将该组合物流延成膜;和

[0232] 使流延的膜暴露于高温以使该膜固化。

[0233] 在一些实施方案中,制备固化膜的方法包括:

[0234] 提供组合物,所述组合物包含

[0235] 一种或多种树脂,其选自以下组中:含马来酰亚胺树脂、含纳迪酰亚胺树脂、含衣康酰亚胺树脂、环氧树脂、含(甲基)丙烯酸酯树脂和含酚树脂,

[0236] 一种或多种具有潜在热活性的咪唑化合物,

[0237] 一种或多种无机填料,

[0238] 一种或多种添加剂,其选自粘着促进剂和成膜剂,和

[0239] 一种或多种助熔剂;

[0240] 将该组合物流延成膜;和

[0241] 使流延的膜暴露于高温以使该膜固化。

[0242] 在一些实施方案中,制备固化膜的方法包括:

[0243] 提供组合物,所述组合物包含

[0244] 一种或多种树脂,其选自以下组中:含马来酰亚胺树脂、含纳迪酰亚胺树脂、含衣康酰亚胺树脂、环氧树脂、含(甲基)丙烯酸酯树脂和含酚树脂,

[0245] 一种或多种包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物,

[0246] 一种或多种无机填料,

[0247] 一种或多种添加剂,其选自粘着促进剂和成膜剂,和

[0248] 一种或多种助熔剂;

[0249] 将该组合物流延成膜;和

[0250] 使流延的膜暴露于高温以使该膜固化。

[0251] 在制备固化膜的方法的一些实施方案中,所述一种或多种树脂选自以下组中:含马来酰亚胺树脂、含纳迪酰亚胺树脂、含衣康酰亚胺树脂、环氧树脂、含(甲基)丙烯酸酯树脂和含酚树脂,其中所述含马来酰亚胺树脂、含纳迪酰亚胺树脂、含衣康酰亚胺树脂、环氧树脂、含(甲基)丙烯酸酯树脂和含酚树脂为本文别处所公开的那些树脂,且任选地以本文别处所公开的量存在。

[0252] 在制备固化膜的方法的一些实施方案中,所述一种或多种咪唑化合物为本文别处所公开的那些咪唑化合物,且任选地以本文别处所公开的量存在。

[0253] 在制备固化膜的方法的一些实施方案中,所述一种或多种咪唑化合物为本文别处所公开的那些咪唑化合物,且任选地以本文别处所公开的量存在。

[0254] 在制备固化膜的方法的一些实施方案中,所述一种或多种无机填料为本文别处所公开的那些无机填料,且任选地以本文别处所公开的量存在。

[0255] 在制备固化膜的方法的一些实施方案中,所述一种或多种选自粘着促进剂和成膜剂的添加剂为本文别处所公开的那些添加剂,且任选地以本文别处所公开的量存在。

[0256] 在制备固化膜的方法的一些实施方案中,所述一种或多种助熔剂为本文别处所公开的那些助熔剂,且任选地以本文别处所公开的量存在。

[0257] 在制备固化膜的方法的一些实施方案中,所述一种或多种助熔剂为具有至少一个(甲基)丙烯酸酯基团和至少一个羧酸基团的化合物,且任选地以本文中别处所公开的量存在。

[0258] 在制备固化膜的方法的一些实施方案中,所述一种或多种助熔剂为本文中所描述

的一种或多种助熔剂,且任选地以本文中别处所公开的量存在。

[0259] 在一些实施方案中,根据本文所公开的制备固化膜的方法制备的膜具有本文别处所公开的膜的物理性质。例如,在一些实施方案中,根据本文所公开的制备膜的方法制备的膜具有本文别处所公开的固化膜的以下性质的一个或多个:通过DMA所测量的Tg、在25℃下的储存模量、在230℃下的储存模量、在250℃下的储存模量、CTE、通过DSC以10℃/分钟的斜升速率所测量的DSC起始温度和使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中所测量的最低膜熔体粘度。

[0260] 在一些实施方案中,根据本文所公开的制备膜的方法制备的膜具有以下物理性质:

[0261] ＞200℃的Tg,其是通过动态力学分析(DMA)测量的,

[0262] 在25℃下的储存模量＜6.5GPa,

[0263] 在250℃下的储存模量＞0.1GPa,和

[0264] ＜250ppm/℃的热膨胀系数(CTE)。

[0265] 在一些实施方案中,根据本文所公开的制备膜的方法制备的膜具有以下物理性质:

[0266] ＞230℃的Tg,其是通过动态力学分析(DMA)测量的,

[0267] 在25℃下的储存模量＜5GPa,

[0268] 在230℃下的储存模量＞0.3GPa,和

[0269] ＜120ppm/℃的热膨胀系数(CTE)。

[0270] 在一些实施方案中,根据本文所公开的制备膜的方法制备的膜具有以下物理性质:

[0271] ＞240℃的Tg,其是通过动态力学分析(DMA)测量的,

[0272] 在25℃下的储存模量＜5.5GPa,

[0273] 在230℃下的储存模量＞0.6GPa,和

[0274] ＜80ppm/℃的热膨胀系数(CTE)。

[0275] 在一些实施方案中,根据本文所公开的制备膜的方法制备的膜具有以下物理性质:

[0276] 240℃至300℃的Tg,其是通过动态力学分析(DMA)测量的,

[0277] 在25℃下,约4.0GPa至5.5GPa的储存模量,和

[0278] 在230℃下,0.6GPa至1.2GPa的储存模量。

[0279] 在一些实施方案中,根据本文所公开的制备膜的方法制备的膜具有以下物理性质:

[0280] 240℃至300℃的Tg,其是通过动态力学分析(DMA)测量的,

[0281] 在25℃下,4.0GPa至5.5GPa的储存模量,

[0282] 在230℃下,0.6GPa至1.2GPa的储存模量,和

[0283] 900Pa·s至6,500Pa·s的最低膜熔体粘度,其是使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。

[0284] 在一些实施方案中,根据本文所公开的膜的制备方法制备的膜具有以下物理性质:

[0285] 240℃至300℃的Tg,其是通过动态力学分析(DMA)测量的,

[0286] 在25℃下,4.0GPa至5.5GPa的储存模量,

[0287] 在230℃下,0.6GPa至1.2GPa的储存模量,和

[0288] 50ppm/℃至80ppm/℃的热膨胀系数(CTE)。

[0289] 在一些实施方案中,根据本文所公开的制备膜的方法制备的膜具有以下物理性质:

[0290] 240℃至300℃的Tg,其是通过动态力学分析(DMA)测量的,

[0291] 在25℃下,约4.0GPa至5.5GPa的储存模量,

[0292] 在230℃下,约0.6GPa至1.2GPa的储存模量,

[0293] 50ppm/℃至80ppm/℃的热膨胀系数(CTE),和

[0294] 900Pa·s至6,500Pa·s的最低膜熔体粘度,其是使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量的。

[0295] 实施例

[0296] 根据本发明的组合物,包括其组分的示例性实施方案呈现于表1中。咪唑化合物A为4-甲基-2-苯基-1H-咪唑-5-甲醇。咪唑化合物B为2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑。

[0297] 表1

[0298]

	组分(重量%)	本发明实施例 1	本发明实施例 2	本发明实施例 3	本发明实施例 4	本发明实施例 5	本发明实施例 6	本发明实施例 7
树脂	成膜粘合剂树脂	14.56	14.56	14.56	14.56	14.56	14.56	14.56
填料	二氧化硅填料	40	40	40	40	40	40	40
环氧树脂	聚合环氧树脂(EEW 310)	10	10	10	10	10	10	10
	甲酚酚醛环氧树脂(EEW 200)	12.96			12.96	12.96	12.96	
	联苯基芳烷基环氧树脂(EEW 276)		12.96	12.96				12.96
BMI 树脂	BMI 树脂(马来酰亚胺当量重量 185)	15.35						
	BMI 树脂(马来酰亚胺当量重量 221)		15.35	15.35				
	BMI 树脂(马来酰亚胺当量重量 393)				15.35	15.35	15.35	15.35

[0299]

添加剂	助熔剂	3	3	3	3	4	3	3
	粘着促进剂	1	1	1	1	1	1	1
固化剂	咪唑化合物A	3.14	3.14		3.14	2		3.14
	咪唑化合物B			3.14			3.14	

[0300] 根据本发明的组合物的某些示例性实施方案的性质呈现于表2中。

[0301] 表2

[0302]

物理性质		本发明实施例 1	本发明实施例 2	本发明实施例 3	本发明实施例 4	本发明实施例 5
DSC	起始温度(℃)	148.19	151.61	173.74	147.86	150.26
	峰值温度(℃)	160.26	164.22	190.96	162.58	161.14
熔体粘度	最低熔体粘度(Pa·s)	5,575	2,275	968	2,277	5,130
DMA	Tg (°C)	245	291	262	290	296
	在 25℃下的模量(GPa)	4.910	5.085	4.138	4.964	4.112
	在230℃下的模量(MPa)	1,200	970	764	939	688
	在250℃下的模量(MPa)	1,096	694	546	698	596
TMA	Tg (°C)	178	173	175	160	175
	CTE1 (ppm/°C)	57	64	65	65	70
	CTE2 (ppm/°C)	67	66	73	73	75

[0303] 根据本发明的另一示例性组合物(“本发明实施例8”)的组分和四种对比组合物(不在本发明的范围内)(对比例1至4)的那些组分呈现于表3A中;那些组合物的物理性质呈现于表3B中。咪唑化合物A为4-甲基-2-苯基-1H-咪唑-5-甲醇。咪唑化合物C为2-苯基咪唑。咪唑化合物D为2-乙基-4-甲基-1H-咪唑-1-丙腈。

[0304] 表3A

[0305]

组分(重量%)		本发明实施例 8	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
树脂	成膜粘合剂树脂	10.0	50.0	30.5	10.0	9.4
填料	二氧化硅填填料，0.3 μm	40		25	40	
	二氧化硅填料，2 μm					40
	气相二氧化硅填料		2			
单体	环氧树脂	27.52	30.13	24.20	14.56	18.4
	BMI	15.35		7.2	15.23	15
添加剂	助熔剂	4			3	3
	Z6040 粘着促进剂	1.13	1.03	0.8	1.13	1.13
固化剂	过氧化二异丙苯				0.45	
	咪唑化合物	2.00 (咪唑化合物 A)	0.01 (咪唑化合物 C)			3.00 (咪唑化合物 D)
	4,4-DDS		4.00	5.10		
	其他胺		0.33	2.20		

[0306] 表3B

[0307]

物理性质		本发明实施例8	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4
DSC	起始温度(℃)	148.40	149.61	171.19	159.08	121.01
	峰值温度(℃)	163.16	169.14	200.53	166.20	136.08
	δT (℃)	15	20	30	7	15
熔体粘度	最低熔体粘度(Pa·s)	5,936	60	843	1,727	>10,000
	最低熔体粘度温度(℃)	143	149	134	138	N/A
DMA	Tg (℃)	277	152	272	155	231
	在 25℃ 下的模量(GPa)	5.043	1.347	2.322	6.628	7.167
	在 230℃下的模量(MPa)	878	1.8	46	87	117
	在 250℃下的模量(MPa)	640	2	32	95	103
TMA	Tg (℃)	169	107	100	100	129
	CTE1 (ppm/℃)	67	120	88	67	53
	CTE2 (ppm/℃)	73	276	168	140	86

[0308] 如表3A中所示,本发明实施例8、对比例1和对比例4中的每一个的组合物包含咪唑化合物固化剂,但对比例1的组合物和对比例4的组合物不包含具有至少两个吸电子基团的咪唑化合物,而本发明实施例8的组合物包含具有至少两个吸电子基团的咪唑化合物。然而,如表3B中所示,不同于对比例1的组合物,本发明实施例8的组合物具有小于20℃的从DSC起始温度到DSC峰值温度的ΔT(舍入至最接近的整数)。

[0309] 也如表3B中所示,不同于对比例4的组合物,本发明实施例8的组合物通过DSC以10℃/分钟的斜升速率测量具有130℃至250℃(具体地148.40℃)的DSC起始温度(如),以及使用DHR2流变计以10℃/分钟的斜升速率在N_2中测量具有10Pa·s至10,000Pa·s(具体地为5,936Pa·s)的最低膜熔体粘度。

[0310] 与对比例相比,本发明实施例8的组合物表现出良好的焊料互连形成、无材料截留且无空隙,且还表现出较高Tg、较低CTE以及较好的高温性能。尽管对比例3的组合物也表现出良好的焊料互连形成、无材料截留且无空隙,但对比例1至4的组合物相比于本发明实施例8全部表现出较差的高温性能。对比例1、2和4的组合物被认为不适用于热压键合工艺。

[0311] 因此,不希望受理论所束缚,据信包含具有潜在热活性的咪唑化合物例如包含至少两个吸电子基团的咪唑化合物的组合物提供使得组合物更适合于热压键合工艺的特征,包括但不限于DSC起始温度、熔体粘度以及从DSC起始温度到DSC峰值温度的ΔT,而包含无潜在热活性的咪唑化合物例如具有一个或无吸电子基团的咪唑化合物的组合物或不包含咪唑化合物的组合物较不适合于热压键合工艺。

[0312] 与本发明实施例3的示例性组合物相关的DSC、熔体粘度、DMA和TMA数据分别提供于图1、图2、图3和图4中。与本发明实施例8的示例性组合物相关的DSC、熔体粘度、DMA和TMA数据分别提供于图5、图6、图7和图8中。

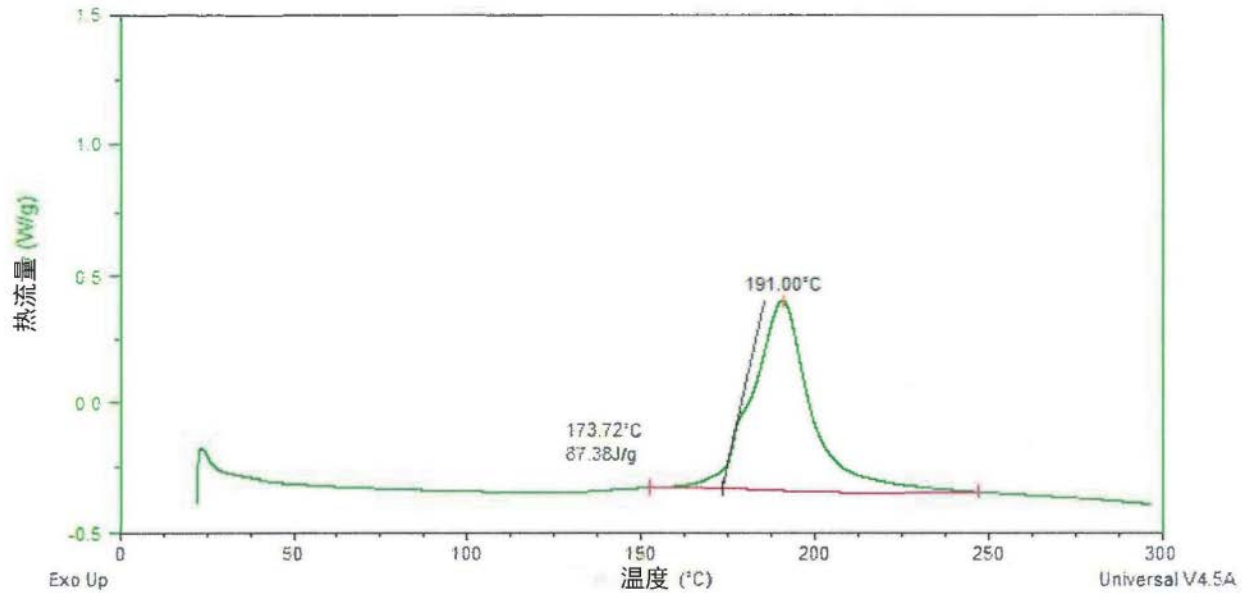

1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
热流量 (W/g)
191.00°C
173.72°C
87.38J/g
0
50
100
150
200
250
300
Exo Up
温度 (°C)
Universal V4.5A

图1

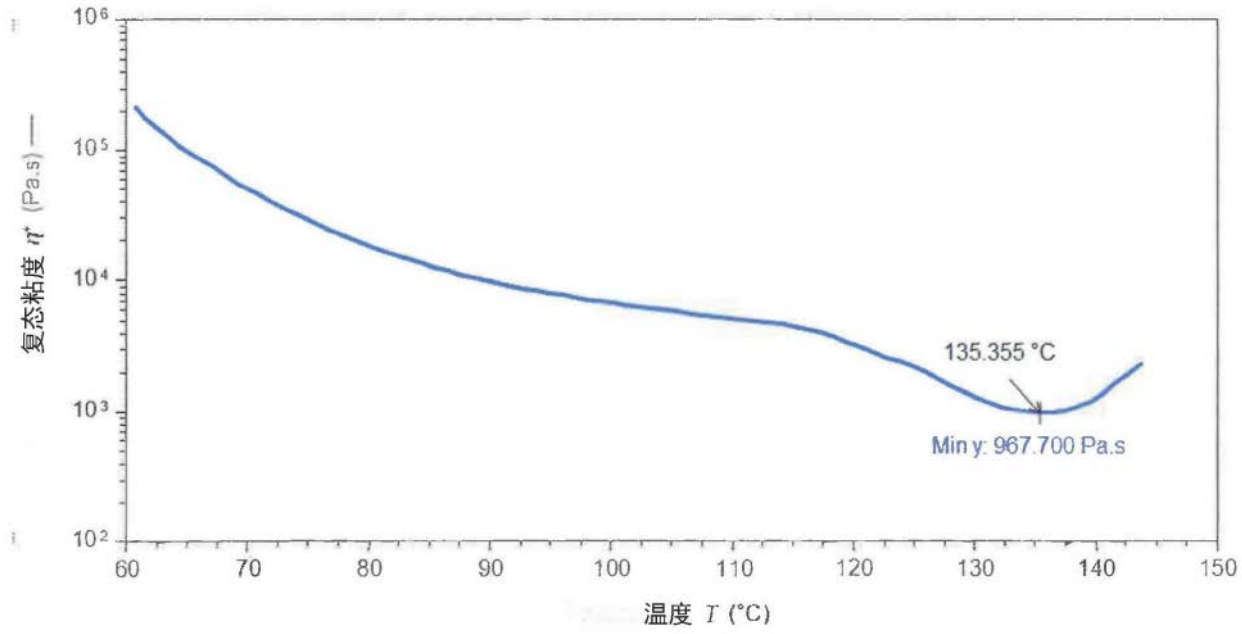

10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
复态粘度 η^* (Pa.s)
135.355 °C
Min y: 967.700 Pa.s
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
温度 T (°C)

图2

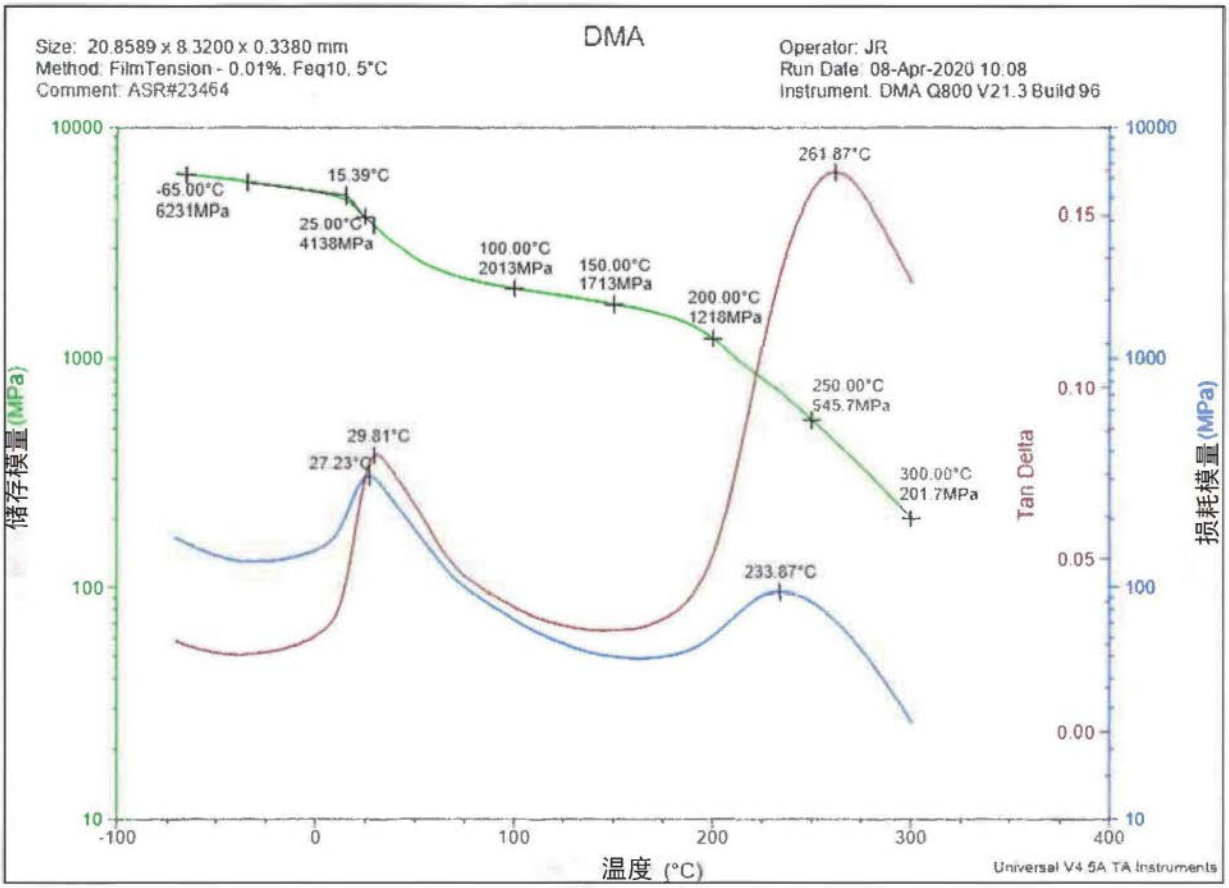

DMA
Size: 20.8589 x 8.3200 x 0.3380 mm
Method: FilmTension - 0.01%, Freq10, 5°C
Comment: ASR#23464
Operator: JR
Run Date: 08-Apr-2020 10:08
Instrument: DMA Q800 V21.3 Build 96
-65.00°C
6231MPa
15.39°C
25.00°C
4138MPa
100.00°C
2013MPa
150.00°C
1713MPa
200.00°C
1218MPa
250.00°C
545.7MPa
300.00°C
201.7MPa
261.87°C
29.81°C
27.23°C
233.87°C
储存模量(MPa)
Tan Delta
损耗模量(MPa)
温度 (°C)
Universal V4.5A TA Instruments

图3

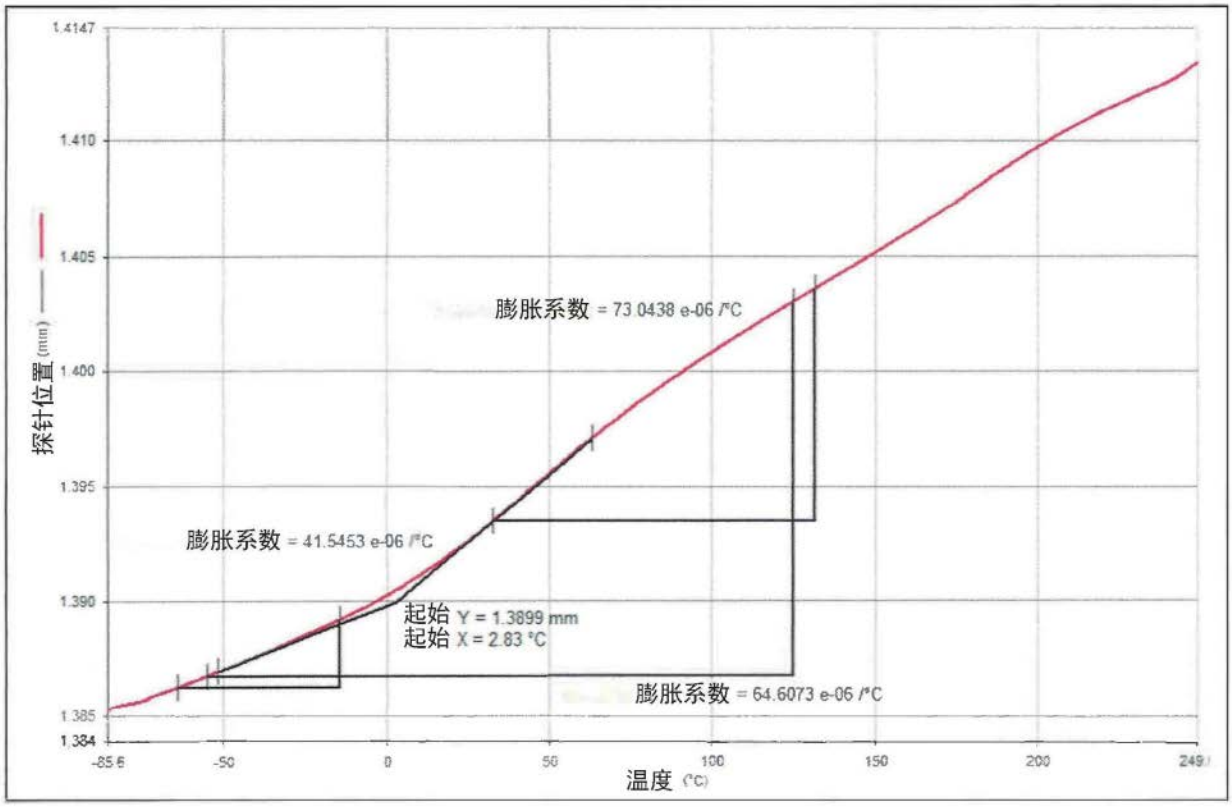

1.4147
1.410
1.405
1.400
1.395
1.390
1.385
1.384
探针位置 (mm)
膨胀系数 = 73.0438 e-06 /°C
膨胀系数 = 41.5453 e-06 /°C
起始 Y = 1.3899 mm
起始 X = 2.83 °C
膨胀系数 = 64.6073 e-06 /°C
-85.6
-50
0
50
100
150
200
249
温度 (°C)

图4

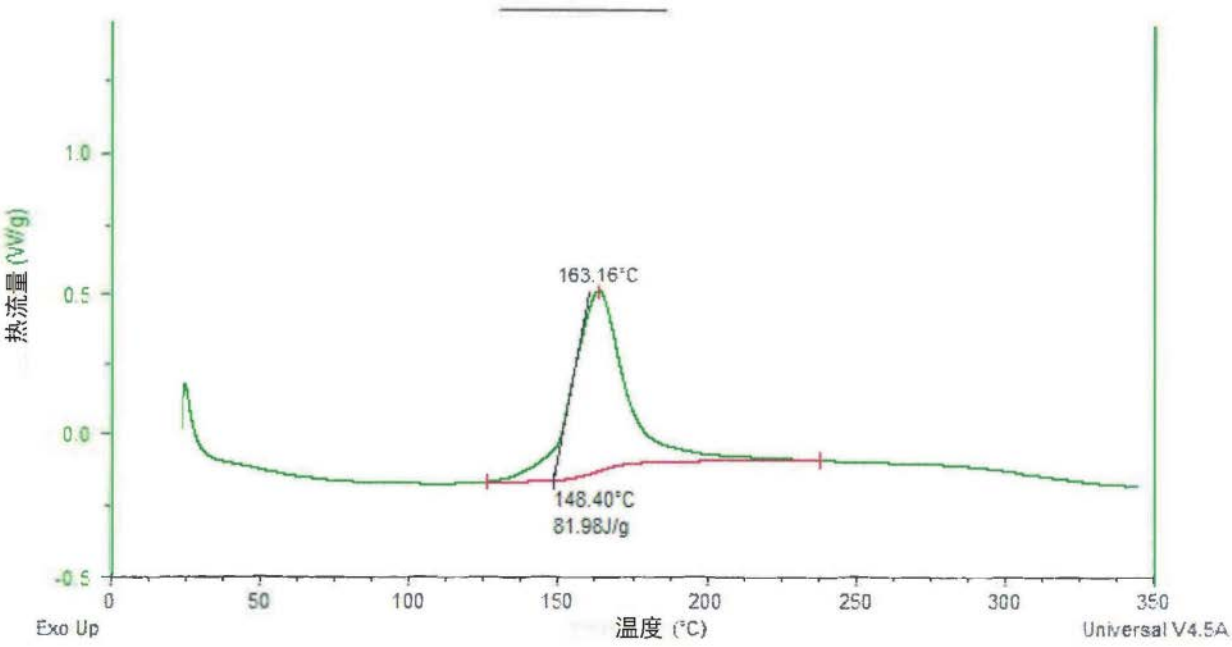

1.0
0.5
0.0
-0.5
热流量 (W/g)
163.16°C
148.40°C
81.98J/g
0
50
100
150
200
250
300
350
Exo Up
温度 (°C)
Universal V4.5A

图5

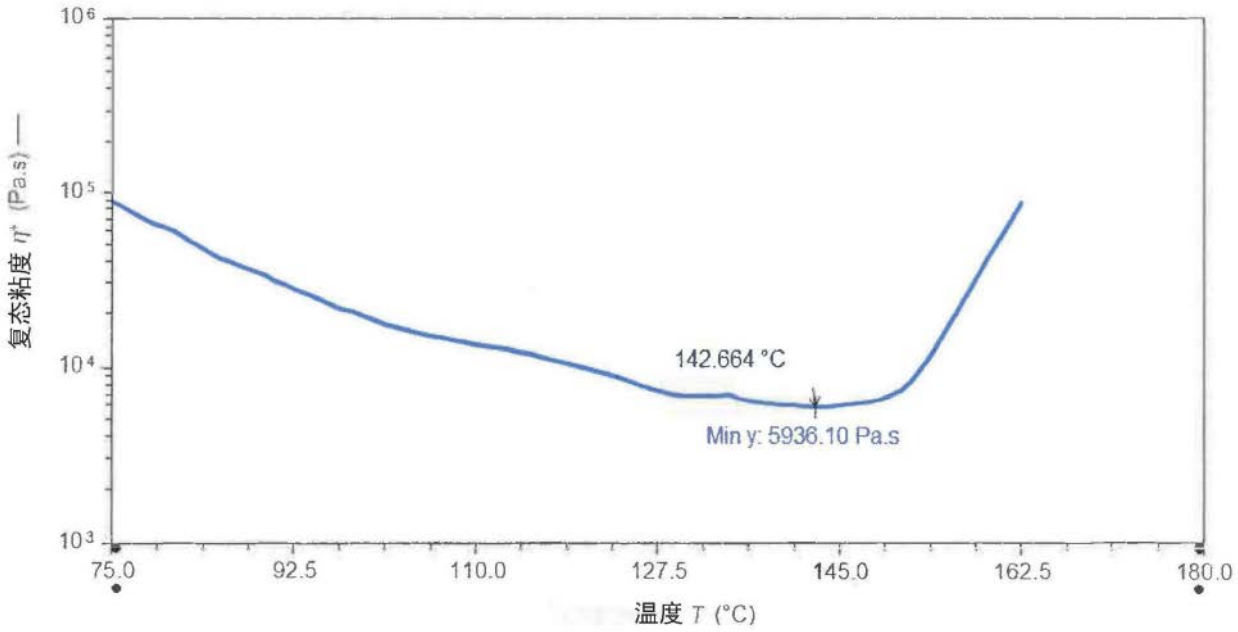

复态粘度 η* (Pa.s)
10⁶
10⁵
10⁴
10³
142.664 °C
Min y: 5936.10 Pa.s
75.0
92.5
110.0
127.5
145.0
162.5
180.0
温度 T (°C)

图6

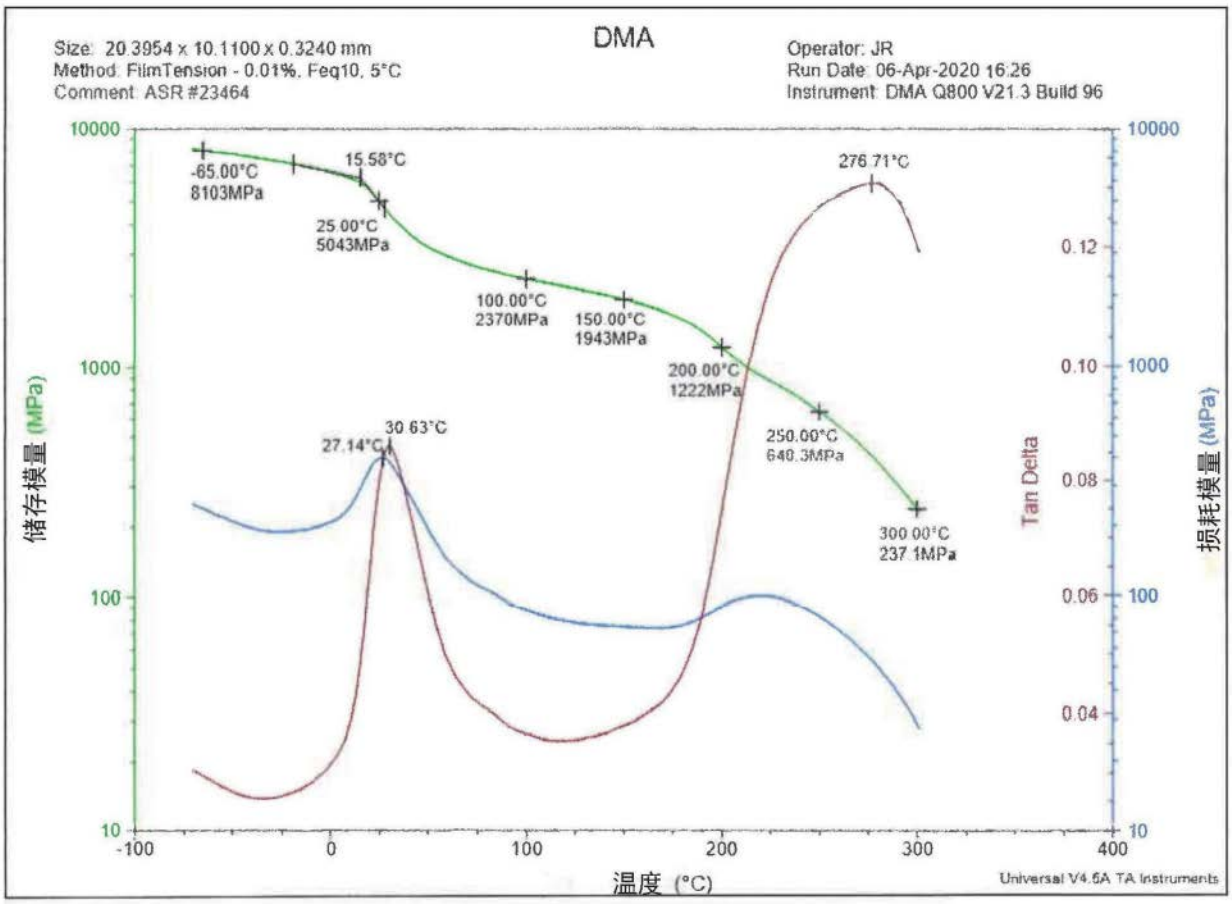

DMA
Size: 20.3954 x 10.1100 x 0.3240 mm
Method: FilmTension - 0.01%, Freq10, 5°C
Comment: ASR #23464
Operator: JR
Run Date: 06-Apr-2020 16:26
Instrument: DMA Q800 V21.3 Build 96
-65.00°C 8103MPa
15.58°C
25.00°C 5043MPa
100.00°C 2370MPa
150.00°C 1943MPa
200.00°C 1222MPa
250.00°C 640.3MPa
300.00°C 237.1MPa
27.14°C
30.63°C
276.71°C
储存模量 (MPa)
Tan Delta
损耗模量 (MPa)
温度 (°C)
Universal V4.5A TA Instruments

图7

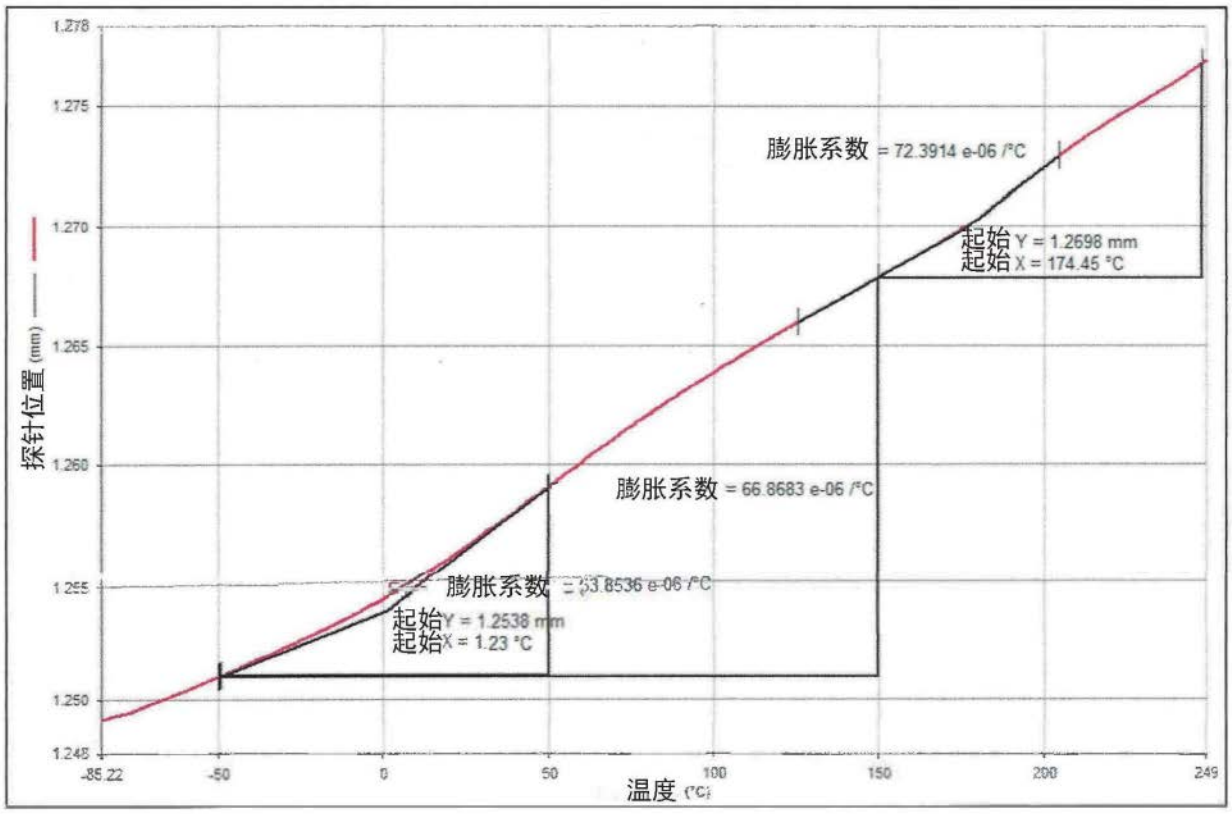

1.278
1.275
1.270
1.265
1.260
1.255
1.250
1.248
探针位置 (mm)
膨胀系数 = 72.3914 e-06 /°C
起始 Y = 1.2698 mm
起始 X = 174.45 °C
膨胀系数 = 66.8683 e-06 /°C
膨胀系数 = 53.8536 e-06 /°C
起始 Y = 1.2538 mm
起始 X = 1.23 °C
-85.22
-50
0
50
100
150
200
249
温度 (°C)

图8