

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 5/29

B23K 35/36 H05K 3/34



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02817143.8

[43] 公开日 2004 年 11 月 24 日

[11] 公开号 CN 1549843A

[22] 申请日 2002.7.3 [21] 申请号 02817143.8

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 4 [33] US [31] 09/946,013

[86] 国际申请 PCT/US2002/021206 2002.7.3

[87] 国际公布 WO2003/020816 英 2003.3.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.1

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 R·J·金尼 M·A·克罗普

S·B·查尔斯

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 朱黎明

权利要求书 3 页 说明书 29 页

[54] 发明名称 助熔组合物

[57] 摘要

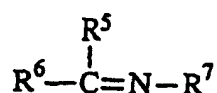
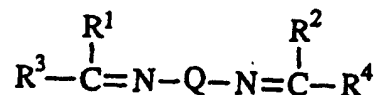
本发明提供了一种螯合助熔剂、其在助熔组合物中应用、以及其在焊接方法中的应用。但混合一种树脂，如热固性树脂、热塑性树脂或其组合物时，所述助熔剂得到了适用作未充满粘合剂的组合物。本发明也提供了一种包含上述未充满粘合剂组合物的电气元件组件及其制造方法。

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

1. 一种适用作未充满粘合剂的组合物，它包括：

热固性树脂；以及

选自下式化合物的助熔剂



其中

Q 是亚芳基、亚烷基、亚烯基、亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基或者亚杂芳基；

R¹、R² 和 R⁵ 各自是 H 或 C₁–C₆ 烷基；

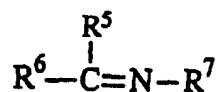
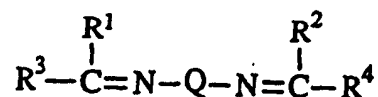
R³ 和 R⁴ 各自是被至少一个选自 –OH 或 –SH 的基团取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基，条件是 R³ 和 R⁴ 不是在 3- 或 4- 位被羟基单取代的苯基；以及

R⁶ 和 R⁷ 各自是烷基、环烷基、芳基、杂芳基或杂环基，R⁶ 和 R⁷ 中的至少一个被至少一个选自 –OH 或 –SH 的基团取代；以及

所述组合物不含酸酐化合物。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于所述热固性树脂是氰酸酯树脂、双马来酰亚胺树脂、或聚环氧化物树脂，所述聚环氧化物树脂任选自缩水甘油酯、缩水甘油醚、氨基苯酚的缩水甘油基衍生物、缩水甘油胺、环氧化的烯烃、双酚 A 的二缩水甘油醚、双酚 F 的二缩水甘油醚、三（4-羟苯基）甲烷的三缩水甘油醚及其混合物。

3. 一种组合物，它包括选自下式的化合物：



其中

Q 是亚芳基、亚烷基、亚烯基、亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基或者亚杂芳基；

R¹、R² 和 R⁵ 各自是 H 或 C₁-C₆ 烷基；

R³ 和 R⁴ 各自是被至少一个选自 -OH 或 -SH 的基团取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基，条件是 R³ 和 R⁴ 不是在 3- 或 4- 位被羟基单取代的苯基；以及

R⁶ 和 R⁷ 各自是烷基、环烷基、芳基、杂芳基或杂环基，其中 R⁶ 和 R⁷ 中的至少一种被至少一种选自 -OH 或 -SH 的基团取代；以及

所述组合物是薄膜和/或所述组合物提高了金属的冶金湿润性和回流。

4. 如前述任一权利要求所述的组合物，其特征在于所述 Q 是亚芳基、亚烷基、环亚烷基、1, 2-亚苯基、1, 3-亚苯基、1, 4-亚苯基、亚乙基、1, 3-亚丙基、1, 2-亚丙基、1, 2-亚环己基、1, 3-亚环己基、或 1, 4-亚环己基。

5. 如前述任一权利要求所述的组合物，其特征在于所述 R³ 和 R⁴ 和/或 R⁶ 和 R⁷ 各自选自芳基和 2-羟苯基。

6. 如前述任一权利要求所述的组合物，其特征在于所述 R⁶ 和 R⁷ 中的一个是 2-羟苯基，而另一个独立地选自苯基、2-羟苯基、3-羟苯基和 4-羟苯基。

7. 如前述任一权利要求所述的组合物，它还包括催化剂，所述催化剂任选自取代的咪唑、4, 5-二苯基咪唑、乙酰丙酮化物金属盐、乙酸金属盐、金属卤化物、金属咪唑络合物、咪唑金属盐、咪唑锌、以及金属胺络合物。

8. 如前述任一权利要求所述的组合物，它还包括固化剂。

9. 如前述任一权利要求所述的组合物，它还包括二氧化硅。

10. 如前述任一权利要求所述的组合物，它还包括热塑性树脂。

11. 一种焊接方法，它包括以下步骤：

a) 将助熔组合物施加到工件的焊接部分，所述助熔组合物包括前述任一权利要求所述的化合物；以及

b) 将所述焊接部分加热到焊接回流温度。

12. 一种电气元件组件，它包括：

具有多个电气终端的电气元件，每个终端包括焊料凸起；

具有多个电气终端的携带元件的基片，所述电气终端对应于所述电气元件的终端；以及

位于所述电气元件和所述基片之间并将它们粘合在一起的权利要求 1—10 中任一项所述的粘合剂组合物，所述焊料凸起被回流，并将所述电气元件电学连接到所述基片上。

13. 一种粘结电气元件组件的方法，它包括以下步骤：

提供具有多个电气终端的电气元件，每个终端包括焊料凸起；

提供具有多个电气终端的携带元件的基片，所述电气终端对应于所述电气元件的终端；在所述基片或电气元件上提供足够量的权利要求 1—10 中任一项所述的粘合剂组合物；

使带有所述组合物的电气元件或基片与所述基片或元件接触；

固化所述组合物。

助熔组合物

技术领域

本发明涉及一种助熔组合物，所述助熔组合物在电互连方法中的用途，以及得到的集成电路。

发明背景

倒装片技术（包括控制熔塌芯片连接（C⁴）和芯片直接焊接（DCA）技术）在电子工业中变得越来越普及，它可作为将集成电路（IC）连接到印制电路板（PWB）上的一种方法。倒装片技术包括将具有焊料凸起的半导体芯片翻转并通过使焊料回流（reflow）将其焊接到基片上，所述焊料凸起位于半导体芯片的活性侧面上。位于半导体芯片和所述基片之间的结构焊料接头在所述芯片和基片之间形成了机械和电连接，同时留下了一条窄的缝隙。但是，这些技术会在芯片和基片载体之间产生热膨胀系数（TCE）不匹配的问题。因为所述硅 IC 和有机基片 PWB 之间的 TCE 不匹配，因此随后的温度循环变化（temperature cycling excursion）会在所述焊料接头上产生热机应力，从而使组装好的系统的性能变差。

毛细管未充满材料（capillary underfill material）¹ 可用来填充所述芯片和基片之间的窄缝隙。这些未充满材料提高了连接所述芯片和基片的焊料接头的物理、机械以及电学性能，从而防止电导率的下降，并显著提高了抵抗热偏移产生的热机应力的能力。未充满材料通常围绕所述半导体芯片的两个相邻侧面分布，接着所述未充满材料通过毛细作用慢慢流动填充所述芯片和基片之间的缝隙中。然后所述未充满材料进行热硬化。

未充满材料通过毛细作用能够流动的距离是材料粘度、所述芯片的尺寸以及芯片和基片之间的缝隙的高度的函数。因此，如果可能的话，毛细管未充满组合物必需满足对于粘度的要求，所述对于粘度的要求由芯片和基片之间的缝隙高度以及芯片的尺寸决定。通常，这些约束限制了所用芯片的尺寸。此外，毛细管未充满材料的使用会对生产产生不利的影响，因为回流过程与未充满过程分离，从而造成了较

低的生产效率。

在倒装片组装过程中，可在芯片或基片上放置助熔剂（flux）。然后将集成电路放在所述基片上。所述组装件进行焊料回流热循环，将所述芯片焊接到所述基片上。回流后，由于芯片与基片非常接近，所以从芯片下面除去助熔剂残渣是非常困难的工作。因此，所述助熔剂残渣通常留在芯片和基片之间的空隙中。已知这些残渣会腐蚀焊接互连处，从而降低了设备的可靠性。

已经开发了一种不流动的、或者预施加的、未充满过程，以将所述未充满材料首先分配在所述基片或所述半导体设备上，然后同时进行焊料凸起的回流和未充满密封剂的固化。因此，不流动的未充满方法部件消除了对未充满材料的粘度和部件尺寸的严格限制，而且提高了生产效率。

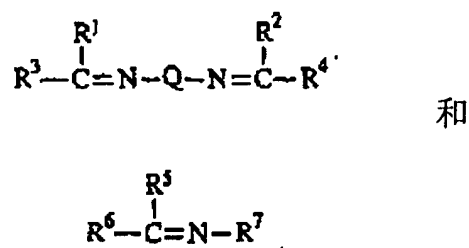
不流动的未充满过程可与助熔剂一起使用。不同于毛细管未充满材料，助熔剂是在焊料的回流和未充满材料的固化之前加入一个单独步骤中的，不流动的未充满材料可与所述助熔剂混合，这样焊料的回流和未充满材料的固化就在一个步骤中发生。助熔剂通常是有机酸，它在回流后保留了一部分固化的未充满材料。在所述不流动的材料中使用有机酸助熔剂可产生腐蚀性的残渣，所述残渣会腐蚀固化的未充满材料中的焊接连接处。依靠液体或容易挥发的酸酐提供助熔活性的助熔粘合剂很难粘合或会在固化后产生含空隙的粘合层。这些空隙会在为充满应用中产生未成熟的焊料疲劳缺陷。此外，依靠强酸试剂提供助熔活性的粘合剂会具有差的贮藏寿命或者过早凝胶化或这两者，从而阻碍了焊料的流动。相反地，助熔的未充满材料可避免较差贮藏寿命以及过早凝胶化的问题，其中所述助熔剂并不是强酸（如本文中提到的那些），它只有在焊料回流以及固化时才能在得到的聚合物基质中共价结合。或者，助熔剂在不流动过程中全部除去。但是，当助熔活性不足以除去金属氧化物时，会对回流过程中焊料的可湿性以及焊料的铺展产生不利的影响。

因此，目前需要一种适用于倒装片技术的不流动未充满应用的无腐蚀性组合物，它能提高连接芯片和基片的焊料接头的物理、机械和电学性能，并提供了在回流过程中所需的焊料的可湿性和焊料的铺展。

发明概述

一方面，本发明包括一种用作未充满粘合剂的组合物，它含有热固性树脂；以

及选自下式化合物的助熔剂:



其中

Q 是亚芳基、亚烷基、亚烯基 (alkenylene)、亚环烷基 (cycloalkylene)、亚环烯基 (cycloalkenylene)、亚杂环基 (heterocyclylene) 或者亚杂芳基;

R¹、R² 和 R⁵ 各自是 H 或 C₁-C₆ 烷基;

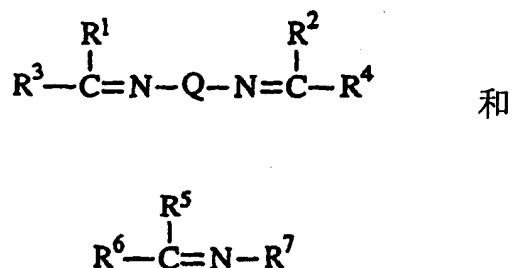
R³ 和 R⁴ 各自是被至少一个选自 -OH 或 -SH 的基团取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基, 条件是 R³ 和 R⁴ 不是在 3- 或 4- 位被羟基单取代的苯基; 以及

R⁶ 和 R⁷ 各自是烷基、环烷基、芳基、杂芳基或杂环基, R⁶ 和 R⁷ 中的至少一个被至少一个选自 -OH 或 -SH 的基团取代; 以及

所述组合物不含酸酐化合物。

另一方面, 本发明包括一种薄膜形式的上述组合物。

另一方面, 本发明包括一种组合物, 所述组合物包含选自下式化合物的助熔剂:



其中

Q 是亚芳基、亚烷基、亚烯基 (alkenylene)、亚环烷基 (cycloalkylene)、亚环烯基 (cycloalkenylene)、亚杂环基 (heterocyclylene) 或者亚杂芳基;

R¹、R² 和 R⁵ 各自是 H 或 C₁-C₆ 烷基;

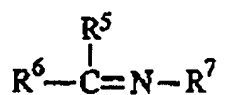
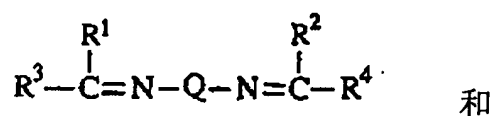
R³ 和 R⁴ 各自是被至少一个选自 -OH 或 -SH 的基团取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基, 条件是 R³ 和 R⁴ 不是在 3- 或 4- 位被羟基单取代的苯基; 以及

R^6 和 R^7 各自是烷基、环烷基、芳基、杂芳基或杂环基， R^6 和 R^7 中的至少一个被至少一个选自 $-OH$ 或 $-SH$ 的基团取代；以及

所述组合物提高了所述金属的冶金湿润性以及回流。

另一方面，本发明包括焊接的方法，它包括以下步骤：

a) 将助熔组合物施加到工件的焊接部分，所述助熔组合物包括选自下式的化合物：



其中

Q 是亚芳基、亚烷基、亚烯基 (alkenylene)、亚环烷基 (cycloalkylene)、亚环烯基 (cycloalkenylene)、亚杂环基 (heterocyclylene) 或者亚杂芳基；

R^1 、 R^2 和 R^5 各自是 H 或 C_1-C_6 烷基；

R^3 和 R^4 各自是被至少一个选自 $-OH$ 或 $-SH$ 的基团取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基；以及

R^6 和 R^7 各自是烷基、环烷基、芳基、杂芳基或杂环基， R^6 和 R^7 中的至少一个被至少一个选自 $-OH$ 或 $-SH$ 的基团取代；以及

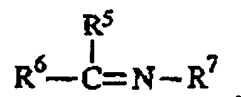
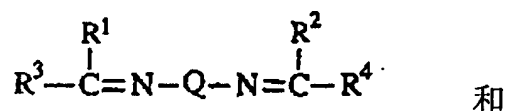
b) 将所述焊接部分加热到焊接回流温度。

在另一方面，本发明包括电气元件组件，它包括

具有多个电气终端的电气元件，每个终端包括焊料凸起；

具有多个电气终端的携带元件的基片，所述电气终端对应于所述电气元件的终端；以及

一种粘合剂组合物，它位于所述电气元件和所述基片之间并使它们粘结在一起，使所述焊料凸起被回流并将所述电气元件电学连接到所述基片上，所述粘合剂组合物包括热固性树脂和选自下式化合物的助熔剂的反应产物：



其中

Q 是亚芳基、亚烷基、亚烯基 (alkenylene)、亚环烷基 (cycloalkylene)、亚环烯基 (cycloalkenylene)、亚杂环基 (heterocyclylene) 或者亚杂芳基;

R¹、R² 和 R⁵ 各自是 H 或 C₁-C₆ 烷基;

R³ 和 R⁴ 各自是被至少一个选自 -OH 或 -SH 的基团取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基; 以及

R⁶ 和 R⁷ 各自是烷基、环烷基、芳基、杂芳基或杂环基, R⁶ 和 R⁷ 中的至少一个被至少一个选自 -OH 或 -SH 的基团取代。

另一方面, 本发明包括一种粘结电气元件组件的方法, 它包括以下步骤:

提供具有多个电气终端的电气元件, 每个终端包括焊料凸起;

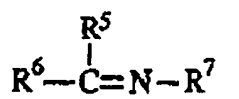
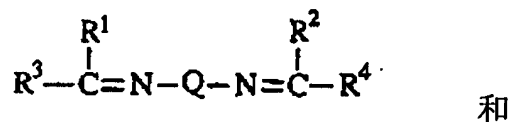
提供具有多个电气终端的携带元件的基片, 所述电气终端对应于所述电气元件的终端;

在所述基片或电气元件上提供足够量的粘合剂组合物;

使带有所述组合物的所述电气元件或基片与所述基片或元件接触; 以及

固化所述组合物;

其中所述组合物包括热固性树脂; 以及选自下式化合物的助熔剂:



其中

Q 是亚芳基、亚烷基、亚烯基 (alkenylene)、亚环烷基 (cycloalkylene)、亚环烯基 (cycloalkenylene)、亚杂环基 (heterocyclylene) 或者亚杂芳基;

R¹、R² 和 R⁵ 各自是 H 或 C₁–C₆ 烷基;

R³ 和 R⁴ 各自是被至少一个选自 –OH 或 –SH 的基团取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基; 以及

R⁶ 和 R⁷ 各自是烷基、环烷基、芳基、杂芳基或杂环基, R⁶ 和 R⁷ 中的至少一个被至少一个选自 –OH 或 –SH 的基团取代。

发明详述

假设本文中所有的数字都用单词“约”来修饰。

具有端点的数值范围包括在该范围内所有数字(例如, 1–5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)。

在本文中, 除非在权利要求书或本说明书的其它部分给出了不同的解释, 下述术语使用本文中的解释。

在这里使用的术语“烷基”指具有指定碳原子数目的直链或支链单价烃自由基。烷基包括具有 1–20 个碳原子的直链或支链单价烃自由基。烷基可被不影响所述组合物的指定功能的取代基取代或不被取代。所述取代基包括, 例如, 烷氧基、羟基、巯基、氨基、烷基取代氨基、或卤素。在这里使用的“烷基”的例子包括但不限于甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基和异丙基等。

在这里使用的“亚烷基”指具有指定碳原子数的直链或支链二价烃自由基。亚烷基包括具有 1–20 个碳原子的直链或支链二价烃自由基。亚烷基可被不影响所述组合物的指定功能的取代基取代或不被取代。所述取代基包括, 例如, 烷氧基、羟基、巯基、氨基、烷基取代氨基、或卤素。在这里使用的“亚烷基”的例子包括但不限于亚甲基、亚乙基、1, 3–亚丙基、1, 2–亚丙基等。

在这里使用的术语“亚烯基”指具有指定碳原子数以及一个或多个碳–碳双键的直链或支链二价烃自由基。亚烯基包括具有 2–20 个碳原子的直链或支链二价烃自由基。亚烯基可被不影响所述组合物的指定功能的取代基取代或不被取代。所述取代基包括, 例如, 烷氧基、羟基、巯基、氨基、烷基取代氨基、或卤素。在这里使用的“亚烯基”的例子包括但不限于 1, 2–亚乙烯基、1, 3–亚丙烯基等。

在这里使用的术语“环烷基”指具有指定碳原子数的脂环族烃基。环烷基包括具有1—12个碳原子的脂环族烃基。环烷基可被不影响所述组合物的指定功能的取代基取代或不被取代。所述取代基包括，例如，烷氧基、羟基、巯基、氨基、烷基取代氨基、或卤素。该环烷基的环可任选稠合(fuse)成一个或多个另一种杂环、杂芳环、芳环、环烯基环、或环烷基环。在这里使用的“环烷基”的例子包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、或环辛基等。

在这里使用的术语“环烯基”指具有指定碳原子数以及在环体系中具有至少一个碳—碳双键的脂环族单价烃自由基。环烯基包括具有1—12个碳原子的脂环族单价烃自由基。环烯基可被不影响所述组合物的指定功能的取代基取代或不被取代。所述取代基包括，例如，烷氧基、羟基、巯基、氨基、烷基取代氨基、或卤素。该环烯基环可任选稠合成一个或多个另一种杂环、杂芳环、芳环、环烯基环、或环烷基环。在这里使用的“环烯基”的例子包括但不限于环戊烯基、环己烯基等。

在这里使用的术语“亚环烷基”指具有指定碳原子数的脂环族二价烃自由基。环亚烷基包括具有1—12个碳原子的脂环族二价烃自由基。亚环烷基可被不影响所述组合物的指定功能的取代基取代或不被取代。所述取代基包括，例如，烷氧基、羟基、巯基、氨基、烷基取代氨基、或卤素。该亚环烷基的环可任选稠合成一个或多个另一种杂环、杂芳环、芳环、环烯基环、或环烷基环。在这里使用的“亚环烷基”的例子包括但不限于11—亚环丙基、1, 2—亚环丙基、1, 2—亚环丁基、1, 3—亚环戊基、1, 2—亚环己基、1, 3—亚环己基、1, 4—亚环己基、1, 4—亚环庚基、或1, 5—亚环辛基等。

在这里使用的术语“亚环烯基”指具有指定碳原子数以及在环体系中具有至少一个碳—碳双键的取代的脂环族二价烃自由基。亚环烯基包括具有1—12个碳原子的取代的脂环族二价烃自由基。亚环烯基可被不影响所述组合物的指定功能的取代基取代或不被取代。所述取代基包括，例如，烷氧基、羟基、巯基、氨基、烷基取代氨基、或卤素。该亚环烯基的环可任选稠合成一个或多个另一种杂环、杂芳环、芳环、环烯基环、或环烷基环。在这里使用的“亚环烯基”的例子包括但不限于4, 5—环戊烯—1, 3—二基、4, 5—环己烯—1, 2—二基等。

在这里使用的术语“杂环”或术语“杂环基”指单价3—12元的非芳香环，所述非芳香环包含一个或多个分别选自S、O或N的杂原子取代基，并具有0—5个不

饱和度。杂环基可被不影响所述组合物的指定功能的取代基取代或不被取代。所述取代基包括，例如，烷氧基、羟基、巯基、氨基、烷基取代氨基、或卤素。该杂环基的环可任选稠合成一个或多个另一种杂环、杂芳环、芳环、环烯基环、或环烷基环。在这里使用的“杂环基”的例子包括但不限于四氢呋喃、吡喃基、1,4-二噁烷基、1,3-二噁烷基、哌啶基、吡咯烷基、吗啉基、四氢噻喃基、四氢苯硫基等。

在这里使用的术语“亚杂环基”指二价3-12元的非芳香环自由基，所述非芳香环自由基包含分别选自S、O或N的杂原子取代基，并具有0-5个不饱和度。亚杂环基可被不影响所述组合物的指定功能的取代基取代或不被取代。所述取代基包括，例如，烷氧基、羟基、巯基、氨基、烷基取代氨基、或卤素。该亚杂环基的环可任选稠合成一个或多个另一种杂环、杂芳环、芳环、环烯基环、或环烷基环。在这里使用的“亚杂环基”的例子包括但不限于四氢呋喃-2,5-二基、吗啉-2,3-二基、吡喃-2,4-二基、1,4-二噁烷-2,3-二基、1,3-二噁烷-2,4-二基、哌啶-2,4-二基、哌啶-1,4-二基、吡咯烷-1,3-二基、吗啉-2,4-二基等。

在这里使用的“芳基”指具有一个单环（如苯基）或多个稠环（如萘基或蒽基）的单价不饱和芳香族碳环自由基。芳基可被不影响所述组合物的指定功能的取代基取代或不被取代。所述取代基包括，例如，烷氧基、羟基、巯基、氨基、烷基取代氨基、或卤素。该芳基的环可任选稠合成一个或多个另一种杂环、杂芳环、芳环、环烯基环、或环烷基环。在这里使用的“芳基”的例子包括但不限于苯基、2-萘基、1-萘基、联苯基、2-羟基苯基、2-氨基苯基、2-甲氧基苯基等。

在这里使用的“亚芳基”指具有一个单环（如亚苯基）或多个稠环（如亚萘基或亚蒽基）的二价不饱和的芳香族碳环自由基。亚芳基可被不影响所述组合物的指定功能的取代基取代或不被取代。所述取代基包括，例如，烷氧基、羟基、巯基、氨基、烷基取代氨基、或卤素。该亚芳基的环可任选稠合成一个或多个另一种杂环、杂芳环、芳环、环烯基环、或环烷基环。在这里使用的“亚芳基”包括但不限于1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、1,8-亚萘基、1,4-亚蒽基等。

在这里使用的术语“杂芳基”指包含一个或多个分别选自S、O或N的杂原子的单价5-7元芳香环自由基。杂芳基可被不影响所述组合物的指定功能的取代基取代或不被取代。所述取代基包括，例如，烷氧基、羟基、巯基、氨基、烷基取代氨基、

或卤素。该杂芳基的环可任选稠合成一个或多个另一种杂环、杂芳环、芳环、环烯基环、或环烷基环。在这里使用的“杂芳基”的例子包括但不限于呋喃基、苯硫基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、三唑基、四唑基、噻唑基、噁唑基、异噁唑基、噁二唑基、噻二唑基、异噻唑基、吡啶基、哒嗪基、吡嗪基、嘧啶基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并苯硫基、吲哚基、和吲唑基等。

在这里使用的术语“亚杂芳基”指包含一个或多个分别选自 S、O 或 N 的杂原子的二价 5-7 元芳香环自由基。亚杂芳基可被不影响所述组合物的指定功能的取代基取代或不被取代。所述取代基包括，例如，烷氧基、羟基、巯基、氨基、烷基取代氨基、或卤素。该亚杂芳基的环可任选稠合成一个或多个另一种杂环、杂芳环、芳环、环烯基环、或环烷基环。在这里使用的“亚杂芳基”的例子包括但不限于呋喃-2, 5-二基、噻吩-2, 4-二基、1, 3, 4-噁二唑-2, 5-二基、1, 3, 4-噻二唑-2, 5-二基、1, 3-噻唑-2, 4-二基、1, 3-噻唑-2, 5-二基、吡啶-2, 4-二基、吡啶-2, 3-二基、吡啶-2, 5-二基、嘧啶-2, 4-二基、喹啉-2, 3-二基等。

在这里使用的术语“烷氧基”指-O-烷基，其中烷基的定义如上述。

在这里使用的术语“卤素”或“卤基”应该包括碘、溴、氯和氟。

在这里使用的术语“巯基”和“氢巯基”指取代基-SH。

在这里使用的术语“羟基”指取代基-OH。

在这里使用的术语“羟基苯基”指羟基取代的苯环，如 2-羟基苯基或 2, 4-二羟基苯基。

在这里使用的术语“螯合剂”或“螯合作用”指在单个分子中包含两个或多个能够连接单个金属离子的点的化合物。所述螯合剂的例子包括但不限于 2-((苯基亚氨基)甲基)苯酚、亚乙基二胺、2, 2'-联吡啶、1, 10-菲咯啉、邻-亚苯基双(二甲基胂)、1, 2-双(二苯基膦基)乙烷、乙酰丙酮化物、六氟乙酰丙酮化物、水杨醛二亚胺盐(salicylaldiminate)-8-喹啉、草酸阴离子、三联吡啶(terpyridine)、二亚乙基三胺、三亚乙基三胺、次氮基三乙酸盐、和亚乙基二胺四乙酸盐。

在这里使用的术语“酐”指两个羧酸部分通过分子间或分子内的反应脱去一分子水得到化合物。术语“酐”也包括单、二以及多酐。此外，所述术语“酐”应该

不仅指以及包括酐本身，而且也指对应的用来制得酐的羧酸分子或二元酸分子。所述酐的例子包括但不限于乙酸酐（及其对应的酸，乙酸）、马来酸酐（及其对应的酸，马来酸）、六氢邻苯二酸酐（及其对应的酸，1,2-环己烷二羧酸）、甲基六氢邻苯二酸酐（即六氢-4-甲基邻苯二酸酐，及其对应的酸，4-甲基-1,2-环己烷二羧酸）、邻苯二酸酐（及其对应的酸，邻苯二酸）、苹果酸酐（及其对应的酸，苹果酸）、丙烯酸-糠酸酐（及其对应的酸，糠酸和丙烯酸）、溴代丁二酸酐（及其对应的酸，溴代丁二酸）。

在这里使用的术语“助熔剂”指从金属表面除去金属氧化物，从而提高所述金属的冶金学湿润性以及回流性的材料。

在这里使用的术语“基本不含酸酐化合物”指在给定组合物中酸酐化合物的重量百分数小于 0.05 重量百分数。

在这里使用的术语“不含酸酐化合物”指在给定组合物中酸酐化合物的重量百分数为 0。

在这里使用的术语“热固性材料 (thermosetting)”指加热时固化或凝固是不可逆转的材料，通常是高聚物。通常在加热或辐照的条件下引起分子组分的交联反应就会得到这种性质。所述术语“热固性材料 (thermoset)”指一种已经固化的热固性材料。热固性材料通常可施加热、光化学辐照（如 UV、可见光或红外线、或微波、或 X 射线能量）来固化。

在这里使用的术语“热塑性材料”指这样的材料，它能在加热的条件下发生物理变化，即所述材料发生粘性流动，并且能在冷却的条件下返回到初始不流动的状态。热塑性材料通常可通过加热来粘合。

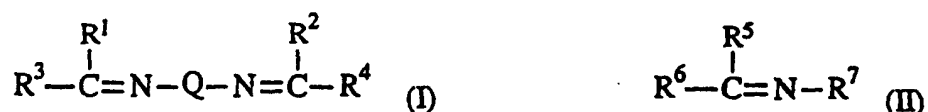
在这里使用的术语“重量百分数”指单个物质的质量除以所述组合物的总质量再乘以 100 得到数值。所述重量百分数并不考虑额外的添加剂，如二氧化硅、玻璃和聚合物微球、可膨胀聚合物微球、颜料、触变剂、增韧剂、或固化指示剂。

本发明提供了一种螯合助熔剂、其在助熔剂组合物中的用途、以及其在焊接方法中的用途。所述助熔剂（当混有树脂，如热固性树脂、热塑性树脂或其组合时）可使所述组合物适用作未充满粘合剂、不流动的未充满粘合剂、助熔粘合剂以及晶片施加 (wafer-applied) 的粘合剂。所述组合物的助熔剂固化时与树脂反应，并共价地固定在所述聚合物网状结构中。所述组合物提高了连接所述芯片和基片的焊

料接头的物理、机械以及电学性能，并避免了腐蚀焊料互连而产生的问题，因为所述助熔剂不能穿过所述聚合物网状结构迁移到所述焊料接头中。

所述螯合助熔剂包括具有芳香族羟基氧原子以及亚氨基的螯合助熔剂，所述氧原子和亚氨基互相隔开两个原子（如两个碳原子），即各自位于对方的β位原子上。所述β位原子指位于亚氨基的碳原子或氮原子或两者的β位上的原子。

所述螯合助熔剂的例子包括下式 I 和 II 所示的 Schiff 碱型化合物：



式 I 和 II 的助熔剂包括这样的化合物，其中 Q 是亚芳基、亚烷基、亚烯基（alkenylene）、亚环烷基（cycloalkylene）、亚环烯基（cycloalkenylene）、亚杂环基（heterocyclylene）或者亚杂芳基；R¹、R² 和 R⁵ 各自是 H 或 C₁—C₆ 烷基；R³、R⁴、R⁶ 和 R⁷ 各自是被至少一个选自—OH 或—SH 的基团取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基。

式 I 和 II 的助熔剂包括这样的化合物，其中 Q 是亚芳基、亚烷基、亚烯基（alkenylene）、亚环烷基（cycloalkylene）、亚环烯基（cycloalkenylene）、亚杂环基（heterocyclylene）或者亚杂芳基；R¹、R² 和 R⁵ 各自是 H 或 C₁—C₆ 烷基；R³ 和 R⁴ 各自是被至少一个选自—OH 或—SH 的基团取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基，条件是 R³ 和 R⁴ 不是在 3—或 4—位被羟基单取代的苯基（其 1—位连接到所述亚胺部分的碳原子上）；以及 R⁶ 和 R⁷ 各自是烷基、环烷基、芳基、杂芳基或杂环基，R⁶ 和 R⁷ 中的至少一个被至少一个选自—OH 或—SH 的基团取代。

另外，式 I 和 II 的助熔剂包括这样的化合物，其中 Q 是亚芳基、亚烷基、或亚环烷基（cycloalkylene）；R³ 和 R⁴ 各自是被至少一个选自—OH 或—SH 的基团取代的芳基，条件是 R³ 和 R⁴ 不是 1, 3—或 1, 4—取代的羟基苯基；以及 R⁶ 和 R⁷ 各自是烷基、环烷基、芳基、杂芳基或杂环基，R⁶ 和 R⁷ 中的至少一个被至少一个选自—OH 或—SH 的基团取代。

此外，式 I 和 II 的助熔剂包括这样的化合物，其中 Q 是 1, 2—亚苯基、1, 3—亚苯基、1, 4—亚苯基、亚乙基、1, 3—亚丙基、1, 2—亚丙基、1, 2—亚环己基、1, 3—亚环己基、或 1, 4—亚环己烷基；R³ 和 R⁴ 是 2—羟基苯基；以及 R⁶ 和 R⁷ 各自

是苯基、2-羟基苯基、3-羟基苯基、或4-羟基苯基。

本发明的助熔剂不仅包括上述 Schiff 碱，还包括能够作为金属离子用螯合剂的助熔剂。尽管并不希望受到具体理论的限制，但是可以认为所述 Schiff 碱可用作金属氧化物中金属离子用的螯合剂，所述金属氧化物位于待焊金属的表面。所述理论认为，来自待焊金属表面的金属离子与 Schiff 碱的氮原子以及 R^3 、 R^4 、 R^6 和 R^7 取代基中羟基或巯基的硫原子或氧原子的组合结合在一起。因此，所述 Schiff 碱和其它能够用作金属离子用螯合剂的分子作为助熔剂，给金属氧化物提供质子，并有效地结合、除去并且多价螯合待焊金属表面上的金属氧化物中的金属离子。所述助熔剂的助熔活性的机理与普通的助熔剂（如酸性助熔剂）非常不同，因为螯合作用极大地促进了助熔剂与金属离子的作用，以从所述表面除去了金属氧化物。

在本发明的组合物中包含各种含量的助熔剂，包括大于 5 重量%、大于 16 重量%、大于 20 重量%、以及大于 30 重量%。通常，在本发明的组合物中，助熔剂的含量为大于 5 重量%。

本发明的助熔组合物可从金属表面除去金属氧化物，以提高所述金属的冶金学湿润性和回流性，它包括一种或多种选自式 I 和 II 化合物的助熔剂。

本发明组合物还包含一种或多种热固性树脂。所述热固性树脂包括聚环氧化物树脂、氰酸酯树脂和双马来酰亚胺树脂。有用的聚环氧化物树脂包括例如取代或未取代的脂肪族、环脂族、芳香族和/或杂环聚环氧化物，如缩水甘油酯、缩水甘油醚、缩水甘油胺、或环氧化烯烃及其组合。

本发明组合物用的聚环氧化物树脂的具体例子包括但不限于双酚 A 的二缩水甘油醚以及双酚 F 的二缩水甘油醚、脂肪族单缩水甘油醚、脂肪族二缩水甘油醚、脂肪族多官能度缩水甘油醚和脂肪族缩水甘油酯。

聚环氧化物树脂为双酚 A 的二缩水甘油醚的例子包括但不限于 EPON™ 树脂 825、826 和 828（购自 Resolution Performance Productions, Houston, Texas）；D. E. R.™ 330、331 和 332（购自 Dow Chemical Company, Midland, Michigan）；以及 ARALDITE™ GY6008、GY6010 和 GY2600（购自 Vantico, Brewster, New York）。

聚环氧化物树脂为双酚 F 的二缩水甘油醚的例子包括但不限于 EPON™ 树脂 862（购自 Resolution Performance Productions, Houston, Texas）；以及 ARALDITE™ GY281、GY282、GY285、PY306 和 PY307（购自 Vantico, Brewster, New York）。

单、二以及多官能度缩水甘油醚树脂的例子包括但不限于 XB4122、MY0510、TACTLX™556 和 TACTLX™742（购自 Vantico, Brewster, New York）。以及 EPON™1510、HELOXY™改性剂 107、HELOXY™改性剂 48（购自 Resolution Performance Productions, Houston, Texas）。

聚环氧化物树脂优选进行纯化，这样它们就基本上不包含离子形式。

残余卤素离子的除去可通过先使聚环氧化物与碱反应来完成。所述碱的量超过摩尔等当量，以包含可水解卤化物的材料计。所述量取决于初始聚环氧化物树脂。例如，如果不存在其它酸，那么可使用碱的理论量，以可水解卤化物的含量计，通常用百万分之几（ppm）来表示。在其它条件下，需要 100—200% 的碱。

聚环氧化物树脂可在室温下与碱混合，形成混合物，或者在其它条件下，所述聚环氧化物树脂可进行预热。因此，加热和搅动步骤可在与碱反应之前或之时发生，可同时与碱处理步骤一起发生，或者在将碱加入到所述聚环氧化物树脂之后发生。初始聚环氧化物树脂决定了该顺序。

所述碱的选择取决于所述初始聚环氧化物树脂。本发明方法中适用的碱的例子包括但不限于氢氧化物（如在水中的氢氧化钾、氢氧化钠、和氢氧化锂）、氢化物（如氢化锂、氢化钠（任选在煤油中）和氢化钾）、醇盐（如伯、仲和叔（即在四氢呋喃（THF）中的叔丁醇钾）醇盐（如乙醇钠）、碳酸盐（如碳酸钾和碳酸钠）以及季铵盐。

通常，碱强度和温度是这样的，即卤代醇接近所述环氧化物，并且在所述温度下环氧化物不聚合。例如，在一种情况下，对于表氯醇衍生的聚环氧化物树脂，在 THF 中的叔丁醇钾的适宜温度为 25℃，而树脂聚合的温度为 70℃。

人们认为非亲核碱（如氢化钠）的使用具有有益的效果，即接近卤代醇且没有与其它碱敏官能团（如酯）进行大量（水解）反应。

如果使用了非亲核碱，那么本发明方法优选包括以下步骤：（a）使用分子蒸馏技术蒸馏包含下述材料的聚环氧化物树脂得到环氧化物馏分，所述材料包含可水解卤化物；以及（b）使所述环氧化物馏分与碱反应，其中所述碱的含量超过了摩尔等当量，以含可水解卤化物的材料计。

初始蒸馏步骤除去了含羟基官能团的高分子量材料和水。所述产品在蒸馏之前可用水和二氧化碳中和，以除去残余的氢化钠，或者可在没有中和的条件下直接

蒸馏。

将所述混合物加热到适合卤代醇进行反应的温度，同时进行搅动以形成环氧化物。例如，所述混合物可使用加热炉进行加热。通常，所述混合物在 20—200℃ 之间加热 1 分钟—12 小时。但是，所述温度和时间取决于初始聚环氧化物树脂、碱强度和溶解性、所述碱对于聚环氧化物聚合反应的催化活性、以及商业使用期限。

可在聚环氧化物树脂和碱混合之后，所述碱处理步骤之前以及之时，或者与加入碱和碱处理步骤同时进行所述加热和混合。

所述混合物通常进行加热以改变粘度，进而有助于所述碱的分散。

加热后的混合物随后使用二氧化碳进行中和（如果需要的话），以形成粗产物。对于氢化物，所述中和步骤可以是不需要的。任选地，在这点上，残余的盐可通过过滤从所述粗产物中除去。

接着，使用分子蒸馏技术分离所述粗产物，得到所述产物。例如，可使用辊压（rolled）薄膜蒸发器或刮壁（wipe）薄膜蒸发器。对于辊压薄膜蒸发器，使用高效的、自清洁辊刮器系统沿着垂直加热表面分布所述粗产物，形成均匀薄膜。所述蒸发材料移动较短距离进入内容冷凝器。使用较小的真空度以及低的工作温度。（参见 UIC Inc.， “从实验室到生产的短程真空蒸馏”， 1997）。对于刮壁薄膜蒸发器，使用刮器代替所述自清洁辊刮器。

所述蒸馏条件取决于所述粗产物的沸点。

不可冷凝的材料（它们可能是原料，即聚环氧化物树脂）可在分子蒸馏过程中除去。

得到环氧化物产物具有低含量的可水解卤化物，即 1—100ppm，优选小于 10ppm，更优选小于 1ppm。

本发明组合物中的氰酸酯树脂的具体例子包括 AroCy™B—10、AroCy™M—10、AroCy™L—10、Primaset™PT—30、AroCy™XU366 和 Primaset™LECY（购自 Vantico, Brewster, New York）。

本发明组合物中的双马来酰亚胺树脂的具体例子包括 1, 2—乙二胺（ethanediamine）、1, 6—己二胺（hexanediamine）、三甲基—1, 6—己二胺、1, 4—苯二胺（benzenediamine）、4, 4'—亚甲基—双（苯胺（benzenamine））、2—甲基—1, 4—苯二胺、3, 3'—亚甲基—双（苯胺）、3, 3'—磺酰基—双（苯

胺)、4, 4' - 磺酰基一双(苯胺)、3, 3' - 氧代一双(苯胺)、4, 4' - 氧代一双(苯胺)、4, 4' - 亚甲基一双(环己胺(cyclohexanamine))、1, 3-苯二甲胺、1, 4-苯二甲胺、以及4, 4' - 环己烷一双(苯胺)及其混合物的N, N' - 双马来酰亚胺。其它N, N' - 双马来酰亚胺及其制备方法参见美国专利3562223、3627780、3839358和4468497。

市售双马来酰亚胺材料的例子包括购自 Resolution Performance Productions, Houston, TX 的商品名为“COMPIMIDE”的系列材料, 如4, 4' - 双马来酰亚氨基二苯基甲烷(“COMPIMIDE Resin MDAB”)、和2, 4' - 双马来酰亚氨基甲苯(“COMPIMIDE Resin TDAB”), 以及购自 Dexter/Quantum, San Diego, CA 的商品“Q-Bond”。

本发明组合物包含各种含量的热固性树脂, 包括大于50重量%、大于70重量%、大于80重量%、大于90重量%。通常, 本发明组合物包含大于50重量%的热固性树脂。

当使用热固性树脂时, 本发明组合物任选但优选包含一种或多种催化剂。本发明组合物中的催化剂的作用是加速热固性树脂的固化。有用的催化剂是能够加快环氧化物环氧均聚以及加快助熔剂与聚环氧化物树脂共反应的催化剂。另外, 有用的催化剂在环境条件下是潜在的, 但当加热到高于80°C或更高时能够被活化以加快反应的进行。有用的催化剂的类型包括取代的咪唑、乙酰基丙酮化物金属盐、乙酸金属盐、金属卤化物、金属咪唑络合物、以及金属胺络合物。用于上述催化剂类型的金属包括 Sc^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mo^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Cd^{2+} 、 La^{3+} 、 Hf^{4+} 、 In^{3+} 、 Tl^{1+} 、 Tl^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Pb^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Th^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Y^{3+} 、 V^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Li^{1+} 、 Be^{2+} 、 K^{1+} 、 Ca^{2+} 、 Na^{1+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、或 Ag^{1+} 。典型的催化剂包括金属咪唑络合物(如咪唑锌和咪唑铜)、以及取代的咪唑(如4, 5-二苯基咪唑)。本发明组合物包含0.02-10重量%、0.05-5重量%或0.25-2重量%的催化剂。

本发明组合物基本上不含酸酐化合物。优选的, 本发明组合物不含酸酐化合物。通常, 酸酐化合物在粘合剂组合物中用作固化剂。酸酐化合物通常用作聚环氧化物树脂的反应剂或交联剂, 并也能与含羟基的化合物反应原位形成作为助熔剂的酸。酸酐固化剂的使用以及酸助熔剂的原位生产形成许多上述问题, 如腐蚀焊接互连处,

进而降低设备的可靠性。

尽管本发明的组合物优选不含酸酐，但它们可包含一种或多种固化剂。这些固化剂包括酰亚胺、胺、羧酸、酰胺、酸酐、醇/酚、醛/酮、硝基化合物、腈、氨基甲酸酯、异氰酸酯、氨基酸/肽、硫醇、磺酰胺、半卡巴腴、肟、脲、氰醇、脲、磷酸酯/磷酸、硫代磷酸酯/硫代磷酸、膦酸酯/膦酸、亚磷酸酯、膦酰胺、或本领域普通技术人员已知的能够固化聚合物的其它试剂。

本发明的组合物可包含一种或多种热塑性树脂。所述热塑性树脂包括聚醚酰亚胺、聚醚砜、苯氧基树脂（phenoxy resin）、聚乙烯醇缩丁醛树脂、和聚苯醚、聚碳酸酯、聚酯、乙烯-乙酸乙烯酯（EVA）、聚氨酯、聚酰胺、聚烯烃及其衍生物。

本发明组合物包含小于 30 重量%、小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 5 重量%的热塑性树脂。

所述组合物包括薄膜形式的组合物。通常，热塑性树脂混入所述组合物中形成薄膜状的未充满材料。但是，任何本领域普通技术人员已知的成膜方法可应用于所述组合物，来形成薄膜状的未充满材料。成膜方法包括例如形成丙烯酸酯/环氧树脂杂混物的方法，其中在环氧单体基质中形成丙烯酸酯网状结构，以在所述环氧树脂聚合之前形成粘合剂薄膜。所述成膜方法参见美国专利 5086088、5721289、4552612 和 4612209。

本发明的薄膜状未充满组合物包括晶片施加的未充满材料和不流动的未充满材料。薄膜状未充满材料的优点包括能够在将所述晶片切成单个芯片前将薄膜施加到集成电路芯片的整个硅晶片上。这样能够将未充满材料整个施加到集成电路芯片上，而不是象非薄膜状的、不流动的未充满材料那样，将所述未充满材料单独施加到各个芯片上。

本发明组合物可包含本领域普通技术人员已知的其它添加剂。这些添加剂包括但不限于填料（如二氧化硅）；玻璃和聚合物微球、可膨胀的聚合物微球、颜料、触变剂、增韧剂、固化指示剂、阻燃剂、纤维、导电颗粒及其组合。添加剂在本发明组合物中的含量为能够有效得到所需结果的量。

通常，热固性树脂和助熔剂在加热的条件（优选在惰性气氛中）下通过搅拌混合在一起直到均匀。混合物加热的温度取决于热固性树脂与助熔剂的结构以及混合比，通常为约 100—约 180℃。但是，在某些情况下，当助熔剂例如是液体时，并不

需要再进行加热。混合所述热固性树脂和助熔剂形成混合物之后，在所述减压的条件下在热固性树脂—助熔剂混合物中混入所述催化剂。

本发明的组合物可通过经历用于使共熔焊料回流的温度分布曲线进行固化。例如，有用的温度分布曲线包括从环境温度以 90℃/分钟的速度升温到 150℃，将所述系统在等温状态下保持约 1 分钟，然后以 90℃/分钟的速度升温至 220℃—240℃，最后以 60℃/分钟的速度将所述系统冷却到环境温度。虽然优选不包含其它固化步骤，但本发明的一些实例可包括温度为 150—170℃、时间为 0.5—2 小时的后固化步骤。

本发明的组合物可通过经历用于使无铅焊料回流的温度分布曲线进行固化。例如，有用的温度分布曲线包括从环境温度以 90℃/分钟的速度升温到 180℃，将所述系统在等温状态下保持约 1.5 分钟，然后以 90℃/分钟的速度升温到 240℃—280℃，最后以 60℃/分钟的速度将所述系统冷却到环境温度。虽然优选不包含其它固化步骤，但本发明的一些实例可包括温度为 150—170℃、时间为 0.5—2 小时的后固化步骤。

本发明的助熔剂和组合物可用于各种焊接方法。这些焊接方法包括这样的方法，即将本发明的助熔剂或助熔剂组合物施加到工件的焊接部分，除去金属氧化物形成待焊接的金属表面，以及提高这些金属的冶金湿润性。这些焊接方法还包括将焊接部分加热到焊料回流温度的步骤。

工件的焊接部分包括许多金属，或任何所需的金属元件、接头。典型的工件焊接部分包括电气元件（如线路、焊接点区和焊料球），以及金属结构元件（如外壳）。工件的焊接部分通常由例如铜、锡、铅、钯、铂、银、铬、钛或镍组成。

焊接回流温度取决于焊料以及所述工件的焊接部分的冶金性质。焊料可包含但不限于锡、铅、铋、铟、镉、镓、锌、锑、铜、银、和其它焊接领域中已知的材料的合金。绝大多数焊料是锡和铅的合金。随着每个组分的百分含量的不同，其熔点也随之变化。例如，锡/铅焊料（63%的锡和 37%的铅）的焊接回流温度为 183℃，而铅/铟焊料的焊接回流温度为 220℃。无铅焊料的例子是比例为 0.5/95.5/4.0 的铜、锡和银合金，其回流温度为 217℃。本领域的普通技术人员可以得到对应于给定焊接方法中所用的材料的适当焊接温度。

本发明的组合物以及得到的粘合剂组合物可用于焊接过程中，以将具有焊料凸

起的倒装片焊接到基片上，并作为用于表面安装元件的未充满粘合剂以给表面安装元件提供环境保护。可以理解，尽管下面的讨论涉及连接到基片上的集成电路，但是使用其它型号的具有焊料凸起的表面安装元件的实例也包括在本发明的范围内。

本发明的电气元件组件及其制造方法包括提供具有多个电气终端的电气元件和具有多个电气终端（所述电气终端对应于所述电气元件的终端）的携带元件的基片。电气元件包括集成电路芯片这样的设备，每个电气终端包括例如焊料凸起。所述基片包括如印制电路板这样的基片，每个电气终端包括例如焊接点区。每个焊接点区进行金属化处理，这样就变成可焊接的以及导电的，从而在电气元件和基片之间形成了电气互连。

通过丝网印刷、模版印制、沉积预成品、或其它分布方法，所述基片选择性地涂有足够量的本发明组合物。任选地，电气元件或电气元件以及基片都涂有本发明的组合物。当本发明组合物是薄膜状时，所述薄膜通常施加到电气元件上。所述薄膜可包含空隙，以使电气终端能够穿透所述薄膜突出，或者所述电气终端可利用机械或化学方法除去覆盖在其上面的薄膜以进行曝光。接着安装所述电气元件，这样所述电气终端（即焊料凸起）就能与所述基片的电气终端（即焊接点区）对齐。通常这样施加所述组合物，使之覆盖整个电气元件表面、基片或两者都覆盖，同时包含在所述组合物中的助熔剂清除所述基片和电气元件的电气终端上的金属氧化物。以常规方法使所述组件回流，以活化所述助熔剂，还原所述焊料凸起和焊接点区上的氧化物，同时使焊料与金属助熔。在回流过程中，所述粘合剂组合物至少连接到所述凝胶点上。根据所用粘合剂体系的化学性质，可能会需要进行第二后固化操作以完全固化所述粘合剂组合物。

根据下述实施例进一步描述本发明。这些实施例并没有限制前述的本发明的范围。

测试方法

焊料铺展—纯的

通过观察所述化合物促使焊料在铜金属测试表面上的铺展能力来评价所述化合物的助熔活性。具体地，将少量（通常约 0.10 克）化合物放在 2 英寸长、1 英寸宽、0.010 英寸厚的铜金属片上。然后，将 10 个直径为 0.025 英寸的共熔焊料球（63:

37/锡：铅，w/w）放在所述化合物上，接着将所述铜测试片放在表面温度预热到 302 ° F (150°C) 的热板上。将所述铜测试片加热 1 分钟后，调整所述热板以使之表面温度达到 437 ° F (225°C)，以熔化所述焊料球（共熔物的熔点约 361 ° F (183°C)）。如果观察到所述焊料球熔化并铺展超过其原始尺寸，那么可判断所述化合物具有助熔活性，并定为“通过”等级。如果所述焊料球没有伸展超过其原始尺寸，那么所述化合物定为“失败”等级。

焊料铺展—混有聚环氧化物树脂

通过观察所述混合物促使焊料铺展在铜包层 FR-4 板（玻璃布/环氧树脂的固化复合物）上的能力来评价混合了聚环氧化物树脂的上述化合物的助熔活性，所述铜包层 FR-4 板的表面覆盖有有机焊料防腐剂（OSP）或镀金镍镀层。使用焊接掩模形成宽 0.010 英寸的直导电线。接着，沿着其宽度切割所述板，得到约 0.5 英寸宽、约 2 英寸长的小片，其导电线沿着所述 0.5 英寸的方向延伸。每个化合物都混合 RSL 1462 聚环氧化物树脂（具有低氯化物含量的聚环氧化物树脂，购自 Resolution Performance Productions, Houston, TX），其含量为 30 重量%。所述混合物溢流涂覆（flood coat）在具有导电线的样品板上，这样所述混合物的厚度就比所述焊料掩模的高度约高 0.003 英寸。接着，将 0.025 英寸直径的共熔焊料球（63：37/锡：铅，w/w）放在所述混合物中，轻轻地向下压以使之接触每条导电线。所述板通过具有下述时间/温度曲线的回流炉：以 90°C/分钟的速度从室温（20—25°C）升温到 150 °C，等温保持约 1.5 分钟，以 90°C/分钟的速率升温到 220°C—240°C，然后以 60°C/分钟的速率冷却到室温。所述曲线确保所述焊料球的温度会高于其熔融温度。如果观察到所述焊料球熔化并铺展超过其原始尺寸，那么可判断所述混合物具有助熔活性，并定为“通过”等级。如果所述焊料球并没有铺展超过其原始尺寸，那么所述混合物定为“失败”等级。无论怎样，所述焊料并没有铺展超过覆盖了聚环氧化物树脂和助熔剂化合物的混合物的导电线区域。

聚环氧化物树脂的纯化

所用的一些聚环氧化物树脂可进行纯化，以除去离子杂质（即氯离子），并使之基本上不含羟基官能团。所用的方法如前述。

制备 2, 2' - (1, 2-丙烷-双(次氮基次甲基)双酚(实施例 6))

由 1, 2-丙二胺和水杨醛制备双-Schiff 碱, 作为下述方法中的助熔剂。368 克 (3.01 摩尔) 的水杨醛 (购自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 的商品号 #S35-6) 放入装有回流冷凝器、机械搅拌和压力补偿滴液漏斗的 1 升开口反应烧瓶。从滴液漏斗以一定速率加入 111 克 (1.5 摩尔) 的 1, 2-丙二胺 (购自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 的商品号 #11749-8), 所述速率能使所述反应混合物的温度保持在 70°C 以下。加入完成后, 在环境温度 (20-25°C) 下将所述反应混合物搅拌 1 小时。将所述混合物和 250 毫升的甲苯转移到装有 Dean-Stark 收集器和回流冷凝器的 1 升圆底烧瓶。加热所述混合物以进行回流, 在所述 Dean-Stark 收集器中收集所述蒸馏物。所述蒸馏物分层两相。在回流条件下加热所述混合物, 直到不再在蒸馏物中形成相分离。拆除所述 Dean-Stark 收集器, 安装真空蒸馏头, 并在减压条件下缓慢加热所述反应混合物, 直到收集到少量蒸馏物。所述蒸馏物含水杨醛和甲苯。所述反应产物不再蒸馏。所述反应产物的红外和 NMR (在 CDCl_3 中) 分析显示所述反应产物不含水杨醛和 1, 2-丙二胺。所述反应产物有一些结晶。所述反应产物重 379 克 (1.34 摩尔)。

制备醛-胺加成物 (实施例 1-5 以及 7-13, 比较例 1-3)

由苯甲醛衍生物和芳香族或脂肪族 (二) 胺制备各种加成物作为助熔剂。术语 “(二) 胺” 表示单一或二胺加成物。对于每种加成物使用相同的方法。可使用该方法制备双-亚水杨基-1, 3-苯二胺 (实施例 2), 所述方法如下述。

在配有机械搅拌、滴液漏斗和回流冷凝器的 1 升聚合烧瓶中, 将 68.4 克 (0.633 摩尔) 1, 3-苯二胺 (购自 Aldrich Chemical Company 的商品号 P2395-4) 溶解在 400 毫升甲醇中。将在 100 毫升甲醇中的水杨醛 (154.2 克, 1.26 摩尔) 溶液逐滴加入到加热的 (40°C) 二胺溶液中。在加入过程中形成黄色的沉淀物。加入全部水杨醛溶液之后, 所述反应混合物在回流条件下加热 1 小时。关掉加热套的电源, 在搅拌条件下将所述反应混合物冷却到室温 (20-25°C)。过滤得到混合物, 并在空气干燥后收集到 190 克 (0.60 摩尔) 的黄色结晶产物。熔点 (由差示扫描量热仪在 10°C/分钟的加热速率下测得) 是 102°C。NMR 分析 (在 d_7 -DMF 中进行) 显示在

产物中不存在原料。

实施例 27—29 以及比较例 7—9 的材料

下述材料可从市场上购得，并可作为助熔剂：4, 4' - 亚环己基双酚；3, 3'-双(4-羟基苯基)-1(3H)-异苯并呋喃酮(isobenzofuranone)；以及 4, 4'-4''-次甲基-三-苯酚(全部购自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)；2-((2-巯苯基)亚氨基)甲基)苯酚(购自 TCI America, Portland, OR)；2, 2' - (1, 4-丁烷-双(次氮基次甲基)双酚和 2, 2' - (1, 6-己烷-双(次氮基次甲基))双酚(都购自 TCI America, Portland, OR)。

实施例

实施例 1—13 和比较例 1—3

评价各种化合物的助熔活性。更具体地说，根据上述“焊料铺展—纯”测试方法，评价下表 1 所述纯化合物的焊料铺展性。结果列在表 1 中。(注：使用第 9 版的《累积索引周期(1972—)》中化学文摘社制定的系统命名法命名下表 1 和 2 中所述的化合物)。

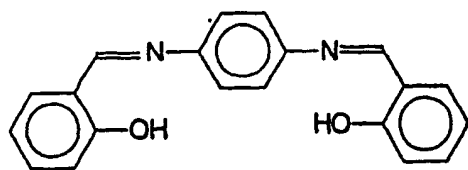
表 1: 焊料铺展—纯

实施例	化合物	结果（通过/失败）
1	2, 2' - (1, 4-亚苯基-双(次氮基次甲基)) 双酚	通过
2	2, 2' - (1, 3-亚苯基-双(次氮基次甲基)) 双酚	通过
3	2, 2' - (1, 2-亚苯基-双(次氮基次甲基)) 双酚	通过
CE1	4, 4' - (1, 2-乙烷-双(次氮基次甲基)) 双酚	失败
4	2, 2' - (1, 3-丙烷-双(次氮基次甲基)) 双酚	通过
5	2, 2' - (1, 2-乙烷-双(次氮基次甲基)) 双酚	通过
6	2, 2' - (1, 2-丙烷-双(次氮基次甲基)) 双酚	通过
7	2-((2-羟苯基)亚氨基)甲基)苯酚	通过
8	2-((苯基亚氨基)甲基)苯酚	通过
9	2-((3-羟苯基)亚氨基)甲基)苯酚	通过
10	2-((4-羟苯基)亚氨基)甲基)苯酚	通过
11	4-((2-羟苯基)亚氨基)甲基)苯酚	通过
CE2	4-((4-羟苯基)亚氨基)甲基)苯酚	失败*
12	2, 2' - (1, 2-环己基-双(次氮基次甲基)双酚 (顺/反混合物)	通过
13	2-((苯基亚甲基)氨基)苯酚	通过
CE3	N-(苯基亚甲基)-苯胺	失败

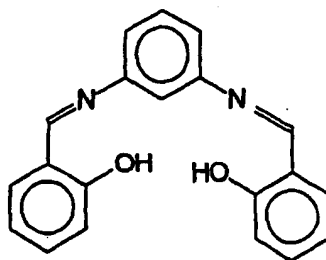
CE=比较例

*该化合物只在发生褪色指示分解之后才显示出焊料的铺展性。

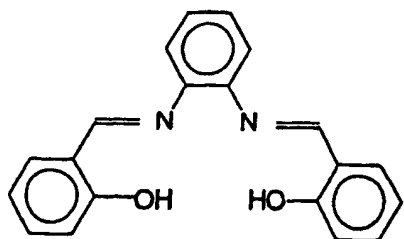
实施例 1 和 14



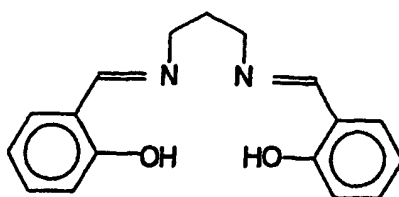
实施例 2 和 15



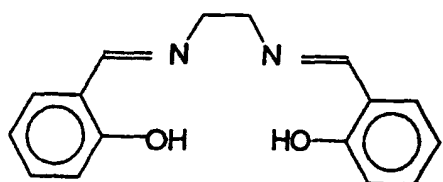
实施例 3 和 16



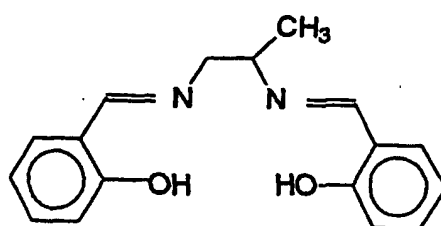
实施例 4 和 17



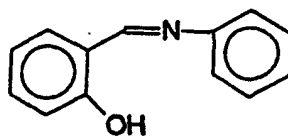
实施例 5 和 18



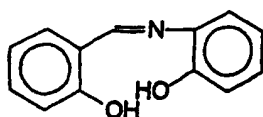
实施例 6 和 19



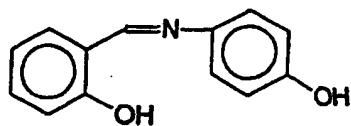
实施例 8 和 20



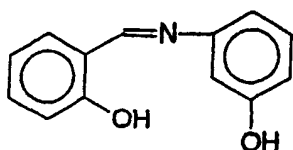
实施例 7



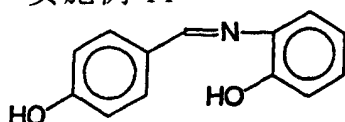
实施例 10



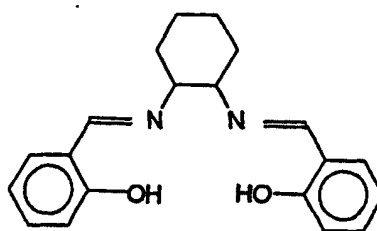
实施例 9



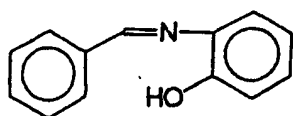
实施例 11



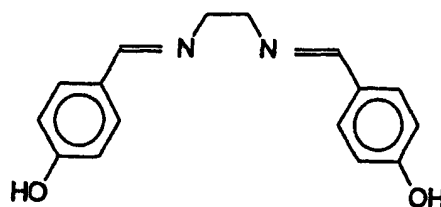
实施例 12 和 21



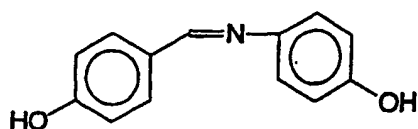
实施例 13



比较例 1 和 4



比较例 2 和 5



比较例 3

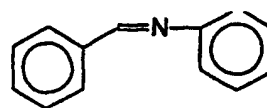


表 1 中的结果显示，具有芳香族羟基氧原子以及亚氨基且它们互相隔开两个原子（即两个碳原子）（即它们各自位于对方的 β 原子上）化合物显示出助熔活性。 β 原子指位于亚氨基的碳原子或氮原子或者两者的 β 位上的原子。这分别显示在实施例 8、13 和 7 中。

实施例 14—24 以及比较例 4—8

各种化合物混合聚环氧化物树脂，并评价其助熔活性。更具体地说，除了下述的例外情况，根据“焊料铺展—混有聚环氧化物树脂”测试方法，评价下表 2 中的化合物混合聚环氧化物树脂之后的焊料铺展性。实施例 22 和 23 使用了下述纯化的聚环氧化物树脂的、混合重量比为 1:1:1 的混合物：TACTIX™742（三官能度聚环氧化物树脂，购自 Vantico Incorporated, Brewster, NY，纯化后其具有约 150 的

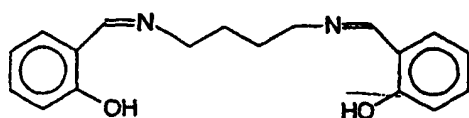
环氧等当量), EPON™828 (双酚 A 的二缩水甘油醚, 购自 Resolution Performance Productions, Houston, TX, 纯化后具有约 170 的环氧等当量), 以及 EPON™862 (双酚 F 的缩水甘油醚, 购自 Resolution Performance Productions, Houston, TX, 纯化后具有约 160 的环氧等当量)。结果列在表 2 中。

表 2: 焊料铺展—混有聚环氧化物树脂

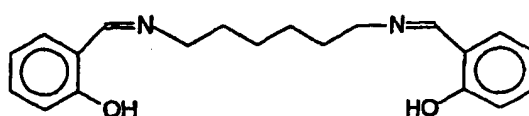
实施例	化合物	结果 (通过/失败)
14	2, 2' - (1, 4-亚苯基-双 (次氮基次甲基)) 双酚	通过
15	2, 2' - (1, 3-亚苯基-双 (次氮基次甲基)) 双酚	通过
16	2, 2' - (1, 2-亚苯基-双 (次氮基次甲基)) 双酚	通过
CE4	4, 4' - (1, 2-乙烷-双 (次氮基次甲基)) 双酚	失败
17	2, 2' - (1, 3-丙烷-双 (次氮基次甲基)) 双酚	通过
18	2, 2' - (1, 2-乙烷-双 (次氮基次甲基)) 双酚	通过
19	2, 2' - (1, 2-丙烷-双 (次氮基次甲基)) 双酚	通过
20	2- ((苯基亚氨基) 甲基) 苯酚	失败
CE5	4 (((4-羟苯基) 亚氨基) 甲基) 苯酚	失败
21	2, 2' - (1, 2-环己基-双 (次氮基次甲基)) 双酚 (顺/反混合物)	通过
22	2, 2' - (1, 2-丁烷-双 (次氮基次甲基)) 双酚	通过
23	2, 2' - (1, 6-环己烷-双 (次氮基次甲基)) 双酚	通过
CE6	4, 4' - 亚环己基双酚	失败
CE7	3, 3-双 (4-羟苯基) -1 (3H) -异苯并呋喃酮	失败
CE8	4, 4', 4''-次甲基三苯酚	失败
24	2- (((2-巯苯基) 亚氨基) 甲基) 苯酚	通过

CE=比较例

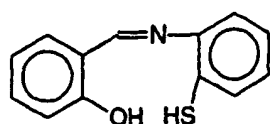
实施例 22



实施例 23



实施例 24



比较例 6

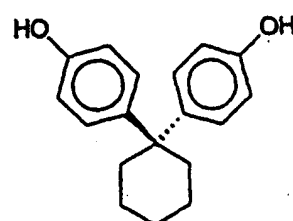
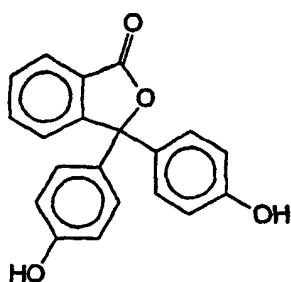
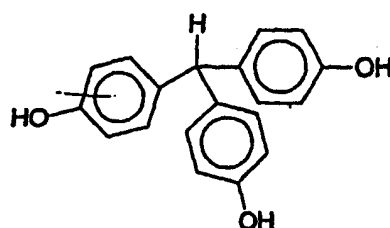


表 2 所示结果显示, 当混有聚环氧化物树脂时, 具有芳香族羟基氧原子以及亚氨基且它们互相隔开两个原子(即两个碳原子)(即它们各自位于对方的 β 原子上)的化合物显示出助熔活性。相反地, 当亚氨基和芳香族羟基的位置并不是如上述那样, 那么就没有观察到助熔活性。

比较例 7



比较例 8



助熔活性也可通过包含聚环氧化物树脂和亚氨基化合物的混合物得到, 所述亚氨基化合物具有位于所述亚氨基的每个原子(即碳原子和氮原子)的 β 原子上的含活性氢的基团, 其中所述含活性氢的基团各不相同, 即它们分别是芳香族羟基和芳香族巯基。请注意, 尽管在该测试中实施例 20 失败了, 但是它却在“焊料铺展—纯”测试通过了(参见表 1 中的实施例 8)。这表示所述化合物的纯化合物形式(如在挥发性溶剂中的溶液或分散体)是有用的, 但在聚环氧化物粘合剂组合物中就没有用了。

实施例 25

制备含本发明助熔化合物的助熔粘合剂组合物, 并用它将集成电路芯片焊接到印制电路板上。更具体地说, 混合 23.3 重量份(pbw)纯化的 EPON™828、23.3pbw

纯化的 EPON™862、23.3pbw TACTLX™742 和 30.0pbw 固体 2, 2' - (1, 2-乙烷-双(次氨基次甲基)) 双酚(所述的“亚氨基化合物”), 并在 120℃ 的温度下加热搅拌, 直到得到浅黄褐色均匀的混合物。在减压(真空泵)条件下搅拌, 将所述混合物冷却到室温(20-25℃)。在冷却过程中, 从所述混合物中沉淀出所述亚氨基化合物。接着, 在所述混合物中加入 0.5pbw 的咪唑铜(每 100pbw 的总聚环氧树脂树脂), 接着, 在室温和减压(真空泵)条件下搅拌, 得到含亚氨基化合物的助熔粘合剂组合物。

根据下述方法, 使用所述助熔粘合剂组合物将集成电路芯片焊接到印制电路测试板上, 制备五块测试板。所述助熔粘合剂组合物由注射器以小液滴的形式施加到印制电路测试板的 64 焊接点(pad)测试图形区域。所述液体在环境温度下铺展开来。所述 64 焊接点测试图形连接到双 Daisy 链测试测试图形上。使用负载为 4.4 磅(2 千克)、停留时间为 3 秒的半自动 COG 焊接机(购自 Toray Engineering Company Limited, Osaka, Japan)在室温下将硅集成电路芯片(0.200×0.200 英寸)(围绕一个表面的周长设置有共熔锡/铅焊料凸起, 其图形与电路板上的焊接点图形匹配)安装到所述印制电路板上, 这样所述芯片上的焊料凸起就与电路板上的焊接点对齐。固定了所述芯片的印制电路板通过焊料回流炉在所述焊接点以及芯片上的焊料凸起之间形成电气连接。所述焊料回流炉具有下述的时间/温度曲线: 以 90℃/分钟的速率从室温(20-25℃)升温到 150℃, 等温保持约 1.5 分钟, 再以 90℃/分钟的速率升温到 220℃-240℃, 接着以 60℃/分钟的速率冷却到室温。使用伏特计确定所有的焊料连接都是完全的(即它们显示出电气连续性)。

制备的 5 块测试电路板中的 3 块通过在 302° F (150℃) 的强制空气炉中加热 1 小时以进行后固化。接着, 使用具有下述分布曲线的热冲击测试评价所有的 5 块电路板(在-55℃保持 5 分钟, 在 5 分钟内加热到 125℃, 在 125℃保持 5 分钟, 在 5 分钟内冷却到-55℃)。循环 100 次后, 检查所述连接的电气连续性。如果发现了不连续性, 那么从所述测试室中取出所述电路板, 记录下没有产生不连续性的最后一次测试的循环次数。结果列在表 3 中。

表 3：热冲击测试结果

电路板编号	后固化（是/否）	经历的循环次数
1	是	100
2	是	1000
3	是	1100
4	否	1000
5	否	1500

表 3 所示结果说明，使用含本发明助熔化合物的粘合剂可在芯片和电路板之间得到可靠的焊接。