

电子封装固化剂苯酚 - 芳烷基型树脂的合成

王丽娟¹, 李锦春¹, 朱其仁¹, 杜新宇², 谭 伟², 吴 娟²

(1. 江苏工业学院 高分子材料重点实验室, 江苏 常州 213164; 2. 汉高华威电子有限公司, 江苏 连云港 222006)

[摘要] 以苯酚和对苯二甲醇为单体、浓盐酸为催化剂, 经 Friedel - Crafts 烷基化反应合成了苯酚 - 芳烷基型树脂。利用傅里叶变换红外光谱、核磁共振、凝胶渗透色谱等技术分别对产物的结构、相对分子质量及其分布进行了表征。表征结果显示, 经 Friedel - Crafts 烷基化反应得到的苯酚 - 芳烷基型树脂为苯酚邻、对位取代的混合物; 随苯酚用量的增加, 苯酚 - 芳烷基型树脂的相对分子质量逐渐减小, 相对分子质量分布逐渐变窄。与线型酚醛树脂相比, 苯酚 - 芳烷基型树脂中的羟基数量较少, 与环氧树脂固化后所剩的羟基数量更少, 固化后的环氧树脂塑封料具有优良的耐湿性, 24 h 的吸水率小于 0.07%。

[关键词] 苯酚; 对苯二甲醇; 盐酸催化剂; Friedel - Crafts 烷基化反应; 环氧树脂; 固化剂

[文章编号] 1000 - 8144(2009)07 - 0763 - 05

[中图分类号] TQ 322.42

[文献标识码] A

Synthesis of Phenol - Aralkyl Resin as Curing Agent for Electronic Packaging

Wang Lijuan¹, Li Jinchun¹, Zhu Qiren¹, Du Xinyu², Tan Wei², Wu Juan²

(1. Key Laboratory of Polymer Materials, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou Jiangsu 213164, China;

2. Henkel Huawei Electronics Co. Ltd., Lianyungang Jiangsu 222006, China)

[Abstract] Phenol-aralkyl resin was prepared by Friedel-Crafts alkylation of phenol and terephthalyl alcohol as monomers with hydrochloric acid as catalyst. The resin was used as curing agent in epoxy molding compounds for electronic packaging. The structure of the product resin was characterized by means of FTIR and ¹³C NMR. GPC was used to determine relative molecular mass and its distribution of the resin. Phenol-aralkyl resin obtained by Friedel-Crafts alkylation was a mixture of ortho and para substituted phenol-aralkyl resins. The more mass fraction of phenol was added, the smaller relative molecular mass and the narrower relative molecular mass distribution of the resin. The resin contained less hydroxyl groups and larger hydroxyl equivalent weight than phenolic-novolak resin. Moreover, less hydroxyl groups were left after curing with epoxy resin. Therefore after curing the water absorbency of epoxy molding compounds or electronic packaging lowered. Taking the prepared phenol-aralkyl resin as curing agent, the water absorption of the improved epoxy moulding compounds is less than 0.07% in 24 h.

[Keywords] phenol; terephthalyl alcohol; hydrochloric acid catalyst; Friedel-Crafts alkylation; epoxy resin; curing agent

集成电路封装的目的之一是为集成电路芯片提供环境保护,使其免受或少受外界环境的影响,获得一个可以承受的工作环境,使集成电路能稳定、可靠地工作^[1,2]。但塑封集成电路的塑封体与其他材料一样,可从环境中吸收或吸附水气,特别是当集成电路处于潮湿环境时,可吸收或吸附较多的水气,且在塑封体表面形成一层水膜。若集成电路的塑封体与引线框架粘附不好,尤其是塑封体抗湿性不好,水气会沿着这些缺陷进入塑封体内部,甚至到达芯片表面,腐蚀芯片的铝金属化层,导致

集成电路失效^[3~6]。塑封体主要成分有环氧树脂、固化剂、填料和脱模剂等。其中,固化剂起交联的作用,它与环氧树脂一起影响塑封体的性能。传统的电子封装材料固化剂为线型酚醛树脂,由于线型酚醛树脂的结构中苯环的密度较大,使其具有坚

[收稿日期] 2009 - 02 - 01; **[修改稿日期]** 2009 - 03 - 27。

[作者简介] 王丽娟 (1981—),女,山东省济宁市人,硕士生,电话 13401392437,电邮 1823015@sina.com。联系人:李锦春,电话 0519 - 86330093,电邮 lijinchun88@163.com。

硬、质脆的特点,当潮气进入塑封体时会引起塑封体开裂,影响电子产品的寿命。

本工作以苯酚和对苯二甲醇为单体、浓盐酸为催化剂,经 Friedel - Crafts 烷基化反应合成了苯酚 - 芳烷基型树脂;利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、核磁共振 (^{13}C NMR)、凝胶渗透色谱 (GPC)等技术分别对产物的结构、相对分子质量及其分布进行了表征,并与线型酚醛树脂固化剂的性能进行了比较。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

对苯二甲醇:纯度 99.9%,衢州市聚华特种试剂厂;苯酚:分析纯,无锡市亚盛化工有限公司;浓盐酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;线型酚醛树脂、联苯型环氧树脂:纯度 99%,明和化成株式会社;三苯基膦 (TPP):纯度 99%,日本化药公司; SiO_2 :纯度 99%,C - E Minerals 公司。

Waters Breeze Hplc 型傅里叶变换红外光谱仪:美国 Waters 公司,KB r 压片测试;BRUKER AV 500 型核磁共振仪:瑞士 Bruker 公司,126 MHz,溶剂丙酮,内标物四甲基硅烷;Waters 1515 系列凝胶渗透色谱仪:美国 Waters 公司,HR4 - HR1 - HR0.5 串联,溶剂四氢呋喃,流量 1.0 mL/min,用窄相对分子质量分布的聚苯乙烯标定;HAAKE RC90 型密炼机:德国 Hacke Schwerlastservice 公司,有效容积 50 mL。

1.2 苯酚 - 芳烷基型树脂的合成

在装有球形冷凝管、温度计、搅拌器的四口烧瓶中加入 100 g 苯酚、73 g 对苯二甲醇、5.19 g 浓盐酸,通入氮气,在 110 °C 下反应 5 h。随反应的进行,反应体系先由橙黄色稀溶液变成乳白色混浊液再

到淡黄色黏稠液。反应结束后,升温至 180 °C 减压蒸馏除去未反应的苯酚和生成的水,趁热倒出瓶中产物,冷却后即得到浅黄色固体苯酚 - 芳烷基型树脂。

1.3 固化后的环氧树脂塑封料的制备

将联苯型环氧树脂与苯酚 - 芳烷基型树脂按等物质的量混合,并加入占体系质量 84% 的 SiO_2 、2% 的 TPP 和 0.6% 的脱模剂。在 85 °C 下于密炼机中密炼 5 min。密炼后的试样注入模具中,于 175 °C、10 MPa 下压制 3 min 后,置入 175 °C 烘箱中固化 6 h 即得到固化后的环氧树脂塑封料 (EMC)。

1.4 性能测试

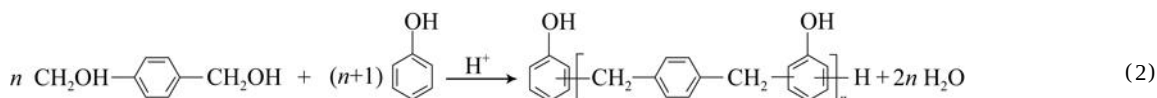
按文献 [7] 报道的方法测定 EMC 的吸水率。将制成的 80 mm × 10 mm × 4 mm 的样条真空干燥至恒重 (m_1 , g);将该样条置于 95 °C 恒温蒸馏水浴中,间隔一定时间取出,吸去表面水分,称重 (m_2 , g)。EMC 在 t 时间内的吸水率 (Q_t) 用式 (1) 进行计算。

$$Q_t = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 苯酚 - 芳烷基型树脂的合成路线

苯酚 - 芳烷基型树脂的合成路线见式 2。选择合适的单体投料比是控制产物的相对分子质量及其分布的关键之一,为确保对苯二甲醇反应完全,对苯二甲醇与苯酚的摩尔比 (r) 应小于 1。催化剂可采用质子酸、Lewis 酸。本实验选择浓盐酸为催化剂,是基于浓盐酸具有较高的催化活性和易于与产物分离的特点。反应温度一般控制在 90~120 °C 之间,若温度低于 90 °C,反应速率较慢;若温度高于 120 °C,则反应剧烈较难控制,且副产物增多。为防止苯酚氧化,用氮气进行保护。



2.2 产物的表征

2.2.1 FTIR 表征结果

对苯二甲醇和产物的 FTIR 谱图见图 1。从图 1(a) 可看出,1100 cm^{-1} 处的吸收峰归属于对苯二甲醇分子中伯醇的 C—O 键的伸缩振动;1900, 800 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于对苯二甲醇苯环上 1,4 取代基 C—H 键的弯曲振动和面外弯曲振动。从图 1(b) 可看出,原先在 1100 cm^{-1} 处的吸收峰消

失,而在 3300 cm^{-1} 处出现了酚羟基 O—H 键的特征吸收峰;原先在 1900 cm^{-1} 处的单峰变成一大一小的双峰,归属于不对称的 C—H 键的弯曲振动;原先在 800 cm^{-1} 处的吸收峰消失,在 753, 813 cm^{-1} 处出现了不对称 C—H 键的面外弯曲振动吸收峰,说明产物中既有苯酚的 1,2 取代物也有 1,4 取代物。FTIR 表征结果显示,对苯二甲醇完全参与了反应,产物为苯酚邻、对位取代的混合物。

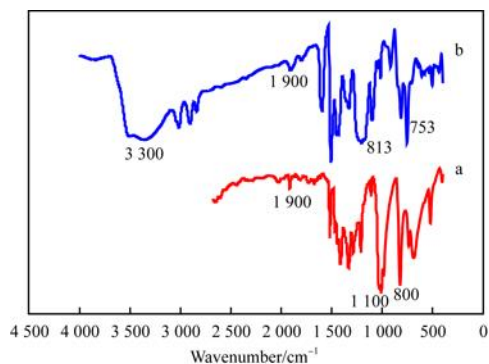


图 1 对苯二甲醇和产物的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of terephthalyl alcohol monomer (a) and product obtained by Friedel-Crafts alkylation (b).

2.2.2 ^{13}C NMR 表征结果

产物的 ^{13}C NMR 谱图见图 2。根据参考文献 [8, 9] 的报道结果可知, 图 2 中化学位移 $\delta = 150 \sim 160$ 处的组峰为取代酚 α 碳的吸收峰, 其中, $\delta = 156.63, 155.87, 154.21$ 处的 3 个峰分别归属于对位单取代、邻位单取代和双取代酚 α 碳的吸收峰; $\delta = 140.05, 140.93$ 处的峰归属于对苯二甲醇上与亚甲基相连的 α 碳吸收峰; $\delta = 128 \sim 135$ 处的峰较为复杂, 其中, $\delta = 132.37, 131.77$ 处的峰分别归属于邻、对位双取代酚的 γ 碳和 ε 碳的吸收峰, $\delta = 131.02, 130.57$ 处的峰归属于邻位单取代酚 γ 碳的

吸收峰, $\delta = 129.76, 128.77$ 处的峰归属于对苯二甲醇分子中不与亚甲基相连的 β 碳的吸收峰; $\delta = 121.25, 120.80$ 处的峰归属于邻位单取代酚对位 δ 碳的吸收峰; $\delta = 116.26$ 处的峰归属于单取代酚中未取代邻位 ε 碳的吸收峰; 在 $\delta = 40$ 附近出现了两组亚甲基吸收峰, $\delta = 41.64, 36.46$ 处的峰分别归属于连接酚对位及邻位的亚甲基中 α 碳的吸收峰; $\delta = 30$ 处的峰归属于溶剂丙酮的吸收峰。 ^{13}C NMR 的表征结果显示, 产物为苯酚邻、对位取代的混合物。

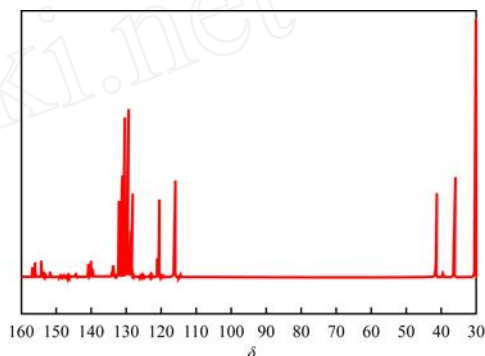
图 2 产物的 ^{13}C NMR 谱图

Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of product obtained by Friedel-Crafts alkylation

2.2.3 产物的相对分子质量及其分布

单体投料比不同时产物的 GPC 谱图见图 3。

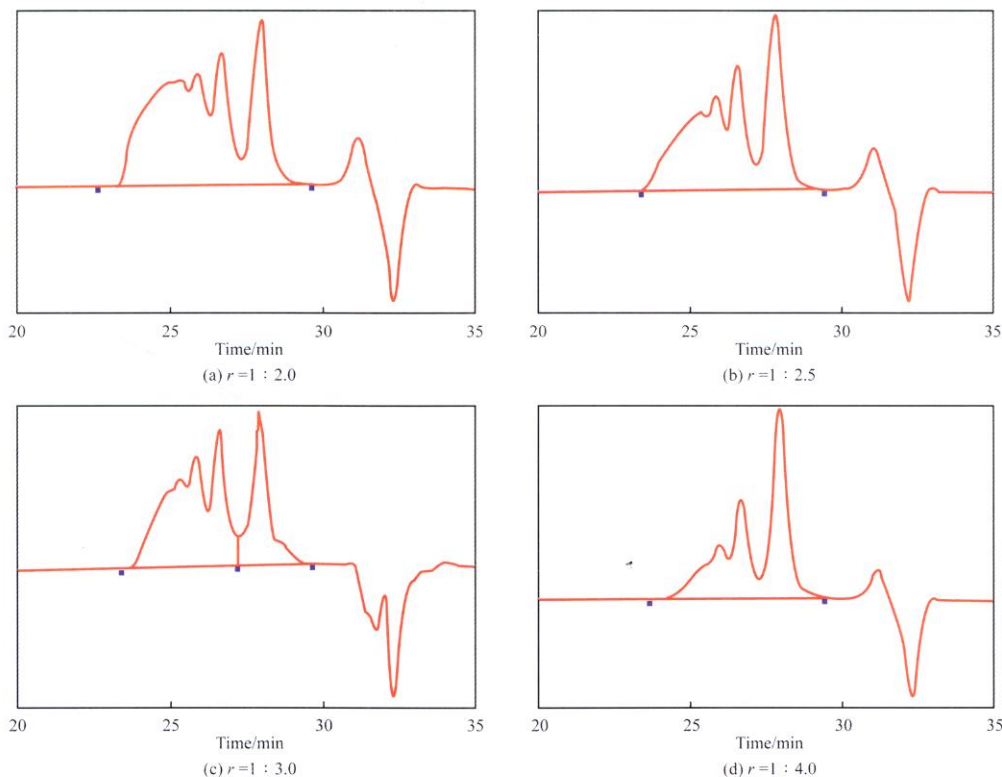


图 3 单体投料比不同时产物的 GPC 谱图

Fig. 3 GPC curves of product obtained by Friedel-Crafts alkylation with different mole ratios of terephthalyl alcohol to phenol (r).

■ Range of integral.

从图 3可看出,随苯酚用量的增加, GPC 谱图中高相对分子质量部分的峰数量逐渐减少(在 GPC 谱图中先出现的峰所对应聚合物的相对分子质量大)。这是因为随苯酚用量的增加,得到的苯酚 - 芳烷基型树脂同系物的种类逐渐减少。单体投料比不同时产物的 GPC 数据见表 1。从表 1可看出,随苯酚用量的增加,产物中聚合度 $n = 1$ 的同系物含量逐渐增加, $n = 3$ 的同系物含量逐渐降低,从而导

致产物的相对分子质量逐渐减小,相对分子质量分布逐渐变窄。

根据平均聚合度 $\bar{n}$ 与 r 的关系式(见式(3))可知,在缩聚反应中,随苯酚用量的增加, r 减小,产物的 $\bar{n}$ 也减小,故 $\bar{n}$ 减小。式(3)中的 p 表示反应程度。

$$\bar{n} = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp} \tag{3}$$

表 1 单体投料比不同时产物的 GPC 数据

Table 1 GPC data of product obtained by Friedel-Crafts alkylation with different r

r	M_n	M_w	M_w/M_n	Area of peak, %			
				$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n \geq 4$
1 : 2.0	990	1 244	1.256 565	24.12	18.81	30.75	26.32
1 : 2.5	884	1 051	1.188 914	32.06	22.49	15.96	29.49
1 : 3.0	802	908	1.132 597	47.21	21.23	15.22	16.34
1 : 4.0	737	816	1.107 191	50.03	25.58	24.39 ($n \geq 3$)	

M_n : number-average relative molecular mass; M_w : weight-average relative molecular mass; M_w/M_n : polydispersity index; n : degree of polymerization

2.3 固化剂种类对 EMC 吸水率的影响

固化剂种类对 EMC 吸水率的影响见图 4。从图 4可看出,与线型酚醛树脂相比,苯酚 - 芳烷基型树脂为固化剂时 EMC 的吸水率较低, 24 h 时吸水率仍小于 0.07%。从两种树脂的结构可看出,苯酚 - 芳烷基型树脂在主链链节上比线型酚醛树脂多一个苯环,苯酚 - 芳烷基型树脂中的羟基数量远少于线型酚醛树脂中的羟基数量,苯酚 - 芳烷基型树脂与环氧树脂反应后形成致密的网状结构使水分子不易进入材料内部,而线型酚醛树脂中含有大量的羟基,虽然一部分羟基与环氧树脂进行反应,但仍有大量的羟基残留,从而导致 EMC 的吸水率较大。

3 结论

(1)以苯酚与对苯二甲醇为单体、浓盐酸为催化剂,经 Friedel - Crafts 烷基化反应合成了苯酚 - 芳烷基型树脂,该树脂为苯酚邻、对位取代的混合物。

(2)随苯酚用量的增加,苯酚 - 芳烷基型树脂的相对分子质量逐渐减小,相对分子质量分布逐渐变窄。

(3)与线型酚醛树脂相比,苯酚 - 芳烷基型树脂为固化剂时 EMC 的吸水率较低, 24 h 的吸水率小于 0.07%。

参 考 文 献

1 Bauer C E. Micro/Chip Scale Packages and the Semiconductor Industry Road Map. In: Proceedings of the 2nd 1998 IEMT/MC Symposium. Japan: Tokyo, 1998. 302~305
2 张军营,李建华,李婧婧等. 高纯和低可水解氯含量环氧树脂的制备. 石油化工, 2005, 34(11): 1 091~1 094
3 Lowry R K, Berriche R. Moisture Uptake and Chemical Compatibility of Semiconductor Plastic Encapsulant Materials. In: Proceedings of the 2000 International Symposium on Advanced Packaging Materials. USA: Braselton, 2000. 77~82
4 Kim W G, Ryu J H. Physical Properties of Epoxy Molding Compound for Semiconductor Encapsulation According to the Coupling Treatment Process Change of Silica. J Appl Polym Sci, 1997, 7(12): 1 975~1 976
5 Kim W G, Nam T Y. Curing Characteristics of o-Cresol Novolac

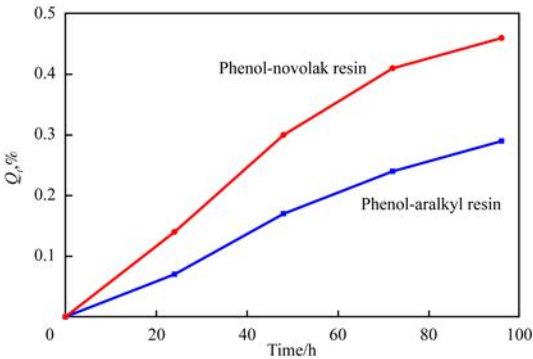


图 4 固化剂种类对 EMC 吸水率的影响

Fig. 4 Effect of different curing agents on water absorption (Q_t) of epoxy molding compound

- Epoxy Resin Modified by Bismaleimide. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34(6): 957~962
- 6 Huang E, Thompson T, Chen S. Thin Mold Array Package Waipage Control Study. In: Proceeding of the 1999 Twenty Fourth IEEE/CPM T International Manufacturing Technology Symposium. USA: Austin, 1999. 223~224
- 7 邓杰, 艾涛, 成敏苏. 中温固化、高温使用树脂体系研究. 粘接, 2007, 28(5): 4~7
- 8 Pretsch E, Bühlmann P, Affolter C. Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data. German: Springer, 2004. 3~4
- 9 黄炎明. 高分子实用剖析技术. 北京: 中国石化出版社, 1997. 9~10

(编辑 赵红雁)

·最新专利文摘·

甘油三酸酯酯交换合成生物燃料过程中得到的生物产品甘油的精制

该专利涉及含有一种或多种低沸点醇(如甲醇、乙醇、直链、支链或环状 C_{3-6} 醇等)的甘油的精制方法。该方法特别适用于从生物燃料合成中回收的粗甘油相的精制。该方法使用精馏技术除去甘油中的杂质醇。与普通方法相比,该方法可适用于原料无水或含水的情况,粗甘油中允许的水质量分数为 0.8%~5%。/US 20090137851 A1, 2009-05-28

吸水性聚氨酯泡沫的制备方法

该专利涉及一种吸水性聚氨酯泡沫的制备方法。含有脂肪族或脂环族的聚异氰酸酯、聚酯多羟基化合物、聚乙二醇(作为氢化剂)、催化剂和发泡剂的原料,在 40~130 °C 内,经过反应、发泡、硫化等过程即可制得吸水性聚氨酯泡沫。该吸水性聚氨酯泡沫含有由硫化物质形成的涂膜。原料中聚乙二醇的质量分数为 1%~10%(基于聚乙二醇和聚酯多羟基化合物的总质量),聚异氰酸酯的异氰酸盐指数为 85~100。/US 20090118387 A1, 2009-05-07

树枝状可生物降解聚合物的制备方法

该专利涉及一种树枝状可生物降解聚合物的制备方法。实验步骤:(1)在支化剂和催化剂的作用下,至少一种环状酯、环状碳酸盐酯和/或环状羧酸酐通过开环聚合得到一种大分子单体;(2)该大分子单体经缩聚作用即可得到树枝状可生物降解聚合物。该专利同时还阐述了该树枝状可生物降解聚合物的用途。/US 20090118459 A1, 2009-05-07

性能优异的聚丙烯无规共聚物的制备方法

该专利涉及一种性能优异的聚丙烯无规共聚物的制备方法。用该方法制备的聚丙烯无规共聚物具有如下特性:熔体流动指数(ISO 1133标准)(10 min)为 90~3 000 g(测试条件:温度 230 °C、负荷 2.16 kg);相对分子质量分布(M_w/M_n)小于 4;按照 FDA 标准进行测定,可提取己烷的质量分数小于 2.6%;可溶解的二甲苯质量分数小于 2.2%;核磁共振表征结果显示,全同立构五价物(mmmm)的含量大于 90%。/US 20090118451 A1, 2009-05-07

聚苯乙烯混合物的制备方法

该专利涉及一种聚苯乙烯混合物的制备方法。该聚苯

乙烯混合物至少含有一种间规聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物和苯乙烯-丁二烯苯乙烯-苯乙烯三嵌段共聚物。通过溶剂聚合法制得的聚苯乙烯混合物,具有独特的形态和所希望的物理性质。在接枝促进剂或交联剂的作用下,该聚苯乙烯混合物与橡胶混合得到改性的高冲击强度的聚苯乙烯。/US 20090118430 A1, 2009-05-07

聚合物组成

该专利涉及一种用于压力管道和管件的聚合物组成。该聚合物为乙烯和质量分数为 0.5%~5.0%的 C_{4-8} α -烯烃的共聚物。该聚合物的密度为 935~956 kg/m³,熔体流动指数(M₁₀, 10 min)为 0.15~0.50 g,动态复数黏度(η_{100})不大于 2 500 Pa·s。在 110 mm 长的 SDR11 管上根据 ISO 13479—1997,在 80 °C、0.92 MPa 下对聚合物进行耐环境应力开裂测试,结果大于 1 000 h。其中 α -烯烃是 1-己烯或 1-辛烯。/US 20090131595 A1, 2009-05-21

包含微凝胶及水溶性聚合物的水溶性组分

该专利涉及一种水溶性组分。该组分包含水溶性或水分散的微凝胶颗粒及至少一种水溶性或水分散的交联聚合物。微凝胶的含量为 0.05%~40%(以组分的干重计);交联聚合物的含量是使水溶性组分的黏度至少大于水溶性微凝胶黏度的 3 倍,或在相同的条件下水溶性组分的黏度至少大于交联聚合物黏度的 3 倍。/US 20090131578 A1, 2009-05-21

一种高酸值油脂原料制备生物柴油的方法

该专利涉及一种快速的高酸值油脂原料制备生物柴油的方法。该方法包括如下步骤:(1)在渗透汽化膜反应器内,在 50~95 °C、催化剂作用下,酸值(KOH)为 4~180 mg/g 的油脂原料与过量甲醇进行酯化反应;(2)通过膜反应器内亲水性渗透汽化膜的分离作用,连续分离出反应生成的水;(3)当油脂原料的酸值降至 1 mg/g 以下时,油脂直接进行碱催化酯交换反应。其中渗透汽化膜反应器为槽式搅拌渗透汽化膜反应器或固定床渗透汽化膜反应器。该方法生产效率高,环境污染小,预酯化后的油酯可以不分离甲醇,直接进行碱催化酯交换反应,实现了高酸值油脂预酯化和酯交换反应的连续完成。/CN 101423770, 2009-05-06