



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102159647 A

(43) 申请公布日 2011. 08. 17

(21) 申请号 200980136275. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 09. 16

C08L 83/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09J 183/04 (2006. 01)

2008-237373 2008. 09. 17 JP

H01L 33/56 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 03. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/066718 2009. 09. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02010/032870 EN 2010. 03. 25

(71) 申请人 道康宁东丽株式会社

地址 日本东京

申请人 道康宁韩国公司

(72) 发明人 藤泽丰彦 玄大涉 中西淳二

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 张钦

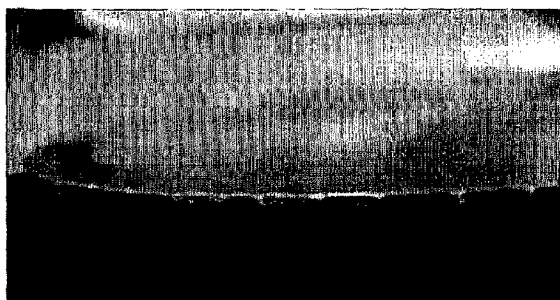
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

液体小片粘合剂

(57) 摘要

一种液体小片粘合剂,它包括:(A) 在一个分子内具有至少两个链烯基的有机基聚硅氧烷,(B) 在一个分子内具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷,(C) 氢化硅烷化反应催化剂,(D) 氢化硅烷化反应抑制剂,和(E) 可溶解组分(A)、(B) 和(D) 的有机溶剂,所述有机溶剂为液体且沸点为 180℃-400℃。此外,前述液体小片粘合剂另外包括(F) 有机硅化合物基粘合促进剂。



1. 一种液体小片粘合剂,它包括:

(A) 100 质量份在一个分子内具有至少两个链烯基的有机基聚硅氧烷,

(B) 在一个分子内具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷,其用量提供 0.5-10mol 在这一组分内的与硅键合的氢原子 /1mol 在组分 (A) 内的链烯基,

(C) 用量足以固化组分 (A) 和 (B) 的氢化硅烷化反应催化剂,

(D) 氢化硅烷化反应抑制剂,其用量足以使组分 (A) 和 (B) 在环境温度下不可固化但在施加热量的情况下可固化,和

(E) 可溶解组分 (A)、(B) 和 (D) 的有机溶剂,所述有机溶剂在环境温度下为液体且沸点为 180°C -400°C,其用量足以溶解组分 (A)、(B) 和 (D)。

2. 权利要求 1 的液体小片粘合剂,其特征在于有机溶剂是烃溶剂或聚亚烷基二醇烷基醚酯溶剂。

3. 权利要求 1 的液体小片粘合剂,其特征在于组分 (A) 是 (a-1) 在一个分子内具有至少两个链烯基的有机基聚硅氧烷树脂, (a-2) 在一个分子内具有至少两个链烯基的直链二有机基聚硅氧烷,或其中组分 (a-1) 和组分 (a-2) 的质量比为 50 : 50 到 99 : 1 的组分 (a-1) 和 (a-2) 的混合物。

4. 权利要求 1 的液体小片粘合剂,它进一步包括 (F) 0.1-10 质量份有机硅化合物基粘合促进剂 /100 质量份组分 (A)。

液体小片粘合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及硅氧烷基液体小片粘合剂用以粘合半导体芯片到半导体芯片的固定位点上。

背景技术

[0002] 非硅氧烷组合物和硅氧烷基组合物这二者被称为液体小片粘合剂用以粘合半导体芯片到半导体芯片的固定位点上。

[0003] 关于非硅氧烷组合物,导热和导电聚酰亚胺树脂公开于专利参考文献 1 中,这一导热和导电聚酰亚胺树脂通过旋涂在晶片背面上形成导热和导电的聚酰亚胺树脂层。在专利参考文献 2 中给出了聚酰亚胺基小片粘合剂,环氧基小片粘合剂,聚酰亚胺硅氧烷基小片粘合剂,和聚醚酰胺基小片粘合剂作为实例;例如通过旋涂或者采用分配器,在晶片的引线接合区域上涂布这些粘合剂。专利参考文献 3 教导了使用环氧小片粘合剂在有机基底(包装)上安装密封的器件。

[0004] 关于硅氧烷基可固化的组合物,专利参考文献 4 公开了加成反应可固化的硅橡胶组合物,其中低分子量硅氧烷的含量不大于 500ppm。专利参考文献 5 公开了一种粘合剂,它包括 (A) 在一个分子内具有至少两个与硅键合的链烯基的有机基聚硅氧烷, (B) 在一个分子内具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷, (C) 含有与硅键合的烷氧基的有机基硅化合物, (D) 有机或无机球形填料,和 (E) 催化量的铂或铂基化合物。专利参考文献 6 公开了一种粘合剂硅橡胶组合物,它包括 (1) 在一个分子内含有至少两个与硅键合的链烯基的有机基聚硅氧烷, (2) 在一个分子内含有至少两个与硅键合的氢原子的有机基氢聚硅氧烷, (3) 粘合促进剂,和 (4) 加成反应催化剂,且该组合物含有不大于 3wt% 具有 11-50 个硅原子的环状和直链低分子量非官能硅氧烷。

[0005] 然而,这些专利参考文献都没有描述硅氧烷基可固化的组合物在晶片表面上的用途。

[0006] 当根据专利参考文献 1 或专利参考文献 2 进行时,通过在晶片(它是半导体芯片的前体,即小片)的表面上旋涂,施加液体小片粘合剂(它是硅氧烷基可固化的组合物),在晶片边缘处形成晶须和纤维状材料,结果不可能进行均匀的涂布。

[0007] [专利参考文献 1] JP08-23654A

[0008] [专利参考文献 2] JP10-144703A (JP2925074B)

[0009] [专利参考文献 3] JP2005-032872A (JP3897115B)

[0010] [专利参考文献 4] JP03-157474A (JP2882823B)

[0011] [专利参考文献 5] JP07-292343A

[0012] [专利参考文献 6] JP2002-060719A

[0013] 发明公开

[0014] 本发明要解决的技术问题

[0015] 为了在晶片边缘处不形成晶须或纤维状材料的情况下产生可在整个晶片表面上

均匀涂布的小片粘合剂（它是硅氧烷基可固化的组合物），针对在晶片（它是半导体芯片的前体，即小片）的表面上旋涂施加小片粘合剂（它是硅氧烷基可固化的组合物），本发明人因此进行了深入研究。这些研究的结果发现，通过在特殊有机溶剂内的溶液形式的配制剂消除了前述问题。

[0016] 本发明的目的是提供液体小片粘合剂（它是硅氧烷基可固化的组合物），它可在整个晶片表面上均匀地涂布，且在晶片边缘处不形成晶须或纤维状材料，甚至在晶片（它是半导体芯片的前体，即小片）的表面上旋涂施加小片粘合剂（它是硅氧烷基可固化的组合物）的情况下。

[0017] 解决该技术问题的措施

[0018] 本发明涉及：

[0019] [1] 一种液体小片粘合剂，它包括：

[0020] (A) 100 质量份在一个分子内具有至少两个链烯基的有机基聚硅氧烷，

[0021] (B) 在一个分子内具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷，其用量提供 0.5-10mol 在这一组分内的与硅键合的氢原子 / 1mol 在组分 (A) 内的链烯基，

[0022] (C) 用量足以固化组分 (A) 和 (B) 的氢化硅烷化反应催化剂，

[0023] (D) 氢化硅烷化反应抑制剂，其用量足以赋予组分 (A) 和 (B) 在环境温度下不可固化但在施加热量的情况下可固化，和

[0024] (E) 可溶解组分 (A)、(B) 和 (D) 的有机溶剂，所述有机溶剂在环境温度下为液体，且沸点为 180°C -400°C，其用量足以溶解组分 (A)、(B) 和 (D)。

[0025] [1-1] 根据 [1] 的液体小片粘合剂，其特征在于含链烯基的有机基聚硅氧烷是甲基乙烯基聚硅氧烷或甲基苯基乙烯基聚硅氧烷；含与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷是甲基氢聚硅氧烷或甲基苯基氢聚硅氧烷；和氢化硅烷化反应催化剂是铂基催化剂。

[0026] [2] 根据 [1] 或 [1-1] 的液体小片粘合剂，其特征在于有机溶剂是烃溶剂或聚亚烷基二醇烷基醚酯溶剂。

[0027] [3] 根据 [1] 的液体小片粘合剂，其特征在于组分 (A) 是 (a-1) 在一个分子内具有至少两个链烯基的有机基聚硅氧烷树脂，(a-2) 在一个分子内具有至少两个链烯基的直链二有机基聚硅氧烷，或组分 (a-1) 和 (a-2) 的混合物，其中组分 (a-1) 和组分 (a-2) 的质量比为 50 : 50 到 99 : 1。

[0028] [3-1] 根据 [3] 的液体小片粘合剂，其特征在于含链烯基的硅氧烷树脂是甲基乙烯基聚硅氧烷树脂或甲基苯基乙烯基聚硅氧烷树脂，和含链烯基的直链二有机基聚硅氧烷是在两个末端处具有乙烯基的直链二甲基聚硅氧烷或直链甲基苯基聚硅氧烷。

[0029] [3-2] 根据 [3] 或 [3-1] 的液体小片粘合剂，其特征在于有机溶剂是烃溶剂或聚亚烷基二醇烷基醚酯溶剂。

[0030] [4] 根据 [1]、[1-1] 或 [2] 的液体小片粘合剂，它进一步包括 (F) 0.1-10 质量份有机基硅化合物基粘合促进剂 / 100 质量份组分 (A)。

[0031] [4-1] 根据 [3]、[3-1] 或 [3-2] 的液体小片粘合剂，它进一步包括 (F) 0.1-10 质量份有机基硅化合物基粘合促进剂 / 100 质量份组分 (A)。

[0032] 发明效果

[0033] 本发明的液体小片粘合剂可均匀地涂布在整个晶片表面上，且不在晶片边缘处形

成晶须或纤维状材料,甚至在晶片(它是半导体芯片的前体,即小片)的表面上旋涂施加液体小片粘合剂的情况下。这使得能安全且可靠地喂料到切片步骤,其中液体小片粘合剂涂布的晶片被切割成芯片形式,得到半导体芯片。

[0034] 附图简述

[0035] 图 1 是在对比例中未固化的的小片粘合剂的照片,其中未固化的的小片粘合剂在圆形硅晶片边缘处形成晶须和纤维状材料。

[0036] 图 2 是实施例中未固化的的小片粘合剂的照片,其中未固化的的小片粘合剂在圆形硅晶片边缘处没有形成晶须和纤维状材料。

[0037] 实施本发明的模式

[0038] 本发明的液体小片粘合剂包括:

[0039] (A) 100 质量份在一个分子内具有至少两个链烯基的有机基聚硅氧烷,

[0040] (B) 在一个分子内具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷,其用量提供 0.5-10mol 在这一组分内的与硅键合的氢原子 / 1mol 在组分 (A) 内的链烯基,

[0041] (C) 用量足以固化组分 (A) 和 (B) 的氢化硅烷化反应催化剂,

[0042] (D) 氢化硅烷化反应抑制剂,其用量足以赋予组分 (A) 和 (B) 在环境温度下不可固化但在施加热量的情况下可固化,和

[0043] (E) 可溶解组分 (A)、(B) 和 (D) 的有机溶剂,所述有机溶剂在环境温度下为液体,且沸点为 180°C -400°C,其用量足以溶解组分 (A)、(B) 和 (D)。

[0044] 组分 (A), 在一个分子内具有至少两个链烯基的有机基聚硅氧烷,它是本发明的液体小片粘合剂中的基本组分。在组分 (C) 的催化作用下,通过组分 (A) 内链烯基和组分 (B) 内与硅键合的氢原子之间的氢化硅烷化反应诱导的交联,发生固化。

[0045] 以下是组分 (A) 的代表性实例:(a-1) 在一个分子内具有至少两个链烯基的有机基聚硅氧烷树脂,(a-2) 在一个分子内具有至少两个链烯基的直链二有机基聚硅氧烷,以及组分 (a-1) 和 (a-2) 的混合物,其中组分 (a-1) 和组分 (a-2) 的质量比为 50 : 50 到 99 : 1。

[0046] 组分 (a-1) 在一个分子内具有至少两个和优选至少三个链烯基。它例如是支链、网状或笼状的分子结构。组分 (a-1) 可用下述平均硅氧烷单元式表示:

[0047] $R_aSiO_{(4-a)/2}(1)$

[0048] 其中 R 是 C_1-C_{10} 单价烃基,和 a 是平均值范围为 $0.5 < a < 1.7$ 的数。

[0049] R 是 C_1-C_{10} 单价烃基,且键合到有机基聚硅氧烷内的硅上。 C_1-C_{10} 单价烃基可例举烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、己基、辛基等;卤代烷基,例如 3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等;芳基,例如苯基、甲苯基、二甲苯基等;芳烷基,例如苄基、苯乙基等;和 C_2-C_{10} 不饱和脂族烃基和尤其链烯基,例如乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、1-己烯基等。在前述当中优选甲基和乙烯基,或甲基和苯基和乙烯基。

[0050] 组分 (a-1) 可例举下述(在这些式中,R 如下所述):

[0051] 含用式 $R_3SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基聚硅氧烷树脂

[0052] 含用式 $R_3SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元,用式 $R_2SiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基聚硅氧烷树脂

[0053] 含用式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基聚硅氧烷树脂

[0054] 含用式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基聚硅氧烷树脂

[0055] 含用式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基聚硅氧烷树脂 ; 和

[0056] 含用式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元、用式 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基聚硅氧烷树脂。

[0057] 含用式 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $\text{SiO}_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基聚硅氧烷树脂优选是含用式 $\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元、用式 $\text{R}^1_2\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $\text{SiO}_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基聚硅氧烷树脂。在这些式中, R^1 是不含不饱和脂族键的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 单价烃基, 且可例举烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、己基、辛基等 ; 卤代烷基, 例如 3- 氯丙基、3,3,3- 三氟丙基等 ; 芳基, 例如苯基、甲苯基、二甲苯基等 ; 芳烷基, 例如苄基、苯乙基等。 R^2 是 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 链烯基且可例举乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基和庚烯基。

[0058] 含用式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基聚硅氧烷树脂优选是用式 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元, 用式 $\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基聚硅氧烷, 其中在这些式中, R^1 和 R^2 具有与前面相同的含义。

[0059] 以下是优选的具体实例 : 含用式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $\text{SiO}_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基聚硅氧烷树脂 ; 含用 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元, 用式 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $\text{SiO}_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元的甲基乙烯基聚硅氧烷树脂 ; 和含用 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元, 用式 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $\text{SiO}_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元的甲基苯基乙烯基聚硅氧烷树脂。

[0060] 含用 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元, 用式 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元, 和用 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元的甲基苯基乙烯基聚硅氧烷树脂是含用式 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元, 用式 $\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基聚硅氧烷树脂的优选具体实例。

[0061] 组分 (a-1) 可含有少量硅烷醇基和 / 或与硅键合的烷氧基。

[0062] 组分 (a-1) 在室温下可以是液体、半固体或固体。当它是液体时, 它在 25°C 下的粘度范围优选为 100-500, 000mPa. s, 和更优选范围为 500-100, 000mPa. s。

[0063] 两种或更多种前述可结合使用作为组分 (a-1)。

[0064] 组分 (a-2), 在一个分子内具有至少两个链烯基的直链二有机基聚硅氧烷, 它通过在这一组分内的链烯基和在组分 (B) 内与硅键合的氢原子在组分 (C) 的催化作用下的氢化硅烷化反应引起的交联而固化。

[0065] 在这一组分内的链烯基可例举乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基和庚烯基, 其中优选乙烯基。不特别限制链烯基的键合位置, 和链烯基可仅仅在分子链的末端位置、仅仅在分子链的侧链位置、或者既在末端位置又在分子链的侧链位置上键合。

[0066] 在组分 (a-2) 内非链烯基的与硅键合的有机基团可例举烷基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等 ; 芳基, 例如苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等 ; 芳烷基, 例如苄

基、苯乙基等；和卤代烷基，例如 3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等；其中优选仅仅甲基或甲基加上苯基。

[0067] 以下是这一 (a-2) 的实例：

[0068] 分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷·甲基乙烯基硅氧烷共聚物，

[0069] 分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基乙烯基聚硅氧烷，

[0070] 分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷·甲基乙烯基硅氧烷·甲基苯基硅氧烷共聚物，

[0071] 分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷，

[0072] 分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基乙烯基聚硅氧烷，

[0073] 分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷·甲基乙烯基硅氧烷共聚物，和

[0074] 分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷·甲基乙烯基硅氧烷·甲基苯基硅氧烷共聚物。

[0075] 不特别限制组分 (a-2) 的粘度，但它在 25℃ 下的粘度范围优选为 10-1,000,000mPa. s, 和更优选范围为 100-100,000mPa. s。其原因如下所述：当组分 (a-2) 在 25℃ 下的粘度小于以上给出的范围的下限时，所得小片粘合剂在印刷到涂布区域周围的区域内之后会流出，从而污染线材接合垫并产生出现缺陷引线接合的危险；另一方面，当粘度超过以上给出的范围的上限时，所得小片粘合剂的处理特征劣化。可结合使用两种或更多种物质作为组分 (a-2)。

[0076] 组分 (a-1) 和组分 (a-2) 的结合可用作组分 (A)。组分 (a-1) 和组分 (a-2) 的质量比范围为 50 : 50-99 : 1, 和优选范围为 60 : 40-96 : 4。其原因如下所述：当组分 (a-1) 的质量比小于前述范围的下限时，由所得小片粘合剂得到的固化产物的物理强度下降；另一方面，当超过前述范围的上限时，由所得小片粘合剂得到的固化产物的伸长率倾向于太小。

[0077] 组分 (B)，在一个分子内具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷，它是用于组分 (A) 的交联剂。在组分 (C) 的催化作用下，组分 (B) 内与硅键合的氢原子经历与组分 (A) 内链烯基的氢化硅烷化反应诱导的交联。不特别限制在组分 (B) 内与硅键合的氢原子的键合位置，和例如与硅键合的氢原子可以仅仅在分子链的末端位置、仅仅在分子链上的侧链位置、或者既在末端位置又在分子链的侧链位置上键合。

[0078] 组分 (B) 中与硅键合的有机基团可例举烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等；芳基，例如苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等；芳烷基，例如苄基、苯乙基等；和卤代烷基，例如 3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等。优选单独的甲基或甲基加上苯基。

[0079] 不特别限制这一组分 (B) 的分子结构，和组分 (B) 可例如具有直链、部分支化的直链、支链、环状或网状分子结构，其中优选直链、部分支化的直链和支链。

[0080] 组分 (B) 可例举下述：

[0081] 分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷；

[0082] 分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷·甲基氢硅氧烷共聚物；

[0083] 分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷·甲基氢硅氧烷·甲基苯基

硅氧烷共聚物；

[0084] 分子两端均用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷；

[0085] 分子两端均用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷·甲基苯基硅氧烷共聚物；

[0086] 分子两端均用二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基苯基聚硅氧烷；

[0087] 环状甲基氢聚硅氧烷；

[0088] 含用式 $R^1_3SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元,用式 $R^1_2HSiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基氢聚硅氧烷；

[0089] 含用式 $R^1_2HSiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基氢聚硅氧烷；

[0090] 含用式 $R^1HSiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元和用式 $R^1SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元或用式 $HSiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元的有机基氢聚硅氧烷；和

[0091] 两种或更多种这些有机基氢聚硅氧烷的混合物。

[0092] 在前述式内的 R^1 是不含脂族不饱和键的单价烃基,且可具体地例举烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等；芳基,例如苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等；芳烷基,例如苄基、苯乙基等；和卤代烷基,例如 3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等。

[0093] 不特别限制组分 (B) 的粘度,但在 25℃ 下的粘度范围优选为 1-200,000mPa. s,和更优选范围为 5-50,000mPa. s。其原因如下所述：当组分 (B) 在 25℃ 下的粘度低于前述范围的下限时,由所得小片粘合剂得到的固化产物的机械强度下降；另一方面,当组分 (B) 在 25℃ 下的粘度超过以上给出的范围的上限时,其合成困难且所得小片粘合剂的处理特征劣化。

[0094] 组分 (B) 的掺入量提供 0.5-10mol,优选 0.8-5mol,和尤其优选 0.9-3mol 在组分 (B) 内的与硅键合的氢原子 /1mol 在组分 (A) 内的链烯基。其原因如下所述：当在组分 (B) 内与硅键合的氢原子 /mol 在组分 (A) 内的链烯基小于前述范围的下限时,所得液体小片粘合剂显示出固化不足的倾向；另一方面,当超过前述范围的上限时,由所得小片粘合剂得到的固化产物的物理性能随时间流逝显示出劣化。

[0095] 组分 (C),用于氢化硅烷化反应的催化剂,起到加速组分 (A) 内链烯基和组分 (B) 内与硅键合的氢原子之间的氢化硅烷化反应的作用,从而通过引起组分 (A) 和 (B) 之间交联导致固化。

[0096] 这一组分 (C) 可例举元素周期表第 8 族的贵金属催化剂,例如铂基催化剂,铑基催化剂和钯基催化剂,其中从催化性能和容易获得的角度考虑,优选铂基催化剂。这些铂基催化剂可例举下述：微细铂、铂黑、承载在微细二氧化硅上的铂,承载在活性炭上的铂,氯铂酸,四氯化铂,醇改性的氯铂酸溶液,铂 / 二烯烃络合物,氯铂酸 / 二烯烃络合物,铂 / β -二酮络合物,氯铂酸 / β -二酮络合物,铂和链烯基硅氧烷低聚物（例如,二乙烯基四甲基二硅氧烷,环状甲基乙基硅氧烷低聚物等）之间的络合物,氯铂酸和链烯基硅氧烷低聚物（例如,二乙烯基四甲基二硅氧烷,环状甲基乙基硅氧烷低聚物等）之间的络合物,和在前面描述的含铂或铂化合物的热塑性树脂（例如,聚苯乙烯树脂、尼龙树脂、聚碳酸酯树脂、有机硅树脂等）的粒度低于 10 微米的粉末。

[0097] 掺入足以通过组分 (A) 和组分 (B) 之间的氢化硅烷化反应诱导的交联引起固化

的用量的组分 (C), 亦即所谓的催化量。当组分 (C) 是元素周期表中第 8 族的贵金属催化剂时, 和尤其当它是铂基催化剂时, 具体地在本发明的小片粘合剂内掺入用量将得到优选 0.1-500ppm 质量和更优选 1-50ppm 质量在组分 (C) 内的金属量。其原因如下所述: 当组分 (C) 的掺入量小于前述范围的下限时, 所得小片粘合剂的固化速度将经历显著下降; 另一方面, 甚至当超过前述范围的上限时, 没有观察到固化速度的显著增加, 因此这是不经济的。

[0098] 由于当一起混合组分 (A)、(B) 和 (C) 时, 甚至在环境温度下开始发生固化, 因此本发明的小片粘合剂优选含有氢化硅烷化反应抑制剂。氢化硅烷化反应抑制剂是已知的且可例举炔醇类, 例如 2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、苯基丁炔醇等; 烯-炔化合物, 例如 3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔等; 不饱和二羧酸酯, 例如马来酸二甲酯、富马酸二乙酯、双(2-甲氧基-1-甲基乙基)马来酸酯等; 炔氧基硅烷类, 例如甲基{三(1,1-二甲基-2-丙炔氧基)}硅烷, 二甲基{双(1,1-二甲基-2-丙炔氧基)}硅烷等; 甲基乙烯基硅氧烷低聚物, 例如 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷等; 和苯并三唑等。

[0099] 这一氢化硅烷化反应抑制剂的掺入量将足以使得在环境温度下组分 (A) 和 (B) 不可固化, 但在施加热量时可固化, 和具体地优选掺入 10-50,000ppm 质量份, 以组分 (A)、(B) 和 (C) 的总量计。

[0100] 组分 (E) 是可溶解组分 (A)、(B) 和 (D) 的有机溶剂, 它在环境温度下为液体, 且沸点为 180°C-400°C。组分 (E) 起到能在整个晶片表面上均匀施加的作用, 甚至在晶片(它是半导体芯片的前体, 即小片)的表面上旋涂施加液体小片粘合剂的情况下。此处环境温度是平均每年的温度和通常是指 15°C。

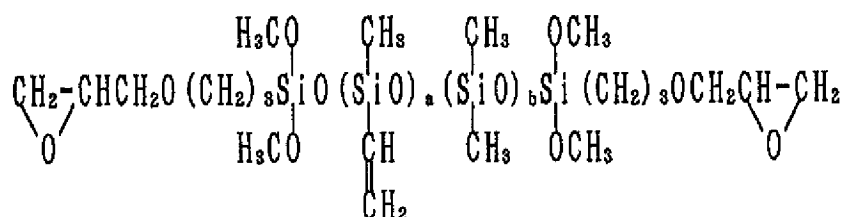
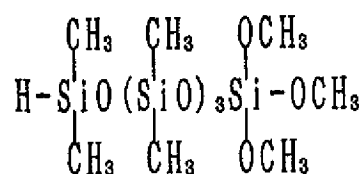
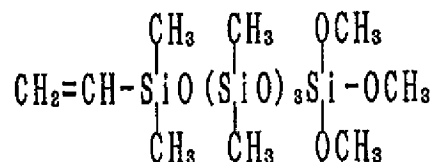
[0101] 组分 (E) 的典型实例是烃溶剂, 二苯醚溶剂, 聚亚烷基二醇二烷基醚溶剂, 和聚亚烷基二醇烷基醚酯溶剂, 它们在环境温度下为液体, 和在环境压力下的沸点为 180°C-400°C。具体实例是在环境温度下为液体且沸点为 180°C-290°C 的烷烃类, 例如十一烷、十二烷、十四烷和十五烷; 沸点为 190°C-210°C 的溶剂石脑油; 沸点为 206-208°C 的四氢萘; 沸点为 187°C 的十氢萘; 在环境温度下为液体且沸点为 270-320°C 的烷基苯类, 例如十二烷基苯; 二苯醚; 二苄醚; 二甲苯醚, 和二甘醇烷基醚类, 其中在每一情况下, 所述二甘醇烷基醚类在环境温度下为液体且沸点为 180-290°C, 这些可例举二甘醇二甲醚和二甘醇二丁醚; 和在环境温度下为液体且沸点为 180°C-290°C 的二甘醇烷基醚酯, 它们可例举沸点为 217.7°C 的二甘醇单乙醚乙酸酯, 和沸点为 246.7°C 的二甘醇单丁基乙酸酯。

[0102] 组分 (E) 的掺入量足以溶解组分 (A)、(B) 和 (D)。由于溶解度随组分 (E) 的性质以及组分 (A)、(B) 和 (D) 的性质而变化, 因此组分 (E) 的掺入量的具体规则是有问题的; 然而, 一般地可使用 1-50 质量份/100 质量份组分 (A)。

[0103] 组分 (F), 有机基硅化合物基粘合促进剂, 它起到改进对本发明的小片粘合剂在其固化过程中与之接触的晶片和/或半导体小片或半导体基底粘合性的作用。优选具有三烷氧基甲硅烷基或二烷氧基甲硅烷基的有机基硅烷和具有三烷氧基甲硅烷基或二烷氧基甲硅烷基的有机基硅氧烷低聚物。还优选有机基硅烷类和有机基硅氧烷低聚物类, 它们除了含有三烷氧基甲硅烷基或二烷氧基甲硅烷基以外, 还含有低级链烯基、氢甲硅烷基、环氧丙氧烷基、环氧基环己基烷基和甲基丙烯酰氧基烷基中的任何选择或多个选择。

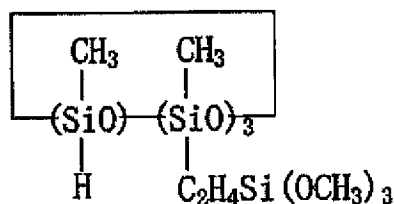
[0104] 组分 (F) 可例举烷氧基硅烷化合物, 例如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基二乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等, 和具有下述平均结构式的有机基硅氧烷低聚物。

[0105]

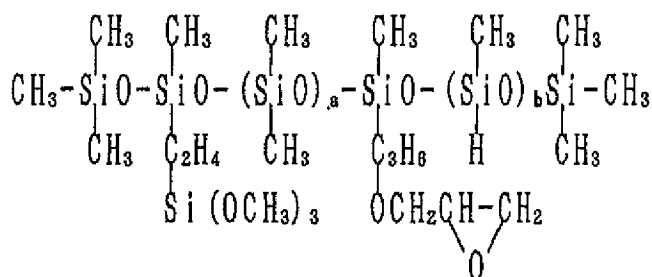


[0106] 在上式中, a 是大于或等于 1 且小于或等于 20 的数, 和 b 是大于或等于 1 且小于或等于 20 的数。

[0107]

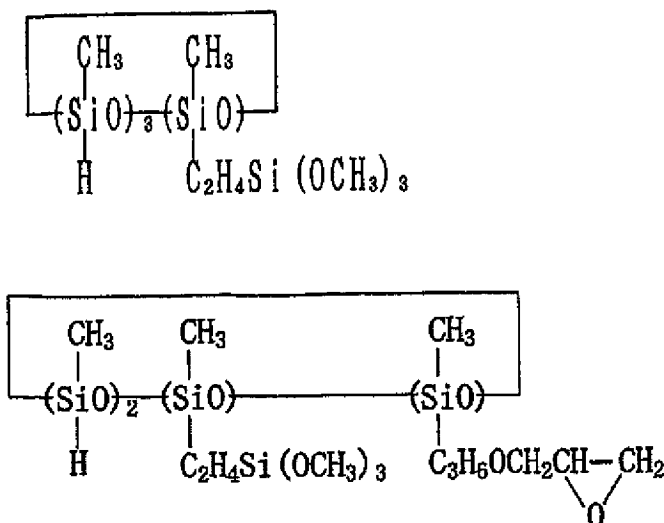


[0108]



[0109] 在上式中, a 是大于或等于 1 且小于或等于 20 的数, 和 b 是大于或等于 1 且小于或等于 20 的数。

[0110]



[0111] 在组分 (F) 的前述实例中, 优选下述, 因为它们对本发明的小片粘合剂在其固化过程中与之接触的晶片提供尤其良好的粘合性: 具有三烷氧基甲硅烷基 (其中例举三甲氧基甲硅烷基和三乙氧基甲硅烷基) 或二烷氧基甲硅烷基 (其中例举二甲氧基甲硅烷基和二乙氧基甲硅烷基) 且还具有选自低级链烯基 (其中例举乙烯基和烯丙基)、氢甲硅烷基、环氧丙氧烷基 (其中例举环氧丙氧丙基)、环氧基环己基烷基 (其中例举 3,4-环氧基环己基乙基) 和甲基丙烯酰氧基烷基 (其中例举甲基丙烯酰氧基丙基) 中的任何一个或多个的有机基硅烷和有机基硅氧烷低聚物。

[0112] 以 0.1-10 质量份/100 质量份组分 (A) 的用量掺入组分 (F), 和优选掺入 0.5-3.0 质量份/100 质量份组分 (A)。其原因如下所述: 当组分 (F) 的掺入量小于前述范围的下限时, 由所得小片粘合剂得到的固化产物没有显示出令人满意的粘合性; 另一方面, 当超过前述范围的上限时, 所得小片粘合剂具有降低的储存稳定性和/或固化产物的物理特征受到影响。

[0113] 可通过混合组分 (A)-(E) 或组分 (A)-(F) 至均匀, 制备本发明的液体小片粘合剂。为了改进储存稳定性, 可制备两种混合物, 其中组分 (B) 和 (C) 不一起存在, 然后可通过在旋涂之前混合, 制备本发明的液体小片粘合剂。

[0114] 本发明的液体小片粘合剂在 25℃ 下的粘度优选为 100-50,000mPa.s, 和更优选 500-20,000mPa.s。这是因为当这一粘度在所述范围以外时, 可旋涂性下降。在低于所述范围的下限时, 存在引线接合垫污染的危险, 这是因为在施加之后溢流导致的; 另一方面, 当超过所述范围的上限时, 易于发生在涂层内生成孔隙。

[0115] 只要不损害本发明的目的, 则本发明的液体小片粘合剂也可含有在氢化硅烷化反应可固化的有机基聚硅氧烷组合物中典型地使用的添加剂, 例如颜料、填料、热稳定剂、阻燃剂等。

[0116] 可通过在半导体晶片上旋涂, 蒸发组分 (E), 和加热到足以进行组分 (A) 和 (B) 之间交联而固化的温度, 从而固化本发明的液体小片粘合剂。

实施例

[0117] 通过实施例, 详细地解释本发明的液体小片粘合剂。在 25℃ 下测量在实施例和对比例中的粘度。在实施例和对比例中使用下述方法, 评价小片粘合剂的性能。

[0118] [液体小片粘合剂的粘度]

[0119] 使用流变计(获自 TA Instruments Japan 的 AR550),在 10(1/s) 的剪切速度下,测量液体小片粘合剂的粘度。

[0120] [在晶片边缘处晶须和纤维状材料存在与否]

[0121] 在直径 4 英寸的圆形硅片中心上滴加液体小片粘合剂。然后使用旋涂器(2500rpm),进行涂布,以提供厚度为 40 微米的液体小片粘合剂。然后肉眼评价在晶片边缘处是否形成晶须和 / 或纤维状材料。

[0122] [由液体小片粘合剂得到的固化产物的拉伸强度和伸长率]

[0123] 将液体小片粘合剂倾倒在模具框内,和在上表面保持敞开的同时,通过在对流烘箱内在 100℃ 下加热 1 小时,蒸发溶剂。然后通过 175℃ 下加热 1 小时,固化小片粘合剂,制造具有根据 JIS K6251-1993(“Tensile Testing Methods for Vulcanized Rubber”)规定的 #3 哑铃形状的固化产物。然而,厚度为 0.6mm±0.2mm。根据 JIS K 6251-1993 规定的方法,测量这一固化产物的拉伸强度和伸长率。

[0124] [液体小片粘合剂的粘合性]

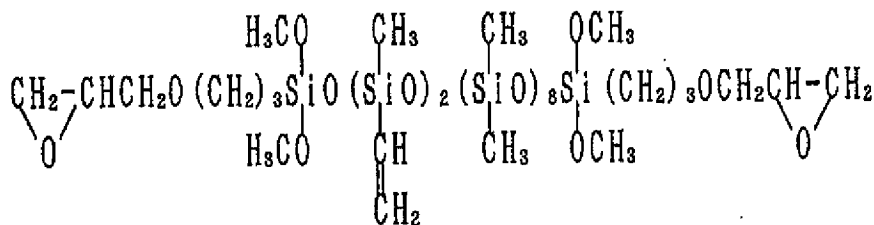
[0125] 在铝片上涂布液体小片粘合剂,并通过对流烘箱内在 100℃ 下加热小时,蒸发溶剂。然后,使用单独的铝片,将它夹在一起,以便提供 1mm 的厚度,并通过对流烘箱内加热 60 分钟,固化小片粘合剂,产生粘合试样。根据 JIS K 6850:1999 “Adhesives-Determination of tensile lap-shear strength of rigid-to-rigid bonded assemblies” 中规定的方法,测量这一粘合剂试样的拉伸剪切粘合强度。

[0126] 实施例 1

[0127] 将下述物质引入到混合器内并混合:75 质量份含式 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元,用式 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元,和用式 $\text{SiO}_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元的甲基乙烯基聚硅氧烷树脂(乙烯基含量=2.01%质量),和 25 质量份分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷(粘度=2000mPa.s,乙烯基含量=0.23%质量)。引入 13 质量份十二烷(沸点=216℃),并进行混合,产生均匀的溶液。将下述物质加入到这一溶液中:5.7 质量份分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷(粘度=20mPa.s,与硅键合的氢原子含量=1.5%质量)(这一用量在这一甲基氢聚硅氧烷内提供 1.5mol 与硅键合的氢原子 / 1.0mol 在前述有机基聚硅氧烷混合物内的乙烯基),

[0128] 1.0 质量份用下述平均结构式表示的有机基硅化合物:

[0129]



[0130] 和 0.30 质量份 1-乙炔基-1-环己醇,即 ETCH。在室温下混合 10 分钟之后,添加 0.23 质量份铂 / 1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物(这一用量提供 2.5ppm 质量在所考虑的小片粘合剂内的铂金属),并在室温下进行混合 30 分钟,产生液体小片粘合剂。如上所述评价这一小片粘合剂的特征并在表 1 中报道了结果。

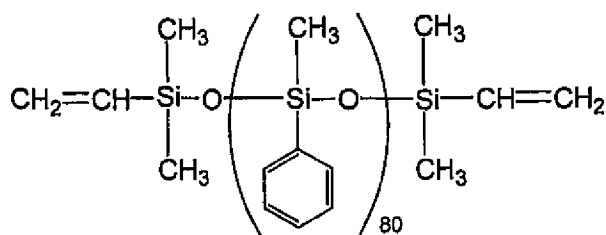
[0131] 实施例 2

[0132] 使用与实施例 1 相同的条件,制备液体小片粘合剂,但在这一情况下,使用 13 质量份 MICSOL 2100 (MICSOL 2100 是获自 Mi chang Oil Ind. Co., Ltd. 的烷属烃溶剂的商品名,其沸点 = 194-249℃) 替代 13 质量份实施例 1 中使用的十二烷。如上所述评价这一小片粘合剂的特征,并在表 1 和 2 中报道了结果。

[0133] 实施例 3

[0134] 将下述物质引入到混合器内并混合:70 质量份用平均硅氧烷单元式: $(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.75}[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_{0.15}[(CH_2=CH)CH_3SiO_{2/2}]_{0.10}$ 表示的甲基苯基乙烯基聚硅氧烷树脂(乙烯基含量 = 2.3% 质量,质均分子量 = 7000,软化点 = 150℃)和 30 质量份用下述平均结构式给出的分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基苯基聚硅氧烷(粘度 = 60,000mPa. s, 乙烯基含量 = 0.49% 质量):

[0135]



[0136] 然后将 14 质量份 Tetralin (Tetralin 是 Cognis IP Management Gesellschaft mit **beschränkter** Haftung 的四氢萘的注册商标) 引入到该混合物中,并进行混合,产生均匀的溶液。

[0137] 将下述物质加入到这一溶液中:15 质量份在一个分子内含有 6 个与硅键合的氢原子的用平均硅氧烷单元式 $(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.40}[(CH_3)_2HSiO_{1/2}]_{0.60}$ 表示的甲基苯基氢聚硅氧烷(与硅键合的氢原子含量 = 0.66% 质量,这一用量提供 1.5mol 在这一甲基苯基氢聚硅氧烷内与硅键合的氢原子 / 1.0mol 在前述有机基聚硅氧烷混合物内的乙烯基),1.0 质量份 N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷,和 3.0 质量份甲基{三(1,1-二甲基-2-丙炔氧基)}硅烷。在室温下混合 10 分钟之后,添加 0.45 质量份铂 / 1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物(这一用量在所考虑的小片粘合剂内提供 5ppm 质量的铂金属),并在室温下进行混合 30 分钟,产生液体小片粘合剂。如上所述评价这一液体小片粘合剂的特征并在表 1 中报道了结果。

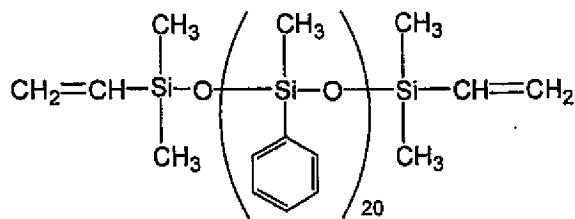
[0138] 实施例 4

[0139] 使用与实施例 3 相同的条件,制备液体小片粘合剂,但在这一情况下,使用 14 质量份二甘醇单乙醚乙酸酯(沸点 = 217.4℃)替代 14 质量份实施例 3 中所使用的 Tetralin。如上所述评价这一液体小片粘合剂的特征,并在表 1 中报道了结果。

[0140] 实施例 5

[0141] 将下述物质引入到混合器内并混合:93 质量份用平均硅氧烷单元式 $(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.75}[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_{0.20}[(CH_2=CH)CH_3SiO_{2/2}]_{0.05}$ 表示的甲基苯基乙烯基聚硅氧烷树脂(乙烯基含量 = 1.2% 质量,质均分子量 = 7000,软化点 = 150℃)和 7.0 质量份用前述平均结构式表示的分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基苯基聚硅氧烷(粘度 = 2000mPa. s, 乙烯基含量 = 1.7% 质量):

[0142]



[0143] 然后添加 17 质量份 Swasol 1800 (Swasol 1800 是获自 Maruzen Petrochemical Co., Ltd. 的溶剂石脑油的商品名, 沸点 195–250°C), 并进行混合, 产生均匀的溶液。

[0144] 将下述物质加入到这一溶液中: 12 质量份在一个分子内含有 6 个与硅键合的氢原子的用平均硅氧烷单元式 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_{0.40}[(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}]_{0.60}$ 表示的甲基苯基聚硅氧烷 (与硅键合的氢原子含量 = 0.66% 质量, 这一用量提供 1.7mol 在这一甲基苯基氢聚硅氧烷内与硅键合的氢原子 / 1.0mol 在前述有机基聚硅氧烷混合物内的乙烯基), 1.0 质量份 N- 苯基 -3- 氨丙基三甲氧基硅烷, 和 4.7 质量份甲基 { 三 (1,1- 二甲基 -2- 丙炔氧基) } 硅烷。在室温下混合 10 分钟之后, 添加 0.45 质量份铂 / 1,3- 二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物 (这一用量在所考虑的小片粘合剂内提供 5ppm 质量的铂金属), 并在室温下进行混合 30 分钟, 产生液体小片粘合剂。如上所述评价这一液体小片粘合剂的特征并在表 1 中报道了结果。

[0145] 对比例 1

[0146] 以与实施例 1 一样制备液体小片粘合剂, 但在这一情况下不添加实施例 1 中添加的十二烷。然而, 小片粘合剂太粘稠和不可能测量粘度, 也无法进行旋涂。

[0147] 对比例 2

[0148] 以与实施例 1 一样制备液体小片粘合剂, 但在这一情况下使用二甲苯 (沸点 = 144°C) 替代实施例 1 中所使用的十二烷。如上所述评价这一液体小片粘合剂的特征并在表 1 和 2 中报道了结果。

[0149] 对比例 3

[0150] 以与实施例 1 一样制备液体小片粘合剂, 但在这一情况下使用 1,3,5- 三甲基苯 (沸点 = 165°C) 替代实施例 1 中所使用的十二烷。如上所述评价这一液体小片粘合剂的特征并在表 1 中报道了结果。

[0151] 对比例 4

[0152] 以与实施例 3 一样制备液体小片粘合剂, 但在这一情况下使用甲苯 (沸点 = 110.6°C) 替代实施例 3 中所使用的 Tetralin。如上所述评价这一液体小片粘合剂的特征并在表 1 中报道了结果。

[0153] 表 1

[0154]

	实施例					对比例		
	1	2	3	4	5	2	3	4
粘 度 (MPa. s)	6000	8000	1000	1000	3000	5500	6000	1000
形成晶须或 纤维状材料	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	3/3	2/3	3/3

[0155] 表 2

[0156]

		实施例 2	对比例 2
拉伸强度	MPa	6.6	7.0
伸长率	%	93	125
拉伸剪切粘合强度	N/cm ²	198	139

[0157] 本发明的小片粘合剂可用作粘合剂用于粘合半导体芯片到用于半导体芯片的连接位点上,和尤其可用于旋涂施加到晶片(它是半导体芯片的前体,即小片)的表面上。

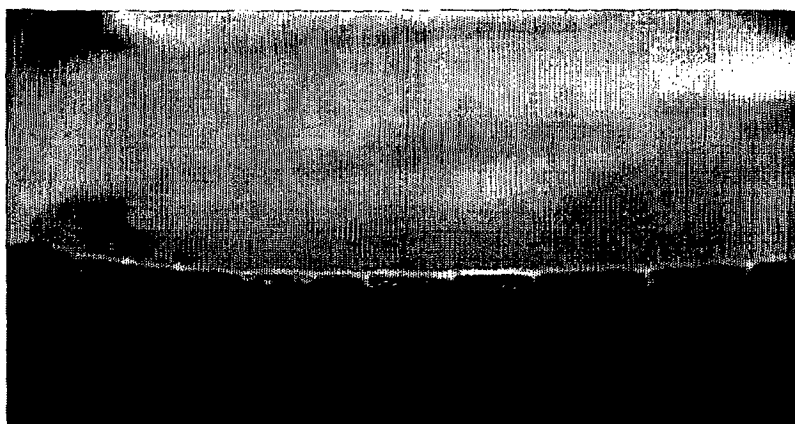


图 1

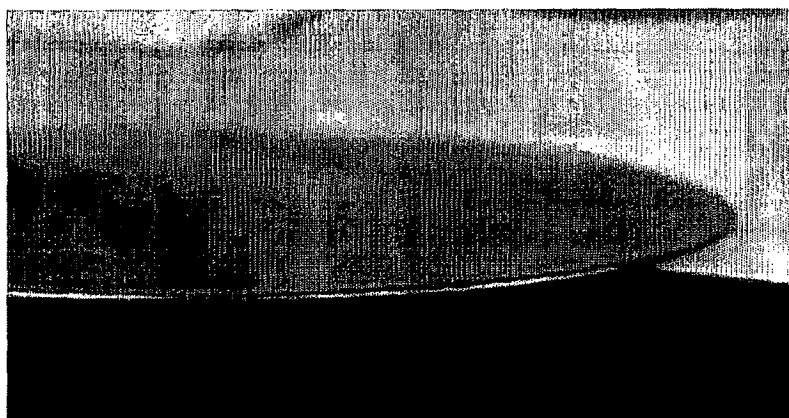


图 2