



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104039913 B

(45)授权公告日 2017.08.22

(21)申请号 201280053590.3

专利权人 汉高日本株式会社

(22)申请日 2012.10.12

(72)发明人 杉浦阳子 堀口祐介 佐野美惠子
G·黄

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104039913 A

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(43)申请公布日 2014.09.10

代理人 祁丽 于辉

(30)优先权数据

61/554,698 2011.11.02 US

(51)Int.Cl.

C09J 11/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.30

C09J 201/02(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/059961 2012.10.12

(56)对比文件

CN 1235615 A,1999.11.17,

CN 1235615 A,1999.11.17,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/066597 EN 2013.05.10

WO 2011090038 A1,2011.07.28,

JP 2006219526 A,2006.08.24,

(73)专利权人 汉高知识产权控股有限责任公司

地址 德国杜塞尔多夫

审查员 高敏

权利要求书2页 说明书18页 附图4页

(54)发明名称

用于电子部件的粘合剂

(57)摘要

本发明提供一种用于预施加的底部填充密封剂的粘合剂组合物,其包含:(a)具有一个或多个选自由乙烯基、马来酰亚胺基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基及烯丙基组成的群组的官能团的自由基聚合单体,(b)具有极性基团的聚合物,(c)填料,及(d)热自由基引发剂。

1. 一种用于预施加的底部填充密封剂的粘合剂组合物,其包含,基于所述粘合剂组合物的总重量:

(a) 1-50重量%的具有一个或多个选自由乙烯基、马来酰亚胺基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基及烯丙基组成的群组的官能团的可自由基聚合单体,

(b) 1-30重量%的具有极性基团的聚合物,所述极性基团选自由羟基、羧基、(甲基)丙烯酰基及环氧基组成的群组,且所述聚合物具有10,000到1,000,000范围内的重均分子量,

(c) 10-80重量%的填料,所述填料的平均颗粒直径为小于 $1\mu\text{m}$,及

(d) 0.01-10重量%的热自由基引发剂,

其中,所述粘合剂组合物呈已经B-阶段化的膜的形式,膜的厚度为不小于 $5\mu\text{m}$ 且不大于 $100\mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中所述热自由基引发剂(d)是有机过氧化物。

3. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其层压于支撑带上。

4. 一种制造膜形状粘合剂组合物的方法,所述方法包括以下步骤:将液体形式的粘合剂组合物施加于支撑衬底上,并使施加的粘合剂组合物B阶段化;

其中,所述粘合剂组合物包含,基于所述粘合剂组合物的总重量:

(a) 1-50重量%的具有一个或多个选自由乙烯基、马来酰亚胺基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基及烯丙基组成的群组的官能团的可自由基聚合单体,

(b) 1-30重量%的具有极性基团的聚合物,所述极性基团选自由羟基、羧基、(甲基)丙烯酰基及环氧基组成的群组,且所述聚合物具有10,000到1,000,000范围内的重均分子量,

(c) 10-80重量%的填料,所述填料的平均颗粒直径为小于 $1\mu\text{m}$,及

(d) 0.01-10重量%的热自由基引发剂。

5. 一种具有粘合剂层的晶片,其包含处于已经B阶段化的状态并且层压于晶片的元件形成面上的根据权利要求1所述的粘合剂组合物。

6. 根据权利要求5所述的具有粘合剂层的晶片,其进一步包含层压于所述粘合剂层上的支撑带。

7. 一种制造具有粘合剂层的晶片的方法,所述方法包括以下步骤:将液体形式的粘合剂组合物施加于晶片的元件形成面上,并使施加的粘合剂组合物B阶段化;

其中,所述粘合剂组合物包含,基于所述粘合剂组合物的总重量:

(a) 1-50重量%的具有一个或多个选自由乙烯基、马来酰亚胺基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基及烯丙基组成的群组的官能团的可自由基聚合单体,

(b) 1-30重量%的具有极性基团的聚合物,所述极性基团选自由羟基、羧基、(甲基)丙烯酰基及环氧基组成的群组,且所述聚合物具有10,000到1,000,000范围内的重均分子量,

(c) 10-80重量%的填料,所述填料的平均颗粒直径为小于 $1\mu\text{m}$,及

(d) 0.01-10重量%的热自由基引发剂。

8. 一种制造具有粘合剂层的晶片的方法,所述方法包括以下步骤:将根据权利要求1所述的膜形状粘合剂组合物层压于晶片的元件形成面上。

9. 一种具有粘合剂的线路板,其包含处于已经B阶段化的状态并且层压于线路板上的根据权利要求1所述的粘合剂组合物。

10. 一种制造具有粘合剂的线路板的方法,所述方法包括以下步骤:将液体形式的粘合剂组合物施加于线路板上,并使施加的粘合剂组合物B阶段化;

其中,所述粘合剂组合物包含,基于所述粘合剂组合物的总重量:

(a) 1-50重量%的具有一个或多个选自由乙烯基、马来酰亚胺基、丙烯酰基、甲基丙烯酸酯基及烯丙基组成的群组的官能团的可自由基聚合单体,

(b) 1-30重量%的具有极性基团的聚合物,所述极性基团选自由羟基、羧基、(甲基)丙烯酸酯基及环氧基组成的群组,且所述聚合物具有10,000到1,000,000范围内的重均分子量,

(c) 10-80重量%的填料,所述填料的平均颗粒直径为小于1 μ m,及

(d) 0.01-10重量%的热自由基引发剂。

11. 一种电子装置,其通过使用根据权利要求1所述的粘合剂组合物制造。

12. 一种制造电子装置的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 将根据权利要求5所述的具有粘合剂层的晶片切割,以将所述晶片分割成半导体芯片,及

(b) 将分割的半导体芯片置于线路板上,以使所述线路板的电路面与所述半导体芯片的所述粘合剂层面对面,并实施热压结合以产生电连接。

13. 一种制造电子装置的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 使根据权利要求5所述的具有粘合剂层的晶片的背面减薄,

(b) 将减薄的具有所述粘合剂层的晶片切割,以将所述晶片分割成半导体芯片,

(c) 将分割的半导体芯片置于线路板上,以使所述线路板的电路面与所述半导体芯片的所述粘合剂层面对面,并实施热压结合以产生电连接。

14. 一种制造电子装置的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 使根据权利要求6所述的具有粘合剂层的晶片的背面减薄,

(b) 将减薄的具有所述粘合剂层的晶片切割,以将所述晶片分割成半导体芯片,

(c) 将分割的半导体芯片置于线路板上,以使所述线路板的电路面与所述半导体芯片的所述粘合剂层面对面,并实施热压结合以产生电连接。

15. 一种制造电子装置的方法,所述方法包括以下步骤:将半导体芯片置于根据权利要求9所述的具有粘合剂的线路板上,以使所述线路板的电路面与所述半导体芯片的元件形成面为面对面,并实施热压结合以产生电连接。

用于电子部件的粘合剂

[0001] 相关申请案交叉参考

[0002] 本申请主张2011年11月2日提交的美国专利申请案第61/554,698号的优先权,其内容以引用的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及可在半导体芯片的倒装芯片(flip chip)安装中用于预施加应用的粘合剂组合物,涉及具有粘合剂层的电子部件及使用粘合剂组合物的电子装置及其制造方法。

背景技术

[0004] 作为半导体芯片的安装技术,已知直接将半导体芯片连接在板上的倒装芯片技术。在倒装芯片安装中,半导体芯片经由在半导体芯片的元件形成面(有源电路面)上形成的电极(凸块)连接到线路板。出于加强结合位点及提高结合可靠性的目的,通常在结合面之间填充底部填充材料(其为粘合剂树脂组合物)。

[0005] 毛细管底部填充作为填充底部填充材料的方法已知。这种方法包括以下步骤:使线路板与芯片上的电极电连接,在芯片的一个或多个侧上施加液体树脂组合物,并使树脂组合物通过毛细管作用流动到线路板与芯片之间的空隙中。固化后,底部填充材料作为封装剂。然而,毛细管底部填充系统的缺点在于,与最优可行密封相比,它需要较长时间,因为难以在短时间内将树脂均匀地注入精细电极之间的空间中。

[0006] 为解决这个问题,已知一种方法,其中将膜或膏糊形式的粘合剂置于板上,随后安装半导体芯片,并同时实施电极结合及密封。在电子装置的制造中,这种方法需要将粘合剂提供于板上的步骤。

[0007] 从进一步缩减安装过程的角度来看,已知使用预施加的底部填充密封剂(PAUF)的方法。这种方法的特征在于,在制造电子装置中使用预先装备有B阶段的粘合剂组合物的电子部件。“B阶段的”是指粘合剂组合物中的任何溶剂已经蒸发掉及/或粘合剂部分地固化,因此粘合剂组合物不发粘。例如,使用具有粘合剂层的晶片,在晶片的一个面上预先具有B阶段的粘合剂组合物。随后,将具有粘合剂层的晶片通过切割分割成半导体芯片,将分割的半导体芯片安装并结合在板上以制造电子装置。或者,电子装置可通过使用装备有B阶段的粘合剂组合物的线路板来制造。对于线路板的制造者来说,这种方法促进UPH(即每小时产出(unit per hour):每小时的生产量)的增加,因为在制造电子装置中可省略将树脂组合物施加到线路板上的步骤。而且,当半导体芯片是多堆叠时,使用预施加的底部填充密封剂由于易于处理而具有优势;例如,不需要施加粘合剂的步骤并且施加的粘合剂没有操作变化。

[0008] 作为用于底部填充的粘合剂,已知包含环氧树脂的粘合剂。已经研发出多种环氧树脂并投入使用,因为包含环氧树脂的粘合剂具有对多种衬底具有高粘着性以及出色的机械强度及绝缘的优点。

[0009] 然而,含有环氧树脂的粘合剂由于逐渐进行固化反应而具有短的适用期(pot life)。出于这个原因,装备有含有环氧树脂的粘合剂作为预施加的底部填充密封剂的电子部件不适于随后经历若干个步骤以制造半导体的方法。在倒装芯片技术中,设置安装过程的条件也有许多问题。例如,使用包含环氧树脂的粘合剂需要长时间的热压结合,因为环氧树脂需要长的固化时间,并且,由于反应热较高而难以控制各安装步骤中的温度。此外,含有环氧树脂的粘合剂具有较高的氯浓度(源自源材料的生产),氯可腐蚀用于电子材料中的金属。

发明内容

[0010] 本发明提供粘合剂组合物,所述组合物解决使用上述传统粘合剂时的问题并且提高电子装置的生产率。此外,本发明提供具有通过使用所述粘合剂组合物产生的粘合剂层的电子部件、通过使用所述电子部件制造的电子装置以及其制造方法。

[0011] 本发明涉及用于预施加的底部填充密封剂的粘合剂组合物,所述组合物包含(a)具有一个或多个选自由乙烯基、马来酰亚胺基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基及烯丙基组成的群组的官能团的可自由基聚合单体;(b)具有极性基团的聚合物,(c)填料,及(d)热自由基引发剂。

[0012] 在一个实施方案中,具有极性基团的聚合物上的极性基团选自由羟基、羧基、(甲基)丙烯酰基及环氧基组成的群组。在另一个实施方案中,极性基团具有10,000到1,000,000范围内的重均分子量。

[0013] 典型地,填料具有小于1 μ m的平均颗粒直径。

[0014] 在另一个实施方案中,自由基引发剂是有机过氧化物。

[0015] 粘合剂组合物可呈液体的形式或呈膜的形式。当呈膜的形式时,可将粘合剂组合物层压到支撑带上,此后,使粘合剂组合物B阶段化。“B阶段化”是指将粘合剂组合物加热到组合物中含有的各个成分不主动开始反应(固化)的程度,但是通过将任何溶剂挥发使得粘合剂组合物干燥,即,不发粘。在其它情况下,使粘合剂B阶段化到不发粘状态是通过部分固化或硬化(setting up)来实现。

[0016] 在一个实施方案中,使晶片的背面减薄;这通常通过研磨或激光去除多余的厚度来实现。

[0017] 在其它实施方案中,本发明是制造具有粘合剂层的晶片的方法,所述方法包括以下步骤:将液体粘合剂组合物施加到晶片的元件形成面上,并使施加的粘合剂组合物B阶段化。或者,当粘合剂组合物呈膜形式时,所述方法包括将膜形式的粘合剂层压到晶片的元件形成面上的步骤。

[0018] 在其它实施方案中,本发明是具有处于B阶段状态并层压于线路板上的上文公开的粘合剂组合物的线路板;通过使用上述粘合剂组合物制造的电子装置;及通过使用具有上述粘合剂组合物的晶片制造的电子装置。

[0019] 在其它实施方案中,本发明是制造电子装置的方法,所述方法包括以下步骤:将具有粘合剂组合物的晶片切割以将晶片分割成半导体芯片;将分割的半导体芯片置于线路板上,以使线路板的电路面与半导体芯片的粘合剂层面对面;及实施热压结合以产生电连接。在另一个实施方案中,在切割步骤之前使晶片的背面减薄。

[0020] 在另一个实施方案中,本发明是制造电子装置的方法,所述方法包括以下步骤:使具有上述粘合剂层的晶片的背面减薄;将减薄的具有粘合剂层的晶片切割以将晶片分割成半导体芯片;将分割的半导体芯片置于电路板上,以使线路板的电路面与半导体芯片的粘合剂层面对面;及实施热压结合以产生电连接。

[0021] 或者,所述制造电子装置的方法包括以下步骤:将半导体芯片置于具有上述粘合剂组合物的电路板上,以使线路板的电路面与半导体芯片的元件形成面面对面;及实施热压结合以产生电连接。

[0022] 根据本发明,可获得解决含有传统的环氧树脂的底部填充密封剂的问题的粘合剂组合物。具体地,本发明的粘合剂组合物适于预施加的底部填充密封剂,因为所述组合物与传统的底部填充密封剂相比具有较长的适用期及较短的固化时间,而且对于用作底部填充密封剂,它具有充分的粘合性。此外,本发明可提高通过倒装芯片安装制造电子装置的效率。

附图说明

[0023] 图1显示通过使用本发明的膜形状粘合剂组合物制造具有粘合剂层的晶片的方法的一个实例。

[0024] 图2显示通过使用本发明的液体粘合剂组合物制造具有粘合剂层的晶片的方法的一个实例。

[0025] 图3显示制造本发明的电子装置的方法的一个实例。

[0026] 图4显示通过使用本发明的粘合剂组合物制造具有粘合剂的电路板的方法的一个实例。

[0027] 实施方式

[0028] 可使本发明的粘合剂组合物B阶段化并在倒装芯片技术中用作预施加的底部填充密封剂。本发明的粘合剂组合物具有短固化时间、高弹性模量、低线性膨胀系数、高裸片剪切强度及受抑制的孔穴生成。

[0029] 本发明的特征在于,粘合剂组合物在制造电子部件中用于预施加应用并且至少包含(a)可自由基聚合单体,(b)具有极性基团的聚合物,(c)填料,及(d)热自由基引发剂。下文中将解释各组分。

[0030] 可自由基聚合单体(a)

[0031] 本发明的粘合剂组合物中含有的可自由基聚合单体具有一个或多个选自自由乙烯基、马来酰亚胺基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基及烯丙基组成的群组的官能团。尽管每一可自由基聚合单体中官能团的数量并没有具体限制,但可优选使用二官能可自由基聚合单体。可自由基聚合单体可单独使用或以两种或更多种单体的组合使用。除二官能可自由基聚合单体以外,还可根据需要使用单官能可自由基聚合单体及/或具有三个或更多个官能团的可自由基聚合单体。例如,本发明的粘合剂组合物优选包含50%或更多、更优选60%或更多、进一步优选70%或更多的二官能可自由基聚合单体,以及根据需要具有三个或更多个官能团的可自由基聚合单体及/或单官能可自由基聚合单体。

[0032] 尽管可自由基聚合单体的量可根据粘合剂组合物中含有的其它化合物、制造条件及粘合剂组合物的最终用途应用随意调整,但基于粘合剂组合物的总重量,例如,其优选为

1重量%到50重量%，更优选5重量%到30重量%。当可自由基聚合单体的量过低时，粘合剂在固化后的弹性模量可能变得过低，并且粘合性可能变得过低。

[0033] 用于本发明的可自由基聚合单体可包括(但不限于)例如以下化合物。

[0034] 具有单官能(甲基)丙烯酰基的实例性化合物包括苯基苯酚丙烯酸酯、丙烯酸甲氧基聚亚乙基酯、琥珀酸丙烯酰基氧基乙基酯、脂肪酸丙烯酸酯、甲基丙烯酰基氧基乙基邻苯二甲酸、丙烯酸苯氧基乙二醇甲基酯、脂肪酸甲基丙烯酸酯、丙烯酸 β -羧基乙基酯、丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸异丁基酯、丙烯酸叔丁基酯、丙烯酸羟基乙基酯、丙烯酸羟基丙基酯、丙烯酸二氢环五二乙基酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸叔丁基酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙基酯、丙烯酸4-羟基丁基酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸苯甲基酯、乙基卡必醇丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙基酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯。

[0035] 具有两个或更多个(甲基)丙烯酰基的实例性化合物包括己二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟基丙烯酰基氧基丙基酯、己二醇二丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、双酚A型环氧丙烯酸酯、经修饰的环氧丙烯酸酯、脂肪酸修饰的环氧丙烯酸酯、胺修饰的双酚A型环氧丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙氧基化的双酚A二甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、丙氧基化乙氧基化的双酚A二丙烯酸酯、9,9-双(4-(2-丙烯酰基氧基乙氧基)苯基)芴、三环癸烷二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、PO修饰的新戊二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇聚丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯、聚醚三丙烯酸酯、甘油丙氧基三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基四丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、单季戊四醇丙烯酸酯、二季戊四醇丙烯酸酯、三季戊四醇丙烯酸酯、聚季戊四醇丙烯酸酯。

[0036] 具有烯丙基的化合物是烯丙基缩水甘油基醚。

[0037] 具有乙烯基的化合物是乙烯基甲酰胺。

[0038] 具有马来酰亚胺基的实例性化合物包括4,4'-二苯基-甲烷双马来酰亚胺、间-亚苯基双马来酰亚胺、双酚A二苯基醚双马来酰亚胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、1,6'-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷等。

[0039] 这些中,尤其优选地,在粘合剂组合物中含有具有两个或更多个丙烯酰基及/或甲基丙烯酰基的单体。

[0040] 具有极性基团的聚合物(b)

[0041] 本发明的粘合剂组合物中含有的具有极性基团的聚合物具有增加粘合剂组合物的粘度并且帮助支撑粘合剂组合物的形状的功能。也就是说,当粘合剂组合物呈液体状态时,聚合物用以使粘合剂组合物具有足够的粘度,以使得施加的液体不会滴落,或当粘合剂组合物具有膜形状时,聚合物用以保持其膜形状。

[0042] 具有极性基团的聚合物包括(没有具体限制)苯氧基树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚酰亚胺树脂、硅氧烷修饰的聚酰亚胺树脂、聚丁二烯、聚丙烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共

聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物、聚缩醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙烯醇乙缩醛树脂、聚酰胺树脂、丙烯腈-丁二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-丙烯酸共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚乙酸乙烯酯、尼龙、(甲基)丙烯酸类树脂、(甲基)丙烯酸类橡胶、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯聚合物、丙烯酸类共聚物及其经改性的聚合物。这些聚合物内在地具有极性基团,通过共聚引入极性基团,或通过聚合物改性向聚合物中引入极性基团。

[0043] 在具体实施方案中,树脂选自(甲基)丙烯酸类树脂、(甲基)丙烯酸类橡胶、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯聚合物及丙烯酸类共聚物组成的群组,它们个自由起始材料单体合成得到,所述单体包括至少一种选自以下的单体:(甲基)丙烯酸烷基酯及(甲基)丙烯酸,例如丙烯酸丁基酯、丙烯酸乙基酯、甲基丙烯酸乙基酯、丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸异丁基酯及甲基丙烯酸丁基酯。

[0044] 在具体实施方案中,上述聚合物中的极性基团(没有具体限制)选自由下列组成的群组:羟基、羧基、环氧基及(甲基)丙烯酰基。这些极性基团作为静电或化学交联在树脂之间及在粘着的物体上表现出良好效果。

[0045] 例如,当聚合物是以(甲基)丙烯酸烷基酯及/或(甲基)丙烯酸作为至少一种起始材料的单体合成的(甲基)丙烯酸类树脂、(甲基)丙烯酸类橡胶、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯聚合物或丙烯酸类共聚物时,可通过例如使(甲基)丙烯酸烷基酯与单体例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯(例如(甲基)丙烯酸羟基乙基酯)及含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯(例如(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯)的共聚向聚合物中引入极性基团。可通过侧链反应在已经通过共聚引入官能团的聚(甲基)丙烯酸酯上引入(甲基)丙烯酰基。

[0046] 引入聚合物中的上述极性基团的量并没有具体限制。例如,当极性基团是(甲基)丙烯酰基时,具有(甲基)丙烯酰基的单元的数量对所有单元的总数量优选为5%或更多且小于30%。当极性基团是羧基时,酸值优选不小于3mgKOH/g且不大于50mgKOH/g。当极性基团是羟基时,碱值优选不小于3mgKOH/g且不大于50mgKOH/g。当极性基团是环氧基时,环氧值例如优选不小于0.15eq/kg且不大于0.30eq/kg。当极性基团的引入比率在所述范围内时,粘合剂组合物容易处理,因为不会发生粘合剂组合物的胶凝化或粘度增加,并且甚至在固化粘合剂组合物后,也不存在例如对粘着的物体产生不利影响或粘合剂的弹性模量降低等问题。

[0047] 用于本发明的具有极性基团的聚合物的重均分子量在10,000到1,000,000的范围内,但并不限于此。当聚合物的重均分子量在上述范围内时,可充分地获得聚合物的添加效应,并且聚合物可容易地与其它成分混合而没有任何粘性问题。

[0048] 具有上述极性基团的聚合物的量优选占粘合剂组合物的总重量的1重量%到30重量%,更优选1重量%到20重量%,但并不限于此。当聚合物的量在上述范围内时,可充分地获得聚合物的添加效应,聚合物可容易地与其它成分混合而没有任何粘性问题,并且在粘合剂组合物固化后可获得极佳的弹性模量及粘合性。

[0049] 具有极性基团的聚合物包括(但不限于)例如可在市场上购得的产品,例如Paracron系列及Art-Resin系列,由Negami Chemical Industrial有限公司制造;Arufon系列,由Toagosei有限公司制造;Teisan树脂系列,由Nagase ChemteX公司制造;及苯氧基树脂YP系列及其特种级,由Nippon Steel Chemical有限公司制造。

[0050] 还可使用橡胶颗粒已经预先分散于其中的具有极性基团的丙烯酸树脂。这种树脂

具有极佳的与其它组分(例如可自由基聚合单体,具体地具有(甲基)丙烯酰基的化合物)的混溶性。

[0051] 填料(c)

[0052] 本发明的粘合剂组合物包含填料。通过包含填料,可获得具有低线性膨胀系数及极佳的尺寸稳定性以及改善的阻燃性的粘合剂。根据粘合剂组合物的最终用途应用,可选择绝缘的无机填料或导电的无机填料作为填料。绝缘的无机填料包括二氧化硅、硅酸钙、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、氧化镁、氮化铝、氮化硼等,并且尤其优选二氧化硅。导电的无机填料是例如金属或炭黑。

[0053] 还可使用已经根据需要实施表面修饰的填料。可在市场上购得的产品包括例如“Mitsubishi Carbon Black”系列,由Mitsubishi Chemical公司制造;“Asahi”系列,由Asahi Carbon有限公司制造;硅酸钙“PCM Light”系列、氢氧化铝“ALH”系列及基于氧化铝的“Celasule”,由Kawai Lime Industry有限公司制造;氧化钛“STR系列”、二氧化硅“Sciqus系列”、氧化锌“FINEEX系列”、氧化镁“SMO系列”及氧化锆“STR系列”,由Sakai Chemical Industry有限公司制造;二氧化硅及氧化铝“Admafine”系列,由Admatechs有限公司制造;二氧化硅“Snowtex”系列,由Nissan Chemical Industries有限公司制造;含有二氧化硅及氧化铝的金属氧化物“NanoTek”系列,由C.I.Kasei有限公司制造等。

[0054] 用于本发明的填料的平均颗粒直径优选小于最终制造的电子装置中IC芯片的元件形成面与线路板之间的空隙大小。如果填料的平均颗粒直径过大,那么填料可在电子装置的制造期间卡在金属连接之间,从而导致优良的电可靠性的损失。

[0055] 当将本发明的B阶段的粘合剂组合物施加在晶片或板的对准标记(即,使装置与晶片或板对准的标记)上时,还对粘合剂组合物的透明度有要求,以在光学上识别对准。当对粘合剂组合物的透明度有要求时,填料的平均颗粒直径优选小于1 μm ,因为如果填料的平均颗粒直径过大,粘合剂组合物的透明度会降低。

[0056] 尽管可根据应用调整填料的量,但是,例如,在具体实施方案中,其占粘合剂组合物的总重量的10重量%到80重量%,并且在其它实施方案中,30重量%到70重量%。如果填料的量在上述范围内,那么可充分地获得填料的效果,并且粘合剂组合物具有的粘度不会有处理问题。

[0057] 热自由基引发剂(d)

[0058] 用于本发明的热自由基引发剂选自在足够的温度下生成自由基的化合物;优选有机过氧化物。在本发明中,热自由基引发剂的半衰期变为1分钟的温度优选高于使粘合剂组合物B阶段化的温度,并且低于在倒装芯片技术中实施热压结合的温度。具体地,热自由基引发剂的半衰期变为1分钟的温度优选在例如80 $^{\circ}\text{C}$ 到300 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0059] 热自由基引发剂包括(没有任何具体限制)例如二异丁基过氧化物、过氧化新癸酸异丙苯基酯、过氧化碳酸二正丙基酯、过氧化碳酸二异丙基酯、过氧化碳酸二仲丁基酯、过氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化新癸酸叔己基酯、过氧化新癸酸叔丁基酯、过氧化新庚酸叔丁基酯、过氧化新戊酸叔己基酯、过氧化新戊酸叔丁基酯、二(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物、二月桂酰基过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯、二琥珀酸过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧基)己烷、叔己基过氧基-2-乙基己酸酯、二(4-甲基苯

甲酰基)过氧化物、叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯、二苯甲酰基过氧化物、1,1-二(叔丁基过氧基)-2-甲基环己烷、1,1-二(叔己基-过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔己基过氧基)-环己烷、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷、2,2-二(4,4-二-(叔丁基过氧基)-环己基)丙烷、叔己基过氧基异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧基马来酸、叔丁基过氧化3,5,5-三甲基己酸酯、叔丁基过氧化月桂酸酯、叔丁基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化2-乙基己基单碳酸酯、叔己基过氧化苯甲酸酯、2,5-二-甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)己烷、叔丁基过氧化乙酸酯、2,2-二(叔丁基过氧基)丁烷、叔丁基过氧化苯甲酸酯、正丁基-4,4-二-(叔丁基过氧基)戊酸酯、二(2-叔丁基过氧基异丙基)苯、二异丙苯基过氧化物、二-叔己基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷-3、叔丁基异丙苯基过氧化物、二-叔丁基过氧化物、对薄荷烷过氧化氢、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、3,5-二异丙基苯过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷等。这些有机过氧化物可从Akzo Nobel N.V.、GEO Specialty Chemicals公司、Arkema公司、NOF公司、Kayaku Akzo有限公司等购得。这些可单独使用或以两种或更多种的组合使用。

[0060] 热自由基引发剂的量优选占粘合剂组合物的总重量的0.01重量%到10重量%，更优选0.1重量%到5重量%。当热自由基引发剂的量在上述范围内时，使粘合剂组合物B阶段化时不存在反应物的稳定性问题，并且也不需要长时间的固化期。

[0061] 其它组分(e)

[0062] 除上述成分以外，本发明的粘合剂组合物还可根据需要包含添加剂，例如硅烷偶联剂、橡胶成分、抗氧化剂、耐光稳定剂、自由基稳定剂及表面活性剂。通过向粘合剂组合物中添加硅烷偶联剂及橡胶成分，可增加粘合剂的粘着性，并且可获得例如固化反应物的应力松弛及较少的翘曲等优点。当需要进一步延长的适用期时，还可使用抗氧化剂及自由基稳定剂。可添加表面活性剂作为变形剂，而且它可提高可湿性及整平能力。

[0063] 通过向粘合剂组合物中混合硅烷偶联剂，粘合剂的粘着性得以提高。

[0064] 硅烷偶联剂包括(但不限于)例如氨基硅烷偶联剂、环氧硅烷偶联剂、脲基硅烷偶联剂、异氰酸酯硅烷偶联剂、乙烯基硅烷偶联剂、丙烯酰基硅烷偶联剂、酮亚胺硅烷偶联剂等；并且优选为异氰酸酯硅烷偶联剂、丙烯酰基硅烷偶联剂及环氧硅烷偶联剂。这些硅烷偶联剂可从Dow Corning Toray有限公司、Shin-Etsu Chemical有限公司、Matsumoto Fine Chemical有限公司、Tokyo Chemical Industry有限公司等购得。

[0065] 尽管可随意调整硅烷偶联剂的量，但是，例如，其优选占粘合剂组合物的总重量的0到10重量%，更优选0到5重量%。当硅烷偶联剂的量过多时，在倒装芯片技术中的热压结合中由于硅烷偶联剂蒸发而出现孔穴。

[0066] 通过在粘合剂组合物中混合橡胶，当使粘合剂组合物成形为膜时，可获得例如粘合剂的应力松弛及较少翘曲等优点。

[0067] 橡胶组分包括(但不限于)例如橡胶产品，例如丙烯酸类橡胶、腈橡胶、丁二烯橡胶及丁腈橡胶，以及橡胶的低分子量交联剂。橡胶产品的市售产品包括例如“Paracron RP”系列，由Negami Chemical Industrial有限公司制造；“Staphyloid IM”系列及“Staphyloid AC”系列，由GANZ Chemical有限公司制造；“ZEON”系列，由ZEON Kasei有限公司制造；“Metablen C/E/W/S/SX/SRX”，由Mitsubishi Rayon有限公司制造。橡胶的低分子量交联剂

的市售产品包括例如“Ricon”系列,由SARTOMER公司制造;“poly bd”、“poly ip”系列、“EPOL”系列、“KRASOL”,由Idemitsu Kosan有限公司制造;“NISSO-PB”,由Nippon Soda有限公司制造等。这些可单独使用或以两种或更多种的组合使用。

[0068] 还可使用橡胶颗粒已经预先分散于其中的丙烯酸类树脂的市售产品,包括例如Paracron SN-50、AS-3000、ME-2000、W-1163、W-248E、W-197C、Precoat200、Panlon S-2012,由Negami Chemical Industrial有限公司制造。可使用这些橡胶组分及橡胶颗粒已经预先分散于其中的树脂作为本发明的粘合剂组合物中的橡胶或聚合物。

[0069] 尽管可随意调整橡胶的量,但是,例如,其优选占粘合剂组合物的总重量的0到30重量%,更优选0到20重量%。当橡胶的混合量过高时,由于粘性增加过大而使得粘合剂组合物不容易处理并且与其它成分较不混溶;因此,组合物的粘着性较低。

[0070] 抗氧化剂及自由基稳定剂包括例如氢醌、苯醌及受阻酚;并且耐光稳定剂包括基于苯并三唑、基于三嗪、基于二苯甲酮、基于苯甲酸酯、基于受阻胺的紫外线吸收剂等。根据目的,表面活性剂可选自可在市场上购得的目录。

[0071] 在B阶段化之前制造粘合剂组合物的方法

[0072] 需要的粘合剂组合物可通过(但不限于)以下方式制造:借助已知的各种捏和机器均匀地捏和预定量的个别成分,所述捏和机器例如均匀分散器、通用混合机、班伯里混合机(Banbury mixer)、捏和机、双辊机(double rolls)、三辊机(triple rolls)及挤出机,它们可单独或组合使用。在室温或加热温度下,在常压、降低的压力或增高的压力下,及/或不在惰性气体流下实施捏和。

[0073] 粘合剂组合物的形式

[0074] 本发明的粘合剂组合物可根据其应用而呈膜或液体的形式。

[0075] 膜形状粘合剂组合物

[0076] 本发明的粘合剂组合物可为膜,其中组合物已经B阶段化。本发明的膜形状粘合剂组合物的厚度优选由待结合的物体之间的空间体积决定。当膜形状粘合剂的厚度过厚时,可能难以满足减小电子装置的规模的要求,并且升高到结合物体的上部面的挤出的组合物可污染装置。当膜粘合剂的厚度过薄时,结合强度可非常低,并且,由于在结合物体之间粘合剂填充不充分,作为底部填充密封剂的应力松弛效应可变得不充分。膜形状粘合剂组合物的厚度并没有具体限制,优选不小于5 μm 且不大于100 μm 。这里,在本发明中,“B阶段化”是指将粘合剂组合物加热到组合物中含有的各个成分不主动开始反应的程度,结果,通过挥发任何溶剂使得粘合剂组合物干燥,即,不发粘。在其它情况下,将粘合剂B阶段化到不发粘状态是通过部分固化或硬化来实现。

[0077] 例如,制造本发明的膜形状粘合剂组合物的方法包括以下步骤:将本发明的上述粘合剂组合物溶解或分散于溶剂中,并将其施加在支撑衬底上;及通过加热去除溶剂使粘合剂组合物B阶段化。

[0078] 上述支撑衬底可包括(但不限于)塑料膜等,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚四氟乙烯膜、聚乙烯膜、聚丙烯膜及聚甲基戊烯膜。

[0079] 上述溶剂优选考虑包括B阶段化时的挥发性参考沸点确定,但并不限于此。具体的实例优选包括具有相对低的沸点的溶剂,例如甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、甲基乙基酮、丙酮、甲基异丁基酮、甲苯及二甲苯,因为所述溶剂的使用可防止

B阶段化时粘合剂层中的固化进展。出于提高涂覆效率的目的,还可使用具有相对高的沸点的溶剂,例如二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮及环己酮。这些溶剂可单独使用或以两种或更多种溶剂的组合使用。

[0080] 将粘合剂组合物施加在支撑衬底上的方法可通过使用可在市场上购得的施加机等实施,包括常见的方法,例如,刮刀涂覆法、辊涂覆法、喷雾涂覆法、凹板涂覆法、刮条涂覆法及幕帘涂覆法。

[0081] 尽管B阶段化的条件可根据要制造的膜的组成及厚度、溶剂等随意调整,但蒸发溶剂的温度优选为70°C到150°C,在另一个实施方案中为90°C到130°C,并且例如保持0.5分钟到10分钟。B阶段化可通过将组合物在静态干燥烘箱中保持一定时间,或通过将其置于直立式烘箱(in-line oven)、传送带式熔炉等中来实施。根据需要,可采用阶段加热、以恒定速率增加温度、以恒定速率降低温度等。

[0082] 本发明的膜形状粘合剂组合物优选以与上述支撑衬底的层压结构的状态提供。此外,本发明的膜形状粘合剂组合物还可层压有另一层,例如背面研磨带(backgrinding tape)及保护膜。

[0083] 背面研磨带是在减薄操作(例如背面研磨)期间支撑及保护晶片的带。背面研磨是在电子装置的制造中出于使装置减薄的目的而研磨晶片的元件形成面的相对侧(即背面)。在本发明中,上述支撑衬底可为背面研磨带。或者,背面研磨带可以按“支撑衬底/膜形状粘合剂组合物/背面研磨带”顺序的层压结构的状态提供。背面研磨带的层压结构容许保护粘合剂表面,并且上面预先层压有背面研磨带的膜形状粘合剂组合物促进电子装置的制造效率的进一步增加。

[0084] 除背面研磨带以外,本发明的膜形状粘合剂组合物还可层压有保护膜,并且这种保护膜可为上述支撑衬底。“支撑衬底/膜形状粘合剂组合物/保护膜”也可按所述顺序层压。

[0085] 液体粘合剂组合物

[0086] 本发明的液体粘合剂组合物可通过将上述粘合剂组合物中包含的各个成分均匀地混合到溶剂中来获得。使用时,可控制液体粘合剂组合物,以使其粘性容许由施加机(例如分配器)施加。粘合剂组合物甚至可为不含溶剂的。溶剂包括可用于制造上述膜形状粘合剂的那些。而且,可通过粘合剂组合物中各个组分的量控制粘合剂组合物的粘性。

[0087] 电子装置及其制造方法

[0088] 现在,解释通过使用本发明的粘合剂组合物制造电子装置的方法。制造电子装置的方法优选使用倒装芯片技术,但并不限于此。由于本发明的粘合剂组合物优选用作预施加的底部填充密封剂,因此,尤其优选地,在电子装置的制造中,首先制造具有粘合剂层的晶片,其中将B阶段的粘合剂组合物的层层压于晶片上。制造本发明的电子装置的方法包括例如(a)将粘合剂组合物层压于晶片上以制造具有粘合剂层的晶片的步骤;(b)将具有粘合剂层的晶片切割以将晶片分割成半导体芯片的切割步骤;及(c)在半导体芯片与线路板之间产生电连接并密封其空隙的结合及密封步骤。

[0089] 下文中将解释各步骤。

[0090] 1. 制造具有粘合剂层的晶片的步骤

[0091] 在制造具有粘合剂层的晶片的步骤中,制造具有粘合剂层的晶片,由此将B阶段的

粘合剂组合物的层层压于晶片的元件形成面上。可根据粘合剂组合物的形式如下制造具有粘合剂层的晶片。也可将背面研磨带层压于本发明的具有粘合剂层的晶片上。

[0092] 图1显示通过使用膜形状粘合剂组合物制造具有粘合剂层的晶片的步骤的一个实例。如上文所述膜形状粘合剂组合物的特征在于,粘合剂组合物11在支撑衬底12上已经B阶段化(图1(a))。在将膜形状粘合剂组合物层压于晶片13的元件形成面上之后(图1(b)),通过切割膜以适合晶片的形状来获得具有粘合剂层的晶片14(图1(c))。作为另一种方法,具有粘合剂层的晶片可通过将已经切割成晶片形状 of 膜形状粘合剂组合物层压于晶片的元件形成面上来制造。作为制造装备有背面研磨带的具有粘合剂层的晶片的方法,可使用已经具有背面研磨带的膜形状粘合剂组合物。如果膜形状粘合剂组合物不具有背面研磨带,那么可在将粘合剂组合物层压于晶片上之后,将背面研磨带进一步层压于膜形状粘合剂组合物上。

[0093] 图2显示通过使用液体粘合剂组合物制造具有粘合剂层的晶片的步骤的一个实例。用旋转涂覆机将液体粘合剂组合物施加在晶片21的元件形成面上(图2(a)),对其加热以将溶剂蒸发到干燥,从而使粘合剂组合物B阶段化(图2(b))。由此可获得具有粘合剂层的晶片24(图2(c))。施加粘合剂组合物的方法包括(但不限于)用旋转涂覆机、分配器、辊等施加的方法以及印刷方法。所述方法中的B阶段化可如制造上述膜形状粘合剂组合物的方法实施。也可将背面研磨带层压于如上文所述的B阶段的粘合剂层上。

[0094] 2. 切割步骤

[0095] 在切割步骤中,将上述具有粘合剂层的晶片分割成预定大小的具有粘合剂层的半导体芯片。在切割步骤中,分割可使用常见的切割带(dicing tape)及切割机通过干式或湿式切割实施。而且,可采用新一代切割方法,例如激光切割方法及隐形切割方法(stealth dicing method)。

[0096] 图3显示通过使用具有粘合剂层的晶片34通过倒装芯片技术制造电子装置的步骤的一个实例。具有粘合剂层的晶片34包含层压于晶片31的具有焊料凸块32的表面(即元件形成面)上的粘合剂层33(图3(a))。图3(b)是将具有粘合剂层的晶片34切割的步骤的一个实例,用切割机35将具有粘合剂层的晶片34切割成预定大小以获得具有粘合剂层的芯片36(图3(c))。

[0097] 3. 结合及密封步骤

[0098] 在结合及密封步骤中,使半导体元件与线路板电连接,并且同时用粘合剂组合物密封半导体元件与线路板之间的空隙,以制造电子装置。具体地,将具有粘合剂层的芯片置于线路板上,以使线路板的电路面与分割的芯片的粘合剂层面对面;并使它们对准且利用热压结合。热压结合后,可出于使粘合剂组合物完全固化的目的而进一步加热。作为热压结合的方法,通常使用的是在对准之后通过使用倒装芯片接合器(flip chip bonder)完成热压结合的方法,或在对准并暂定安装后用回流熔炉热连接的方法。这里,使用适于封装及密封方法的热特性。安装芯片时,不仅可使用倒装芯片接合器,而且可使用能够对准的机器,例如裸片接合器。

[0099] 尽管热压结合的温度并没有具体限制,但当电极是焊料凸块或负载焊料的凸块时,温度优选比电极的熔点高10°C到100°C。温度优选不低于200°C,并且更优选为210°C到300°C。热压结合的时间段优选为1秒到20秒,并且其压力优选为0.1MPa到7MPa。在热压结合

后实施进一步加热以使粘合剂组合物完全固化的那些情况下,加热温度优选为150℃到220℃,并且加热时间优选为30分钟到180分钟。在其它情况下,在热压结合后不实施加热,但延时并且在温度随后续的焊料回流操作或模制操作升高期间实现。

[0100] 图3(d)到(f)是图解说明结合及密封步骤的一个实例的示意图。使具有粘合剂层的半导体芯片36的焊料凸块32与线路板37的电极38对准(图3(d)),并实施热压结合(图3(e))。由此获得电子装置(图3(f))。

[0101] 制造本发明的电子装置的方法可进一步包括出于使晶片减薄的目的借助研磨机研磨晶片的与元件形成面相对的面(下文中可称为“晶片的背面”)的背面研磨步骤。背面研磨步骤可在切割步骤之前的任何时间实施,并且它可在给晶片提供粘合剂组合物之前或之后实施。在背面研磨步骤中,优选地,将背面研磨带层压于与要研磨的面相对的面上。

[0102] 这里,解释一个实例,在该实施例中在将粘合剂组合物提供在晶片上之前实施背面研磨步骤。首先,研磨晶片的背面,其中背面研磨带层压于元件形成面上。随后,将切割带层压于已经背面研磨的晶片背面上,并移除背面研磨带。随后,将粘合剂组合物提供在晶片的元件形成面上,使用这个具有粘合剂层的晶片继续进行切割步骤。

[0103] 作为另一种方法,解释一个实例,在该实施例中在将粘合剂组合物提供在晶片上之后实施背面研磨步骤。如果具有粘合剂层的晶片已经具有背面研磨带,那么可照现在的样子实施背面研磨。另一方面,如果具有粘合剂层的晶片不具有背面研磨带,那么优选在将背面研磨带层压于粘合剂层上之后实施背面研磨。在完成背面研磨之后,将切割带层压于晶片的背面上并移除背面研磨带;随后,使用这个晶片继续进行到切割步骤。

[0104] 除上述通过使用具有粘合剂层的晶片的方法以外,还可通过使用具有粘合剂的线路板制造电子装置。具有粘合剂的线路板可通过将粘合剂组合物印刷在线路板上并使施加的粘合剂组合物B阶段化来获得。

[0105] 图4显示制造具有粘合剂的线路板的方法的一个实例。将液体粘合剂组合物42丝网印刷在其中线路板41的电路面上将要安装半导体芯片的部分上(图4(b)),对其加热以使粘合剂组合物B阶段化。由此获得具有粘合剂的线路板44(图4(c))。

[0106] 当通过使用具有粘合剂的线路板制造电子装置时,将半导体芯片置于形成于线路板的电路面部分上的粘合剂上,将其热压结合。热压结合的方法、条件等如上述密封及结合步骤中所解释。

[0107] 由于对于预施加应用,可将本发明的粘合剂组合物以B阶段状态预先提供在电子部件上,因此,给电子部件提供粘合剂的步骤与后续的步骤不需要连续实施。这容许缩减电子装置的制造方法中的步骤。而且,由于本发明的粘合剂组合物与传统的粘合剂组合物相比具有较长的适用期,因此,其尤其适于上述预先制造具有粘合剂的电子部件的方法。此外,本发明的粘合剂组合物的优点还在于,与使用传统的粘合剂组合物的情况相比,热压结合可实施较短的时间段,并且热压条件容易设定。另一个优点在于,当半导体芯片在电子装置中是多堆叠时,这些结合及密封步骤可一次一起实施。

实施例

[0108] 基于以下实施例更详细地解释本发明。然而,本发明并不受下文所述的实施例限制。

[0109] 表1显示以下实施例、参考实施例及比较例中使用的化合物。

[0110] 表1

[0111]

组分	原材料的名称	对化合物的说明
可自由基聚合单体	CD401	1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯, 由 Sartomer 公司制造
	Viscoat802	单季戊四醇丙烯酸酯、二季戊四醇丙烯酸酯、三季戊四醇丙烯酸酯及聚季戊四醇丙烯酸酯的混合物, 由 Osaka Organic Chemical Industry 有限公司制造
	EBECRYL 3701	经改性的环氧丙烯酸酯, 由 Dicel-Cytec 有限公司制造
	BMI5100	3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺, 由 Daiwa Chemical Industries 有限公司制造
环氧单体	AER260	双酚 A 型环氧单体, 由 Asahi Kasei 公司制造
聚合物	W116.3	丙烯酸类橡胶, 主要组分: EA, 引入-COOH/-OH 作为极性基团, 由 Negami Chemical Industrial 有限公司制造
	Precoat200	丙烯酸类橡胶, 主要组分: MMA, 无极性基团, 由 Negami Chemical Industrial 有限公司制造
	YP-50EK35	苯氧基树脂, 由 Nippon Steel Chemical 有限公司制造
	丙烯酸类树脂 1	丙烯酸类树脂, Mw: 240,000, 丙烯酰基含量: 8%
	丙烯酸类树脂 2	丙烯酸类树脂, Mw: 240,000, 丙烯酰基含量: 15%
	SG-P3	丙烯酸酯共聚物, EA-BA-AN, 引入环氧基, 由 Nagase ChemteX 公司制造
填料	Seahostar KEP10	SiO ₂ , 平均颗粒直径: 100 nm, 由 Nippon Shokubai 有限公司制造
	Seahostar KEP100	SiO ₂ , 平均颗粒直径: 1 μm, 由 Nippon Shokubai 有限公司制造
硅烷偶联剂	KBE-9007	3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷, 由 Shin-Etsu Chemical 有限公司制造
橡胶	PNR-1H	丙烯腈丁二烯橡胶, 由 JSR 公司制造
	Ricon 130MA13	聚丁二烯与马来酸酐的加合物, 由 Sartomer 公司制造
热自由基引发剂	Perbuthyl C	叔丁基异丙苯基过氧化物, 由 NOF 公司制造
环氧固化剂	Novacure HX-3722	潜伏性环氧固化剂, 由 Asahi Kasei 公司制造

[0112] 粘合剂组合物的制备

[0113] 通过以下方法混合各个化合物来制备B阶段化之前的粘合剂组合物。各实施例、参考实施例及比较例中混合的化合物及其含量(重量%)如表2中所显示。

[0114] 实施例1.

[0115] 混合物A(可自由基聚合单体、橡胶组分及填料的混合物)的制备

[0116] 将作为可自由基聚合单体的CD401、Viscoat802及EBECRYL3701以及作为橡胶组分的RICON130MA13置于200ml disco杯中。将其调整到50℃并用刮铲混合。向其中添加作为填料的Seahostar KEP10并用刮铲混合以制备混合物A。将此混合物A在50℃下储存片刻。随后,将三辊机的辊部分调整为50℃,并将辊空隙调整为10μm,使其在约100rpm下旋转。将制备的混合物A装载到三辊机中,并滚转三次,随后将辊空隙再调整为5μm,并将混合物滚转两次。称重经滚转的混合物A。

[0117] 混合物B(聚合物成分与溶剂的混合物)的制备

[0118] 将作为聚合物组分的W116.3与作为溶剂的甲基乙基酮混合,以使固体含量为20%到30%,用搅拌器搅拌直到完全溶解,以制备混合物B。

[0119] 混合物C(混合物A与混合物B的混合物)的制备

[0120] 将上文描述(1)中滚转并称重的混合物A与足量的混合物B通过使用搅拌器在约500rpm到1,000rpm的速率下搅拌30分钟到180分钟,以制备混合物C。

[0121] 粘合剂组合物的制备

[0122] 此外,向上文描述(3)中获得的混合物C中添加自由基反应引发剂PERBUTYL C及硅烷偶联剂KBE-9007,用搅拌器在约500rpm到1,000rpm的速率下搅拌10分钟以制备粘合剂组合物。

[0123] 实施例2到7及9

[0124] 如实施例1中所述制备粘合剂组合物,只是混合到粘合剂组合物中的各个组分如表2中有所改变。

[0125] 实施例8

[0126] 通过以下程序制备B阶段化之前的粘合剂组合物。混合到粘合剂组合物中的各个化合物的比例(重量%)如表2中所显示。

[0127] 混合物D(聚合物与溶剂的混合物)的制备

[0128] 将作为聚合物的W116.3与甲基乙基酮混合,以使固体含量为20%,用搅拌器搅拌直到完全溶解,以制备混合物D。

[0129] 混合物E(添加填料)的制备

[0130] 向混合物D中添加作为填料的Seahostar KEP10,在冷却下通过使用高剪切混合机在3,500rpm下搅拌2小时以制备混合物E。

[0131] 混合物F(添加硅烷偶联剂)的制备

[0132] 向混合物E中添加足量的KBE-9007,用搅拌器在约500rpm到1,000rpm的速率下搅拌10分钟以制备混合物F。

[0133] 混合物G(添加可自由基聚合单体及橡胶组分)的制备

[0134] 随后,向混合物F中添加作为可自由基聚合单体的双马来酰亚胺BMI5100及作为橡胶组分的RICON130MA13,用搅拌器在约500rpm到1,000rpm的速率下搅拌60分钟以制备混合物G。

[0135] 粘合剂组合物的制备

[0136] 向混合物G中添加作为反应引发剂的PERBUTYL C,用搅拌器在约500rpm到1,000rpm的速率下搅拌10分钟以制备粘合剂组合物。

- [0137] 参考实施例1.
- [0138] 如实施例1中所述制备粘合剂组合物,只是混合的填料用平均颗粒直径为1 μ m的Seahostar KEP100替换。
- [0139] 参考实施例2.
- [0140] 如实施例1中所述制备粘合剂组合物,使得各个成分的比例如表2中所示,未添加硅烷偶联剂及橡胶组分。
- [0141] 参考实施例3.
- [0142] 如实施例1中所述制备粘合剂组合物,使得各个组分的比例如表2中所示,未添加硅烷偶联剂。
- [0143] 比较例1.
- [0144] 如实施例1中所述制备粘合剂组合物,只是使用环氧单体及环氧固化剂代替实施例1中使用的可自由基聚合单体及热自由基引发剂。
- [0145] 比较例2.
- [0146] 如实施例1中所述制备粘合剂组合物,只是使用不具有极性基团的Precoat200作为聚合物。
- [0147] 比较例3.
- [0148] 如实施例1中所述制备粘合剂组合物,只是填料的量改变为5重量%并且其它组分的量如表2中所示。
- [0149] 粘合剂组合物的B阶段化
- [0150] 通过使用可在市场上购得的施加机(由Kodaira Seisakusho有限公司制造,Baker Applicator YBA)将上文说明中制备的各个粘合剂组合物以膜形式以100 μ m的厚度施加于透明聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(下文中称为“PET膜”)上。将其在烘箱中在90 $^{\circ}$ C下加热10分钟以使粘合剂组合物B阶段化。用厚度计(microgauge)测量所得膜的厚度,以制造厚度为60 μ m的B阶段的膜形状粘合剂组合物。使用其进行测试。测试方法如下所示。
- [0151] 测试方法.
- [0152] 透明度
- [0153] 评估是否可读出在层压有B阶段的粘合剂组合物的PET膜下的12号字体的字母。评估标准如下。
- [0154] (1) OK:可读出上述字母。
- [0155] (2) NG:不可读出上述字母。
- [0156] 工作寿命
- [0157] 首先,通过差示扫描量热法(下文中称为DSC,条件:以10 $^{\circ}$ C/min从30 $^{\circ}$ C到400 $^{\circ}$ C)测定B阶段的粘合剂组合物的放热起始温度及最大放热温度。随后,将B阶段的粘合剂组合物在45 $^{\circ}$ C下静置3天并再次实施DSC,以测定放热起始温度及最大放热温度。评估标准如下。
- [0158] (1) OK:静置后的放热起始温度及最大放热温度两者与静置之前的温度的变化在 \pm 5 $^{\circ}$ C以内。
- [0159] (2) NG:静置后的放热起始温度及/或最大放热温度与静置之前的温度的变化超过 \pm 5 $^{\circ}$ C。
- [0160] 胶凝时间

[0161] 将B阶段的粘合剂组合物在50℃下层压于7mm平方的硅衬底上。热板面用铝箔保护并调整为230℃。将硅衬底的粘合剂面按压到用铝箔保护的热板面上,并且推动硅衬底使其前进,直到它由于粘着而无法移动。硅衬底变得不能移动所经过的时间测定为胶凝时间。

[0162] 弹性模量及线性膨胀系数

[0163] 层压B阶段的粘合剂组合物膜,同时移除PET膜,使得它们的厚度为500 μm 到10,000 μm ,用多用途刀以10mm的宽度及60mm的长度切割。将以此方式形成的B阶段的粘合剂组合物在200℃下在烘箱中加热2小时。在容许组合物回到室温后,用砂纸雕刻其形状,并用由Seiko Instruments公司制造的DMS6100测量其弹性模量及线性膨胀系数。关于线性膨胀系数, α_1 是在玻璃转变温度(T_g)下或低于玻璃转变温度(T_g)下的线性膨胀系数,并且 α_2 是在 T_g 下或高于 T_g 下的线性膨胀系数。

[0164] 裸片剪切A

[0165] 将B阶段的粘合剂组合物在50℃下层压于2mm平方的SiN衬底上。将其以1N/200℃按压到印刷电路板FR-5级衬底上以暂时粘着。在暂时粘着后,使其在180℃下固化1小时,并且随后将其在85℃及85%湿度的条件下储存48小时。冷却到室温后,用由DEGA公司制造的Bondtester系列4000测量使粘着材料断裂的力的范围。

[0166] 裸片剪切B

[0167] 如裸片剪切A的上述测量实施测量,只是使用SiN衬底代替FR-5级衬底。

[0168] 表2:各粘合剂组合物中化合物的混合含量

[0169]

含量	原料名称	实施例									参考实施例			比较例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	1	2	3
可自由基聚合的单体	CD 401	12	11	12	12	14	14	14		12	12	15	12		12	23
	Viscoat 802	12		13	12	14	14	14		12	12	15	13		12	24
	EBECRYL 3701	12	11	13	12	13	13	13		12	12	14	12		12	24
	BMI 3100		11						33							
环氧单体	AER 260													40		
聚合物	WI16.3	15	15	15		15	7	7	15		15	15	15	15		15
	Precoat 200														15	
	YP-50EK35				15											
	丙烯酸类树脂 1						8									
	丙烯酸类树脂 2							8								
	SG-P3									10						
填料	Seabostar KEP10	40	40	45	40	40	40	40	40	45		40	40	40	40	5
	Seabostar KEP100										40					
硅烷偶联剂	KBE-9007	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			1	1	1
橡胶	PNR-1H					2	2	2								
	Ricon130MA13	7	10		7				10	7	7		7	4	7	7
反应引发剂	PERBUTYL C	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	1	
环氧固化剂	NOVACUREH X-3722													5		
	总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0170] (值的单位:重量%)

[0171] 表3

[0172]

	实施例									参考实施例			比较例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	1	2	3
透明度	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	OK	OK	OK	OK	OK
工作寿命	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	OK	OK
胶凝时间(秒)	<5	<5	<5	<5	<5	ND	ND	ND	<5	<5	<5	<5	11	<5	<5
弹性模量(GPa)	5.5	4.9	4	3.1	4.6	5.3	6.1	4.3	4.3	6.6	3.2	3.7	6.1	1	3.7
线性膨胀系数 (α_1) ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	35	32	29	33	30	ND	ND	26	30	30	26	ND	30	32	113
线性膨胀系数 (α_2) ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	79	66	64	80	75	ND	ND	59	70	73	68	ND	67	89	357
裸片剪切A (N/mm^2)	22	20	19	14	21	ND	ND	16	21	19	7	11	26	11	24
裸片剪切B (N/mm^2)	24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	17	22	ND	ND	ND

[0173] (ND:无数据)

[0174] 尽管参考实施例1的粘合剂组合物中掺入平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 的填料,但所得粘合剂膜具有低透明度。这显示,用于对粘合剂的透明度有要求的应用时,需要更细的填料。

[0175] 在参考实施例2的粘合剂组合物中未掺入硅烷偶联剂,也未掺入橡胶,并且在参考实施例3的粘合剂组合物中未掺入硅烷偶联剂。从这些粘合剂组合物获得的粘合剂具有低的裸片剪切A。这显示,根据粘着的物体,需要掺入硅烷偶联剂及/或橡胶以提高粘合剂的裸片剪切力。

[0176] 尽管比较例1的粘合剂组合物包含环氧单体,但其胶凝时间较长并且其工作寿命不好。换句话说,已显示与使用可自由基聚合单体相比,需要更长的固化时间并且稳定性也更低。

[0177] 尽管在比较例2的粘合剂组合物中掺入不具有极性基团的Precoat200作为聚合物,但弹性模量低。

[0178] 尽管比较例3的粘合剂组合物中填料的含量比率降低到5%,但线性膨胀系数高。因此,组合物不适于底部填充应用。

[0179] 对数字符号的说明

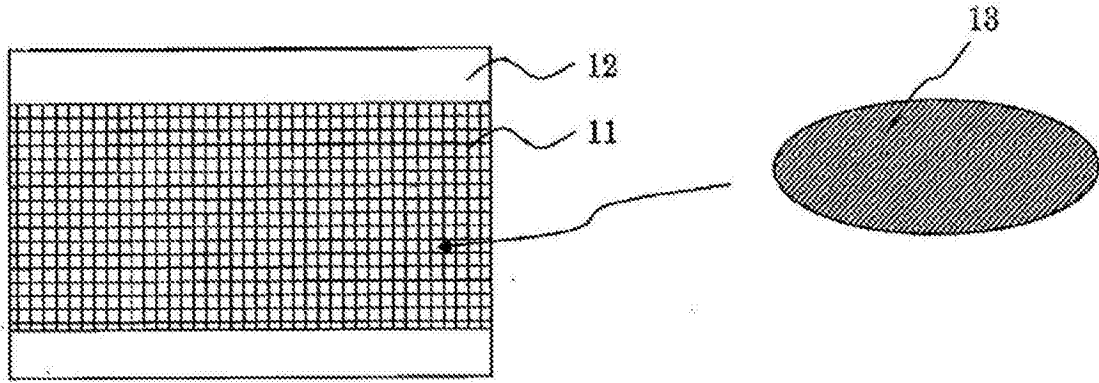
[0180] 11 膜形状粘合剂组合物

[0181] 12 支撑衬底

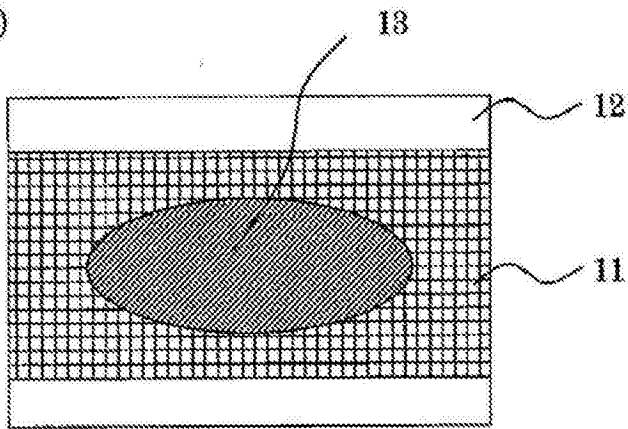
[0182] 13 晶片

- [0183] 14 具有粘合剂层的晶片
- [0184] 21 晶片
- [0185] 22 液体粘合剂组合物
- [0186] 23 上面已经施加粘合剂组合物的晶片
- [0187] 24 具有粘合剂层的晶片
- [0188] 31 晶片
- [0189] 32 焊料凸块
- [0190] 33 粘合剂层
- [0191] 34 具有粘合剂层的晶片
- [0192] 35 切割机
- [0193] 36 具有粘合剂层的芯片
- [0194] 37 线路板
- [0195] 38 电极
- [0196] 39 加热台
- [0197] 40 电子装置
- [0198] 41 线路板
- [0199] 42 施加的粘合剂组合物
- [0200] 43B阶段的粘合剂组合物
- [0201] 44 具有粘合剂的线路板

(a)



(b)



(c)

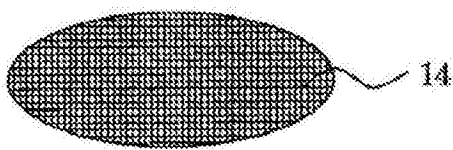
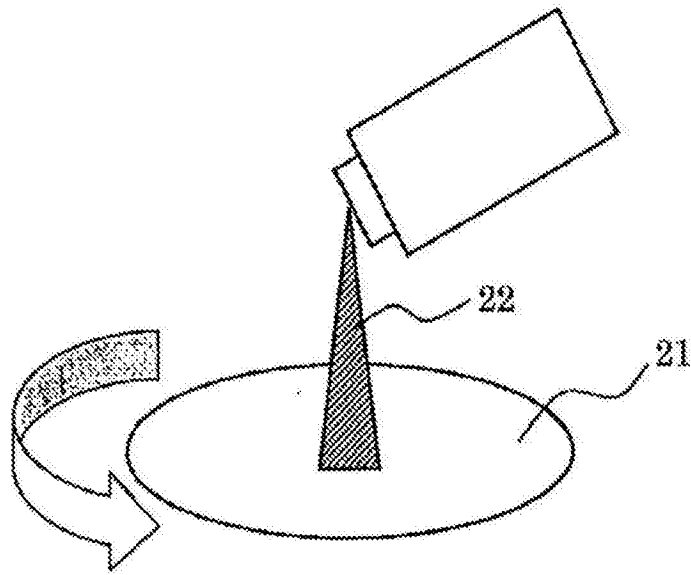
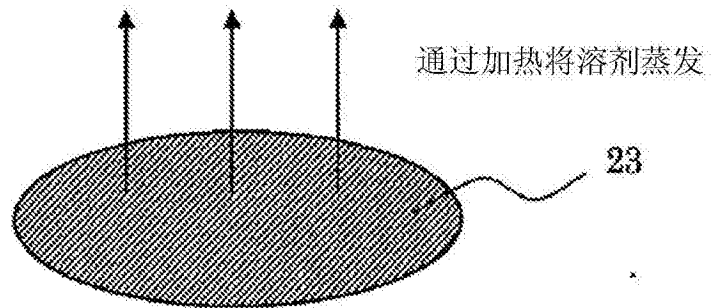


图1

(a)旋转涂覆



(b)加热



(c)

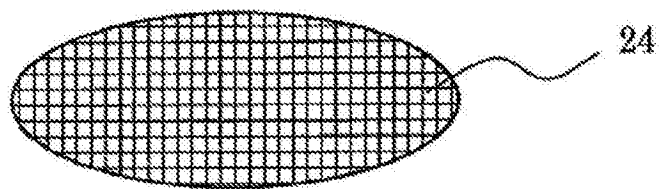


图2

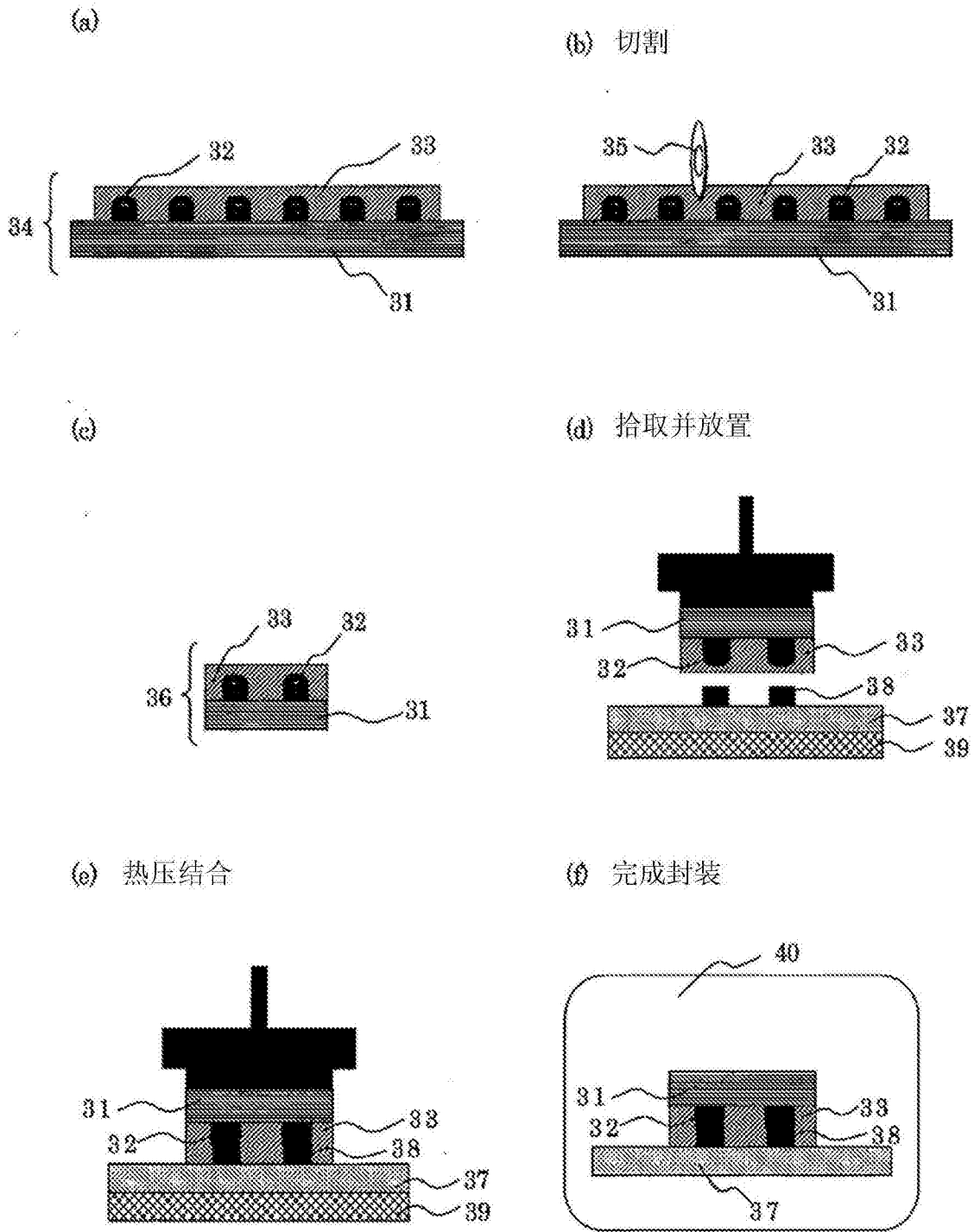
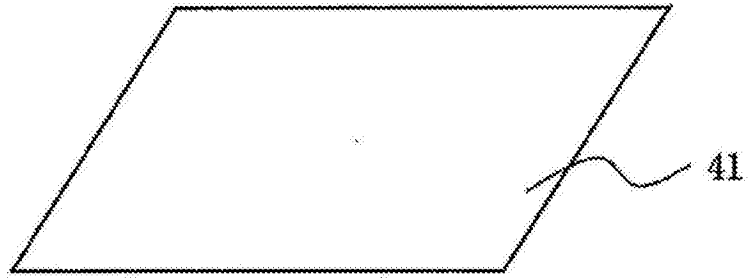
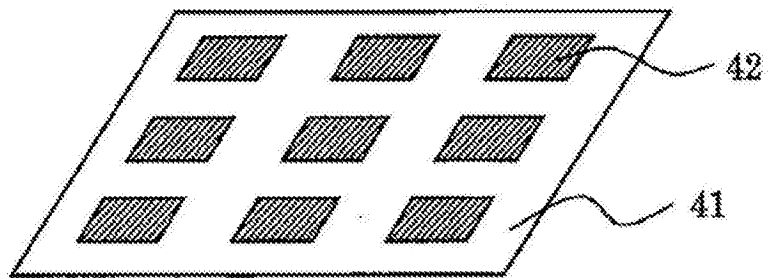


图3

(a)



(b) 丝网印刷



(c) 加热

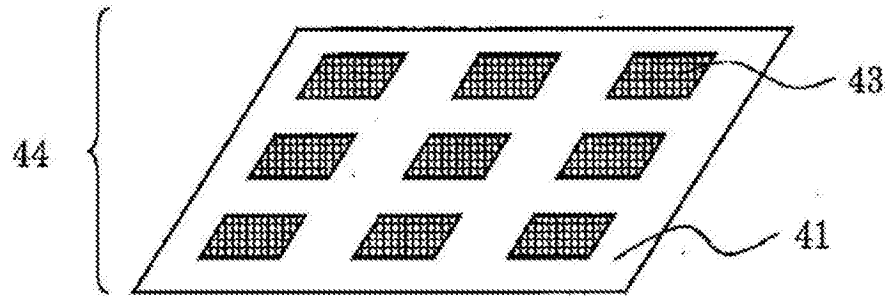


图4