

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 3/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510098067.4

[43] 公开日 2006 年 9 月 13 日

[11] 公开号 CN 1831075A

[22] 申请日 2005.7.29

[21] 申请号 200510098067.4

[30] 优先权

[32] 2004.7.29 [33] US [31] 10/902555

[71] 申请人 国家淀粉及化学投资控股公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 R·张 O·M·穆萨 M·博诺

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 范 赤 李连涛

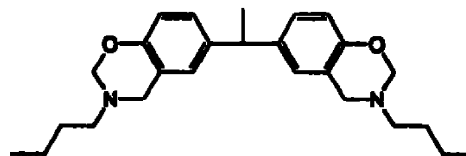
权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

包含苯并噁嗪的助熔不流动底层填料组合物

[57] 摘要

在半导体封装产业中, 苯并噁嗪化合物可以通过环氧树脂和助熔剂来固化以提供具有特别功能的热固材料, 如不流动底层填料封装剂。



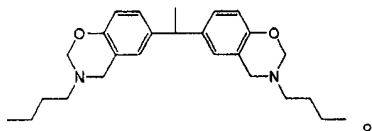
1、底层填料组合物，其包括：

苯并噁嗪树脂；

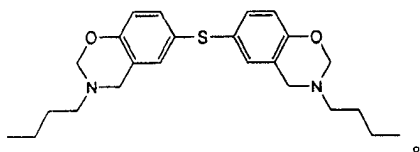
5 环氧树脂；和

助熔剂。

2、如权利要求1的底层填料组合物，其中苯并噁嗪树脂具有结构：



3、如权利要求1的底层填料组合物，其中苯并噁嗪树脂具有结构：



10

4、如前述任何一个权利要求的底层填料组合物，其中助熔剂是1-萘酸，1-萘乙酸，或聚癸二酸酐。

包含苯并噁嗪的助熔不流动底层填料组合物

5 技术领域

本发明涉及一种包含苯并噁嗪、环氧树脂类和酞以保护和加强在半导体封装中的集成电路(IC)芯片和衬底之间,或者在微电子器件中的半导体元件和衬底之间的互连的底层填料封装剂组合物。

背景技术

10 微电子器件包含电连接到和支撑在载体或衬底如引线框架或印刷电路板上的集成电路元件。在集成电路元件的结构上有许多变化,其中工业中已知的两个是倒装芯片和球栅阵列。和这两个一起,如与其它集成电路元件一起,在集成电路元件上的电气端子和衬底上对应的电气端子之间进行电连接。

用于进行这些连接的一个方法使用聚合物或金属焊料材料,该材料以凸块的形式涂敷到在元件或衬底上的电气端子。焊料易于氧化,因此将助熔剂加到元件
15 (硅芯片)或衬底。该端子对准并一起接触,并且加热得到的组件以回流金属或聚合物材料并固化连接。

在这种类型的互连中长期存在的问题是在集成电路元件、互连材料和衬底之间的热膨胀系数(CTE)的失配问题。为了减轻这种失配并支持聚合物或金属的
20 互连,在元件和衬底之间的空隙中,在聚合物或金属焊料周围填充封装材料。这些材料被称为底层填料并且它们的使用延长了焊料结点的疲劳寿命。

传统的底层填料涂敷被称作毛细流动,底层填料分散和固化发生在金属或导电聚合物焊料回流和互连形成之后。在这个过程中,在端子对准和接触到一起之前,助熔剂或材料分配到衬底上的端子上。半导体芯片上和衬底上的端子对准,
25 然后加热组件以回流焊点。对于金属互连,如共晶或无铅焊料,这大约在 190℃至 230℃。

在这里,测定量的底层填料封装材料沿着电子组件的一个或更多外围侧分配,并且在元件到衬底间隙内的毛细管作用把材料向内吸。在间隙被填充后,另外的底层填料封装剂可以沿着完成的组件周边分配以帮助减小应力集中并延长组
30 件结构的疲劳寿命。底层填料封装剂随后固化以到达它最佳的最终性能。普遍地,

大部分的封装倒装芯片通过这个工艺制造。

5 更有效的步骤是使用所谓的不流动助熔底层填料。在这个工艺中，助熔材料包含在底层填料中，其涂敷到半导体元件放置之前的衬底上。在放置元件后，整个组件经过一个回流炉，在此期间焊料回流并且底层填料固化。助熔剂作为固化的底层填料的部分保留。在这个工艺中，消除了涂敷助熔剂和后固化底层填料的分开步骤。

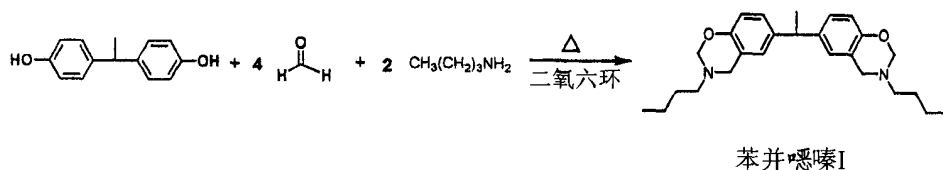
典型地，底层填料封装剂通过喷射器分散，其意味着为了容易分配，粘度必须足够低。在不流动助熔底层填料操作中，在回流炉期间产生底层填料的焊接和固化，其意味着底层填料在焊料的熔化期间必须保持它的低粘度，并在那之后迅速固化。当前在产业中，出现了对环境有利的无铅焊料的需求，如具有 225℃熔点的 Sn/Ag，和具有 217℃熔点的 Sn/Ag/Cu。当使用这些材料时，不流动助熔底层填料必须在更高温度下固化。

发明内容

15 本发明是用作助熔底层填料的组合物，该底层填料包含苯并噁嗪树脂，环氧树脂和助熔剂。

下面的例子将会公开双官能的苯并噁嗪树脂的合成，该树脂在室温下是液态并且适合在不流动助熔底层填料组合物中使用并得到性能，该组合物包括苯并噁嗪。用于这些组合物的合适的助熔剂包括1-萘酸，1-萘乙酸，聚癸二酸酐(自LONZA的PSPA)。合适的环氧树脂在商业上是可得到的，并且专业人员可以根据希望选择。

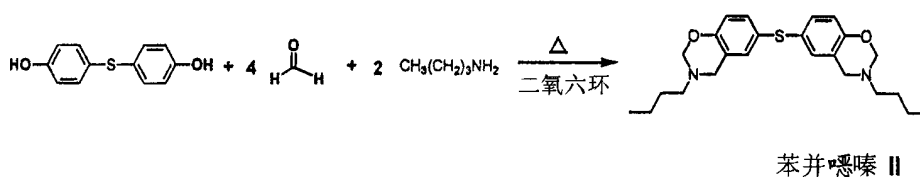
实施例1：合成



25 装配有高架搅拌器、冷凝器、添加漏斗和温度计的两升的四颈圆底烧瓶，填充有 162.30g 的含水甲醛溶液（37 WT%的水溶液，2.0 mol）和 400 mL 的二氧六环。该混合物通过冰浴冷却并且温度保持在 10℃以下。将 100mL 的二氧六环中的 73.15g 的 n-丁胺（1.0mol），逐滴地加入这个混合物。在完成添加后，额外地搅拌混合物 30 分钟。在这个混合物中，将在 500mL 的二氧六环中的 107.15g 的双酚

- E(0.5mol)加入。然后升高温度到回流温度，反应进行一整夜。在真空中去除溶剂后，粘性油溶解在 800mL 的甲基-*t*-丁基醚(MTBE)中。利用 3N 含水氢氧化钠溶液 (3×800mL) 清洗醚溶液，随后用饱和碳酸氢钠溶液(3×600mL)、去离子水 (3×800mL) ,和饱和盐水 (400mL) 清洗。首先在硫酸钠然后在硅胶上干燥有机层。
- 5 在真空中去除溶剂后，得到 84%产率的 171.28g 的带黄色液体树脂。粘度是在室温下 77,900mPa.s。¹H NMR(CDCl₃,400MHz): δ 6.94(d,2H), 6.76(s,2H), 6.68(d,2H), 4.81(s,4H), 3.93(s,5H), 2.72(t,4H),1.52-1.55(m,7H),1.32-1.38(m,4H),0.92(t,6H)。

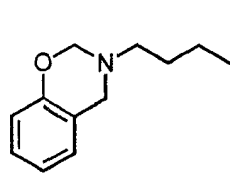
实施例 2：合成



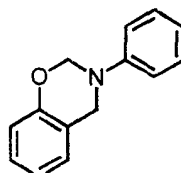
- 10 装配有高架搅拌器，冷凝器，添加漏斗和温度计 500mL 的三颈圆底烧瓶，填充有 32.46g 的含水甲醛溶液 (37 wt%的水溶液，0.40mol) 和 80mL 的二氧六环。该混合物通过冰浴冷却并且温度保持在 10℃ 以下。将在 20mL 的二氧六环中的 14.63g 的 *n*-丁胺 (0.2mol)，逐滴地加入这个混合物。完成添加后，额外搅拌混合物 30 分钟。向这个混合物中，加入在 100mL 的二氧六环中的 21.83g 的 4,4'-硫代
- 15 二苯酚。然后升高温度到回流温度，反应进行一整夜。在真空中去除溶剂后，粘性油溶解在 200mL 的 MTBE 中。利用 3N 含水氢氧化钠溶液 (3×200mL) 清洗醚溶液，随后用饱和碳酸氢钠溶液(200mL)、去离子水 (2×200mL) 和饱和盐溶液 (200mL) 清洗。首先在硫酸钠然后在硅胶上干燥有机层。在真空中去除溶剂后，得到 54%产率的 22.46g 的带褐色的液体树脂。在室温下粘度是 45,300mPa.s。
- 20 ¹H NMR(CDCl₃ , 400MHz): δ 7.11(d,2H),6.99(s,2H),6.72(d,2H), 4.87(s,4H),3.95(s,4H),2.74(t,4H),1.51-1.57(m,4H), 1.34-1.40(m,4H),0.94(t,6H)。

实施例 3：制剂。制备四个组合物 (A 至 D)，其包含实施例 1 或 2 的苯并噁嗪，单苯并噁嗪 (苯并噁嗪 III 或 IV) 作为稀释剂，环氧树脂和酐 PSPA 作为助熔剂。

- 25 使用的单苯并噁嗪具有如下结构：



苯并咪唑 III



苯并咪唑 IV

使用的环氧树脂是来自 Dainippon Ink & Chemicals 的 Epilcon EXA850CRP 和来自 Dow Chemical 的 XU71790-04L。

使用的助熔剂是 1-萘酸, 1-乙酸萘, 和聚癸二酸酐(来自 Lonza 的 PSPA)。

- 5 混合组合物的成分, 然后在室温下通过三辊的炼机三次。组合物的成分按重量份计在表 1 中报道。

表 1: 组合物成分	实施例 3A	实施例 3B	实施例 3C	实施例 3D
苯并咪唑 I	30	30	30	—
苯并咪唑 II	—	—	—	30
单苯并咪唑 III	10	10	—	—
单苯并咪唑 IV	—	—	10	10
环氧树脂 EXA-850CRP	30	30	40	40
环氧树脂 XU71790-04L	10	10	—	—
PSPA	5	10	8	8

- 实施例 4: 性能 将实施例 3 的苯并咪唑组合物 A 到 D, 通过差示扫描量热法来热固化, 其中在差示扫描量热法中, 固化开始温度, 固化峰值温度, 和固化温升, 利用 DSC 仪器 (来自 TA 仪器, New Castle, Delaware) 表征。使用热机械分析器(来自 TA 仪器, New Castle, Delaware 的 TMA2920)在已经在 175°C 下固化两小时的样品上测量组合物的玻璃转化温度(T_g)和热膨胀系数(CTE1 在 T_g 之前, CTE2 在 T_g 之后)。
- 10

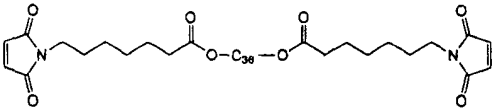
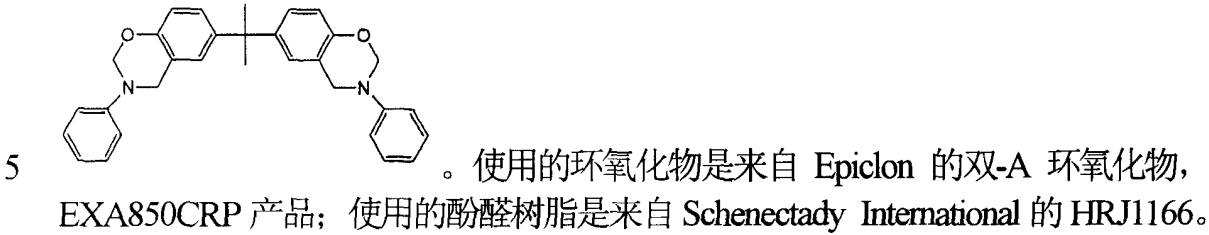
- 为了确定是否组合物具有助熔焊料的能力, 在铜片上分配 0.2 克的组合物, 将无铅焊料球(Sn/Ag/Cu 熔化温度 217°C)滴入到组合物中, 在组合物上放置玻璃载玻片, 组件放置在预加热到 145°C 的热板上 2 分钟, 然后立即置换到另一预加热到 230°C-235°C 的热板上 2 分钟。这两个步骤回流精密地模拟了用于无铅焊料的标准 NIST 回流方式。通过在铜片上无铅焊料的视觉检验评价了助熔结果: 在苯并咪唑组合物内的焊料的流动和扩展表明发生了助熔。
- 15

在表2中报道了性能结果

表2	实施例3A	实施例3B	实施例3C	实施例3D
DSC 开始温度 (°C) ¹	211	208	213	207
DSC 峰值温度 (°C) ¹	228	225	230	224
DSC ΔH(J/g) ¹	-232	-139	-227	-187
在铜片上的无铅焊料助熔	是	是	是	是
Tg (°C) ²	81. 8	58	74. 7	72
CTE1(ppm) ²	65	72. 8	67. 7	68. 4
CTE2(ppm) ²	185	177	178	178
粘度,mPa.s,5rpm 轴 CP51	7, 800	20, 900	20, 200	14, 000

实施例5：比较制剂

制备比较组合物，其包含苯并噁嗪，环氧树脂，和马来酰亚胺，不包含任何助熔剂。苯并噁嗪从 Vantico 作为产品 97-191 获得，并具有结构



使用的马来酰亚胺具有 的结构，其中 C₃₆ 代表线性或支化烃链，其可包含环状部分。组合物成分，按重量份计，和助熔效果在表3中报道。

表3 组合物成分	比较例1	比较例2	比较例3
苯并噁嗪树脂	10	35	25
环氧树脂 Epiclon	10	70	
EXA-850CRP			
酚醛树脂		35	
马来酰亚胺树脂			25
在铜片上的无铅焊料助熔作用	无	无	无

10 在表1中的所有的组合物中，在助熔测试期间，焊料容易塌陷并在衬底上扩展。这表示树脂粘度足够低，并且延迟了固化以使得焊料在典型的无铅焊料互连

温度下扩展。当使用前述的含有苯并噁嗪的封装剂组合物将无铅电路小片粘贴到 OSP 衬底上时, 还得到了好的粘结性。在 175°C 下固化 2 小时的样品的玻璃转变温度, 在没有填充剂的情况下在 58°C 至 81.8°C 的范围内。根据 TMA 结果, 在不存在任何填充剂的情况下, CTE1 和 CTE2 分别大约是 65-72.8ppm 和 177-185ppm。

5 相反, 在表 3 中的组合物不助熔。

当用于锡铅焊料($T_m=183^{\circ}\text{C}$)的固化形式合乎需要时, 可以在前述制剂中采用阳离子催化剂以在所希望温度处提供固化峰值。技术人员可以在不进行过多实验的情况下, 确定所需要的催化剂和催化剂的量。合适的阳离子催化剂包括, 但是不局限于, 羧酸, HClO_4 , BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , I_2 , SnCl_4 ,
10 WCl_6 , AlEt_2Cl , PF_5 , VCl_4 , AlEtCl_2 和 $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ 。优选的引发剂包括 PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 , TiCl_4 , SbCl_5 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+(\text{SbCl}_6)^-$, 金属卟啉化合物如铝酞菁氯化物。