

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

H01L 21/60 (2006.01)

H01L 23/485 (2006.01)

H01L 21/312 (2006.01)

专利号 ZL 03815566.4

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1328770C

[22] 申请日 2003.3.19 [21] 申请号 03815566.4

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 16 [33] US [31] 10/068,755

[86] 国际申请 PCT/US2003/008345 2003. 3. 19

[87] 国际公布 WO2003/098682 英 2003. 11. 27

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 30

[73] 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 S·丹特 L·拉尔森 R·尼尔森

D·索里兹

[56] 参考文献

EP0714125A2 1996. 5. 29

WO0041231A1 2000. 7. 13

CN1342328A 2002. 3. 27

EP0802234A2 1997. 10. 22

CN1244038A 2000. 2. 9

审查员 夏 杰

[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

代理人 刘明海

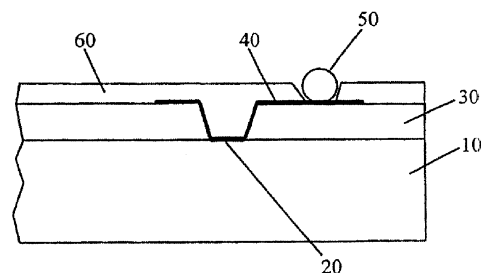
权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图 3 页

[54] 发明名称

半导体封装件及其制备方法

[57] 摘要

一种半导体封装件，包括具有含至少一个集成电路的活性表面的半导体晶片，其中每一集成电路具有多个结合点。至少一个固化的硅氧烷元件覆盖至少一部分该活性表面。每一结合点中的至少一部分没有被硅氧烷元件覆盖。该硅氧烷元件在 -40 至 150℃ 下的线性热膨胀系数为 60—280 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，和在 25℃ 下的模量为 1—300MPa，和通过本发明的方法制备该硅氧烷元件。



1. 一种半导体封装件，它包括：

具有活性表面的半导体晶片，所述活性表面包括至少一个集成电路，其中每一集成电路具有多个结合点；和

覆盖至少一部分活性表面的至少一种固化的硅氧烷元件，其中每一结合点的至少一部分没有被所述硅氧烷元件覆盖，该硅氧烷元件在 -40 至 150°C 下的线性热膨胀系数为 $60-280\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ ，和在 25°C 下的模量为 $1-300\text{MPa}$ ，和通过包括下述步骤的方法制备该硅氧烷元件：

(i) 在活性表面上印刷硅氧烷组合物，形成硅氧烷沉积物，其中该硅氧烷组合物包含：

(A) 每分子含有平均至少两个与硅键合的链烯基的有机聚硅氧烷，

(B) 浓度足以固化该组合物的有机氢化硅氧烷，所述有机氢化硅氧烷每分子含有平均至少两个与硅键合的氢原子，

(C) 有效量表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的无机填料，

(D) 催化量的氢化硅烷化催化剂；和

(ii) 加热该硅氧烷沉积物，其时间足以形成固化硅氧烷元件。

2. 权利要求1的半导体封装件，其中晶片进一步包括凹槽。

3. 权利要求1的半导体封装件，其中固化的硅氧烷元件的厚度为 $10-200$ 微米。

4. 权利要求1的半导体封装件，其中相对组分(A)内的每个链烯基，组分(B)的浓度足以提供 $0.8-1.5$ 个与硅键合的氢原子。

5. 权利要求1的半导体封装件，其中无机填料的表面积为 $0.25-10\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 权利要求1的半导体封装件，其中无机填料是煅制二氧化硅。

7. 权利要求1的半导体封装件，其中组分(C)的浓度为 $100-600$ 重量份，以每 100 重量份组分(A)计。

8. 权利要求1的半导体封装件，其中氢化硅烷化催化剂包括铂。

9. 权利要求1的半导体封装件，其中固化的硅氧烷元件选自固化

的硅氧烷层或固化的硅氧烷圆顶。

10. 权利要求 1 的半导体封装件, 进一步包括具有连接到每一结合点上的近端和位于固化的硅氧烷元件表面上的远端的金属引线。

11. 权利要求 1 的半导体封装件, 其中所述硅氧烷组合物进一步包含 (E) 氢化硅烷化催化剂抑制剂。

12. 权利要求 1 或 11 的半导体封装件, 其中所述硅氧烷组合物进一步包含 (F) 基本上由 $R^3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元和 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元组成的有机聚硅氧烷树脂, 其中各 R^3 独立地选自具有 1-20 个碳原子的单价烷基和单价卤代烷基, 在有机聚硅氧烷树脂内, $R^3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元的摩尔比为 0.65-1.9。

13. 一种制备半导体封装件的方法, 该方法包括下述步骤:

(i) 在半导体晶片的至少一部分活性表面上印刷硅氧烷组合物, 形成至少一种硅氧烷沉积物, 其中活性表面包括至少一个集成电路, 每一集成电路具有多个结合点, 每一结合点的至少一部分没有被硅氧烷沉积物覆盖, 和该硅氧烷组合物包含:

(A) 每分子含有平均至少两个与硅键合的链烯基的有机聚硅氧烷,

(B) 浓度足以固化该组合物的有机硅化合物, 所述有机硅化合物每分子含有平均至少两个与硅键合的氢原子,

(C) 有效量表面积小于 $25m^2/g$ 的无机填料,

(D) 催化量的氢化硅烷化催化剂; 和

(ii) 加热该硅氧烷沉积物, 其时间足以形成固化硅氧烷元件, 其中该元件在 -40 至 $150^\circ C$ 下的线性热膨胀系数为 $60-280 \mu m/m^\circ C$, 和在 $25^\circ C$ 下的模量为 $1-300MPa$ 。

14. 权利要求 13 的方法, 其中晶片进一步包括凹槽。

15. 权利要求 13 的方法, 其中固化的硅氧烷元件的厚度为 $10-200$ 微米。

16. 权利要求 13 的方法, 其中相对组分 (A) 内的每个链烯基, 组分 (B) 的浓度足以提供 $0.8-1.5$ 个与硅键合的氢原子。

17. 权利要求 13 的方法, 其中无机填料的表面积为 $0.25-10m^2/g$ 。

18. 权利要求 13 的方法，其中无机填料是煅制二氧化硅。
19. 权利要求 13 的方法，其中组分 (C) 的浓度为 100 - 600 重量份，以每 100 重量份组分 (A) 计。
20. 权利要求 13 的方法，其中氢化硅烷化催化剂包括铂。
21. 权利要求 13 的方法，其中固化的硅氧烷元件选自固化的硅氧烷层或固化的硅氧烷圆顶。
22. 权利要求 13 的方法，其中使用模版印刷或室温印刷进行印刷步骤。
23. 权利要求 13 的方法，其中在 90 - 200℃ 的温度下进行 5 - 60 分钟加热硅氧烷沉积物的步骤。
24. 权利要求 13 的方法，进一步包括形成具有连接到每一结合点上的近端和位于固化的硅氧烷元件表面上的远端的金属引线。
25. 权利要求 13 的方法，其中所述硅氧烷组合物进一步包含 (E) 氢化硅烷化催化剂抑制剂。
26. 权利要求 13 或 25 的方法，其中所述硅氧烷组合物进一步包含 (F) 基本上由 $R^3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元和 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元组成的有机聚硅氧烷树脂，其中各 R^3 独立地选自具有 1 - 20 个碳原子的单价烃基和单价卤代烃基，在有机聚硅氧烷树脂内， $R^3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元的摩尔比为 0.65 - 1.9。

半导体封装件及其制备方法

技术领域

本发明涉及半导体封装件 (package)，和更特别地，涉及含固化硅氧烷元件的晶片级半导体封装件。本发明还涉及制备该半导体封装件的方法。

背景技术

通常在印刷线路板 (PWB) 的组装之前，封装集成电路 (IC) 芯片或小片。封装具有数种重要的功能，其中包括互连 (功率和信号的传输)、机械和环境保护，以及散热。另外，封装起到这样的作用：将 IC 芯片上的紧密间距 (在结合点的中心到中心之间的间距) 的连接“舒展”为印刷电路板制造商所要求的相对宽的间距。

在电子封装的激烈竞争的市场中，性能因子、产量、成本和可靠性对封装技术具有重大的影响。尽管通常在单个 IC 芯片上进行封装，但增长的兴趣在于开发晶片级 (即在单个芯片从晶片中分立出来之前) 封装 IC 的方法。与单个芯片封装相比，晶片级封装潜在地可实现较高的产量、较高的可靠性和较低的成本。

在小片和封装基片之间或在封装与 PWB 之间的互连元件 (例如焊接点、连接线) 的失效常常导致 IC 封装的可靠性受到限制。这种失效常常是由于在封装组件期间诱导的机械应力和/或在硅片和基片材料之间热膨胀系数 (CTE) 之差导致的。因此，已报道了最小化半导体封装内机械或热诱导的应力的各种方法。例如，Cagan 等的美国专利 No. 5171716 公开了一种半导体器件，它含有玻璃化转变温度低于 150℃ 的应力消除层。

Kang 等教导了一种晶片级芯片规模封装件，它含有高 CTE/模量的介电聚合物作为应力缓冲层 (Electronic Components and Technology Conference Proceedings, 2000, 87-92)。

Strandjord 等教导了使用光敏苯并环丁烯的应力缓冲和钝化应用的单掩模方法 (IEMT/IMC Symposium Proceedings, 1997, 261-266)。

Lin 的美国专利 No. 6103552 公开了一种晶片级封装的方法和封装件。该方法包括在芯片表面上沉积诸如聚酰亚胺、硅氧烷弹性体或苯并环丁烯之类聚合物材料层。6103552 专利进一步教导了聚合物的膨胀温度系数应当低, 以便与在封装件内的金属接线柱相匹配, 进而最小化在接线柱与聚合物的界面处的局部应力。

Kung 等的美国专利 No. 6197613 公开了形成晶片级封装件的方法, 其中提供绝缘弹性材料层作为多种金属引线 (traces) 的基层, 其中弹性材料具有充当应力缓冲层的充足杨氏模量。

Kung 等的美国专利 No. 6277669 公开了制造晶片级封装件的方法, 其中弹性材料层通过印刷、涂布或层压方法首先沉积在钝化层顶部之上, 形成多个孤立的岛。

尽管半导体封装的前述方法提供具有宽范围热性能的封装件, 但继续需要具有优异热稳定性和可靠性的半导体封装件。

发明概述

本发明涉及一种半导体封装件, 它包括:

具有活性 (active) 表面的半导体晶片, 所述活性表面包括至少一个集成电路, 其中每一集成电路具有多个结合点 (bond pads); 和

覆盖至少一部分活性表面的至少一种固化的硅氧烷元件, 其中每一结合点的至少一部分没有被硅氧烷元件覆盖, 该硅氧烷元件在 -40 至 150°C 下的线性热膨胀系数为 $60 - 280 \mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$, 和在 25°C 下的模量为 $1 - 300\text{MPa}$, 和通过包括下述步骤的方法制备该硅氧烷元件:

(i) 在活性表面上印刷硅氧烷组合物, 形成硅氧烷沉积物, 其中该硅氧烷组合物包含:

(A) 每分子含有平均至少两个与硅键合的链烯基的有机聚硅氧烷,

(B) 浓度足以固化该组合物的有机氢化硅氧烷, 所述有机氢化硅氧烷每分子含有平均至少两个与硅键合的氢原子,

(C) 有效量的表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的无机填料, 和

(D)催化量的氢化硅烷化催化剂；和

(ii)加热该硅氧烷沉积物，其时间足以形成固化硅氧烷元件。

本发明进一步涉及制备半导体封装件的方法，该方法包括下述步骤：

(i)在半导体晶片的至少一部分活性表面上印刷硅氧烷组合物，形成至少一种硅氧烷沉积物，其中活性表面包括至少一个集成电路，每一集成电路具有多个结合点，每一结合点中的至少一部分没有被硅氧烷沉积物覆盖，和该硅氧烷组合物包含：

(A)每分子含有平均至少两个与硅键合的链烯基的有机聚硅氧烷，

(B)浓度足以固化该组合物的有机硅化合物，所述有机硅化合物每分子含有平均至少两个与硅键合的氢原子，

(C)有效量表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的无机填料，和

(D)催化量的氢化硅烷化催化剂；和

(ii)加热该硅氧烷沉积物，其时间足以形成固化硅氧烷元件，其中该元件在 -40 至 150°C 下的线性热膨胀系数为 $60 - 280\ \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，和在 25°C 下的模量为 $1 - 300\text{MPa}$ 。

本发明的半导体封装件显示出在宽范围温度下的良好热稳定性和良好的耐环境性能。此外，该半导体封装件允许同时测试在晶片上的所有 IC。此外，可从晶片级半导体封装件中分立出(分离)单个芯片，且每一芯片具有仅仅略大于 IC 本身的尺寸。这些“芯片规模封装件”比常规的 IC 封装件要轻、小且薄，其理想地适用于高密度应用。

制备本发明半导体封装件的方法可扩大到高产量的制造方法上。重要的是，该方法提供同时封装在晶片上的所有 IC。另外，该方法使用常规的模版印刷设备和方法。与使用经典旋涂技术的封装方法相比，本发明方法具有较少的废物(硅氧烷组合物)和较少的工艺步骤。

本发明的半导体封装件可用于制备单个 IC 芯片封装件。芯片封装件可用于制造印刷线路板，所述印刷线路板可装入电子设备，如计算器、电话、电视和大型计算机以及个人计算机内。

参考下述说明、所附权利要求和附图，将更好地理解本发明的这

些和其它特征、方面和优点。

附图说明

图 1 示出了本发明半导体封装件第一个实施方案的截面视图，其中硅氧烷元件是层材。

图 2 示出了本发明半导体封装件第二个实施方案的截面视图，其中硅氧烷元件是层材。

图 3 示出了本发明半导体封装件第三个实施方案的截面视图，其中硅氧烷元件是圆顶。

图 4 示出了本发明半导体封装件第四个实施方案的截面视图，其中硅氧烷元件是圆顶。

图 5 示出了制备固化硅氧烷样品的模具。

参考标记：

- 10 半导体晶片
- 20 多个结合点
- 30 固化的硅氧烷层
- 31 固化的硅氧烷圆顶
- 40 金属引线
- 41 金属引线
- 50 焊接凸点
- 60 焊接掩模

发明详述

本发明的半导体封装件包括：

具有活性表面的半导体晶片，所述活性表面包括至少一个集成电路，其中每一集成电路具有多个结合点；和

覆盖至少一部分活性表面的至少一种固化的硅氧烷元件，其中每一结合点的至少一部分没有被硅氧烷元件覆盖，该硅氧烷元件在-40至150℃下的线性热膨胀系数为 $60-280\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，和在25℃下的模量为1-300MPa，和通过包括下述步骤的方法制备该硅氧烷元件：

(i) 在活性表面上印刷硅氧烷组合物，形成硅氧烷沉积物，其中该

硅氧烷组合物包含:

- (A) 每分子含有平均至少两个与硅键合的链烯基的有机聚硅氧烷,
- (B) 浓度足以固化该组合物的有机氢化硅氧烷, 所述有机氢化硅氧烷每分子含有平均至少两个与硅键合的氢原子,
- (C) 有效量表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的无机填料, 和
- (D) 催化量的氢化硅烷化催化剂; 和
- (ii) 加热该硅氧烷沉积物, 其时间足以形成固化硅氧烷元件。

该半导体晶片包括半导体材料, 如硅和砷化镓。半导体晶片的活性表面包括至少一个、典型地大于 100 个 IC。IC 的实例包括但不限于: DRAM、FLASH、SRAM 和 LOGIC 器件, 每一 IC 具有通常位于 IC 外围的多个结合点(即 I/O 终端)。每一集成电路上的结合点数可从约 4 变化到约 2000, 这取决于电路的复杂性。由导电金属, 典型地铝、铜或其合金制造结合点。

该半导体晶片可进一步包括覆盖除结合点以外的晶片活性表面的钝化层。适用于钝化层的材料实例包括聚酰亚胺、苯并环丁烯和聚苯并噁唑。另外, 该半导体晶片可含有凹槽(streets)或划线(scribe lines), 沿着所述凹槽或划线, 可将晶片锯成单个芯片。在半导体晶片上制造集成电路的方法是本领域公知的。

固化的硅氧烷元件可具有各种形状, 其中包括但不限于: 圆顶、层状、圆柱形、球形、半球形、锥形、立方体、椭圆、六边形、蛋形、四面体、楔形、多面体和盘状。特定形状取决于未固化硅氧烷组合物的流变学性能, 在模版或筛网内的孔隙尺寸与形状以及印刷条件。硅氧烷元件的厚度(或高度)可以是 10-250 微米, 或者 10-200 微米, 或者 10-50 微米。

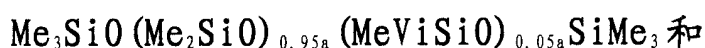
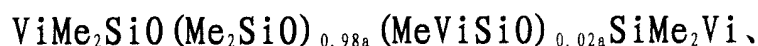
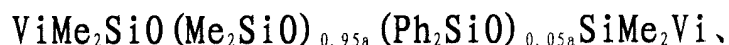
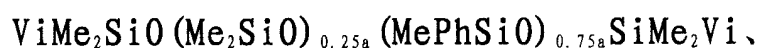
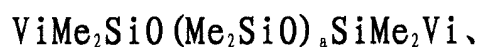
固化的硅氧烷元件在 -40 至 150°C 下的线性热膨胀系数为 $60-280\ \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, 或者 $60-180\ \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, 或者 $150-180\ \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 。另外, 固化的硅氧烷元件在 25°C 下的模量为 $1-300\text{MPa}$, 或者 $1-100\text{MPa}$, 或者 $1-20\text{MPa}$ 。如以下实施例中所述测定固化的硅氧烷元件的热膨胀系数和模量。

使用包括下述的硅氧烷组合物制备固化的硅氧烷元件：(A) 每分子含有平均至少两个与硅键合的链烯基的有机聚硅氧烷，(B) 浓度足以固化该组合物的有机氢化硅氧烷，所述有机氢化硅氧烷每分子含有平均至少两个与硅键合的氢原子，(C) 有效量的无机填料，和 (D) 催化量的氢化硅烷化催化剂。

组分 (A) 是每分子含有平均至少两个与硅键合的链烯基的至少一种有机聚硅氧烷。有机聚硅氧烷可具有线型或支化结构。有机聚硅氧烷可以是均聚物或共聚物。链烯基可具有 2-10 个碳原子，和可例举但不限于：乙烯基、烯丙基、丁烯基和己烯基。在有机聚硅氧烷内的链烯基可位于端基、侧链，或端基和侧链这两个位置。在有机聚硅氧烷内的其余的与硅键合的有机基团独立地选自不含脂族不饱和度的单价烃基和单价卤化烃基。这些单价基团可具有 1-20 个碳原子或者 1-10 个碳原子，和可例举但不限于：烷基如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基；环烷基如环己基；芳基如苯基、甲苯基、二甲苯基、苜基和 2-苜乙基；和卤化烃基如 3,3,3-三氯丙基、3-氯丙基和二氯丙基。

有机聚硅氧烷在 25℃ 下的粘度随分子量和结构变化，它可以是 0.002-60Pa.s，或者 0.002-50Pa.s，或者 0.1-10Pa.s。

可用于硅氧烷组合物内的有机聚硅氧烷的实例包括但不限于具有下述分子式的聚二有机硅氧烷：



$\text{PhMeViSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_a\text{SiPhMeVi}$ ，其中 Me、Vi 和 Ph 分别表示甲基、乙烯基和苯基，且具有使得聚二有机硅氧烷在 25℃ 下的粘度为 0.002-60Pa.s 的数值。

制备适用于硅氧烷组合物的有机聚硅氧烷的方法，如有机卤代硅

烷的水解和缩合或者环状聚二有机硅氧烷的平衡是本领域公知的。

组分(A)可以是单独的有机聚硅氧烷或者含在至少一种性能如结构、粘度、平均分子量、硅氧烷单元和序列方面不同的两种或多种有机聚硅氧烷的混合物。

组分(B)是每分子含有平均至少两个与硅键合的氢原子的有机氢化硅氧烷。通常理解为,当在组分(A)内每分子中链烯基的平均数和在组分(B)内每分子中与硅键合的氢原子的平均数之和大于4时发生交联。在有机氢化硅氧烷内的与硅键合的氢原子可位于端基、侧链或者端基和侧链这两个位置。

有机氢化硅氧烷可以是二硅氧烷、三硅氧烷或聚硅氧烷。有机氢化硅氧烷的结构可以是直链、支化、环状或树脂结构。

有机氢化硅氧烷的实例包括但不限于:二硅氧烷如1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和1,1,3,3-四苯基二硅氧烷;三硅氧烷如苯基三(二甲基甲硅烷氧基)硅烷和1,3,5-三甲基环三硅氧烷;和聚硅氧烷如三甲基甲硅烷氧基封端的聚(甲基氢化硅氧烷)、三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基氢化硅氧烷)、二甲基氢化甲硅烷氧基封端的聚(甲基氢化硅氧烷),和基本上由 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 单元、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元组成的树脂。

组分(B)可以是单独的有机氢化硅氧烷或含在至少一种性能如结构、平均分子量、粘度、硅氧烷单元和序列方面不同的两种或多种有机氢化硅氧烷的混合物。

在本发明硅氧烷组合物内的组分(B)的浓度足以固化(交联)该组合物。组分(B)的确切量取决于所需的固化程度,而固化程度通常随组分(B)内与硅键合的氢原子的摩尔数与组分(A)内链烯基的摩尔数比率增加而增加。组分(B)的浓度可以提供0.8-3个与硅键合的氢原子或者0.8-1.5个与硅键合的氢原子,以组分(A)内的每个链烯基计。

制备有机氢化硅氧烷的方法,如有机卤代硅烷的水解和缩合是本领域公知的。

组分(C)是表面积(B. E. T. 方法)小于 $25\text{m}^2/\text{g}$, 或者 $0.25 - 10\text{m}^2/\text{g}$, 或者 $0.25 - 5\text{m}^2/\text{g}$ 的至少一种无机填料。组分(C)可以是典型地在氢化硅烷化可加成固化的硅氧烷组合物内使用, 以改性组合物的流变学性能、组合物的成本, 或改性固化的硅氧烷产品的机械、电学、化学或热性能的表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的任何无机填料。

无机填料包括平均粒度为 $0.2 - 150$ 微米或者 $0.2 - 20$ 微米的颗粒。

尽管无机填料颗粒的形状不是关键的, 但优选球形颗粒, 这是因为与其它形状的颗粒相比, 它们通常赋予硅氧烷组合物较小的粘度增加。

无机填料在室温($15 - 25^\circ\text{C}$)下的 pH 值可以是 $3 - 9$, 或者 $6 - 9$ 。可通过测量 10g 填料在 10ml 蒸馏水内的浆料的 pH 值来确定填料的 pH, 如 ASTM D 4972 中所例举的。当填料的 pH 小于约 3 时, 固化的硅氧烷产品典型地显示出降低的热稳定性。当填料的 pH 大于约 9 时, 一旦储存硅氧烷组合物典型地变得不稳定和/或固化的硅氧烷产品显示出降低的热稳定性。

填料可具有不大于 $2\text{wt}\%$ 或者不大于 $1\text{wt}\%$ 的含水(湿)量。可通过在 110°C 下干燥填料, 测量重量损失来确定填料的含水量, 如在 ASTM D 2216 中所例举的。当含水量大于约 $2\text{wt}\%$ 时, 有机氢化硅氧烷和水可在氢化硅烷化催化剂存在下反应。该反应消耗掉固化硅氧烷组合物所要求的有机氢化硅氧烷并产生氢气, 而氢气可引起固化硅氧烷产品内孔隙的形成。

无机填料的实例包括但不限于: 天然二氧化硅如结晶二氧化硅、粉碎结晶二氧化硅, 和硅藻土; 合成二氧化硅如煅制二氧化硅、硅凝胶, 和硅酸盐如云母、硅灰石、长石和霞石正长岩; 金属氧化物如氧化铝、二氧化钛、氧化镁、氧化铁、氧化铍、氧化铬、氧化钛和氧化锌; 金属氮化物如氮化硼、氮化硅和氮化铝, 金属碳化物如碳化硼、碳化钛和碳化硅; 炭黑; 碱土金属碳酸盐如碳酸钙; 碱土金属硫酸盐如硫酸钙、硫酸镁和硫酸钡; 二硫酸钼; 硫酸锌; 高岭土; 滑石; 玻

玻璃纤维；玻璃珠如中空玻璃微球和实心玻璃微球；三水合铝；石棉；和金属粉末如铝、铜、镍、铁和银粉。被建议采用的无机填料是煅制二氧化硅。

组分(C)也可以是通过用有机硅化合物处理前述无机填料表面而制备的处理过的无机填料。有机硅化合物可以是处理二氧化硅填料而典型地使用的任何有机硅化合物。有机硅化合物的实例包括但不限于：有机氯代硅烷如甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷，和三甲基单氯硅烷；有机硅氧烷如羟基封端的二甲基硅氧烷低聚物、六甲基二硅氧烷和四甲基二乙氧基二硅氧烷；有机硅氮烷如六甲基二硅氮烷、六甲基环三硅氮烷；和有机烷氧基硅烷如甲基三甲氧基硅烷、乙氧基三甲氧基硅烷、乙氧基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷和3-甲基丙烯酰基丙基三甲氧基硅烷。

组分(C)可以是如上所述的单独的无机填料或者在至少一种性能如表面积、表面处理、粒度、密度和颗粒形状方面不同的两种或多种这种填料的混合物。

组分(C)以有效的用量存在于硅氧烷组合物内。此处所使用的术语“有效的用量”是指组分(C)的浓度使得硅氧烷组合物固化形成在-40至150℃下的热膨胀系数为 $60-280\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 的产品，这使用以下实施例中的方法来测定。组分(C)的确切浓度取决于所需的热性能、填料的表面积、填料的密度、填料颗粒的形状、填料的表面处理，和在硅氧烷组合物内的其它组分的本性。

组分(C)的浓度可以是30-1200重量份，或者100-600重量份，或者150-400重量份，以每100重量份组分(A)计。当组分(C)的浓度小于约30重量份时，与由不含无机填料的相同组合物生产的硅氧烷产品相比，固化的硅氧烷产品没有显示出热膨胀系数的显著下降。当组分(C)的浓度大于约1200重量份时，硅氧烷组合物具有非常高的粘度和固化形成发脆的产品。可使用以下实施例中的方法，通过常规实验测定组分(D)的有效量。

组分(D)是促进组分(A)与组分(B)加成反应的至少一种氢化硅烷

化催化剂。氢化硅烷化催化剂可以是任何公知的氢化硅烷化催化剂，它包括铂族金属、含铂族金属的化合物，或者微胶囊化的含有铂族金属的催化剂。铂族金属包括铂、铑、钌、钯、铱和铼。基于铂在氢化硅烷化反应内的高活性，优选地，铂族金属是铂。

氢化硅烷化催化剂的实例包括氯铂酸和一些含乙烯基的有机硅氧烷的络合物，如 Willing 在美国专利 No. 3419593 中所述，在此通过参考将其引入。这种催化剂的具体实例是氯铂酸和 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的反应产物。

氢化硅烷化催化剂也可以是微胶囊化的含有铂族金属的催化剂，它包括囊包在热塑性树脂内的铂族金属。在环境条件下，含有微胶囊化的氢化硅烷化催化剂的组合物长时间地稳定，典型地数月或者更长，但在高于热塑性树脂的熔点或软化点的温度下相对快速地固化。微胶囊化的氢化硅烷化催化剂及其制备方法是本领域公知的，例如如美国专利 No. 4766176 和其中引用的参考文献；以及美国专利 No. 5017654 中所列举的。

组分 (D) 可以是单独的氢化硅烷化催化剂或者含在至少一种性能如结构、形状、铂族金属、络合配体和热塑性树脂方面不同的两种或多种不同催化剂的混合物。

组分 (D) 的浓度足以催化组分 (A) 与组分 (B) 的加成反应。组分 (D) 的浓度可足够提供 0.1 - 1000ppm 铂族金属，或者 1 - 500ppm 铂族金属，或者 5 - 150ppm 铂族金属，基于组分 (A)、(B) 和 (C) 的组合重量。低于 0.1ppm 的铂族金属，固化速度非常低。使用大于 1000ppm 铂族金属没有导致固化速度的显著增加，和因此不经济。

硅氧烷组合物可包括额外的成分，条件是该成分没有阻止组合物固化形成如上所述的具有低 CTE 和低模量的硅氧烷树脂。额外成分的实例包括但不限于：氢化硅烷化催化剂抑制剂；有机聚硅氧烷树脂；粘合促进剂，如在美国专利 Nos. 4087585 和 5194649 中所教导的粘合促进剂；染料；颜料；抗氧剂；热稳定剂；UV 稳定剂；阻燃剂；流动控制添加剂；和有机溶剂。

氢化硅烷化催化剂抑制剂的实例包括各种“烯-炔”体系，如 3-甲基-3-戊烯-1-炔和 3,5-二甲基-3-己烯-1-炔；炔醇如 3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、1-乙炔-1-环己醇和 2-苯基-3-丁炔-2-醇；马来酸酯和富马酸酯，如公知的二烷基、二链烯基和二烷氧基烷基的富马酸酯和马来酸酯；和环乙烯基硅氧烷。

有机溶剂的实例包括饱和烃如戊烷、己烷和庚烷；芳烃如苯、甲苯和二甲苯；溶剂油；卤代烃如二氯甲烷、氯仿和 1,1,1-三氯乙烷；酯如乙酸乙酯；酮如丙酮、甲乙酮和甲基异丁基酮；和这种溶剂的混合物。

一类有机聚硅氧烷树脂基本上由 $R^3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元和 $SiO_{4/2}$ 单元组成，其中各 R^3 独立地选自具有 1-20 个碳原子的单价烃基和单价卤代烃基，在有机聚硅氧烷树脂内， $R^3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元的摩尔比为 0.65-1.9。

当硅氧烷组合物进一步包括有机聚硅氧烷树脂时，交联剂的浓度可足以提供 0.8-3 个与硅键合的氢原子，以结合的组分(A)和有机聚硅氧烷树脂内的每个链烯基计。

有机聚硅氧烷树脂在本发明硅氧烷组合物内的浓度可以是 1-100 重量份或者 30-100 重量份，以每 100 重量份组分(A)计。

可通过本领域公知的方法，如在 Daudt 等的美国专利 No.2676182 中所列举的，制备本发明的有机聚硅氧烷树脂。

在优选的实施方案中，硅氧烷组合物进一步包括表面积(B.E.T. 方法)为 $50-400m^2/g$ 的二氧化硅填料。二氧化硅填料赋予硅氧烷组合物触变性。此处所使用的术语触变性是指当施加剪切力时，组合物显示出粘度的下降，和随后的其余时间粘度增加。可通过测量组合物的触变指数来确定触变程度。例如，触变指数可表达为在 $1rad/s$ 的剪切速度下硅氧烷组合物的粘度与在 $10rad/s$ 的剪切速度下组合物粘度之比，其中在 $23 \pm 2^\circ C$ 下测量各粘度。

合适的二氧化硅填料的实例包括但不限于：煅制二氧化硅、沉淀二氧化硅和通过用有机硅化合物处理前述表面而制备的处理过的二氧

化硅。合适的有机硅化合物如以上对组分(C)中的例举。

二氧化硅填料的浓度可以是0.5-20重量份或者0.5-10重量份,以每100重量份组分(A)计。

本发明的硅氧烷组合物可以是单部分(one-part)组合物,所述单部分组合物包括在单一的部分内的组分(A)-(D),或者多部分(multi-part)组合物,所述多部分组合物包括在两部分或更多部分内的组分(A)-(D)。在多部分组合物中,组分(A)、(B)和(D)典型地不存在于同一部分内,除非还存在抑制剂。例如,多部分硅氧烷组合物可包括含一部分组分(A)、一部分组分(C)和全部组分(D)的第一部分,和含其余部分组分(A)和(C)以及所有组分(B)的第二部分。

可通过在环境温度下,在有或无如上所述的溶剂的辅助下,以所述比例结合组分(A)-(D)和任选的成分,制备本发明的单部分硅氧烷组合物。当硅氧烷组合物将立即使用时,尽管各种组分的添加顺序不是关键的,但优选在低于约30℃的温度下最后添加氢化硅烷化催化剂,以防止组合物的过早固化。此外,可通过结合对于每部分所指定的特定组分,制备本发明的多部分硅氧烷组合物。

本发明的半导体封装件可例举但不限于:以下所述和图1-4所示的实施方案。在图中,仅示出了具有单一结合点的部分晶片。

在图1所示的本发明半导体封装件的第一个实施方案中,半导体封装件包括具有含至少一个集成电路(未示出)的活性表面的半导体晶片10,其中每一集成电路具有多个结合点20;和覆盖除结合点20以外的晶片的活性表面的固化硅氧烷层30。

在图2所示的本发明半导体封装件的第二个实施方案中,半导体封装件包括具有含至少一个集成电路(未示出)的活性表面的半导体晶片10,其中每一集成电路具有多个结合点20;和覆盖除结合点20以外的晶片的活性表面的固化硅氧烷层30;具有连接到每一结合点20上的近端和位于固化硅氧烷层30上的远端的金属引线40;连接到每一引线40的远端上的焊接凸点50;和覆盖结合点20、硅氧烷层30和金属引线40的焊接掩模60。

在图 3 所示的半导体封装件的第三个实施方案中, 半导体封装件包括具有含至少一个集成电路(未示出)的活性表面的半导体晶片 10, 其中每一集成电路具有多个结合点 20; 和覆盖除结合点 20 以外的一部分晶片活性表面的固化硅氧烷圆顶(dome) 31。

在图 4 所示的半导体封装件的第四个实施方案中, 半导体封装件包括具有含至少一个集成电路(未示出)的活性表面的半导体晶片 10, 其中每一集成电路具有多个结合点 20; 和覆盖除结合点 20 以外的一部分晶片活性表面的固化硅氧烷圆顶 31; 具有连接到每一结合点 20 上的近端和位于固化硅氧烷圆顶 31 上的远端的金属引线 41; 和连接到每一引线 41 的远端上的焊接凸点 50。

在上述实施方案中, 金属引线将 IC 上的外围结合点改道或再分配成面阵结构(area array configuration)。引线包括导电金属或合金。金属的实例包括铬、钛、铜、金和镍。特别地, 金属引线可由钛/镍/铜的三层体系组成, 其中钛是粘合层, 镍是扩散层, 和铜是主要的引线金属。另外, 焊接掩模可以是本发明硅氧烷组合物的固化产物。不含本发明硅氧烷组合物的前述晶片级封装设计是本领域已知的。例如, Kang 等报道了晶片级芯片规模(wafer-level chip-scale)封装件, 它含有改性的聚酰亚胺作为应力缓冲层、由苯并环丁烯组成的焊接掩模, 和由金属滑槽(runner)和焊球组成的再分布网络(Electronic Components and Technology Conference Proceedings, 2000, 87-92)。

制备本发明半导体封装件的方法包括下述步骤:

(i) 在半导体晶片的至少一部分活性表面上印刷硅氧烷组合物, 形成至少一种硅氧烷沉积物, 其中活性表面包括至少一个集成电路, 每一集成电路具有多个结合点, 每一结合点中的至少一部分没有被硅氧烷沉积物覆盖, 和该硅氧烷组合物包含:

- (A) 每分子含有平均至少两个与硅键合的链烯基的有机聚硅氧烷,
- (B) 浓度足以固化该组合物的有机硅化合物, 所述有机硅化合物每分子含有平均至少两个与硅键合的氢原子,
- (C) 有效量表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的无机填料, 和

(D)催化量的氢化硅烷化催化剂；和

(ii)加热该硅氧烷沉积物，其时间足以形成固化硅氧烷元件，其中该元件在-40至150℃下的线性热膨胀系数为 $60-280\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，和在25℃下的模量为1-300MPa。

可使用常规的模版印刷或筛网印刷方法(这取决于沉积物的所需厚度)，将硅氧烷组合物施加到半导体晶片的活性表面上。一般地，可使用筛网印刷产生厚度最多150微米的沉积物，和可使用模版印刷产生厚度最多300微米的沉积物。特定的印刷条件取决于未固化的硅氧烷组合物的流变学性能、孔隙尺寸和印刷方法(即模版或筛网印刷)。例如，可使用2-25lbf的滚子压力，0.2-5in./s(0.5-12.7cm/s)的速度和0-0.1in.(0-2.5mm)的快速(snap-off)调节，通过模版或筛网印刷施加硅氧烷组合物。

然后加热硅氧烷沉积物，其时间足以形成固化的硅氧烷元件。可加热硅氧烷沉积物，其时间足以实现所需的交联密度，且没有氧化或分解。例如，可在70-250℃下加热沉积物3-360分钟，或者在90-200℃下5-60分钟，或者100-150℃下15-60分钟。可使用常规设备如热板或烘箱来加热硅氧烷沉积物。

本发明的方法可进一步包括将弹簧接点连接到各结合点上和将封装件分离成单个IC芯片。弹簧接点的实例和将弹簧接点连接到半导体器件上的方法是本领域已知的，如在Chang等的美国专利No. 6168974B1中所列举的。

相反，该方法可进一步包括将封装件分离成单个IC芯片和将各芯片组装成引线框封装件。组装方法典型地包括将各芯片连接到引线框上，将各芯片上的结合点连接(通常布线连接)到引线框上的引线上，和与模塑化合物一起密封外壳部分或包封组件。组装引线框封装件，如DIP、SH-DIP、SK-DIP、SL-DIP、SIP、ZIP、PGA、SO、SOP、LCC、PLCC和SOJ的方法是本领域公知的。

另一方面，该方法可进一步包括将封装件分离成单个IC芯片和将各芯片组装成球栅阵列接脚(BGA)封装件。组装BGA封装件的方法也是

本领域公知的。

可通过(i)在半导体晶片 10 的活性表面上印刷硅氧烷组合物, 形成硅氧烷层, 其中活性表面包括至少一个集成电路, 各集成电路具有多个结合点 20, 结合点 20 没有被硅氧烷层覆盖, 和硅氧烷组合物包含如上所述的组分(A) - (D); 和(ii)加热硅氧烷层, 其时间足以形成固化的硅氧烷层 30, 其中固化的硅氧烷层在-40 至 150℃下的线性热膨胀系数为 60 - 280 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, 和在 25℃下的模量为 1 - 300MPa, 从而制备图 1 所示的半导体封装件。

可通过(i)在半导体晶片 10 的活性表面上印刷硅氧烷组合物, 形成硅氧烷层, 其中活性表面包括至少一个集成电路, 各集成电路具有多个结合点 20, 结合点 20 没有被硅氧烷层覆盖, 和硅氧烷组合物包含如上所述的组分(A) - (D); 和(ii)加热硅氧烷层, 其时间足以形成固化的硅氧烷层 30, 其中固化的硅氧烷层在-40 至 150℃下的线性热膨胀系数为 60 - 280 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, 和在 25℃下的模量为 1 - 300MPa; (iii)形成具有连接到每一结合点 20 上的近端和位于硅氧烷层 30 上的远端的金属引线 40; (iv)施加覆盖结合点 20、硅氧烷层 30 和金属引线 40 的焊接掩模 60, 其中每一引线 40 的一部分远端不含焊接掩模 60; 和(v)在每一引线 40 的远端上形成焊接凸点 50, 从而制备图 2 所示的半导体封装件。可例如使用常规的晶片锯将所得半导体封装件分成单个 IC 芯片。

可通过(i)在半导体晶片 10 的活性表面上印刷硅氧烷组合物, 形成至少一个硅氧烷圆顶, 其中活性表面包括至少一个集成电路, 各集成电路具有多个结合点 20, 结合点 20 没有被硅氧烷圆顶覆盖, 和硅氧烷组合物包含如上所述的组分(A) - (D); 和(ii)加热硅氧烷圆顶, 其时间足以形成固化的硅氧烷圆顶 31, 其中固化的硅氧烷圆顶在-40 至 150℃下的线性热膨胀系数为 60 - 280 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, 和在 25℃下的模量为 1 - 300MPa, 从而制备图 3 所示的半导体封装件。

可通过(i)在半导体晶片 10 的活性表面上印刷硅氧烷组合物, 形成硅氧烷圆顶, 其中活性表面包括至少一个集成电路, 各集成电路具

有多个结合点 20，结合点没有被硅氧烷圆顶覆盖，和硅氧烷组合物包含如上所述的组分 (A) - (D)；和 (ii) 加热硅氧烷圆顶，其时间足以形成固化的硅氧烷圆顶 31，其中该元件在 -40 至 150℃ 下的线性热膨胀系数为 60 - 280 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，和在 25℃ 下的模量为 1 - 300MPa；(iii) 形成具有连接到每一结合点 20 上的近端和位于硅氧烷圆顶 31 上的远端的金属引线 41；和 (iv) 在每一引线 40 的远端上形成焊接凸点 50，从而制备图 4 所示的半导体封装件。可使用例如常规的晶片锯，将所得半导体封装件分成单个 IC 芯片。

在本发明方法的上述实施方案中，可使用例如 Kang 等所报道的常规溅射、平版印刷和电镀技术形成金属引线 (Electronic Components and Technology Conference, 2000, 87-92)。

本发明的半导体封装件显示出在宽范围温度内的良好热稳定性和良好的耐环境性能。此外，该半导体封装件允许同时测试在晶片上的所有 IC。此外，可从晶片级半导体封装件中奇异化(分离)单个芯片，且每一芯片具有仅仅略大于 IC 本身的尺寸。这些“芯片规模封装件”比常规的 IC 封装件要轻、小且薄，其理想地适用于高密度应用。

制备本发明半导体封装件的方法可扩大到高产量的制造方法上。重要的是，该方法提供同时封装在晶片上的所有 IC。另外，该方法使用常规的模版印刷设备和方法。与经典的旋涂方法相比，本发明方法的特征在于材料的较少浪费(硅氧烷组合物)和较少的工艺步骤。

本发明的半导体封装件可用于制备单个 IC 芯片封装件。芯片封装件可用于制造印刷线路板，所述印刷线路板可并入到电子设备，如计算器、电话、电视和大型计算机和个人计算机内。

参考下述说明、所附权利要求和附图，将更好地理解本发明的这些和其它特征、方面和优点。

实施例

列出下述实施例，进一步阐述本发明的硅氧烷组合物，但不认为是限制本发明，其中认为在所附权利要求内限制本发明的范围。除非另有说明，实施例中报道的所有份和百分数以重量计。

粘度的测量

使用配有 25mm 板的 Rheometric Scientific SR-5000 平行板流变仪, 测定硅氧烷组合物的粘度。在 25℃ 下, 在压力控制模式下操作流变仪。在 5 分钟的时间段内, 剪切速度从 100 增加到 5000 dyne/cm²。在 1.0 sec⁻¹ 和 10 sec⁻¹ 的剪切速度下测定所报道的以 dyne/cm² 表达的粘度值。

硅氧烷样品的制备

将硅氧烷组合物倾入到内部尺寸为 3.0 in. × 6.0 in. × 0.075 in. (7.6 cm × 15 cm × 0.19 cm) 且由铝和 Teflon 片材组成的矩形模具内 (图 5)。用 Teflon 片材覆盖填充的模具, 并在压机内, 在 10 吨 (9072 kg) 质量下, 在 150℃ 下加热。使模具冷却到室温, 并取出硅氧烷样品。在 150℃ 下, 在烘箱内加热在 Teflon 片材上的样品 45 分钟, 然后在室温下维持至少 24 小时。

硅氧烷试样的制备

根据 ASTM D 412 中所述的步骤, 使用 Die C, 从每一硅氧烷样品中切割三个哑铃形状样品, 从而制备试样, 用于测量肖氏硬度、拉伸强度、伸长率和切弦模量。

从硅氧烷样品中切割直径为 0.25 in. (0.64 cm) 和长度为 0.075 in. (0.19 cm) 的圆柱形样品, 从而制备试样, 用于测量线性热膨胀系数。

肖氏硬度的测量

根据 ASTM D 2240, 使用肖氏 A 型仪器测量硅氧烷试样的肖氏硬度。堆积来自同一硅氧烷样品中的试样以实现 0.22 in. (0.57 cm) 的总厚度。在最上层的试样的外表面上进行硬度测量。所报道的肖氏硬度值代表在同一试样上在不同位置处三次测量的平均。

拉伸强度、伸长率和切弦模量的测量

根据 ASTM D 412, 使用 Monsanto Tensiometer 2000, 测定硅氧烷试样在最终伸长率下的拉伸强度、最终伸长率和切弦模量。固定夹的分离速度为 20 in./min (0.85 cm/s)。使用 ASTM E 111-97 中所述的

方法，由应力应变曲线计算切弦模量。所报道的拉伸强度(Pa)、伸长率(%)和切弦模量(MPa)的值各自代表来自同一硅氧烷样品的不同哑铃形状试样上进行的三次测量的平均。

线性热膨胀系数的测量

使用 TA Instruments TMA 2910 热机械分析仪，测定硅氧烷试样的线性热膨胀系数。使直径为 0.125in. (0.318cm) 的扁平石英探针与样品表面接触。施加 0.1 牛顿的力到探针上，和以 5°C/min 的速度，将样品温度从 30°C 升高到 200°C，记录探针的位移作为温度的函数，和使用在 50°C 至 150°C 之间的最佳配合线的斜率确定 CTE。通过用每单位长度的线性膨胀除以温度的变化来获得以 $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ 为单位表达的线性热膨胀系数。

印刷方法

使用配有长度为 8.0in. (20cm) 的滚子和厚度为 0.0015in. (0.038cm) 且含有多个 0.013in. (0.033cm) 环形孔隙的不锈钢模版的 Speedline Technologied 型号 MPM/SPM 模版打印机，在 150mm 硅片的平坦表面上直接印刷硅氧烷组合物。在 131bf (58N) 的滚子压力、0.01in. (0.2mm) 的快速调节和 0.4in./s (1cm/s) 的速度下操作模版打印机。在烘箱中，在 150°C 的温度下加热晶片 15 分钟。

印刷尺寸的测量

使用 Tencor P-11 轮廓曲线测定仪测定印刷部分的尺寸。所报道的基础宽度、顶部宽度、平均高度和峰值各自代表在同一晶片的不同部分上进行的三次测量的平均。

试剂

在实施例中使用下述化学物质：

聚合物 A：二甲基己烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基己烯基硅氧烷)，其中每分子具有平均 146 个二甲基硅氧烷单元和 2 个甲基己烯基硅氧烷单元和在 25°C 下的粘度为 0.42Pa.s。

聚合物 B：由 66.9% 在 25°C 下的粘度为约 2Pa.s 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷)，2.1% 在 25°C 下的粘度为约

55Pa.s 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷), 和 31% 基本上由 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 单元、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元组成的有机聚硅氧烷组成的混合物, 其中 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元的结合与 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元的摩尔比为约 0.7, 和树脂的重均分子量为约 22000, 多分散度为约 5, 在 25℃ 下粘度为 5Pa.s, 和树脂含有约 1.8wt%(约 5.5mol%) 的乙烯基。

聚合物 C: 由 85% 在 25℃ 下的粘度为约 3mPa.s 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷)、10% 二甲基环硅氧烷和 5% 四甲基二乙烯基二硅氧烷组成的混合物。

聚合物 D: 平均聚合度为约 830 且在 25℃ 下的粘度为约 55Pa.s 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷)。

交联剂 A: 基本上由 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 单元、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元组成的有机氢化聚硅氧烷, 其中该有机氢化聚硅氧烷含有约 1.0wt% 与硅键合的氢原子和在 25℃ 下的粘度为约 $2.4 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ 。

交联剂 B: 三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基氢化硅氧烷), 其中每分子具有平均 3 个二甲基硅氧烷单元和 5 个甲基氢化硅氧烷单元、在 25℃ 下的粘度为约 5mPa.s, 且含有约 0.8% 与硅键合的氢原子。

交联剂 C: 由 90% 每分子具有平均 16 个二甲基硅氧烷单元和 39 个甲基氢化硅氧烷单元且含有约 1.05% 与硅键合的氢原子的三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基氢化硅氧烷)和 10% 低沸点环状和线型二甲基甲基氢化硅氧烷组成的混合物。

填料 A: 平均粒度为 4.4 微米和平均表面积为约 $1.3 \text{m}^2/\text{g}$ 的电子 DRAM 级球形煅制二氧化硅。

填料 B: 以商品名 CAB-O-SIL TS-530 由 Cabot Corporation 销售的处理过的煅制二氧化硅。该处理过的煅制二氧化硅是已用六甲基二硅氮烷处理过的高纯二氧化硅。该处理过的煅制二氧化硅的表面积 (BET) 为 $212 \pm 28 \text{m}^2/\text{g}$, 含碳量为 $4.25 \pm 0.5 \text{wt}\%$, 和比重为 $2.2 \text{g}/\text{cm}^3$ 。

粘合促进剂: 每分子具有平均 2 个二甲基硅氧烷单元和 2 个甲基

乙烯基硅氧烷单元的羟基封端的(二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷)与环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷的反应产物。在钾催化剂存在下,通过使相等重量份的硅氧烷和环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷在 140℃ 的温度下反应 2 小时,制备该产物。用双(二甲基乙烯基甲硅烷基)乙烯基膦酸盐中和该反应混合物并在 130℃ 的温度和 6.7kPa 的压力下脱挥发份 2 小时。

催化剂:由 40wt%分散在热塑性硅氧烷树脂(其中该树脂由 78mol% 单苯基硅氧烷单元和 22mol% 二甲基硅氧烷单元组成且该树脂的软化点为 60-90℃)内的铂与 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的络合物, 5wt% 聚合物 B, 在 25℃ 下粘度为 2Pa.s 且乙烯基含量为 0.2wt% 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷), 和 5wt% 六甲基二硅氮烷处理过的煅制二氧化硅组成的混合物。该催化剂的铂含量为约 0.16wt%(1600ppm)。

抑制剂: 2-苯基-3-丁炔-2-醇。

实施例 1

在改造的罐式混合机中共混聚合物 B(20.9 份)、79.1 份聚合物 D、1.2 份交联剂 C 和 194.5 份填料 A,直到填料变得均匀分布在混合物内。向该混合物中添加抑制剂(0.04 份)和 3.7 份催化剂并继续混合约 20 分钟。硅氧烷组合物在 1.0rad/s 下的粘度为 235.6Pa.s 和在 10rad/s 下为 193.4Pa.s。表 1 示出了固化的硅氧烷产品的物理性能。

实施例 2

在改造的罐式混合机中共混聚合物 A(75.0 份)、25.0 份聚合物 B、2.5 份交联剂 A、3.2 份交联剂 B、291.6 份填料 A 和 4.2 份填料 B,直到填料变得均匀分布在混合物内。向该混合物中添加抑制剂(0.05 份)和 2.5 份催化剂并继续混合约 20 分钟。硅氧烷组合物在 1.0rad/s 下的粘度为 177.0Pa.s 和在 10rad/s 下为 27.9Pa.s。表 1 示出了固化的硅氧烷产品的物理性能。

实施例 3

在改造的罐式混合机中共混聚合物 B(50.0 份)、50.0 份聚合物 C、

18.3 份交联剂 C、345.3 份填料 A 和 9.8 份填料 B, 直到填料变得均匀分布在混合物内。向该混合物中添加抑制剂 (0.06 份) 和 3.1 份催化剂并继续混合约 20 分钟。硅氧烷组合物在 1.0rad/s 下的粘度为 322.8Pa.s 和在 10rad/s 下为 42.6Pa.s。表 1 示出了固化的硅氧烷产品的物理性能。

表 1

实施例	硬度计硬度 (肖氏 A)	拉伸强度 (MPa)	伸长率 (%)	切弦模量 (MPa)	CTE ($\mu\text{m}/\text{m}/^{\circ}\text{C}$)
1	67.6	3.51	99.90	3.5	157
2	93.0	6.40	11.91	53.8	110
3	92.0	6.28	4.23	148.5	70

图1

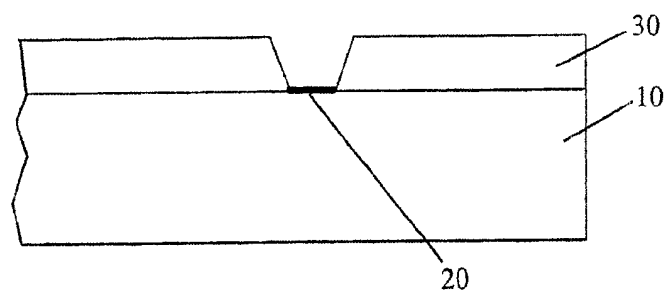


图2

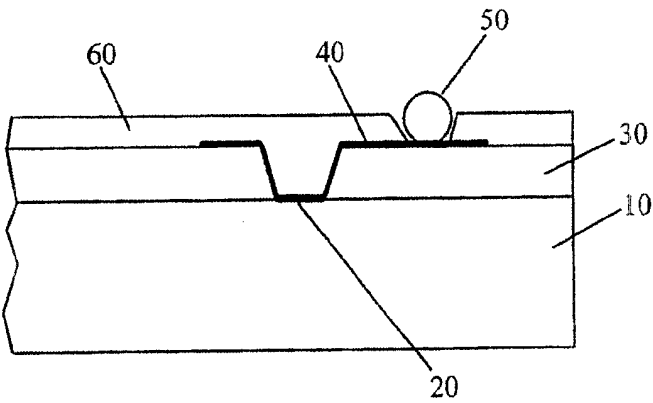


图 3

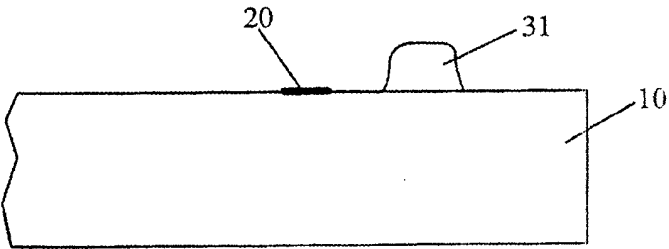


图 4

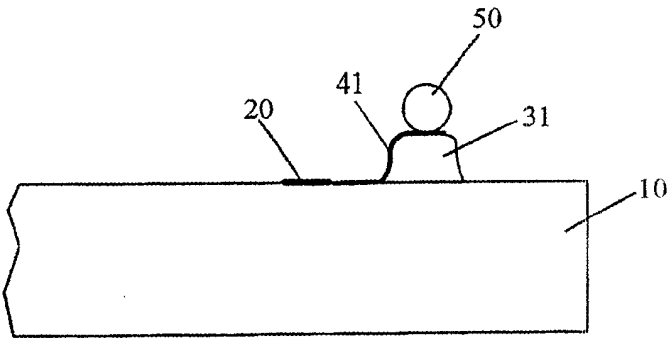


图5

