

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 63/02

C09K 3/10

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95102569.4

[45]授权公告日 2001年5月2日

[11]授权公告号 CN 1065259C

[22]申请日 1995.10.6 [24]颁证日 2001.2.3

[21]申请号 95102569.4

[30]优先权

[32]1994.10.7 [33]JP [31]244069/1994

[73]专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 瓦克化学股份有限公司

[72]发明人 菰原伸介 齐藤裕之 幸岛博起

P·胡伯尔 B·多伊布则 M·盖克

审查员 高胜华

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料及用其封闭的半导体装置

[57]摘要

本发明公开了一种环氧树脂模制材料,它含有环氧树脂、酚醛树脂和一种具有由固态聚硅氧烷核心和有机聚合物外壳构成的核心—外壳结构的粉末增韧剂。它是一种可靠的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料,具有出色的耐热冲击性和耐回流焊接性等性能并且没有破坏外观和降低标记性能等缺点。还公开了用该模制材料封闭的半导体。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

1. 一种用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，它含有

(A) 每个分子至少具有两个环氧基团的环氧树脂，

(B) 每个分子至少具有两个酚式羟基的化合物，和

(C) 一种粉末，它

(1) 具有一种包括固态聚硅氧烷核心和有机聚合物外壳的结构，

(2) 固态聚硅氧烷具有  $[RR'SiO_{2/2}]$  单元以及 0.5-20 摩尔%  $[RSiO_{3/2}]$  单元和/或  $[SiO_{4/2}]$  单元，其中 R 是 1-6 个碳原子的烷基，芳基或具有末端碳-碳双键的官能团，和 R' 是 1-6 个碳原子的烷基或芳基。

2. 如权利要求 1 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，固态聚硅氧烷和有机聚合物的重量比固态聚硅氧烷:有机聚合物为 1:1 至 5:1。

3. 如权利要求 1 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，组份(C)中的有机聚合物是通过乙烯聚合反应而合成的化合物。

4. 如权利要求 2 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，组份(C)中的有机聚合物是通过乙烯聚合反应而合成的化合物。

5. 如权利要求 3 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，通过乙烯聚合反应而合成的化合物是丙烯酸树脂或丙烯酸共聚物树脂。

6. 如权利要求 4 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，通过乙烯聚合反应而合成的化合物是丙烯酸树脂或丙烯酸共聚物树脂。



7. 如权利要求 3 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，通过乙烯聚合反应而合成的化合物是具有芳香环的乙烯酯树脂。

8. 如权利要求 4 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，通过乙烯聚合反应而合成的化合物是具有芳香环的乙烯酯树脂。

9. 如权利要求 1 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，至少 60 重量%的环氧树脂(A)是从取代或未取代的双酚衍生而得的环氧树脂。

10. 如权利要求 2 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，至少 60 重量%的环氧树脂(A)是从取代或未取代的双酚衍生而得的环氧树脂。

11. 如权利要求 4 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，至少 60 重量%的环氧树脂(A)是从取代或未取代的双酚衍生而得的环氧树脂。

12. 如权利要求 6 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，至少 60 重量%的环氧树脂(A)是从取代或未取代的双酚衍生而得的环氧树脂。

13. 如权利要求 8 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，至少 60 重量%的环氧树脂(A)是从取代或未取代的双酚衍生而得的环氧树脂。

14. 如权利要求 1 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，环氧树脂(A)和/或化合物(B)含有一种具有萘环的化合物。

15. 如权利要求 2 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，环氧树脂(A)和/或化合物(B)含有一种具有萘环的化合物。



16. 如权利要求 4 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，环氧树脂(A)和/或化合物(B)含有一种具有萘环的化合物。

17. 如权利要求 9 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，环氧树脂(A)和/或化合物(B)含有一种具有萘环的化合物。

18. 如权利要求 10 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，环氧树脂(A)和/或化合物(B)含有一种具有萘环的化合物。

19. 如权利要求 11 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，环氧树脂(A)和/或化合物(B)含有一种具有萘环的化合物。

20. 如权利要求 1 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，环氧树脂(A)和/或化合物(B)含有一种具有饱和脂族环的化合物。

21. 如权利要求 2 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，环氧树脂(A)和/或化合物(B)含有一种具有饱和脂族环的化合物。

22. 如权利要求 4 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，环氧树脂(A)和/或化合物(B)含有一种具有饱和脂族环的化合物。

23. 如权利要求 9 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，环氧树脂(A)和/或化合物(B)含有一种具有饱和脂族环的化合物。

24. 如权利要求 10 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，环氧树脂(A)和/或化合物(B)含有一种具有饱和脂族环的化合物。



25. 如权利要求 11 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，环氧树脂(A)和/或化合物(B)含有一种具有饱和脂族环的化合物。

26. 如权利要求 1 所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于，固态聚硅氧烷含 1—10 摩尔%碳-碳双键的硅氧烷单元，按构成核心的聚硅氧烷的总单元计算。

27. 一种半导体装置，其特征在于含有用如权利要求 1-26 中任一权利要求所述的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料封闭的半导体元件。

# 说明书

---

## 用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料 及其封闭的半导体装置

### 发明领域

本发明涉及用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料,它具有出色的耐热冲击性、耐回流焊接性和成型性,还涉及用该环氧树脂模制材料封闭的半导体设备,尤其涉及用于表面安装的塑料包装的 LSI。

### 相关技术

环氧树脂模制材料已被广泛而大量地用于封闭电子元件,如晶体管、集成电路等。其理由在于,环氧树脂在各种性能之间的平衡较好,其中包括电学性能、耐热性、机械强度和对插入物的粘附性等方面。尤其是邻甲苯酚酚醛清漆环氧树脂和苯酚酚醛清漆硬化剂的组合物在这些性能之间的平衡特别好,因而已被用作封闭集成电路的模制材料的主要的基本树脂。

但是,目前电子元件包装尤其集成电路包装的小型化和薄型化造成了在周期性的冷却和加热过程中这些包装的破裂,因而需要在耐热冲击性方面作进一步改进。

常规的改进环氧树脂模制材料的耐热冲击性的方法是:

- (1)在环氧树脂模制材料中分散液态聚硅氧烷(silicone);
- (2)在日本专利申请公开公报号 1-272620 中公开的方法,其中,用硅氧烷化合物预先对环氧树脂或硬化剂进行改性;
- (3)在日本专利申请公开公报号 61-185527, 62-93962, 62-147749 和 5-175369 中公开的方法,其中,用聚硅氧烷聚合物粉末

对环氧树脂进行改性；

方法(1)降低了在回流焊接过程中的耐破裂性和标记性，还因为液态聚硅氧烷的渗漏而破坏了模制产品的外观。方法(2)会降低玻璃化温度，从而破坏包装的耐热冲击性。(3)中的每一种方法，即用聚硅氧烷聚合物粉末进行改性，成功地降低了环氧树脂组合物的弹性模量并降低了在集成电路元件和环氧树脂模制材料之间的界面上产生的应力。但是在日本专利申请公开公报号 61-185527 和 5-175369 中公开的方法中，其中加入固态聚硅氧烷进行分散，暴露出使得到的环氧树脂模制材料降低断裂点和断裂延长的缺点。这种缺点似乎是由于聚硅氧烷颗粒和环氧树脂之间的亲和性差造成的。如在日本专利申请公开公报号 62-93962 和 62-147749 中所公开的那样，用与环氧树脂可共存的树脂涂覆聚硅氧烷颗粒的表面可以提高亲和性，从而在某种程度上避免了强度和延长的下降。但是用这些方法产生的颗粒的核心是液态的聚硅氧烷或者含有液态聚硅氧烷，而液态聚硅氧烷的存在会产生各种问题。由这种液态成分造成的具体问题有，破坏了包装的集成电路的表面的标记性能以及为了安装用粘合剂将集成电路暂时固定在电路板时，集成电路的脱粘和脱落。

本发明的目的是提供一种非常可靠的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，它对半导体元件只施加很小的应力，它具有高耐热冲击性并且对模制产品的表面不造成麻烦。尤其，对于用于表面安装的集成电路的可靠性，改进在回流焊接条件下的耐破裂性是个重要问题。

本发明提供了一种用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料，其特征在于它含有：

- (A) 每个分子至少具有两个环氧基团的环氧树脂，
- (B) 每个分子至少具有两个酚式羟基的化合物，和
- (C) 一种粉末，它

(1) 具有一种包括固态聚硅氧烷核心和有机聚合物外壳的结构,

(2) 固态聚硅氧烷具有 $[RR'SiO_{2/2}]$ 单元, 其中 R 是 1—6 个碳原子的烷基、芳基或者具有末端碳—碳双键的官能团, 而 R' 是 1—6 个碳原子的烷基或者是芳基, 此外, 本发明还提供了用该模制材料封闭的半导体装置。

### 发明详述

每个分子至少具有两个环氧基团的环氧树脂(即用于本发明的组份(A))可以是任何一种选自常用的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料的材料。其中一些例子包括由苯酚和醛形成的酚醛清漆的环氧化产物, 例如苯酚酚醛清漆环氧树脂或者邻甲苯酚酚醛清漆环氧树脂; 二缩水甘油基醚, 例如双酚 A、双酚 F、双酚 S 或烷基取代的双酚的二缩水甘油基醚, 作为聚胺的反应产物的缩水甘油基胺环氧树脂如二氨基二苯基甲烷或异氰脲酸和表氯醇的反应产物, 以及直链脂族环氧树脂和脂环族环氧树脂(它是烯键与过酸如过乙酸的氧化产物。)

在这些环氧树脂(A)中, 具有特别出色的耐回流焊接性的种类是具有联苯基骨架的取代或非取代环氧树脂, 它最好占全部所用的环氧树脂的至少 60 重量%。用量小于 60 重量%时, 这些环氧树脂不能表现出出色的低吸湿性和高粘接性, 而且在耐回流焊接性方面客观上没有明显的提高。这种环氧树脂的例子包括 4,4'—双羟基联苯或 4,4'—双羟基—3,3',5,5'—四甲基联苯和表氯醇的环氧化产物。

这些环氧树脂(A)可以以组合形式使用, 但是在其纯度方面, 尤其是它们的可水解的氯含量最好应低一些, 因为它们对芯片如集成电路上的铝电路图案会产生不利的腐蚀影响, 而且杂质最好不超过 500ppm 以便将高耐湿性赋予用于封闭电子元件的环氧树脂模制材

料。其中,可水解的氯含量是通过将 1 克环氧树脂样品溶解在 30 毫升的二氧杂环己烷,然后加入 5 毫升 1N KOH 甲醇溶液,回流 30 分钟,再用电势滴定进行测量而获得的。

一些用于本发明的组份(B)的例子(即 每个分子至少具有两个酚式羟基的化合物),包括酚如苯酚、甲苯酚、间苯二酚、邻苯二酚、双酚 A 或者双酚 F,或萘酚如  $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚或二羟基萘,与醛如甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛或水杨醛,在酸催化剂存在下通过缩合反应或共缩合反应而产生的树脂,聚对乙烯基苯酚树脂,具有亚二甲苯基的苯酚-芳烷基树脂(通过苯酚和二甲氧基对亚二甲苯基合成而得。),和在结构中具有至少一个脂环骨架的苯酚。它们可以单独使用或以两者或更多的组合形式使用。

在用于本发明的这些环氧树脂(A)和具有至少一个酚式羟基的化合物中,具有至少一个萘环或饱和的脂环的树脂和化合物在回流焊接方面具有出色的耐破裂性。一些例子是用羟基萘和醛合成的酚醛清漆树脂、以及对这种酚醛清漆树脂进行环氧化而获得的树脂。具有至少一个饱和脂环的化合物的例子是在酸催化剂存在下通过酚类对二聚环戊二烯的加成反应而得的树脂,以及对这种树脂进行环氧化而获得的树脂。这些树脂或化合物的加入量理想地是使萘环和饱和的脂环的总重量为 20 重量%或更多,更佳为 20—70 重量%,按(A)+(B)的总重量计算。当用量小于 20 重量%时,萘环和饱和的脂环不能具有足够的憎水性以减少吸湿性,而且耐回流破裂性不能有效地提高。当和上述的联苯骨架的环氧树脂一起使用时,具有这种结构的环氧树脂或酚化合物能更有效地表现出出色的耐回流破裂性。

酚化合物(B)和环氧树脂(A)的当量比例((B)中的羟基的数目/(A)中的环氧基的数目)不必特别限定,但是为了减少不反应的物质,该比例的优选范围为 0.7—1.3。

用于本发明的聚硅氧烷颗粒粉末(C)在室温下是固态,并且被

有机聚合物的外壳所覆盖。构成核心的聚硅氧烷聚合物是主要通过具有 $[RR'SiO_{2/2}]$ 单元的二有机硅氧烷而获得的聚合产物,并且最好具有三官能的硅氧烷单元( $[RSiO_{3/2}]$ )或四官能的硅氧烷单元( $[SiO_{4/2}]$ )作为交联剂。当这些组份的含量上升时,构成核心的聚硅氧烷聚合物的硬度和弹性模量也上升,从而使用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料的弹性模量和应力性能不能有效地下降。三官能和四官能的硅氧烷组份的总含量最好为0.5—20摩尔%,而且三官能硅氧烷组份最好为2—10摩尔%。当三官能或四官能的硅氧烷组份的含量下降时,得到的聚合物的弹性模量下降,但是因为交联密度更低所以未反应的硅氧烷的数量上升。结果,因为未反应的硅氧烷的迁移而造成模制组份的标记性能的下降。因此,三官能和四官能的硅氧烷组份的总含量最好至少为0.5摩尔%,更佳至少为2摩尔%。

为了获得可靠的用于封闭电子元件的、只对半导体芯片施加很小的应力、具有高耐热冲击性、并且不对模制产品的表面造成损害的环氧树脂模制材料,核心的硬度是一个重要因素。根据本发明,通过改变三官能和四官能组份的含量可以方便地将硬度调节到最佳值。

至于 $[RSiO_{3/2}]$ 和 $[RR'SiO_{2/2}]$ 单元,它们是(C)核心中所含的组份,其中R'最好是1—6个碳原子的烷基如甲基或乙基,或者芳基如苯基(R'可以是一种或两种或多种。),并且从减小弹性模量和降低成本的角度考虑,甲基是优选的。尽管R的优选例子是与上述的R'的优选例子相同的烷基和芳基(R可以是一种或两种或多种,并且R可以和R'相同或不同。),但是,R最好至少部分具有一个有末端碳—碳双键的官能团。其理由在于,当在核心的聚合反应之后通过乙烯基聚合反应形成有机聚合物的外壳时,核心中的碳—碳双键便和构成外壳的有机聚合物一起接枝,从而使核心和外壳的界面通过共价键牢固相连。优选的具有这种碳—碳双键的硅氧烷单元的含量为1—10摩尔%,按构成核心的聚硅氧烷的总单元计算。碳—碳双键小于1

摩尔%时,不能有效地接枝,而碳-碳双键大于10摩尔%时,会破坏核心的性能如耐热性和弹性。具有碳-碳双键的这种官能团的一些例子包括乙烯基、烯丙基、甲基丙烯酸基、甲基丙烯酰氧基、或者具有这些基团作为末端官能团的烷基。

覆盖聚硅氧烷颗粒粉末(C)的表面的有机聚合物外壳最好是可与构成用于封闭电子元件的环氧树脂的基本树脂的环氧树脂和硬化剂共存的。这种树脂的一些例子包括,通过乙烯基聚合反应而合成的化合物,如聚乙烯醇缩丁醛、聚乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、丙烯酸聚合物或丙烯酸共聚物,特别优选的是丙烯酸聚合物或丙烯酸共聚物。一些丙烯酸聚合物的例子包括,丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或丙烯腈的聚合产物,以及它们与其他单体如苯乙烯形成的常规的共聚物。从改进韧性和耐水解性角度考虑,优选的丙烯酸聚合物为聚甲基丙烯酸酯(但是并不限于此),而且更佳的是聚甲基丙烯酸甲酯或其共聚物,因为其价廉且反应性高。

在覆盖聚硅氧烷颗粒粉末(C)的表面的外壳需要良好耐热性的场合,合乎要求的构成外壳的有机聚合物是具有芳香环的乙烯基酯树脂。

有机聚合物外壳的含量最好是足够均匀覆盖聚硅氧烷颗粒的最低量,而且聚硅氧烷与有机聚合物的重量比优选者为1:1至5:1。

聚硅氧烷粉末(C)的生产例如可以通过用乳液聚合法合成作为核心的聚硅氧烷,然后通过添加一种丙烯酸单体和引发剂而进行第二阶段的聚合以形成外壳。在这种情况下,通过添加一定量的具有至少一个双键的硅氧烷至第一阶段聚合反应中所用的硅氧烷单体或寡聚物中,可以使形成的丙烯酸聚合物与双键接枝从而形成核心和外壳之间的牢固的键,用这种方法获得的聚硅氧烷粉末提高了模制件的强度。

组份(C)聚硅氧烷颗粒的大小以较小者为佳,因为组合物可以

被均一地改性。初始颗粒的平均大小以 0.05—1.0 微米为佳,更佳者为 0.05—0.5 微米。此处,术语“初始颗粒大小”指还没有凝结的颗粒的直径。

用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料可以含有加速环氧树脂凝结的促凝剂以及具有酚式羟基的化合物。促凝剂的一些例子包括叔胺如 1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳烯-7、三亚乙基二胺、苄基二甲基胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、或三(二甲基氨基甲基)苯酚,咪唑如 2-甲基咪唑、2-苄基咪唑、2-苄基-4-甲基咪唑、或 2-十七烷基咪唑,有机磷如三丁基磷、甲基二苄基磷、三苄基磷、二苄基磷或苄基磷,以及四苄基硼酸盐如四苄基硼酸四苄基磷鎓盐、四苄基硼酸三苄基磷或四苄基硼酸 N-甲基吗啉。

本发明的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料还可以含有一种或多种无机填料如石英玻璃、晶体氧化硅、氧化铝、氧化锆、硅酸钙、碳酸钙、碳化硅、氮化硼、氧化铍或氧化锆的粉末,用这些材料制得的球形珠,钛酸钾、碳化硅、氮化硅或氧化铝的单晶纤维,或玻璃纤维。这种无机填料的含量优选者为 70 重量%或更多,更佳者为 70—95 重量%(按模制材料的重量计算)以便减小吸湿性和线性膨胀系数并提高强度。在这些无机填料中,石英玻璃优选用于减小线性膨胀系数,氧化铝优选用于提高导热性,而填料的形状优选球形,以提高模制过程中的流动性以及减少对模具的磨损。

本发明的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料还可以含有脱模剂如高级脂肪酸、高级脂肪酸的金属盐、酯类蜡或聚乙烯蜡,着色剂如炭黑以及偶合剂如环氧硅烷、氨基硅烷、烷基硅烷、乙烯基硅烷、有机钛酸盐或醇铝。

本发明的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料还可以含有阻燃剂如某种卤代物,比如溴代双酚 A 或其环氧化物、三氧化锑,五氧化二锑或氢氧化铝。

模制材料通常是通过用例如混合机将含有配方含量的上述材料的混合物充分混合,然后用热滚筒或挤出机进行捏合,冷却并研磨而得。

尽管低压转移模制是最常用的用本发明的模制材料对电子元件进行封闭的方法,但是冲模法、压模法或浇铸法都是可以采用的。

本发明的模制材料的特征在于,具有高耐热冲击性(测试方法:表 6)以致 1000 个循环也没有一个模制产品被破坏,具有耐回流焊接性(测试方法:表 6)以致 48 小时仅有一半或更少的模制产品是被破坏的,较佳的是 48 小时没有模制产品是被破坏的,更佳的是 72 小时没有模制产品是被破坏的,以及具有 28 达因/厘米或更高的临界表面张力(测试方法:表 6)。

下面将结合实施例阐述本发明,但是这些实施例并不限制本发明的范围。

#### 实施例 1—12 和对比例 1—5

在实施例 1—6 中,模制材料的制备是通过混合一种环氧当量为 220 且软化点为 67°C 的甲苯酚酚醛清漆环氧树脂,一种环氧当量为 375、软化点为 80°C 且溴含量为 48 重量%的溴代双酚 A 环氧树脂,一种羟基当量为 106 且软化点为 83°C 的苯酚酚醛清漆环氧树脂,1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳烯-7,巴西棕榈蜡,三氧化锑,炭黑,作为偶合剂的  $\gamma$ -缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷,石英玻璃粉末,以及含有由固态聚硅氧烷核心和有机聚合物外壳构成的核心-外壳结构的粉末 #1—#6(表 1)(重量比列于表 2),然后在 80—90°C 的捏合温度用滚筒捏合每种混合物 10 分钟。

在对比例 1 中,用与实施例 2 相同的方式制备一种模制材料,除了加入粉末 #7(仅由粉末 #2 的聚硅氧烷核心构成)代替粉末 #2。

在对比例 2 中,用与实施例 2 相同的方式制备一种模制材料,除了用粉末 #8(具有由不含交联剂的液态聚硅氧烷核心和相同的

PMMA 外壳构成的核心-外壳结构)代替粉末#2。

在对比例 3 中,用与实施例 1—6 相同的方式制备一种模制材料并且混合组合物,除了加入一种液态聚硅氧烷作为增韧剂。

在对比例 4 中,用与实施例 1—6 相同的方式制备一种模制材料并且混合组合物,除了没有加入粉末。

在实施例 7—12 中,用与实施例 2 相同的方式并用实施例 2 的相同的#2 粉末制备模制材料,除了使用下式(1)—(5)所示的环氧树脂和固化剂以代替实施例 2 中所用的邻甲苯酚酚醛清漆环氧树脂和苯酚酚醛清漆树脂(表 3)。

在对比例 5 中,用与实施例 12 相同的方式制备一种模制材料并且混合组合物,除了加入一种液态聚硅氧烷作为增韧剂。

在这些实施例和对比例中制得的模制材料的性能列于表 4 和表 5,用于评估这些性能的方法的有关细节列于表 6。

结果显示,在实施例 1—12 中制备的所有的模制材料都具有出色的耐热冲击性、出色的耐湿性、出色的模制产品的外观以及标记性能。如对比例 2 所示,通过使用核心-外壳结构的聚硅氧烷粉末作为增韧剂可以得到良好的耐热冲击性和良好的耐湿性。但是,在对比例 2 中使用液态聚硅氧烷作为核心材料,所以增韧剂便对标记性能产生不利影响,因为未反应的聚硅氧烷会渗到凝固的模制材料的表面从而降低临界表面张力。此外,在对比例 1 中使用不含 PMMA 外壳的粉末作为增韧剂,这样不仅降低了耐热冲击性而且降低了标记性能。在对比例 3 中仅使用了液态聚硅氧烷,结果耐热冲击性是好的但是降低了耐回流焊接性和标记性能。

此外,如实施例 7—12 所示,与具有良好的耐回流焊接性的基质树脂一起使用本发明的核心-外壳结构的聚硅氧烷粉末时,可以获得具有各种出色性能其中包括出色的耐回流焊接性、出色的耐热冲击性、出色的耐湿性、以及出色标记性能的模制材料。所有这些性能都

是用于表面安装的LSI的塑料包装所需要的。在对比例5中,用与实施例12相同的方式制备一种模制材料及混合组合物,除了加入一种液态聚硅氧烷作为增韧剂,在该例子中耐回流焊接性和标记性能都降低了。

表 1

项 目	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
核心材料(摩尔%)								
DM*1	99	95	90	95	95	95	95	100
TM*2	0	3	8	3	3	3	3	0
XDM*3	1	2	2	2	2	2	2	0
核心硬度	软	中等	硬	中等	中等	中等	中等	液态
外壳材料(重量比)								
PMMA*4	1	1	1	1	0.5	0	—	1
PSt*5	0	0	0	0	0.5	1	—	0
核心/外壳(重量比)	2/1	2/1	2/1	2/1	2/1	2/1	2/0	2/1
初级颗粒大小(μm)	0.12	0.11	0.10	0.06	0.11	0.12	0.12	0.14

\*1: 八甲基环四硅氧烷

\*2: 甲基三甲氧基硅烷

\*3: 甲基丙烯酰氧丙基-三甲氧基硅烷

\*4: 聚甲基丙烯酸甲酯

\*5: 聚苯乙烯

表 2

(单位:相对每 100 重量份数  
总环氧树脂的重量份数)

项 目	实施例						对比例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
粉末增韧剂										
编号	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	—	—
加入量	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	—	—
液态增韧剂 * 1	—	—	—	—	—	—	—	—	15.0	—
甲苯酚醛漆环氧树脂 * 2	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
溴化环氧树脂 * 3	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
苯酚醛漆树脂	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2
DBU * 4	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
三氧化锡	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
巴西棕榈蜡	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
炭黑	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
偶合剂 * 5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
石英玻璃粉末	519.0	519.0	519.0	519.0	519.0	519.0	519.0	519.0	519.0	519.0
石英玻璃粉末的比例	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%

\* 1: 二甲基聚硅氧烷油

\* 2: 邻甲苯酚醛漆环氧树脂

\* 3: 四溴代双酚 A 二环氧树脂

\* 4: 1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳烯-7

\* 5: γ-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷

表 3

(单位:相对每 100 重量份数  
总环氧树脂的重量份数)

项 目	实施例						对比例 5
	7	8	9	10	11	12	
粉末增韧剂							
编号	#2	#2	#2	#2	#2	#2	#2
加入量	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	—
液态增韧剂	—	—	—	—	—	—	15.0
甲苯酚醛清漆环氧树脂	—	—	—	85.0	85.0	—	—
联苯基环氧树脂 * 1	85.0	—	—	—	—	85.0	85.0
萘骨架环氧树脂 * 2	—	85.0	—	—	—	—	—
DCP 骨架环氧树脂 * 3	—	—	85.0	—	—	—	—
苯酚醛清漆树脂	52.2	43.4	38.9	—	—	—	—
萘骨架环氧树脂 * 4	—	—	—	59.7	—	68.9	68.9
DCP 骨架环氧树脂 * 5	—	—	—	—	73.3	—	—
溴化环氧树脂	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
DBU	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
三氧化铋	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
巴西棕榈蜡	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	.0
炭黑	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
偶合剂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
石英玻璃粉末	539.9	513.6	500.1	562.5	603.4	590.1	590.1
石英玻璃粉末的比例	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%

\* 1: 环氧当量=188, 式(1)

\* 2: 环氧当量=230, n/m=1/1, 式(2)

\* 3: 环氧当量=260, 式(3)

\* 4: 羟基当量=140, n/m=1/1, 式(4)

\* 5: 羟基当量=172, 式(5)

表 4

项 目	单 位	实 施 例						对 比 例 5				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	
弯曲测试												
弹性模量	GPa	12.2	12.2	12.4	12.5	12.5	12.8	12.2	12.0	11.8	14.5	
强度	MPa	121	125	123	121	118	121	116	108	105	130	
延伸性	%	1.12	1.18	1.11	1.05	1.00	1.0	0.95	1.10	1.00	0.95	
玻璃化温度	℃	160	160	160	160	165	165	165	160	160	160	
粘合强度	N/m	350	360	380	350	330	330	260	320	280	270	
临界表面张力	达因/厘米	28	30	32	30	30	30	<24	<24	<24	32	
吸水性												
24 小时	%	0.20	0.21	0.21	0.23	0.23	0.23	0.22	0.20	0.24	0.18	
168 小时		0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.44	
耐热冲击性												
200 循环	破裂的包装的数目/ 测试包装的总数	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	12/20	
500 循环		0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	20/20	
1000 循环		0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	10/20	0/20	0/20	-	
耐回流焊接性												
36 小时	破裂的包装的数目/ 测试包装的总数	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	2/10	0/10	
48 小时		5/10	3/10	3/10	4/10	5/10	5/10	7/10	5/10	8/10	6/10	
72 小时		10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	

表 5

项 目	单 位	实施例						对比例
		7	8	9	10	11	12	5
弯曲测试								
弹性模量	GPa	12.4	12.1	12.3	12.1	12.2	12.2	12.0
强度	MPa	127	125	128	123	127	125	122
延伸性	%	1.20	1.18	1.21	1.16	1.22	1.18	1.13
玻璃化温度	℃	135	160	150	160	150	150	150
粘合强度	N/m	520	450	410	420	400	610	480
临界表面张力	达因/厘米	31	30	30	30	30	31	<24
吸水性								
24 小时	%	0.19	0.17	0.17	0.18	0.18	0.16	0.20
168 小时		0.41	0.38	0.39	0.40	0.40	0.35	0.39
耐热冲击性								
200 循环	破裂的包装的数目/ 测试包装的总数	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
500 循环		0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
1000 循环		0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
耐回流焊接性								
36 小时	破裂的包装的数目/ 测试包装的总数	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
48 小时		0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
72 小时		2/10	3/10	3/10	4/10	4/10	0/10	5/10

表 6

项目 性能	方法 (标准)	测量仪器	测量条件	注
弯曲测试	JIS-K-6911	拉伸测试机 (Shimazu Seisakusho 生产)	室温	三点弯曲试验
玻璃化温度	日立化学法	热-力学分析机 (Rigaku Denki 生产)	加热速度 5°C/min	线性膨胀曲线的挠 曲点
临界表面张力	JIS-K-6768	湿润性标准溶液	室温	用模压盘观察外观
粘合强度	日立化学法	拉伸测试机 (Shimazu Seisakusho 生产)	室温	厚 50 $\mu$ m 的铝箔的剥 离强度
吸水性	JIS-K-6911	化学天平	85°C 85% RH	模压盘( $\varnothing$ 50 $\times$ t3)的 增重率
耐热冲击性 (IC 包装破裂)	IC: 扁平包装, 19 $\times$ 12 $\times$ 2.7(mm), 54 针, 42 合金铅框, 芯片 6 $\times$ 6 $\times$ 0.4(mm) 模制: (180°C, 70kg/cm <sup>2</sup> , 90 秒) + (180°C, 5 小时) 测试: 150°C(油)/液氮, 各 2 分钟(一个循环) 评估: 用显微镜观察裂纹是否存在. n=20			
耐回流焊接性 (IC 包装破裂)	IC: 扁平包装, 19 $\times$ 12 $\times$ 2.7(mm), 54 针, 42 合金铅框, 芯片 6 $\times$ 6 $\times$ 0.4(mm) 模制: (180°C, 70kg/cm <sup>2</sup> , 90 秒) + (180°C, 5 小时) 测试: 在 85°C, 85% RH 下湿润一段预定时间, 随后在 215°C 进行 VPS* 90 秒 评估: 用显微镜观察裂纹是否存在. n=20			

\*: 蒸气相焊接

当用于封闭电子元件如 IC 或 LSI 时, 本发明提供的用于封闭电子元件的环氧树脂模制材料可以生产出具有出色的耐热冲击性、耐回流焊接性、和耐湿性并且没有不相容的增韧剂所造成的麻烦(如破坏模制产品的外观或降低标记性能)的可靠的产品。因此, 本发明的模制材料对于工业领域是非常有用的。