



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105473657 B

(45)授权公告日 2017.12.22

(21)申请号 201480042671.2

(22)申请日 2014.09.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105473657 A

(43)申请公布日 2016.04.06

(30)优先权数据
61/884,844 2013.09.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.01.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/058000 2014.09.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/048621 EN 2015.04.02

(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

(72)发明人 朱普坤 G·V·黄 S·K·古普塔
A·莱布

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
代理人 柴丽敏 于辉

(51)Int.Cl.
C08L 63/10(2006.01)
C09J 163/10(2006.01)
H01B 1/24(2006.01)
B82Y 30/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 102199413 A,2011.09.28,
CN 102149761 A,2011.08.10,
审查员 张嘉慧

权利要求书3页 说明书18页

(54)发明名称

用于大型晶片半导体包装的导电晶片粘接膜和用于制备导电晶片粘接膜的组合物

(57)摘要

本发明提供具有有利性质的导电晶片粘接膜,其用于各种应用,例如用于制备大型晶片半导体包装。本发明还提供用于制备这种膜的配制物,以及用于制备这种配制物的方法。另一方面,本发明提供由根据本发明的组合物制备的导电网状物。又一方面,本发明还涉及包含粘结至其合适的基材上的这种导电晶片粘接膜的物件。

1. 组合物,其包含:

第一马来酰亚胺,其中所述第一马来酰亚胺具有芳族主链,并且所述第一马来酰亚胺的主链上的酰亚胺部分的取代度为每个所述主链的重复单元至少0.5个酰亚胺部分;

第二马来酰亚胺,其中所述第二马来酰亚胺具有柔性脂族主链或柔性脂族/芳族主链,其中所述第二马来酰亚胺的主链包括直链或枝化的烃基片段,其中每个烃基片段具有至少20个碳,

第一环氧树脂,其中所述第一环氧树脂为经橡胶或弹性体改性,

第二环氧树脂,其中所述第二环氧树脂具有柔性脂族主链或柔性脂族/芳族主链,其中所述第二环氧树脂的主链包括直链或枝化的烃基片段,其中每个烃基片段具有至少20个碳,

导电填料,

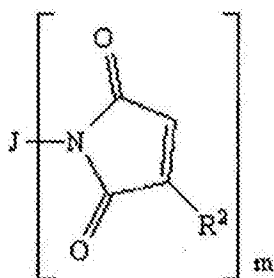
固化剂;以及

任选存在的非反应性有机稀释剂;

其中,当所述组合物固化时,通过动态机械分析(DMA)测试,所述组合物在260℃下的模量小于1GPa。

2. 如权利要求1所述的组合物,其任选地还包含一种或多种流动助剂、粘合促进剂、导电助剂、流变学改性剂,或它们的任意两种或多种的混合物。

3. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一马来酰亚胺的结构如下:



其中:

m为1-15,

每个R²独立地选自氢或低级烷基,以及

J为一价或多价基团,其选自:

-具有6个至300个碳原子的芳族烃基或经取代的芳族烃基,其中所述芳族烃基选自芳基、烷基芳基、芳基烷基、芳基烯基、烯基芳基、芳基炔基或炔基芳基;

-具有6个至300个碳原子的芳族亚烃基或经取代的芳族亚烃基,其中所述芳族亚烃基选自亚芳基、烷基亚芳基、芳基亚烷基、芳基亚烯基、烯基亚芳基、芳基亚炔基或炔基亚芳基;

-具有6个至300个碳原子的杂环基或经取代的杂环基;

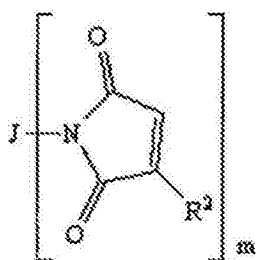
-聚硅氧烷;或

-聚硅氧烷-聚氨酯嵌段共聚物,以及

-上述中的一种或多种与连接基的组合,其中所述连接基选自:共价键、-O-、-S-、-NR-、-NR-C(O)-、-NR-C(O)-O-、-NR-C(O)-NR-、-S-C(O)-、-S-C(O)-O-、-S-C(O)-NR-、-O-S(O)₂-、-O-S(O)₂-O-、-O-S(O)₂-NR-、-O-S(O)-、-O-S(O)-O-、-O-S(O)-NR-、-O-NR-C(O)-、-O-

NR-C(O)-O-、-O-NR-C(O)-NR-、-NR-O-C(O)-、-NR-O-C(O)-O-、-NR-O-C(O)-NR-、-O-NR-C(S)-、-O-NR-C(S)-O-、-O-NR-C(S)-NR-、-NR-O-C(S)-、-NR-O-C(S)-O-、-NR-O-C(S)-NR-、-O-C(S)-、-O-C(S)-O-、-O-C(S)-NR-、-NR-C(S)-、-NR-C(S)-O-、-NR-C(S)-NR-、-S-S(O)₂-、-S-S(O)₂-O-、-S-S(O)₂-NR-、-NR-O-S(O)-、-NR-O-S(O)-O-、-NR-O-S(O)-NR-、-NR-O-S(O)₂-、-NR-O-S(O)₂-O-、-NR-O-S(O)₂-NR-、-O-NR-S(O)-、-O-NR-S(O)-O-、-O-NR-S(O)-NR-、-O-NR-S(O)₂-O-、-O-NR-S(O)₂-NR-、-O-NR-S(O)₂-、-O-P(O)R₂-、-S-P(O)R₂-或-NR-P(O)R₂-;其中每个R独立地为氢、烷基或经取代的烷基。

4. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第二马来酰亚胺具有以下结构:



其中:

m为1-15,

每个R²独立地选自氢或低级烷基,以及

J为一价或多价基团,其选自:

-具有20个至500个碳原子的非芳族烃基或经取代的非芳族烃基,其中所述非芳族烃基选自烷基、烯基、炔基、环烷基或环烯基;

-具有20个至500个碳原子的非芳族亚烃基或经取代的非芳族亚烃基,其中所述非芳族亚烃基选自亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚环烷基或亚环烯基;

-具有20个至500个碳原子的杂环基或经取代的杂环基,

-聚硅氧烷,或

-聚硅氧烷-聚氨酯嵌段共聚物,以及

-上述中的一种或多种与连接基的组合,其中所述连接基选自:

共价键、-O-、-S-、-NR-、-NR-C(O)-、-NR-C(O)-O-、-NR-C(O)-NR-、-S-C(O)-、-S-C(O)-O-、-S-C(O)-NR-、-O-S(O)₂-、-O-S(O)₂-O-、-O-S(O)₂-NR-、-O-S(O)-、-O-S(O)-O-、-O-S(O)-NR-、-O-NR-C(O)-、-O-NR-C(O)-O-、-O-NR-C(O)-NR-、-NR-O-C(O)-、-NR-O-C(O)-O-、-NR-O-C(O)-NR-、-O-NR-C(S)-、-O-NR-C(S)-O-、-O-NR-C(S)-NR-、-NR-O-C(S)-、-NR-O-C(S)-O-、-NR-O-C(S)-NR-、-O-C(S)-、-O-C(S)-O-、-O-C(S)-NR-、-NR-C(S)-、-NR-C(S)-O-、-NR-C(S)-NR-、-S-S(O)₂-、-S-S(O)₂-O-、-S-S(O)₂-NR-、-NR-O-S(O)-、-NR-O-S(O)-O-、-NR-O-S(O)-NR-、-NR-O-S(O)₂-、-NR-O-S(O)₂-O-、-NR-O-S(O)₂-NR-、-O-NR-S(O)-、-O-NR-S(O)-O-、-O-NR-S(O)-NR-、-O-NR-S(O)₂-O-、-O-NR-S(O)₂-NR-、-O-NR-S(O)₂-、-O-P(O)R₂-、-S-P(O)R₂-或-NR-P(O)R₂-;其中每个R独立地为氢、烷基或经取代的烷基。

5. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第一环氧树脂为经环氧化的羧基封端的丁二烯-丙烯腈的低聚物或聚合物。

6. 如权利要求1所述的组合物,其中所述第二环氧树脂是经环氧化的聚丁二烯二缩水甘油醚的低聚物。

7. 如权利要求1所述的组合物,其中所述导电填料选自:银、镍、钴、铜、金、钯、铂、炭黑、碳纤维、石墨、铝、铟锡氧化物、涂布银的铜、涂布银的铝、涂布银的石墨、涂布镍的石墨、铋、锡、涂布金属的玻璃球、涂布银的纤维、掺杂铋的锡氧化物、导电纳米填料、上述金属的合金,以及它们的任意两种或更多种的混合物。

8. 如权利要求1所述的组合物,其中所述导电填料是铋锡合金。

9. 如权利要求1所述的组合物,其中所述导电填料是涂布银的球。

10. 如权利要求1所述的组合物,其中所述导电填料是碳纳米管。

11. 如权利要求1所述的组合物,其中所述固化剂包含尿素、脂族胺和芳族胺、聚酰胺、咪唑、双氰胺、酰肼、尿素-胺混合固化体系、自由基引发剂、过渡金属催化剂、酚、酸酐、路易斯酸和/或路易斯碱。

12. 如权利要求1所述的组合物,其中所述固化剂包含胺硬化剂。

13. 如权利要求1所述的组合物,其中所述固化剂包含有机碱。

14. 如权利要求1所述的组合物,其还包含最高4重量%的额外的聚合物部分,所述聚合物部分选自丙烯酸类聚合物、聚氨酯或聚硅氧烷。

15. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含:

至少1重量%的所述第一马来酰亚胺,

至少1重量%的所述第二马来酰亚胺,

至少2重量%的所述第一环氧树脂,

至少0.5重量%的所述第二环氧树脂,

至少70重量%的所述导电填料,

至少0.3重量%的所述固化剂,

任选存在的最高4重量%的额外的聚合物部分,其选自丙烯酸类聚合物、聚氨酯或聚硅氧烷,和

任选存在的最高25重量%的非反应性有机稀释剂。

16. 制备如权利要求1所述的组合物的方法,所述方法包括使各组分的组合高速剪切混合一段时间,至足以获得均匀的混合物。

17. 导电晶片粘接膜,其包含从如权利要求1所述的组合物除去所有的溶剂/稀释剂后获得的反应产物。

18. 制备导电晶片粘接膜的方法,所述方法包括将如权利要求1所述的组合物施加至合适的基材后,对所述组合物进行b阶段化。

19. 物件,其包含粘结至合适的基材上的如权利要求17所述的导电晶片粘接膜。

20. 制备导电网状物的方法,所述方法包括:

将如权利要求1所述的组合物以预定图案施加至合适的基材上,

任选地除去所述组合物中的溶剂/稀释剂,并然后

固化所述组合物。

21. 制备导电网状物的方法,所述方法包括:

将如权利要求1所述的组合物以预定图案施加到合适的基材上,

除去所述组合物中的溶剂/稀释剂,并然后

固化所述组合物。

用于大型晶片半导体包装的导电晶片粘接膜和用于制备导电晶片粘接膜的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及导电晶片粘接膜 (conductive die attach film) 以及用于制备这种膜的配制物。一方面, 本发明涉及制备这种配制物的方法。另一方面, 本发明涉及由本发明的组合物制备的导电网状物, 以及制备该导电网状物的方法。又一方面, 本发明涉及包含粘结至合适的基材上的本发明的导电晶片粘接膜的物件, 以及制备该物件的方法。

发明内容

[0002] 本发明提供用于大型晶片半导体包装的具有有利性质的导电晶片粘接膜。本发明还提供用于制备这种膜的配制物, 以及制备这种配制物的方法。

[0003] 另一方面, 本发明提供由本发明的组合物制备的导电网状物。在一些方面, 本发明涉及包含粘结至合适的基材的导电晶片粘接膜的物件。

具体实施方案

[0004] 本发明提供一种组合物, 其包含:

[0005] 第一马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺 (nadimide) 或衣康酰亚胺, 其中所述第一马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺具有芳族主链, 所述第一马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺的主链上的酰亚胺部分的取代度为每个所述主链的重复单元至少 0.5 个酰亚胺部分;

[0006] 第二马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺, 其中所述第二马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺具有柔性脂族主链或柔性脂族/芳族主链, 其中所述第二马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺的主链包括直链或枝化的烃基片段, 其中每个烃基片段具有至少 20 个碳;

[0007] 第一环氧树脂, 其中所述第一环氧树脂为橡胶或经弹性体改性;

[0008] 第二环氧树脂, 其中所述第二环氧树脂具有柔性脂族主链或柔性脂族/芳族主链, 其中所述第二环氧树脂的主链包括直链或枝化的烃基片段, 其中每个烃基片段具有至少 20 个碳,

[0009] 导电填料;

[0010] 固化剂; 以及

[0011] 任选存在的非反应性有机稀释剂;

[0012] 其中:

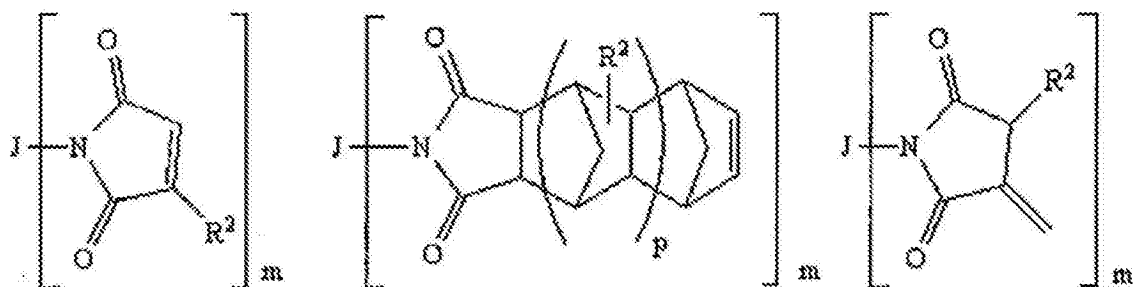
[0013] 当所述组合物固化时, 通过动态机械分析 (DMA) 测试, 所述组合物在 260°C 下的模量小于约 1GPa。

[0014] 在一些实施方案中, 第一马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺的主链上的酰亚胺部分的取代度为每个所述主链的重复单元至少 0.8 个酰亚胺部分; 在一些实施方案中, 第一马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺的主链上的取代度为每个所述主链的

重复单元至少1个酰亚胺部分。

[0015] 在一些实施方案中,在本发明的实施中使用的第一马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺分别具有以下结构:

[0016]



[0017] 其中:

[0018] m为1-15,

[0019] p为0-15,

[0020] 每个R²独立地选自氢或低级烷基,以及

[0021] J为一价或多价基团,其选自:

[0022] -具有约6个至约300个碳原子的芳族烃基或经取代的芳族烃基,其中所述芳族烃基选自芳基、烷基芳基、芳基烷基、芳基烯基、烯基芳基、芳基炔基或炔基芳基;

[0023] -具有约6个至约300个碳原子的芳族亚烃基或经取代的芳族亚烃基,其中所述芳族亚烃基选自亚芳基、烷基亚芳基、芳基亚烷基、芳基亚烯基、烯基亚芳基、芳基亚炔基或炔基亚芳基;

[0024] -具有约6个至约300个碳原子的杂环基或经取代的杂环基;

[0025] -聚硅氧烷,或

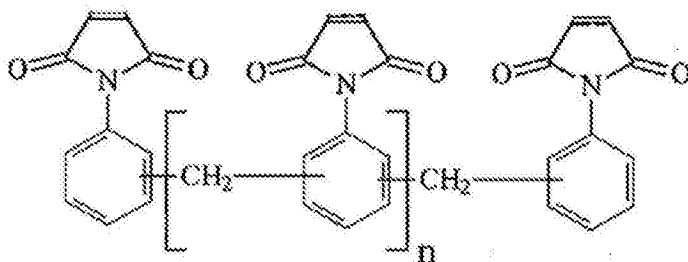
[0026] -聚硅氧烷-聚氨酯嵌段共聚物,以及

[0027] 上述中的一种或多种与连接基的组合,所述连接基选自:共价键、-O-、-S-、-NR-、-NR-C(O)-、-NR-C(O)-O-、-NR-C(O)-NR-、-S-C(O)-、-S-C(O)-O-、-S-C(O)-NR-、-O-S(O)₂-、-O-S(O)₂-O-、-O-S(O)₂-NR-、-O-S(O)-、-O-S(O)-O-、-O-S(O)-NR-、-O-NR-C(O)-、-O-NR-C(O)-O-、-O-NR-C(O)-NR-、-NR-O-C(O)-、-NR-O-C(O)-O-、-NR-O-C(O)-NR-、-O-NR-C(S)-、-O-NR-C(S)-O-、-O-NR-C(S)-NR-、-NR-O-C(S)-、-NR-O-C(S)-O-、-NR-O-C(S)-NR-、-O-C(S)-、-O-C(S)-O-、-O-C(S)-NR-、-NR-C(S)-、-NR-C(S)-O-、-NR-C(S)-NR-、-S-S(O)₂-、-S-S(O)₂-O-、-S-S(O)₂-NR-、-NR-O-S(O)-、-NR-O-S(O)-O-、-NR-O-S(O)-NR-、-NR-O-S(O)₂-、-NR-O-S(O)₂-O-、-NR-O-S(O)₂-NR-、-O-NR-S(O)-、-O-NR-S(O)-O-、-O-NR-S(O)-NR-、-O-NR-S(O)₂-O-、-O-NR-S(O)₂-NR-、-O-NR-S(O)₂-、-O-P(O)R₂-、-S-P(O)R₂-或-NR-P(O)R₂-;其中每个R独立地为氢、烷基或经取代的烷基。

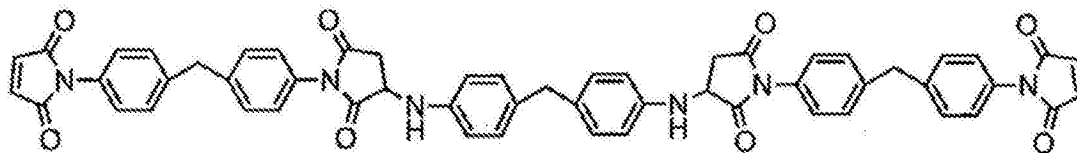
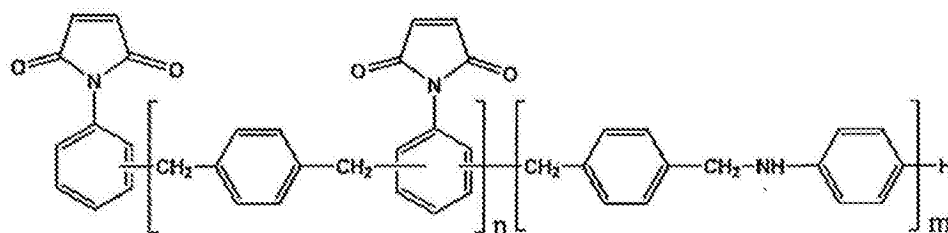
[0028] 在本发明的一些实施方案中,上述马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺的J为杂环基、含氧杂环基、硫代杂环基、氨基杂环基、羧基杂环基、含氧芳基、硫代芳基、氨基芳基、羧基芳基、杂芳基、含氧杂芳基、硫代杂芳基、氨基杂芳基、羧基杂芳基、氧烷基芳基、硫代烷基芳基、氨基烷基芳基、羧基烷基芳基、含氧芳基烷基、硫代芳基烷基、氨基芳基烷基、羧基芳基烷基、含氧芳基烯基、硫代芳基烯基、氨基芳基烯基、羧基芳基烯基、氧烯基芳基、硫代烯基芳基、氨基烯基芳基、羧基烯基芳基、含氧芳基炔基、硫代芳基炔基、氨基芳基炔基

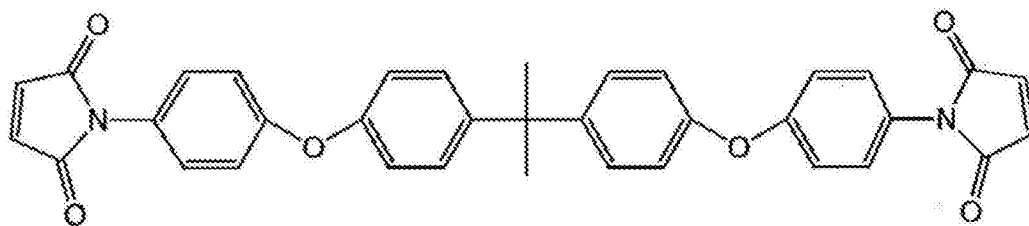
基、羧基芳基炔基、氧炔基芳基、硫代炔基芳基、氨基炔基芳基或羧基炔基芳基、含氧亚芳基、硫代亚芳基、氨基亚芳基、羧基亚芳基、氧烷基亚芳基、硫代烷基亚芳基、氨基烷基亚芳基、羧基烷基亚芳基、含氧芳基亚烷基、硫代芳基亚烷基、氨基芳基亚烷基、羧基芳基亚烷基、含氧芳基亚烯基、硫代芳基亚烯基、氨基芳基亚烯基、羧基芳基亚烯基、氧烯基亚芳基、硫代烯基亚芳基、氨基烯基亚芳基、羧基烯基亚芳基、含氧芳基亚炔基、硫代芳基亚炔基、氨基芳基亚炔基、羧基芳基亚炔基、氧炔基亚芳基、硫代炔基亚芳基、氨基炔基亚芳基、羧基炔基亚芳基、杂亚芳基、氧杂亚芳基、硫代杂亚芳基、氨基杂亚芳基、羧基杂亚芳基、含杂原子的二价或多价的环基部分、氧代含杂原子的二价或多价的环基部分、硫代含杂原子的二价或多价的环基部分、含氨基杂原子的二价或多价的环基部分,或含羧基杂原子的二价或多价的环基部分。

[0029] 用于本发明的第一马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺的实例包括:

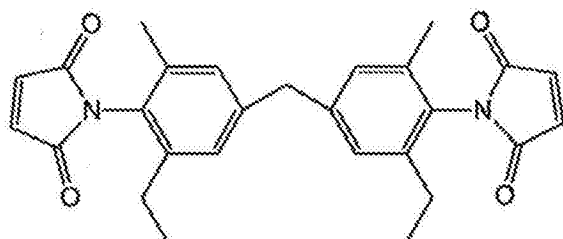


[0030]



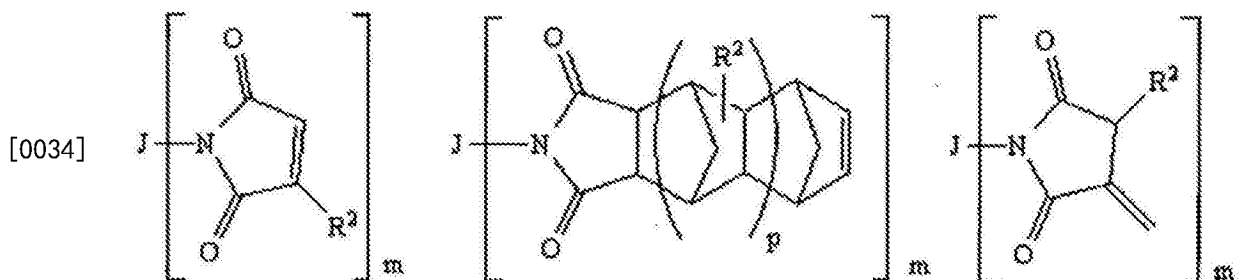


[0031]



[0032] 在一些实施方案中,用于本发明的第二马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺的主链包含直链或枝化的烃基片段,其中每个烃基片段具有至少30个碳,从而增强其柔性。

[0033] 在一些实施方案中,用于本发明的第二马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺的结构分别如下:



[0035] 其中:

[0036] m为1-15,

[0037] p为0-15,

[0038] 每个 R^2 独立地选自氢或低级烷基,以及

[0039] J为一价或多价基团,其选自:

[0040] -具有约20个至约500个碳原子的非芳族烃基或经取代的非芳族烃基,其中所述非芳族烃基选自烷基、烯基、炔基、环烷基或环烯基;

[0041] -具有约20个至约500个碳原子的非芳族亚烃基或经取代的非芳族亚烃基,其中所述非芳族亚烃基选自亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚环烷基或亚环烯基;

[0042] -具有约20个至约500个碳原子的杂环基或经取代的杂环基;

[0043] -聚硅氧烷;或

[0044] -聚硅氧烷-聚氨酯嵌段共聚物,以及

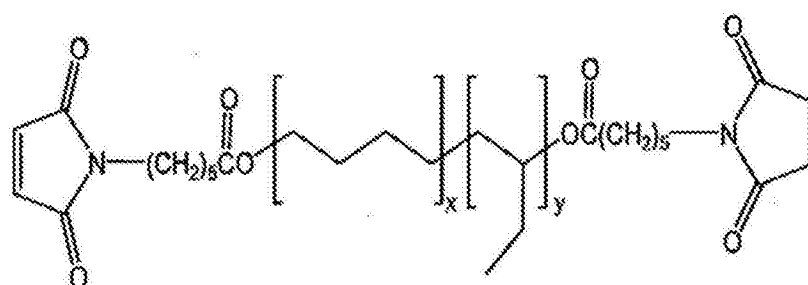
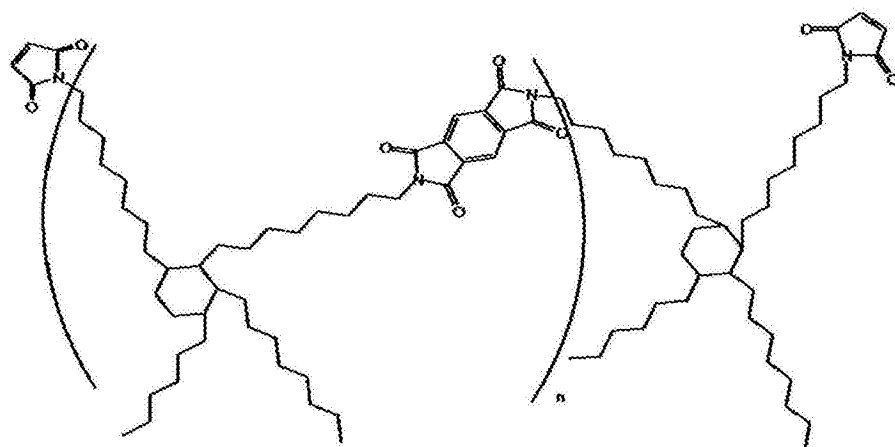
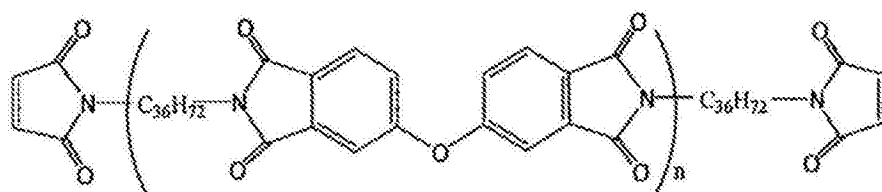
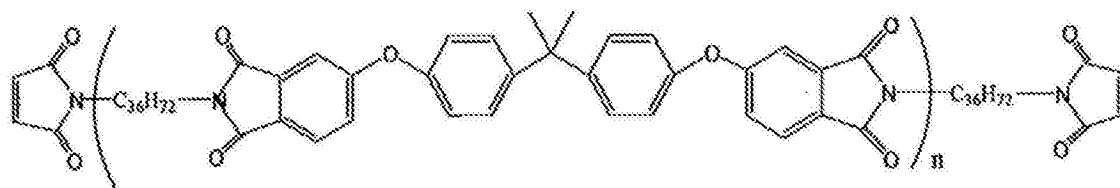
[0045] -以上中的一种或多种与连接基的组合,所述连接基选自:共价键、-O-、-S-、-NR-、-NR-C(O)-、-NR-C(O)-O-、-NR-C(O)-NR-、-S-C(O)-、-S-C(O)-O-、-S-C(O)-NR-、-O-S(O)₂-、-O-S(O)₂-O-、-O-S(O)₂-NR-、-O-S(O)-、-O-S(O)-O-、-O-S(O)-NR-、-O-NR-C(O)-、-O-

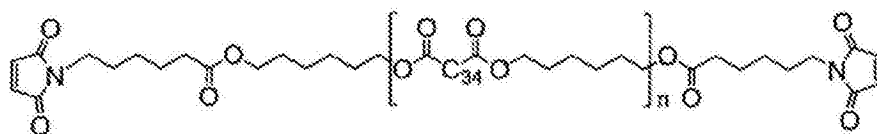
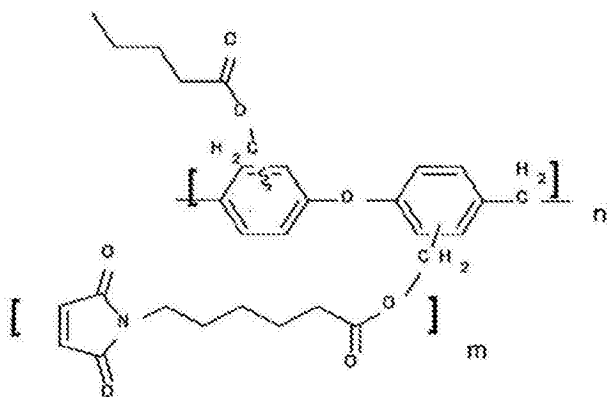
NR-C(O)-O-、-O-NR-C(O)-NR-、-NR-O-C(O)-、-NR-O-C(O)-O-、-NR-O-C(O)-NR-、-O-NR-C(S)-、-O-NR-C(S)-O-、-O-NR-C(S)-NR-、-NR-O-C(S)-、-NR-O-C(S)-O-、-NR-O-C(S)-NR-、-O-C(S)-、-O-C(S)-O-、-O-C(S)-NR-、-NR-C(S)-、-NR-C(S)-O-、-NR-C(S)-NR-、-S-S(O)₂-、-S-S(O)₂-O-、-S-S(O)₂-NR-、-NR-O-S(O)-、-NR-O-S(O)-O-、-NR-O-S(O)-NR-、-NR-O-S(O)₂-、-NR-O-S(O)₂-O-、-NR-O-S(O)₂-NR-、-O-NR-S(O)-、-O-NR-S(O)-O-、-O-NR-S(O)-NR-、-O-NR-S(O)₂-O-、-O-NR-S(O)₂-NR-、-O-NR-S(O)₂-、-O-P(O)R₂-、-S-P(O)R₂-或-NR-P(O)R₂-;其中每个R独立地为氢、烷基或经取代的烷基。

[0046] 在一些实施方案中,上述马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺的J为氧烷基、硫代烷基、氨基烷基、羧基烷基、氧烯基、硫代烯基、氨基烯基、羧基烯基、氧炔基、硫代炔基、氨基炔基、羧基炔基、氧环烷基、硫代环烷基、氨基环烷基、羧基环烷基、氧环烯基、硫代环烯基、氨基环烯基、羧基环烯基、杂环基、含氧杂环基、含硫杂环基、氨基杂环基、羧基杂环基、氧亚烷基、硫代亚烷基、氨基亚烷基、羧基亚烷基、氧亚烯基、硫代亚烯基、氨基亚烯基、羧基亚烯基、氧亚炔基、硫代亚炔基、氨基亚炔基、羧基亚炔基、氧亚环烷基、硫代亚环烷基、氨基亚环烷基、羧基亚环烷基、氧亚环烯基、硫代亚环烯基、氨基亚环烯基、羧基亚环烯基、含杂原子的二价或多价的环基部分、氧代含杂原子的二价或多价的环基部分、硫代含杂原子的二价或多价的环基部分、含氨基杂原子的二价或多价的环基部分,或含羧基杂原子的二价或多价的环基部分。

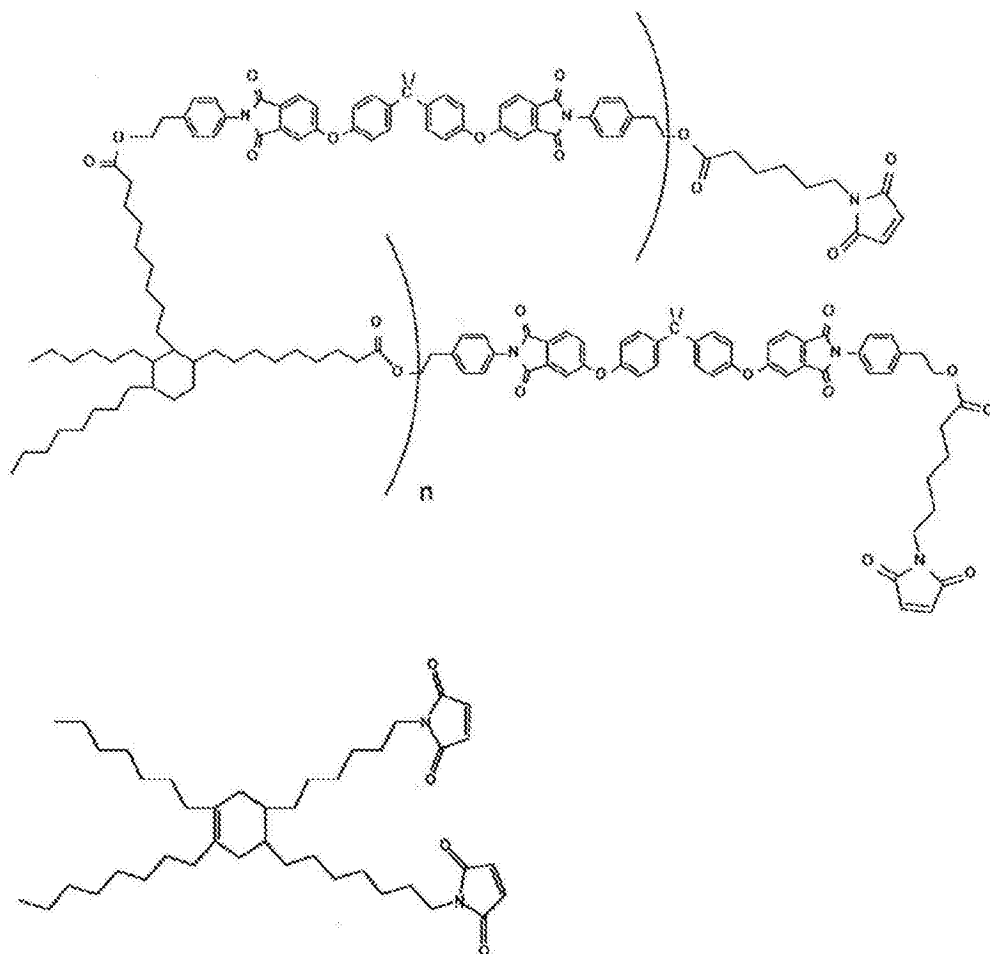
[0047] 用于本发明的第二马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺、衣康酰亚胺的实例包括:

[0048]





[0049]



[0050] 在一些实施方案中,用于本发明的第一环氧树脂为经环氧化的羧基封端的丁二烯-丙烯腈 (CTBN) 的低聚物或聚合物。

[0051] 在一些实施方案中,经环氧化的CTBN的低聚物或聚合物为具有以下结构的低聚物前体或聚合物前体的含有环氧基的衍生物:

[0052] $\text{HOOC}[(\text{Bu})_x(\text{ACN})_y]_m\text{COOH}$

[0053] 其中:

[0054] 每个Bu为丁烯部分(例如丁烯1,2-二基或丁烯1,4-二基),

[0055] 每个ACN为丙烯腈部分,

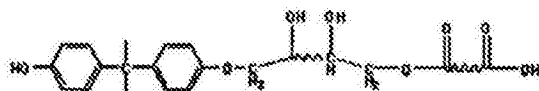
[0056] Bu单元和ACN单元可以无规或以嵌段形式排列,

[0057] 每个x和y大于0,条件是x+y的总和=1,

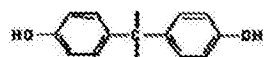
[0058] x:y为约10:1-1:10,以及

[0059] m为约20-约100。

[0060] 本领域技术人员能够认识到,经环氧化的CTBN低聚物或聚合物可以各种方式来制备,例如由(1)羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物,(2)环氧树脂以及(3)双酚A通过CTBN的羧基团和环氧基之间的反应(通过链延伸反应)来制备等。



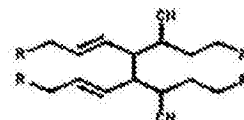
[0061]



双酚 A 增链剂



反应性环氧



R=羧基

[0062] 第一环氧树脂(即经橡胶或弹性体改性的环氧树脂)的实例包括由上述的(1)羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物,(2)环氧树脂和(3)双酚A制备的经环氧化的CTBN的低聚物或聚合物;Hypro™环氧官能的丁二烯-丙烯腈聚合物(原名 Hycar® ETBN)等。

[0063] 经橡胶或弹性体改性的环氧树脂包括以下物质的经环氧化的衍生物:

[0064] (a) 共轭二烯烃的均聚物或共聚物,其重均分子量(M_w)为30,000-400,000或更高,如美国专利No.4,020,036(其全部内容在此通过援引并入本发明)所描述的,其中共轭二烯烃每分子包含4-11个碳(例如1,3-丁二烯、异戊二烯等);

[0065] (b) 表卤代醇均聚物、两种或多种表卤代醇单体的共聚物,或一种或多种表卤代醇单体与一种或多种氧化物单体的共聚物,其数均分子量(M_n)从约800变化到约50,000,如美国专利No.4,101,604(其全部内容在此通过援引并入本发明)所描述的;

[0066] (c) 烃聚合物,其包括乙烯/丙烯共聚物和乙烯/丙烯与至少一种非共轭二烯烃的共聚物,例如乙烯/丙烯/己二烯/降冰片二烯,如美国专利No.4,161,471所描述;或者

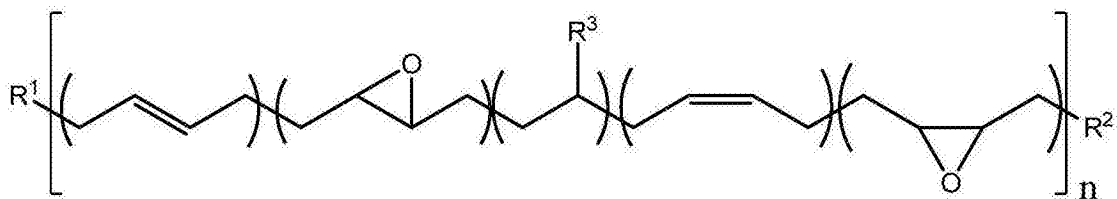
[0067] (d) 共轭二烯烃丁基弹性体,例如由85-99.5重量%的 C_4 - C_5 烯烃与约0.5至约15重量%的具有4-14个碳原子的共轭多烯烃构成的共聚物,异丁烯和异戊二烯的共聚物,其中结合在该共聚物中的大部分异戊二烯单元具有共轭二烯烃不饱和键(例如参看美国专利No.4,160,759,其全部内容在此通过援引并入本发明)。

[0068] 在一些实施方案中,第二环氧树脂为经环氧化的聚丁二烯二缩水甘油醚的低聚物或聚合物。

[0069] 在一些实施方案中,用于本发明的经环氧化的聚丁二烯二缩水甘油醚的低聚物的

结构如下：

[0070]



[0071] 其中：

[0072] R^1 和 R^2 每个独立地为H或低级烷基，

[0073] R^3 为H、饱和或不饱和的烃基，或环氧基，

[0074] 在每个低聚物中存在至少一个上述的含环氧基重复单元以及至少一个上述的烯烃重复单元，当存在时，存在1-10个各个重复单元，以及

[0075] n 为2-150。

[0076] 在一些实施方案中，在本发明的实施中所使用的经环氧化的聚丁二烯二缩水甘油醚的低聚物或聚合物的结构如下：

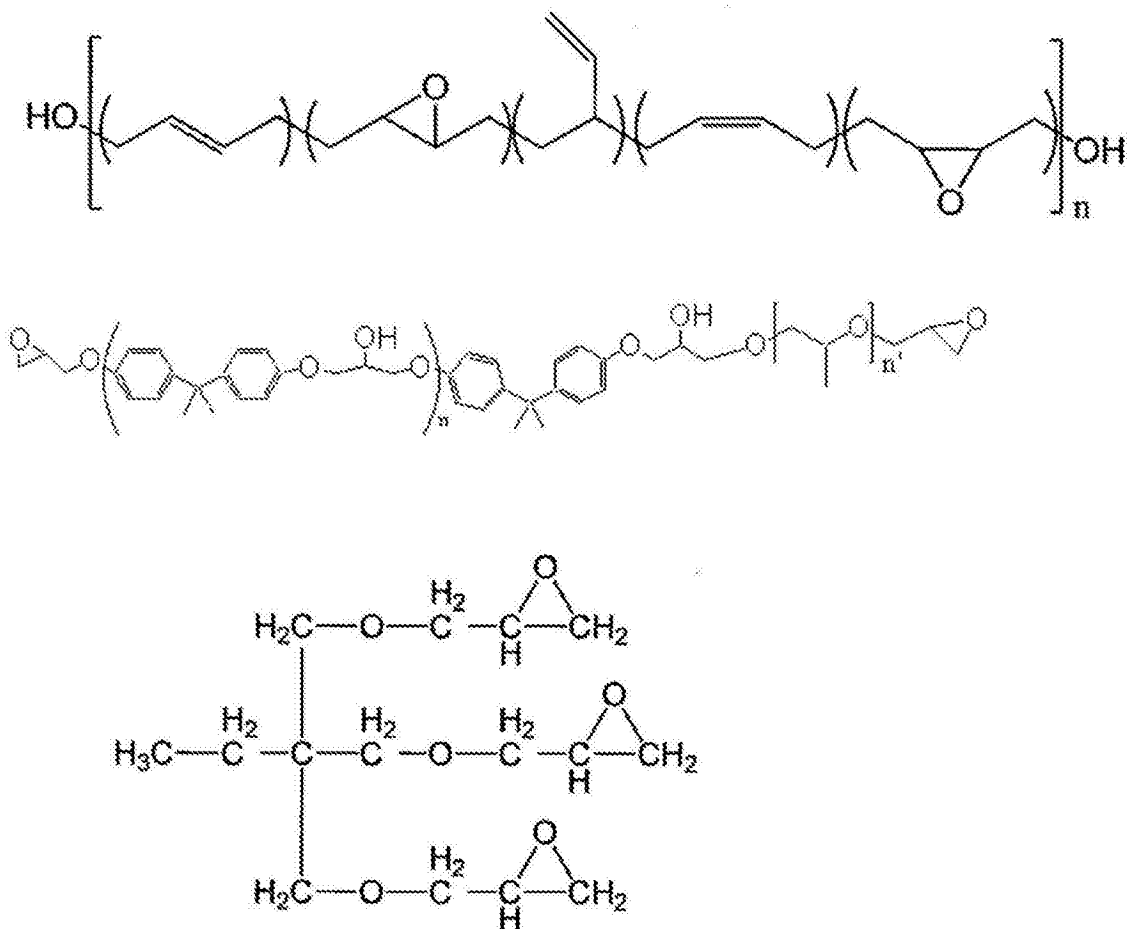
[0077]



[0078] 其中R为H、OH、低级烷基、环氧基、经环氧乙烷取代的低级烷基、芳基、烷基芳基等。

[0079] 用于本发明的第二环氧树脂(即具有柔性主链的环氧树脂)的实例包括：

[0080]

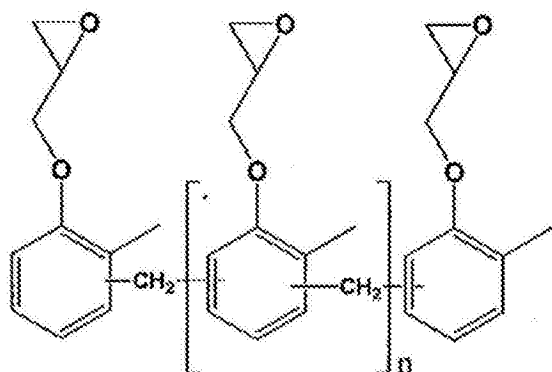


[0081] 等。

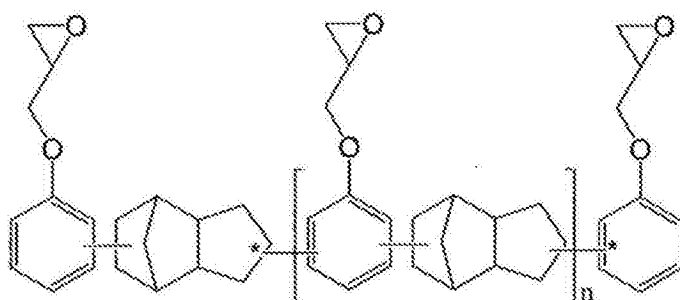
[0082] 在一些实施方案中,本发明的配制物可包括额外的环氧材料。当本发明的配制物包括这些额外的环氧材料时,很多种类的环氧官能的树脂可用于本发明,例如基于双酚A的环氧树脂(例如Epon树脂834)、基于双酚F的环氧树脂(例如RSL-1739)、基于酚醛树脂的多官能的环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂(例如Epiclon HP-7200L)、萘型环氧树脂等,以及它们的任意两种或多种的混合物。

[0083] 用于本发明的示例性环氧官能的树脂包括环脂族醇的双环氧化物、氢化双酚A(可作为Epalloy 5000市售)、六氢邻苯甲酸酐的二官能的环脂族缩水甘油酯(可作为Epalloy 5200市售)、Epiclon EXA-835LV、Epiclon HP-7200L等,以及它们的任意两种或多种的混合物。

[0084] 适合用作本发明配制物的任选存在的额外组分的常规环氧材料的另外实例包括:



[0085]



[0086] 等。

[0087] 在本发明的实施中使用的导电填料包括银、镍、钴、铜、金、钯、铂、炭黑、碳纤维、石墨、碳纳米管、铝、钢锡氧化物、镀银铜、镀银铝、镀银石墨、镀镍石墨、铋、锡、铋-锡合金、镀金属的玻璃球、镀银纤维、镀银球、掺杂铋的锡氧化物、碳纳米管、导电纳米填料,这些金属的合金等,以及它们的任意两种或多种的混合物。

[0088] 在本发明的实施中使用的固化剂包括尿素、脂族胺和芳族胺、聚酰胺、咪唑类、双氰胺、酰肼、尿素-胺混合的固化体系、自由基引发剂、有机碱、过渡金属催化剂、苯酚、酸酐、路易斯酸、路易斯碱等。例如参看美国专利No. 5,397,618,其全部内容在此通过援引并入本发明。

[0089] 示例性的自由基引发剂包括过氧酯、过氧碳酸酯、氢过氧化物、烷基过氧化物、芳基过氧化物、偶氮化合物等。

[0090] 非反应性稀释剂(当存在时)包括芳烃(例如苯、甲苯、二甲苯等),饱和烃(例如己烷、环己烷、庚烷、正十四碳烷)、卤代烃(例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烯等)、醚(例如乙醚、四氢呋喃、二氧六环、乙二醇醚、乙二醇的单烷基醚或二烷基醚等)、酯(例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲氧基乙酸丙酯等)、二元酯、 α -松油醇、 β -松油醇、煤油、邻苯二甲酸二丁酯、卡必醇丁酯、丁基乙酸卡必醇酯、乙酸卡必醇酯、乙基乙酸卡必醇酯、己二醇、高沸点醇及其酯、乙二醇醚、多元醇(例如聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇等)、酮(例如丙酮、甲乙酮等)、酰胺(例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等)、杂芳族化合物(例如N-甲基吡咯烷酮等)。

[0091] 用于本发明的非反应性稀释剂的量可以在很大范围内变化,只要所使用的量足以溶解和/或分散本发明的组合物的组分。当存在时,所使用的非反应性稀释剂的量通常为组合物的约2重量%至约25重量%。在一些实施方案中,非反应性稀释剂的量为全部组合物的

约5重量%至约20重量%。在一些实施方案中,非反应性稀释剂的量为全部组合物的约10重量%至约18重量%。

[0092] 本领域技术人员能够认识到,在一些实施方案中,本发明的组合物基本上不包含稀释剂。即使曾经存在稀释剂,当完成本发明的组合物的处理(例如通过在合适的基材上涂布成膜)后通常将其除去。

[0093] 在一些实施方案中,本发明的组合物还包含最高约4重量%的丙烯酸类聚合物。在本发明的实施中使用的丙烯酸类在本领域是众所周知的。例如参看美国专利No.5,717,034,其全部内容在此通过援引并入本发明。示例性的丙烯酸类聚合物的分子量为约100,000至约1,000,000,以及T_g为约-40℃至约20℃。在一些实施方案中,任选地用于本发明的丙烯酸类聚合物的分子量为约200,000至约900,000,以及T_g为约-40℃至约20℃。

[0094] 在一些实施方案中,本发明的组合物还包含最高约4重量%的聚氨酯、聚硅氧烷等。

[0095] 本发明所使用的“聚氨酯”是指由有机单元通过氨基甲酸酯(也称作“氨基甲酸乙酯”)连接基连接成的链构成的聚合物。聚氨酯聚合物可通过使异氰酸酯与多元醇反应来形成。用于制备聚氨酯的异氰酸酯和多元醇通常每分子包含平均两个或更多个官能团。

[0096] 本发明所使用的“聚硅氧烷”是指硅酮树脂、低聚物和聚合物、硅酮桥接聚合物,以及具有化学式[R₂SiO]_n的混合无机-有机聚合物,其中R为有机基团,例如甲基、乙基、苯基等。这些材料由无机硅-氧主链(…-Si-O-Si-O-Si-O-…)与连接至四配位硅原子的有机侧链基团(R)构成。

[0097] 在一些实施方案中,本发明的组合物任选地还包含一种或多种流动助剂、粘合促进剂、导电助剂、流变改性剂等,以及它们的任意两种或多种的混合物。

[0098] 本发明所使用的“流动助剂”是指硅聚合物、丙烯酸乙酯/丙烯酸2-乙基己酯共聚物、酮肟的磷酸酯的羟烷基铵盐等,以及它们的任意两种或多种的组合。

[0099] 本发明的组合物的各组分的量可在很大范围内变化。示例性的组合物包含:

[0100] 至少1重量%的所述第一马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺,

[0101] 至少1重量%的所述第二马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺,

[0102] 至少2重量%的所述第一环氧树脂(即所述经橡胶或弹性体改性的环氧树脂),

[0103] 至少0.5重量%的所述第二环氧树脂(即所述环氧树脂具有柔性脂族主链或柔性脂族/芳族主链),

[0104] 至少70重量%的所述导电填料,

[0105] 至少0.3重量%的所述固化剂,

[0106] 任选存在的最高4重量%的丙烯酸类聚合物,以及

[0107] 任选存在的最高25重量%的非反应性有机稀释剂。

[0108] 在一些实施方案中,本发明的组合物的各组分的量为约:

[0109] 1-6重量%的所述第一马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺,

[0110] 1-8重量%的所述第二马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺,

[0111] 2-15重量%的所述第一环氧树脂(即所述经橡胶或弹性体改性的环氧树脂),

[0112] 0.5-8重量%的所述第二环氧树脂(即所述环氧树脂具有柔性脂族主链或柔性脂族/芳族主链),

- [0113] 70-95重量%的所述导电填料，
- [0114] 0.3-4重量%的所述固化剂，
- [0115] 任选存在的最高4重量%的丙烯酸类聚合物，以及
- [0116] 任选存在的最高25重量%的非反应性有机稀释剂。
- [0117] 在一些实施方案中，本发明的组合物的各组分的量为约：
- [0118] 2-4重量%的所述第一马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺，
- [0119] 3-6重量%的所述第二马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺或衣康酰亚胺，
- [0120] 6-12重量%的所述第一环氧树脂(即所述经橡胶或弹性体改性的环氧树脂)，
- [0121] 1-5重量%的所述第二环氧树脂(即所述环氧树脂具有柔性脂族主链或柔性脂族/芳族主链)，
- [0122] 80-85重量%的所述导电填料，
- [0123] 0.5-3重量%的所述固化剂，
- [0124] 任选存在的最高4重量%的丙烯酸类聚合物，以及
- [0125] 任选存在的最高25重量%的非反应性有机稀释剂。
- [0126] 本发明的组合物提供若干有用的性能。例如，当以0.2mm的厚度施加在合适的10×10mm铜基材垫片上并在200℃下固化60分钟时，本发明的组合物经历小于58微米的翘曲。
- [0127] 在本发明的一些实施方案中，提供制备本发明所述的组合物的方法。本发明的方法包括使各组分的组合经受高速剪切混合一段时间，至足以获得基本上均匀的混合物。
- [0128] 在本发明的一些实施方案中，将本发明所描述的组合物施加至合适的基材(例如剥离衬里(release liner))，然后在升温下开始b阶段化以基本上除去组合物的所有溶剂。
- [0129] 在本发明的一些实施方案中，提供导电晶片粘接膜，其包含从上述b阶段化的组合物基本上除去所有的溶剂/稀释剂时而获得的反应产物。
- [0130] 本发明的示例性导电晶片粘接膜包括当将所述组合物在约160-230℃的温度下固化约30分钟-2小时所制得的膜。在一些实施方案中，导电晶片粘接膜包括当将本发明的组合物在约175-200℃的温度下固化约1小时所制得的那些膜。
- [0131] 当在动态蒸汽吸附分析仪中暴露于85℃和85%的相对湿度下时，固化后，本发明的导电晶片粘接膜通常吸收小于1.2重量%的水分。在一些实施方案中，当在动态蒸汽吸附分析仪中暴露于85℃和85%的相对湿度下时，固化后，本发明的导电晶片粘接膜吸收小于约0.7重量%的水分。
- [0132] 固化后，本发明的导电晶片粘接膜的T_g(通过热机械分析测定，TMA)通常小于约40℃；在一些实施方案中，通过TMA测定的T_g小于约20℃。热机械分析(TMA)是用于研究材料的性质随温度变化的技术。参看本发明实施例1中的示例性方法。
- [0133] 或者，固化后，本发明的导电晶片粘接膜的Tan Delta T_g(通过动态机械分析测定，DMA)通常小于约100℃；在一些实施方案中，Tan Delta T_g小于约80℃。动态机械分析是用于测定聚合物的粘弹性的技术。参看本发明实施例1中的示例性方法。
- [0134] 固化后，本发明的导电晶片粘接膜还具有的特征是，其拉伸模量；在一些实施方案中，本发明的膜的拉伸模量(在260℃)小于1GPa；在一些实施方案中，拉伸模量(在260℃)小于500Mpa。
- [0135] 固化后，本发明的导电晶片粘接膜还可具有的特征是，其热晶片剪切力；在一些实

施方案中,所述固化膜的热晶片剪切力在260℃下为至少0.5kg/mm²;在一些实施方案中,所述膜的热晶片剪切力为至少0.8kg/mm²。

[0136] 固化后,本发明的导电晶片粘接膜还可具有的特征是,暴露至85℃、85%的相对湿度下约3天后,在260℃下的其热湿晶片剪切力;在一些实施方案中,暴露至这种条件下后,所述膜的热湿晶片剪切力为至少0.5kg/mm²;在一些实施方案中,暴露至这种条件下后,所述膜的热湿晶片剪切力为至少0.65kg/mm²。

[0137] 在本发明的另一个实施方案中,提供制备导电晶片粘接膜的方法,所述方法包括将上述组合物施加至合适的基材后,从该组合物基本上除去所有的溶剂/稀释剂。

[0138] 在本发明的另一个实施方案中,提供制备导电晶片粘接膜的方法,所述方法包括将上述组合物施加至合适的基材后,在任选存在地使所述组合物b阶段化后,固化该组合物。在一些实施方案中,优选在固化上述组合物之前进行b阶段化。

[0139] 用于本发明的合适的基材包括引线框架、设计用于半导体包装的层合基材(例如BT基材、FR4基材等)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、环氧树脂、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酯、玻璃等。

[0140] 本发明所使用的“引线框架”包含由铜或铜合金构成的底板,以及在底板的上表面(或两个表面)上形成的保护涂层。保护涂层由选自以下的至少一种金属构成:金、金合金、银、银合金、钯或钯合金,且厚度为约10-500埃。保护涂层通过合适的方法形成,例如通过蒸汽沉积。可通过蒸汽沉积或湿法电镀在底板的表面与保护涂层之间形成镍或镍合金的中间涂层。中间涂层的合适的厚度在约50-20,000埃的范围内。例如参看美国专利No.5,510,197,其全部内容在此通过援引并入本发明。

[0141] 在本发明的又一个实施方案中,提供包含如本发明所描述的粘结至合适的基材上的导电晶片粘接膜的物件。

[0142] 本发明的物件可具有的特征是,经固化的导电晶片粘接膜与基材的粘附力在260℃下为至少约0.5kg/mm²;在一些实施方案中,粘附力在260℃下为至少约0.8kg/mm²。

[0143] 本发明的物件还可具有的特征是,经固化的导电晶片粘接膜的T_g,其中T_g(通过热机械分析测定,TMA)通常小于约40℃;在一些实施方案中,T_g小于约20℃。

[0144] 或者,本发明的物件还可具有的特征是,经固化的导电晶片粘接膜的Tan Delta T_g;通常,本发明的导电晶片粘接膜的Tan Delta T_g(如通过动力机械分析测定,DMA)为小于约100℃;在一些实施方案中,T_g小于约80℃。

[0145] 本发明的物件还可具有的特征是,所述经固化的导电晶片粘接膜在260℃下的拉伸模量;通常拉伸模量小于约1GPa;在一些实施方案中,拉伸模量小于约500MPa。

[0146] 本领域技术人员能够认识到,本发明的物件的大小可在很大范围内变化。本发明的配制物的特别优势是其适合用于制备大型晶片。示例性的物件的表面积通常为至少6mm²,并且可以是2.5×2.5mm,或3×3mm,或4×4mm,或5×5mm,或6×6mm,或7×7mm,或8×8mm,或9×9mm,或10×10mm等。

[0147] 在本发明的另一个实施方案中,提供制备导电网状物的方法,所述方法包括:

[0148] 将本发明所述组合物以预定图案施加至合适的基材上,并然后

[0149] 固化所述组合物。

[0150] 在本发明的又一个实施方案中,提供如本发明所述制备的导电网状物。

[0151] 本发明的各个方面通过以下非限制性实施例来进行举例说明。实施例仅用于举例说明目的而非对本发明的任何实施的限制。应理解,可进行不背离本发明的精神和范围的变化和修改。本领域技术人员能够知晓如何合成或购买本发明所述的试剂和组分。

[0152] 实施例

[0153] 实施例1

[0154] 样品制备

[0155] 通过将如下表1所示的各组分组合来制备对比配制物和本发明的配制物。

[0156] 浆料制备

[0157] 按照以下方法将固体树脂预溶解在合适的溶剂中。称量所需量的有机组分至容器中,手动混合约5分钟,然后加入足够的溶剂以填充容器的5-25%。使用高速搅拌机继续预混合约5-10分钟。然后将所需量的填料加入至容器中,并使其内容物经受高速混合(约1000-3000rpm)约1小时。通过使所生成的浆料经受减压约1-10分钟使其脱气。

[0158] 膜制备

[0159] 通过使用涂布机将浆料倾倒在所制备的清洁表面上来制备导电膜。然后将浆料在氩式炉中加热以制备充分粘结至基材(剥离衬里)的稳定的涂层膜。之后将覆盖衬里(cover liner)施加到膜上以保护其表面。在一些情况下,在加热和加压的情况下层合所述膜以促进形成基本上均匀的膜涂层,是理想的。

[0160] 表1

[0161]

配制物	A	B	C
成分	量(重量%)		
第一BMI	5.95	3.95	2.75
第二BMI	-	-	2.9
第一环氧树脂	11.22	8.35	7.4
第二环氧树脂	-	4.5	3.7
双氰胺	0.53	0.7	0.7
导电性促进剂	0.07	0.07	0.07
粘合促进剂	0.23	0.23	0.23
银填料	82	82.2	82.2
总计	100	100	100

[0162] 对每个配制物A、B和C进行若干分析。

[0163] TMA

[0164] 例如,使5×5mm样品(约1-2mm厚)在30-45分钟内从室温上升至200℃,在200℃下保持1小时,然后在具有扩张夹具的Perkin-Elmer仪器上施加20mN的力进行热机械分析(TMA)。加热/冷却/保持参数汇总如下:

[0165] 1.以20℃/分钟从5℃加热至200℃

[0166] 2.以50℃/分钟从200℃冷却至-85℃

[0167] 3.在-85℃下保持5分钟

[0168] 4.以10℃/分钟从-85℃加热至250℃

[0169] 在第二次加热运行中进行数据收集;数据收集用于测定玻璃转化温度(T_g)、热膨胀系数1(CTE1)和热膨胀系数2(CTE2)。

[0170] DMA

[0171] 使用TA仪器(TA-Q800在TA-Q800上使用平边拉伸膜夹具)在膜样品上进行拉伸模量的DMA分析。样品大小为约(24×8×0.2mm)。通过使样品在30-45分钟内从室温升高至200℃,固化样品,之后在200℃下浸泡约1小时。

[0172] 以5.0℃/分钟的升温速度从-70℃开始升至300℃来进行DMA。应变幅度的频率为10Hz并施加5微米。结果示于表2。

[0173] 表2

[0174]

配制物	A	B	C
吸水率, %	0.6	1.87	0.41
在260℃下的粘附力, kg/mm ²	1.2	0.45	0.92
翘曲, μm	75	75	45
TMA的T _g	22.21	37.13	5.04
DMA的T _g	265	189	47
在RT下的模量(MPa)	12,233	6,386	3,333
在260℃下的模量(MPa)	1,667	218	102

[0175] 表2所示的结果表明,使用基于本发明的配制物的测试膜获得了优异的性能(例如低吸水率、良好的粘附力、低翘曲、低T_g、低模量)。

[0176] 实施例2

[0177] 翘曲测试方法

[0178] 使受试载体(具有8mm×8mm×300μm厚度的晶片的QFN 12×12PPF引线框架)在9.9mm×9.9mm衬垫上经受30分钟,升温60分钟,在200℃下保持固化,并测量所生成的翘曲。结果示于表3。

[0179] 表3

[0180]

	材料		
数据点	A	B	C
1	74.1	74.7	42.8
2	77.1	75.2	45.4
3	71.7	74.4	43.5
4	73.2	75	44.4
5	77.1	74.5	49.5
6	74.3	74.5	43.5
7	73.1	74.8	45.4
8	75.4	75.6	48
9	75.6	74.7	43.5
10	73.6	76.2	43.9
11	75	75.8	48
12	73.9	69.8	43.6
平均值, μm	74.51	74.60	45.13
变化, %	0.00	0.12	-39.44

[0181] 表3所示结果表明,与缺乏用于本发明的组分中的一种或多种的配制物相比较,本发明的配制物更不易于翘曲。

[0182] 实施例3

[0183] MSL测试

[0184] 根据JEDEC标准J-STD-20,测定在以下条件下的MSL (湿气敏感度水平):

[0185] MSL 1:85℃和85%的相对湿度下168小时;

[0186] MSL 2:85℃和60%的相对湿度下168小时;以及

[0187] MSL 3:30℃和60%的相对湿度下192小时。

[0188] 结果汇总如下:

	材料		
	A	B	C
[0189]	能达到MSL2	能达到MSL3	能达到MSL1

[0190] 上述结果显示,只有本发明的配制物 (例如配制物C) 能够满足MSL 1标准所需要的更严格的条件。

[0191] 实施例4

[0192] 热循环测试

[0193] 使其上具有 $8 \times 8 \times 0.3\text{mm}$ 晶片的 $12 \times 12\text{mm}$ 的包装经受从室温到200℃ (使用30分钟升温并在200℃下保持60分钟)的板级温度循环的2000个循环。结果汇总如下。

[0194]

材料		
A	B	C
超过50%的晶片附着失败	不可用(由于MSL结果很差,参看前述实施例)	低于10%的晶片附着失败

[0195] 上述结果显示,当经受多个温度循环时,本发明的配制物(例如配制物C)表现非常好,与缺乏本发明配制物所需要的一种或多种组分的对比配制物相比较,本发明的配制物提供更好的粘附性。

[0196] 除了本发明所显示和描述的那些之外,根据以上描述,本发明的各种修改对本领域技术人员而言是明显的。这些修改也旨在落入本发明所附权利要求的范围内。

[0197] 在说明书中所提及的专利和出版物指出了本领域技术人员的一般水平。专利和出版物通过援引并入本发明,达到使每个单独的申请或出版物通过援引被明确且单独地并入本发明的程度。

[0198] 上述描述举例说明了本发明的具体实施方案,但并非意图在实施中对其进行限制。以下权利要求(包括其所有的等同物)旨在限定本发明的范围。