

[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

专利号 ZL 03817141.4

C09J 163/00 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

H01L 21/56 (2006.01)

G06K 19/077 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100408647C

[22] 申请日 2003.6.24 [21] 申请号 03817141.4

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 24 [33] US [31] 10/176,648

[86] 国际申请 PCT/IE2003/000096 2003. 6. 24

[87] 国际公布 WO2004/000965 英 2003. 12. 31

[85] 进入国家阶段日期 2005. 1. 18

[73] 专利权人 洛克泰特(R&D)有限公司

地址 爱尔兰都柏林

[72] 发明人 H·M·默雷 J·P·威格哈姆

J·E·卡希尔 A·雷克斯

M·J·霍洛韦 E·D·莱德威奇

M·B·沃德

[56] 参考文献

JP2002062649A 2002. 2. 28

Studies of Weakly Coordinating Anions Paired with Iodonium Cations. Kangtai Ren, John H. Malpert, Huiying Li 等. *Macromolecules*, Vol. 35 No. 5. 2002

审查员 屠忻

[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

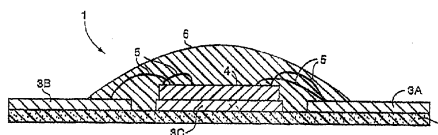
权利要求书 5 页 说明书 21 页 附图 1 页

[54] 发明名称

可光固化的粘合剂组合物及其具有低卤离子含量的反应产物

[57] 摘要

本发明涉及可光固化的组合物，该组合物用作包封剂，用于未充满或连接粘合剂，其能够在大于 290nm 的波长下固化。这些可光固化组合物的反应产物具有低水平的可抽出卤离子，如小于 100ppm。在使用中，例如可以在导线接头上施用可固化的组合物，该导线接头将半导体器件电连接到衬底上以保持固定的位置关系和保护电连接的整体性免受振动和震动扰动的影响，以及免受环境污染物的干扰。



1. 一种在对大于 290nm 的电磁谱中的辐射曝光下可以固化的可光固化智能卡包封剂组合物，其反应产物具有小于 100ppm 的可抽出卤离子水平，包含：

(i) 环氧树脂组分，

(ii) 非必要地，光敏剂，和

(iii) 阳离子光敏引发剂，它的反荷离子包括至少一个共价键合到该反荷离子的碳原子上的卤原子。

2. 根据权利要求 1 的组合物，进一步包含粘合促进剂。

3. 根据权利要求 1 的组合物，其中该组合物能够通过至少 1mm 的体积固化。

4. 根据权利要求 1 的组合物，进一步包含无机填料组分。

5. 根据权利要求 1 的组合物，其中该组合物能够在小于 15 秒的时间内固化。

6. 根据权利要求 1 的组合物，其中环氧树脂组分是选自如下的一种：环脂族环氧树脂； $C_4-C_{28}$  烷基缩水甘油醚； $C_2-C_{28}$  烷基-和烯基-缩水甘油酯； $C_1-C_{28}$  烷基-，单-和多-酚缩水甘油醚；如下物质的多缩水甘油醚：焦儿茶酚、间苯二酚、对苯二酚、4,4'-二羟基二苯基甲烷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯基二甲基甲烷、4,4'-二羟基二苯基甲基甲烷、4,4'-二羟基二苯基环己烷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基丙烷、4,4'-二羟基二苯基砷和三(4-羟苯基)甲烷；上述二酚的氯化物和溴化产物的多缩水甘油醚；线性酚醛清漆的多缩水甘油醚；通过将二酚的醚酯化获得的二酚的多缩水甘油醚，该二酚的醚通过用二卤代烷烃或二卤素二烷基醚将芳族羧酸的盐酯化获得；通过将苯酚和包含至少两个卤素原子的长链卤素链烷烃缩合获得的多酚的多缩水甘油醚；苯酚线性酚醛清漆环氧树脂；甲酚线性酚醛清漆环氧树脂；及其组合。

7. 根据权利要求 1 的组合物，其中环氧树脂组分是环脂族环氧树脂、

双酚 A 环氧树脂、双酚 F 环氧树脂及其组合。

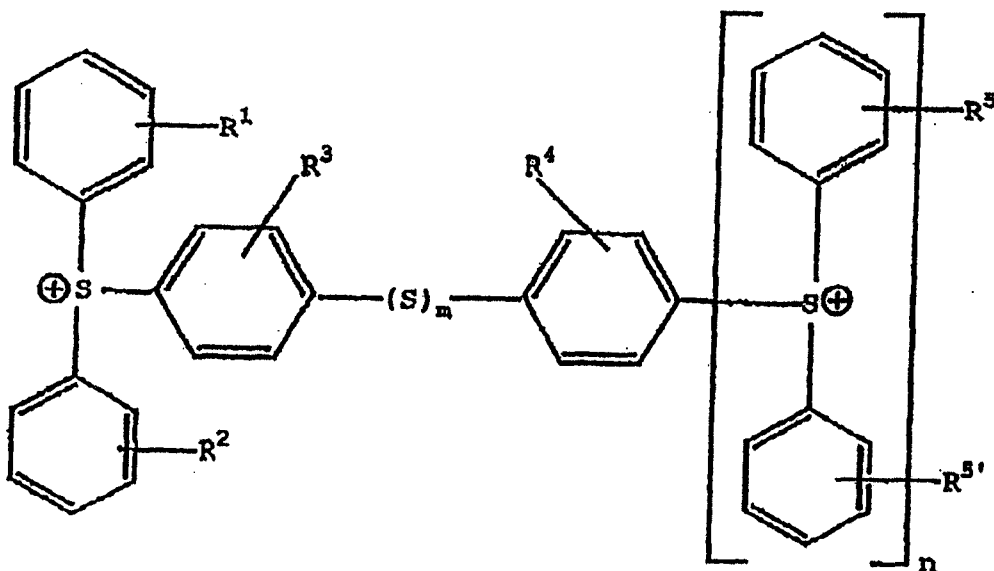
8. 根据权利要求 1 的组合物，其中以基于总组合物计最多至 98wt% 的数量使用环氧树脂组分。

9. 根据权利要求 1 的组合物，其中光敏剂选自噻吨酮、蒽、茈、吩噻嗪、1,2-苯并蒽、晕苯、茈、并四苯及其组合。

10. 根据权利要求 1 的组合物，其中光敏剂是噻吨酮。

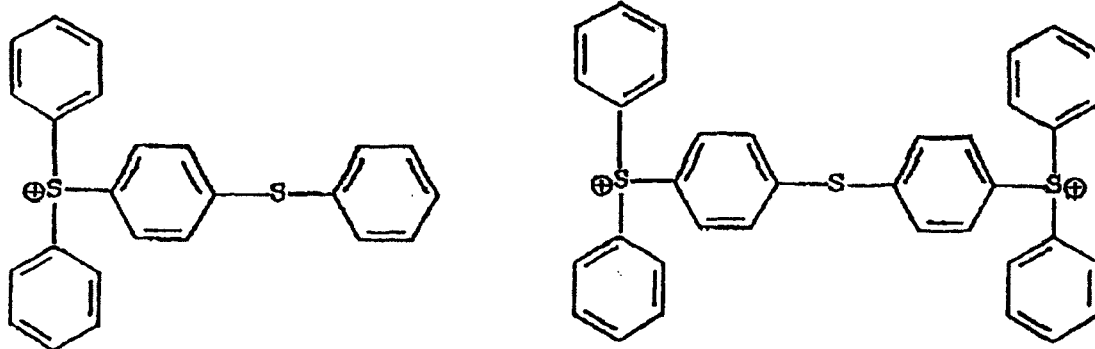
11. 根据权利要求 1 的组合物，其中以 0.01-1wt% 的数量使用光敏剂。

12. 根据权利要求 1 的组合物，其中阳离子光敏引发剂包括如下结构中的阳离子：

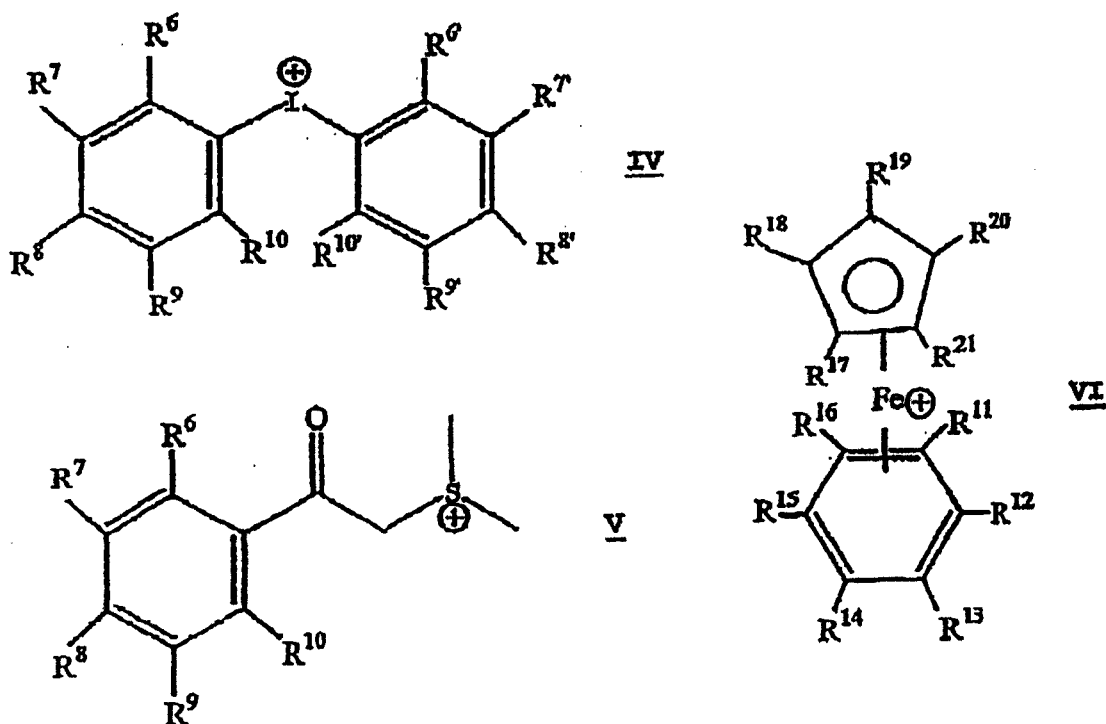


其中  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  和  $R^{5'}$  可以存在或可以不存在，但当不存在时是氢和当存在任何时可单独选自  $C_{1-6}$  烷基、 $C_{2-6}$  烯基、卤素、羟基和羧基，其中  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  和  $R^{5'}$  在它们所连接到的每个芳族环上单独存在最多至 5 次，和  $R^3$  和  $R^4$  在它们所连接到的每个芳族环上单独存在最多至 4 次， $n$  是 0-3 和  $m$  是 0-1。

13. 根据权利要求 1 的组合物，其中阳离子光敏引发剂包括选自如下的阳离子：

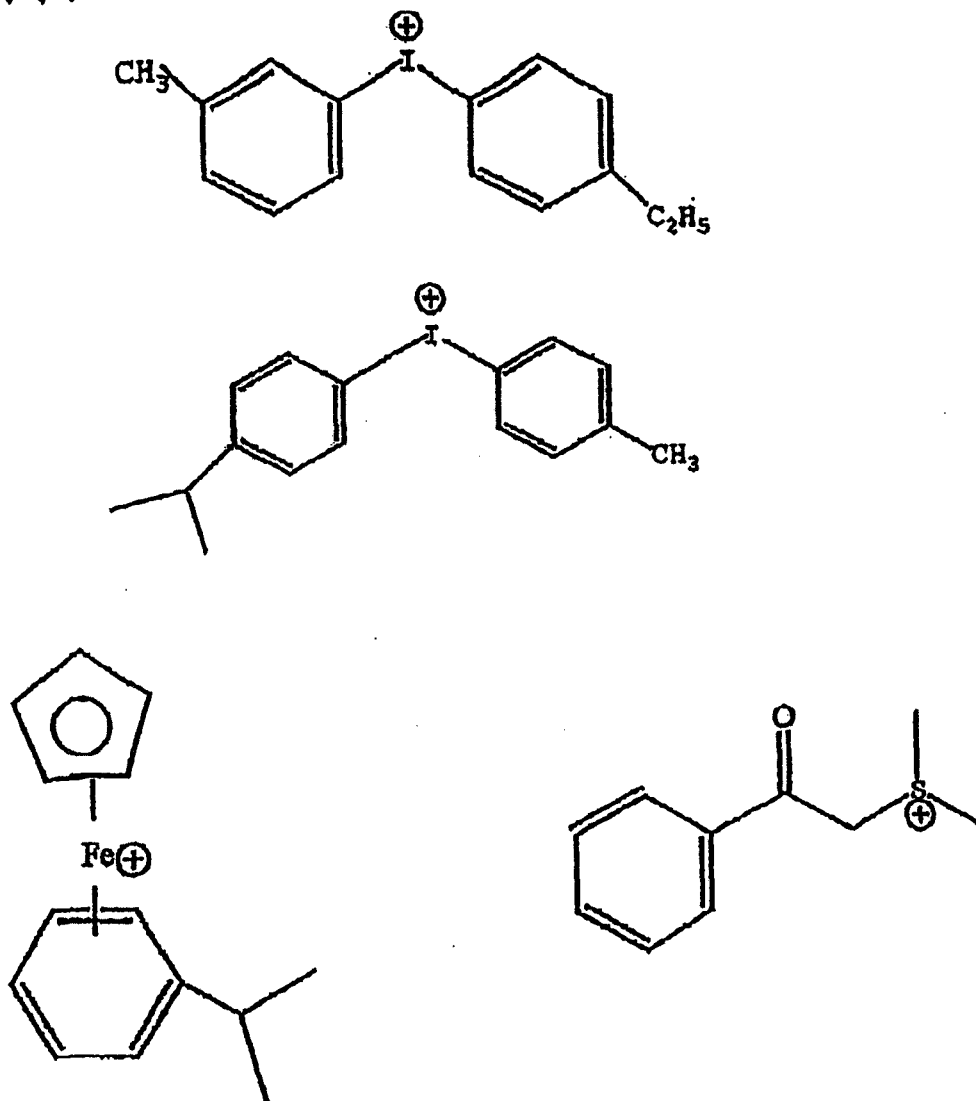


14. 根据权利要求 1 的组合物, 其中阳离子光敏引发剂包括选自如下的阳离子:



其中对于结构 V,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  和  $R^{10}$  可以存在或可以不存在, 但当不存在时是氢和当存在任何时可以单独地选自 1-5 个碳原子的烷基、卤素、羟基和羧基, 对于结构 IV,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$ ,  $R^{9'}$  和  $R^{10'}$  可以存在或可以不存在, 但当不存在时是氢和当存在任何时可以单独地选自 1-5 个碳原子的烷基、卤素、羟基和羧基, 和对于结构 VI,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  和  $R^{21}$  可以存在或可以不存在, 但当不存在时是氢和当存在任何时可以单独地选自 1-5 个碳原子的烷基、卤素、羟基和羧基。

15. 根据权利要求 1 的组合物, 其中阳离子光敏引发剂包括选自如下的阳离子:



16. 根据权利要求 1 的组合物, 其中以基于总组合物计为 0.1-2wt% 的数量使用阳离子光敏引发剂。

17. 根据权利要求 1 的组合物, 其中阳离子光敏引发剂的反荷离子是卤化四苯基硼酸根。

18. 根据权利要求 1 的组合物, 其中阳离子光敏引发剂的反荷离子是五氟四苯基硼酸根。

19. 一种智能卡模块组件, 包括:

加工成所需尺寸以接收芯片的载体衬底;

具有两个表面的芯片, 其中第一个表面含有位于其上的接合片和其

中第二个表面加工成所需尺寸用于放置在载体衬底上，其中将芯片的第二表面置于载体衬底上使得在芯片第一表面上的接合片处于相对于载体衬底上的接合片的位置，以通过导线连接器使其之间电连接；

多个接合片，其中一些接合片位于芯片的一个表面上和其中其它接合片位于载体衬底上；

多个导线连接器；和

根据权利要求1的组合物，其中将芯片的第二表面置于载体衬底上，使得芯片的第一表面上的接合片处于相对于载体衬底上的接合片的位置，以通过导线连接器使其之间电连接，和其中将组合物置于智能卡模块组件的至少一部分上以覆盖建立的导线接头连接。

20. 一种智能卡，包括：

塑料卡；和

权利要求19的智能卡模块组件，该模块组件已曝光于波长至少为290nm的电磁辐射中的辐射，其包封在塑料卡中。

21. 一种将集成电路连接到载体衬底上的方法，该方法的步骤包括：  
将根据权利要求1的组合物施用到载体衬底上；

在其施用之前或之后，通过对电磁谱中的辐射曝光而活化该组合物；和

将集成电路布置到电路板上并在其间建立电连接；和  
非必要地，在60-140℃的温度下固化该组合物。

## 可光固化的粘合剂组合物及其具有低 卤离子含量的反应产物

### 发明领域

本发明涉及可光固化的组合物，该组合物用作包封剂，用于未充满或连接粘合剂，能够在大于 290nm 的波长下固化。这些可光固化组合物的反应产物具有低水平的可抽出卤离子，如小于 100ppm 和时常小于 70ppm。在使用中，例如可以在导线接头上施用可光固化的组合物，该导线接头将半导体器件电连接到衬底以保持固定的位置关系和保护电连接的整体性免受振动和震动扰动的影响，以及免受环境污染物的干扰。

### 相关技术简述

集成电路组件典型地包括衬底，该衬底形成集成电路芯片的物理和结构基础，该集成电路芯片自身电连接到衬底上的接合片以允许在芯片和外部器件之间的通讯。

在智能卡应用中，将集成电路模块布置在塑料卡中，该塑料卡的尺寸和形状类似于通常的信用卡或借方卡。集成电路模块自身包括微控制器和存储设备，如足够大小的 EPROM 以存储大量信息，如个人信息，病史信息，金融信息，安全信息，经常飞行员英里数信息等。智能卡也可以具有存储货币价值的电话卡形式操作，该价值由每次交易更新。

迄今为止，智能卡包括塑料卡，在其中磨出凹坑或空腔，设计该凹坑或空腔的尺寸和布置以接收集成电路模块。集成电路模块由芯片构成，该芯片布置在衬底上并与金或铝导线接头电连接。导线接头典型地从芯片垂直升起并弯曲到衬底上的接合片(参见图 1)。

为保护导线接头以免断裂或受环境损害，通常在其上施用包封剂。包封剂用于原位密封导线接头，提供抗震动(它可能导致断裂)的缓冲作

用和防止环境污染物的侵入，该环境污染物可能引起电断开。

在智能卡组装期间施用包封剂的一种方式是由所谓的两步"堤坝和填充"方案。在此，首先从低粘度包封剂的高度增稠变体浇铸堤坝，在要密封的器件周围形成壁。或者，器件可以由预模塑的壁构成或简单地包含在空腔中，该空腔已经机械加工或制造成板。参见如 M. M. Konarski 和 J. Heaton, "电子封装设计进展微型化", Circ. Assembly, 32-35 (1996 年 8 月)。

通常将包封剂设计为具有高流动特性，并通过高填料加载，以通过电连接导线接头在很大程度上匹配所要连接到的载体衬底和半导体器件的热膨胀系数("CTE")。高流动特性—低粘度—允许在超细孔距导线接头连接中和其周围容易渗透。

一旦固化，这些包封剂应当提供高水平的器件可靠性。

早先使智能卡包封剂可通过热固化机理固化。即，包封剂组合物的施用之后，通过对高温条件，如约 100°C 曝露一定时间，如约 16 小时而发生固化。这通常通过在线通入加热室而达到。此类产品可购自 Dexter Electronic Materials, City of Industry, 加利福尼亚。

U. S. 专利 No. 5, 863, 970 (Ghoshal) 提到可热固化的硅氧烷基环氧树脂和非硅氧烷基环氧树脂，填料，碘镱盐固化催化剂和铜化合物助固化催化剂，它们用于电子器件组件，如芯片连接粘合剂和包封剂，如未充满和团块顶部施加。更具体地，Ghoshal 要求保护填充的树脂组合物，该组合物的组分要求环脂族环氧官能硅氧烷，二环氧如己二酸双(3, 4-环氧环己基酯)，反荷离子可以是五氟四苯基硼酸根  $B(C_6F_5)_4$  的碘镱盐，非必要的铜化合物，以降低热固化该组合物所需的温度，硅烷基粘合促进剂和聚丁二烯弹性体增韧剂。

可是这样的热固化包封剂存在缺点。例如，热固化步骤可能由于热曝露而危害总体电子器件和/或衬底的整体性。此外，热固化步骤在制造产量中显示出间断性和拖累，特别是考虑到要求的加热和冷却，以及在这样受热条件下固化包封剂所要求的时间。另外，在热固化步骤中涉及的能量和劳动需求对电子器件，如智能卡的组装增加了成本。

结果是，由于光固化机理通常比热固化机理更快速，并且在不暴露于热固化期间施加的热量的条件下发生，所以存在要发现可光固化包封剂的持续需求。因此，这样的可光固化包封剂的使用最小化了损害总体电子器件和/或衬底的整体性的倾向。

可光固化包封剂，甚至对于智能卡应用，它们自身不是新的。然而，可光固化智能卡包封剂的早期开发呈现缺点——例如，当与水分接触放置时，可以从固化包封剂中抽出的高水平卤离子，如氟离子。许多智能卡制造商相信高水平的这样的离子增加腐蚀的可能性（由于水分吸收，如从大气中吸收或通过误操作引起而形成酸）。对于大多数部分，所存在的这些卤离子来源于阳离子光敏引发剂的反荷离子。

许多已知的阳离子光敏引发剂含有作为反荷离子的亚磷或铈金属配合物，该配合物中每个金属原子带有适当数目的氟原子。尽管这样的光敏引发剂对引发光固化非常有效，但这些光敏引发剂的反荷离子是松散结合的部分，它们可容易地抽出。因此，这些反荷离子易于从使用它们的可固化组合物的反应产物中浸出，和/或水解以在暴露于如来自大气或其它地方的水分的条件下释放卤离子。在表面安装电子组件连接的上下文中，参见 U.S. 专利 No. 4,916,805 (Ellrich)，它公开了某些含有反荷离子，如  $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$  和  $\text{SbF}_6^-$  的光敏引发剂。

Rhodia Chemie 销售用于硅氧烷基防粘涂料的阳离子光敏引发剂，它的反荷离子包含共价键合到反荷离子的芳族碳原子上的氟原子，如  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 。参见国际专利申请 PCT/FR97/00566 和 PCT/FR98/00741。也参见 Rhone-Poulenc Chemie 的 U.S. 专利 5,550,265 (Castellanos)，5,668,192 (Castellanos)，6,147,184 (Castellanos)，和 6,153,661 (Castellanos)。

然而，Rhodia Chemie (或 Rhone-Poulenc Chemie) 未教导，建议或推广用于可光固化粘合剂或包封剂组合物，特别是基于环氧化合物的那些的这样的光敏引发剂，或认识到低水平的氟离子，该氟离子可以从由这样的阳离子光敏引发剂引发的反应产物中抽出。Rhodia Chemie 报导了可从反应产物中用己烷抽出的硅氧烷为低水平。参见 S. R. Kerr,

III, "下一代 UV 硅氧烷防粘涂料", Adh. Age, 第 26-34 页 (1996 年 8 月)。

已知的可光固化智能卡包封剂的另一个缺点是设计用以发生固化的波长。即经常用于智能卡构造中的存储设备(或 EPROM)对 254nm 的波长特别敏感。在此波长下,可擦除 EPROM。因此,目前的可光固化组合物具有有限的效用,该组合物作为智能卡包封剂销售,但该组合物在这样的波长下固化。

因此,需要特别适用于电子组件封装应用的可光固化组合物,它的反应产物具有低水平的可抽出卤离子,并且该组合物可以设计为可以在大于约 290nm 的波长下固化。

### 发明概述

本发明涉及可光固化的组合物,该组合物用作包封剂、未充满或连接粘合剂,该组合物可以设计为在对波长大于约 290nm 的电磁谱中辐射的曝光时固化并且该组合物的反应产物具有低水平的可抽出卤离子,如小于 100ppm 和时常小于 70ppm。该组合物包括环氧树脂组分,非必要地,光敏剂,和阳离子光敏引发剂,它的反荷离子包括至少一个共价键合到反荷离子的碳原子上的卤原子。非必要地,本发明的组合物可包括粘合促进剂和/或无机填料组分。

本发明也涉及制备这样的组合物的方法,使用这样的组合物的方法,采用这样的组合物的微电子器件的组件,如智能卡,和这样的组合物的反应产物以及组装的微电子元件。

组合物特别适于用作电子组件的包封剂,以及未充满包封剂,嵌铸组合物,芯片连接粘合剂和各向异性导电组合物。

### 附图简述

图 1 是其中布置有导线连接的集成电路的智能卡的横截面视图。

### 发明详述

如上所述，本发明的可光固化组合物特别可用作导线接头的包封剂，该接头将半导体器件电连接到载体衬底上。尽管对于大部分内容，以下将关于它作为包封剂，如用于智能卡组件的包封剂的应用详细描述本发明，但本领域技术人员应当容易认识到存在有本发明的许多改进和变化，使得本发明适用于超出封装范围的应用。在上文和在实施例中提及那些应用中的一些。

该组合物宽范围地包括环氧树脂组分，非必要地，光敏剂组分和阳离子光敏引发剂组分，它的反荷离子包括至少一个共价键合到反荷离子的碳原子上的卤原子。非必要地，该组合物可包括粘合促进剂组分和/或无机填料组分。

本发明的可光固化组合物能够在对波长大于约 290nm 的电磁谱中辐射的曝光时固化并且该组合物的反应产物具有低水平的可抽出卤离子，如小于 100ppm，和时常小于 70ppm。

重要的是注意到本发明的组合物可以设计为在大于约 290nm 的波长下固化。即，在封装预定用于与智能卡组件连接的电子元件的上下文中，在 254nm 波长(或在 254nm 的附近区域中)用于光固化该组合物的情况下可能危害 EPROM 的整体性。

此外，也重要的是注意到，阳离子光敏引发剂的反荷离子上的共价键合卤原子允许，卤离子浸出和/或由于水解而从组合物的反应产物中释放的可能性最小化，如果不是被消除。换言之，结果是观察到低水平的可抽出卤离子。

本发明的环氧树脂组分可包括许多通常的环氧树脂，如具有多官能度的那些。

这样的环氧树脂的例子包括环脂族环氧树脂； $C_4$ - $C_{28}$  烷基缩水甘油醚； $C_2$ - $C_{28}$  烷基-和烯基-缩水甘油酯； $C_1$ - $C_{28}$  烷基-、单-和多-酚缩水甘油醚；如下物质的多缩水甘油醚：焦儿茶酚、间苯二酚、对苯二酚、4,4'-二羟基二苯基甲烷(或双酚 F)、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯基二甲基甲烷(或双酚 A)、4,4'-二羟基二苯基甲基甲烷、4,4'-二羟基二苯基环己烷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基丙

烷、4,4'-二羟基二苯基砵和三(4-羟苯基)甲烷;上述二酚的氯化 and 溴化产物的多缩水甘油醚;线性酚醛清漆的多缩水甘油醚;通过将二酚的醚酯化获得的二酚的多缩水甘油醚,该二酚的醚通过用二卤代烷烃或二卤素二烷基醚将芳族氢羧酸的盐酯化获得;通过将苯酚和包含至少两个卤素原子的长链卤素链烷烃缩合获得的多酚的多缩水甘油醚;苯酚线性酚醛清漆环氧树脂;甲酚线性酚醛清漆环氧树脂;及其组合。

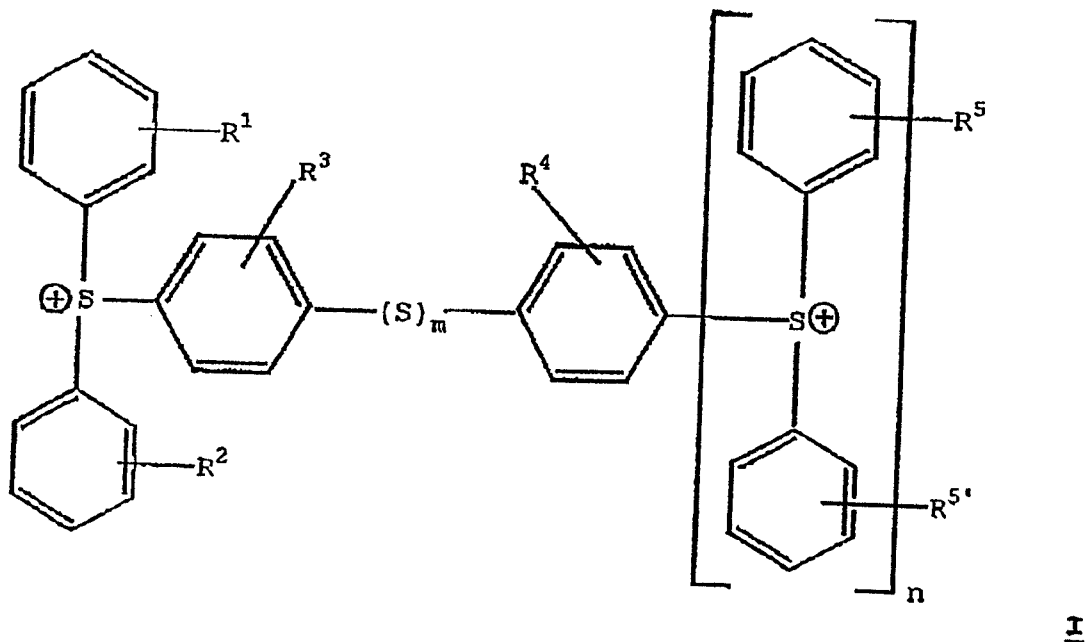
在此适于使用的市售环氧树脂中有酚类化合物的多缩水甘油基衍生物,如以商品名 EPON828、EPON1001、EPON 1009 和 EPON 1031 购自 Shell Chemical Co. 的那些;以商品名 DER331、DER 332、DER 334 和 DER 542 购自 Dow Chemical Co. 的那些;以商品名 GY285 购自 Ciba Specialty Chemicals 的那些;和以商品名 BREN-S 购自 Nippon Kayaku (日本)的那些。其它合适的环氧树脂包括从多元醇等制备的聚环氧化合物和苯酚-甲醛线性酚醛清漆的多缩水甘油基衍生物,它们的后者以商品名 DEN431、DEN438 和 DEN439 购自 Dow Chemical Company。甲酚类似物也以商品名 ECN1235、ECN1273 和 ECN1299 购自 Ciba Specialty Chemicals。购自 UCB 的环脂族环氧树脂 UCB CAT-002 也是期望的。SU-8 是购自 Shell Chemicals (以前为 Interez, Inc.) 的双酚 A 类型环氧线性酚醛清漆。此外,各购自 UCB Chemicals 的 UVR-6105 和 6110 (各为 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯) 和 UVR-6128 [(双-(3,4-环氧环己基)己二酸酯] 在此也是期望使用的,其中后者是特别期望的。当然,不同环氧树脂的组合对于在此的使用也是期望的。

在以上说明的环氧树脂中,仅本质上不是碱性以致于淬灭阳离子的那些对于此处的使用是期望的。

作为光敏剂,尽管噻吨酮,如异丙基噻吨酮是期望的,但许多合适的材料可利用。例如,异丙基噻吨酮是合适的选择,如二乙基-噻吨酮 ("DETX")。此外,也可以使用其它噻吨酮,如 2-甲基-噻吨酮、2,4-二氯-噻吨酮、2-氯-噻吨酮、2,4-二甲基-噻吨酮、2,4-二乙基-噻吨酮、2,4-二异丙基-噻吨酮。特别适于与阳离子光敏引发剂一起使用的其它光敏剂包括蒽、茈、吩噻嗪、1,2-苯并蒽、晕苯、茈、并四苯。当然也

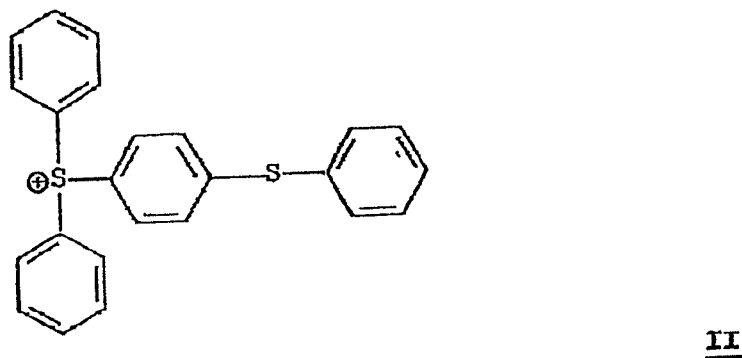
可以使用这些光敏剂的组合。

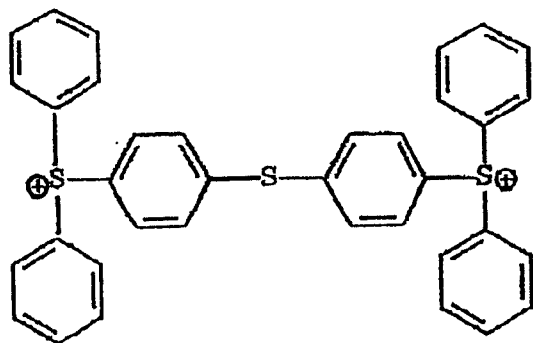
作为阳离子光敏引发剂，适当的选择包括具有以下结构 I 中芯阳离子的那些：



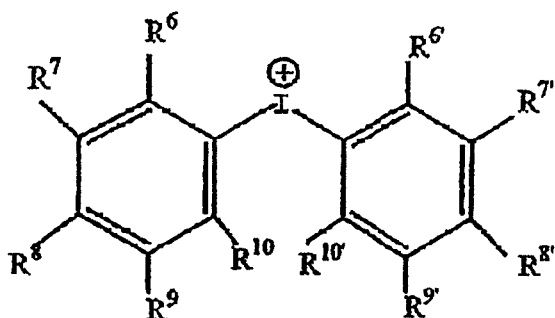
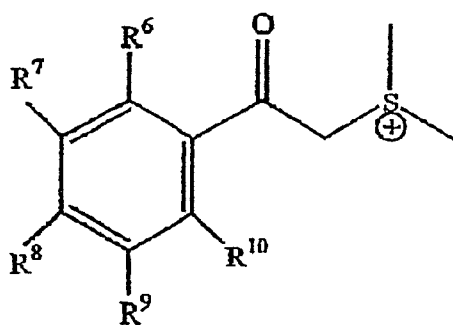
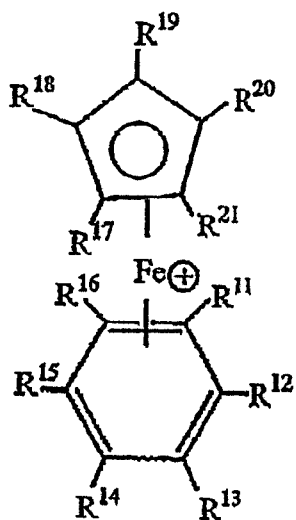
其中  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  和  $R^{5'}$  可以存在或可以不存在，但当不存在时是氢和当存在任何时可单独选自  $C_{1-6}$  烷基、 $C_{2-6}$  烯基、卤素、羟基和羧基，其中  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^5$  在它们所连接的每个芳族环上单独存在最多至 5 次，和  $R^3$  和  $R^4$  在它们所连接的每个芳族环上单独存在最多至 4 次， $n$  是 0-3 和  $m$  是 0-1。

具有结构 I 中芯阳离子的阳离子光敏引发剂的更具体例子包括由结构 II 和 III 表示的那些：



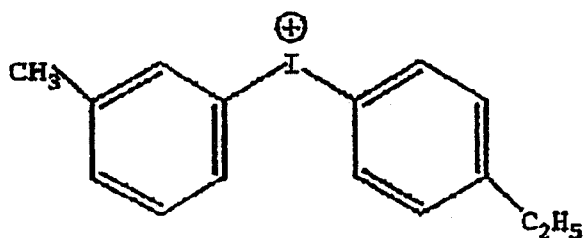
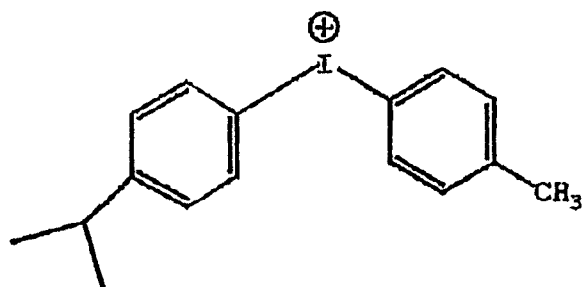
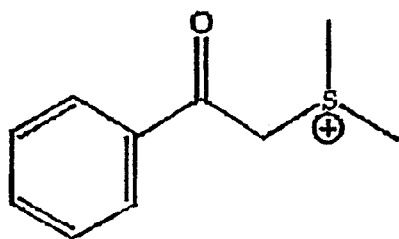
III

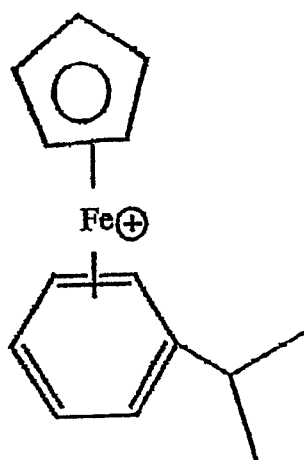
此外,适当的阳离子光敏引发剂包括具有结构 IV, V, 和 VI 中芯阳离子的那些:

IVVVI

其中对于结构 V,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  和  $R^{10}$  可以存在或可以不存在, 但当不存在时是氢和当存在任何时可以单独地选自如 1-5 个碳原子的烷基、卤素、羟基和羧基, 对于结构 IV,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$ ,  $R^{9'}$  和  $R^{10'}$  可以存在或可以不存在, 但当不存在时是氢和当存在任何时可以单独地选自如 1-5 个碳原子的烷基、卤素、羟基和羧基, 和对于结构 VI,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  和  $R^{21}$  可以存在或可以不存在, 但当不存在时是氢和当存在任何时可以单独地选自如 1-5 个碳原子的烷基、卤素、羟基和羧基。

含有结构 IV, V 和 VI 中苾阳离子的阳离子光敏引发剂的更具体例子包括分别由结构 VII (a) 和 VII (b), VIII 和 IX 表示的那些:

VII (a)VII (b)VIII

IX

结构 VII(b)是称为 RHODOSIL 2074, 购自 Rhodia Chemie 的光敏引发剂的阳离子部分, 该引发剂的化学名称是四(五氟苯基)硼酸甲苯基枯基碘鎓 (CAS No. 178233-72-2)。

阳离子光敏引发剂的例子包括以 SARCAT®商品名购自 Sartomer, Exton, PA 的那些, 如 SARCAT®K185 [六氟磷酸三芳基鎓 (在碳酸亚丙酯中的 50%溶液)]; SARCAT®SR1010 [六氟锑酸三芳基鎓 (在碳酸亚丙酯中的 50%溶液)]; 和 SARCAT®SR1012 (六氟锑酸二芳基碘鎓)。此外, 以 CYRACURE®商品名购自 Dow (以前为 Union Carbide Chemicals) 的那些, 如 UVI-6976 (混合六氟锑酸三芳基鎓盐); UVI-6992 (混合六氟磷酸三芳基鎓盐); UVI-6974 和 UVI-6990 也是可用的。采用这些商业阳离子光敏引发剂, 阴离子键合的反荷离子, 如六氟磷酸根由含有共价键合卤离子, 而不是松散键合卤化物的反荷离子交换。例如, 卤化四苯基硼酸根是期望的反荷离子, 特别是五氟四苯基硼酸根。常规的离子交换化学可用于进行此改变。

在光敏引发剂的芯阳离子是含碘鎓阳离子的情况下, 特别期望包括光敏剂。

作为粘合促进剂组分，硅烷，如环脂族硅烷[如 $\beta$ -3,4-环氧环己基乙基三甲氧基硅烷]以商品名 A-186 购自 OSI，环氧硅烷[如缩水甘油基三甲氧基硅烷(以商品名 A-187 购自 OSI)]，和氨基硅烷[如 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(以商品名 A-1100 购自 OSI)]是期望的。此外，也可以使用三烷氧基甲硅烷基异氰脲酸酯衍生物(如购自 OSI 的 Y-11597)。

典型地，所述组合物包括基于总组合物重量计最多至约 98wt%，如约 45wt%-约 90wt%的数量，例如约 35-约 80wt%，期望地约 60-约 75wt%的环氧树脂组分，基于总组合物重量计最多至约 5wt% 的粘合促进剂组分，基于总组合物重量计最多至约 5wt%，如约 0.01-约 2wt%的阳离子光敏引发剂，和非必要地，基于总组合物重量计最多至约 1wt%，如约 0.01-约 1wt%的光敏剂。当然，依赖于预定用于具体目的的组合物期望的特定性能组，这些数值可在一定程度上变化。这样的变化可以达到而不需本领域技术人员的过度试验。

无机填料组分可用于本发明的组合物中。无机填料组分的包含允许对包封剂 CTE 的调节，使得它可以更密切匹配它要与其一起使用的衬底和微电子器件。

例如，无机填料组分可经常包括增强性二氧化硅，如熔凝二氧化硅，和可以是未处理的或处理的，使得改变它们的表面的化学性质。事实上可以使用任何增强性熔凝二氧化硅。

特别期望的那些具有低离子浓度并且其粒度相对小(如约 12 微米，其中值最多至约 30 微米并低至小于约 2 微米)，如以商品名 SILBOND FW300EST 购自 Quartzwerke, 由 Sibelco (比利时) 提供的 Silbond 材料。

用作无机填料组分的其它期望的材料包括由如下物质构成或包含如下物质的那些：氧化铝、氮化硅、氮化铝、二氧化硅涂覆的氮化铝和微粉化石英，条件是它们本质上不是碱性的。

导热和/或导电填料也可以包括在本发明的组合物中。这样的填料的例子包括银、金、镍。特别期望的导电填料是金，如金涂覆的聚合物球形式，特别是单分散直径为 3 $\mu$ m-50 $\mu$ m, 由 Sekisui Chemicals Co., Ltd.

(日本)商业提供的那些。

也可以在本发明的组合物中包括增塑剂以改进玻璃化转变温度("Tg")和模量,它的例子包括购自 Union Carbide 的那些,如以商品名 TONE Polyol 301 和 310 购得的那些。

此外,流变改进剂,如增稠剂和触变胶,如热解法二氧化硅可以包括在本发明的组合物中。

本发明也提供使用所述的组合物将集成电路,如智能卡模块连接到载体衬底,如花线或智能卡带的方法。更具体地,该方法包括如下步骤:将这样的组合物施用到载体花线或智能卡带上,在其施用之前或之后通过对电磁谱中如波长为 200-600nm 的辐射的曝光而活化所述组合物到一定的程度,使得保持所需的初始粘合性并在组合物表面上不出现皮层形成,将集成电路布置到电路板上,并通过导线接头建立电互连,和非必要地,在约 60-约 140°C 之间,如约 80°C 的温度下固化所述组合物。

参考图 1,显示智能卡模块组件 1 的横截面视图,其中载体衬底,如模块载体带 2(如玻璃增强的环氧化合物)与接合片 3A, 3B 和 3C 接触。芯片 4 布置在接合片 3C 上和芯片 4 和接合片 3A 和 3B 之间建立导线连接 5。本发明的可光固化包封剂组合物 6 作为包封剂团块分配在智能卡模块组件 1 上。

更具体地,将导线连接的半导体芯片组件面朝上结合到智能卡带上,其中五个导线从半导体芯片上的接合点连接到智能卡带连接上的接合片。这些接头和面朝上的导线连接的半导体芯片组件由本发明的包封剂组合物保护免受环境和其它污染物,和机械应力的影响。如所述,可以由团块,或对于更大的器件由堤坝和填充达到封装,该更大器件的导线连成的回路高于更小器件的那些。

本发明的组合物可应用于其它集成电路组件,其中期望在通过光固化工艺的加工期间在芯片和衬底之间保持固定的位置关系,特别地其中存储设备如 EPROM 包含在组件,如可光固化的各向异性导电的糊剂和可光固化芯片连接材料中。

给出如下实施例以进一步说明本发明,而不希望变窄或背离它的范围。

## 实施例

### 实施例 1

在此实施例中，制备基于碘镱芯阳离子(结构 IV)、铊芯阳离子(结构 V)和二茂铁镱芯阳离子(结构 VI)的某些阳离子光敏引发剂，它们中每个的反荷离子包括至少一个共价键合到反荷离子的碳原子上的卤原子(在此为氟)，用于作为智能卡包封剂的评价以证实可以从其反应产物中观察到的低水平卤离子。为了对比的目的，采用带有反荷离子的阳离子光敏引发剂制备智能卡包封剂，该反荷离子具有阴离子方式键合的卤化物。使用带有反荷离子的光敏引发剂制备样品 1、3 和 5，该反荷离子的卤原子是共价键合的，四(五氟苯基)硼酸根反荷离子，而使用带有反荷离子的光敏引发剂制备样品 2、4 和 6，该反荷离子的卤离子是阴离子方式键合物。在下表 1a-1c 中说明包含所述阳离子光敏引发剂的这些样品的组分。

表 1a

样品 1-碘镱 B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>		
组分		wt%
类型	具体化合物	
环氧	己二酸双(3,4-环氧环己基酯)	60.47
	环脂族环氧树脂	36.16
粘合促进剂	γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷	2.85
光敏剂	异丙基噻吨酮	0.02
光敏引发剂	碘镱 B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	0.50 (0.52 毫摩尔)
结果(固化配方中 F 的 ppm)=5.88ppm		

样品 2-碘镱 SbF <sub>6</sub>		
组分		wt%
类型	具体化合物	
环氧	己二酸双(3,4-环氧环己基酯)	60.82
	环脂族环氧树脂	36.08
粘合促进剂	γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷	2.82
光敏剂	异丙基噻吨酮	0.02
光敏引发剂	碘镱 SbF <sub>6</sub>	0.26 (0.26 毫摩尔)
结果(固化配方中 F 的 ppm)=39.20ppm		

在表 1a 中, 样品 1 的光敏引发剂是四(五氟苯基)硼酸(甲基苯基)碘鎓。对于样品 2, 光敏引发剂是六氟锑酸二苯基碘鎓。

表 1b

样品 3-铊 B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>		
组分		wt%
类型	具体化合物	
环氧	己二酸双(3,4-环氧环己基酯)	56.84
	环脂族环氧树脂	38.32
粘合促进剂	γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷	2.87
光敏引发剂	铊 B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	1.97 (2.29 毫摩尔)
结果(固化配方中 F <sup>-</sup> 的 ppm)=10ppm		

样品 4-铊 SbF <sub>6</sub>		
组分		wt%
类型	具体化合物	
环氧	己二酸双(3,4-环氧环己基酯)	57.42
	环脂族环氧树脂	38.72
粘合促进剂	γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷	2.90
光敏引发剂	铊 SbF <sub>6</sub>	0.96 (2.29 毫摩尔)
结果(固化配方中 F <sup>-</sup> 的 ppm)=1002ppm		

在表 1b 中, 样品 3 的光敏引发剂是四(五氟苯基)硼酸二甲基苯基酰基铊, 和对于样品 4, 光敏引发剂是六氟锑酸二甲基苯基酰基铊。

表 1c

样品 5-二茂铁铊 B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>		
组分		wt%
类型	具体化合物	
环氧	己二酸双(3,4-环氧环己基酯)	57.49
	环脂族环氧树脂	38.31
粘合促进剂	γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷	2.97
光敏引发剂	二茂铁铊 B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	1.22 (1.35 毫摩尔)
结果(固化配方中 F <sup>-</sup> 的 ppm)=70ppm		

样品 6-二茂铁铪 PF <sub>6</sub>		
组分		wt%
类型	具体化合物	
环氧	己二酸双(3,4-环氧环己基酯)	57.90
	环脂族环氧树脂	38.58
粘合促进剂	$\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷	3.00
光敏引发剂	二茂铁铪 PF <sub>6</sub>	0.52 (1.35 毫摩尔)
结果(固化配方中 F 的 ppm)=2234ppm		

在表 1c 中,对于样品 5,光敏引发剂是四(五氟苯基)硼酸二茂铁铪,和对于样品 6,光敏引发剂是以 IRGACURE261 购自 Vantico, Inc 的六氟磷酸二茂铁铪。

在表 1a 中,采用光敏剂,异丙基噻吨酮制备样品 1 和 2,以在 350nm 区域中引发光解。相反,在表 1b 和 1c 中,不采用光敏剂而制备样品 3-6。表 1a 中所示的碘铪基光敏引发剂使用光敏剂以移动光解的波长。在这些样品中使用的铪和二茂铁铪基光敏引发剂吸收在 310nm 波长下的辐射; 310nm 大于 290nm 并足够远离 254nm,使得不会提高对智能卡组件中 EPROM 擦除的关注。

使用常规技术制备样品,将其分配到玻璃上,并使用 Oriel 灯作为强度为 850mW/cm<sup>2</sup> 的 UV 光源固化一定的时间,依赖于光敏引发剂的具体化合物,该时间为约 2 秒-约 35 秒。

如可从表 1a-1c 中每个表看出的那样,分别与样品 2、4 和 6 相比,样品 1、3 和 5 中每个样品从智能卡包封剂的反应产物抽出的氟离子数量急剧更少。

也评价表 1a-1c 中每个表中说明的样品的消粘时间。表 1d 说明当曝光于以上 UV 光源时的消粘时间观察结果。评价样品三次,和呈现的观察结果是评价的那些结果的上限值和下限值。

表 1d

物理性能	样品编号/(秒)					
	1	2	3	4	5	6
消粘时间	1.9-2.3	13.1-13.8	6.4-7.1	10.2-10.6	21-24	32-35

分别与样品 2、4 和 6 相比,样品 1、3 和 5 证实在确立消粘时间的

速度方面有明显的百分比值基改进。

## 实施例 2

在此实施例中，采用以下表 1a 中确定的组分和数量制备样品 7 和 8，目的在于确定当曝光于 UV 光时，采用带有反荷离子的阳离子光敏引发剂制备的组合物是否会通过体积固化 ("CTV") 和固化到什么程度，该反荷离子含有共价键合的氟离子，并且将这样的组合物与采用含有离子方式键合的氟离子的光敏引发剂制备的组合物加以比较。

表 2a

组分		样品编号 / (wt%)	
类型	具体化合物	7	8
环氧	己二酸双(3,4-环氧环己基酯)	76.2	76.2
粘合促进剂	$\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷	2.87	2.87
光敏引发剂	四(五氟苯基)硼酸二芳基碘鎓	--	2.16
	混合六氟锑酸三芳基鎓	2.16	--
增塑剂	蓖麻油衍生物	19.39	19.39

在对源自 UVALOC 1000 的强度为  $100 \text{ mW/cm}^2$  的 UV 光曝光所示时间之后的 CTV 在下表 1b 中说明。

表 2b

时间(秒)	样品编号 / CTV (mm)	
	7	8
10	--	--
15	4.1	皮层
20	4.1	1.93
30	>4.6	2.72
40	>4.6	3.51

根据这些结果，清楚的是带有反荷离子的阳离子光敏引发剂的使用通过体积固化(样品 8)，该反荷离子具有共价键合的氟化物，尽管未达到与带有反荷离子的更常规阳离子光敏引发剂的使用相同的程度，该反

荷离子具有阴离子方式键合的氟化物。

### 实施例 3

此实施例说明包含光敏剂的益处，由于 H<sub>2</sub> 滤光器阻断在 290nm 和以下波长的所有光，该光敏剂将波长吸收点移动到约 365nm。

在此实施例中，采用下表 3a 中确定的相对数量的组分制备样品 9 和 10，目的在于确定当曝光于经过滤的 UV 光(通过 H<sub>2</sub> 滤光器)以 10 秒的时间时，采用带有反荷离子的阳离子光敏引发剂制备的样品是否会固化和固化到什么程度，该反荷离子具有共价键合的氟化物。此滤光器阻断在 290nm 和以下波长的所有光，和因此仅长于 290nm 的光通过用于对样品的曝光。

表 3a

组分		样品编号/(份)	
类型	具体化合物	9	10
环氧	UVR 6128	75.44	75.44
	UCB CAT 002	45.24	45.24
粘合促进剂	γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷	1.63	1.63
光敏引发剂	四(五氟苯基)硼酸二芳基碘鎓	0.57	0.57
光敏剂	异丙基噻吨酮	0.06	--

如可以从表 3a 看出的那样，样品 9 和 10 的不同之处仅在于样品 9 中光敏剂的存在，它的存在允许发生固化，甚至在不对 254nm 或其左右的光曝光的情况下。即光敏剂的存在允许固化在 290nm 和以上发生。

下表 3b 中的结果表明，光敏剂的存在促进在对通过 H<sub>2</sub> 滤光器的 UV 光曝光之后的固化，而没有光敏剂，则样品不固化。

表 3b

时间(秒)	样品编号/CTV (mm)	
	3	4
10	2.48	--

### 实施例 4

此实施例说明降低光敏引发剂和光敏剂数量的益处。在样品 11 和 13 中，以及在与常规可光固化包封剂组合物的比较中(在样品 12 和 13 中)。

因此，在此实施例中，采用无机填料组分制备样品 11、12 和 13，在此情况下当样品用于组装微电子器件时，将微粉化石英加入以辅助 CTE 匹配。在这些样品中，在下表 4a 中确定相对数量的各组分。

表 4a

组分		样品编号/(wt%)		
类型	具体化合物	11	12	13
环氧	UVR 6128	34.89	34.89	34.89
	UCB CAT 002	20.92	20.92	20.92
粘合促进剂	$\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷	1.63	1.63	1.63
光敏引发剂	四(五氟苯基)硼酸二芳基碘鎓	0.57	--	0.19
	混合六氟锑酸三芳基铈	--	0.57	--
光敏剂	异丙基噻吨酮	0.06	--	0.01
无机填料	微粉化石英	42	42	42

样品 11-13 每个用作智能卡包封剂，其中在组装期间将智能卡组件曝光于许多不同的光照条件。为模拟这些光照条件，一系列滤光器用于阻断某些强度的光。BL 滤光器阻断除 320-400 范围以外的所有光；H<sub>1</sub> 滤光器阻断 310nm 以下的所有光；和如上所述 H<sub>2</sub> 滤光器阻断 290nm 以下的所有光。

表 4b

时间 (秒)	样品编号/滤光器类型/CTV (mm)											
	11				12				13			
	无	BL	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	无	BL	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	无	BL	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>
5	0.67	-	-	-	1.07	0.4	0.91	0.86	1.11	-	-	-
15	2.8	0.91	2.11	2.3	2.09	0.61	1.80	1.74	3.13	1.66	-	-
30	3.18	2.44	3.68	3.49	2.31	0.97	2.55	2.52	4.37	2.7	-	-

另外，由在去离子水中高温回流萃取 16 小时的时间，随后使用装

填一定数量二乙烯基苯基体的 Dionex 离子装填柱 A515 用 38mN NaOH 作为洗脱剂进行离子交换色谱, 测量样品 11、12 和 13 的固化产物中可抽出氟离子水平的降低。样品 11 的可抽出氟离子水平测定为 36ppm, 它几乎是相对于从常规智能卡包封剂 (样品 12) 观察到的 300ppm 水平的十倍改进。

从样品 11 中 0.57wt% 到样品 13 中 0.19wt% 的光敏引发剂的降低证实从 36ppm 到 10ppm 的可抽出氟离子降低方面的进一步改进。

### 实施例 5

#### UV ACP

在可光固化的各向异性导电糊剂 ("ACP") 应用中, 石英填料由作为导电粒子的金涂覆聚合物粒子代替。ACP 适于与至少一种存在的 UV 光透射衬底一起使用, 使得如果合适地布置辐射源, 则辐射可达到 ACP 分配在随后成对的衬底之间。这样的 UV ACP 的商业应用是对液晶显示器为软性的电路。从所示数量的列出组分制备样品 14。

表 5

组分		样品编号 / (wt%)
类型	具体化合物	14
环氧	己二酸双(3,4-环氧环己基酯)	57.2
	环脂族环氧树脂	34.3
粘合促进剂	$\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷	2.63
光敏引发剂	四(五氟苯基)硼酸二芳基碘鎓 (RHODOSIL 2074)	0.92
光敏剂	异丙基噻吨酮	0.095
导电填料	金粒子	4.75

在 Finetech 倒装片结合器上采用约 20 牛顿的施加压力 (基于芯片面积) 生产组件。使用 EFOS Ultracore 100SS Plus 灯将组件通过组件的玻璃衬底固化约 30 秒的时间。平均接触电阻测定为 3.8 千欧。

## 实施例 6

### UV 芯片连接粘合剂

在用于智能卡的 UV 芯片连接粘合剂应用中，将下表 6 中说明的 UV 芯片连接粘合剂（样品 15）分配在芯片将就位之处。

表 6

组分		样品编号 / (wt%)
类型	具体化合物	15
环氧	己二酸双(3,4-环氧环己基酯)	60.84
	环脂族环氧树脂	36.07
粘合促进剂	$\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷	2.84
光敏引发剂	四(五氟苯基)硼酸二芳基碘鎓 (RHODOSIL 2074)	0.26
光敏剂	异丙基噻吨酮	0.02

在  $450 \text{ mW/cm}^2$  的强度下，将芯片连接粘合剂曝光于来自装配有 UV 氙弧灯的 Oriel 型号 71446 的 UV 辐射 400 毫秒，及 2-3 秒的晾置时间以光活化该粘合剂。然后将芯片放置在光活化的芯片连接粘合剂上。芯片连接粘合剂的固化迅速在芯片放置于其上之后发生。然后将组件暴露于  $110^\circ\text{C}$  下 1 分钟和/或进一步的 UV 辐射。

一旦固化的 UV 芯片连接粘合剂证实可接受的芯片剪切强度测量值。

## 实施例 7

在 UV ACP 应用中，可以在倒装片或软性电路的组装之前将 ACP 曝光于高能光源，如 EFOS Ultracore 100SS Plus 灯。在此情况下，可以使用 ACP，其中两个衬底都从基本不是辐射透射性的材料构成。辐射曝光通常是毫秒量级，和达到需要后固化的程度，选择的温度可以低至约  $80^\circ\text{C}$ 。因此，此组装工艺适用于温度敏感性的衬底。在下表 7 中，采用所示的组分和数量将样品 16 制备为 UV ACP。

表 7

组分		样品编号 / (wt%)
类型	具体化合物	16
环氧	己二酸双(3,4-环氧环己基酯)	56.0
	环脂族环氧树脂	33.6
粘合促进剂	$\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷	2.57
光敏引发剂	四(五氟苯基)硼酸二芳基碘鎓 (RHODOSIL 2074)	0.90
光敏剂	异丙基噻吨酮	0.093
导电填料	金粒子	4.90
触变胶	热解法二氧化硅	1.94

将样品 16 如制备时那样通过丝网印刷过程分配到 FR4 各向异性的导电粘合剂试件上。试件上的导电轨迹由金构成。将倒装片的突出处与 FR4 上的金轨迹对齐。然后将样品 16 曝光于来自 EFOS Ultracure 100SS Plus 灯的 UV 光 200 毫秒。在 310nm 和 365nm 下测量的强度分别是  $225\text{mW}/\text{cm}^2$  和  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。然后在 40N 压力下将芯片保持就位 5 秒。然后测量电阻和记录在 24 个读数和两个样品试件范围内的平均数字。试件的平均值是：0.47 和 0.67 千欧。

然后将样品 16 丝网印刷到 ITO 涂覆的玻璃试件上。对齐，UV 曝光和压力施加如上进行，且电阻测量如上进行。每个试件上的平均电阻是：3.6 千欧。

尽管已显示和描述本发明的具体实施方案，但进一步的改变和改进对本领域技术人员是显而易见的。因此地，本发明不限于显示和描述的特定实施方案，和因此权利要求意于覆盖不背离本发明主旨和范围的所有这样的改变和改进。

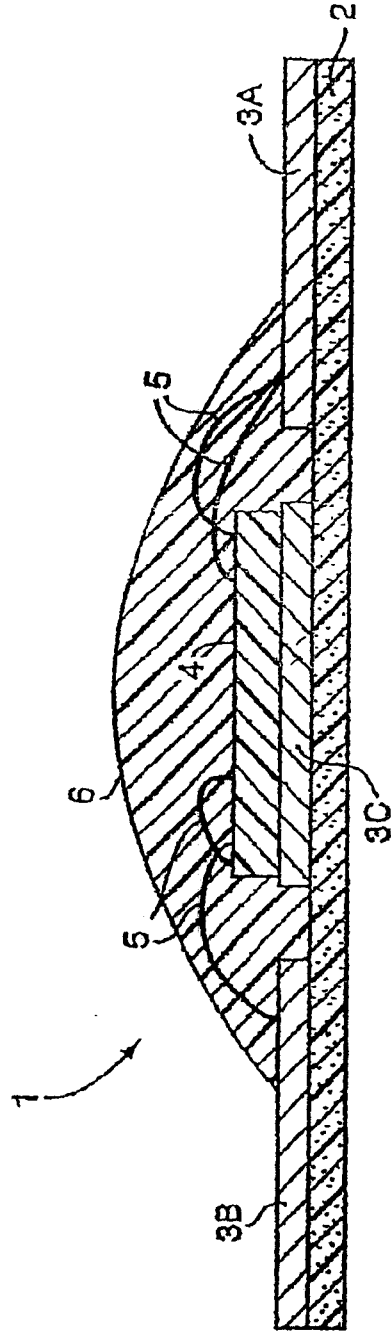


图1