



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I453762 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 21 日

(21) 申請案號：097147927

(22) 申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 10 日

(51) Int. Cl. : H01B1/22 (2006.01)

C09J9/02 (2006.01)

C09J11/04 (2006.01)

H01L21/30 (2006.01)

(30) 優先權：2008/07/03 世界智慧財產權組織 PCT/CN2008/001269

(71) 申請人：漢高智慧財產控股有限公司 (德國) HENKEL IP & HOLDING GMBH (DE)
德國

(72) 發明人：孔浩 KONG, HAO (CN)

(74) 代理人：林秋琴；陳彥希

(56) 參考文獻：

CN 1378416A

US 2002/0190242A1

審查人員：羅佳凌

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：4 共 0 頁

(54) 名稱

塗銀片狀材料填充的傳導固化組合物及其在晶片附著中的應用

SILVER COATED FLAKY MATERIAL FILLED CONDUCTIVE CURABLE COMPOSITION AND
THE APPLICATION IN DIE ATTACH

(57) 摘要

本發明提供半導體封裝可應用的傳導組合物，以及製備該組合物的方法，所述組合物使用塗銀材料薄片作為傳導填料，可固化環氧樹脂、丙烯酸酯、雙馬來醯亞胺化學品或類似物或它們的組合作為有機樹脂。該組合物作為可分配的晶片附著黏合劑能夠顯示期望的可使用性，具有恰當的流變學範圍、黏度和儲存時的物理穩定性，其傳導可靠性或耐腐蝕性優良，並且降低昂貴的銀在組合物中的數量。

The present invention is to provide a semiconductor packaging applicable conductive composition using silver coated material flakes as a conductive filler, curable epoxy, acrylate, bismaleimide chemical, or the like or their combination as organic resin, and the method for preparing the same. The composition is capable of showing desired workability as dispensable die attach adhesive with right range of rheology, viscosity and physical stability in storing, being excellent in reliability of conductivity or corrosion resistance, and reducing the amount of high price silver in composition.

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97149927

H01B1/22, (2006.01)

※ 申請日：97.12.10

※IPC 分類：

G01J 9/02, (2006.01)

G01J 11/00, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 21/30 (2006.01)

塗銀片狀材料填充的傳導固化組合物及其在晶片附著中的應用

SILVER COATED FLAKY MATERIAL FILLED CONDUCTIVE
CURABLE COMPOSITION AND THE APPLICATION IN DIE
ATTACH

二、中文發明摘要：

本發明提供半導體封裝可應用的傳導組合物，以及製備該組合物的方法，所述組合物使用塗銀材料薄片作為傳導填料，可固化環氧樹脂、丙烯酸酯、雙馬來醯亞胺化學品或類似物或它們的組合作為有機樹脂。該組合物作為可分配的晶片附著黏合劑能夠顯示期望的可使用性，具有恰當的流變學範圍、黏度和儲存時的物理穩定性，其傳導可靠性或耐腐蝕性優良，並且降低昂貴的銀在組合物中的數量。

三、英文發明摘要：

The present invention is to provide a semiconductor packaging applicable conductive composition using silver coated material flakes as a conductive filler, curable epoxy, acrylate, bismaleimide chemical, or the like or their combination as organic resin, and the

method for preparing the same. The composition is capable of showing desired workability as dispensable die attach adhesive with right range of rheology, viscosity and physical stability in storing, being excellent in reliability of conductivity or corrosion resistance, and reducing the amount of high price silver in composition.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

【001】本發明涉及用塗銀材料填充的傳導固化組合物，更具體地，涉及有機固化組合物，其包括具有片形形狀的微米級精細塗銀材料，和它們在晶片附著方面的應用，以及製備該組合物的方法。

【先前技術】

【002】作為形成應用在半導體封裝工業的電路板或印製導線板或金屬襯墊的電和/或熱傳導黏合劑(adhesive)的方法，熱和/或電傳導填料與有機或無機黏結劑(binder)一起被用作傳導電子或熱的媒介。金屬、無機氧化物和一些顆粒形狀的高傳導性化合物是常用的填料，由此，黏合劑可以是液態以滿足多種具體應用。貴金屬例如銀是主要的選擇。但是，銀填料昂貴。期望發展電/熱傳導性組合物作為替代品，該組合物使用便宜的材料例如銅和玻璃的作為芯材料，並且在其表面塗覆薄的銀層，作為低成本傳導填料來替代純銀填料。由塗銀的低成本填料替代銀以發展傳導材料最近在電子工業一些領域例如傳導性晶片附著黏合劑(die-attach adhesive)中成為感興趣的領域。

【003】JP09296158A揭露了通過將傳導金屬粉和塗銀玻璃粉作為傳導填料混合和分散到熱固性樹脂或熱塑性樹脂中得到的傳導性黏合劑，其中塗銀玻璃粉優選地包括20-80wt.%的傳導填料，並且該傳導金屬粉優選的特徵包括片狀或球形的顆粒形狀。此外，JP2005079251A揭露了用於半導體的樹

脂膏，其包括熱固性樹脂、硬化劑和含有玻璃珠的填料，所述玻璃珠以5wt%或更多的材料在其表面進行金屬鍍層，其平均粒度為1.0到50微米。在這兩項發明中，塗銀的玻璃，或者在填料中以最小的數量存在（在JP2005079251A，>填料的5%，在實施例中為13%和18%），或者不以片狀存在。

【004】使用平均粒徑為1到25 μm 的顆粒，塗銀的銅顆粒多年來被用於組合物中作為傳導填料。在1995年，JP07138549A揭露了傳導組合物，其具有按重量計75-90%金屬（例如1-20%銀）塗覆的球形形狀的銅粉和環氧黏結劑。在1999年，JP11092739A/JP11092626A也公佈了在傳導組合物中應用的塗銀銅粉的申請，該傳導組合物含有由塗銀銅和總量按重量計75-97%的純銀粉組合的傳導填料。樹脂是環氧樹脂和丙烯酸酯。後來，從2004年到2006年，JP2004047418A、JP2004063445A和JP2004063446A揭露了使用也是由塗銀銅和純銀粉組合的傳導填料的傳導組合物。此外，JP2004063445A和JP2004063446A討論了大約3-20%扁平狀銀覆蓋的銅粉。概括而言，上面提到的填料大部分僅僅是大致球形的塗銀銅粉，或者是大致球形的塗銀銅粉與純銀粉的組合。僅僅很少的扁平狀塗銀銅粉（3-20%）可以被使用。因為這種組合物的應用需求並不非常高，因此，該填料和它們的組合是足夠的。

【005】對於傳導半導體晶片附著黏合劑而言，獨特的要求使其成為獨特的黏合劑類型。首先，高速針式分配方法要求黏合劑在應用溫度下為具有適合流變學範圍的流體。儲存期間的物理穩定性也是重要的，例如，無沉澱。

【006】大部分的球形塗銀塗粉填充的組合物可以適於其他應用。但是，這樣的球形粉末和組合不能被用作晶片附著黏合劑。在低黏度、高觸變指數（TI）系統（通過轉子類型為CP-51的布魯克菲爾德錐/板黏度劑測量0.5rpm和5rpm旋轉速率下的黏度，25°C、5rpm下的黏度=4,000~40,000cP，TI(05./5)=1.3~7）應用中，球形塗銀銅粉傾向於在儲存時沉澱到底部，且TI總是低於要求。總之，大部分球形塗銀的銅粉不是適當的填料。

【007】因此，在現有技術中，對作為可分配的晶片附著黏合劑、具有期望的可使用性的傳導固化組合物存在需要，該組合物具有適當的流變學範圍、黏度、儲存時的物理穩定性和類似的性能。

【發明內容】

【008】本發明的一個目的是提供半導體封裝可應用的傳導組合物和製備該傳導組合物的方法，所述傳導組合物使用塗銀材料薄片作為傳導填料，可固化環氧樹脂、丙烯酸酯、雙馬來醯亞胺化學品、或類似物或它們的組合作為有機樹脂。該組合物作為可分配的晶片附著黏合劑能夠顯示期望的可使用性，具有恰當的流變學範圍、黏度和儲存時的物理穩定性，其在傳導可靠性或耐腐蝕性方面優良，並且降低昂貴的銀在組合物中的用量。

【009】在一個實施方式中，本發明提供用於晶片附著的固化組合物，該固化組合物含有傳導填料，其中該傳導填料包括塗銀材料片狀填料。在一方面，該塗銀材料片狀填料的量

可以為傳導填料重量的大約30%或更高（可達100%）。在進一步的方面，該傳導填料的充填量可以為組合物重量的大約22%到大約92%。

【010】在一個優選的方面，塗銀材料片狀填料是塗銀銅片狀填料。塗銀銅片狀填料的量可以為傳導填料重量的大約40%或更多。傳導填料的充填量可以為組合物重量的大約50%到大約92%。

【011】在另一個優選的方面，塗銀材料片狀填料是塗銀玻璃片狀填料。塗銀玻璃片狀填料的量可以為傳導填料重量的大約30%或更多。

【012】在一些實施方式中，包含塗銀材料片狀填料的傳導填料可以用脂肪酸處理。

【013】在一方面，塗銀材料薄片可以具有優選大約 $0.001\mu\text{m}$ 到大約 $100\mu\text{m}$ ，更優選從大約 $1\mu\text{m}$ 到大約 $50\mu\text{m}$ ，最優選從大約 $2\mu\text{m}$ 到大約 $25\mu\text{m}$ 的平均直徑。在一方面，塗銀材料薄片優選的縱橫比（直徑/厚度）是從大約200到大約2，更優選地從大約150到大約2.5，最優選地從大約100到大約3。在一方面，鍍銀塗層按重量計優選地在大約1%到大約70%的範圍內，更優選地在大約1%到大約50%範圍內，仍更優選地在大約3%到大約40%的範圍內，以及最優選地在大約5%到大約30%的範圍內。塗銀材料片狀填料可以是塗銀銅薄片或塗銀玻璃薄片。塗銀銅薄片可以包括按重量計大約1%到大約50%的銀塗層含量。

【014】在進一步的方面，該組合物還包括樹脂和任選的硬化劑或固化劑。樹脂可以是單體、寡聚物或聚合物有機樹

脂，其可以通過化學或物理方法或它們的任何組合被固化或聚合。樹脂的充填量可以為組合物重量的大約1%到大約60%。硬化劑或固化劑的量可以是組合物重量的大約0.01%到大約20%。

5 【015】在一方面，本發明提供固化組合物，其包括傳導填料，其數量為組合物重量的大約22%到大約92%，其中塗銀材料片狀填料為該傳導填料重量的大約30%或更多（可達100%）；樹脂，其數量為組合物重量的大約1%到大約60%；以及硬化劑，其數量為組合物重量的大約0.01%到大約
10 20%。塗銀材料片狀填料可以是塗銀銅薄片或塗銀玻璃薄片。

【016】在又一方面，依據本發明的固化組合物可以進一步包括其他官能成分（一種或多種）。所述官能成分非限定性地包括非傳導填料、溶劑、自由基引發劑、催化劑、寡聚物、
15 防滲劑、黏合增進劑、抗氧化劑、傳導促進劑、或類似物或它們的任何組合。

【017】依據本發明的固化組合物顯示從大約3,000cP到大約80,000cP的優選黏度範圍（在25°C，5rpm，通過布氏流變儀），更優選地從大約5,000cP 到大約50,000cP，最優選地
20 從大約5,000cP到大約35,000cP。被稱作觸變指數的數值（T.I.，即25°C下0.5 rpm時的黏度與5rpm時的黏度之比）可以是從大約1.3到大約8，更優選地從大約1.5到大約7，最優選地從大約2到大約6。

【018】在一個實施方式中，本發明提供用於製備依據本發明用於晶片附著的固化組合物的方法，包括將傳導填料部分
25

應用到樹脂部分中，其中所述傳導填料部分包括數量為傳導
填料重量的大約30%到100%的塗銀材料片狀填料。在一方
面，傳導填料部分的充填量可以是固化組合物重量的大約
22%到大約92%。在進一步的方面，樹脂部分還包括硬化劑。
5 塗銀材料片狀填料可以是塗銀銅薄片或塗銀玻璃薄片。

【019】在一個實施方式中，本發明提供固化組合物中包含
塗銀材料片狀填料的傳導填料部分的用途，其中傳導填料部
分的充填量為固化組合物重量的大約22%到大約92%，以及
塗銀材料片狀填料的數量為傳導填料部分的大約30%到
10 100%。塗銀材料片狀填料可以是塗銀銅薄片或塗銀玻璃薄
片。

【020】在一個實施方式中，本發明提供生產其元件接合至
基底的製品的的方法，該方法包括將包含塗銀材料片狀填料的
晶片附著用固化組合物應用到至少一部分基底表面上，且接
合該元件至所塗覆的基底表面。所述塗銀材料片狀填料可以
15 是塗銀銅薄片或塗銀玻璃薄片。在一方面，該方法進一步包
括在高於室溫的溫度下熱固化組合物的步驟，該步驟在基底
與黏合劑接觸之後進行。在另一個方面，接合到基底的元件
可以是半導體元件。在另一實施方式中，本發明提供通過本
20 方法生產的製品，該製品包括基底、基底上的元件和根據本
發明的組合物，通過該組合物所述元件被接合至基底。該元
件可以是半導體元件。

【實施方式】

25 發明詳述

【025】除非本文另外定義，本文所使用的所有技術和科學術語具有本發明所屬的領域內普通技術人員通常理解的相同含義。儘管任何與本文中所描述的方法和材料相似或相等的方法和材料可以在本發明的實踐中發現用途，但是優選的方法和材料在本文中被描述。因此，下面所定義的術語通過參考說明書作為整體被更充分地描述。而且，如本文所用，單數“a(一(種))”，“an(一(種))”和“the(該)”包括複數意義，除非上下文清晰地指明其他。數值範圍包含定義範圍的數。

10

定義

【026】如本文所用，術語“薄片(flake)”“薄片的”或“薄片形狀”是指平的薄片或層，其第三維尺寸比其他兩維尺寸小得多，並且可以具有規則的或不規則的形狀。該“薄片”具有作為塗層材料的微米級微粉碎銀和作為芯材料的物質例如銅或玻璃。在本發明的上下文中，相比於大致球形的粉末，薄片形狀的傳導填料具有能夠實現恰當的分配流變學性質(較高TI)以及得到更好的傳導性而不會沉澱的優勢。

15

【027】如本文所用，術語“傳導填料”可以包括一種或多種塗銀材料片狀填料，其具有或不具有任何其他傳導填料，如銀、銅、合金或類似物，或它們的任何組合。傳導填料的形狀不受限定。

20

【028】如本文所用，術語“樹脂”是指可固化的單體、寡聚物或聚合物樹脂。

【029】如本文所用，術語“RH”或“樹脂部分”是指主要

25

由樹脂和硬化劑組成的部分，根據預期應用如果需要，其可以進一步包括其他官能成分，例如非傳導填料、溶劑、自由基引發劑、催化劑、寡聚物、防滲劑、黏合增進劑、抗氧化劑、傳導促進劑、或類似物或它們的任何組合。也就是說，術語“RH”可以指包括固化組合物中除傳導填料/填料之外的所有其他組分的部分。

【030】如本文所用，術語“硬化劑”和“固化劑”可以互換使用。

10 詳細描述

【031】本發明提供在半導體封裝中使用的傳導固化組合物以及製備它們的方法，所述傳導固化組合物包括：具有薄片形狀的塗銀材料作為傳導填料；可固化環氧樹脂或丙烯酸酯或雙馬來醯亞胺單體和/或寡聚物或它們的組合作為有機樹脂；以及任選的硬化劑。該組合物作為可分配的晶片附著黏合劑能夠顯示期望的可使用性，具有恰當的流變學範圍、黏度和儲存時的物理穩定性，其在傳導可靠性或耐腐蝕性方面優良，並且降低昂貴的銀在組合物中的用量。而且，在薄片形狀的情況下，該傳導填料能夠比球形粉末形式的相同充填量實現更好的傳導性，並且沒有沉澱問題，沉澱很容易地在球形粉末形式的傳導填料中發生。

【032】在一個實施方式，本發明提供包括傳導填料的晶片附著用固化組合物，其中該傳導填料包括塗銀材料片狀填料。塗銀材料可以是銅或玻璃。本領域技術人員將認識到適於用作晶片附著黏合劑的傳導填料的芯材料的任何材料將

在本發明中被考慮，只要它們是低成本材料。

【033】在一些實施方式中，塗銀材料片狀填料的量可以是傳導填料重量的大約 30% 或更多（可達 100%）。在進一步的方面，傳導材料的充填量優選地為組合物重量的大約 22% 到大約 92%，更優選為大約 25% 到大約 90%，最優選為大約 30% 到大約 86%。塗銀材料可以是銅或玻璃。

【034】在一方面，塗銀材料薄片可以具有優選大約 $0.001\mu\text{m}$ 到大約 $100\mu\text{m}$ ，更優選從大約 $1\mu\text{m}$ 到大約 $50\mu\text{m}$ ，最優選從大約 $2\mu\text{m}$ 到大約 $25\mu\text{m}$ 的平均直徑。在另一方面，塗銀材料薄片優選的縱橫比（直徑/厚度）是從大約 200 到大約 2，更優選地從大約 150 到大約 2.5，最優選地從大約 100 到大約 3。仍在另一方面，鍍銀塗層按重量計優選地在大約 1% 到大約 70% 的範圍內，更優選地在大約 1% 到大約 50% 範圍內，仍更優選地在大約 3% 到大約 40% 的範圍內，以及最優選地在大約 5% 到大約 30% 的範圍內。塗銀材料可以是銅或玻璃。塗銀銅或玻璃薄片可以包括按重量計大約 1% 到大約 50% 的銀塗層含量。

【035】在進一步的方面，該組合物還包括樹脂和任選的硬化劑或固化劑。樹脂可以是單體、寡聚物或聚合物有機樹脂，其可以通過化學或物理方法或它們的任何組合被固化或聚合。樹脂的充填量可以優選為大約 1% 到大約 60%，更優選為大約 1% 到大約 40%，最優選為大約 1% 到大約 30%。硬化劑或固化劑的量可以是組合物重量的大約 0.01% 到大約 20%。

【036】在一方面，塗銀材料片狀填料是為了提供用於晶片附著的固化組合物，其包括塗銀材料片狀填料和除塗銀材料填料之外的一種或多種其他傳導填料、樹脂和硬化劑。塗銀

材料片狀填料可以是塗銀銅薄片或塗銀玻璃薄片。

【037】在仍進一步的方面，出於應用的目的，依據本發明的固化組合物可以進一步包括其他官能成分（一種或多種）。所述官能成分非限定性得包括非傳導填料、溶劑、自由
5 基引發劑、催化劑、寡聚物、防滲劑、黏合增進劑、抗氧化劑、傳導促進劑、或類似物或它們的任何組合。

【038】依據本發明的固化組合物顯示從大約 3,000cP 到大約 80,000cP 的優選黏度範圍（在 25°C，5rpm，通過布氏流變儀），更優選地從大約 5,000cP 到大約 50,000cP，最優選
10 地從大約 5,000cP 到大約 35,000cP。被稱作觸變指數的數值（T.I.，即 25°C 下 0.5 rpm 時的黏度與 5rpm 時的黏度之比）可以是從大約 1.3 到大約 8，更優選地從大約 1.5 到大約 7，最優選地從大約 2 到大約 6。

【039】在一個實施方式中，本發明提供用於製備依據本發
15 明的晶片附著用固化組合物的方法，其包括將傳導填料部分應用到樹脂部分中，其中所述傳導填料部分包括數量為傳導填料重量的大約30%到100%的塗銀材料片狀填料。在一方面，傳導填料部分的充填量可以是固化組合物重量的大約22%到大約92%。在進一步的方面，樹脂部分還包括硬化劑。
20 塗銀材料片狀填料可以是塗銀銅薄片或塗銀玻璃薄片。

【040】在一個實施方式中，本發明提供固化組合物中包含塗銀材料片狀填料的傳導填料部分的用途，其中傳導填料部分的充填量為固化組合物重量的大約22%到大約92%，以及塗銀材料片狀填料的數量為傳導填料部分的大約30%到
25 100%。塗銀材料片狀填料可以是塗銀銅薄片或塗銀玻璃薄

片。

【041】在一個實施方式中，本發明提供生產其元件接合至
基底的製品的的方法，該方法包括將包含塗銀材料片狀填料的
晶片附著用固化組合物應用到至少一部分基底表面上，且接
5 合該元件與所塗覆的基底表面。如本文所用，術語“基底”
可以指半導體晶片的基底或半導體晶片本身，例如當兩個或
多個晶片以堆疊的幾何形狀排列時所發生的情況。所述塗銀
材料片狀填料可以是塗銀銅薄片或塗銀玻璃薄片。在一方
面，該方法進一步包括在高於室溫的溫度下熱固化組合物的
10 步驟，該步驟在基底與黏合劑接觸之後進行。在另一個方
面，接合到基底的元件可以是半導體元件。在另一實施方式
中，本發明提供通過本方法生產的製品，該製品包括基底、
基底上的元件和根據本發明的組合物，通過該組合物所述元
件被接合至基底。該元件可以是半導體元件。

15

樹脂

【042】在一些實施方式中，樹脂可以是可固化單體、寡聚
物或聚合物有機樹脂。單體和/或寡聚物可以是環氧單體和/
或寡聚物。考慮用於本發明實踐中的例示性環氧單體和/
寡聚物包括但不限於液態環氧樹脂、液態環氧樹脂組合和在
20 溶液中的固態環氧樹脂。例如，環氧單體和/或寡聚物可以
選自取代的（例如胺或羥基取代的）或未取代的環氧樹脂，
例如，1,2-環氧丙烷、1,3-環氧丙烷、環氧丁烷、正己基氧化
丙烯等。商業可得的環氧單體（寡聚物）的實例可以是
25 Araldite DY 027 (Chemica Inc. 316 West 130th Street, Los

Angeles, CA 90061, USA)、Cardula N-10 (Vantlco Inc., 281 Fields Lane, Brewster, NY 10509, USA) 、Epiclon EXA-830CRP (來自日本的 DIC Corporation)或它們的組合。

【043】在其他實施方式中，單體和/或寡聚物可以是(甲基)丙烯酸酯單體和/或寡聚物。考慮用於本發明的實踐的(甲基)丙烯酸酯單體和/或寡聚物包括但不限於液體(甲基)丙烯酸酯、液體(甲基)丙烯酸酯組合和溶液中的固體(甲基)丙烯酸酯單體(寡聚物)。例如，(甲基)丙烯酸酯單體和/或寡聚物可以選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、丙烯酸異丁酯或類似物。商業可得的(甲基)丙烯酸酯單體(寡聚物)的實例可以是 SR248、SR355 或它們的組合(從 SartomerInc.(上海), 500 Fu Te 2nd East Road, Wai Gao Qiao Free Trade Zone, shanghai, 200131 商業獲得)。

【044】在一些實施方式中，單體和/或寡聚物可以是氰酸酯單體和/或寡聚物。該氰酸酯可以包括在本領域已知的多種適合的氰酸酯，包括異氰酸酯。適合的氰酸酯包括，例如，亞乙基二異氰酸酯、1,4-四亞甲基二異氰酸酯、1,4和/或1,6-六亞甲基二異氰酸酯、1,12-十二烷二異氰酸酯、環丁烷-1,3-二異氰酸酯、環己烷-1,3-和1,4-二異氰酸酯和這些異構體的混合物；1-異氰氧基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸甲酯基環己烷、2,4和2,6-六氫亞苳基二異氰酸酯和這些異構體的混合物；六氫-1,3-和/或1,4-苯二異氰酸酯、全氫化-2,4'-和/或4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、1,3和1,4-苯二異氰酸酯、2,4-和2,6-甲苯二異氰酸酯和這些異構體的混合物；二苯甲烷-2,4'和/

或 4,4'-二異氰酸酯；亞萘基-1,5-二異氰酸酯、1,3 和 1,4 苯二甲基二異氰酸酯、4,4'-亞甲基-雙(環己基異氰酸酯)、4,4'-異丙基-雙(環己基異氰酸酯)、1,4-環己基二異氰酸酯和 3-異氰酸甲酯基-3,5,5-三甲基環乙基異氰酸酯(IPDI)；2,4 和 2,6-
 5 甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1-甲氧基-2,4-苯二異氰酸酯、1-氯苯基-2,4-二異氰酸酯、對-(1-異氰酸乙酯基)-苯基異氰酸酯、間-(3-異氰酸丁酯基)-苯基異
 10 氰酸酯和 4-(2-異氰氧基-環己基-甲基)-苯基異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯和它們的混合物。

【045】單體和/或寡聚物還可以是矽烷單體和/或寡聚物。矽烷可以包括非官能矽烷和官能化矽烷，其包括氨基-官能、環氧-官能、丙烯酸酯-官能和其他官能的矽烷，它們是本領域已知的。例示性官能化矽烷包括 r-環氧丙氧丙基-三甲氧
 15 基矽烷、γ-環氧丙氧丙基三乙氧基矽烷、r-環氧丙氧丙基-甲基二乙氧基矽烷、環氧丙氧丙基三甲氧基矽烷、環氧丙氧丙基三乙氧基矽烷、環氧丙氧丙基甲基二甲氧基矽烷、環氧丙氧丙基甲基二乙氧基矽烷、5,6-環氧己基三乙氧基矽烷、環氧環己基乙基三甲氧基矽烷和類似物。其他例示性官能化矽
 20 烷包括三甲氧基甲矽烷基丙基二亞乙基-三胺、N-甲氨基丙基三甲氧基矽烷、氮乙基氮丙基甲基二甲氧基矽烷、氮乙基氮丙基三甲氧基矽烷、氮丙基甲基二甲氧基矽烷、氮丙基三甲氧基矽烷、氮乙基氮乙基氮丙基-三甲氧基矽烷、N-甲氨基-丙基三甲氧基矽烷、甲氨基-丙基三甲氧基矽烷、氮丙基
 25 甲基-二乙氧基矽烷、氮丙基三乙氧基矽烷、4-氮丁基三乙氧

基矽烷、低聚氨基烷基矽烷、間-氨基苯基三甲氧基矽烷、
苯基氨基丙基三甲氧基矽烷、氨基乙基氨基丙基三乙氧基矽烷、
氨基乙基氨基異丁基甲基二甲氧基矽烷和類似物。另外的例示
5 性官能矽烷包括(3-丙烯醯氧丙基)-三甲氧基矽烷、 γ -甲基
丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基-丙基三乙氧基矽烷和烯
烴矽烷，例如乙烷基三烷氧基矽烷、乙烷基三乙醯氧基矽
烷、烷基乙烷基二烷氧基矽烷、烯丙基三烷氧基矽烷、己烯
基三烷氧基矽烷和類似物。

● 【046】單體(寡聚物)還可以是單官能的單體(寡聚物)，
10 例如烷氧基化的丙烯酸四氫糠酯、丙烯酸 2(2-乙氧基乙氧
基)乙酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸月桂醇酯、丙烯酸異辛酯
(isooctyl acrylate)、丙烯酸十三酯、丙烯酸己內酯、甲基丙
烯酸月桂酯、甲基丙烯酸異冰片酯(isobonyl methacrylate)；
和雙官能單體(寡聚物)，例如，雙官能環己烷二甲醇二丙
15 烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯或多官能單體(寡聚物)，例如
三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧化甘油三丙烯酸酯、二-三
羥甲基丙烷三丙烯酸酯、五丙烯酸酯(pentacarylate ester)，
等等(例如從 Sartomer Inc.(上海)，500 Fu Te 2nd East Road，
Wai Gao Qiao Free Trade Zone, shanghai, 200131 商業獲得)。

20

固化劑/硬化劑

● 【047】在本發明實踐中使用的固化劑可以包括，例如，路
易士酸、路易士鹼、咪唑、酸酐或它們的組合。典型地，固
化劑存在的範圍為固化組合物重量的大約 0.01% 到大約
25 20%。

自由基引發劑

【048】在本發明實踐中使用的自由基引發劑可以包括但不限於過氧化物、過硫酸鹽、偶氮化合物和它們的組合。優選的自由基引發劑可以包括過氧化物，例如甲基•乙基酮過氧化物、叔-戊基過氧化-2-乙基己基碳酸酯、過乙酸叔丁酯、二枯基過氧化物等等；最優選的過氧化物是二枯基過氧化物。典型地，自由基引發劑存在的範圍為固化組合物重量的大約 0.01%-20%，更優選為固化組合物重量的大約 0.05%至大約 5%。

防滲劑

【049】在本發明的一個實施方式中，本發明的固化組合物可以包括防滲劑。例如，該防滲劑可以包括官能的氟化物防滲劑，其具有通式 R-X，其中 X 是反應官能團，R 是包含氟基的有機鏈，有機鏈具有碳數目從大約 1 到大約 100 或更多，優選地，從大約 1 到大約 20，以及優選地包含取代的或未取代的環氧化物，取代的或未取代的氮、取代的或未取代的馬來醯亞胺基、取代的或未取代的矽烷基、取代的或未取代的乙烯化氧丙環(oxane)基、或取代的或未取代的氰酸酯基或類似物或它們的組合。在一方面，R 可以具有通式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$ ，其中 n 是從 1 到大約 100 或更多的整數；優選地，從大約 1 到大約 20；更優選地，從大約 1 到大約 16；最優選地，從大約 1 到大約 9。在本領域熟知的其他適合的防滲劑可以在本發明中被考慮，例如，包含兩個到大約十二碳原

子的醇、醯胺、胺、羧酸和酯(參考,例如美國專利第 4,483,898 號,在 1984 年 11 月 20 日 Schonborn 等出版,在此引用,以作參考)。

5 催化劑

【050】在本發明實踐中使用的催化劑可以包括,例如,胺催化劑和/或酸催化劑如路易士酸、路易士鹼、咪唑、酚或類似物或它們的組合。例示性胺催化劑可以包括但不限於伯胺、仲胺及其組合。優選的胺催化劑是伯胺,例如,N,N'-(4-
10 甲基-1,3-亞苯基)-二-1-吡咯烷-甲醯胺。例示性酸催化劑可以包括但不限於羧酸、酸酐和它們的組合。例如,酸催化劑可以是戊二酸。典型地,催化劑存在的範圍為整個體相樹脂重量的 0.001% 到大約 20%,優選為整個體相樹脂重量的大約 0.05% 到大約 10%。

15

其他官能成分

【051】如果期望,該固化組合物可進一步包括其他官能成分,例如,除塗銀材料薄片之外的傳導填料,非傳導填料、
20 溶劑、寡聚物、黏合增進劑、抗氧化劑、傳導促進劑和類似物。取決於依據本發明的固化組合物的應用目的,這些成分可以由本領域技術人員適宜地從那些已知的成分中選擇。

實施例

【052】對於下面例示的所有實施例,混合過程通過手動混
25 合 5 分鐘完成。如果通過目測觀察製劑沒有看起來是均勻

的，再增加另外 5 分鐘手動混合。對於黏度測量，採用大約 0.5 毫升的樣品且使用具有轉子類型為 CP-51 的布氏錐/板黏度計以分別測量在 0.5 rpm 和 5rpm 旋轉速率下的黏度。電導率以體積電阻率 (VR) 表達且在載玻片上測量，在該載玻片上施加 5 釐米×5 釐米軌跡，其厚度在 15-200 微米範圍內，典型的厚度是 30-50 微米。在材料固化之後測量電阻並從下面的公式計算體積電阻：

$$VR=R*W*T/L$$

其中 R 是沿著長度 L 測量的軌跡電阻，以 $\Omega\cdot\text{cm}$ 計；W 是軌跡的寬度，以 cm 計；T 是軌跡的厚度，以 cm 計；L 是軌跡的長度，以 cm 計。

實施例 E1：

【053】使用前述混合方法，混合 30 重量份晶片附著產品 Ablebond®84-1LMISR4RH 的 RH (環氧平臺，從 Henkel 獲得)、在表 1 中列出塗銀銅片狀填料 600C (從 Ferro Inc. 獲得) 和塗銀銅球形填料 19-908 (從 Technic Inc. 獲得) 的重量份數。在這種情況沒有其他化學物質被加入。混合物的黏度和 TI 通過布氏黏度計進行測試。該混合物隨後被流延成薄膜並在烤箱中固化。該膜尺寸在上面被描述。固化條件是在 15 分鐘內從 40°C 緩升到 175°C，隨後在 175°C 保持 60 分鐘。在室溫下將液態組合物放置在工作臺上 6 小時之後，通過目測核對及手棒感覺測試沉澱。

表 1：

使用源自商業產品的樹脂的組合物（組分以重量份表示）和性能測試結果。利用布氏 HBDV-III ultra C 採用 0.5 和 5rpm 的旋轉速度記錄黏度。通過四點探針記錄體積電阻率。

組合物組分	E1-1	E1-2	E1-3	E1-4	E1-5
84-1LMISR4 RH*	30.0%	30.0%	30.0%	30.0%	30.0%
AgCu 薄片 600C *	70.0%	46.7%	30.0%	18.7%	
AgCu 粉末 19-908 *		23.3%	40.0%	51.3%	70.0%
填料含量 wt%	70.0%	70.0%	70.0%	70.0%	70.0%
總量 wt%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
黏度 @25.0 °C , 0.5rpm(cP)	144984	52194	23000	11598	5799
黏度 @25.0 °C , 5rpm(cP)	54928	18143	8118	7124	4639
觸變指數 (0.5/5)	2.64	2.88	2.83	1.63	1.25
體積電阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	2.95E-03	2.96E-03	2.70E-03	6.22E-03	5.73E-03
沉澱觀察	無沉澱	無沉澱	無沉澱	少量沉澱	沉澱

5

實施例 E2：

【054】使用前述混合方法，混合表 2 中以重量份計的市場可得的化學品 EPICION 830-S (環氧樹脂，源自 DIC Inc)、MHHPA (甲基六氫化鄰苯二甲酸酐，源自 Lonza 集團) 和 CURIMID CN (1-(2-氰乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑，源自 Borregaard Synthesis Co.) 作為基本的 RH。隨後同樣使用前

述混合方法混合 RH 與填料成為組合物並進行測試。

表 2

使用環氧平臺測試媒介的組合物（組分以重量份表示）和性能測試結果。利用布氏 HBDV-III ultra C 採用 0.5 和 5rpm 的旋轉速度記錄黏度。通過四點探針測試記錄體積電阻率。

組合物組分	RH	E2-1	E2-2
EPICLON 830-S	55.5%		
MHHPA	44.4%		
CURIMID CN	0.1%		
RH wt%		25.0%	25.0%
AgCu600C		75.0%	
19-908			75.0%
填料含量 wt%		75.0%	75.0%
總量 wt%	100.0%	1.00	1.00
黏度@25.0°C, 0.5rpm(cP)		53851	4142
黏度@25.0°C, 5rpm(cP)		16900	3642
觸變指數 (0.5/5)		3.19	1.14
體積電阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)		1.50E+02	>1E+06
沉澱觀察, 6 小時		無沉澱	沉澱

實施例 E3：

- 10 【055】使用前述方法，混合表 3 中以重量份計的市場上可得的化學品 SRM-1（源自 Henkel）、SR248 和 RICON 131MA10（源自 Sartomer shanghai Ltd.）、二枯基過氧化物（源自 Sigma-Aldrich shanghai Ltd.）作為基本的 RH。隨後同樣使用前述混合方法混合 RH 與塗銀銅填料成為組合物並進行測試。
- 15

表 3：

使用丙烯酸酯和 BMI 平臺測試媒介組合的組合物（組分以重量份表示）和性能測試結果。利用布氏 HBDV-III ultra C 採用 0.5 和 5rpm 的旋轉速度記錄黏度。通過四點探針測試記錄體積電阻率。

組合物組分	RH	E3-1	E3-2	E3-3
SRM-1	32.0%			
SR248	55.2%			
RICON 131MA10	12.0%			
二枯基過氧化物	0.8%			
RH wt%		20.0%	20.0%	17.9%
AgCu 薄片 600C		80.0%		
AgCu 粉末 19-908			80.0%	82.1%
填料含量 wt%		80.0%	80.0%	82.1%
總量 wt%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
黏度@25.0°C, 0.5rpm(cP)		7456	太低	2485
黏度@25.0°C, 5rpm(cP)		5550	1822	8199
觸變指數 (0.5/5)		1.34	NA	0.30
體積電阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)		4.32E-04	1.08E+02	3.04E-03
沉澱觀察, 6 小時		無沉澱	沉澱	沉澱

實施例 E4：

- 10 【056】 使用前述混合方法，將 25 重量份晶片附著產品 Ablebond®2100A 的 RH (從 Henkel 獲得)、50 重量份塗銀銅片狀填料 600C (從 Ferro Inc. 獲得) 和 25 重量份純銀片狀填料 SF96 (從 Ferro Inc. 獲得) 混合，然後同樣使用前述混合方法測試。在 $0.04\Omega\cdot\text{cm}$ 下記錄 VR。黏度在 5rpm 下被記錄
- 15 為 11,000，和 TI 為 2.85。沒有沉澱被發現。

實施例 E5：

【057】使用前述混合方法，混合表 4 中以重量份計的市場可得的化學品 EPICLON 830-S（源自 DIC Inc.）、MHHPA（源自 Lonza 集團）和 CURIMID CN（源自 Borregaard Synthesis Co.）作為基本的 RH。隨後同樣使用前述混合方法，混合 RH 與塗銀玻璃薄片和球形填料（源自 Potter Inc.）成為組合物並進行測試。

10 表 4：使用環氧平臺測試媒介的組合物（組分以重量份表示）和性能測試結果。利用布氏 HBDV-III ultra C 採用 0.5 和 5rpm 的旋轉速度記錄黏度。通過四點探針測試記錄體積電阻率。

	名稱	E5-1	E5-2	E5-3	E5-4
RH	830S	50	50	50	50
	MHHPA	40	40	40	40
	CURIMID CN	0.2	0.2	0.2	0.2
	RH 含量 wt%	60%	50%	60%	60%
填料	SG05TF40 薄片			40%	30%
	SG02S40 球形	40%	50%		10%
	填料含量 wt%	40%	50%	40%	40%
性質					
黏度@25°C, 5rpm	cP	1988	6213	12261	9527
T.I.		1.25	1.6	2.4	2.08
體積電阻率	$\Omega \cdot \text{cm}$	712.47	0.00629	0.00261	0.01306
沉澱		有	有	沒有	沒有

15 【058】塗銀銅薄片 600C 和球形粉末 19-908 分別從供應商 Ferro Inc. 和 Technic Inc. 購買。就直徑而言的粒度都處於相同的水平，其中 D50 在 15~20 μm 。

【059】根據球形塗銀銅粉末和塗銀銅薄片顆粒之間的比較結果，結論是，塗銀銅薄片必須是晶片附著黏合劑應用的基本填料。

5 【060】圖 2 顯示使用晶片附著黏合劑的情況。在半導體封裝中，晶片附著指通過膜、膏、焊劑等將功能化的半導體晶片附著到金屬或印製電路板（PCB）襯底上。在這些之中，晶片附著黏合劑是主要的。

10 【061】通過注射器針頭將黏合劑分配到襯底或晶片之上（圖 3）是晶片附著的典型方法。為了分配充分，液體黏合劑必須顯示合適的黏度和流變學範圍。

【062】顆粒形狀對取得期望的黏度和流變學範圍（圖 4）可以發揮重要的作用。理論上，球形顆粒對調節黏度和流變學沒有明顯的效果。

15 【063】特別是對於塗銀銅薄片，因為在製造這類產品時限定了縱橫比，並且進行了表面處理，黏度和流變學調節是棘手的。

20 【064】塗銀銅薄片顆粒被用在實驗中，以給晶片附著黏合劑帶來恰當的流變學和傳導性，滿足針頭分配要求。本文的實驗顯示了結果。在球形塗銀銅粉末和塗銀銅薄片顆粒之間的資料比較也證明，在流變學和傳導性，尤其是流變學方面，塗銀銅薄片顆粒比球形對應物更好地工作。

25 【065】在表 1，實施例 E1-1，在添加 70%的純銀塗覆的銅薄片 600C 的情況下，黏度和流變學性能使得黏合劑可用作晶片附著黏合劑。由體積電阻率表示的傳導率非常低，而填料充填量對於傳導黏合劑而言不高。附帶地，液體黏合劑隨

時間是穩定的，在室溫下在 6 小時內沒有觀察到沉澱。簡而總之，塗銀銅薄片顆粒 600C 可以成為用於傳導、可分配晶片附著黏合劑的傳導填料。

【066】在實施例 E1-2、E1-3 和 E1-4 中，薄片和粉末的組合物被用作傳導填料。因為在製劑中含有薄片形填料，對於 E1-2 和 E1-3 中的晶片附著接合劑而言，樣品流變學也是可以接受的。而在 E1-4 中，主要的填料是球形粉末，儘管流變學仍然在範圍內，但是已經發現填料沉澱。在 E1-5 中，如果是液體黏合劑，所有的填料在底部沉澱，而且流變學對於可分配的晶片附著黏合劑來說也是不可接受的。因此，得到的結論之一是，薄片形填料更有效地給黏合劑帶來恰當的流變學且沒有產生沉澱。

【067】從 E1-1 到 E1-4，黏合劑黏度已經降低了很多。儘管增加填料含量是一種解決低黏度問題的方法，但是，考慮到成本費用和其他性能例如適當的模量，應用薄片形填料更好。

【068】實施 E2 系列被用於區分在薄片形和球形塗銀銅填料之間的傳導率差異。在這個測試媒介中，在 75% 的薄片形填料的情況下，在 E2-1 中體積電阻率是 $150\Omega\cdot\text{cm}$ 。但是，在僅 75% 的球形塗銀銅粉末的情況下，不能檢測到體積電阻率，這意味著在 E2-2 中的傳導率非常低。因此，在可比較的測試媒介中，塗銀銅薄片比球形塗銀銅更具傳導性。附帶地，E2-1 的流變學在晶片附著黏合劑的範圍內，而 E2-2 的流變學超出此範圍。

【069】在實施例 E3 系列中，另外一個平臺測試媒介也被用

於顯示形狀之間的區別。在低黏度測試媒介中，E3-1 的流變學不理想，但它仍然在邊界上。E3-2 是粉末填料樣品。通過布氏流變儀，不能顯示觸變指數。兩種不同形狀的塗銀銅填料樣品的傳導性也是變化的。E3-1 的體積電阻率是 5 0.000432 $\Omega\cdot\text{cm}$ ，而 E3-2 是 108 $\Omega\cdot\text{cm}$ ，高出 250,000 倍。

【070】根據上面的結果討論，簡而言之，由塗銀銅薄片顯示的流變性能可以是本發明人選擇它作為晶片附著黏合劑中主要填料的主要原因。球形塗銀銅粉末的流變性能在低端，或是相反的。

10 【071】本領域技術人員容易意識到本發明很適合於實現目的並得到所提到的以及本文所固有的那些優點。對於本領域技術人員來說，對本文所揭露的發明可以進行可變的替代和改變而不脫離本發明的範圍和精神是非常顯然的。

15 【圖式簡單說明】

圖 1，塗銀銅薄片的示意圖，(a) 為從外看塗銀銅的視圖，(b) 為塗銀銅的剖面圖。

圖 2，使用晶片附著黏合劑的半導體封裝示意圖。

圖 3，在基底或晶片上分配晶片附著黏合劑的方式示意圖。

20 圖 4，球形填料和片狀填料的形狀比較，(a) 為球形填料，(b) 為片狀填料。形狀的差異可以在晶片附著黏合劑中導致多種流變性能。

【主要元件符號說明】

25 1 銀

103年5月16日修正
對線頁(本)

- 2 銅
- 3 晶片
- 4 晶片附著黏合劑
- 5 基底
- 5 6 具有黏合劑的注射器
- 7 分配針頭

七、申請專利範圍：

1. 一種晶片附著黏合劑，其包括

傳導填料、與

樹脂，其包含選自由(甲基)丙烯酸酯、氰酸酯、矽烷及其組合所構成之群組的單體及/或寡聚物，

其中該傳導填料包括

塗銀銅或玻璃球形填料、與

塗銀銅或玻璃片狀填料，

該塗銀銅或玻璃片狀填料的量為該傳導填料重量的 30%或更多；

該傳導填料的充填量占該晶片附著黏合劑重量的 22%到 92%；且

該黏合劑係抗腐蝕性。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的晶片附著黏合劑，其中該樹脂的充填量占該晶片附著黏合劑重量的 1%到 60%。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述的晶片附著黏合劑，其中該塗銀片狀填料具有從 0.001 μ m 到 100 μ m 的平均直徑。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述的晶片附著黏合劑，其中該塗銀片狀填料具有從 200 到 2 的縱橫比。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述的晶片附著黏合劑，其中該

塗銀材料薄片包括按重量計 1%到 70%的銀塗層含量。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述的晶片附著黏合劑，其具有從 3,000 cP 到 80,000 cP 的黏度範圍及 1.3 到 8 的觸變指數。

7. 一種製備晶片附著黏合劑的方法，包括將傳導填料部分應用在樹脂部分內，

其中該晶片附著黏合劑包括：

傳導填料、與

樹脂，其包含選自由(甲基)丙烯酸酯、氰酸酯、矽烷及其組合所構成之群組的單體及/或寡聚物，

該傳導填料部分包括

塗銀銅或玻璃球形填料、與

塗銀銅或玻璃片狀填料，

該塗銀銅或玻璃片狀填料的量為該傳導填料重量為傳導填料重量的 30%到 100%，

該傳導填料的充填量占該晶片附著黏合劑重量的 22%到 92%；且

該黏合劑係抗腐蝕性。

8. 一種包含塗銀材料片狀填料的傳導填料部分在晶片附著黏合劑中之用途，其中該晶片附著黏合劑包括：

傳導填料部分、與

樹脂，其包含選自由(甲基)丙烯酸酯、氰酸酯、矽烷及其組合所構成之群組的單體及/或寡聚物，

該傳導填料部分包括

塗銀銅或玻璃球形填料、與

塗銀銅或玻璃片狀填料，

該塗銀銅或玻璃片狀填料的量為該傳導填料重量為傳導填料重量的30%到100%，

該傳導填料的充填量占該晶片附著黏合劑重量的22%到92%；且

該黏合劑係抗腐蝕性。

9. 一種用於生產具有接合到基底之元件的製品的的方法，該方法包括將申請專利範圍第1至6項中任一項所述的晶片附著黏合劑應用到至少一部分該基底表面上，並且將該元件接合到被塗覆的基底表面。
10. 如申請專利範圍第9項所述的方法，進一步包括在該基底與所述晶片附著黏合劑接觸之後熱固化該晶片附著黏合劑的步驟。
11. 如申請專利範圍第9或10項所述的方法，其中該接合到基底的元件是半導體元件。

103年5月16日修正
劃線頁(本)

八、圖式：



圖 1

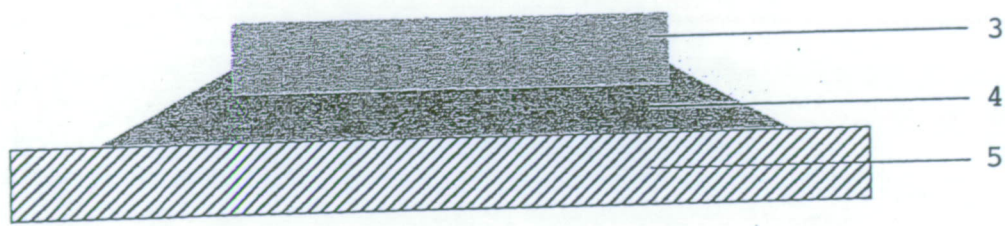


圖 2

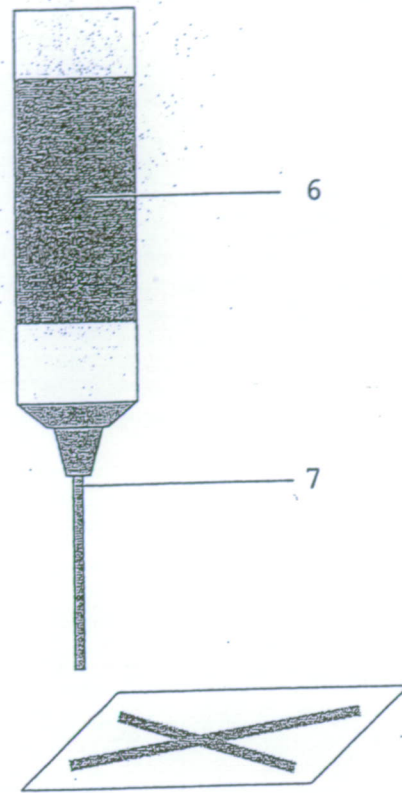
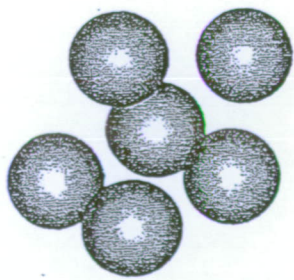


圖 3



(a)



(b)

圖 4