

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C09K 3/10

H01L 23/28



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410104723.2

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1637109A

[22] 申请日 2004.12.3

[21] 申请号 200410104723.2

[30] 优先权

[32] 2003.12.4 [33] US [31] 10/727951

[71] 申请人 国家淀粉及化学投资控股公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 S·吉利森 G·范乌伊特斯温克尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 邹雪梅

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 紫外光固化的保护密封剂

[57] 摘要

本发明公开了用于团块顶部和/或阻塞和填充应用的密封剂材料,该密封剂材料包括基础低聚物/聚合物,优选有丙烯酸酯/丙烯酸酯或含亚乙烯基的低聚物/聚合物,一种或多种多官能的丙烯酸酯单体、一种或多种触变剂和,选择性地,填料、添加剂、光引发剂和/或颜料。密封剂具有低水平的吸水率和收缩量。

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

1. 一种密封组合物，包括一种或多种基础低聚物/聚合物、一种或多种多官能的丙烯酸酯单体、和一种或多种触变剂。
- 5 2. 如权利要求 1 所述的密封组合物，其中一种或多种多官能的丙烯酸酯单体包括至少一种具有环状结构的多官能的丙烯酸酯单体。
3. 如权利要求 2 所述的密封组合物，其中至少一种的一种或多种多官能的丙烯酸酯单体是二丙烯酸酯单体。
4. 如权利要求 3 所述的密封组合物，其中二丙烯酸酯单体选自三环癸烷  
10 二甲醇二丙烯酸酯、二环戊烯基丙烯酸酯、二环戊烯基甲基丙烯酸酯、羟基三甲基乙醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯和它们的混合物。
5. 如权利要求 4 所述的密封组合物，其中二丙烯酸酯单体是三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯。
6. 如权利要求 4 所述的密封组合物，其中一种或多种基础低聚物/聚合物  
15 包括丙烯酸酯/基甲丙烯酸酯或含亚乙烯基的低聚物/聚合物。
7. 如权利要求 1 所述的密封组合物，其中触变剂是处理过的二氧化硅。
8. 如权利要求 1 所述的密封组合物，进一步包括一种或多种光引发剂。
9. 如权利要求 1 所述的密封组合物，进一步包括一种或多种填充材料。
10. 如权利要求 9 所述的密封组合物，其中一种或多种填充材料选自空心  
20 玻璃珠、固态玻璃珠、球形的二氧化硅和它们的混合物。
11. 如权利要求 1 所述的密封组合物，进一步包括一种或多种颜料。
12. 如权利要求 1 所述的密封组合物，进一步包括一种或多种选自粘合促进剂、偶联剂、热固化剂和它们的混合物的添加剂。
13. 如权利要求 12 所述的密封组合物，其中所述的偶联剂包括硅烷。
- 25 14. 如权利要求 1 所述的密封组合物，其中一种或多种的基础低聚物/聚合物在组合物中的重量百分比的范围从大约 1 到大约 75 重量百分比。
- 15 如权利要求 14 所述的密封组合物，其中一种或多种的基础低聚物/聚合物在组合物中的重量百分比的范围从大约 20 到大约 50 重量百分比。
16. 如权利要求 1 所述的密封组合物，其中一种或多种多官能的丙烯酸酯  
30 单体在组合物中的重量百分比的范围从大约 1 到大约 50 重量百分比。

17. 如权利要求 16 所述的密封组合物，其中一种或多种多官能的丙烯酸酯单体在组合物中的重量百分比的范围从大约 10 到大约 30 重量百分比。
18. 如权利要求 1 所述的密封组合物，其中触变剂在组合物中的重量百分比的范围从大约 0.1 到大约 8 重量百分比。
- 5        19. 如权利要求 18 所述的密封组合物，其中触变剂在组合物中的重量百分比的范围从大约 2 到大约 5 重量百分比。
20. 如权利要求 8 所述的密封组合物，其中一种或多种光引发剂在组合物中的重量百分比的范围从大约 0.1 到大约 8 重量百分比。
21. 如权利要求 9 所述的密封组合物，其中一种或多种填充材料在组合物
- 10       中的重量百分比的范围从大约 1 到大约 85 重量百分比。
22. 如权利要求 21 所述的密封组合物，其中一种或多种填充材料在组合物中的重量百分比的范围从大约 50 到大约 75 重量百分比。
23. 权利要求 1 所述的密封组合物用于阻塞和填充密封剂。
24. 权利要求 1 所述的密封组合物用于团块顶部密封剂。
- 15       25. 权利要求 1 所述的密封组合物用作阻塞和填充密封剂中的填充材料。
26. 权利要求 1 所述的密封组合物用作阻塞和填充密封剂中的阻塞材料。
27. 一种提供用于电子元件的密封剂的方法包括把权利要求 1 所述的组合物应用到电子元件。

## 紫外光固化的保护密封剂

## 5 技术领域

本发明涉及紫外光和/或热固化的密封剂，该密封剂用于保护电子元件，例如半导体装置。

## 背景技术

多年来密封材料已经被用于在机械应力、湿气和其它可能的恶劣环境条件下保护电子元件。这样的密封剂通常被用于包含硅片、配电板、和连接线的电子设备。密封剂通常被用于流态的和通过暴露在紫外线或可见光中、和/或通过加热而固化的元件。

通常应用两种方法沉积密封材料。第一种方法是团块顶部方法（glob top method），其中密封剂直接沉积在电子元件之上允许固化以致于整个元件受到保护。第二种方法是阻塞和填充方法（dam and fill method）。在阻塞和填充方法中，更多的触变性材料（阻塞材料（dam material））沉积在要保护的电子元件周界的周围来制造阻挡层。阻塞材料在沉积之后保持固定。较少触变性的、更多的液体材料（填充材料（fill material））在阻塞材料造成的阻挡层之内被置于电子元件的上面。填充材料优选具有很高的流动性以至它能保护具有很小的间距尺寸的类型板（die）。阻塞和填充材料都可以通过暴露在紫外线或可见光中、通过加热、或通过这些方法的任意的组合来固化。尽管在性能上要求的差异，目前市场上可买到的密封剂提供用于阻塞和填充材料的相似配方。

在提供密封剂材料中，几个性能是特别重要的。第一，密封剂具有高的  $T_g$  是有用的。丙烯酸盐、环氧树脂和其它的树脂体系的热膨胀在高于  $T_g$  的温度下是大大地增加的。在低于  $T_g$  的温度下热膨胀是相对弱的。在温度周期变化期间，高的热膨胀导致零件失效。另外，重要的是在固化之后密封剂不是粘结的。进一步地，因为固化之后收缩产生应力，所希望的是密封剂在固化期间有最小的收缩。最后，密封剂的流变学应该是密封剂容易分配的和在尽可能长的时间内稳定，优选至少六个月。

30 有利的是提供具有上述性能的、可用于密封剂的阻塞和填充元件的密封剂

材料。

#### 发明内容

本发明公开了用于用在团块顶部和/或阻塞和填充应用中的电子元件的密封剂材料，包含基础低聚物/单体，优选是丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯的或含亚乙烯基的低聚物/聚合物，一种或多种多官能的丙烯酸酯单体、一种或多种触变剂和、任意地，填料、添加剂、光引发剂和/或颜料。作为紫外光固化材料，密封剂具有低水平的吸水率和收缩。

#### 具体实施方式

本发明的密封剂可能是用于所要目的特制的，也就是，该配方可能在用作电子元件的阻塞、填充或团块顶部密封剂的密封剂之间是不同的。通常，密封剂包括（甲基）丙烯酸酯或亚乙烯基单体和低聚物/聚合物。基础低聚物/聚合物优选包括丙烯酸酯的/甲基丙烯酸酯的或含亚乙烯基的低聚物/聚合物。官能团在那些容许低聚物/聚合物结合的自由基聚合反应中是活性的。

一种提高密封剂的  $T_g$  的方法是通过添加一种或多种多官能的丙烯酸酯单体。这种性能在被用于填充应用的密封剂中是特别有用的。单体应该是多官能的（甲基）丙烯酸酯或亚乙烯基单体，这在反应基之间具有环状结构。可利用不同的二-、三-、四-、和五-丙烯酸酯单体，然而这些单体中的许多在提高  $T_g$  的同时也导致增大的收缩量。优选的二丙烯酸酯是三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯（TCDDMDA），市场上可买到的如 Sartomer 的 SR-833S。其它的可用于提供具有高  $T_g$  和低收缩量的密封剂的二丙烯酸酯包括二环戊烯基丙烯酸酯（Bimax）、二环戊烯基甲基丙烯酸酯（Bimax）、和羟基三甲基乙醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯（Sartomer）。

虽然不同的（甲基）丙烯酸酯或含亚乙烯基的低聚物/聚合物可能被用作基础的低聚物，优选的是利用丙烯酸氨基甲酸酯作为基础低聚物。一种这样的丙烯酸氨基甲酸酯是 EBECRYL 8800，市场上可从 UCB 买到的。这种丙烯酸氨基甲酸酯用来消除密封剂的粘性。在要求密封剂具有高疏水性的条件下，优选的是聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异丙烯共聚物、或丙烯酸酯聚合物。

组合物利用触变剂以便控制为想要的的应用所需的触变作用。为此，已经发现利用处理过的热解法二氧化硅代替未处理的二氧化硅作为触变剂生产具有更

稳定的流变学的组合物。优选，触变剂是憎水性的热解法二氧化硅，其中二氧化硅表面的疏水基被甲硅烷基代替。商业的憎水性的热解法二氧化硅包括 Cab-O-Syl(Cabot)，其中二氧化硅用二甲基硅酮油处理。处理过的热解法二氧化硅在用于阻塞和填充应用的密封剂组合物中产生优越的稳定性。优越的稳定性会导致密封剂的容易和一致的分配。

填充材料可用来减少组合物的热膨胀系数。通常，如果引入足够的量，填料具有低的热膨胀和能够降低产品的总的热膨胀。在可利用的填料之中有空心玻璃珠、固态玻璃珠、滑石和球形的二氧化硅和它们的混合物。偶联剂，优选硅烷型的偶联剂，可加入来改进进入聚合物基体的填料的结合。为了把热膨胀减少到最小值，填料加入的浓度在大约 40 到大约 80 重量百分比的范围内。填料优选仅加到用作填料应用的组合物中。阻塞材料通常不和型板或导线直接接触，这样减少的热膨胀对阻塞材料不是决定性的。

为了产生紫外光固化的组合物，必须添加光引发剂。组合物中可能包括的、在市场上可买到的光引发剂之中有 IRGACURE 819 和 IRGACURE 651 (Ciba)。如果需要的话，可添加除光引发剂外或代替光引发剂的热固化剂。如果需要的话可以添加颜料。组合物中可能包括的、在市场上可买到的颜料之中有 Violet BLP、市场上从 Clariant 购买的。包括高颜料填充的组合物还可以借助紫外辐射固化成至少 1mm 的厚度。如果需要的话可以添加额外的成分，包括附着力促进剂、偶联剂、和其它的材料。

密封剂包括大约 1 到大约 75 的，优选大约 20 到大约 50 重量百分比的基础低聚物，低聚物包括大约 1 到大约 75，优选大约 10 到大约 30 重量百分比的丙烯酸盐，大约 1 到大约 50，优选大约 10 到大约 20 重量百分比的甲基丙烯酸盐。密封剂也包括大约 1 到大约 50，优选大约 10 到大约 30 重量百分比的多官能的丙烯酸盐单体。另外，密封剂更适宜地包括大约 0.1 到大约 4，优选大约 1 到大约 2 重量百分比的光引发剂和大约 0.1 到大约 8，优选大约 2 到大约 5 重量百分比的触变剂。更适宜地，组合物中包括的填料的范围为大约 1 到大约 85，优选大约 50 到大约 75 重量百分比。

本发明可以通过参考下述的非限制性的实施例来更好地理解。

实施例：市场上可买到的阻塞和填充密封剂组合物和本发明的阻塞和填充组合物相比较。市场上可买到的（对照物）组合物具有和新的组合物相似的成分

分。然而对照组合物包含处理过的二氧化硅而且对照填充组合物不包含二丙烯酸酯。这种新的配方如表 1 和 2 中所示。

表 1: 阻塞密封剂组合物

成分	A
丙烯酸氨基甲酸酯 <sup>1</sup>	48.2
异冰片基丙烯酸酯	19.3
NNDMA	18.3
光引发剂	5.8
粘合添加剂	3.4
处理过的二氧化硅 <sup>2</sup>	5

5 <sup>1</sup>CN-965, 市场上从 Sartomer 购买

<sup>2</sup>Cab-O-Syl TS 720, 市场上从 Cabot 购买

表 2: 填充密封剂组合物

成分	B
丙烯酸氨基甲酸酯	28 <sup>1</sup>
异冰片基丙烯酸酯	27
NNDMA	19.5
光引发剂	3.5
粘合添加剂	--
未处理过的二氧化硅	--
处理过的二氧化硅	2
三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯 <sup>2</sup>	20

<sup>1</sup>Ebecyl 8800, 市场上从 UCB 购买

10 <sup>2</sup>SR-833S, 市场上从 Sartomer 购买

新的阻塞密封剂配方和对照配方之间稳定性的差异如表 3 中说明。

表 3: 阻塞密封剂稳定性

时间 (天数)	性质	对照	A
0	粘度 (15s <sup>-1</sup> ,Pa.s)	12.1	10.6
15	粘度	7.8	9.8
	差异%	-35.5%	-7.5%
32 (对 A 是 30)	粘度	8.4	10.63
	差异%	-30.6%	0.4%
66 (对 A 是 61)	粘度	7.6	10.35
	差异%	-37.2%	-2.3%

如表 3 中所示, 包括处理过的二氧化硅的密封剂材料产生超过包括未处理过的二氧化硅的材料的优良的稳定性结果。

本发明用于填充应用的密封剂组合物和先前的密封剂的性能的比较如表 4 5 中说明。

表 4: 填充密封剂性能

性能	对照	B
T <sub>g</sub> (DMA 测量°C)	60-70	110-135
收缩 (体积%)	7.5-8.5	7.5-8.5
吸水率(% ,24h 水)	2.5-3	07-0.9
贮藏期限	1 个月	> 6 个月
不粘手的固化 (UVA 辐射)	否	是

如表 4 中所示, 包含 TCDDMA 的填充配方产生更高的 T<sub>g</sub> 和实质上减小吸水率。另外, 贮藏期限大大地增大并提供不粘手的 UVA 固化。

10 提供单独的密封剂配方 C 包括大约 72 重量%的填料(球形的固态玻璃珠)。对填充的密封剂测试的结果如表 5 中所示。

表 5: 填充的填充材料性能

性能	B	C
重量%填料	0	72.7
粘度 (Pa.s;15s <sup>-1</sup> )	1.9	32.34
粘度 (Pa.s;15s <sup>-1</sup> )	0.47	12.79
触变指数	4.02	2.53
CTE (ppm/K;-80/+10°C)	45	12.5
CTE (ppm/K;-120/+180°C)	198	75.5
T <sub>g</sub> (DMA,tang delta; °C)	113	122
开始反应模量减小 (°C)	87	89
在 40°C 的存储模量	2570	6674
在 50°C 的存储模量	2380	6379
在 80°C 的存储模量	1383	4737
在 100°C 的存储模量	371	2743
在 120°C 的存储模量	32	644
硬度 (shore D)	88	93
体积收缩 (%)	8.15	5
H <sub>2</sub> O 吸收(24h@RT)	0.82	0.45
TLSS(Mpa,PC/PC)	3.9	3

如表 5 中说明的是, 与不填充的材料相比, 填充密封剂材料具有更高的存储模量和更硬。最有利地是, 填料提供热膨胀的重要的减小、体积收缩的减小和降低的吸水率。

- 5 在不偏离本发明精神和范围的条件下, 可以做本发明的许多的改变和变化, 这对本领域的技术人员来说是明显的。其中描述的特定的实施例仅通过实施例的方式提供, 本发明仅通过附加的权利要求书的术语来限制, 连同相当于权利要求书授权的整个范围。