

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08G 59/68

H01L 23/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98801206.5

[43]公开日 1999年12月1日

[11]公开号 CN 1237186A

[22]申请日 98.7.22 [21]申请号 98801206.5

[30]优先权

[32]97.7.24 [33]US [31]60/053,592

[86]国际申请 PCT/US98/15578 98.7.22

[87]国际公布 WO99/05196 英 99.2.4

[85]进入国家阶段日期 99.4.23

[71]申请人 洛克泰特公司

地址 美国康涅狄格

[72]发明人 M·科那斯基 Z·A·茨泽普尼克

[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

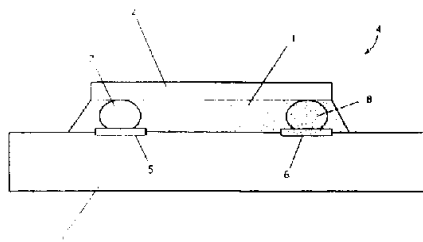
代理人 任宗华

权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图页数 1 页

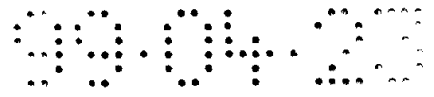
[54]发明名称 用作充填密封材料的热固性树脂组合物

[57]摘要

本发明提供了一种用作充填密封材料组合物的热固性树脂组合物,该密封材料组合物可以快速地充满半导体装置的未充满的空间,例如包括将半导体芯片安装在载体基体上的倒装式接合组件,能使半导体通过短时间的热固化并以较高的生产率牢固地与电路板连接并且显示出可以接受的温差急变性(或热循环试验性能)。用作该半导体设备和与半导体装置电相连的电路板之间的充填密封材料的热固性树脂组合物包括一种环氧树脂组分和一种潜在硬化剂组分。该潜在硬化剂组分包括一种氰酸酯组分和一种咪唑(imidazole)组分。



ISSN 1000-8424



权利要求书

1、一种能够密封半导体装置和与所述的半导体装置电连接的电路板之间的未充满处的热固性树脂组合物，所述的组合物包括：

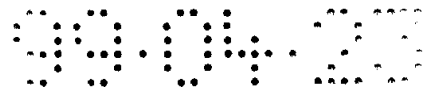
- (a) 一种环氧树脂组分，和
- (b) 一种潜在硬化剂组分，包括
 - (i) 一种氰酸酯组分，和
 - (ii) 一种咪唑(imidazole)组分。

2、权利要求 1 的组合物，其中所述的环氧树脂至少含有一种多官能环氧树脂。

3、权利要求 1 的组合物，其中环氧树脂组分包括选自下列的物质， C_6-C_{28} 烷基缩水甘油醚， C_6-C_{28} 脂肪酸缩水甘油酯， C_6-C_{28} 烷基酚缩水甘油醚，下列物质的多缩水甘油醚：邻苯二酚、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'-二羟基二苯基砜、以及三(4-羟基苯基)甲烷；上述二酚的氯化物和溴化产物的多缩水甘油醚，酚醛清漆的多缩水甘油醚，二酚的醚酯化得到的二酚的多缩水甘油醚，其中二酚的醚是酯化芳香烃羧酸与二卤代烷或二卤二烷基醚的盐得到的，通过缩合酚和至少含有两个卤原子的长链卤化石蜡得到的多酚的多缩水甘油醚；N,N'-二缩水甘油基-苯胺；N,N'-二甲基-N,N'-二缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷；N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷；N-二缩水甘油基-4-氨基苯基缩水甘油醚；以及 N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,3-亚丙基二-4-氨基苯甲酸酯，双酚 A 环氧树脂、双酚 F 环氧树脂、酚醛清漆环氧树脂和甲酚酚醛清漆环氧树脂。

4. 权利要求 1 的组合物，其中环氧树脂组分包括双酚 F 环氧树脂和环氧甲酚酚醛清漆树脂。

5. 权利要求 1 的组合物，其中环氧树脂组分包括大约 80 份双酚 F



环氧树脂和大约 20 份环氧甲酚酚醛清漆树脂。

6. 权利要求 1 的组合物, 其中潜在硬化剂组分的使用量为 0 到大约 30 份。

7. 权利要求 1 的组合物, 其中氰酸酯组分选自每一个分子上至少有一个氰酸酯基的芳基化合物。

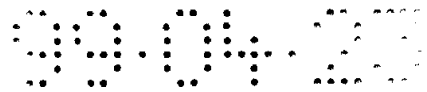
8. 权利要求 1 的组合物, 其中氰酸酯组分用 $\text{Ar}(\text{OCN})_m$ 表达, 其中 Ar 是一个芳基, m 是 2-5 的整数。

9. 权利要求 1 的组合物, 其中氰酸酯组分选自 1,3-二氰氧基苯、1,4-二氰氧基苯、1,3,5-三氰氧基苯、1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-, 2,6-或 2,7- 二氰氧基苯、1,3,6-, 三氰氧基苯、4,4'-二氰氧基-联苯、二(4-氰氧基苯基)甲烷和 3,3',5,5'-四甲基二(4-氰氧基苯基)甲烷; 2,2-二(3,5-二氯-4-氰氧基苯基)丙烷、2,2-二(3,5-二溴-4-二氰氧基苯基)丙烷、二(4-氰氧基苯基)醚、二(4-氰氧基苯基)硫醚、2,2-二(4-氰氧基苯基)丙烷、三(4-氰氧基苯基)亚磷酸酯、三(4-氰氧基苯基)磷酸酯、二(3-氯-4-氰氧基苯基)甲烷、氰化酚醛清漆、1,3-二[4-氰氧基苯基-1-(甲基亚乙基)]苯和氰化双酚封端的聚碳酸酯或其它的热塑性低聚物。

10. 权利要求 1 的组合物, 其中氰酸酯组分是 1,3-二[4-氰氧基苯基-1-(甲基亚乙基)]苯。

11. 权利要求 1 的组合物, 其中氰酸酯组分的用量为 0 到大约 15 份。

12. 权利要求 1 的组合物, 其中咪唑(imidazole)组分选自咪唑(imidazole)、异咪唑(isoimidazole)、2-甲基-咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2,4-二甲基咪唑、丁基咪唑、2-十七碳烯基-4-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-十一碳烯基咪唑、1-乙烯基-2-甲基咪唑、2-正十七基咪唑、2-十一基咪唑、2-十七基咪唑、2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-丙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-胍胺基乙基(guanaminoethyl)-2-甲基咪唑和一种咪唑甲基咪唑加成物和一种



咪唑和偏苯三酸的加成物、2-正十七烷基-4-甲基咪唑、苯基咪唑、苄基咪唑、2-甲基-4,5-二苯基咪唑、2,3,5-三苯基咪唑、2-苯乙烯基咪唑、1-(十二烷基苄基)-2-甲基咪唑、2-(2-羟基-4-叔丁基苯基)-4,5-二苯基咪唑、2-(2-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑、2-(3-羧基)-4,5-二苯基咪唑、2-(对-二甲基氨基苯基)-4,5-二苯基咪唑、2-(2-羧基)-4,5-二苯基咪唑、1,4-二(4,5-二苯基-2-咪唑)-苯、2-萘基-4,5-二苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-对-甲氧基苯乙烯基咪唑和这些化合物的组合。

13. 权利要求 1 的组合物，其中咪唑组分为 2-乙基-4-甲基咪唑。

13. 权利要求 1 的组合物，其中咪唑组分的用量为 0 到大约 15 份。

14. 一种能够密封半导体装置和与所述的半导体装置电连接的电路板之间未充满处的热固性树脂组合物，所述的组合物包含：

(a) 大约 92 重量份的含有双酚 F 环氧树脂的环氧树脂组分，和

(b) 大约 8 重量份的潜在硬化剂组分，其中 4 份由含有 1,3-二[4-氰氧基苯基-1-(甲基亚乙基)]苯的氰酸酯组分(i)组成，4 份由含有 2-乙基-4-甲基咪唑的咪唑组分(ii)组成。

15. 一种能够密封半导体装置和与所述的半导体装置电连接的电路板之间未充满处的热固性树脂组合物，所述的组合物包含：

(a) 大约 88 重量份的含有双酚 F 环氧树脂的环氧树脂组分，和

(b) 大约 12 重量份的潜在硬化剂组分，其中 4 份由含有 1,3-二[4-氰氧基苯基-1-(甲基亚乙基)]苯的氰酸酯组分组成，8 份由含有 2-乙基-4-甲基咪唑的咪唑组分组成。

16. 权利要求 1 的组合物，25° C 下粘度小于大约 50,000mPa. s。

17. 根据权利要求 1-16 中任一项的反应产物。

18. 一种用于半导体装置的安装结构，包括：

含有安装在载体基体上的半导体芯片的半导体装置，和与所述的半导体装置电连接的电路板，其中所述的半导体装置的载体基体和所述的电路板之间的空间由热固性树脂组合物的反应产品密封，其中的热固性树脂组合物含有一种环氧树脂组分和含有氰酸酯组分和咪唑

(imidazole)组分的潜在硬化剂组分。

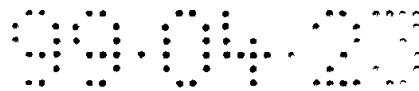
19. 权利要求 18 的安装结构，其中热固性树脂组合物是权利要求 14 或 15 中所述的组合物。

20. 一种制作半导体装置的方法，所述的方法包括如下步骤：

将包括一个安装在载体基体上的半导体芯片的半导体装置与电路板电连接；

将热固性树脂组合物渗入所述的半导体装置的载体基体和所述的电路板之间的空间，其中该组合物包括一种环氧树脂组分和一种含有氰酸酯组分和咪唑组分的潜在硬化剂组分；

然后通过加热固化该组合物。



说明书

用作充填密封材料的热固性树脂组合物

发明背景

发明领域

本发明涉及用作安装在电路板下的直接芯片焊接封装 (direct chip attach, “DCA”) 组件的充填密封材料的热固性树脂组合物, 其中 DCA 组件有一个安装在载体基体上的半导体芯片。

有关技术的简单说明

近年来, 更小尺寸电子用品的流行使得半导体设备尺寸理想地减小了。结果, 芯片包装尺寸也减小到与裸管芯 (bare die) 本身大小基本相同。如此更小尺寸的芯片包装提高了用在其中的微电子设备的性能, 同时保留了许多有益的操作特点。这有利于保护半导体芯片本体并增加其可靠性和使用寿命。

通常, 芯片组件是通过焊接或类似方式与电路板上的导电体连接在一起。然而, 当得到的芯片/电路板结构处于热循环试验的环境中时, 可靠性会由于电路板和芯片组件之间的焊接连接处的疲劳而出现问题。近期制作技术的进步提供了一种密封树脂 (通常称作充填密封材料) 可以填充在将 DCA [例如芯片尺寸封装 (“CSP”) (chip scale package) / 网格焊球组件 (“BGA”) (ball grid array)] 安装在电路板上时产生的空间, 从而减轻由于热循环产生的应力。已经发现, 未充满处密封树脂改善了温差急变性能 (heat shock properties), 提高了这种结构的可靠性。

当然, 可固化的树脂组合物通常已人所共知。例如, Kohli 的美国专利 US4, 645, 803, 该专利涉及由增强长丝以及带有伯胺官能固化剂的环氧树脂和固化催化剂组成的可固化的环氧树脂组合物, 该伯胺官能固化剂含有或不含有多胺固化剂, 这种组合物当固化成纤维基体时, 可用于制备结构用途的复合材料和预浸渍材料。

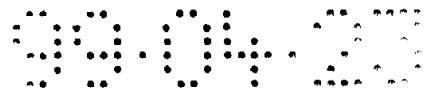
此外, Ikeguchi 的美国专利 US4, 499, 245 介绍了一种可固化的树脂组合物, 它要求一种混合物和/或一种由 (a) 多官能团氰酸酯、氰酸酯的预聚物或氰酸酯和胺的共聚预聚物和 (b) 一种聚乙内酰脲 (polyhydantion) 树脂——一种基于酚醛的环氧固化剂 (phenolic - based epoxy curative)。此外, 一种多官能团的马来酰亚胺、马来酰亚胺的预聚物或马来酰亚胺和一种胺的共聚预聚物可以包括在其中作为组分 (c)。这些组合物据报道用作具有防锈、耐火和阻燃性能的涂料材料; 电绝缘清漆; 和用于家具、建筑材料和护套材料的层压制件。

并且更特别的氰酸酯和环氧树脂的热固性组合物也已人所共知。例如, 日本专利文献 JP62-275, 123, 其英文摘要介绍了一种用于制备结构用途的含有增强纤维的预浸渍材料的树脂组合物。据报道, 这种组合物包括某些氰酸酯、双马来酰亚胺、聚醚砜 (作为一种非活性的热塑体, 其用途为一种增韧剂) 和双酚 F 或双酚 A 环氧树脂。此外, 这种组合物据报道可任选地用一种硬化催化剂硬化, 其中之一为咪唑 (imidazole)。

Gardner 的美国专利 4, 918, 157 涉及脲化合物用作氰酸酯的潜在固化促进剂的应用以及氰酸酯和脲化合物的热固性氰酸酯配方。更特别是, 美国专利 4, 918, 157 要求保护一种热固性的氰酸酯组合物, 选自烷基芳基脲、芳基脲以及它们的混合物的脲化合物, 以及一种环氧树脂。美国专利 4, 918, 157 中的可固化氰酸酯配方据报道可用作基体树脂, 以及用于制作预浸渍材料、纤维增强的层压制件和复合材料等。

环氧固化体系也已人所公知。例如, Sellers 的美国专利 US3, 862, 260 公开了一种三官能硬化剂 (例如 1 摩尔的双酚 A 和 1 摩尔的甲醛的反应产物) 和一种咪唑 (imidazole)。

与本发明中的组合物在微电子领域的应用相比, 热固性树脂组合物的这些用途表现为直接与结构用途有关。总之, 环氧树脂组合物作为用作用于结构材料的预浸渍料、复合材料和层压材料中的纤维增强的基体组合物的用途与它在微电子应用中作为粘合剂和密封剂的用途 (例如半导体芯片中的电焊接) 有明显的不同, 并且产生与非固化树



脂以及其固化反应产物不同的需求。

现在用在微电子领域的树脂组合物例如充填密封材料的一个缺陷就是其固化时间过长。此外，提供具有在室温或分布 (dispensing) 温度下具有工业上可接受的使用寿命的树脂也一直存在问题。

通常，在接近室温下树脂在加入固化剂或催化剂时开始固化。这导致粘度增加，从而其可分布性下降。虽然在某种程度上可以通过使用液体固化剂或催化剂使粘度的增大减轻，但是液体催化剂倾向于减小潜伏期 (latency) 直到对于现在的生产要求而言在工业上是不切实际的程度。并且由于固体催化剂的存在经常改变组合物的流变性能以及降低流动性，因此固体催化剂 (例如咪唑 (imidazole)) 的加入限制了可应用性。

因此，至少是部分因为它们的延长了的固化时间和有限的使用寿命，使得某些微电子的生产线的生产能力受到限制。

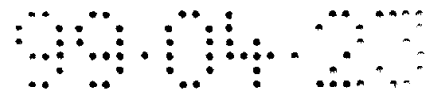
虽然看起来简单，但提高近来使用的充填密封材料的固化速度来解决这一问题通常会对其使用寿命产生不利的影晌。因此，如果使现在使用的充填密封材料具有更高的活性时，其使用寿命可能会进一步降低，因此不应鼓励制作具有更高活性的用于充填密封的热固性树脂组合物。

因此，一种既可以提供好的粘结性能同时又具有工业上很有吸引力的可在足够短的时间内流动和固化并且使用寿命又较长的充填密封材料组合物将会很受欢迎。

发明概述

本发明提供了一种用作充填密封组合物的热固性的树脂组合物，该组合物 (1) 快速填充半导体设备的未充满处空间，例如包括安装在载体基体上的半导体芯片的倒装法组件 (flip chip assembly) 的空间 (2) 通过短时间的热固化可使半导体牢固地与电路板连接并有较高的生产率，和 (3) 显示出优良的温差急变性质 (或热循环试验性能)。

本发明的在半导体设备和与半导体设备电连接的电路板之间用作充填密封材料的热固性树脂组合物包括一种环氧树脂组分和一种潜在



硬化剂组分。潜在硬化剂组分包括一种氰酸酯组分和一种咪唑(imidazole)组分。

通过使用本发明的热固性树脂组合物，半导体设备，例如倒装式接合组件，可以(1)快速安装并且由于提高了的固化速度和延长了的使用寿命而不会使生产线停工，和(2)通过组合物的短时间热固化而牢固地与电路板连接，并且得到的安装构件(至少部分是因为固化了的组合物)显示出优良的温差急变性质(或热循环试验性能)。

本发明的组合物除了密封未充满处之外，也可以用于微电子用途方面，例如 glob top、管芯连接(die attachment)以及其它希望热固性组合物有快速的固化时间和较长的使用寿命的应用。

在结合附图阅读了“本发明的详细说明”后，本发明的效果和优点将会更加清楚。

附图的简单说明

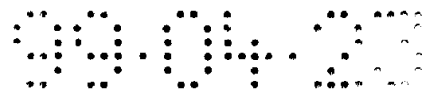
图 1 描述了已安装的结构的一个实例的截面图，其中本发明热固性树脂组合物用作充填密封材料。

本发明详细说明

如上所述，在半导体装置和与半导体装置电连接的电路板之间用作充填密封材料的本发明的热固性树脂组合物包括一种环氧树脂组分和一种潜在硬化剂组分。潜在硬化剂组分包括一种氰酸酯组分和一种咪唑(imidazole)组分。

通常，这种树脂组合物包括大约 100 重量份的环氧树脂组分和 0 到大约 30 重量份的潜在硬化剂组分，其中对于 0 到大约 30 重量份的潜硬化剂组分来说，0 到大约 15 重量份由氰酸酯组成，0 到大约 15 重量份由咪唑(imidazole)组分组成。合乎需要地是，潜在硬化剂组分中氰酸酯和咪唑(imidazole)组分每一种含量都应含有大约 4 重量份。

本发明的环氧树脂组分可以包括任何一种常见的环氧树脂。这种环氧树脂可以由至少一种多官能环氧树脂和任选的至少一种单官能环氧树脂组成。通常，多官能团环氧树脂的含量范围大约应为环氧树脂组分的 20 到 100 份。对于双酚 F 型环氧树脂，其合乎需要的量应在大



约 40 到 80 份。

如果有的话，单官能团环氧树脂通常应被用作活性稀释剂或交联密度改性剂。当这样的单官能团环氧树脂作为环氧树脂组分中的一部分时，其使用量大约应达到整个环氧树脂组分的 20% 重量。

这种单官能团环氧树脂应该含有一个带有大约为 6 到 28 个碳原子的烷基的环氧基，这种树脂的实例包括 C_6-C_{28} 烷基缩水甘油醚、 C_6-C_{28} 脂肪酸缩水甘油酯和 C_6-C_{28} 烷基酚缩水甘油醚。

这样的环氧树脂通常包括，但并不仅限于此，多元酚多缩水甘油醚，例如邻苯二酚、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'-二羟基二苯基砹、三(4-羟基苯基)甲烷、上述二酚的氯化物和溴化产物的多缩水甘油醚，酚醛清漆的多缩水甘油醚（即单元或多元酚与醛尤其是甲醛在酸催化剂存在下的反应产物），2 摩尔二酚醚酯化得到的二酚的多缩水甘油醚，其中二酚醚是 1 摩尔二卤代烷或二卤代二烷基醚酯化 2 摩尔芳烃羧酸的钠盐得到的（见英国专利 UK1,017,612，其公开的内容在本文中引用作为参考），以及通过缩合酚和至少含有两个卤原子的长链含卤素链烷烃得到的多酚的多缩水甘油醚（见英国专利 UK1,024,288，其公开的内容在本文中引用作为参考）。

其它适当的环氧化合物包括基于芳香胺和表氯醇的多环氧化合物，例如 N,N'-二缩水甘油基-苯胺、N,N'-二甲基-N,N'-二缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、N-二缩水甘油基-4-氨基苯基缩水甘油醚、以及 N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,3-亚丙基双-4-氨基苯甲酸酯。

多官能团的环氧树脂的实例包括双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂和甲酚清漆型环氧树脂。

适合用于本发明的环氧树脂是酚类化合物的多缩水甘油基衍生物，例如市场中可以得到的 Shell 化学公司的商品名为 EPON828、

EPON1001、EPON1009 和 EPON1031 的产品、Dow 化学公司的商品名为 DER331、DER332、DER334 和 DER542 的产品、以及日本 Nippon Kayaku 的 BREN-S。其它适合使用的环氧树脂包括从多元醇及其类似物和酚-甲醛清漆的多缩水甘油基衍生物制备的聚环氧化合物，其中酚-甲醛清漆的多缩水甘油基衍生物可以从市场中购自 Dow 化学公司的商品名为 DEN431、DEN438、和 DEN439 的产品。甲酚类似物也可以从市场中购自 Ciba-Geigy 公司的 ECN1235、ECN1273 和 ECN1299。SU-8 是一种 Interez 公司的双酚 A 型环氧酚醛清漆。胺、氨基醇和多羧酸的多缩水甘油基加合物也用于本发明，市场中可以得到的这种树脂包括 F. I. C. 公司的 GLYAMINE 135、GLYAMINE 125 和 GLYAMINE 115；Ciba-Geigy 公司的 ARALDITE MY-720、ARALDITE 0500 和 ARALDITE 0510 以及 Sherwin-Williams 公司的 PGA-X 和 PGA-C。

并且不同的环氧树脂组合用于本发明当然也是合乎需要的。

在选择用于本发明组合物中的环氧树脂组分的环氧树脂时，也应该考虑粘度及其它性质。

在潜在硬化组分中用作一种组分的氰酸酯可以从每一个分子上至少含有一个氰酸酯基并且通常可以用分子式 $\text{Ar}(\text{OCN})_m$ 表达的芳基化合物中选择，其中 m 是 2 到 5 的整数，Ar 是一个芳香基。芳香基 Ar 应含有至少 6 个碳原子，并且例如可以从芳香烃得到，例如苯、联苯、萘、蒽、芘或类似的化合物。芳香基 Ar 也可以从分子中至少有两个芳环彼此通过一个桥基相连的多核芳香烃中得到。也包括从清漆型酚醛树脂得到的芳香基—如这些酚醛树脂的氰酸酯。芳香基 Ar 也可以含有与环相连的非活性取代基。

这样的氰酸酯的实例包括，例如 1,3-二氰氧基苯、1,4-二氰氧基苯、1,3,5-三氰氧基苯、1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-, 2,6-或 2,7- 二氰氧基萘、1,3, 6,-三氰氧基萘、4,4'-二氰氧基-联苯；双(4-氰氧基苯基)甲烷和 3,3',5,5'-四甲基双(4-氰氧基苯基)甲烷、2, 2-二(3,5-二氯-4-氰氧基苯基)丙烷、2, 2-双(3,5-二溴-4-氰氧基苯基)丙烷、二(4-氰氧基苯基)醚、二(4-氰氧基苯基)硫醚、2,2-

二(4-氰氧基苯基)丙烷、三(4-氰氧基苯基)亚磷酸酯、三(4-氰氧基苯基)磷酸酯、二(3-氯-4-氰氧基苯基)甲烷、氰化酚醛清漆、1,3-二[4-氰氧基苯基-1-(甲基亚乙基)]苯和氰化双酚封端的聚碳酸酯或其它热塑性低聚物。

其它的氰酸酯包括美国专利 U.S. 4,477,629 和 4,528,366 公开的氰酸酯, 每一篇专利公开的内容在此特别引用作为参考、英国专利 U.K. 1,305,702 和国际专利 W085/02184 公开的氰酸酯, 每一篇公开的内容在此引用作为参考。当然, 本发明组合物的咪唑(imidazole)组分中这些氰酸酯相组合使用在此也是合乎需要的。

一种特别理想的用于本发明的氰酸酯可从纽约 Tarrytown 的 Ciba Geigy 公司购得, 商品名为 AROCY 366 (1,3-二[4-氰氧基苯基-1-(甲基亚乙基)]苯)。

潜在硬化剂组分的咪唑(imidazole)组分包括咪唑类化合物, 如咪唑及其衍生物, 如异咪唑(isoimidazole)、咪唑, 烷基取代咪唑, 例如 2-甲基-咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2,4-二甲基咪唑、丁基咪唑、2-十七碳烯基-4-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-十一碳烯基咪唑、1-乙烯基-2-甲基咪唑、2-正十七基咪唑、2-十一基咪唑、2-十七基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-丙基-2-甲基咪唑、1-氟乙基-2-甲基咪唑、1-氟乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氟乙基-2-十二烷基咪唑、1-氟乙基-2-苯基咪唑、1-胍胺基乙基(guanaminoethyl)-2-甲基咪唑和一种咪唑甲基咪唑加成物和一种咪唑和偏苯三酸的加成物、2-正十七烷基-4-甲基咪唑等, 通常在此的每一个烷基取代基含有达到大约 17 个碳原子, 理想的达到 6 个碳原子; 芳基取代咪唑, 例如苯基咪唑、苄基咪唑、2-甲基-4,5-二苯基咪唑、2,3,5-三苯基咪唑、2-苯乙烯基咪唑、1-(十二烷基苄基)-2-甲基咪唑、2-(2-羟基-4-叔丁基苯基)-4,5-二苯基咪唑、2-(2-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑、2-(3-羟基苯基)-4,5-二苯基咪唑、2-(对二甲胺基苯基)-4,5-二苯基咪唑、2-(2-羟基苯基)-4,5-二苯基咪唑、1,4-二(4,5-二苯基-2-咪唑)-苯、2-萘基-4,5-二苯基咪唑、

1-苄基-2-甲基咪唑、2-对-甲氧基苯乙烯基咪唑等，通常每一个芳基取代基含有达到大约 10 个碳原子，理想的达到大约 8 个碳原子。

当然，这些咪唑的组合作为本发明组合物的潜在硬化剂组分中的咪唑组分也是合乎需要的。

本发明的热固性树脂组合物可以是所有组分都混合在一起的单组分包装型，或是环氧树脂组分和潜在硬化剂组分单独放置使用时混合的两组分包装型。

使用过程中，本发明的热固性树脂组合物很容易地渗透流进电路板和半导体设备之间的空间，或者至少是在加热或使用条件下粘度降低因而可很容易地渗透和流动。

通常，理想的是通过选择不同组分的类型和比例以制备本发明的热固性树脂组合物以便使凝胶时间在大约 150° C 定在一特定时间（如 1 分钟或 2 分钟）。在这种情况下，在大约 6 小时后，本发明的组合物的粘度不应增加或无显著增加。有如此的凝胶时间，该组合物会相当快速地渗进电路板和半导体设备之间的空间（例如，100-200 μm），并且在没有观察到组合物粘度增加（会使组合物的应用效果更差）的情况下允许使更多的组件被填充。

任选地本发明的热固性树脂组合物还可以含有其它添加剂，如消泡剂、均涂剂、染料、颜料和填料。而且，如果不会对组合物所需性质带来不利影响，这些组合物也可含有光聚合抑制剂。

本发明的另一方面，提供了已填充的热固组合物。这些组合物，除了环氧树脂组分和潜在硬化剂组分外，还包括一种填料组分。这种填料组分降低吸湿性并有增加粘度的倾向。适当的填料组分包括二氧化硅、氧化铝、涂有二氧化硅的氮化铝、银片等。

通常，可以使用大约 0.1 到大约 300 份这种填料组分，理想的是大约 150 到 180 份。

参考图 1 显示了一个已安装好的结构（即倒装接合组件），其中本发明的热固性树脂组合物已使用并固化。

倒装接合组件 4 是通过连接半导体芯片 2（一个裸芯片）和载体基

体 1 (例如一个电路板) 并且用热固性树脂组合物 3 适当密封它们之间的空间形成的。这个半导体设备安装在载体基体 1 的预定位置上, 并且电极 5 和 6 通过适当的电连接件 7 和 8 例如焊接件进行电连接。为了提高稳定性, 半导体芯片 2 和载体基体 1 之间的空间用热固性树脂组合物 3 密封, 然后固化。固化了的热固性树脂组合物的产物应完全充满那个空间。

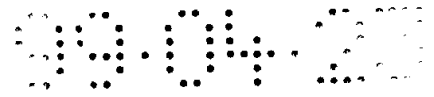
载体基体可以由 Al_2O_3 、 SiN_3 和富铝红柱石 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 的瓷基质、耐热树脂如聚酰亚胺、玻璃增强环氧树脂、通常也可用作电路板的 ABS 和酚醛树脂的基质或带、以及类似物构成。可以使用半导体芯片和载体基体之间的任何电连接, 例如高熔点焊剂或导电 (或各向异性) 粘剂、焊接丝等。为了使连接更容易进行, 可以形成隆起状电极。

在一个典型的安装过程中, 焊球 (例如以膏剂的形式 (in cream or form)) 可以印刷在载体基体的合适位置上并适当干燥去除溶剂。然后半导体芯片可以按照载体基体上的图案进行安装。然后该载体基体通过一个逆流炉融化焊剂与半导体芯片连接。而且, 焊剂可以在载体基体或半导体芯片上应用或形成。另一种方法, 该连接也可以通过使用导电粘剂或各向异导电性粘剂完成。

在半导体芯片与载体基体电连接后, 得到的结构通常进行连续性测试或相似测试。通过如此测试后, 半导体芯片可以按照下述方法用热固性树脂组合物固定。按照这种方法, 失败时, 半导体芯片在用热固性树脂组合物固定在载体基体上之前可除掉。

用适当的涂布工具, 例如给料器, 将本发明的热固性树脂组合物应用于电连接的半导体芯片的周围。组合物通过毛细管作用渗入载体基体和半导体芯片之间的空间。

然后, 热固性树脂组合物通过加热进行热固化。在加热的早期阶段, 热固性树脂组合物的粘度显著降低进而增加了流动性, 因此它更容易渗入载体基体和半导体芯片之间的空间。而且, 通过预热载体基体, 热固性树脂组合物可完全渗入载体基体和半导体芯片之间的整个空间。



对于在本发明中的应用，固化了的本发明热固性树脂组合物的反应产品显示出优良的粘合力、耐热性和电学性质以及可以接受的力学性质（例如抗挠曲开裂性）、耐化学品性、防湿性等。

热固性树脂组合物的使用量应合适调整以便几乎完全充满载体基体和半导体芯片之间的空间，当然该量可以依据使用情况而定。

本发明的热固性树脂组合物通常可以加热到大约 120°C 到 180°C 之间固化大约 0.5 到 30 分钟的时间。然而，通常在使用了组合物之后，大约 1 分钟初始固化时间预处理组合物， 150°C 下约 15 分钟之后观察到完全的固化。因此本发明的组合物可以在相当温和的温度和短时间固化的条件下使用，并且由此可获得非常高的生产率。

参考下述实施例将更容易地理解本发明。

实施例

在这些实施例中，制备了本发明的组合物，并且与没有氰酸酯潜在硬化剂组分的组合物对比做了性能评价，结果如下。

实施例 1

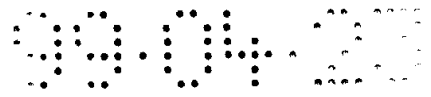
热固性树脂组合物 - -1 分钟凝胶时间

A. 在一个敞口容器中，将包括 92 重量份的双酚 F 型环氧树脂的环氧树脂组分和包括 4 重量份的 2-乙基-4-甲基咪唑(imidazole)和 4 重量份的 1,3-二[4-氰氧基苯基-1-(甲基亚乙基)]苯作为氰酸酯树脂（可以从市场中购自 Ciba-Geigy, 商品名为 AROCY 366）的潜在硬化剂组分室温下通过搅拌混合大约 10 分钟，制备了本发明的用作充填密封材料的热固性树脂组合物。

尽管组合物制成时才使用，但它可以在约 -20°C 下保存大约 3-6 个月而粘度不增加。

组合物制成后，可以转移到由非活性塑料制成的 10ml 注射器中，然后通过 12G 注射器针将这种组合物注入先前已组装好的载体基体和半导体芯片之间的连接处。至此，组合物就用作电焊接连接处的密封材料。

给料完毕后，将该组件转移到温度保持在大约 150°C 的烘箱中。



大约 1 分钟后，组合物初步固化，并且在该温度下此后大约 15 分钟完全固化。

与上述制作过程完全独立，将该组合物置于一对搭接剪切（lap shears）用试样之间并且按上述组件同样的方式固化。将粘结的搭接剪切试样从烘箱中取出并冷却至室温，在该温度下评价其粘结强度。发现该固化组合物具有大约 1660psi 的搭接剪切强度，这对于组合物设计的微电子应用是可以接受的。

关于贮藏期的稳定性，如上所述组合物的凝胶时间定在 150° C 下 1 分钟。这种组合物据观察室温下 6 小时粘度不产生增加；大约 15 小时后观察到粘度大约增加 52%；并且大约 24 小时后观察到粘度大约增加 88%。

B. 制备了不加氰酸酯的对比组合物。该组合物包括 96.5 份双酚 F 型环氧树脂和 3.5 份 2-乙基-4-甲基咪唑(imidazole)。这种组合物在 150° C 下凝胶时间也定在大约 1 分钟。搭接剪切强度大约为 1670psi。

用上述方法施加这种组合物，室温下大约 6 小时后观察到粘度增加了大约 13%；大约 15 小时后增加大约 153%并且 24 小时后大约增加 267%。

因此，可以看出本发明的组合物中，关于室温下降低粘度对时间的增加，氰酸酯组分的存在对于保持有效的使用期有显著的影响。

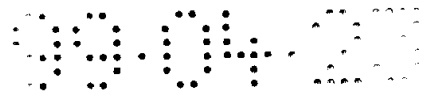
实施例 2

热固性树脂组合物 --2 分钟凝胶时间

A. 在一个敞口容器中，将包括 88 重量份的双酚 F 型环氧树脂的环氧树脂组分和包括 8 重量份的 2-乙基-4-甲基咪唑(imidazole)和 4 重量份的 1,3-二[4-氰氧基苯基-1-(甲基亚乙基)]苯作为氰酸酯树脂 (AROCY 366) 的潜在硬化剂组分室温下通过搅拌混合大约 10 分钟，制备了本发明的用作充填密封材料的热固性树脂组合物。

尽管组合物制成时才使用，但它可以在约 -20° C 下保存大约 3-6 个月而粘度不增加。

组合物制成后，将组合物转移到由非活性塑料制成的 10ml 注射器



中，并且通过 12G 注射器针将这种组合物注入先前已组装好的载体基体和半导体芯片之间的连接处以用作电焊接连接处的密封材料。

注射完毕后，将该组件转移到温度保持在约 150° C 的烘箱中。大约 2 分钟后，组合物初步固化，并且在该温度下此后大约 15 分钟完全固化。

将该组合物也置于一对搭接剪切 (lap shears) 用试样之间并且按上述组件同样的方式固化 (如实施例 1)。将该搭接剪切试样从烘箱中取出并冷却至室温，在该温度下测试其粘结强度。发现该固化组合物具有大约 1620psi 的搭接剪切强度，这对于组合物设计的微电子应用是可以接受的。

关于贮存期的稳定性，如上所述，该组合物的凝胶时间定在 150° C 下 2 分钟。这种组合物据观察室温下 6 小时粘度大约增加了 3%；大约 15 小时后粘度大约增加了 10%；并且大约 24 小时后粘度大约增加了 20%。

B. 制备了不加氰酸酯的对比组合物。该组合物包括 97.5 份双酚 F 型环氧树脂和 2.5 份 2-乙基-4 甲基咪唑(imidazole)。这种组合物在 150° C 下凝胶时间也定在大约 2 分钟。其搭接剪切强度大约为 1600psi。

这种组合物按照上述相同的方法使用，并且室温下大约 6 小时后粘度增加了大约 16%；在大约 15 小时后增加大约 82%，并且 24 小时后大约增加 162%。

因此，可以看出本发明的组合物中，关于室温下降低粘度对时间的增加，氰酸酯的存在对于保持有效的使用期有显著的影响。

说明书附图

