[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C09J201/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99101358.1

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1174070C

[22] 申请日 1999.1.22 [21] 申请号 99101358.1

[30] 优先权

[32] 1998. 1.23 [33] US [31] 09/012354

[71] 专利权人 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 吴 冰 T. G. 科斯特洛

K. M. 琼

审查员 吴红秀

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 用于微电子器件的小粒度粘合剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种从至少一种有机聚合物树脂、无机填料和挥发性液体制备的改进的粘合剂组合物，其中该液体和有机聚合物树脂是基本上各自互不相溶的；且其中改进之处包括所述至少一种有机聚合物树脂必须以粒度为 25 微米或更小的颗粒形式存在。 如此制得的粘合剂组合物可以用在粘接到金属基质上的 10.16mm ×10.16mm(400 密耳 ×400 密耳)的芯片上，而不会产生明显的脱层现象。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种从 11～37 体积%的至少一种有机聚合物树脂、24～37 体积%的无机填料和挥发性液体制备的改进的粘合剂组合物，其中该挥发性液体和有机聚合物树脂是基本上各自互不相溶的；且其中改进之处包括所述至少一种有机聚合物树脂必须以粒度为 25 微米或更小的颗粒形式存在。

2. 按照权利要求 1 的粘合剂组合物，其中该有机聚合物树脂是一种热塑性聚合物、热固性聚合物，或热固性聚合物与热塑性聚合物的组合。

3. 按照权利要求 2 的粘合剂组合物，其中该有机聚合物树脂的含量为组合物总体积的 13～29%。

4. 按照权利要求 3 的粘合剂组合物，其中该热固性树脂和热塑性树脂的粒度小于 15 微米。

5. 按照权利要求 4 的粘合剂组合物，其中该热固性树脂的粒度小于 5 微米。

6. 一种电子电路组件，其中包含 10.16mm × 10.16mm 尺寸或更大的半导体芯片，该芯片用一种粘合剂组合物粘接到基质上，该粘合剂组合物是从 11～37 体积%的至少一种有机聚合物树脂、24～37 体积%的无机填料和挥发性液体制备的，其中该液体和有机聚合物树脂是基本上各自互不相溶的；且其中该至少一种有机聚合物树脂是以粒度为 25 微米或更小的颗粒形式存在的。

7. 权利要求 7 的电子电路组件，其中该基质是金属基质。

用于微电子器件的小粒度粘合剂组合物

本发明涉及用于微电子器件的小粒度粘合剂组合物。

美国专利5,488,082披露，从至少一种有机聚合物树脂、无机填料和挥发性液体可以制得一种用于将硅片连接在陶瓷基质的粘合剂膏，其中所述树脂与填料以小得足以通过325目筛孔的颗粒形式存在，且其中所述挥发性液体和有机聚合物树脂互不相溶。

该聚合物优选地是一种热塑性聚合物，但也可以是热塑性聚合物和热固性聚合物的组合物，只要能保持该共混物中的热塑性能就行。有机聚合物树脂的最大粒度是能够通过325目筛孔，优选能够通过400目筛孔的粒度。

这种膏状组合物用于将半导体集成电路块或芯片连接到基质上。将这种膏状物涂布到基质表面上，形成粘合线，然后将半导体组件置于该粘合线上，使得膏状物处于芯片和基质之间。然后将这种电子组件在足够高的温度下加热一段足够的时间，使热塑性树脂软化，变成流体，并使液体从膏状物中蒸发出来。再将该组件冷却至低于该热塑性聚合物变为固体的温度，从而将微电路粘接在该基质上。使用这种粘合剂膏的优点在于粘合线中没有空隙。粘合线中存的空隙最终会导致粘合失败。

用这种膏状物作为芯片粘接组合物进行试验，将8.6mm×8.6mm（350密耳×350密耳）硅片（半导电体芯片）粘接到陶瓷基质上。然而，这种组合物用在金属基质或较大尺寸的芯片上，尤其用在尺寸为10.16mm×10.16mm（400密耳×400密耳）或更大尺寸的半导体芯片上时，显示出有限的利用率。当这些先有技术的粘合剂膏用在上述尺寸的芯片上时，尤其用在粘接到金属基质的大尺寸芯片上时，在粘合剂固化期后芯片会从基质上脱层或脱离。大尺寸芯片使得挥发性液体更难以逸出，从而产生空隙。还有，金属基质与芯片的热膨胀系数（CTE）之差较大。CTE的这种不一致性使得芯片与基质之间的粘合处于恒定的应力下，因而会导致芯片翘曲和脱层。大尺寸芯片和金属基质这两个因素结合起来，几乎必然导致芯片从基质上脱离。

脱层是一个关键问题，尤其对于高功率电路，因而也是对于产生高热的应用场合更是如此。在某些情况下，即使有一定程度的脱层，微电路技术硅块或硅片也仍然能成功地粘接到基质上。然而，当有高热量产生时，即使极少量的从基质上的脱层也会降低粘合剂将电路中产生的热量传输到基质上的能力。最终可能导致器件损坏。因此，仍然需要有一种改善的粘合剂组合物，用于将半导体硅片，尤其大硅片粘接到基质上，特别是粘接到金属基质上。

本发明涉及一种从至少一种有机聚合物树脂、无机填料和挥发性液体制备的改进的粘合剂组合物，其中该液体和有机聚合物树脂是基本上各自互不相溶的；且其中改进之处包括所述至少一种有机聚合物树脂必须以粒度为 25 微米或更小的颗粒形式存在。如此制得的粘合剂组合物可以用在粘接到金属基质上的 10.16mm × 10.16mm（400 密耳 × 400 密耳）的芯片上，而不会产生明显的脱层现象。

本发明的另一个具体实施方案是一种电子电路组件，其中包含 400 密耳 × 400 密耳尺寸或更大的半导体芯片，该芯片用一种粘合剂组合物粘接到基质上，该粘合剂组合物是从至少一种有机聚合物树脂、无机填料和挥发性液体制备的，其中该液体和有机聚合物树脂是基本上各自互不相溶的；且其中该至少一种有机聚合物树脂是以粒度为 25 微米或更小的颗粒形式存在的。

对本说明书来说，如果该树脂不能明显溶于该液体中，且如果该液体不能明显溶于该树脂中的话，则该有机聚合物树脂将被认为基本上不溶于该挥发性液体中，明显溶解是指可溶部分小于 20％，优选少于 10％。

本发明的改进的粘合剂组合物的各组分在美国专利 5,488,082 中已有详述，该专利全文并入本说明书中作为参考。简言之，这些组分是有机聚合物树脂、无机填料和不能作为该聚合物树脂溶剂的挥发性液体。

可用于本发明的聚合物树脂包括适合于所要求的终端用途的任何热固性或热塑性有机聚合物或热固性和热塑性有机聚合物的任何组合。优选的热塑性有机聚合物在从约室温到微电路电子元件工作时的周围温度的温度下将是一种固体，而且在加热至温度高于微电路电子元件 2 时的温度时会发生软化，变成足以产生元件之间的粘合剂粘合的流体。优选的热固性有机聚合物在固化前的熔点或玻璃化转变温度为 35－200℃，优

选 50－100℃，固化反应开始温度为 35－200℃，优选 50－150℃，固化后会硬化成一种热固性材料，为粘合剂提供尺寸稳定性和耐热性。

例示性的和适用的热塑性聚合物是聚苯硫醚、聚醚砜、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚砜、聚缩醛、聚卤乙烯、聚烯烃、卤化聚烯烃、丙烯酸类聚合物、乙烯基聚合物和热塑性环氧树脂。聚合物可以是上述热塑性聚合物的共聚物或上述热塑性聚合物与其它适用的热塑性聚合物的共聚物。有代表性的聚酰胺包括聚（六亚甲基己二酰胺）、聚ε－己内酰胺、聚（六亚甲基邻苯二甲酰胺和间苯乙甲酰胺）。有代表性的聚酯包括聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。

虽然任何已知的和用于特定终端用途的热固性聚合物都可以使用，但是优选的热固性聚合物是环氧化物。

适用的无机填料的含量为至多 40％体积。优选的无机填料包括银、金、铜、镍和这些金属的合金；氧化铝、氧化铍、二氧化硅、碳化硅、石墨、碳化钨、钛酸钡、氮化硼、氮化铝和金刚石。对于导电芯片连接用粘合剂，优选的填料是银的片状粉末、它典型地是粒度为 25 微米或更小的市售商品。优选的是，所用的任何填料，其粒度应为 25 微米或更小。

挥发性液体的作用是使有机聚合物树脂和无机填料悬浮，以利于分散和施涂。优选的液体是非极性的，其室温蒸气压小于约 50Hg，且表面张力小。有代表性的液体是脂族烃类、芳族烃类，和二醇的醚类及它们的衍生物。

有机的一种或多种聚合物的粒度为 25 微米或更小。以微米表示的粒度与筛目的对照是，45 微米粒子大约相当于 325 筛目，40 微米粒子大约相当于 400 筛目，而 25 微米粒子则大约相当于 500 筛目。当粒度减少至 25 微米或更小时，就意外地发现，10.16mm × 10.16mm（400 密耳 × 400 密耳）或更大的大半导体芯片可以被粘接到金属基质上，而不会在经受固化后从基质上发生明显的脱层现象。金属基质可以是目前工业上所使用的任何一种，例如铜和镀银的铜。

对本说明书来说，明显脱层是指从基质上脱离的芯片表面积超过 25％。固化通常在 100°－200℃的温度范围进行。当使具有相同化学组成的组合物，但粒度大于 25 微米时，10.16mm × 10.16mm（400 密耳 × 400 密耳）的芯片在固化期后显示出明显的从基质上脱层的现象，即脱层面积超过 25％。

本发明的粘合剂组合物是通过将各组分置于本技术中制备膏状物用的已知设备中进行混合而制备的。混合顺序并不严格：所有组分可以在一起混合，或者可先将一些组分进行预混，然后再加入其余组分，以制备膏状物。所制备的组合物，在固化之前，应含有约24－37％体积的无机填料，和11－37％体积、优选13－29％体积的有机聚合物树脂，其余为挥发性液体和任何的添加剂。

除了上述主要组分以外，该粘合剂组合物还可含有极少量的添加剂，例如粘合促进剂、热稳定剂、抗氧剂、增粘剂，和粘度调节聚合物。优选的粘度调节聚合物是苯乙烯－b－乙烯（乙烯－共－丙烯）嵌段共聚物；类似的共聚物是如本技术中所用的已知共聚物，例如（苯乙烯－共－乙烯）－b－（丁烯－共－苯乙烯）嵌段共聚物也是适用的。添加剂的选择和用量对于本技术中的技术人员来说应该是知道的。

本说明书中所述的粘合剂组合物可以用来将微电路电子元件粘接到基质上，并在本技术中显示出具有为此目的的足够的粘合强度。实施例表明本发明的改进组合物用于大半导体芯片时显示出优异的性能，即在粘剂固化后芯片不会从金属基质上脱离开。

实施例

按照本说明书所述方法用表1所列组分制备粘合剂组合物。

表1

组分	制造厂家,产品号或商品名	在组合物中所占体积百分数
热塑性聚酯	Bostik公司,5164	5.3%
热固性聚酯	Tomoegawa纸业有限公司,P01CW06P	16.8%
烃类溶剂	埃克森化学公司,Norpar 15	47.6%
粘度调节剂	壳牌化学公司,Kraton G1702	0.85%
银片状粉末	Degussa, SF80	14.74%
银片状粉末	Chemet, LA113	14.74%

用粒度不同的热固性和热塑性聚合物制备本配方的若干个试样。将这些配方分配在镀银的铜引线框上，然后将10.16mm×10.16mm（400密耳×400密耳）的芯片和12.7mm×12.7mm（500密耳×500密耳）的芯片置于与该粘合剂的接触中。用于试验各配方的芯片数目从5至14不等。

将芯片和引线框组件置于程控烘箱中，烘箱中的温度在30分钟内从100℃升至200℃，然后在200℃保持15分钟。固化后的组件从烘箱取出，冷却至室温。用Sonix公司制造的Acoustic Microscope（声响显微镜）检查脱层情况，用这种仪器可以观察芯片与基质之间的界面脱层水平。脱层水平以占芯片总面积的百分数表示。

各试样所用的热固性和热塑性聚合物的粒度、所试验的芯片数目以及脱层率列于表2。脱层以试验数目显示出脱层的芯片数目记录，并按界面脱层百分数分成几组。例如在“至多75%”脱层这项下的“3/12”这一项表示12个芯片中有3个芯片显示出在芯片与基质之间的界面面积脱层率至多为界面的75%。

表2

试样	芯片尺寸	粒度（微米）		脱层率		
	mm × mm（密耳 × 密耳）	热固性	热塑性	0%	至多75%	>75%
A	10.16 × 10.16（400 × 400）	<45	<45	2/12	3/12	7/12
B	10.16 × 10.16（400 × 400）	15-25	<45	1/13	2/13	10/13
C	10.16 × 10.16（400 × 400）	15-25	15-25	14/14	0/14	0/14
E	10.16 × 10.16（400 × 400）	<15	<15	11/11	0/11	0/11
F	12.7 × 12.7（500 × 500）	<5	<15	11/11	0/11	0/11
C	12.7 × 12.7（500 × 500）	15-25	15-25	0/5	0/5	5/5
E	12.7 × 12.7（500 × 500）	<15	<15	1/5	1/5	3/5
F	12.7 × 12.7（500 × 500）	<5	<15	5/5	0/5	0/5

这些数据表明就金属基质上的大芯片的脱层而言，较小的粒度，25微米或更小，可以给出优异的结果。