

公告本

發明專利說明書

100年6月23日修正替換頁

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95107344

※ 申請日期：95.3.6

※IPC 分類：C09J 9/02, 133/00, 163/00

一、發明名稱：(中文/英文)

低應力導電性黏著劑

LOW STRESS CONDUCTIVE ADHESIVE

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

漢高股份有限兩合公司

HENKEL AG & CO. KGAA

代表人：(中文/英文)

1. 彼德斯/PETERS

2. 古肯/KUCKEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國杜塞爾道夫漢高街 67 號

HENKELSTRASSE 67, D-40191 DUESSELDORF, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

三、發明人：(共2人)

姓 名：(中文/英文)

1. 鄭志明/CHENG, CHIH-MIN

ID : P120124380

2. 安德魯/COLLINS, ANDREW

國 籍：(中文/英文)

1. 為中華民國/TAIWAN, REPUBLIC OF CHINA

2. 為美國/U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；西元 2005 年 03 月 07 日；11/073,778

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種低應力導電性薄膜或膏狀物黏著劑，其包含 a) 一種或多種官能性丙烯酸系共聚物或三元共聚物；b) 環氧樹脂；以及 c) 導電性填料。亦可使用其他成分，例如黏附促進劑及導電性增強劑。導電性薄膜或膏狀物黏著劑提供比習知的撓性薄膜黏著劑更高的黏附強度以及比現存的高黏附強度導電性薄膜更低的黏著元件間應力。

六、英文發明摘要：

A low stress conductive film or paste adhesive that comprises a) one or more functional acrylic copolymers or terpolymers; b) epoxy; and c) conductive filler. Additional ingredients, such as adhesion promoters and conductivity enhancers may also be utilized. The conductive film or paste adhesive provides higher adhesion strength than traditional flexible conductive film adhesives and a lower stress between the bonded components than the existing high adhesion strength conductive films.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (無) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於適用於作為微電子裝置或半導體封裝體中之導電性材料之組成物，俾提供電性安定的互連線。

【先前技術】

導電性組合物係用於製造及組裝半導體封裝體和微電子裝置中之許多目的。舉例來說，導電性黏著劑係用以黏著積體電路晶片於基板(模片貼附黏著劑)或黏著電路組件於印刷線路板(表面裝配導電性黏著劑)。

遍及供焊接元件於基板之電子工業所用之領先技術係使用金屬焊料合金，即含有 63 重量%錫和 37 重量%鉛之所謂的共熔焊料。其係於膏狀物或焊料預成型物形式加熱至超過其熔點(183°C)以使焊料膏熔化及形成接點而施於電路板。另外，電路板通過焊料的熔波以形成接點，俾將電元件黏著於電路板。於每一例中，使用助熔材料以從金屬表面去除表面氧化作用，並且使熔化的焊料牢固地黏著於表面以及形成具有極佳耐衝擊性之可靠的焊點。雖然焊料技術已存在幾十年，但其具有若干缺點。於合金中之鉛是不符合環保的。已提出許多環境法規以加重負擔、限制或禁止於電子焊料中使用鉛。其次，高製程溫度需要使用更昂貴的熱安定性基板，並且無法配合電子工業中變得更普遍之撓性基板。另一缺點為於回焊程序(為昂貴且無效率的程序)之後從助熔材料清潔殘餘物之額外步驟。

因無鉛、低處理溫度及簡化的組裝方法(不需焊料助溶

劑及接續的助熔劑清潔步驟)之緣故，導電性黏著劑提供若干優於習知焊料組件之優點。導電性黏著劑之所需性質為長的室溫工作壽命、相當低的硬化溫度及相當短的硬化時間、良好的絲網印刷用流變性、當硬化時之充足的攜帶電流之導電性、當硬化時可接受的對基板黏附性、高溫下安定的電阻性及長期濕度以及良好的衝擊強度。導電性黏著劑特別適用於欲供許多微波應用(需要黏著 FR4 或陶瓷電路板於具有鋁或銅核芯之金屬基板)之大面積組件。於此等應用中，導電性黏著劑提供電完整性、黏著性一致性以及改良的散熱性，俾確保與管理需求之順應性、使損失減至最少、使高頻率數位信號失真減至最少以及對於接地平面之低阻抗。

有兩種常用的導電性黏著劑、薄膜及膏狀物。薄膜黏著劑係用作低溫程序之焊料代替物，並且於電路板與金屬襯墊之間產生一致的接地路徑。因黏著線厚度一致性、低流動性值及可用作經細的模切部件之緣故，薄膜導電性黏著劑對於大面積組件而言是較佳的。薄膜黏著劑係由最終組裝者於具有預切割為所欲的 PCB 尺度之 B 階段條件下接收。載體基板(通常為 MYLAR)係自薄膜去除，將薄膜置於欲黏著的基板之間，並且於升高的溫度和壓力條件下使封裝體黏著在一起。再者，由於薄膜黏著劑具有比膏狀物黏著劑遠更高的黏度，當薄膜貯存於室溫下一段延長的期間時，填料之沉降作用不是被關心的事。

一種圍繞薄膜黏著劑的問題為其撓性。具有高強度之薄膜黏著劑通常為具有有限撓性之高模量黏著劑。因電路

板與金屬散熱器於硬化後之熱膨脹係數之極大差異之故，此等具有高模量和高交聯密度之薄膜產生高應力條件。高應力的結果係為最終組件中之高度的翹曲變形。提供低應力之薄膜黏著劑通常具有較低模量以及較低黏附強度。因此，市售的撓性薄膜具有比非撓性薄膜更低的黏附強度。

膏狀物導電性黏著劑亦可用以使大面積黏著在一起，尤其是倘若將黏著劑絲網印刷於基板上時。絲網印刷使得高體積製造以及限制廢料成為可能。膏狀物導電性黏著劑亦可為可 B 階段的，故可依照類似薄膜之方式預施敷於元件上、貯存以及接著加熱以供最終黏著之用。必須監測膏狀物黏著劑的流變性，俾確保黏著劑正確沉積於電路板上。同樣地，必須監測膏狀物的流變性，俾防止 B 階段或硬化期間滲出或落下。

因此，提供可賦予低應力和高黏附性之導電性薄膜和膏狀物黏著劑，以形成用於半導體封裝應用之安定性組件，將是有利的。有利的是，相較於高強度薄膜黏著劑，此黏著劑將具有較優的對一般撓性薄膜黏著劑之黏附性以及較優的應力減少率。

【發明內容】

發明概述

本發明為一種低應力等向性的導電性薄膜或膏狀物黏著劑，其包含 a) 一或多種官能性丙烯酸系共聚物；b) 環氧樹脂；以及 c) 導電性填料。亦可使用其他成分，例如黏附促進劑、硬化劑及導電性增強劑。本發明之導電性薄膜黏

著劑提供比習知的撓性薄膜黏著劑更高的黏附強度以及比現存的高黏附強度導電性薄膜更低的黏著元件間應力。

發明詳述

本發明之導電性黏著劑包含 a)一或多種官能性丙烯酸系共聚物或三元聚合物；b)環氧樹脂；以及 c)導電性填料。於較佳具體例中，亦可含有一或多種黏附促進劑、硬化劑及導電性增強劑。於指出官能性丙烯酸系共聚物之情形下，應瞭解官能性丙烯酸系亦包含三元聚合物。

本發明之官能性丙烯酸系共聚物可溶於塗料溶劑中，因而使得低應力、高強度薄膜形成或膏狀物黏著劑成為可能。較佳的丙烯酸系共聚物為飽和聚合物，因而比典型的橡膠增強樹脂(例如羧基封端的丁二烯腈橡膠)更耐氧化、老化及退化。共聚物之組成物較佳為丙烯酸丁酯-乙基丙烯腈或丙烯酸丁酯-共-乙基丙烯腈或丙烯酸乙酯-丙烯腈，俾提供高分子量聚合反應。共聚物較佳具有羥基、羧酸、異氰酸酯或環氧基官能度，俾改良溶劑和環氧基相容性。共聚物的分子量是高的，並且較佳為在約 200,000 至約 900,000 之範圍內。共聚物的玻璃轉變溫度(Tg)相對於室溫是低的，並且較佳係於約 30°C 至約 -40°C 之範圍內。雖然可利用許多官能性丙烯酸系共聚物，但較佳的官能性丙烯酸系共聚物微市售自日本大阪之 Nagase Chemtex Corporation 之 TEISAN RESIN SG80H。

用於本發明之較佳的環氧樹脂包含雙酚 A 和雙酚 F 之單官能及多官能縮水甘油基醚、脂族及芳族環氧化物、飽

和或不飽和環氧化物或環脂族環氧樹脂或其組合。最佳的環氧樹脂為雙酚 A 型樹脂。此等樹脂通常係經由一莫耳雙酚 A 樹脂與二莫耳表氯醇之反應而製得。另一較佳類型的環氧樹脂為環氧基酚樹脂。環氧基酚樹脂通常經由酚系樹脂與表氯醇之反應而製得。二環戊二烯-酚環氧樹脂、萘樹脂、環氧基官能的丁二烯丙烯腈共聚物、環氧基官能的聚二甲基矽氧烷、環氧基官能的共聚物以及其混合物係為其他類型之可使用的環氧樹脂。市售的雙酚 F 型樹脂係以品名 8230E 市售自 CVC Specialty Chemicals, Maple Shade, New Jersey 以及以品名 RSL1739 市售自 Resolution Performance Products Ltd.。雙酚 A 型環氧樹脂係以 EPON 828 市售自 Resolution Performance Product, 並且雙酚 A 與雙酚 F 之摻合物係以品名 ZX-1059 市售自 Nippon Chemical Company。

導電性材料可包含導電性填料。例示的導電性材料為銀、銅、金、鈮、鉑、碳黑、碳纖維、石墨、鋁、氧化鈮、錫、塗銀銅、塗銀鋁、鈹、錫、鈹-錫合金、塗金屬的玻璃球、塗銀纖維、塗銀球、摻銻的氧化錫、碳奈米管、導電性奈米填料、導電性氧化物及其混合物。

視情況，必要時可添加適合的流動添加劑、黏附促進劑、導電性添加劑、硬化劑以及流變性修飾劑。視情況選用的流動添加劑包含矽酮聚合物、丙烯酸乙酯/丙烯酸 2-乙基己酯共聚物、酮肟的酸式磷酸酯之烷醯基銨鹽或其混合物。適合的黏附促進劑包括不同形式的矽烷。適合的流變性修飾劑包含熱塑性樹脂，並且較佳為聚乙烷基乙縮醛。適合的導電性添加劑包含酸酐、戊二酸、

檸檬酸、磷酸以及其他酸觸媒。適合的硬化劑包含(但不限於)路易士酸、酸酐、胺類、咪唑、二氰基二醯胺及其混合物。

本發明之本具體例之等向性導電性黏著劑含有至多約 4 至 19 重量%官能性丙烯酸系共聚物、約 60 至 95 重量%導電性填料、約 1 至 10 重量%環氧樹脂、約 0 至 10 重量%硬化劑、約 0 至 5 重量%導電性添加劑以及約 0 至 5 重量%黏附促進劑、流動添加劑、流變性修飾劑或其他添加劑(合計為 100 重量%)。較佳為，官能性丙烯酸系共聚物之存在量係在約 12 至 18 重量%範圍內，導電性填料之存在量係在約 70 至 90 重量%範圍內，環氧樹脂之存在量係在約 2 至 8 重量%範圍內，硬化劑之存在量係在約 0.1 至 3 重量%範圍內，導電性添加劑之存在量係在約 0.01 至 1 重量%範圍內，以及其他添加劑之存在量係在約 0 至約 5 重量%範圍內。

【實施方式】

本發明可經由以下實施例進一步說明。根據本發明之官能性丙烯酸系共聚物係以表 1 中之成分調配之。

表 1. 官能性丙烯酸系共聚物調配物 A

成分	含量(重量%)
官能性丙烯酸系共聚物	15.30
環氧樹脂 ¹	3.82

二 氰 基 二 醯 胺	0.78
導 電 性 促 進 劑	0.10
銀 填 料	80.00

¹RSL-1462 DGEA 環 氧 樹 脂 ， 市 售 自 Resolution Performance Products 。

連同市售的高黏附強度環氧樹脂及低應力環氧樹脂之效能，一起測試表 1 之調配物 A 的效能。所測試之高黏附強度環氧樹脂(比較例 A)為 CF3350(市售自 Emerson & Cuming)，並且所測試之低應力環氧樹脂(比較例 B)為 8450WL(市售自 Al Technologies)。此等試驗的結果係顯示於表 2 中。

表 2. 黏 著 組 成 物 效 能

黏 著 劑	模 片 剪 切 黏 附 力 (陶 瓷 對 陶 瓷) (0.3 mm×0.3 mm)	翹 曲 變 形 (LTCC 對 鍍 Au 的 Cu) (密 耳)	於 暴 露 於 260℃ 峰 值 回 焊 溫 度 曲 線 後 之 模 片 剪 切 黏 附 力	於 暴 露 於 260℃ 回 焊 程 序 後 之 黏 著 線 完 整 性 (分 層 或 極 佳 黏 附 力)
比 較 例 A	>50	>4	>50	合 格
調 配 物 A	19	1.5	25	合 格
比 較 例 B	17	0.5	14	不 合 格

如表 2 中所示，相較於實施例 B，含有官能性丙烯酸系共聚物之試樣產生較優的強度以及較優的黏著線完整性。於組件暴露於回焊程序溫度之後，黏附強度之保留於

表 2 中是明顯的。強度保留是必要的，因為此等黏著劑可用以黏著未佔滿的基板。以元件佔滿電路板係以焊接法進行，因而黏附強度之保留對於黏著線完整性而言是重要的。比較例 B 於暴露於回焊溫度期間表現不佳。明顯的是黏附強度的降低以及暴露後之黏著線完整性的變化。相較於比較例 A，測試用調配物亦產生明顯的曲率(應力)降低。可獲致應力降低，而不會於暴露於回焊程序之後喪失黏著完整性。

熟悉本技藝之人士當可明白，本發明可施以許多修飾及變化，然皆不脫本發明之精神及範圍。此中所述之特殊具體例僅透過實施例提供，並且本發明僅受限於如附申請專利範圍以及相當於此等申請專利範圍之完整範圍。

公告本

專利申請案第 95107344 號
ROC Patent Application No. 95107344
修正之申請專利範圍中文替換本一附件(五)
Amended Claims in Chinese - Encl. (V)
(民國 101 年 9 月 4 日 送呈)
(Submitted on September 4, 2012)

十、申請專利範圍：

1. 一種用於微電子裝置之組成物，其包含：
 - (a)官能性丙烯酸系共聚物或三元共聚物，其中該官能性丙烯酸系共聚物或三元共聚物具有羥基、羧酸、異氰酸酯或環氧基官能度，及 Tg 於 30°C 至 -40°C 之範圍，及其存在量為自 4 至 19 重量%；
 - (b)環氧樹脂，其存在量為自 1 至 8 重量%；
 - (c)導電性填料，其存在量為自 60 至 95 重量%；
 - (d)固化劑，其使該組成物熱固化；及
 - (e)導電性添加劑，其存在量為 0.01 至 1 重量%。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之組成物，進一步包含一或多種固化劑，其存在量為 0.1 至 3 重量%。
- 3.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該官能性丙烯酸系共聚物或三元共聚物具有分子量係於約 200,000 至約 900,000 範圍內。
- 4.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該導電性填料係選自由銀、銅、金、鈮、鉑、碳黑、碳纖維、石墨、鋁、氧化銦錫、塗銀銅、塗銀鋁、鈹、錫、鈹-錫合金、塗金屬的玻璃球、塗銀纖維、塗銀球、摻銻的氧化錫、碳奈米管、導電性奈米填料、導電性氧化物及其混合物所組成之群。
- 5.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該環氧樹脂係選自由雙酚 A 和雙酚 F 之單官能及多官能縮水甘油基醚、脂族及芳族環氧化物、飽和及不飽和環氧化物、環脂族環氧樹脂及其混合物所組成之群。

- 6.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該導電添加劑選自由流動添加劑、黏附促進劑及流變性修飾劑所組成之群。
- 7.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該組成物係為低應力薄膜導電性黏著劑。
- 8.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該組成物係為可經 B 階段作用。
- 9.一種黏著電子元件之方法，其係使用如申請專利範圍第 1 項之組成物。
- 10.一種提供用於黏著電子元件之撓性薄膜或膏狀物的方法，其係使用如申請專利範圍第 1 項之組成物。