



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117362914 A

(43) 申请公布日 2024.01.09

(21) 申请号 202311364358.8

C08K 5/5435 (2006.01)

(22) 申请日 2023.10.20

C09J 161/14 (2006.01)

(71) 申请人 江南大学

C09J 163/00 (2006.01)

地址 214000 江苏省无锡市宜兴市新庄街
道太湖大道181号(江南大学东氿校
区)

C09J 183/06 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

(72) 发明人 魏玮 黄家腾 刘敬成 李小杰

(74) 专利代理机构 无锡承果知识产权代理有限
公司 32373

专利代理师 肖昂

(51) Int. Cl.

C08L 61/14 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

C08K 7/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

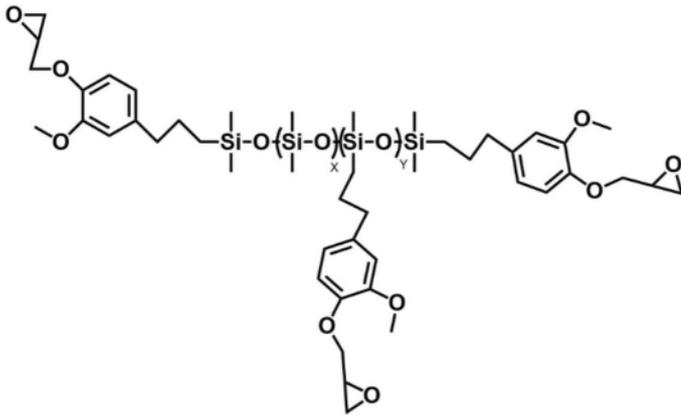
一种用于第三代半导体器件封装的自阻燃
热固性树脂组合物

(57) 摘要

本发明涉及电子封装材料技术领域,具体涉
及一种用于第三代半导体器件封装的自阻燃热
固性树脂组合物。该组合物包括多官能环氧树
脂、邻苯二甲腈醚化酚醛树脂、固化促进剂、增韧
剂和无机填料;其中,所述增韧剂为一种丁香酚
环氧化聚硅氧烷。该组合物符合现有环氧模塑料
的加工和成型工艺;其固化物具有高的玻璃化转
变温度、低的热膨胀系数及良好的弯曲性能、介
电性能和耐老化性能,且在不添加阻燃剂的况
况下具有优异的自阻燃特性。该组合物适用于以
碳化硅(SiC)、氮化镓(GaN)为代表的第三代半导
体功率器件封装。

1. 一种第三代半导体器件封装用自阻燃热固性树脂组合物,其特征在于,包括多官能环氧树脂、邻苯二甲腈醚化酚醛树脂、固化促进剂、增韧剂和无机填料;

其中,所述增韧剂为一种丁香酚环氧化聚硅氧烷,具有以下式1所示的结构:



式 1

式1中X为2~10范围内的整数,Y为4~20范围内的整数;

所述邻苯二甲腈醚化酚醛树脂中酚羟基的醚化程度为20~80%;

所述多官能环氧树脂和邻苯二甲腈醚化酚醛树脂的质量比为5:1~1:5;

所述固化促进剂的含量为多官能环氧树脂和邻苯二甲腈醚化酚醛树脂二者总量的0.5~5wt%;

所述增韧剂的含量为多官能环氧树脂和邻苯二甲腈醚化酚醛树脂二者总量的1~20wt%;

所述无机填料的含量为组合物总量的70~90wt%。

2. 根据权利要求1所述的第三代半导体器件封装用自阻燃热固性树脂组合物,其特征在于,所述邻苯二甲腈醚化酚醛树脂中酚羟基的醚化程度为25~75%;

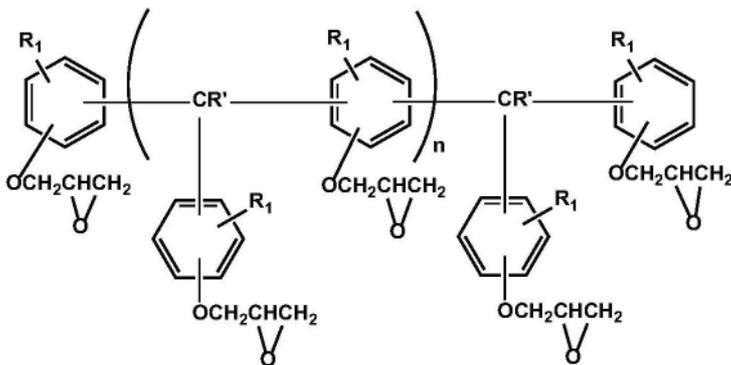
所述多官能环氧树脂和邻苯二甲腈醚化酚醛树脂的质量比为2:1~1:3.5;

所述固化促进剂的含量为多官能环氧树脂和邻苯二甲腈醚化酚醛树脂二者总量的0.5~2wt%;

所述增韧剂的含量为多官能环氧树脂和邻苯二甲腈醚化酚醛树脂二者总量的5~15wt%;

所述无机填料的含量为组合物总量的70~80wt%。

3. 根据权利要求1或2所述的第三代半导体器件封装用自阻燃热固性树脂组合物,其特征在于,所述多官能环氧树脂包括以下式2所示化学结构的物质:



式 2

式2中 R_1 为氢原子或有1~6个碳原子的烷基; R' 为氢原子、甲基或乙基; n 为0~6的整数。

4. 根据权利要求1或2所述的第三代半导体器件封装用自阻燃热固性树脂组合物,其特征在于,所述邻苯二甲腈醚化酚醛树脂通过一步法制备,制备方法如下:

将酚醛树脂、4-硝基邻苯二甲腈溶于溶剂中,在缚酸剂存在的条件下,发生亲核取代反应得到邻苯二甲腈醚化酚醛树脂。

5. 根据权利要求4所述的第三代半导体器件封装用自阻燃热固性树脂组合物,其特征在于,所述溶剂选自二甲基亚砷(DMSO)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、 N,N -二甲基乙酰胺、 N -甲基吡咯烷酮(NMP)、乙腈、甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、2-丁酮中的一种或组合;

所述缚酸剂选自三乙胺、吡啶、 N,N -二异丙基乙胺、4-二甲氨基吡啶、三乙醇胺、四丁基溴化铵、碳酸钾、碳酸铵、碳酸钠、氢氧化钠、氢氧化钙、氢氧化钾、氢氧化铁、碳酸钙、碳酸铯、磷酸钠、醋酸钠中的一种或组合。

6. 根据权利要求1或2所述的第三代半导体器件封装用自阻燃热固性树脂组合物,其特征在于,所述增韧剂的制备方法如下:

S1:以八甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷为原料,在阳离子引发剂作用下,发生聚合反应得到含氢聚硅氧烷;

S2:将步骤S1制得的含氢聚硅氧烷与丁香酚在催化剂或辐射条件下反应得到丁香酚基聚硅氧烷;

S3:将步骤S2制得的丁香酚基聚硅氧烷与环氧氯丙烷在碱性条件下反应得到丁香酚环氧化聚硅氧烷。

7. 根据权利要求6所述的第三代半导体器件封装用自阻燃热固性树脂组合物,其特征在于,步骤S1中,所述阳离子引发剂包括质子酸类、路易斯酸类或其他阳离子引发剂;所述其他阳离子引发剂包括碘、氧鎓离子、高氯酸盐、环庚三烯盐和三苯基甲基盐;

步骤S2中,所述催化剂包括有机碱类化合物、有机过氧化物、偶氮类化合物、贵金属化合物;

步骤S2中,所述辐射条件包括紫外线、阿尔法射线、贝塔射线、伽马射线、X射线、中子射线。

8. 根据权利要求1或2所述的第三代半导体器件封装用自阻燃热固性树脂组合物,其特征在于,所述固化促进剂为叔胺、咪唑类化合物、有机磷化合物、乙酰丙酮金属络合物中的一种或组合;

所述无机填料包括球形熔融二氧化硅,所述球形熔融二氧化硅的平均粒径为0.01~30 μm ,含量为无机填料总量的50~100wt%。

9. 根据权利要求1或2所述的第三代半导体器件封装用自阻燃热固性树脂组合物,其特征在于,所述组合物中还包括添加剂,所述添加剂包括硅烷偶联剂、着色剂以及脱模剂中的一种或多种。

10. 权利要求1-9所述的用于第三代半导体器件封装的自阻燃热固性树脂组合物的应用,其特征在于,应用于电子封装模塑料、覆铜板和耐高温胶粘剂中。

一种用于第三代半导体器件封装的自阻燃热固性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及电子封装材料技术领域,具体涉及一种用于第三代半导体器件封装的自阻燃热固性树脂组合物。

背景技术

[0002] 近年来,以碳化硅(SiC)、氮化镓(GaN)等为代表的第三代半导体材料发展迅速。与第一代(Si)和第二代(GaAs)半导体材料相比,第三代半导体材料具有更宽的禁带宽度、更高的击穿电场、更高的热导率、更高的电子饱和速率及更高的抗辐射能力,更适合于制作高温、高频、抗辐射及大功率器件,未来在各个现代工业领域包括5G通信、物联网、自动驾驶、新能源汽车等将发挥重要革新作用,应用前景和市场潜力巨大。其中基于第三代半导体制作的大功率器件的工作温度将达到250℃以上,远远高于目前传统功率器件,这对封装技术及材料提出了新的要求。

[0003] 环氧模塑料作为主要的电子封装材料之一,在起到机械支撑作用的同时,可以保护芯片不受外界灰尘、潮气、离子、辐射和机械冲击等影响,对电子电路起到非常重要的保护作用。然而,传统环氧模塑料的玻璃化转变温度(T_g)较低,在温度达到175~200℃时,已不能胜任新一代半导体封装的需求。此外,传统环氧模塑料不具备无卤自阻燃特性,需要在配方中添加一定量的阻燃助剂(如金属氢氧化物、含磷化合物等)以达到无卤阻燃要求,但是目前使用的阻燃助剂多存在相容性不佳或价格昂贵等问题。针对第三代半导体功率器件开发具有高 T_g 和热稳定性、且具备无卤自阻燃特性的塑封料产品具有重要研究意义和应用价值。

[0004] 邻苯二甲腈树脂是以邻苯二甲腈结构封端的一类高性能热固性树脂,其通过热固化后可以形成含有异吡啶、三嗪环、酞菁等芳杂环的体型网络结构,具有优异的耐热性(T_g 通常高于300℃)、耐化学腐蚀性、阻燃性、介电性能及低吸水性。同时,邻苯二甲腈树脂中的氰基基团还可以与环氧树脂中的环氧基团反应生成恶唑啉结构。因此,将邻苯二甲腈树脂应用于电子封装模塑料的树脂体系,有望提高模塑料的耐热和阻燃性能,使其满足第三代半导体功率器件封装的性能要求。然而,邻苯二甲腈树脂存在熔点高、固化温度高且固化时间长的问题,不符合现有电子封装模塑料的加工成型工艺;此外,邻苯二甲腈树脂固化物韧性差,应用于电子封装材料时可能出现翘曲开裂等问题。

[0005] 因此,有必要通过研究提供一种用于第三代半导体器件封装的自阻燃热固性树脂组合物,以解决上述问题。

发明内容

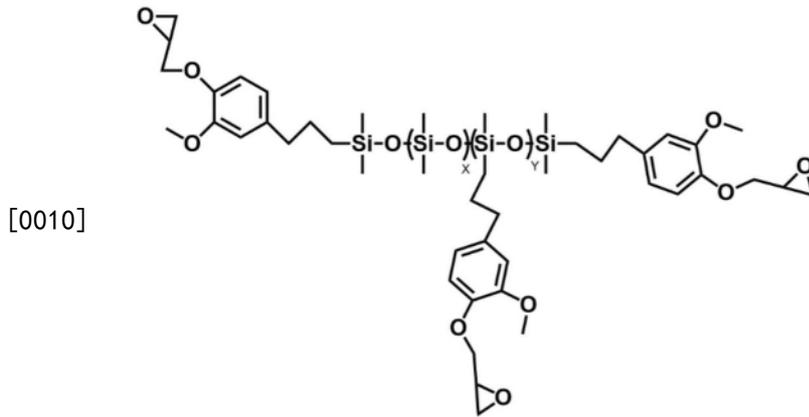
[0006] 为了解决上述问题,本发明提供了一种用于第三代半导体器件封装的自阻燃热固性树脂组合物。本发明采用邻苯二甲腈醚化酚醛树脂,以克服传统邻苯二甲腈树脂熔点较高、加工困难的不足;同时,配合多官能环氧树脂和固化促进剂的使用,有效提高了树脂体系的固化反应活性,从而改善了成型工艺性,符合现有环氧模塑料的加工和成型工艺要求。

此外,引入的丁香酚环氧化聚硅氧烷作为增韧剂,在基体树脂中具有良好的机械相容性和分散性,能够在基本不牺牲 T_g 的情况下有效提高固化物的韧性。固化后的树脂组合物具有高的 T_g 、低的热膨胀系数及良好的弯曲性能、介电性能和耐老化性能,且在不添加阻燃剂的情况下具有优异的自阻燃特性。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0008] 本发明提供了一种用于第三代半导体器件封装的自阻燃热固性树脂组合物,包括多官能环氧树脂、邻苯二甲腈醚化酚醛树脂、固化促进剂、增韧剂和无机填料;

[0009] 其中,所述增韧剂为一种丁香酚环氧化聚硅氧烷,具有以下式1所示的结构:



式 1

[0011] 式1中X为2~10范围内的整数,Y为4~20范围内的整数;

[0012] 所述邻苯二甲腈醚化酚醛树脂中酚羟基的醚化程度为20~80%,优选25~75%;

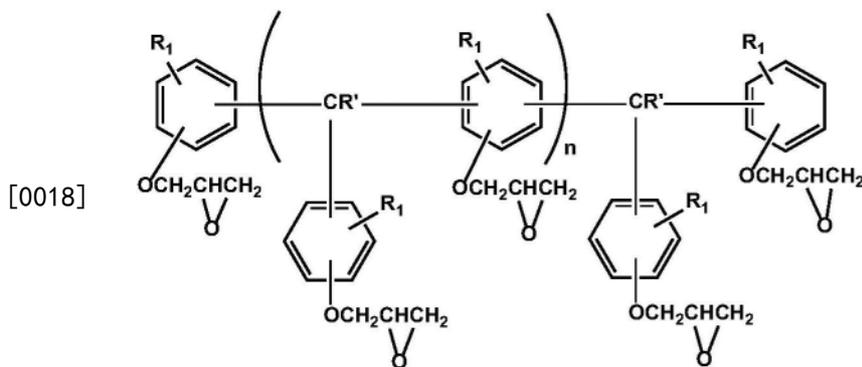
[0013] 所述多官能环氧树脂和邻苯二甲腈醚化酚醛树脂的质量比为5:1~1:5,优选2:1~1:3.5;

[0014] 所述固化促进剂的含量为多官能环氧树脂和邻苯二甲腈醚化酚醛树脂二者总量的0.5~5wt%,优选0.5~2wt%;

[0015] 所述增韧剂的含量为多官能环氧树脂和邻苯二甲腈醚化酚醛树脂二者总量的1~20wt%,优选5~15wt%;

[0016] 所述无机填料的含量为组合物总量的70~90wt%,优选70~80wt%。

[0017] 进一步地,所述多官能环氧树脂包括以下式2所示化学结构的物质:



式 2

[0019] 式2中 R_1 为氢原子或有1~6个碳原子的烷基; R' 为氢原子、甲基或乙基; n 为0~6的整数。

[0020] 在一些优选的实施例中,所述多官能环氧树脂选自日本化药株式会社的EPPN-

501H、EPPN-501HY或EPPN-502H中的一种或两种以上组合使用。

[0021] 进一步地,所述邻苯二甲腈醚化酚醛树脂通过一步法制备,制备方法如下:将酚醛树脂、4-硝基邻苯二甲腈溶于溶剂中,在缚酸剂存在的条件下,发生亲核取代反应得到不同醚化程度的邻苯二甲腈醚化酚醛树脂。

[0022] 进一步地,所述溶剂选自二甲基亚砷(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、乙腈、甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、2-丁酮中的一种或组合。

[0023] 进一步地,所述缚酸剂选自三乙胺、吡啶、N,N-二异丙基乙胺、4-二甲氨基吡啶、三乙醇胺、四丁基溴化铵、碳酸钾、碳酸铵、碳酸钠、氢氧化钠、氢氧化钙、氢氧化钾、氢氧化铁、碳酸钙、碳酸铯、磷酸钠、醋酸钠中的一种或组合。

[0024] 进一步地,所述酚醛树脂不受特别限制,可以为在一个分子中含有两个或多个酚羟基的单体、低聚物或聚合物;

[0025] 更进一步地,所述酚醛树脂选自苯酚型线型酚醛树脂、甲酚型线型酚醛树脂、用二环戊二烯改性的酚醛树脂、联苯型芳烷基酚醛树脂、对二甲苯型芳烷基酚醛树脂、三酚甲烷型线型酚醛树脂中的一种或两种以上组合使用;

[0026] 在一些优选的实施例中,所述酚醛树脂选自苯酚型线形酚醛树脂、用二环戊二烯改性的酚醛树脂、联苯型芳烷基酚醛树脂和对二甲苯型芳烷基酚醛树脂中的一种或两种以上组合使用。

[0027] 进一步地,所述增韧剂的制备方法如下:

[0028] S1:以八甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷为原料,在阳离子引发剂作用下,发生聚合反应得到含氢聚硅氧烷;

[0029] S2:将步骤S1制得的含氢聚硅氧烷与丁香酚在催化剂或辐射条件下反应得到丁香酚基聚硅氧烷;

[0030] S3:将步骤S2制得的丁香酚基聚硅氧烷与环氧氯丙烷在碱性条件下反应得到丁香酚环氧化聚硅氧烷。

[0031] 进一步地,步骤S1中,所述阳离子引发剂包括质子酸类、路易斯酸类或其他阳离子引发剂;所述其他阳离子引发剂包括碘、氧鎓离子、高氯酸盐、环庚三烯盐和三苯基甲基盐;

[0032] 进一步地,步骤S2中,所述催化剂包括有机碱类化合物、有机过氧化物、偶氮类化合物、贵金属化合物;

[0033] 进一步地,步骤S2中,所述辐射条件包括紫外线、阿尔法射线、贝塔射线、伽马射线、X射线、中子射线。

[0034] 进一步地,所述固化促进剂为叔胺、咪唑类化合物、有机磷化合物、乙酰丙酮金属络合物中的一种或两种以上组合使用。

[0035] 更进一步地,所述叔胺选自1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环壬-5-烯(DBN)、N-甲基哌嗪、三乙胺、三乙醇胺、苄基二甲胺、二甲胺基甲基苯酚(DMP-10)、双-(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-20)、三-(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)中的一种或组合。

[0036] 更进一步地,所述咪唑类化合物选自咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苯基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑-四苯基硼酸盐中的一种或组合。

[0037] 进一步地,所述有机磷化合物选自三苯基磷、三苯基磷-对苯醌加合物、三对甲苯

基磷-对苯醌加合物、乙基三苯基醋酸磷、四苯基磷-四苯基硼酸盐、丁基三苯基磷-四苯基硼酸盐中的一种或组合。

[0038] 进一步地,所述乙酰丙酮金属络合物选自乙酰丙酮铁、乙酰丙酮锰、乙酰丙酮铬、乙酰丙酮铂、乙酰丙酮钙、乙酰丙酮钡、乙酰丙酮钼、乙酰丙酮镉、乙酰丙酮镧、乙酰丙酮氧钒、乙酰丙酮钛、乙酰丙酮锆中的一种或组合。

[0039] 进一步地,所述固化促进剂选自1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环壬-5-烯(DBN)、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、三苯基膦和三苯基磷-对苯醌加合物中的一种或组合。

[0040] 进一步地,所述无机填料选自结晶型二氧化硅、气相二氧化硅、氧化铝、氢氧化铝、碳酸钙、氧化镁、氢氧化镁、氮化硼、氮化铝、氮化硅、碳酸镁、氢氧化钙、黏土、硅灰石、滑石粉中的一种或几种。

[0041] 在一些优选的实施例中,所述无机填料包括球形熔融二氧化硅,所述球形熔融二氧化硅的平均粒径为0.01~30 μm ,含量为无机填料总量的50~100wt%,优选90~100wt%。

[0042] 进一步地,在本发明的一种用于第三代半导体器件封装的自阻燃热固性树脂组合物中可根据需要加入其他添加剂,包括硅烷偶联剂、着色剂以及脱模剂中的一种或多种。

[0043] 在一些实施方式中,所述着色剂选自炭黑、氧化铁红;

[0044] 在一些实施方式中,所述脱模剂选自天然蜡、合成蜡。

[0045] 本发明树脂组合物的生产或制备方法不受特别限制。例如,多官能环氧树脂、邻苯二甲腈醚化酚醛树脂、固化促进剂、增韧剂、无机填料和其他添加剂使用混合机或类似器件充分混合在一起,接着使用加热辊或捏合机进行熔融捏合,再对所得产物冷却和粉碎。

[0046] 本发明的组合物可通过传递模塑、模压或注射模塑进行固化成型,用于对第三代半导体器件进行封装。

[0047] 本发明的另一个方面在于提供前文所述树脂组合物的应用,应用于电子封装模塑料、覆铜板和耐高温胶粘剂中。

[0048] 基于上述技术方案,本发明具有以下优点和有益效果:

[0049] 1、本发明采用邻苯二甲腈醚化酚醛树脂,克服了传统邻苯二甲腈树脂熔点较高、加工困难的不足;同时,配合多官能环氧树脂和固化促进剂的使用,有效提高了树脂体系的固化反应活性,从而改善了成型工艺性,符合现有环氧模塑料的加工和成型工艺要求。

[0050] 2、本发明的热固性树脂组合物固化后可以生成恶唑啉、异吡啶、三嗪环、酞菁稳定结构,赋予了固化物高的 T_g (大于250 $^{\circ}\text{C}$)、低的热膨胀系数及良好的介电性能和耐老化性能。

[0051] 3、本发明的组合物中采用丁香酚环氧化聚硅氧烷作为增韧剂,在基体树脂中具有良好的机械相容性和分散性,能够在基本不牺牲 T_g 的情况下有效提高固化物的韧性,使固化物具有良好的弯曲性能。

[0052] 4、本发明的热固性树脂组合物制得的固化物可以在不添加阻燃剂的情况下达到无卤自阻燃效果。

具体实施方式

[0053] 以下通过优选实施例将对本发明作进一步说明,本实施例在以本发明技术方案为

前提下进行实施,给出了详细的实施方式和过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例,下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件,或按照制造厂商所建议的条件。

[0054] 本发明实施例所用原料如下所示,但不以此为限:

[0055] 苯酚型线形酚醛树脂,购自山东圣泉新材料股份有限公司,型号为PF-8011,羟基当量为102g/eq;

[0056] 4-硝基邻苯二甲腈,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,CAS号为31643-49-9;

[0057] 无水碳酸钾(K_2CO_3),购自上海麦克林生化科技有限公司,CAS号为584-08-7;

[0058] N,N-二甲基甲酰胺(DMF),购自国药集团化学试剂有限公司;

[0059] 多官能环氧树脂,购自Nippon Kayaku Co.,Ltd,型号为EPPN-501H;

[0060] 八甲基环四硅氧烷(D4),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,CAS号为556-67-2;

[0061] 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(D4H),购自上海泰坦科技股份有限公司,CAS号为2370-88-9;

[0062] 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(TMDS),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,CAS号为3277-26-7;

[0063] 三氟甲磺酸(TfOH),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,CAS号为1493-13-6;

[0064] 丁香酚(EG),购自上海麦克林生化科技有限公司,CAS号为97-53-0;

[0065] 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂(0)(Karstedt催化剂),购自上海麦克林生化科技有限公司,CAS号为68478-92-2;

[0066] 三苯基膦(TPP),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,CAS号为603-35-0;

[0067] 球形熔融二氧化硅,平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 和 $8\mu\text{m}$,购自日本电气化学株式会社;

[0068] 硅烷偶联剂: γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,购自日本信越公司;

[0069] 着色剂:炭黑,购自三菱瓦斯公司;

[0070] 脱模剂:巴西棕榈蜡,购自上海易巴化工贸易公司。

[0071] 实施例1~5

[0072] 本发明实施例1~5所用原料及用量如下表1所示:

[0073] 表1

组分		质量 (g)					
		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	
[0074] 邻苯二甲腈 醚化酚醛树脂 (PNP)	25%醚化程度的邻苯二甲腈 醚化酚醛树脂 (25%PNP)	105.0	-	-	-	-	
	50%醚化程度的邻苯二甲腈 醚化酚醛树脂 (50%PNP)	-	67.6	134.1	151.4	-	
	75%醚化程度的邻苯二甲腈 醚化酚醛树脂 (75%PNP)	-	-	-	-	164.7	
多官能环氧 树脂	多官能环氧树脂 (EPPN-501H)	87.1	129.7	64.4	48.4	33.0	
固化促进剂	三苯基磷 (TPP)	1.5	4.1	2.7	1.2	3.6	
增韧剂	丁香酚环氧化聚硅氧烷	28.8	29.6	29.8	30.0	29.7	
[0075]	(PMES-EP)						
	无机填料	球型熔融二氧化硅平均粒径 20 μm	730	730	730	730	730
		球型熔融二氧化硅平均粒径 8 μm	29.9	29.9	29.9	29.9	29.9
	硅烷偶联剂	γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基 硅烷 (KBM-403)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	着色剂	炭黑	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
脱模剂	巴西棕榈蜡	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	

[0076] 表1中,邻苯二甲腈醚化酚醛树脂(PNP)的制备方法如下:

[0077] 25%醚化程度的邻苯二甲腈醚化酚醛树脂制备:

[0078] 将42.0g苯酚型线形酚醛树脂和180mL DMF加入圆底烧瓶中,在氮气氛围下机械搅拌至树脂完全溶解后加入50g K_2CO_3 继续搅拌0.5h,然后向其中滴加含有26.0g 4-硝基邻苯二甲腈的100mL DMF溶液,升温至40 $^\circ\text{C}$,反应24h.反应结束后,将反应液滴加到10%的甲醇水溶液中沉淀,将沉淀物用10%的甲醇水溶液洗涤3次后在50 $^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥12h,得到浅灰色粉末即为25%PNP。

[0079] 50%醚化程度的邻苯二甲腈醚化酚醛树脂制备:

[0080] 将40.5g苯酚型线形酚醛树脂和180mL DMF加入圆底烧瓶中,在氮气氛围下机械搅拌至树脂完全溶解后加入50g K_2CO_3 继续搅拌0.5h,然后向其中滴加含有50g 4-硝基邻苯二甲腈的150mL DMF溶液,升温至40 $^\circ\text{C}$,反应24h.反应结束后,将反应液滴加到10%的甲醇水溶液中沉淀,将沉淀物用10%的甲醇水溶液洗涤3次后在50 $^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥12h,得到灰白色粉末即为50%PNP。

[0081] 75%醚化程度的邻苯二甲腈醚化酚醛树脂制备:

[0082] 将21.0g苯酚型线形酚醛树脂和90mL DMF加入圆底烧瓶中,在氮气氛围下机械搅拌至树脂完全溶解后加入25g K_2CO_3 继续搅拌0.5h,然后向其中滴加含有46.7g 4-硝基邻苯二甲腈的140mL DMF溶液,升温至40℃,反应24h。反应结束后,将反应液滴加到10%的甲醇水溶液中沉淀,将沉淀物用10%的甲醇水溶液洗涤3次后在50℃真空烘箱中干燥12h,得到淡黄色粉末即为75%PNP。

[0083] 丁香酚环氧化聚硅氧烷(PMES-EP)的制备方法包括以下三个步骤:

[0084] S1、含氢聚硅氧烷(PMHS)的制备:将八甲基环四硅氧烷(5.93g,20mmol)、1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(38.48g,160mmol)、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(1.76mL,10mmol)和引发剂三氟甲磺酸(占总反应物的0.3wt%)依次加入至干燥的烧瓶中,25℃下搅拌反应24h。反应结束后加入过量的无水硫酸镁,搅拌过夜,减压抽滤,取滤液旋蒸浓缩,真空干燥6h之后最终得到无色透明液体即为含氢聚硅氧烷(PMHS),产率为78.6%。

[0085] S2、丁香酚基聚硅氧烷(PMES)的制备:将PMHS(13g)、丁香酚(44.74g)、Karstedt催化剂(5ppm)和甲苯(28.86mL)依次加入到烧瓶中,在氮气(N_2)保护和冷凝回流的条件下于100℃下反应16h。反应结束后,溶剂甲苯通过旋蒸浓缩除去,过量的丁香酚则用正己烷洗涤多次后萃取除去。最后通过旋蒸浓缩并真空干燥即可得到丁香酚基聚硅氧烷(PMES),产率为91.0%。

[0086] S3、丁香酚环氧化聚硅氧烷(PMES-EP)的制备:

[0087] 将PMES(21g,62mmol),环氧氯丙烷(115g,1247mmol)和四丁基溴化铵(2.82g)加入至烧瓶中,在80℃下反应6h后冷却至室温。将40wt%氢氧化钠水溶液(5g)滴加到体系中,然后在50℃下继续搅拌反应4h。反应结束后将混合物溶于二氯甲烷并用去离子水洗涤三次。用无水硫酸镁干燥再抽滤,将干燥的有机层进行旋蒸浓缩,所得黏稠淡黄色液体产物在真空烘箱中干燥后即得PMES-EP,产率为89%。

[0088] 本发明实施例1~5的一种用于第三代半导体器件封装的自阻燃热固性树脂组合物的制备方法为:

[0089] 按表1所示配比,邻苯二甲腈醚化酚醛树脂、多官能环氧树脂(EPPN-501H)、三苯基膦(TPP)、丁香酚环氧化聚硅氧烷(PMES-EP)、球形熔融二氧化硅(平均粒径为20 μ m、8 μ m)、硅烷偶联剂(γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、着色剂(炭黑)和脱模剂(巴西棕榈蜡)通过高速混合机在室温下以1000rpm的转速充分混合后,于80~110℃,通过双螺杆捏合机进行熔融捏合,然后将捏合后的物料冷却和粉碎,即得到所述热固性树脂组合物。

[0090] 对比例1

[0091] 本发明对比例1所用原料及用量如下表2所示:

[0092] 表2

组分		重量份	
		对比例 1	
[0093]	苯酚型线形酚醛树脂 (PF-8011)		57.4
	三苯基膦 (TPP)		1.2
	多官能环氧树脂 (EPPN-501H)		90.8
	球形熔融二	平均粒径 20 μm	730
平均粒径 8 μm		29.9	
[0094]	氧化硅		
	硅烷偶联剂	γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (KBM-403)	3.2
	着色剂	炭黑	2.4
	脱模剂	巴西棕榈蜡	3.4

[0095] 对比例1为传统的环氧模塑料的制备方法,具体步骤为:按表2所示配比,将多官能环氧树脂(EPPN-501H)、苯酚型线形酚醛树脂(PF-8011)、固化促进剂三苯基膦(TPP)、球形熔融二氧化硅(平均粒径为8 μm 、20 μm)、硅烷偶联剂(KBM-403)、着色剂(炭黑)和脱模剂(巴西棕榈蜡)通过高速混合机在室温下以1000rpm的转速充分混合;再将制备的混合物于70~110 $^{\circ}\text{C}$ 通过双螺杆捏合机进行熔融捏合;然后将捏合后出料的混合物冷却和粉碎得到所述环氧模塑料。

[0096] 性能测试

[0097] (1) 螺旋流动长度

[0098] 根据《SJ/T 11197-2013环氧塑封料》所示的方法,取15g待测树脂组合物样品,于传递模塑压力机上注入EMMI-1-66的螺旋流动金属模具内,进行样品螺旋流动长度的测定,设置上下模温度均为175 \pm 3 $^{\circ}\text{C}$,传递压力为(125kg \pm 5kg) cm^{-2} ,传递速度是(6.0cm \pm 0.1cm) s^{-1} ,固化120s,然后从金属模具内取出样品,读出螺旋流动长度,精确到0.5cm,同一样品测试三次,取其平均值,传递压力是用总压力除以注塑头面积求得。

[0099] (2) 凝胶时间

[0100] 根据《SJ/T 11197-2013环氧塑封料》所示的方法,将电热板加热到175 $^{\circ}\text{C}$ \pm 2 $^{\circ}\text{C}$,取0.3~0.5g树脂组合物样品放在电热板上,样品摊平面积约为5 cm^2 ,熔融开始计,用针状搅拌尖端或平铲搅拌,粉料逐渐变成凝胶状(样品不能拉成丝)为终点,读出所需时间,同样操作重复两次,取其平均值。

[0101] (3) 弯曲强度、弯曲模量

[0102] 使用注射模塑机在175 $^{\circ}\text{C}$ 下将树脂组合物成型,再进行后固化,条件是:175 $^{\circ}\text{C}$ 下2h,200 $^{\circ}\text{C}$ 下2h,230 $^{\circ}\text{C}$ 下2h,260 $^{\circ}\text{C}$ 下2h;然后按照中华人民共和国国家标准GB/T 9341-2008

《塑料弯曲性能的测定》进行测试。

[0103] (4) 玻璃化转变温度 (T_g)

[0104] 使用注射模塑机在175℃下将树脂组合物成型,再进行后固化,条件是:175℃下2h,200℃下2h,230℃下2h,260℃下2h;使用动态热机械分析仪,按照标准ASTM E1640-2013《采用动态力学分析的玻璃转变温度分配的标准试验方法》进行 T_g 的测试。

[0105] (5) 介电常数和介电损耗

[0106] 使用注射模塑机在175℃下将树脂组合物成型,再进行后固化,条件是:175℃下2h,200℃下2h,230℃下2h,260℃下2h;然后按照中华人民共和国国家标准GB/T 1409-2006《测量电气绝缘材料在工频、音频、高频(包括米波波长在内)下电容率和介质损耗因数的推荐方法》进行测试。

[0107] (6) 耐老化性能

[0108] 使用注射模塑机在175℃下将树脂组合物成型,再进行后固化,条件是:175℃下2h,200℃下2h,230℃下2h,260℃下2h。首先将测量前的样品置入烘箱中于100℃下干燥48h,冷却至室温后对样品称取质量并记录为初始质量 m_1 ;然后将样品置于200℃的烘箱中进行热老化,记录热老化500h时的质量为 m_2 。以试样热老化后的质量保留率 m 评价其耐老化性能,计算公式如下:

$$[0109] \quad m = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%$$

[0110] m -----试样的质量保留率,wt%;

[0111] m_2 -----老化后试样的质量,mg;

[0112] m_1 -----老化前干燥后试样的质量,mg。

[0113] (7) 热膨胀系数

[0114] 使用注射模塑机在175℃下将树脂组合物成型,再进行后固化,条件是:175℃下2h,200℃下2h,230℃下2h,260℃下2h;然后按照中华人民共和国国家标准GB/T 36800.2-2018《塑料热机械分析法(TMA)第2部分:线性热膨胀系数和玻璃化转变温度的测定》进行测试。

[0115] (8) 阻燃性能

[0116] 使用注射模塑机在175℃下将树脂组合物成型,再进行后固化,条件是:175℃下2h,200℃下2h,230℃下2h,260℃下2h;试样的尺寸为 $130 \times 13 \times 3.0 \text{mm}^3$,垂直燃烧(UL-94)测试由5402-A仪器(中国苏州沃赫测试技术有限公司)按照ASTM D3801-2010标准进行评估。记录两次燃烧后余焰的时长,根据如下规定进行UL-94防火等级的评定。V-0级:两次点燃后燃烧时长均小于10s,并且无熔滴产生或者有熔滴但不引燃棉花;V-1级:两次点燃后燃烧时长均小于30s,并且无熔滴产生或者有熔滴但不引燃棉花;V-2级:两次点燃后燃烧时长均小于30s,但产生的熔滴能够引燃棉花;未满足上述情况的属于无等级(NR)一类。

[0117] 实施例以及对比例1的性能测试结果如下表3所示:

[0118] 表3

测试项目	测试对象					
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1
螺旋流动长度 (inch)	58	55	47	38	35	60
凝胶时间 (s)	18	19	19	22	20	20
T_g (°C)	266	270	300	286	310	210
弯曲强度 (MPa)	138	142	156	161	159	163
弯曲模量 (GPa)	16.0	17.8	18.3	18.6	19.9	19.1
α_1/α_2 (°C ⁻¹ /°C ⁻¹)	15.6/45.3	13.1/72.9	12.1/37.6	10.2/27.1	9.5/25.2	18.1/49.1
介电常数 (F/m)	2.345	2.965	3.841	3.783	3.894	4.190
介电损耗 (*10 ⁻³)	3.522	3.219	3.193	2.951	2.873	3.102
耐老化性能 (wt%)	99.86	99.79	99.90	99.93	99.92	98.13
UL-94 防火等级	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	NR

[0119] 从表3的测试结果可知,实施例1-5的树脂组合物的凝胶时间与对比例1接近,表明其具有良好的固化活性。本发明的树脂组合物的螺旋流动长度比对比例1短,这是由于邻苯二甲腈醚化酚醛树脂的黏度大于苯酚型线形酚醛树脂(PF-8011)。即便如此,本发明的树脂组合物也能充分填充模具,符合目前商用电子封装环氧模塑料的固化成型工艺。

[0121] 邻苯二甲腈树脂固化后通常具有高交联密度,且形成异吡啶、三嗪环、酞菁等芳杂环刚性结构,因此其固化物较脆,韧性不足,往往具有较高的弯曲模量和较低的弯曲强度。本发明的树脂组合物含有丁香酚环氧化聚硅氧烷作为增韧剂,在基体树脂中具有良好的机械相容性和分散性,能够在基本不牺牲 T_g 的情况下有效提高固化物的韧性。因此,本发明的组合物固化后具有与环氧模塑料接近的弯曲强度,且弯曲模量较低,有助于避免翘曲开裂。

[0122] 相较于对比例1,本发明的树脂组合物固化后具有更高的 T_g (大于250°C)、更低的热膨胀系数 α_1/α_2 ,以及更好的耐老化性能,同时具有良好的介电性能。这是由于本发明的树脂组合物固化后具有更高的交联密度,自由体积更小,同时由于含有大量恶唑啉、三嗪、异吡啶、酞菁结构,树脂组合物固化网络的刚性较强,具有更好的热稳定性和绝缘性能。

[0123] 此外,相较于对比例1,本发明的热固性树脂组合物中含有很多氮元素,使得固化物可以在不添加阻燃剂的情况下达到无卤自阻燃效果。可达到UL 94V-1及以上的等级,对于碳化硅(SiC)、氮化镓(GaN)等第三代半导体器件封装有更高的使用价值。

[0124] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出:对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。