



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103205125 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 17

(21) 申请号 201310113892. 1

H01L 23/29 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 01. 16

(30) 优先权数据

2012-006254 2012. 01. 16 JP

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 植原达也 隅田和昌

(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 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006. 01)

C08L 83/06 (2006. 01)

C08K 3/36 (2006. 01)

C08K 9/06 (2006. 01)

C08K 7/18 (2006. 01)

C08G 81/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

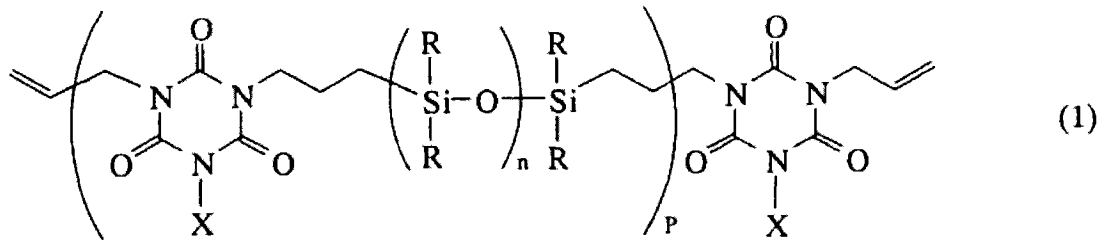
用于半导体封装的热固性树脂组合物和封装的半导体器件

(57) 摘要

用于半导体封装的热固性树脂组合物,包括两端用烯丙基异氰脲酸酯环封端的有机基聚硅氧烷聚合物作为单一基础聚合物和含异氰脲酸酯环有机基氢聚硅氧烷聚合物作为单一固化剂或交联剂。当以热固性树脂组合物封装具有使用粘结剂安装在基材上的半导体元件的半导体元件阵列时,可以获得具有改进的耐热性和耐湿性的无翘曲的半导体器件。

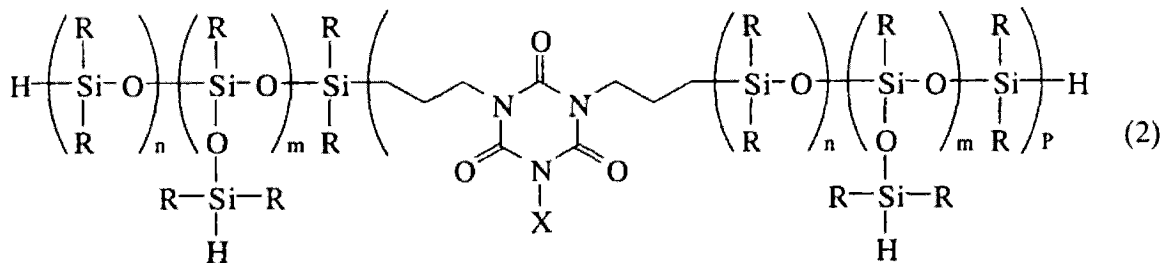
1. 一种用于半导体封装的热固性树脂组合物,其包含

(A) 如通式 (1) 所示的在分子链两端具有烯丙基异氰脲酸酯环结构的有机基聚硅氧烷聚合物作为含烯基有机基聚硅氧烷,



其中 X 各自独立地为不含脂族不饱和键的单价烃基团, R 各自独立地为烷基或苯基, n 为 1-50 的整数, 和 P 为 1-30 的整数,

(B) 如通式 (2) 所示的含异氰脲酸酯环的有机基氢聚硅氧烷聚合物作为无环氧基的有机基氢聚硅氧烷, 在其硅氧烷链的终端具有至少两个连接在硅上的氢原子 (Si-H 基团),



其中 X 各自独立地为不含脂族不饱和键的单价烃基团, R 各自独立地为烷基或苯基, n 为 1-50 的整数, m 为 0-5 的整数, 和 P 为 1-30 的整数, 其中该重复硅氧烷单元可以无规连接, 其量使得基于组分 (A) 中的每摩尔烯丙基, 组分 (B) 中存在 0.8-4.0 摩尔的 Si-H 基团,

(C) 催化量的固化促进剂, 和

(D) 球形无机填料, 由 (D-1) 具有 10.0 至 50.0 μm 平均颗粒尺寸的部分, (D-2) 具有 1.1-5.0 μm 平均颗粒尺寸的部分, 和 (D-3) 0.1-1.0 μm 平均颗粒尺寸的部分组成, (D-1) : (D-2) : (D-3) 的重量比为 95-70 : 3-20 : 2-10, 条件是 (D-1), (D-2) 和 (D-3) 的总量是 100, 以每 100 重量份的组分 (A) 和 (B) 总量计, 所述填料量为 30-900 重量份,

该组合物不含组分 (A) 以外的任何含烯基有机基聚硅氧烷和不含组分 (B) 以外的任何无环氧基有机基氢聚硅氧烷。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中球形无机填料 (D) 为球形二氧化硅。

3. 权利要求 1 的组合物, 其中球形无机填料 (D) 已用硅烷偶联剂进行表面处理。

4. 权利要求 3 的组合物, 其中硅烷偶联剂为选自由乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 2-(3,4-环氧基环己基) 乙基三甲氧基硅烷, 3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷, 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷, 3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷, 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷, 对-苯乙基三甲氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷, 3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷, 和 3-脲丙基三乙氧基硅烷组成的组中的至少一种。

5. 一种树脂封装半导体器件, 其通过将权利要求 1 的热固性树脂组合物涂覆于硅晶片的一个表面, 该硅晶片具有至少一个完全在压力下或在真空环境的减压下形成在其中的半

导体元件,热固化该组合物以使用固化树脂层来封装该晶片,抛光固化树脂层,和将该晶片切片为单一器件来生产。

用于半导体封装的热固性树脂组合物和封装的半导体器件

技术领域

[0001] 本发明涉及用于半导体封装的热固性树脂组合物和用其封装的半导体器件。在将具有至少一个半导体元件通过粘结剂或芯片接合剂安装在无机基材、金属基材或有机基材上的半导体元件阵列,或者具有在其中形成了半导体元件的大尺寸硅晶片通过热固性树脂组合物在固化状态封装之后,可得到具有提高的耐热性和耐湿性能基本上无翘曲的半导体器件。该树脂组合物能够在该晶片等级上一次性封装,和该封装树脂可以容易被抛光和切片。

背景技术

[0002] 半导体装置可以通过各种技术进行树脂封装,包括传递模塑、浇注、和液体封装树脂的丝网印刷。最近降低电子设备尺寸和轮廓的需求,要求进一步将半导体元件微型化。甚至要求树脂封装的薄型包装包括多层硅片和具有最高达 500 μm 的厚度。

[0003] 对于小直径基材如具有约 8 英寸直径的晶片,当前的现有技术基本上没有问题的情况下实施封装。然而,对于那些具有大于 12 英寸直径的基材,由于封装后环氧树脂的收缩应力,半导体元件可能从金属或其他基材上分离,产生阻止大规模生产的问题。

[0004] 为了克服上述有关晶片和金属基材的直径增加的问题,必须通过用至少 90wt% 的填料装填树脂或使树脂模量降低使树脂在固化时的收缩应力降低。

[0005] 在多个半导体元件堆叠的当前的趋势下,封装层变厚。因此,主流半导体器件通过将封装树脂层抛光为薄的轮廓来获得。当封装树脂层被抛光时,会出现一些问题。如果使用装填了至少 90wt% 的填料的树脂封装剂,可能使切片工具的刀片损坏,需要频繁更换刀片,导致成本的增加。此外,抛光必须在高压下完成,这就有半导体元件可能被毁坏或晶片被破坏的风险。在低模量树脂材料,例如典型地为传统有机硅化合物的情况下,由于它们的柔软性,在抛光期间可能产生树脂堵塞和破裂的问题。

[0006] 包含含异氰酸酯环的聚合物和含异氰酸酯环氢为终端聚硅氧烷聚合物的组合物在本领域是已知的。例如,专利文件 1 公开了一种组合物,其包含二烯丙基单缩水甘油基异氰尿酸酯和含氢甲硅烷基聚硅氧烷加成反应得到的聚硅氧烷的环氧开环聚合的聚合物。专利文件 2 公开了一种组合物,其包含含异氰尿酸酯环聚硅氧烷和含氢甲硅烷基聚硅氧烷。专利文件 3 公开了一种加成固化型组合物,其包含三烯丙基异氰尿酸酯和含氢甲硅烷基聚硅氧烷。专利文件 4-6 公开了加成固化型组合物,其包含含有异氰尿酸酯环和氢甲硅烷基的聚硅氧烷和含烯基的固化剂。专利文件 1 和 2 的该含异氰尿酸酯环聚合物组合物是柔性的,但与交联剂不相容,这是因为其基础组分包含硅氧烷键。专利文件 1 和 2 的该含异氰尿酸酯环聚合物难以通过加成反应固化,这是因为烯基团的位置是不确定的,无法利用氢化甲硅烷化或加成反应,即,快速固化反应的优点。专利文件 3-6 的该含异氰尿酸酯聚合物组合物由于高交联密度所以是刚性的和较少柔性的。此处使用的术语“氢甲硅烷基”指的是 Si-H。

[0007] 目前需求一种固化聚合物,其是含异氰尿酸酯环聚硅氧烷和含氢甲硅烷基聚硅氧

烷加成反应所获得的,并具有柔性,固化性能,相容性和耐水蒸气渗透性。

- [0008] 引用文件列表
 [0009] 专利文件 1 :JP-A 2008-143954
 [0010] 专利文件 2 :JP-A 2008-150506
 [0011] 专利文件 3 :JP-A H09-291214 (EP 0803529)
 [0012] 专利文件 4 :JP 4073223
 [0013] 专利文件 5 :JP-A 2006-291044
 [0014] 专利文件 6 :JP-A 2007-009041

发明内容

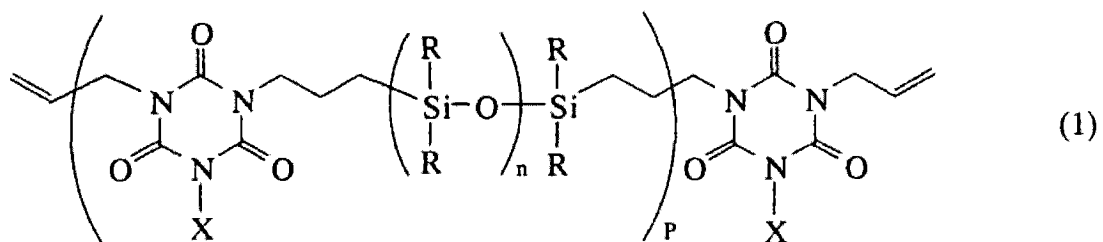
[0015] 本发明的目的是提供用于封装半导体元件阵列或大尺寸硅晶片的热固性组合物,该半导体阵列具有至少一个使用粘结剂或芯片接合剂安装在无机基材、金属基材或有机基材上的半导体元件,该大尺寸硅晶片具有形成在其中的半导体元件,由此得到具有改进的耐热性和耐潮湿性的基本上无翘曲的半导体器件,和能够在晶片等级上一次性封装,和可使抛光和切片容易。另一个目的是提供使用该热固性树脂组合物封装的半导体器件。

[0016] 发明人发现当使用热固性树脂组合物封装半导体器件时,该组合物与现有技术使用的有机硅化合物相比,提供有效抛光、耐水性和气体渗透性的优点,该热固性树脂组合物包含作为单一基础聚合物的两端都以烯丙基异氰脲酸酯环为终端的有机基聚硅氧烷聚合物、作为单一固化剂的含异氰脲酸酯环氢为终端的聚硅氧烷聚合物和具有特定粒子尺寸分布的球形无机填料。还发现甚至当使用该组合物封装大尺寸晶片时,该组合物提供降低翘曲,固化组合物的无粘性表面和极高通用性的优点。本发明以这些发现为基础。

[0017] 一方面,本发明提供用于半导体封装的热固性树脂组合物,包含:

[0018] (A) 如通式 (1) 所示的在分子链两端具有烯丙基异氰酸酯环结构的有机基聚硅氧烷聚合物,作为含烯基有机基聚硅氧烷,

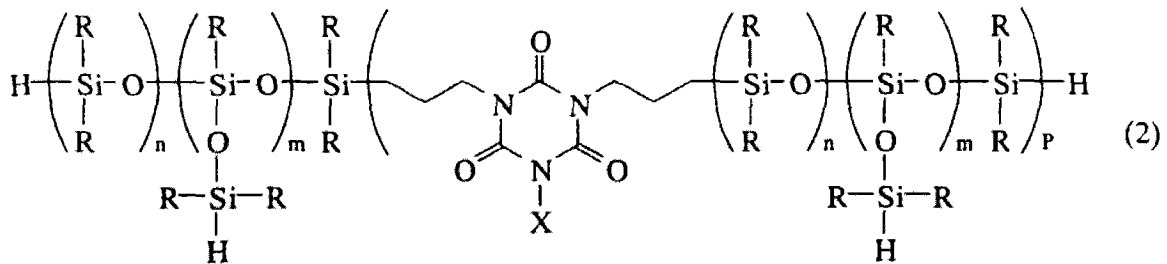
[0019]



[0020] 其中 X 各自独立地为不含脂族不饱和键的单价烃基,R 各自独立地为烷基或苯基,n 为 1-50 的整数,和 P 为 1-30 的整数,

[0021] (B) 如通式 (2) 所示的含异氰脲酸酯环的有机基氢聚硅氧烷聚合物,其在硅氧烷链的终端具有至少两个连接在硅上的氢原子 (Si-H 基团),作为无环氧基的有机基氢聚硅氧烷,

[0022]



[0023] 其中 X 各自独立地为不含脂族不饱和的单价烃基团, R 各自独立地为烷基或苯基, n 为 1-50 的整数, m 为 0-5 的整数, 和 P 为 1-30 的整数, 其中该重复硅氧烷单元可以无规连接, 其量使得基于组分 (A) 中的每摩尔烯丙基, 组分 (B) 中存在 0.8-4.0 摩尔的 Si-H 基团,

[0024] (C) 催化量的固化促进剂, 和

[0025] (D) 球形无机填料, 由 (D-1) 具有 10.0 至 50.0 μm 平均颗粒尺寸的部分, (D-2) 具有 1.1-5.0 μm 平均颗粒尺寸的部分, 和 (D-3) 0.1-1.0 μm 平均颗粒尺寸的部分组成, (D-1) : (D-2) : (D-3) 的重量比为 95-70 : 3-20 : 2-10, 条件是 (D-1), (D-2) 和 (D-3) 的总量是 100, 每 100 重量份的组分 (A) 和 (B) 之和, 所述填料量为 30-900 重量份。该组合物应该不含组分 (A) 以外的任何含烯基有机基聚硅氧烷和不含任何组分 (B) 以外的无环氧基有机基氢聚硅氧烷。

[0026] 在优选的实施方案中, 该球形无机填料 (D) 是球形二氧化硅。也优选, 该球形无机填料 (D) 已使用硅烷偶联剂进行了表面处理。该硅烷偶联剂优选选自乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 2-(3,4-环氧基环己基) 乙基三甲氧基硅烷, 3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷, 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷, 3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷, 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷, 对-苯乙炔基三甲氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷, 3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷, 和 3-脲丙基三乙氧基硅烷, 和它们的混合物。

[0027] 在另一方面, 本发明提供树脂封装的半导体器件, 其通过如下方法生产: 将上述定义的热固性树脂组合物涂覆于硅晶片的一个表面, 该硅晶片具有至少一个完全在压力下或在真空环境的减压下形成在其中的半导体元件, 热固化该组合物以使用固化树脂层来封装该晶片, 抛光固化树脂层, 和将该晶片切片成为单一器件。

[0028] 总之, 该用于半导体封装的热固性树脂组合物的特征在于: 如式 (1) 所示的在分子链两端以烯丙基异氰尿酸酯环、典型地用单甲基烯丙基异氰尿酸酯环为终端的有机基聚硅氧烷聚合物用作单一基础聚合物, 和如式 (2) 所示的在其硅氧烷链两端具有至少两个与硅连接的氢原子 (Si-H 基团) 的含异氰尿酸酯环有机基氢聚硅氧烷聚合物用作单一固化剂或交联剂。

[0029] 本发明的有益效果

[0030] 在将具有至少一个通过用粘结剂或芯片接合剂安装在无机基材、金属基材或有机基材上的半导体元件的半导体元件阵列、或者将具有在其中形成的半导体元件的大尺寸硅晶片通过用本发明的热固性树脂组合物封装之后, 可得到具有提高了耐热性和耐湿性的基本无翘曲的半导体器件。该热固性树脂组合物能够在该晶片等级上一次性封装和可使抛光和切片容易。

具体实施方式

[0031] 简单来说,本发明涉及用于半导体封装的热固性树脂组合物,包括:

[0032] (A) 如式(1)所示的在其分子链两端具有烯丙基异氰脲酸酯环结构的有机基聚硅氧烷聚合物作为含烯基有机基聚硅氧烷,

[0033] (B) 如式(2)所示的含异氰脲酸酯环的有机基氢聚硅氧烷聚合物作为无环氧基的有机基氢聚硅氧烷,其在硅氧烷链的终端具有至少两个连接在硅上的氢原子(Si-H基团),

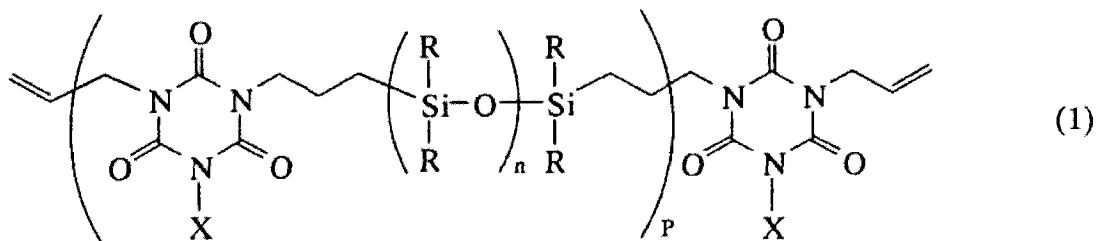
[0034] (C) 固化促进剂,和

[0035] (D) 球形无机填料,由(D-1)具有10.0至50.0 μm 平均颗粒尺寸的部分,(D-2)具有1.1-5.0 μm 平均颗粒尺寸的部分,和(D-3)0.1-1.0 μm 平均颗粒尺寸的部分组成,(D-1):(D-2):(D-3)的重量比为95-70:3-20:2-10条件是(D-1),(D-2)和(D-3)的总量是100。该组合物不包含组分(A)以外的任何含烯基有机基聚硅氧烷和不含组分(B)以外的任何无环氧基的有机基氢聚硅氧烷。

[0036] 该用于半导体封装的热固性树脂组合物的特征在于:只有如式(1)所示的在分子链两端用烯丙基异氰脲酸酯环、典型地用单甲基烯丙基异氰脲酸酯环封端的有机基聚硅氧烷聚合物,即在其分子链两端具有烯基(典型地烯丙基)的有机基聚硅氧烷聚合物,用作基础聚合物的含烯基有机基聚硅氧烷,和只有如式(2)所示的在其硅氧烷链两端具有至少两个与硅连接的氢原子(Si-H基团)的含异氰脲酸酯环的有机基氢聚硅氧烷聚合物,用作固化剂或交联剂的无环氧基有机基氢聚硅氧烷。这些聚合物的结合使用能确保获得利用氢化甲硅烷化或加成反应的优点的固化产品。

[0037] 组分(A)是如通式(1)所示的在其分子链两端具有烯丙基异氰脲酸酯环、典型地具有单甲基烯丙基异氰脲酸酯环的有机基聚硅氧烷聚合物。在本发明的组合物中,该作为基础聚合物的含烯基有机基聚硅氧烷由这种如式(1)所示的在其分子链两端具有烯丙基异氰脲酸酯环结构的有机基聚硅氧烷聚合物组成,和没有其他的含烯基有机基聚硅氧烷存在。

[0038]



[0039] 此处,X各自独立地为不含脂族不饱和键的单价烃基团,R各自独立地为烷基或苯基,n为1-50的整数,和P为1-30的整数。

[0040] 在式(1)中,R各自独立地选自1-10个碳原子的烷基,如甲基,乙基,和丙基等,和苯基。尤其,为了固化性能,柔性和容易合成优选甲基。更优选,甲基占整个R基团的至少50mol%(即,50-100mol%)。

[0041] X各自独立地选自不含脂族不饱和键的单价烃基团,例如,1-10个碳原子的烷基,如甲基,乙基,和丙基等,和6-10个碳原子的芳基基团,如苯基。最优选X为甲基。

[0042] 下标n为1-50、优选1-30的整数,和P为1-30、优选1-10、和更优选1-8的整数。

[0043] 该有机基聚硅氧烷聚合物通常具有 500-10000、优选 600-5000 的重均分子量 (Mw)。其通常具有在 25°C 下 0.5-1000Pa·s、优选在 25°C 下 1-100Pa·s 的粘度。应注意的是 Mw 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 使用甲苯或四氢呋喃作为展开剂来测定, 和粘度可以通过旋转粘度计典型地有 BL、BH、BS 或锥 / 板式来测量。

[0044] 该作为组分 (A) 的含异氰脲酸酯环有机基聚硅氧烷聚合物可以通过, 例如, 具有通式 (3) 的二烯丙基异氰脲酸酯与具有通式 (4) 的以氢甲硅烷氧基为终端的有机基聚硅氧烷的氢化甲硅烷化或加成反应来制备。该加成反应可以通过现有技术的公知的技术来实施, 典型地在室温 (25°C) 至 250°C、优选 50-180°C 的温度进行, 0.1-120 小时, 优选 1-10 小时。

[0045]



[0046] 此处, X, R 和 n 如上所定义。

[0047] 该具有式 (3) 的二烯丙基异氰脲酸酯和具有式 (4) 的以氢甲硅烷氧基为终端的有机基聚硅氧烷以下述的量反应: 使得以每摩尔式 (3) 中的烯丙基计, 式 (4) 中的 Si-H 基团的量为 0.1-0.9 当量, 更优选 0.4-0.7 当量, 即, 在烯丙基过量的体系中。然后获得在两端具有二烯丙基异氰脲酸酯环的有机基聚硅氧烷聚合物。

[0048] 在反应中, 可以使用催化剂, 例如包含铂族金属如铂、铑和钯的化合物。尤其, 优选含铂化合物, 例如, 六氯铂酸盐 (IV) 六水合物, 铂-羰基乙烯基甲基络合物, 铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物, 铂-环乙烯基甲基硅氧烷络合物, 铂-辛醛 / 辛醇络合物, 和活性炭上的铂。该催化剂优选的用量为, 基于具有式 (3) 的化合物, 使得获得 0.01-10000ppm 的金属, 更优选 0.1-100ppm 金属的量。

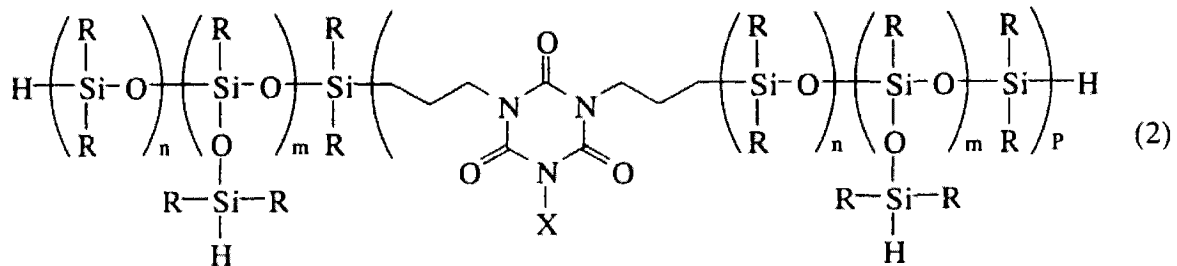
[0049] 在制备含异氰脲酸酯环的有机基聚硅氧烷聚合物时, 如果需要可以使用溶剂。合适的溶剂包括甲苯, 二甲苯, 均三甲苯, 二乙基苯, 四氢呋喃, 二乙基醚, 1,4-二氧杂环己烷, 和二苯基醚。

[0050] 组分 (B) 是如通式 (2) 所示的含异氰脲酸酯环的有机基氢聚硅氧烷聚合物, 在其硅氧烷链的终端具有至少两个与硅连接的氢原子 (Si-H 基团)。在本发明的组合物中, 用作固化剂或交联剂的该不具有为粘结性官能团的环氧基团的有机基氢聚硅氧烷由具有式 (2) 的含异氰脲酸酯环的有机基氢聚硅氧烷聚合物组成, 并且没有其他有机基氢聚硅氧烷存在。

[0051] 组分 (B) 特征性地由在其硅氧烷链 (即, 在单官能甲硅烷氧基单元中) 的终端具有至少两个连接在硅原子上的氢原子 (Si-H 基团) 的有机基氢聚硅氧烷组成, 有时指含异

氰脲酸酯环氢为终端的聚硅氧烷聚合物。在硅氧烷链的终端包含至少两个, 优选 2-50 个与硅原子相连接的高反应性氢原子 (即, $(\text{H})(\text{R})_2\text{SiO}_{1/2}$ 单元中的 Si-H 基团), 能够确保与组分 (A) 中的分子链两端的烯基团 (烯丙基) 的快速硅氢化或加成反应。

[0052]



[0053] 此处 X 各自独立地为不含脂族不饱和键的单价烃基团, R 各自独立地为烷基或苯基, n 为 1-50 的整数, m 为 0-5 的整数, 和 P 为 1-30 的整数。该重复硅氧烷单元可以无规连接。

[0054] 在式 (2) 中, R 各自独立地选自 1-10 个碳原子的烷基, 如甲基, 乙基, 和丙基, 和苯基。尤其, 为了固化性能, 柔性和容易合成而优选甲基。更优选, 甲基占全部 R 基团的至少 50mol% (即, 50-100mol%)。

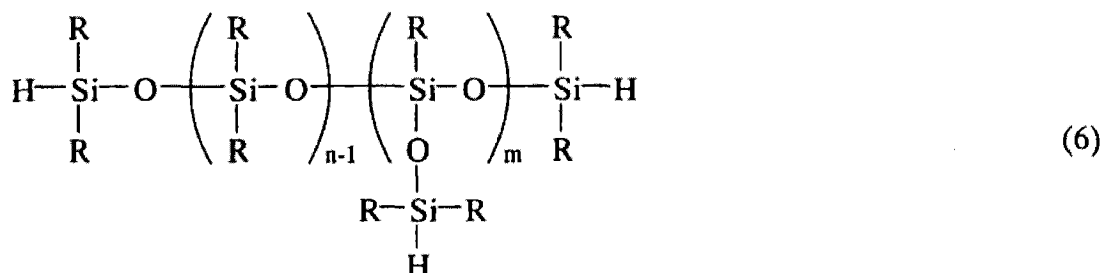
[0055] X 各自独立地选自不含脂族不饱和键的单价烃基团, 例如, 1-10 个碳原子的烷基, 如甲基, 乙基和丙基, 和 6-10 个碳原子的芳基基团, 如苯基。最优选 X 为甲基。

[0056] 下标 n 为 1-50、优选 1-30 的整数, m 为 0-5、优选 0-2 的整数, 和 P 为 1-30、优选 1-10 的整数、和更优选 1-8 的整数。

[0057] 该作为组分 (B) 的有机基氢聚硅氧烷聚合物通常具有 500-10000、优选 600-5000 的重均分子量 (Mw)。其通常具有在 25°C 下的 0.1-100Pa·s 的粘度, 优选在 25°C 下 0.5-10Pa·s。

[0058] 该作为组分 (B) 的含异氰脲酸酯环氢为终端的聚硅氧烷聚合物可以通过, 例如, 具有通式 (5) 的二烯丙基异氰脲酸酯与具有通式 (6) 的以氢甲硅烷氧基为终端的有机基聚硅氧烷的氢化甲硅烷化或加成反应来制备。该加成反应可以通过现有技术已知的技术来实施, 典型地在室温 (25°C) 至 250°C、优选 50-180°C 的温度, 0.1-120 小时、优选 1-10 小时。

[0059]



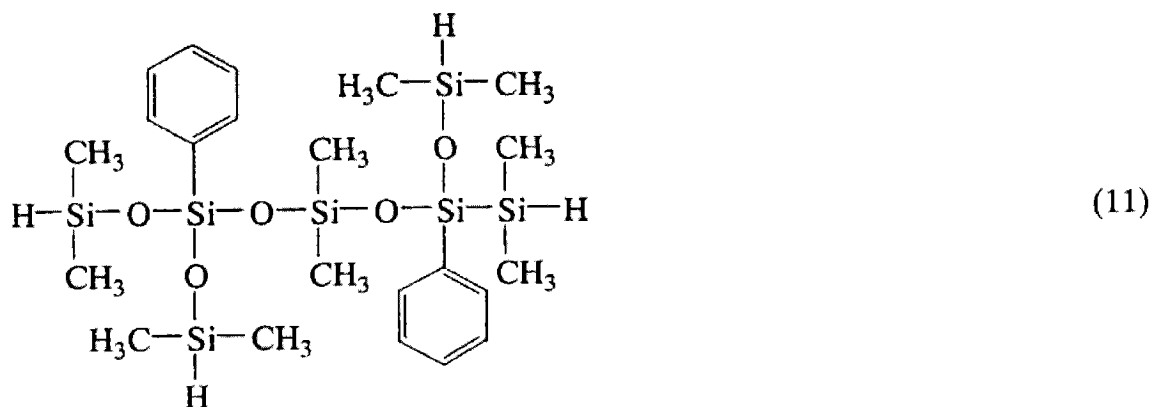
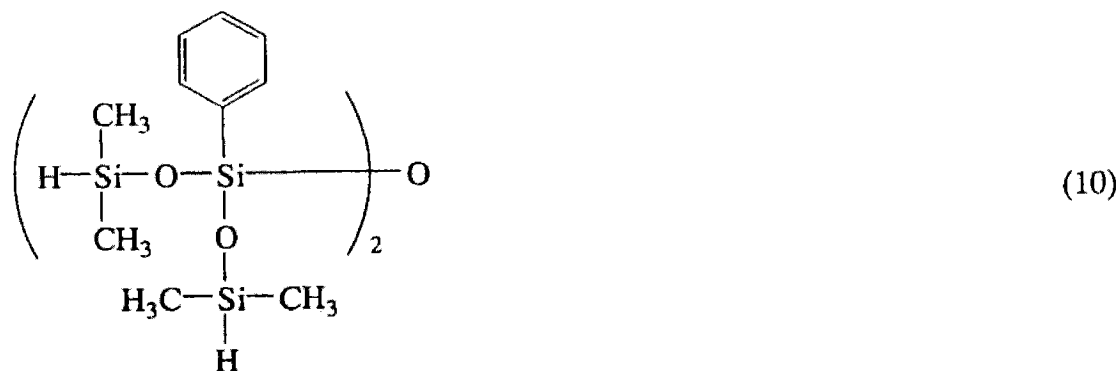
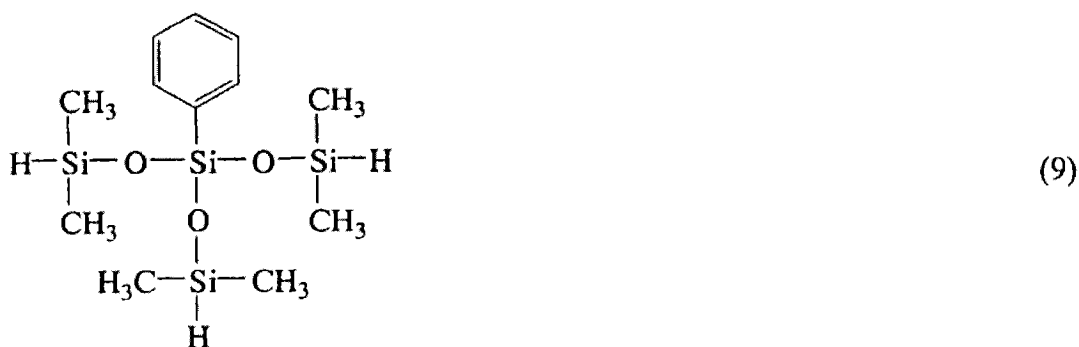
[0060] 此处, X、R、n 和 m 如上所述。该重复硅氧烷单元可以无规连接。

[0061] 该具有式 (5) 的二烯丙基异氰脲酸酯和具有式 (6) 的氢甲硅烷氧基为终端的有机基聚硅氧烷以这样的量反应即使得以每摩尔式 (5) 中的烯丙基计, 式 (6) 中的 Si-H 基团的量为 1.1-5.0 当量, 更优选 1.1-3.5 当量, 即, 在 Si-H 过量的体系中。然后获得在硅氧烷链终端具有至少两个氢甲硅烷氧基的含异氰脲酸酯环有机基氢聚硅氧烷聚合物。

[0062] 该具有式 (6) 的氢甲硅烷氧基为终端的有机基聚硅氧烷的实例包括下列式

[0063] (7)-(11) 中的那些:

[0064]



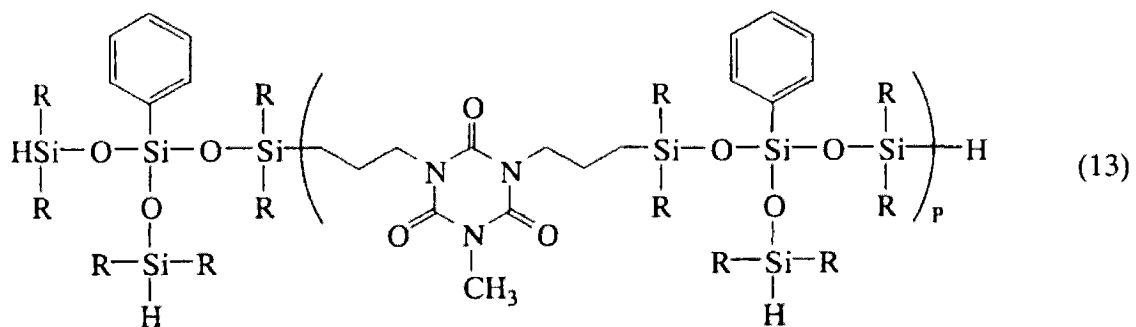
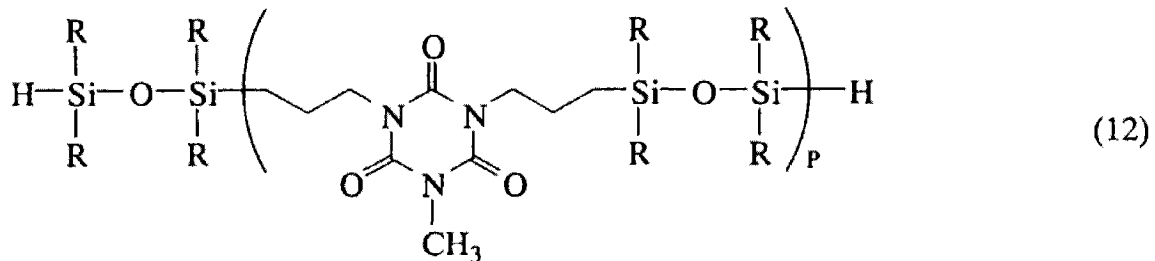
[0065] 在反应中,可以使用催化剂,例如,包含铂、铑和钯的化合物。尤其,优选含铂化合物,例如,六氯铂酸盐(IV)六水合物,铂-羰基乙烯基甲基络合物,铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物,铂-环乙烯基甲基硅氧烷络合物,铂-辛醛/辛醇络合物,和活性炭上的铂。该催化剂优选的用量为使得基于具有式(5)的化合物,具有0.01-10000ppm的该金属,更优

选 0.1-100ppm。

[0066] 在制备有机基氢聚硅氧烷聚合物时,如果需更可以加入溶剂。合适的溶剂包括甲苯,二甲苯,均三甲苯,二乙基苯,四氢呋喃,二乙基醚,1,4-二氧六环,和二苯基醚。

[0067] 通过上述方法制备的有机基氢聚硅氧烷聚合物的实例包括通式 (12) 和 (13) 中的那些:

[0068]



[0069] 此处 R 和 P 如上述定义所定义。

[0070] 作为组分 (A) 的两端烯丙基异氰脲酸酯环封端的有机基聚硅氧烷聚合物和作为组分 (B) 的含异氰脲酸酯环氢为终端的聚硅氧烷聚合物以这样的量使用使得以每摩尔组分 (A) 中的烯丙基基团计,组分 (B) 中的 Si-H 基团的量为 0.8-4.0 摩尔。优选 Si-H 基团与烯丙基基团的摩尔比率为 1.0-3.0。如果 Si-H/ 烯丙基的比率少于 0.8 或多于 4.0, 那么该组合物可能固化不足,或在组合物模塑后树脂表面可能有斑点。

[0071] 在作为组分 (A) 和 (B) 的含异氰脲酸酯环的有机基聚硅氧烷聚合物之间的交联提供具有低模量和良好的机械性能、耐热性、电绝缘性、耐化学性、耐水性和气体渗透性的固化产品。

[0072] 为了半导体元件封装的目的,作为基础聚合物的两端烯丙基异氰脲酸酯环封端的有机基聚硅氧烷聚合物和作为固化剂或交联剂的含异氰脲酸酯环氢为终端的聚硅氧烷聚合物优选应该具有最小含量的诸如氯等的卤素离子和诸如钠等的碱离子,典型的每种离子在 120°C 下的萃取量至多为 10ppm。

[0073] 组分 (C) 为固化促进剂或固化催化剂,其可以为用于氢化甲硅烷化或加成反应的催化剂。合适的催化剂包括铂族金属催化剂,如铂和铂基催化剂和氧化铁等。尤其,铂族金属催化剂是优选的,其包括铂,钯和铑-系催化剂。从成本等观点来看,优选铂系催化剂,如铂,铂黑,和氯铂酸。典型的实例包括 $\text{H}_2\text{PtCl}_6-x\text{H}_2\text{O}$, K_2PtCl_6 , $\text{KHPtCl}_6-x\text{H}_2\text{O}$, K_2PtCl_4 , $\text{K}_2\text{PtCl}_4-x\text{H}_2\text{O}$, 和 $\text{PtO}_2-x\text{H}_2\text{O}$ 其中 x 为正整数,和它们与烃诸如烯烃、醇或含乙烯基有机基聚硅氧烷等的络合物。这些催化剂可以单独使用或两种或更多种混合使用。

[0074] 该固化促进剂以催化量使用,即,足够促进固化的量。该铂族金属催化剂以这样的

量使用使得基于组分 (A) 和 (B) 的重量之和, 铂族金属的量为 0.1-500ppm。用量在该数值范围之外时, 该组合物可能固化不足, 或由于短的储存期和快速固化引起的急速粘度累积可能导致该组合物加工困难。

[0075] 细分 (D) 为球形无机填料。对该填料没有特别限定, 只要它是球形。球形二氧化硅是优选的。该球形无机填料由 (D-1) 具有 10.0 至 50.0 μm 平均颗粒尺寸的大尺寸部分, (D-2) 具有 1.1-5.0 μm 平均颗粒尺寸的中尺寸部分, 和 (D-3) 0.1-1.0 μm 平均颗粒尺寸的小尺寸部分组成, 其以最紧密堆积的状态结合和使用, 特别地在 (D-1), (D-2) 和 (D-3) 的总量是 100 的条件下, (D-1) : (D-2) : (D-3) 的重量比为 95-70 : 3-20 : 2-10, 优选 92-78 : 5-15 : 3-7。最紧密堆积混合比率 (重量比) 例如为大尺寸部分 (D-1) : 中尺寸部分 (D-2) : 小尺寸部分 (D-3) = 85 : 10 : 5, 但是并不限于此。

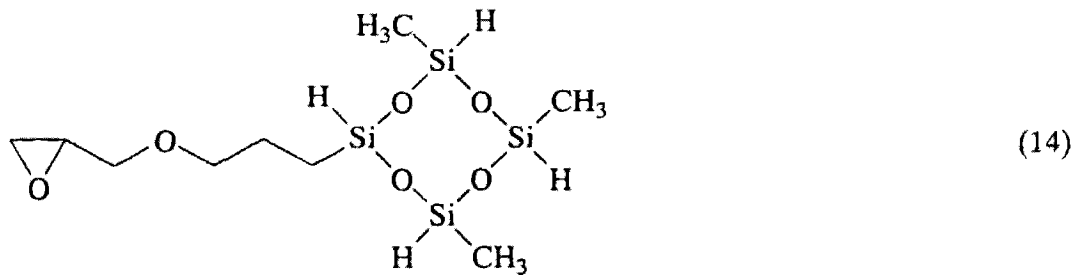
[0076] 在添加和混合入组合物之前, 作为组分 (D) 的球形无机填料, 典型地是球形二氧化硅可以用硅烷偶联剂进行表面处理。合适的硅烷偶联剂包括乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 2-(3,4-环氧基环己基) 乙基三甲氧基硅烷, 3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷, 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷, 3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷, 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷, 对-苯乙炔基三甲氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷, 3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷, 和 3-脲丙基三乙氧基硅烷, 其可以单独使用或混合使用。尤其, 优选 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0077] 对使用的偶联剂的量和表面处理方法没有特别限定。使用的偶联剂的量优选 0.5-2.0wt%, 更优选 0.5-1.0wt%, 基于作为组分 (D) 的球形无机填料的重量。

[0078] 当将作为组分 (D) 的球形无机填料, 典型地是球形二氧化硅添加进热固性树脂组合物时, 组分 (D) 的量, 即, (D-1) 至 (D-3) 部分的总量为 30-900 重量份, 优选 40-600 重量份, 以每 100 重量份的作为基础聚合物 (A) 的两端烯丙基异氰脲酸酯环为终端的有机基聚硅氧烷聚合物和作为固化剂 (B) 的含异氰脲酸酯环氢为终端的聚硅氧烷聚合物合计。相对于每 100 重量份组分 (A) 和 (B) 总量计, 填料的用量如果少于 30 重量份, 就不能获得足够的强度, 如果用量大于 900 重量份, 粘度累积, 导致流动性少, 填充不足和排列于分装底座上的半导体元件的封装不完全。

[0079] 如果需要, 可以添加任何添加剂至该热固性树脂组合物。合适的添加剂包括粘结改进剂, 例如, 具有环氧基团的有机硅化合物, 如 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷或如下所示的具有结构式 (14) 的含环氧基有机基氢硅氧烷; 固化迟缓剂, 例如, 乙炔基甲基癸基甲醇, 有机磷化合物, 例如三苯基膦, 有机含氮化合物, 例如三丁基胺, 四甲基乙二胺和苯并三唑; 和着色剂, 例如, 炭黑, 如乙炔黑和炉黑。可以添加这些添加剂, 只要不危害本发明目的。

[0080]



[0081] 该热固性树脂组合物可以通过使用常规方法均匀混合上述组分来制备。该热固性树脂组合物可以通过加热来固化。合适的固化条件包括 110-200°C、特别地 120-180°C 的温度和 1-6 小时、特别地 2-3 小时的时间。

[0082] 由于该热固性树脂组合物固化成为具有低模量、满意的机械性能、耐热性、电绝缘性、耐化学性、耐水性和气体渗透性的产品，所以其很适合用作半导体元件的封装剂，典型地用于密封大尺寸晶片和基材的总封装。

[0083] 当具有至少一个使用粘结剂或芯片接合剂安装在无机基材、金属基材或有机基材上的半导体元件的半导体元件阵列或具有形成在其中的半导体元件的大尺寸硅晶片被该热固性树脂组合物封装时，可以获得具有改进的耐热性和耐湿性的基本上无翘曲的半导体器件。该树脂组合物能够在晶片等级上一次性封装，和处于固化状态的该封装的树脂可以轻松抛光和切片。

[0084] 另一实施方案提供树脂封装的半导体器件，其处于以下状态：具有至少一个在其中形成的半导体元件的硅晶片或基材被处于固化状态的热固性树脂组合物一次性全部封装。该树脂封装的半导体器件通过如下方法获得：在压力下或在真空环境的减压下涂覆上述定义的热固性树脂组合物至该硅晶片的一个表面上，热固化该组合物以使用固化树脂层来封装该晶片，抛光固化树脂层，和将该晶片切片成为单一器件。

[0085] 实施例

[0086] 通过下面描述的方法给出本发明的实施例和不是对其做出限定的方法。在实施例中，室温为 25°C，所有份数都是重量份，和 Vi 表示乙烯基。粘度是通过如测试方法中定义的旋转粘度计在 25°C 下的测量值。

[0087] 合成例 1

[0088] 在 2L 可分离的烧瓶中装入 400g (1.79 摩尔) 单甲基二烯丙基异氰脲酸酯，400g 甲苯和 0.32g 氯铂酸甲苯溶液（包含 0.5wt% 的 Pt）。将该溶液加热到 100°C，然后 120g (0.89 摩尔) 的具有下述式 (15) 的 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷逐滴地加入该溶液，然后在 100°C 下搅拌 8 小时。在真空中蒸馏出甲苯，得到无色澄清液体。

[0089]



[0090] 通过 ¹H-NMR 谱分析，代表 Si-H 质子的峰 (4.6ppm 附近) 消失和代表乙烯基质子的峰 (5.0-5.4 和 5.7-6.0ppm 附近) 被保持。可以确认一些单甲基二烯丙基异氰脲酸酯中的烯丙基与 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷发生了反应。产品通过 GPC 分析具有 1200 的重均分子量。平均聚合度 2.6，乙烯基值 2.48mmol/g，25°C 下粘度 3.0Pa·s。

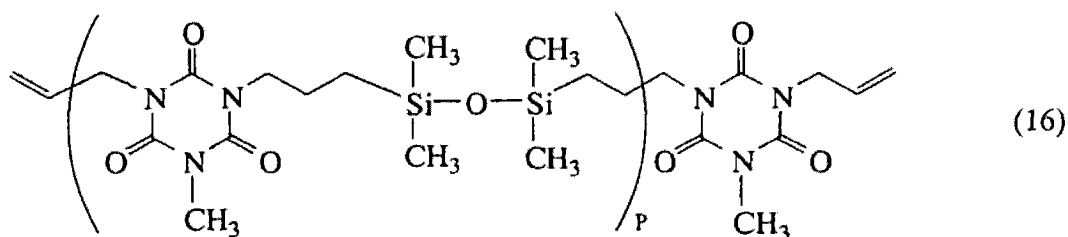
[0091] 产品为未反应的反应物和具有不同聚合度的反应产品的混合物。GPC 和 NMR 分析说明该产品, 指定为配混料 A, 主要由未反应的反应物 (单甲基二烯丙基异氰脲酸酯) 和具有下述式 (16) 的化合物组成。

[0092] 通过 GPC 分析, 配混料 A 由 18.5wt% 的未反应反应物 (单甲基二烯丙基异氰脲酸酯), 27.3wt% 的 $P = 1$ 的化合物 (16), 22.3wt% 的 $P = 2$ 的化合物 (16), 14.8wt% 的 $P = 3$ 的化合物 (16), 8.1wt% 的 $P = 4$ 的化合物 (16) 和 9.0wt% 的 $P \geq 5$ 的化合物 (16) 组成。

[0093] 通过从配混料 A 中除去未反应的反应物 (即, $P = 0$ 的式 (16)) 来分离的式 (16) 的化合物的重均分子量为 1468 (平均 $P = 3.3$)。

[0094] (配混料 A)

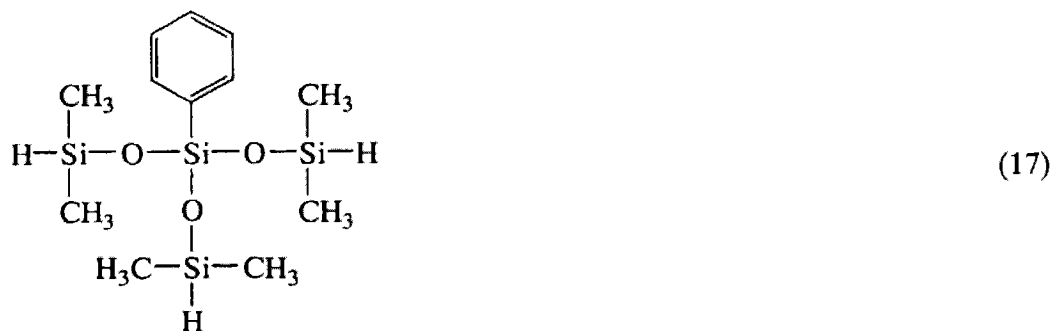
[0095]



[0096] 合成例 2

[0097] 在 3L 可分离的烧瓶中装入 900g (2.73 摩尔) 具有式 (17) 的氢为终端的硅氧烷, 即, 三 (二甲基氢甲硅烷氧基) 苯基硅烷, 和 900g 甲苯。将该溶液加热到 100°C, 由此将 0.71g 氯铂酸甲苯溶液 (包含 0.5wt% 的 Pt) 逐滴地加入。然后向该溶液中滴加 300g (1.34mol) 的单甲基二烯丙基异氰脲酸酯和 300g 甲苯, 其后在 100°C 下搅拌 8 小时。在真空中蒸馏出甲苯, 得到无色澄清液体。

[0098]

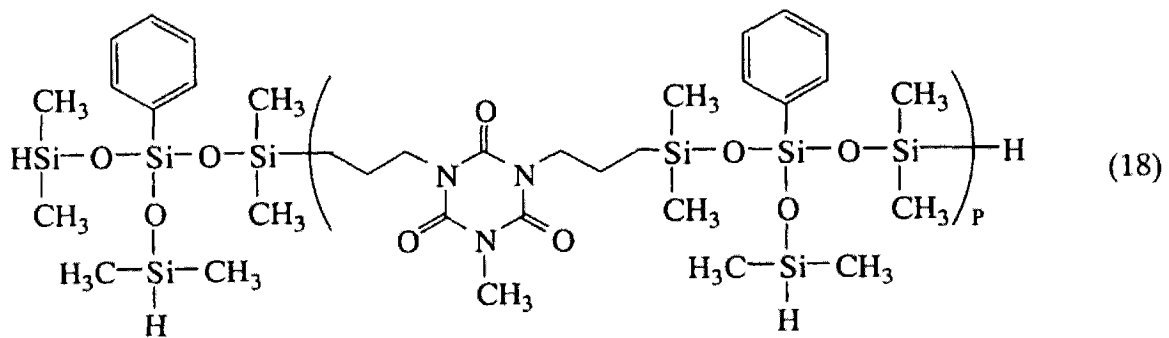


[0099] 通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱分析, 代表乙烯基质子的峰 (5.0-5.4 和 5.7-6.0ppm 附近) 消失, 表明反应物单甲基二烯丙基异氰脲酸酯完全消耗掉。代表 Si-H 质子的峰 (4.6ppm 附近) 保持, 表明在单甲基二烯丙基异氰脲酸酯上的烯丙基基团与式 (17) 的氢为终端的硅氧烷端部的 Si-H 基团发生了反应。产品通过 GPC 分析具有 2470 的重均分子量。Si-H 值 4.54mmol/g, 25°C 下粘度 0.4Pa·s。

[0100] 产品为具有不同聚合度的反应产品的混合物。GPC 和 NMR 分析说明该产品, 指定为配混料 B, 主要由具有下述式 (18) 的化合物组成。特别地, 配混料 B 由 12.4wt% 的 $P = 1$ 的化合物 (18), 23.3wt% 的 $P = 2$ 的化合物 (18), 20.0wt% 的 $P = 3$ 的化合物 (18), 14.6wt% 的 $P = 4$ 的化合物 (18), 11.8wt% 的 $P = 5$ 的化合物 (18) 和 17.9wt% 的 $P \geq 6$ 的化合物 (18) 组成, 平均 $P = 3.8$ 。

[0101] (配混料 B)

[0102]



[0103] 实施例 1

[0104] 包含配混料 A 作为单一基础聚合物和配混料 B 作为单一固化剂的 Si-H/ 烯丙基比率为 1.0 的树脂组合物通过如下配方制备, 该树脂组合物具有 60wt% 的二氧化硅填料装填量。

[0105]

# 组分	重量份
1 基础聚合物: 配混料 A	58.0
2 固化剂: 配混料 B	37.0
3 固化促进剂:	
浓度为 2wt%Pt 的辛醇改性的氯铂酸溶液	0.5
4 填料: 球形二氧化硅*	157.8
5 环氧基硅烷偶联剂:	
3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	5.0
6 固化抑制剂:	
式 (19) 的乙炔基甲基癸基甲醇	0.5
7 着色剂: 乙炔黑 (Denka Black®)	3.0

[0106] * 球形二氧化硅由大尺寸二氧化硅 (平均颗粒尺寸 $d = 10 \mu\text{m}$), 中尺寸二氧化硅 ($d = 2 \mu\text{m}$) 和小尺寸二氧化硅 ($d = 0.8 \mu\text{m}$) 组成, 重量比率为 85 : 10 : 5, 其用 1wt% 的 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷在 Henschel 混合机中在室温下进行表面处理 240 秒。

[0107]



[0108] 乙炔黑是商业上可得的来自 Denki Kagaku Kogyo K. K. 的 Denka **Black®**。

[0109] 液体树脂组合物通过如下方法制备: 在行星式混合机中搅拌和混合组分 #1 至 #7, 在 $80 \mu\text{m}$ 辊距的三辊磨机中混炼三次, 和在真空下在行星式混合机中混合。

[0110] 实施例 2

[0111] 包含配混料 A 作为单一基础聚合物和配混料 B 作为单一固化剂的 Si-H/ 烯丙基比

率为 1.8 的树脂组合物通过如下配方制备,该树脂组合物具有 60wt% 的二氧化硅填料装填量。

[0112]

# 组分	重量份
1 基础聚合物: 配混料 A	43.9
2 固化剂: 配混料 B	51.1
3 固化促进剂: 浓度为 2wt%Pt 的辛基醇改性的氯铂酸溶液	0.5
4 填料: 球形二氧化硅*	157.8
5 环氧基硅烷偶联剂: 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	5.0
6 固化抑制剂: 式 (19) 的乙炔基甲基癸基甲醇	0.5
7 着色剂: 乙炔黑 (Denka Black®)	3.0

[0113] * 和实施例 1 中相同

[0114] 液体树脂组合物通过如下方法制备:在行星式混合机中搅拌和混合组分 #1 至 #7,在 80 μm 辊距的三辊磨机中混炼三次,和在真空下在行星式混合机中混合。

[0115] 实施例 3

[0116] 包含配混料 A 作为单一基础聚合物和配混料 B 作为单一固化剂的 Si-H/ 烯丙基比率为 2.2 的树脂组合物通过如下配方制备,该树脂组合物具有 60wt% 的二氧化硅填料装填量。

[0117]

# 组分	重量份
1 基础聚合物: 配混料 A	39.1
2 固化剂: 配混料 B	55.9
3 固化促进剂: 浓度为 2wt%Pt 的辛醇改性的氯铂酸溶液	0.5
4 填料: 球形二氧化硅*	157.8
5 环氧基硅烷偶联剂: 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	5.0
6 固化抑制剂: 式 (19) 的乙炔基甲基癸基甲醇	0.5
7 着色剂: 乙炔黑 (Denka Black®)	3.0

[0118] * 和实施例 1 中相同

[0119] 液体树脂组合物通过如下方法制备:在行星式混合机中搅拌和混合组分 #1 至 #7,在 80 μm 辊距的三辊磨机中混炼三次,和在真空下在行星式混合机中混合。

[0120] 实施例 4

[0121] 包含配混料 A 作为单一基础聚合物和配混料 B 作为单一固化剂的 Si-H/ 烯丙基比率为 2.2 的树脂组合物通过如下配方制备,该树脂组合物具有 65wt% 的二氧化硅填料装填

量。

[0122]

# 组分	重量份
1 基础聚合物: 配混料 A	39.1
2 固化剂: 配混料 B	55.9
3 固化促进剂: 浓度为 2wt%Pt 的辛醇改性的氯铂酸溶液	0.5
4 填料: 球形二氧化硅*	195.4
5 环氧基硅烷偶联剂: 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	5.0
6 固化抑制剂: 式 (19) 的乙炔基甲基癸基甲醇	0.5
7 着色剂: 乙炔黑 (Denka Black®)	3.0

[0123] * 和实施例 1 中相同

[0124] 液体树脂组合物通过如下方法制备: 在行星式混合机中搅拌和混合组分 #1 至 #7, 在 80 μ m 辊距的三辊磨机中混炼三次, 和在真空下在行星式混合机中混合。

[0125] 比较例 1

[0126] 包括乙烯基聚硅氧烷和配混料 A 作为基础聚合物, 配混料 B 和支化有机基氢聚硅氧烷作为固化剂的 Si-H/Vi 比率为 2.0 的树脂组合物通过如下配方制备, 该树脂组合物具有 64wt% 的二氧化硅填料装填量。

[0127]

# 组分	重量份
1 基础聚合物 1: 5-300 个重复单元的三维网络含乙烯基有机基聚硅氧烷树脂形式的加成反应可固化的没有线性有机基聚硅氧烷链结构的有机硅清漆	12.2
2 基础聚合物 2: 含乙烯基线性二甲基聚硅氧烷	12.2
3 基础聚合物 3: 配混料 A	32.8
4 固化剂 1: 配混料 B	62.2
5 固化剂 2: 支化有机基氢聚硅氧烷	2.3
6 固化促进剂: 浓度为 2wt%Pt 的辛醇改性的氯铂酸溶液	0.5
7 填料: 球形二氧化硅**	229.8
8 环氧基硅烷偶联剂: 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	5.0

[0128]

9 固化抑制剂:

式 (19) 的乙炔基甲基癸基甲醇 0.5

10 着色剂: 乙炔黑 (Denka Black®) 3.0

[0129] ** 球形二氧化硅由大尺寸二氧化硅 (平均颗粒尺寸 $d = 10 \mu\text{m}$), 中尺寸二氧化硅 ($d = 2 \mu\text{m}$) 和小尺寸二氧化硅 ($d = 0.8 \mu\text{m}$) 组成, 重量比率为 85 : 10 : 5, 其用 1wt% 的 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷在 Henschel 混合机中在室温下进行表面处理 240 秒。

[0130] 液体树脂组合物通过如下方法制备: 在行星式混合机中搅拌和混合组分 #1 至 #10, 在 $80 \mu\text{m}$ 辊距的三辊磨机中混炼三次, 和在真空下在行星式混合机中混合。

[0131] 比较例 2

[0132] 包含乙烯基聚硅氧烷作为基础聚合物和支化有机基氢聚硅氧烷作为固化剂的 Si-H/Si-Vi 比率为 2.0 的树脂组合物通过如下配方制备, 该树脂组合物具有 82wt% (高装填量) 的二氧化硅填料装填量。

[0133]

# 组分	重量份
1 基础聚合物 1:	
含乙烯基线性二甲基聚硅氧烷	87.2
2 固化剂 2:	
支化有机基氢聚硅氧烷	2.8
3 固化促进剂:	
浓度为 2wt%Pt 的辛醇改性的氯铂酸溶液	0.5
4 填料: 球形二氧化硅**	465.7
5 环氧基硅烷偶联剂:	
3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	5.0
6 固化抑制剂:	
式 (19) 的乙炔基甲基癸基甲醇	0.5
7 着色剂: 乙炔黑 (Denka Black®)	3.0

[0134] ** 和比较实施例 1 中相同

[0135] 液体树脂组合物通过如下方法制备: 在行星式混合机中搅拌和混合组分 #1 至 #7, 在 $80 \mu\text{m}$ 辊距的三辊磨机中混炼三次, 和在真空下在行星式混合机中混合。

[0136] 测试方法

[0137] 实施例和比较实施例的液体树脂组合物通过如下所述方法测试粘度、触变性指数、DSC、粘结强度、拉伸强度、伸长率、拉伸模量、固化后翘曲、流痕、未填充空隙、剥离、抛光和可靠性。结果如表 1 所示。

[0138] i) 粘度和触变性指数

[0139] 在室温下的粘度使用 Brookfield 可编程流变仪 DV-III Ultra 型粘度计 (圆锥形转子 CP-51) 在 1.0rpm 下测量。触变性指数通过用粘度计测量的 1.0rpm 下的粘度除 0.1rpm 下的粘度来计算。

[0140] ii) DSC 测量

[0141] 通过 DSC821e 型 (METTLER-TOLEDO International Inc.) 来进行差示扫描比色法

测量。

[0142] iii) 粘结强度

[0143] 芯片后表面的树脂组合物的粘结强度通过下述方法确定：应用液体树脂组合物到具有镜面的 725 μm 厚切至 10 毫米方形的硅仿晶片的镜面上，使具有镜面的 725 μm 厚切至 2 毫米方形的硅仿晶片的镜面与 10 毫米方形硅仿晶片上的树脂涂层相配结合，以在硅仿晶片之间夹层该树脂涂层，在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下加热该组件 2 小时，以固化该树脂组合物，得到测试样品。该粘结强度通过使用测试器 (Dage Series4000 粘结测试器)，在 260 $^{\circ}\text{C}$ 下保持该样品在热板上 40 秒，然后应用水平力至芯片侧端来测量。

[0144] iv) 拉伸强度

[0145] 液体树脂组合物在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下模制和加热固化 2 小时成型为 1.0mm 厚的板，冲压成 #2 哑铃型样品。该样品的拉伸强度通过使用自动记录 (autograph) Loadcell 型 SBL-5KN (Shimadzu Corp.) 在两端夹具距离 100.0mm 和拉伸速率 2.0mm/min 下测量。

[0146] v) 伸长率

[0147] 液体树脂组合物在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下模制和加热固化 2 小时成型为 1.0mm 厚的板，冲压成 #2 哑铃型样品。该样品的百分数伸长率通过使用自动记录 (autograph) Loadcell 型 SBL-5KN (Shimadzu Corp.) 在两端夹具距离 100.0mm 和拉伸速率 2.0mm/min 下测量。

[0148] vi) 拉伸模量

[0149] 液体树脂组合物在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下模制和加热固化 2 小时成型为 1.0mm 厚的板，冲压成 #2 哑铃型样品。该样品的拉伸模量通过使用自动记录 (autograph) Loadcell 型 SBL-5KN (Shimadzu Corp.) 在两端夹具距离 100.0mm 和拉伸速率 2.0mm/min 下测量。

[0150] vii) 翘曲

[0151] 对压模成型的液体树脂组合物测量翘曲。使用 200 μm 厚的 8 英寸晶片。将晶片模具 MZ407-1 (Apic Yamada Corp.) 设置成 400 μm 的树脂厚度。该液体树脂组合物在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下压模成型 600 秒和在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下后固化 (或充分固化) 2 小时。该样品用于翘曲测试。

[0152] viii) 流痕和未填充空隙

[0153] 使用 200 μm 厚的 8 英寸晶片。将晶片模具 MZ407-1 (Apic Yamada Corp.) 设置成 400 μm 的树脂厚度。该液体树脂组合物在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下压模成型 600 秒和在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下后固化 (或充分固化) 2 小时，以形成 400 μm 厚的树脂样品。该样品肉眼观察流痕和是否存在未填充空隙。流痕为白色波浪形痕迹从树脂成型体的中心径向向外延伸。流痕的出现表明有缺陷的外观，由于二氧化硅的非均匀分散，固化的物理性能的变化和伴随的可靠性变差。未填充空隙指沿着晶片的外部边缘树脂的缺少。在未填充的情况下，当晶片被传送到下一个位置时任何空隙可能通过传感器被错误地当做刻痕，而导致未对准。

[0154] ix) 抛光

[0155] 使用 200 μm 厚的 8 英寸晶片。将晶片模具 MZ407-1 (Apic Yamada Corp.) 设置成 400 μm 的树脂厚度。该液体树脂组合物在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下压模成型 600 秒和在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下后固化 (或充分固化) 2 小时，以形成 400 μm 厚的树脂样品。该样品通过操作自动表面研磨器 DAG810 (DISCO Corp.) 在 1.0 $\mu\text{m/s}$ 的研磨速率，4800rpm 的转子转速和 300rpm 的分级速率下测试抛光。样品在抛光期间可能的 600 网目抛光和稳定电源供应在 8.0 安培以下被评定为好 (O)，和不均匀的 600 网目抛光被评定为差 (X)。

[0156] x) 可靠性

[0157] 使用厚膜扫描打印机(厚膜打印机型号 MC212), 芯片接合材料 SFX-513M1(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd) 在 200 μm 厚的 8 英寸晶片上打印至 20 μm 厚度。B- 阶晶片通过切片工具切片为 7 毫米方形, 得到半导体芯片。

[0158] 在如下条件下: 10N, 150°C 和 1.0 秒, 使用倒装芯片接合机 NM-SB50A(Panasonic), 将 7 毫米方形和 220 μm 厚的芯片接合材料涂覆的半导体芯片以芯片接合至 200 μm 厚的 8 英寸晶片上。获得具有安装在其上的半导体芯片的 200 μm 厚的晶片。

[0159] 压模成型机装填具有安装在其上的半导体芯片的 200 μm 厚的晶片, 其上分配适当量的液体树脂组合物, 在 30MPa-15MPa 的最大压力下成型, 然后在 110°C 下固化 10 分钟。液体树脂组合物的量调整为使成型后的树脂具有 400 \pm 10 μm 厚度的量。该成型后的晶片在 150°C 下在烘箱中热处理 2 小时以后固化。再使用切片工具, 将晶片切片成 7.1 毫米方形, 获得具有 400 μm 树脂厚度的单一树脂封装半导体芯片。

[0160] 在以下条件下: 10N, 150°C 和 1.5 秒, 使用倒装式接合机 NM-SB50A(Panasonic) 和芯片接合材料 SFX-513S(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd), 将单一树脂封装半导体芯片接合至 BT 基材上。然后在 150°C 下在烘箱中热处理 4 小时后固化, 得到具有安装在其上的树脂封装半导体芯片的 BT 基材。

[0161] 在以下条件下: 175°C, 90 秒和 90MPa, 至 1.5mm 的厚度, 使用传递模塑机 G-Line Press(Apic Yamada Corp.), 将成型配混料传递模塑在具有安装在其上的树脂封装半导体芯片的 BT 基材上。再使用切片工具, 将基材切片成 10.0 毫米方形, 得到单一成型配混料树脂封装的承载半导体芯片 BT 基材(即, 半导体器件)。

[0162] 该单一半导体器件在 85°C 和 85% 相对湿度下经受潮湿吸收测试 168 小时。使它们通过预设最高温度 260°C 和在 255-260°C 下保持时间 30 \pm 3 秒的回焊炉三次, 作为焊接耐热性力测试, 由此通过肉眼观察检查任何剥离。

[0163] xi) 热循环试验(TCT)

[0164] 使用小型热循环测试仪 TSE-11(ESPEC Corp.), 该单一成型配混料树脂封装半导体芯片承载 BT 基材在 -55°C /15 分钟和 +125°C /15 分钟之间进行自动热循环。在最初(0 循环), 任何半导体芯片的剥离通过无损方法使用超声缺陷检测器 QUANTUM350(Sonix Co.) 在 75MHz 的探头下检测。相似的检测在 250 循环, 500 循环和 750 循环后实施。结果显示在表 1 中。

[0165] 当全部剥离区域少于半导体芯片区域的 5% 时样品评定为“无剥离”(OK), 当全部剥离区域等于或大于半导体芯片区域的 5% 时样品评定为“剥离”(NG)。

[0166] 表 1

[0167]

组合物	实施例				比较实施例			
	1	2	3	4	1	2		
Si-H/Vi 比率	1.0	1.8	2.2	2.2	2.0	2.0		
二氧化硅填料装填量 (wt%)	60	60	60	65	64	82		
配混料 A	58.0	43.9	39.1	39.1	32.8			
配混料 B	37.0	51.1	55.9	55.9	62.2			
5-300 个重复单元的三维网络含乙烯基有机基聚硅氧烷树脂的形式的不含线性有机基聚硅氧烷链结构的加成反应可固化的有机硅清漆 (重量份)					12.2			
含乙烯基线性二甲基聚硅氧烷 (重量份)					12.2	87.2		
支化有机基氢聚硅氧烷 (重量份)					2.3	2.8		
浓度为 2wt%Pt 的辛醇改性的氯铂酸溶液 (重量份)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
用 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷处理的三部分混合物的球形二氧化硅 (重量份)	157.8	157.8	157.8	195.4				
用 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷处理的三部分混合物的球形二氧化硅 (重量份)					229.8	465.7		
3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷 (重量份)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
乙炔基甲基癸基甲醇 (重量份)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
乙炔黑 (重量份)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		
测试项目	粘度 (Pa·s)	32	33	34	71	26	-	
	触变性指数 0.1rpm/1.0rpm	4.3	4.0	4.1	3.4	5.3	-	
	DSC 峰 (°C)	112	110	111	113	118	120	
	粘结强度 Si/Si (kg)	1.9	2.1	1.5	2.2	1.2	1.1	
	拉伸强度 (N)	44	79	51	42	20	17	
	伸长率 (%)	11	16	20	13	5	1	
	拉伸模量 (N·mm ²)	450	540	360	356	450	1470	
	在 200 μm 厚的 8" 晶片上固化的翘曲 (mm)	5	10	4	8	12	20	
	流痕	无	无	无	无	检测到	检测到	
	潮湿吸收和 IR 回焊后的剥离	无	无	无	无	检测到	检测到	
	TCT	0 循环	OK	OK	OK	OK	OK	OK
		250 循环	OK	OK	OK	OK	OK	OK
		500 循环	OK	OK	OK	OK	NG	NG
		750 循环	OK	OK	OK	OK	-	-
抛光	○	○	○	○	×	×		

[0168] 实施例 1-4 为只使用那些衍生自两端烯丙基异氰脲酸酯环封端的有机基聚硅氧烷聚合物 (配混料 A) 和含异氰脲酸酯环氢封端聚硅氧烷聚合物 (配混料 B) 的树脂分别作为基础聚合物和固化剂 (或交联剂) 的液体树脂组合物。虽然 Si-H/ 烯丙基比率从 1.0 变化至 1.8 或 2.2, 通过压模液体树脂组合物制成的半导体器件在剥离测试中既没显示出微小剥离也没发生剥离。提供了耐剥离半导体器件。

[0169] 在实施例 1-4 的液体树脂组合物被压模成型和在 150°C 下后固化 2 小时之后, 在肉

眼观察外观后既没有发现流痕也没有未填充空隙。抛光没有产生任何问题。因为在热循环测试 750 循环之后既没有检测出微小剥离也没有剥离,所以可靠性是可接受的。

[0170] 相反,当比较实施例 1 和 2 的液体树脂组合物被压模成型和在 150℃下后固化 2 小时时,检测出流痕。特别地,在压模成型之前树脂的位置和附近有白流痕发生。没有检测出未填充空隙。抛光有问题。可靠性测试在 750 循环后变为不合适。