

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 73/00

H01L 23/31 H01L 23/498

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97180641.1

[43]公开日 2000年1月5日

[11]公开号 CN 1240464A

[22]申请日 1997.12.15 [21]申请号 97180641.1

[30]优先权

[32]1996.12.16 [33]US[31]08/768,056

[86]国际申请 PCT/EP97/07157 1997.12.15

[87]国际公布 WO98/27161 英 1998.6.25

[85]进入国家阶段日期 1999.6.15

[71]申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 S·R·伊尔

P·K·旺格

[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 杜京英

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于电子封装的热固性密封剂

[57]摘要

本发明提供了一种电子封装,其中,在衬底上的半导体器件用热可再加工的密封剂组合物封装,所述组合物包含:(a)通过使至少一种官能度大于一的亲双烯体和至少一种含2,5-二烷基取代的咪唑的聚合物进行反应而制得的热可再加工交联树脂,和(b)至少一种以重量计占成份(a)和(b)总量25—75%的填料。本发明还提供了一种方法,该方法提供了一种易于进行再加工的电子封装。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种电子封装, 它包括:

具有分散在其第一表面上的金属电路图的衬底;

具有第一和第二表面的半导体器件, 其中所述的第一表面包括至少一个导电焊盘, 其中所述的第二表面通过模片连接粘合剂粘接至所述衬底的所述第一表面上;

在所述半导体器件上的所述至少一个导电焊盘和所述衬底的所述金属电路图之间的至少一个导电连接; 和

覆盖所述半导体器件和所述衬底的所述第一表面的部分的热可再加工的密封剂;

所述热可再加工的密封剂包含:

(a) 通过使至少一种官能度大于一的亲双烯体和至少一种含 2, 5-二烷基取代的咪喃的聚合物进行反应而制得的热可再加工 of 交联树脂, 和

(b) 至少一种以重量计占成份 (a) 和 (b) 总量的 25-75% 的填料。

2. 权利要求 1 的电子封装, 其中模片连接粘合剂为热可再加工的模片连接组合物, 该组合物包含:

(a) 通过使至少一种官能度大于一的亲双烯体和至少一种含 2, 5-二烷基取代的咪喃的聚合物进行反应而制得的热可再加工 of 交联树脂, 和

(b) 至少一种导热和/或导电材料, 其含量为模片连接组合物重量的 60-90%。

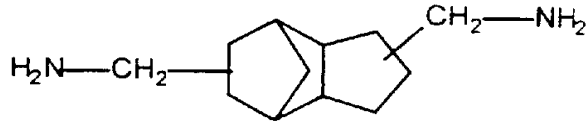
3. 权利要求 2 的电子封装, 其中所述热可逆的交联树脂在 100℃ 至 250℃ 的温度范围内是可再加工的。

4. 权利要求 3 的电子封装, 其中所述亲双烯体为: 具有连接在乙炔部分两侧上的拉电子基团的炔烃, 或马来酸酐的环状衍生物。

5. 权利要求 4 的电子封装, 其中所述亲双烯体选自: 在 5-元环中包含丁-2-烯-1, 4-二酮部分的化合物, 或在 6-元环中包含丁-2-烯-1, 4-

二酮部分的化合物。

6. 权利要求 4 的电子封装, 其中所述的热可再加工的树脂还包含选自下列的交联剂的残留物: 双-马来酰亚氨基-封端的聚(烯化氧), 双马来酰亚氨基-封端的聚硅氧烷, 胍, 2,4-二氨基甲苯, 1,6-己二胺, 1,12-十二烷二胺, 下式所示的二胺的双马来酰亚胺:



7. 权利要求 1 的电子封装, 其中, 通过使一氧化碳与至少一种烯属不饱和化合物进行反应来制得含 2,5-二烷基取代的咪喃的聚合物。

8. 一种电子封装的制备方法, 该方法包括如下步骤:

提供一具有分散在其第一表面上的金属电路图的衬底;

提供至少一个半导体器件, 所述至少一个半导体器件具有第一表面和第二表面, 所述第一表面至少包括一个导电焊盘;

将模片连接粘合剂分散至所述衬底的所述第一表面的部分上;

通过所述的模片连接粘合剂, 将所述至少一个半导体器件的所述第二表面连接至所述衬底的所述第一表面上;

在所述半导体器件的所述至少一个焊盘和所述衬底的所述金属电路图之间至少粘接一导电连接; 和

用热可再加工的密封剂, 覆盖所述的半导体器件、所述的导电连接以及所述衬底的所述第一表面的部分, 从而提供一电子封装;

所述热可再加工的密封剂包含:

(a) 通过使至少一种官能度大于一的亲双烯体和至少一种含 2,5-二烷基取代的咪喃的聚合物进行反应而制得的热可再加工的交联树脂, 和

(b) 至少一种以重量计占成份 (a) 和 (b) 总量 25-75% 的填料。

9. 权利要求 8 的方法, 其中所述模片连接粘合剂为热可再加工的模片粘接组合物, 它包含:

(a) 通过使至少一种官能度大于一的亲双烯体和至少一种含 2,5-二烷基取代的咪喃的聚合物进行反应而制得的热可再加工的交联树脂, 和

(b) 至少一种导热和/或导电材料, 其含量为模片连接组合物重量的 60-90%。

10. 权利要求 9 的方法, 该方法还包括如下步骤:

在足以使所述热可再加工的密封剂转化成液体, 由此提供液体密封剂的温度下, 对所述电子封装的所述热可再加工的密封剂加热, 和
除去所述的液体密封剂;

在足以使所述热可加工的模片连接组合物转化成液体, 由此提供液体模片连接组合物的温度下, 对所述电子封装的所述热可再加工的模片连接组合物进行加热;

从所述衬底上的所述液体模片连接组合物中取下所述的半导体器件; 和

从所述衬底中除去至少一部分所述的液体模片连接组合物, 借此提供新鲜的表面。

说明书

用于电子封装的热固性密封剂

发明领域

本发明涉及一种热固性密封剂。在本发明的一个方面，本发明涉及适用于电子器件封装的热固性密封剂。

发明背景

板上芯片(COB)技术涉及:借助粘合剂将半导体器件粘接至衬底上并用通常为环氧基体系的密封剂对整个器件和衬底部分进行密封。借助金、镀锡的铜或铝线,通过引线键合或带式自动键合,实现衬底上的器件与金属线迹之间的导电连接。用下述之一的方法分散球形顶(glob-top)密封剂:(1)将密封剂分散在器件和衬底部分上,形成保护层。(2)将触变(thixotropic)的或低流动的密封剂分散在衬底上,形成阻挡层(dam)。然后将低粘度密封剂分散在该阻挡层中,以便保护器件。

在历史上,球形顶密封剂用于再加工并不是主要问题的廉价应用,如数字式手表和电子游戏机(video games)中。近来,所述密封剂在更为昂贵的芯片和衬底的更高密度的应用中正日益增加,在所述应用中修理和再加工是十分重要的问题。例如,在某些球栅阵列(BGA)和针栅阵列(PGA)的应用中,象 COB 封装一样,使用液体密封剂来保护芯片,同时使用针(pins)或焊球使芯片衬底和印刷电路板之间实现连接。此外,所述的封装可以包括彼此紧密排列在同一衬底上的多个芯片。另外,球形顶密封剂还可用在昂贵的多元件印刷电路板上,如果在测试和电学检测期间发现器件有缺陷,这种多元件印刷电路板不能丢弃。常规的密封剂是一热固性体系,在将其分散至芯片上之后,它是不可逆交联的。常规密封剂举例性配方包括:液体环氧树脂如双酚 A 环氧,含有合适促进剂的固化剂如酸酐,以及其它的添加剂。

对带有球形顶密封剂(glob top encapsulant)的半导体器件进行

再加工是困难且费时的，并且只能通过破坏性方法，如研磨和模片切割(die shear)等方法来进行。因此，希望提供一种方法，该方法使得所述器件再加工变得更为容易。

发明概要

根据本发明，提供了一种热可再加工的电子封装，包含：

具有分散在其第一表面上的金属电路图的衬底；

通过模片连接粘合剂(die attach adhesive)，优选通过热可再加工的模片连接(die attach)组合物而粘接至衬底上的至少一个半导体器件；

至少一个导电连接；和

覆盖半导体器件和衬底表面部分的热可再加工的密封剂；

所述热可再加工的密封剂包含：

(a)通过使至少一种官能度大于一的亲双烯体和至少一种含 2,5-二烷基取代的呋喃的聚合物进行反应而制得的热可再加工交联树脂，和

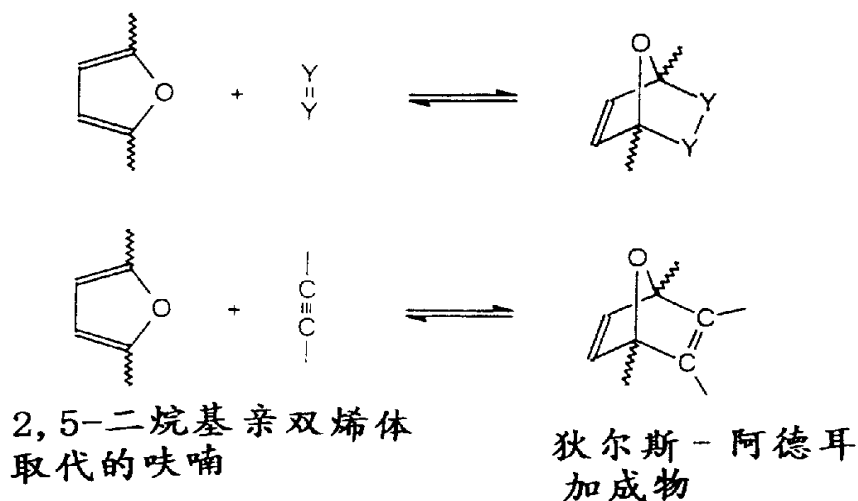
(b)至少一种以重量计占成份(a)和(b)总量 25-75%的填料，借此提供了一种电子封装。

所述电子封装易于再加工。

发明详述

已知有若干种生产热可再加工交联树脂的聚合物链的方法。可通过至少一种官能度大于一的亲双烯体和至少一种含 2,5-二烷基取代的呋喃的聚合物经狄尔斯-阿德尔加成彼此连接的反应而制得热可再加工交联树脂。在一个实施方案中，2,5-二烷基取代的呋喃基团连接至聚合物链上或形成聚合物链的一部分。

形成狄尔斯-阿德尔(Diels-Alder)加成物的呋喃至亲双烯体的可逆反应可通过如下反应式表示：



式中 Y 为 C<或 N-。

对于热可再加工的交联树脂，在加热时，可将所有或部分狄尔斯-阿德耳加成物回复至呋喃和亲双烯体，从而使该树脂变为液体（可流动物）。

在其分子结构中包含两个或多个亲双烯体的交联剂也可用于本实施方案中。这些亲双烯体是通过化学键或通过桥基而彼此连接的。因此，本发明还期待一种可再加工的密封剂组合物，所述组合物包括其中包含 2,5-二烷基取代的呋喃部分的聚合物和在其分子结构中包含两个或多个亲双烯体的交联剂。另外，所述亲双烯体还可连接至聚合物链上或形成聚合物链的一部分。也可以使用在其分子结构中包含两个或多个 2,5-二烷基取代的呋喃基的交联剂。

在另一个实施方案中，亲双烯体连接在 2,5-二烷基取代的呋喃基团也连接在其上或者包含 2,5-二烷基取代的呋喃基作为其聚合物链一部分的聚合物链上。因此，包含 2,5-二烷基取代呋喃的聚合物还含有 2,5-二烷基取代的呋喃部分和亲双烯体部分。

2,5-二烷基取代的呋喃在其 3-位和 4-位可以是取代的或未取代的。优选的取代基是惰性取代基如通常含有至多 10 个碳原子的烷基或烷氧基，如甲基，乙基，1-丙基，甲氧基和 1-己氧基基团。包含其中 2 位和 5 位未被取代的呋喃的树脂对可能产生不可逆凝胶化并干扰其可逆性的副反应是敏感的。

2,5-二烷基取代的咪喃基团可连接至交联树脂以其为基础的单个或多个聚合物的聚合物链上。它们可以通过化学键或通过二价有机桥基直接连接至所述聚合物链上,对此,咪喃的任何取代基或咪喃的3-位或4-位可以起连接位置的作用。咪喃在2-位和5-位的烷基取代基可以相同或不同,并通常具有至多10个碳原子。合适的烷基取代基的例子是:甲基,乙基,2-丙基和1-己基。可连接至聚合物链上的合适的咪喃基团的例子是2,5-二甲基咪喃-3-基,2,5-二乙基-3-甲基咪喃-4-基,5-乙基糠基或5-(1-丁基)糠基。

2,5-二烷基取代的咪喃基团可以连接的聚合物链的类型并不是至关重要的。合适的聚合物链为聚烯烃链,如聚乙烯,聚丙烯,聚苯乙烯,聚(丙烯酸)或乙烯和丙烯酸或酯的共聚物,一氧化碳和烯属不饱和化合物的无规共聚物或交替共聚物的链(对于所述共聚物的详细描述参见下文),或包含杂原子的链,如聚酰胺或聚酯的链。优选,2,5-二烷基取代的咪喃形成聚合物骨架本身的结构单元。在这种情况下,特别优选的是,每个咪喃的2,5-二烷基取代基均为亚烷基,所述亚烷基还形成聚合物链的一部分并且还可以是取代的或未取代的。

通过使一氧化碳和烯属不饱和化合物的共聚物咪喃化可产生所述的结构,所述共聚物在其聚合物链中包含1,4-二羰基本体,也就是说,通过使所述的1,4-二羰基本体转化成咪喃部分可产生所述的结构。另外,含2,5-二烷基取代的咪喃的聚合物可在强酸的存在下,通过使一氧化碳和烯属不饱和化合物反应而直接产生。

在其聚合物链中包含1,4-二羰基本体的、一氧化碳和烯属不饱和化合物的完全交替共聚物是已知的。它们可按照已知方法(例如EP-A-121965,EP-A-181014和EP-A-516238),通过钌催化的聚合作用来制备。如此制得的聚合物是一氧化碳和烯属不饱和化合物的交替共聚物,即是这样的共聚物,其中聚合物链包含:交替排列的、源自一氧化碳的单体单元(即羰基)和源自烯属不饱和化合物的单体单元,以致使聚合物链每隔三个碳原子为羰基。包含1,4-二羰基本体的、一氧化碳和烯属不饱和化合物的交替共聚物可以是无规共聚物,即为这样的共聚

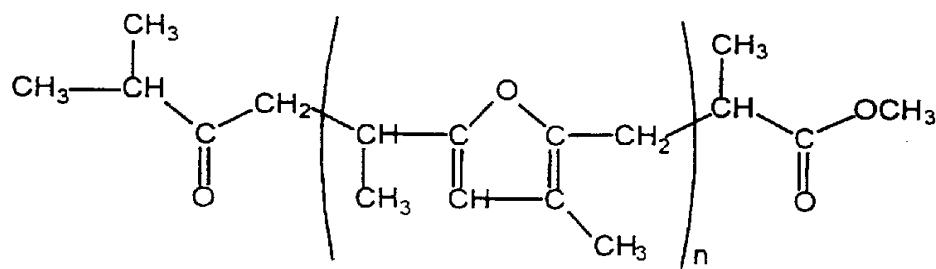
物，其中聚合物链包含无规排列的单体单元。后一种共聚物可按照已知的方法（例如 US-A-2495286 和 US-A-4024326）通过游离基引发的聚合反应来制备。

一氧化碳和烯属不饱和化合物的共聚物的呔喃化作用可以通过现有技术中已知的方法来完成，例如可通过使用五氧化二磷作为脱水剂，如 A. Sen 等 (J. Polym. Science, Part A. Polym. Chem. 32(1994) 第 841 页)，或通过**在强酸如对甲苯磺酸存在下的加热**（如 US-A-3979373 所述）的方法来完成。这些方法使得聚合物链中的 1,4-二羰基部分能以不同的转化程度转化成呔喃部分，转化率取决于所选择的反应条件。

由于交替共聚物在聚合物骨架中具有高含量的 1,4-二羰基基团，因此在呔喃化作用中优选使用一氧化碳和烯属不饱和化合物的交替共聚物，使得可以在呔喃基团高掺入量下有效地实现呔喃化作用。不过，如果希望低程度的呔喃化作用的话，也可以使羰基转化成呔喃基团保持在低转化程度。

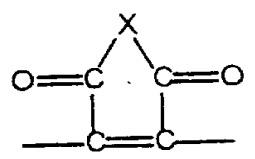
一氧化碳和烯属不饱和化合物的共聚物可以**以烯属不饱和化合物为基础**。优选所述共聚物以烯属不饱和烃为基础，合适的烃是 α -烯烃，特别是至多具有 10 个碳原子的 α -烯烃。特别合适的是脂族 α -烯烃，特别是具有 3-6 个碳原子的脂族 α -烯烃，更优选的是直链碳链的脂族 α -烯烃，如丙烯，1-丁烯，1-戊烯和 1-己烯。其中丙烯是最优选的。所述共聚物可以是区域规则的或不规则的，有规立构的或无规立构的。

含 2,5-二烷基取代的呔喃的聚合物（其中基于丙烯和一氧化碳的聚合物被呔喃化）可由下式表示：



由其得到狄尔斯-阿德耳加成物的亲双烯体的确切性质并不是关键的，只要狄尔斯-阿德耳加成物具有交联树脂可再加工这样的热稳定性。通常，在其之上可再加工交联树脂能进行再加工的最低温度取决于所使用的半导体器件的最高温度要求。合适的是在温度为从 100℃、优选从 130℃ 至 250℃、优选至 200℃ 的条件下进行再加工。

合适的亲双烯体官能度可由 $Y=Y$ ，其中 Y 为 $C<$ 或 $N-$ ，或 $-C\equiv C-$ 表示。优选所述亲双烯体为：例如具有连接在乙炔部分两侧上的拉电子基团的炔烃，所述基团如酯基和酮基。其例子有：丁炔二酸（即乙炔二甲酸）的一酯和二酯和取代的丁-2-炔-1,4-二酮。其它合适的亲双烯体为这样的化合物：该化合物包含有包括在 5-元环或 6-元环中的丁-2-烯-1,4-二酮部分，特别是下述结构通式所示的化合物：



式中 X 表示 O, S, N, P 或 R ，其中 R 为亚烷基，其中至少一个自由价被桥基占据，所述桥基连接亲双烯体和其中之一的聚合物链，或者将该亲双烯体与其它亲双烯体连接，并且其中剩余的价（如果有的话）被低级烷基或酰基取代基或优选被氢占据。合适的低级烷基取代基包含至多 4 个碳原子，例如是甲基或乙基。该结构式的亲双烯体优选是马来酸酐，特别是马来酰亚胺（即 X 表示 O 或者，特别是 $N-$ ）的环状衍生物。

其它合适亲双烯体的例子包括：双（三唑啉二酮），双（2,3-二氮杂萘二酮），醌类，双（三氟基乙烯），双（偶氮二羧酸酯）；二丙烯酸酯，马来酸酯或富马酸酯的聚酯，乙炔-二羧酸酯的聚酯。

如前所述，在一个实施方案中使用了在其分子结构中包含两个或多个亲双烯体的交联剂，由该交联剂可得到狄尔斯-阿德耳加成物。可通过一个或多个桥基使亲双烯体彼此连接。例如，通过三价的桥基可将三个亲双烯体彼此连接。然而，使用其中通过二价桥基将两个亲双烯体彼此连接的交联剂即足够。所述亲双烯体还可通过化学键彼此连

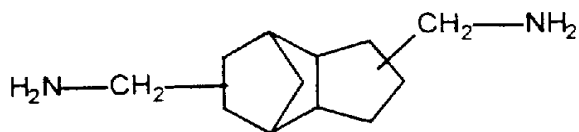
接。

交联剂桥基的分子量和化学性质可在很大程度上变化。业已发现，交联剂的所述变化将导致形成机械性能覆盖范围广泛的可再模塑的交联树脂。桥基在桥中可以只包含碳原子，但也可以在桥中包含杂原子，如氧，硅或氮原子。所述桥基可以是挠性的或刚性的。

例如，带有挠性聚合物链如聚（烯化氧）或聚硅氧烷，比如说数均分子量大于 300 的聚合的桥基，提供了橡胶状可再加工的交联树脂。当聚合的挠性链的数均分子量为 1500-5000 或更大时，可得到能代替热塑性橡胶的可再加工的交联树脂。

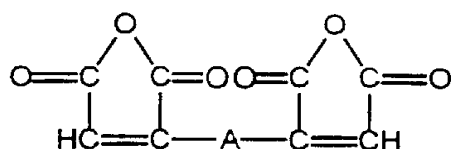
因此，这类合适的交联剂是：双-马来酰亚氨基-封端的聚（烯化氧），如聚环氧乙烷或聚环氧丙烷，和双马来酰亚氨基-封端的聚硅氧烷，例如结构式 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2[-\text{O}-\text{SiR}_2]_n-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 的聚硅氧烷的双马来酰亚胺类，式中 n 为平均大于 10 的整数，特别是 20-70 的范围内的整数，各个 R 独立地表示烷基，特别是具有至多 5 个碳原子的烷基，优选为甲基。特别是当利用数均分子量至少为 300，更优选为 1500-5000 的双氨基封端的聚环氧丙烷的双马来酰亚胺时，可得到非常好的结果。

另外也可以使用低分子量桥基，即在桥中通常至多有 20 个碳原子的桥基。环脂族和芳香族的桥基使得桥基变成刚性。低分子量的环脂族和芳香族桥基往往提供硬和脆的且具有相对较高的玻璃化温度的可再模塑的交联树脂。环脂族和芳香族低分子量桥基的例子是：在桥中包含有降冰片烷(norbornane)骨架的基团，1,3-亚苯基以及下列结构式的基团： $-\text{f}-\text{CH}_2-\text{f}-$ ， $-\text{f}-\text{O}-\text{f}-\text{O}-\text{f}-$ ， $-\text{f}-\text{O}-\text{f}-\text{SO}_2-\text{f}-\text{O}-\text{f}-$ 和 $-\text{f}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{f}-$ ，其中 $-\text{f}-$ 表示 1,4-亚苯基。其它合适的桥基为亚烷基和氧羰基（酯）及其组合。合适的低分子量交联剂是，例如：胨，2,4-二氨基甲苯，1,6-己二胺，1,12-十二烷二胺，下面通式所式的二胺：



和二氨基-封端的低分子量(聚)硅氧烷,如通式 $H_2N-CH_2[-O-SiR_2]_n-O-CH_2-NH_2$ 的聚硅氧烷(式中 n 为平均从 1-10、优选从 1-5 范围内的整数,基团 R 优选为甲基)的双马来酰亚胺。上式二胺的异构体混合物可购自 HOECHST。利用双(4-马来酰亚氨基苯基)甲烷和二甲基双[(N-马来酰亚氨基甲基)氧基]硅烷,可得到非常好的结果。

基于马来酸酐的其它合适的交联剂是下面通式所示的化合物:



式中 A 表示如前所述的桥基,特别是在桥中至多有 20 个碳原子的桥基。更优选的是,所述桥基 A 为亚烷基,如六亚甲基,或基团 $-D-O-CO-$ 或 $-CO-O-D-O-CO-$, 式中 D 表示二价烃基,例如亚烷基,如六亚甲基。

另外,其它合适的交联剂是基于丁炔二酸和二醇,如乙二醇,聚(乙二醇),丙二醇或聚(丙二醇)的聚酯。这些聚酯可以是如前所述的低分子量的交联剂,或者它们可具有例如大于 400,如在 2000-6000 范围内的数均分子量。

另外,本发明还涉及如双马来酰亚氨基封端的聚(烯化氧),特别是双马来酰亚氨基封端的聚(环氧丙烷)的交联剂。这些交联剂其数均分子量至少为 300,优选在 1500-5000 的范围内。聚硅氧烷的双马来酰亚胺具有如下通式: $H_2N-CH_2[-O-SiR_2]_n-O-CH_2-NH_2$, 式中 n 为至少 1 的整数,各个 R 独立地为烷基,特别是具有至多 5 个碳原子的烷基,优选为甲基。双马来酰亚氨基封端的聚硅氧烷可通过如下方法制得:使马来酰亚胺与甲醛进行 N -羟甲基化作用,然后使用通常已知的方法,在碱和水的存在下,与适当的二氯二烷基硅烷反应。

如上所述,某些实施方案涉及在其分子结构中包含 2,5-二烷基咪喃部分的交联剂。在这种交联剂中,2,5-二烷基取代的咪喃基可通过化学键或桥基相互连接。这种桥基的性质通常与前文所述的包含两个或多个亲双烯体的交联剂的桥基相同。合适交联剂的例子是:双(5-

乙基糠基)己二酸酯(adipate)以及(5-乙基糠基)乙酸和前面提及的二胺的双酰胺。

可通过化学键或桥基,使 2,5-二烷基取代的咪喃部分和/或亲双烯体部分连接至聚合物链上。这种桥基其类型可以与所述交联剂桥基的类型相同。其例子如下所述。当聚合物为聚苯乙烯时,作为亲双烯体的马来酰亚胺可以通过聚苯乙烯与 N-氯甲基马来酰亚胺,在氯化锡(IV)催化的烷基化作用下连接至聚合物链上,而当聚合物为(苯乙烯/马来酸酐)共聚物时,可以通过(苯乙烯/马来酸酐)共聚物与 5-乙基糠醇在吡啶中的酯化而将 5-乙基糠基连接到聚合物链上。当聚合物为一氧化碳和烯属不饱和化合物的共聚物时,该共聚物在其聚合物链中包含有 1,4-二羰基本体,可以使用已知的方法(例如 US-A-3979374),通过使该共聚物与适当取代的烃基伯胺进行反应,而将 2,5-二烷基咪喃和亲双烯体连接到聚合物链上。在此反应中,1,4-二羰基本体被转化成吡咯本体,后者形成聚合物链的一部分并且是利用取代的烃基进行 N-取代的。例如,可以使一氧化碳和烯属不饱和化合物的共聚物(该共聚物包含 1,4-二羰基本体)与马来酸和 1,6-己二胺的单酰胺反应,或者与马来酸和双(4-氨基苯基)甲烷的单酰胺反应,然后,使酸-酰氨基部分关环以形成马来酰亚胺部分。这样将得到:在聚合物链中带有 N-(6-马来酰亚氨基己基)吡咯或 N-{4-[(4'-马来酰亚氨基苯基)甲基]苯基}吡咯本体的聚合物。当希望使用包含 2,5-二烷基取代的咪喃部分和亲双烯体部分的聚合物时,可以将一氧化碳和烯属不饱和化合物的共聚物的部分 1,4-二羰基本体转化成咪喃部分,而另一部分 1,4-二羰基本体可以转化成 N-取代的吡咯本体,其中,N-取代基包含亲双烯体。

交联树脂以其为基础的可再加工的聚合物的分子量可以在很宽的范围变化。合适的聚合物数均分子量在 500、优选 700 至 30,000、优选 20,000 的范围内。

存在于热可再加工的交联树脂中的狄尔斯-阿德耳加成物量取决于:存在于由其形成狄尔斯-阿德耳加成物的组合物中 2,5-二烷基咪

喃基团的量和亲双烯体的量。本领域熟练技术人员知道，需要存在某一最低限量的狄尔斯-阿德耳加成物，以便在低于狄尔斯-阿德耳加成物回复至 2,5-二烷基取代的呋喃和亲双烯体的温度之下，交联树脂成为固体材料。另外还应理解的是，该最低量将取决于树脂以其为基础的聚合物的分子量和类型，并且如果使用交联剂的话，还取决于每个交联剂分子的亲双烯体或 2,5-二烷基呋喃基的数量(即官能度)。较低的聚合物分子量将需要较高量的狄尔斯-阿德耳加成物。当使用较高官能度的交联剂时，狄尔斯-阿德耳加成物的数量可以较低。

使用其中呋喃基与酮基比值为 1:16 至 4:1 的包含 2,5-二烷基呋喃的聚合物，通常可得到良好的结果。2,5-二烷基取代的呋喃基与亲双烯体的摩尔比范围通常为 10:1 至 1:5，优选为从 5:1 至 1:3。

本发明的电子封装包括：具有分布在其第一表面上的金属电路图的衬底；半导体器件，该器件在其第一表面上具有一个或多个导电焊盘以及通过模片连接粘合剂、优选通过热可再加工的模片连接组合物粘接至衬底上的第二表面，在器件和衬底的金属电路图的焊盘之间的一个或多个导电连接；以及覆盖半导体器件和衬底第一表面部分的热可再加工的密封剂。所述热可再加工的密封剂包含：(a)通过使至少一种官能度大于一的亲双烯体和至少一种含 2,5-二烷基取代的呋喃的聚合物进行反应而产生的热可再加工的交联树脂，和 (b)至少一种占成份 (a) 和 (b) 总重量的 25-75% 的填料，从而提供一种电子封装。

利用粘合剂可以将一个或多个半导体器件粘接至衬底上，并通过球形顶密封剂覆盖。所述球形顶密封剂还覆盖该衬底的第一表面的部分。优选的是，分别将热可再加工的模片连接组合物和包含类似热可再加工的树脂的热可再加工的密封剂用作模片连接粘合剂和球形顶密封剂。热可再加工的模片连接粘合剂优选包含：(a)通过使至少一种官能度大于一的亲双烯体和至少一种含 2,5-二烷基取代的呋喃的聚合物进行反应而产生的热可再加工的交联树脂，和 (b)至少一种以有效量存在以便提供传导介质的导热和 / 或导电材料，所述有效量以重量计至多为模片连接组合物重量的 90%，优选为 60-90%。优选的导热材料

例如为：涂覆铜的氧化铍，氮化硼，氧化铝(单晶)，氮化铝(参见 USP 5, 288, 769)等。通过在模片连接粘合剂配方中掺入导电材料(填料)，如银，镍，铜和铝颗粒以及所述金属的合金，提供电连接。

所述衬底可以是如用于球栅阵列结构中的有机、金属或陶瓷衬底，或者可以是多元件印刷电路板。例如，有机印刷电路板包含电绝缘材料，如通常用于层压结构中的玻璃纤维增强的树脂。至少将一个集成电路模片(die)或半导体器件电和机械地连接至衬底的导电金属线迹(金属电路图)上。使用模片连接粘合剂将模片(die)或器件键合至印刷电路板区域。最好用热可再加工的模片连接组合物来粘接模片。通过金、镀锡的铜或铝线将模片或半导体器件相互电连接至印刷电路板衬底的导电线迹上。

将热可再加工的密封剂(热可再加工的球形顶密封剂)沉积在模片或半导体器件，导电连接和衬底部分上。在上述密封剂处于液态时进行沉积，并流动覆盖作用区域。可通过使用标准设备，如注射器或静态混合器将热可再加工的密封剂各组份混合并将该组合物精确分散在衬底上。

在沉积密封剂之后，通过冷却至足以固化所述密封剂的温度，使密封剂固化成固体形式。

通常，热可再加工的密封剂包含：以组合物(树脂和填料)重量计，从 25%、优选 40%至 75%、优选 60%的填料。所述填料可以是任何适用于半导体封装的无机填料，如高纯度熔融硅石或无定型二氧化硅，或合成玻璃的商品化填料。该填料还可任选地用偶联剂如硅烷进行处理。

通常所述填料和树脂至少应基本不含离子杂质氯化物、钠和钾(每种低于 20ppm)。本发明的方法提供了这样一种方法，该方法消除了在使用基于环氧树脂的粘结剂的传统方法中发现的绝大多数离子杂质。

另外，在热可再加工的密封剂熔融(变成液体)的温度下，可以对热可再加工的密封剂进行加工和/或再加工。通常可在从 100℃、优选从 130℃至 250℃、优选至 200℃的温度下对热可再加工的密封剂

进行加工和/或再加工。如果在高温下长时间的对该树脂进行加热，例如在 200℃ 加热 12 小时，那么，该组合物进行不可逆交联，并且不再是热可逆的。

为了对电子封装进行再加工，将热可再加工的密封剂加热至足以使热可再加工的密封剂转化成液体由此提供一种易于从衬底上清除的液体组合物的温度。如果，通过热可再加工的模片连接组合物将半导体器件粘接至衬底上，那么，也可通过加热使热可再加工的模片连接组合物转化成液体，而从衬底上取下该器件，借此得到了移去器件的衬底。如果模片连接组合物是由交联树脂体系组成的话，那么，使用破坏性方法如模片剪切 (die shear) 从衬底上取下该器件。取下器件时，导电连接将断开。然后，如果希望的话，可借助粘合剂，优选借助热可再加工的模片连接组合物将另外的半导体器件连接至取下器件的衬底上，然后用如上所述的新鲜的热可再加工的密封剂覆盖所述的另外的半导体器件和衬底表面部分，接着再将该新鲜的可再加工的密封剂冷却至足以固化所述树脂的温度，从而提供了一种再加工的电子封装。

热可再加工的密封剂可进行后焙烘，以增强热和机械性能 (例如，玻璃化温度和机械强度)。为保持交联树脂的热可再加工性，可将热可再加工的组合物在从 50℃、优选从 80℃ 至 200℃，优选至 160℃ 的温度范围内进行后加热 (post-heated)，为时高达 4 小时或更长。如果不需要热可逆性，那么，粘合剂组合物可以在从 150℃、优选从 180℃ 至 300℃、优选至 250℃ 的温度范围内进行后焙烘，为时至多 4 小时，以便改善热性能。

说明性实施方案

下面说明性实施方案描述本发明新颖的热可再加工的电子封装，所提供的实施方案只是说明性的并不意味着对本发明进行限定。

实施例 1

将甲醇和丙烯 (约 1.7:1 的重量比) 装入反应釜中，加热至 90℃，然后再通入一氧化碳使压力达 72 巴。将重量比为 0.6:0.62:1 的乙酸

钨, 1, 3-二(二乙基膦基)丙烷, 三氟甲磺酸和 0.3 吡啶于四氢呋喃和甲醇(重量比 15:1)中的催化剂溶液注入反应釜中, 并且在反应期间通过连续供给一氧化碳, 将反应压力恒定在 72 巴。除去溶剂, 得到了数均分子量为 733 的丙烯/CO 的交替共聚物。

实施例 2

将如实施例 1 所述制得的数均分子量为 733 的丙烯-CO 的交替共聚物溶解于甲苯中并在催化量的对甲苯磺酸的存在下, 通过回流加热进行环化反应, 直至在馏出液中收集不到水为止。通过 C-13NMR 对所得到的聚合物进行分析, 结果在 107, 114, 147 和 153ppm 附近的 C-13NMR 出现的信号表明在原料聚酮中 82%的酮被环化成呋喃(呋喃:酮比为 2.28:1)。

实施例 3

将实施例 2 中制得的呋喃化的聚酮和化学计算量的亚甲基二苯胺二马来酰亚胺(Compimide Resin MDAB, Technochemie GmbH)在 171°C (340°F)下进行混合从而制得了一体系。从凝胶板(gel plate)上移去所述的混合物并室温储存。将带有模片连接芯片(die-attached chip)的、焊剂掩模的 8-层(环氧-玻璃纤维)印刷电路板放置于 171°C (340°F)的凝胶板(gel plate)上, 并加热使它升至该温度。将少量混合物分散在芯片上并使之在芯片上形成“球形体(glob)”。然后将印刷电路板冷却至室温并使密封剂变成交联的固体。将印刷电路板再放回至凝胶板上并使之加热一分钟, 发现球形体(Glob)为低粘度未交联的液体。从凝胶板上取下印刷电路板, 密封剂返回至其固态交联状态。

实施例 4

将实施例 2 制备的呋喃化聚酮, 处于 171°C (340°F)的化学计算量的 MDAB 和二氧化硅填料(配方总重量的 50.4%)混合从而制得一混合物。从凝胶板(gel plate)上取下该混合物并室温储存。将带模片连接芯片的、焊剂掩蔽的 8-层(环氧-玻璃纤维)印刷电路板放置于 171°C (340°F)的凝胶板上, 并加热升温。将少量混合物分散在芯片上并使之在芯片上形成“球形体(glob)”。然后将印刷电路板冷却至室温,

密封剂变成交联的固体。将印刷电路板放回至凝胶板上并使之加热一分钟，发现球形体 (Glob) 变为低粘度未交联的液体。从凝胶板上取下印刷电路板，密封剂返回至其固体交联状态。

实施例 5

以类似于实施例 1 的方法，由丙烯和乙烯制备数均分子量为 1472 的烯烃-CO 交替共聚物 (27% 乙烯, 73% 丙烯)。使共聚物溶解于甲苯中并在催化量的对甲苯磺酸的存在下，通过回流加热进行环化反应。通过 C-13NMR 对所得到的聚合物进行分析，结果表明：在原料聚酮中 56% 的酮被环化成呋喃 (呋喃: 酮比为 0.64:1)。

实施例 6

将凝胶板 (gel plate) 设定在 171°C (340°F)，并将实施例 5 制得的呋喃化的聚酮分散至该板上。将化学计算量的甲苯二胺二马来酰亚胺 (toluene diamine bismaleimide) (Compimide Resin TDAB, Technochemie GmbH) 与呋喃化的聚酮混合，直至得到均相混合物为止。从凝胶板上取走混合物并室温储存。

实施例 7

将 ICI 锥板式粘度计设定在 175°C，并使之平衡至设定点。将少量实施例 6 的混合物放置在该板上并使之达到设定温度。使锥体下落并旋转，从而在锥体和板之间得到一良好的薄膜。这可通过将锥体升起检查形成良好的薄膜而得以验证。然后，使混合物平衡 90 秒钟，并在锥体以固定速度旋转的同时，读取两个粘度读数。将锥体升起并将混合物从锥体和板中回收，并在室温使混合物冷却成交联的固体。利用该相同的混合物重复上述的测量顺序三次，即将该相同混合物加载至 ICI 锥板上、测量 175°C 时的粘度、取出混合物、冷却至室温。先后三个粘度读数为 3-5 泊, 3-5 泊和 3-5 泊。本试验表明：混合物从室温的交联态可转化成 175°C 时的低粘度未交联液体。

实施例 8

将实施例 5 制得的呋喃化聚酮与 171°C (340°F) 的化学计算量的 TDAB 在凝胶板上混合。将该混合物冷却至室温。再在 171°C (340°F)

下,将该混合物均匀地与二氧化硅填料(占总配方重量的 50%)混合。从凝胶板上取下加有填料的配方并冷却至室温。

实施例 9

将 ICI 锥板式粘度计设定在 175℃,并使之平衡至设定点。将少量实施例 8 的混合物放置在该板(plate)上并使之达到设定温度。使锥体(cone)下落并旋转,从而在锥体和板之间得到一良好的薄膜。这可通过将锥体升起检查形成良好的薄膜而得以验证。然后,使所述混合物平衡 90 秒钟,并在锥体以固定速度旋转的同时,读取两个粘度读数。将锥体升起并将混合物从锥体和板中回收。并在室温使该混合物冷却成交联的固体。利用该相同的混合物重复上述的测量顺序三次,即加载至 ICI 锥板上,测量 175℃时的粘度,取出混合物,冷却至室温。先后三个粘度读数为 20-25 泊,20-25 泊和 25-30 泊。本试验表明:混合物从室温的交联态可转化成 175℃时的低粘度未交联液体。

实施例 10

用与实施例 1 相同的方法,制备数均分子量为 1616 的丙烯-CO 的交替共聚物,所不同的是:在催化剂溶液用 1,3-二(二-邻-甲氧基苯基膦基)丙烷代替 1,3-二(二乙基膦基)丙烷。将共聚物溶解于甲苯中,并在催化量的对甲苯磺酸的存在下,通过回流加热进行环化,直至馏出液中收集不到水为止。通过 C-13NMR 对所得到的聚合物进行分析,结果表明:在原料聚酮中 57%的酮被环化成呋喃(呋喃:酮为 0.66:1)。

实施例 11

将实施例 10 中制得的呋喃化的聚酮和化学计算量的 TDAB 以及以重量计为 6.5%的苯并噻嗪加热至 180℃,混合并倒入 3.2mm(1/8 英寸)厚的金属模具中。迅速冷却所述模具,对得到的铸件进行性能测试。试样的挠曲模量(flexural modulus)为 43 巴(628 磅/英寸²)。该值类似于利用酸酐固化剂固化由的双酚 A 环氧制得的交联环氧树脂的值。介电常数和损耗因数分别为 3.17 和 0.013。

实施例 12

将实施例 10 制得的呋喃化的聚酮与化学计量比为 2:1 的 MDAB, 0.1 摩尔苯并噻嗪/摩尔 MDAB 和 0.015gm 2-乙基己酸/gm 呋喃化聚酮反应。以 20℃/分钟的斜率, 对试样进行差示扫描量热分析。玻璃化温度出现在 105℃。

实施例 13

在凝胶板上, 于 171℃ (340°F) 下, 使实施例 5 制得的呋喃化的聚酮与化学计算量的 TDAB 和 0.1 摩尔苯并噻嗪/摩尔 TDAB 反应。对该试样进行研磨并以 10:1 的比率(水:试样)与水一起放入 Parr 弹(Parr bomb)中。将 Parr 弹在 60℃ 下保持 20 小时, 通过离子色谱法, 对水萃取物进行离子分析。萃取物包含: 14ppm 乙酸根离子, 低于 3ppm 的甘醇酸根离子, 甲酸根离子, 丙酸根离子, 低于 0.25ppm 的氯离子, 低于 1ppm 的硝酸根离子, 1.7ppm 的硫酸根离子, 4.8ppm 的钠离子, 0.8ppm 的镁离子, 2.5ppm 的钙离子和 0.2ppm 的铵离子。