(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 409 829**

(51) Int. Cl.:
C08K 13/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2006** **E 06740299 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013** **EP 1877483**

(54) Título: **Método para la producción de un sistema de curado, un sistema adhesivo, y un dispositivo electrónico**

(30) Prioridad:

05.04.2005 US 668651 P
23.06.2005 US 165093

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.06.2013

(73) Titular/es:

MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC. (100.0%)
22 Corporate Woods Boulevard
Albany, NY 12211, US

(72) Inventor/es:

RUBINSZTAJN, SLAWOMIR

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 409 829 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de un sistema de curado, un sistema adhesivo, y un dispositivo electrónico

Antecedentes

La invención incluye realizaciones que se refieren a un método para producir un sistema de curado y para un sistema adhesivo. La invención incluye realizaciones que se refieren a un método para producir un dispositivo electrónico.

Los chips semiconductores se pueden montar a un sustrato en un dispositivo electrónico. El montaje puede no ser perfecto y pueden presentarse huecos llenos de aire entre una superficie del chip y una superficie del sustrato de montaje. Debido a que los huecos de aire pueden ser indeseables, se puede utilizar una resina de subrelleno para rellenar los huecos. Se puede utilizar material de subrelleno para mejorar la confiabilidad del dispositivo. Además, el uso de un material de subrelleno puede mejorar la resistencia a la fatiga de las protuberancias de soldadura en un montaje.

Para hacer frente a las deficiencias asociadas con resinas tradicionales de subrelleno capilar, se desarrolló un material de subrelleno que no fluye (NFU). Un material de subrelleno que no fluye puede incluir una resina curable, tal como una resina epóxica, y puede estar subrellenada, o llenada con relleno de tamaño nanométrico. El relleno de resina puede ser sílice coloidal con grupos funcionales modificados. Cuanto más alto sea el contenido de relleno en la resina, más cercana puede ser la coincidencia del coeficiente de expansión térmica (CTE) de la resina curada en relación con un chip semiconductor. Desafortunadamente, por razones de capacidad de procesamiento y similares, cargas de relleno de más de aproximadamente 50 por ciento en peso en la resina sin curar pueden ser problemáticas. Para agravar la situación, después de la adición de un agente de curado, la carga final de relleno puede estar por debajo del 30 por ciento en peso de la composición total. Un CTE típico de una resina epóxica curada subrellenada que no fluye con una carga de relleno por debajo del 30 por ciento en peso puede estar por encima de 50 ppm / º C.

Puede ser deseable tener un material de subrelleno que tenga uno o más entre un coeficiente de dilatación térmica de menos de 50 ppm /º C, una carga de relleno de más del 30 por ciento en peso, un nivel aceptable de capacidad de procesamiento, transparencia, o una temperatura de transición vítrea (Tg) deseablemente alta. Puede ser deseable tener un proceso para elaborar y/o usar un sistema de material de subrelleno que tiene propiedades mejoradas o diferentes que están actualmente disponibles. Puede ser deseable tener un aparato o artículo que emplea un sistema de material de subrelleno que no fluye que tiene propiedades mejoradas o diferentes que están actualmente disponibles.

Breve descripción

La invención se refiere a un método de acuerdo con la reivindicación 1.

La invención proporciona un método para producir un sistema de curado. El método incluye mezclar un agente de curado que es un líquido a baja temperatura y un sólido refractario finamente dividido. El sólido refractario puede ser no reactivo con el agente de curado.

La invención proporciona un método, que incluye la dispersión de un sólido refractario compatibilizado y pasivado en una mezcla o solución de un agente de curado líquido a baja temperatura y un disolvente de bajo punto de ebullición, y remover el disolvente de la mezcla o solución para formar una dispersión líquida libre de disolvente del agente de curado y el sólido refractario. El disolvente está libre de grupos hidroxilo y el agente de curado puede no reaccionar con el sólido.

El método incluye además mezclar la dispersión con una resina curable para formar un sistema adhesivo. El método incluye además la aplicación de una porción del sistema de adhesivo a un sustrato y poner en contacto la porción con un componente electrónico. El sistema de adhesivo puede ser curado para asegurar el componente electrónico al sustrato.

En una forma de realización, la invención puede proporcionar un sistema, que incluye medios para fijación de un chip a un sustrato, medios para el curado de los medios de aseguramiento; y medios para adaptar el coeficiente de expansión térmica de los medios de fijación a uno o ambos entre el chip o el sustrato. Los medios de adaptación se pueden dispersar en el medio de curado.

Descripción detallada

La invención contempla un método para producir un sistema de curado que comprende un sólido refractario compatibilizado y pasivado y un endurecedor o un agente de curado (colectivamente "agente de curado"). El agente de curado puede ser líquido o fluido a una temperatura baja. La invención incluye realizaciones que se refieren a métodos para elaborar y / o utilizar el sistema de curado. En una forma de realización, un sistema adhesivo incluye el sistema de curado en combinación con una resina curable.

Tal como se usa en este documento, curado se refiere a una composición curable que tiene grupos reactivos en los que más de la mitad de los grupos reactivos han reaccionado o se han entrecruzado; agente de curado se refiere a un material que puede interactuar con una resina curable para entrecruzar monómeros en un sistema de resina, tal como una resina epóxica. Se puede utilizar una expresión aproximada, tal como se utiliza en este documento a través de toda la memoria descriptiva y las reivindicaciones, para modificar cualquier representación cuantitativa que pudiera variar permisiblemente sin resultar en un cambio en la función básica con la cual está relacionada. En consecuencia, un valor modificado por un término o términos, tales como "aproximadamente", puede que no se limite al valor preciso especificado. En al menos algunos casos, la expresión aproximada puede corresponder a la precisión de un instrumento para la medición del valor.

Expresiones tales como libre de hidroxilo, libre de grupos hidroxilo, libre de disolventes, que no fluye, y similares incluyen la ausencia total del material indicado o propiedad, e incluyen además, una ausencia sustancial del material indicado. Es decir, los modificadores "sin" y "libre de", y similares, no se utilizan en un sentido estricto o absoluto y puede contener cantidades insignificantes, trazas, residuales o mínimas del material indicado o propiedad a menos que el contexto o expresión indiquen otra cosa. Los derivados pueden incluir ácidos o sales conjugados. Estabilidad, tal como se utiliza aquí en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, se refiere a la falta de reacción, o la carencia de la misma, de sitios activos de terminación sobre la superficie del sólido refractario y el agente de curado durante un período de tiempo, por ejemplo, una semana, dos semanas, y similares. El término "modificación de grupos funcionales" puede referirse a un material en el que los grupos funcionales han sido manipulados o afectados de alguna manera, tal como la reacción con un material compatibilización o un material de pasivación.

El sistema de curado líquido a temperatura ambiente puede incluir un sólido refractario compatibilizado y pasivado y un agente de curado líquido. El sistema de curado se combina con una resina curable para iniciar el curado de la resina, es decir, para entrecruzar los monómeros reactivos contenidos en la resina. Particularmente, el sólido refractario compatibilizado y pasivado puede ser homogéneamente dispersado en un agente de curado líquido a baja temperatura como material de relleno para formar el sistema de curado. El sistema de curado se combina con una resina curable para formar un sistema adhesivo. El sistema adhesivo puede curarse rápidamente después de la combinación, puede tener una vida útil que se extiende por horas o días, o puede tener una vida útil indefinida o una vida útil deseable hasta que se produzca un evento de activación adicional, tal como la aplicación de energía al sistema adhesivo. Tal energía puede incluir energía térmica, energía de un haz de electrones, luz ultravioleta, y similares.

Un sólido refractario compatibilizado y pasivado adecuado puede incluir una pluralidad de partículas de uno o más materiales metálicos, metaloides, cerámicos orgánicos. Un material refractario puede incluir materiales con una alta temperatura de fusión, tales como temperaturas de fusión en un intervalo de más de aproximadamente 1000 grados Celsius. El sólido incluye aluminio, antimonio, arsénico, berilio, boro, carbono, cromo, cobre, galio, oro, germanio, indio, hierro, hafnio, magnesio, manganeso, molibdeno, fósforo, silicio, plata, titanio, tungsteno, o circonio, o similares, o una aleación de dos o más de los mismos. El sólido incluye uno o más entre arsénico, aluminio, boro, galio, germanio, silicio, titanio, o un óxido o nitruro de los mismos, tal como alúmina, sílice, óxido de titanio, nitruro de boro, y similares. Para facilitar la referencia, se puede usar sílice como un ejemplo no limitante de un sólido adecuado. Sílice puede incluir sílice coloidal (CS), sílice fundida o sílice de pirólisis o, y similares.

Antes de compatibilización y pasivación, un óxido sólido adecuado puede tener un sitio de terminación de superficie activa que comprende un grupo silanol o hidroxilo. A nitruro sólido adecuado que tiene el sitio de terminación de superficie activa incluye una amida o una imida. Después de la compatibilización y pasivación, se controla la densidad de sitios de terminación activos para estar en un rango predeterminado. Por ejemplo, con nanopartículas de sílice coloidal, la densidad del sitio de terminación activa es aproximadamente de 5 sitios activos por nanómetro cuadrado (OH/nm^2) o menos, aproximadamente 4,75 OH/nm^2 o menos, o en un rango desde aproximadamente 5 OH/nm^2 hasta aproximadamente 1 OH/nm^2, desde aproximadamente 5 OH/nm^2 hasta aproximadamente 3 OH/nm^2, o desde aproximadamente 4,5 OH/nm^2 hasta aproximadamente 4,0 OH/nm^2. Debido a que la densidad de sitios de germinación activa puede corresponder a la vida útil o la estabilidad, una relación de estabilidad adecuada (la relación de viscosidad (dos semanas/inicial)), puede ser aproximadamente menos de 5, aproximadamente menos de 4, aproximadamente menos de 3, aproximadamente menos de 2, o aproximadamente 1.

Como se indicó aquí anteriormente, se pueden lograr sitios activos de terminación de compatibilización y pasivación o protección mediante, por ejemplo, un tratamiento secuencial. Una primera porción de sitios de terminación de

superficie activa se puede hacer reaccionar con una composición compatibilización. Una composición adecuada de compatibilización incluye aquellas divulgadas anteriormente en esta memoria, tal como un alcoxisilano que tiene una fracción orgánica que es uno o más entre acrilato, alquilo, fenilo, ciclohexiloxi, o glicidilo. De los sitios de terminación activos restantes, una segunda porción reacciona con una composición de pasivación, tal como un silazano u otro agente de protección, como se divulga en este documento.

Una dispersión acuosa adecuada de sílice coloidal para uso como un precursor con sílice coloidal compatibilizada y pasivada puede ser obtenida comercialmente de, por ejemplo, Nissan Chemical America Corporation (Houston, Tejas) bajo el nombre comercial SNOWTEX, o NALCO 1034A, que puede ser obtenida de Nalco Chemical Company (Napier, Illinois). SNOWTEX 40 tiene un tamaño promedio de partícula en un intervalo de aproximadamente 10 nanómetros hasta aproximadamente 30 nanómetros.

El sólido refractario inicialmente puede ser hidrofílico o un tanto incompatible con una fase orgánica o no polar debido a la presencia de sitios de terminación activos sobre la superficie de la partícula. Por ejemplo, la sílice coloidal puede ser hidrofílica debido a la presencia de grupos silanol en la superficie. La hidrofilicidad puede hacer problemática o impracticable una dispersión en una fase orgánica. La compatibilización de la superficie sólida puede crear un recubrimiento organofílico en la superficie de las partículas sólidas para volver las partículas dispersables en, o compatible con, una fase orgánica o un líquido no polar. La compatibilización puede lograrse, por ejemplo, con un trialcoxi organosilanos (por ejemplo, fenil-trimetoxi silano, glicidoxi propil trimetoxi silano, y similares). Para reducir aún más el contenido o la densidad de los sitios de terminación activos sobre la superficie, el sólido refractario compatibilizado puede ser tratado posteriormente o se lo hace reaccionar con un agente de protección o un agente de pasivación. La reacción con el agente de protección puede formar partículas con un contenido relativamente bajo de grupos hidroxilo o silanol disponibles. Como se divulgó anteriormente, tales grupos funcionales pueden ser denominados como sitios de terminación activos.

Un sólido refractario compatibilizado es tratado o protegido adicionalmente con uno o más agentes de protección para pasivación. Los agentes de protección adecuados pueden incluir uno o más entre un triorganosilano, un organodisilazano, organoalcoxisilano, o un organohalosilano tal como organoclorosilano. El agente de protección puede incluir uno o más entre hexametil disilazano (HMDZ), tetrametil disilazano, divinil tetrametil disilazano, difenil tetrametil disilazano, N-(trimetil silil) dietilamina, 1-(trimetil silil) imidazol, trimetil clorosilano, pentametil cloro disiloxano, trimetilmetoxisilano y pentametil disiloxano, y similares.

Se pueden utilizar un ácido, una base, o un catalizador de condensación para promover la condensación, por ejemplo, de grupos silanol sobre una superficie de partículas de sílice y un grupo alcoxi silano para compatibilizar la partícula de sílice. Catalizadores de condensación adecuados pueden incluir compuestos órgano-titanato y compuestos órgano-estaño tales como titanato de tetrabutilo, titanio isopropoxi bis (acetil acetonato), dilaurato de dibutilestaño, y similares, o combinaciones de dos o más de los mismos.

Las partículas compatibilizadas y pasivadas (por ejemplo, protegidas) pueden tener un número relativamente reducido y/o densidad de sitios de terminación activos sobre la superficie de la partícula. El reducido número o densidad reducida pueden proporcionar una dispersión estable de partículas en un agente de curado, una resina curable, o una mezcla tanto de un agente de curado como de una resina curable. Además, la densidad reducida de sitios de terminación activos (por ejemplo, contenido de hidroxilo sobre sílice compatibilizada y pasivada) puede reducir o eliminar las reacciones con un anhídrido, que pueden o bien reaccionar, por ejemplo, con grupos hidroxilo disponibles. Tales reacciones anhídrido / hidroxilo pueden formar un ácido libre. Por lo tanto, la reducción o la eliminación de sitios de terminación activos, por ejemplo por pasivación, puede reducir o eliminar la formación de ácido libre y puede aumentar la estabilidad.

La cantidad de sólido refractario presente en un sistema de curado se puede expresar como un porcentaje en peso del peso total. El sólido refractario puede estar presente en un sistema de curado en una cantidad mayor que aproximadamente 0,5 por ciento en peso, o en un intervalo de aproximadamente 0,5 por ciento en peso hasta aproximadamente 80 por ciento en peso. En una forma de realización, el contenido de sólido refractario puede estar presente en un sistema de curado en una cantidad en un intervalo de aproximadamente 1 por ciento en peso hasta aproximadamente 5 por ciento en peso, desde aproximadamente 5 por ciento en peso hasta aproximadamente 10 por ciento en peso, desde aproximadamente 10 por ciento en peso hasta aproximadamente 20 por ciento en peso, desde aproximadamente 20 por ciento en peso hasta aproximadamente 30 por ciento en peso, desde aproximadamente 30 por ciento en peso hasta aproximadamente 40 por ciento en peso, desde aproximadamente 40 por ciento en peso hasta aproximadamente 50 por ciento en peso, desde aproximadamente 50 por ciento en peso hasta aproximadamente 60 por ciento en peso, o mayor al 60 por ciento en peso.

Los sólidos refractarios adecuados pueden tener un área superficial aproximadamente mayor a 20 metros cuadrados por gramo, aproximadamente mayor a 60 metros cuadrados por gramo, o aproximadamente mayor a 150 metros cuadrados por gramo. El sólido puede incluir una pluralidad de nanopartículas que tienen un diámetro promedio en un intervalo desde aproximadamente 1 nanómetro hasta aproximadamente 100 nanómetros. En una forma de

realización, los sólidos refractarios pueden tener un tamaño promedio de partícula aproximadamente menor a 1 micrómetro hasta aproximadamente 500 nanómetros, desde aproximadamente 500 nanómetros hasta aproximadamente 250 nanómetros, desde aproximadamente 250 nanómetros hasta aproximadamente 100 nanómetros, desde aproximadamente 100 nanómetros hasta aproximadamente 50 nanómetros, desde aproximadamente 50 nanómetros hasta aproximadamente 25 nanómetros, desde aproximadamente 25 nanómetros hasta aproximadamente 10 nanómetros, desde aproximadamente 10 nanómetros hasta aproximadamente 5 nanómetros, o menos de aproximadamente 5 nanómetros.

Las partículas adecuadas pueden tener una o más entre una morfología esférica, amorfa o geométrica. En una forma de realización, las partículas pueden ser amorfas. Las partículas adecuadas pueden ser porosas, pueden ser no porosas, o pueden incluir algunas partículas porosas y algunas partículas no porosas. Los poros pueden ser uniformes en tamaño o forma, o pueden ser de forma y/o tamaño diferentes entre sí.

El agente de curado líquido a baja temperatura adecuado incluye anhídrido de ácido carboxílico, con un punto de fusión relativamente bajo (aproximadamente por debajo de 100 grados Celsius) que puede ser líquido aproximadamente a temperatura ambiente. Baja temperatura puede incluir temperaturas en un intervalo de menos de aproximadamente 100 grados Celsius, y en particular puede incluir temperaturas en un intervalo de menos de aproximadamente 50 grados Celsius. En una forma de realización, el agente de curado es un líquido que puede fluir en un intervalo de temperatura de aproximadamente 25 grados Celsius hasta aproximadamente 35 grados Celsius.

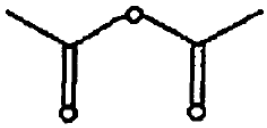
Líquido se refiere a una propiedad de ser fluido o capaz de fluir o deformarse termoplásticamente. Una medida de la fluidez puede ser expresada como viscosidad, que es el grado en el que un fluido puede resistir el flujo bajo una fuerza aplicada, tal como se mide por medio de la fuerza de fricción tangencial por unidad de área dividido por el gradiente de velocidad bajo condiciones de flujo aerodinámico. En una forma de realización, el sistema de curado a baja temperatura puede tener una viscosidad Brookfield de menos de aproximadamente 1.000 Poises, en un intervalo de aproximadamente 1.000 Poises hasta aproximadamente 100 Poises, desde aproximadamente 100 Poises hasta aproximadamente 1000 centipoises, desde aproximadamente 1.000 centipoises, o menos de aproximadamente 1000 centipoises. La viscosidad puede ser medida de acuerdo con la norma ASTM D-2393-67, que se incorpora aquí por referencia. La viscosidad puede diferir de una forma de realización a otra, por ejemplo, en respuesta a cambios en la carga de relleno o el tipo, la temperatura, y la selección del agente de curado.

Los líquidos adecuados o anhídridos de baja temperatura de fusión pueden incluir uno o más entre anhídrido aromático, anhídrido alifático, o anhídrido cicloalifático. El agente de curado puede incluir uno o más anhídridos de ácido carboxílico, que pueden ser seleccionados a partir de anhídrido de ácido carboxílico aromático, anhídrido de ácido carboxílico alifático, o anhídrido de ácido carboxílico cicloalifático. Los anhídridos carboxílicos se pueden preparar por reacción de un ácido carboxílico con un haluro de acilo, o mediante la deshidratación de un ácido carboxílico, es decir, eliminación de agua entre dos moléculas de ácido carboxílico para formar el anhídrido. Alternativamente, se pueden obtener anhídridos de ácido carboxílico comercialmente a partir de proveedores de productos químicos comunes.

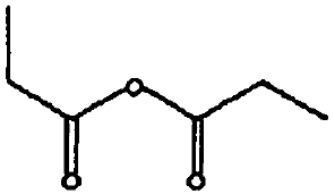
Los anhídridos aromáticos pueden incluir uno o más entre anhídrido benzoico; anhídrido ftálico; anhídrido 4-nitroftálico; dianhídrido de ácido naftaleno tetracarboxílico; anhídrido naftálico; anhídrido tetrahidro ftálico; derivados de los mismos, y similares. En una forma de realización, un agente de curado puede incluir uno o más anhídridos de ácido carboxílico aromático. Los anhídridos cicloalifáticos pueden incluir uno o más entre anhídrido ciclohexano dicarboxílico, anhídrido hexahidro ftálico, anhídrido metil-hexahidro ftálico (MHHPA), derivados de los mismos, y similares. En una forma de realización, un agente de curado puede incluir 5,5'-(1,1,3,3,5,-hexametil-1,5- trisiloxano diilo) bis [hexahidro-4,7-metanoisobenzofuran-1,3-diona] (TriSNBA), que está disponible comercialmente con GE Silicones (Waterford, Nueva York).

En una forma de realización, un agente de curado pueden incluir una o más entre anhídrido butanoico; anhídrido dodecenil succínico; anhídrido 2,2-dimetil glutárico; anhídrido etanóico; anhídrido glutárico; anhídrido de ácido hexafluoro glutárico; anhídrido itacónico; anhídrido tetrapropenilsuccínico; anhídrido maleico; anhídrido 2-metil glutárico; anhídrido 2-metil propiónico; anhídrido 1,2-ciclohexano dicarboxílico; anhídrido octadecil succínico; anhídrido 2- o n-octenil succínico; anhídrido 2-fenilglutárico; anhídrido de ácido propiónico; anhídrido 3,3-tetrametilen glutárico; derivados de los mismos, y similares.

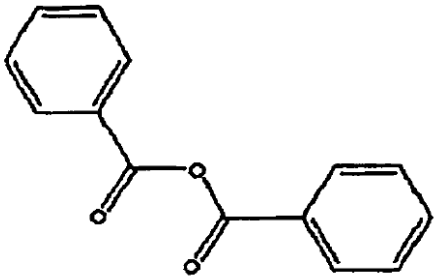
Las estructuras de algunos otros anhídridos adecuados se muestran a continuación.



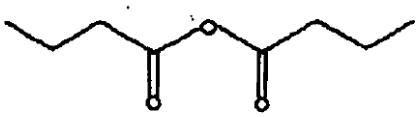
anhídrido etanoico



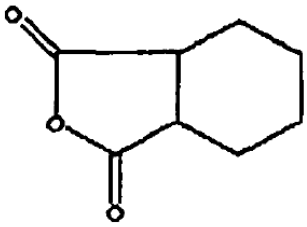
anhídrido de ácido propiónico



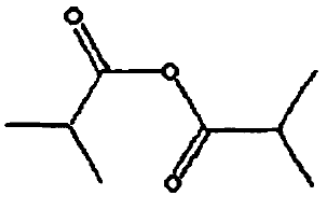
anhídrido benzoico



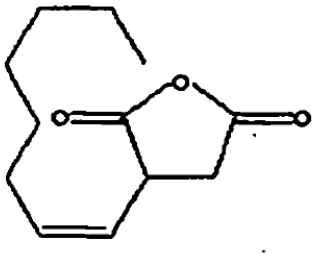
anhídrido butanoico



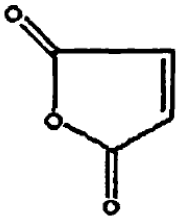
anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico



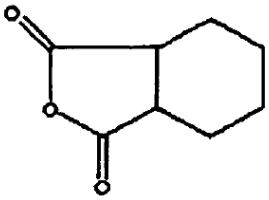
anhídrido 2-metil propiónico



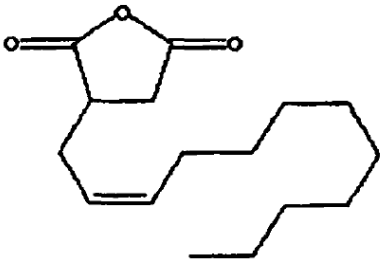
anhídrido n-octil succínico



anhídrido maleico



anhídrido 1,2-ciclohexeno dicarboxílico



anhídrido dodecenilsuccínico

El sistema de curado se puede mezclar, dispersar y / o combinar en una resina curable para formar un sistema adhesivo. En una forma de realización, la resina puede tener un relleno predispersado en la misma. Es decir, antes de la mezcla, tanto el sistema de curado como el sistema de resina tienen cada uno un alto contenido de sólidos refractarios dispersado en la misma.

Las resinas adecuadas pueden incluir una o más resinas epóxicas alifáticas, resinas epóxicas cicloalifáticas, o resinas epóxicas aromáticas. Las resinas epóxicas alifáticas adecuadas pueden incluir uno o más entre dióxido de butadieno, dióxido de dimetil pentano, éter de diglicidilo, 1,4-butanodiol diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, y dióxido de dipenteno, y similares. Los monómeros epóxicos alifáticos adecuados pueden incluir uno o más entre dióxido de butadieno, dióxido de dimetilpentano, diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, o dióxido de dipenteno, y similares. En una forma de realización, el monómero de dioxirano alifático puede incluir CYRACURE UVR 6105, que está disponible comercialmente de Dow Chemical (Midland, Michigan).

Las resinas epóxica cicloalifáticas adecuadas pueden incluir uno o más entre diepóxido de 3-ciclohexenil metil -3-ciclohexenil carboxilato; 2-(3,4-epoxi) ciclohexil-5,5-(3,4-epoxi) ciclohexano-m-dioxano; carboxilato de 3,4-epoxi ciclohexil alquil-3,4-epoxi ciclohexano; carboxilato de 3,4-epoxi-6-metil ciclohexil metil-3,4-epoxi-6-metil ciclo hexano; dióxido de vinil ciclohexano; bis (3,4-epoxi ciclohexil metil) adipato; bis (3,4-epoxi-6-metil ciclohexil metil) adipato; bis (2,3-epoxi ciclopentil) éter; 2,2-bis(4-(2,3-epoxi propoxi) ciclohexil) propano; 2,6-bis (2,3-epoxi propoxi ciclohexil p-dioxano); 2,6-bis (2,3-epoxi propoxi) norborneno; diglicidil éter del dímero de ácido linoleico; dióxido de limoneno; 2,2-bis (3,4-epoxi ciclohexil) propano; dióxido de diciclopentadieno; 1,2-epoxi-6-(2,3-epoxi propoxi) hexahidro-4,7-metanoindano; p-(2,3-epoxi) ciclopentil fenil-2,3-epoxipropil éter; 1-(2,3-epoxi propoxi) fenil-5,6-epoxi hexahidro-4 ,7-metanoindano; (2,3-epoxi) ciclopentil fenil-2,3-epoxi propil éter); 1,2-bis (5-(1,2-epoxi)-4,7-hexahidro metano indanoxil) etano; ciclopentenil fenil glicidil éter; ciclohexano diol diglicidil éter; hexahidroftalato de diglicidilo; y diepóxido de 3-ciclohexenil metil-3- ciclohexenil carboxilato, y similares. En una forma de realización, un monómero epoxi cicloalifático puede incluir uno o más entre diepóxido de 3-ciclohexenil metil-3-ciclohexenil carboxilato; 3 - (1,2-epoxi etil)-7-oxabicicloheptano; ácido hexanodioico, bis (7-oxabiciclo heptil metil) éster; 2 - (7-oxabiciclohept-3-il)-espiro-(1,3-dioxa-5,3'-(7)-oxabiciclo heptano; y metil 3,4-epoxi ciclohexano carboxilato, y similares.

Las resinas epóxicas aromáticas adecuadas pueden incluir una o más resinas epóxicas de bisfenol A, resinas epóxicas de bisfenol F, resinas epóxicas fenol novolaca, resinas epóxicas de cresol-novolaca, resinas epóxicas de bifenol, resinas epóxicas de bifenilo, resinas epóxicas de 4,4'-bifenilo, resinas epóxicas polifuncionales, dióxido de divinilbenceno, resorcinol diglicidil éter, y 2-glicidil fenil glicidil éter. Otras resinas adecuadas pueden incluir resinas epóxicas de silicona y resinas epóxicas de siloxano. Las resinas de bisfenol F pueden estar comercialmente disponibles con Resolution Performance Products (Pueblo, Colorado).

Se pueden incorporar aditivos opcionales en la porción de resina del sistema, la porción de agente de curado del sistema, o ambos. Los aditivos adecuados incluyen uno o más entre catalizador, acelerador, flexibilizador, carbinol, diluyente orgánico, agente de suspensión, retardante del llama, pigmento, relleno térmicamente conductor, carga eléctricamente conductora, relleno térmicamente aislante, relleno eléctricamente aislante, y similares.

Un catalizador o acelerador adecuado pueden iniciar un proceso de entrecruzamiento, acelerar la velocidad de curado, o disminuir el tiempo de curado o la temperatura de un sistema adhesivo. Un catalizador o acelerador puede estar presente en una cantidad de menos de aproximadamente 10 partes por millón (ppm), en un intervalo de aproximadamente 10 ppm hasta aproximadamente 100 ppm, de aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 0,1 por ciento en peso, desde aproximadamente 0,1 por ciento en peso hasta aproximadamente 1 por ciento en peso, o más de aproximadamente 1 por ciento en peso del peso total de la formulación.

Un catalizador adecuado o un acelerador pueden incluir, pero no están limitados a, un catalizador de tipo onio o un compuesto que genera radicales libres. Los catalizadores de tipo onio adecuados pueden incluir sales de bisariliodonio (por ejemplo, bis(dodecil fenil) iodonio hexafluoro antimoniato, (octil oxifenil fenil) iodonio hexafluoro

antimonato, bisaril iodonio tetraquis (penta fluorofenil) borato), sales de triaril sulfonio, y combinaciones de dos o más de los mismos. Los compuestos adecuados generadores de radicales libres pueden incluir uno o más pinacoles aromáticos, éteres de benzoinalquilo, peróxidos orgánicos, y similares. La presencia de un compuesto generador de radicales libres puede permitir la descomposición de una sal de tipo onio a una temperatura relativamente más baja.

En una forma de realización, puede añadirse un catalizador o un acelerador a un sistema de adhesivo de base epóxica. Los catalizadores o aceleradores útiles pueden incluir uno o más entre amina; imidazol sustituido con alquilo; sal de imidazolio; fosfina; sal metálica, tales como acetil acetonato de aluminio ($Al(AcAc)_3$); sal de un compuesto que contiene nitrógeno, y similares. El compuesto que contiene nitrógeno puede incluir, por ejemplo, uno o más compuestos de amina, compuestos di-aza, compuestos tri-aza, compuestos de poliamina y similares. Una sal de un compuesto que contiene nitrógeno puede incluir, por ejemplo 1,8-diazabiciclo (5,4,0)-7-undecano. La sal de los compuestos que contienen nitrógeno se puede obtener comercialmente, por ejemplo, como POLYCAT SA-1 o POLYCAT SA-102. POLYCAT SA-1 es un catalizador de acción retardada, activado por calor, con base en amina cíclica, 1,8-diaza-biciclo (5,4,0) undec-7-eno. POLYCAT SA-1 contiene catalizador DBU y un ácido "bloqueador" orgánico. POLYCAT es una marca comercial de Air Products and Chemicals, Inc. (Allentown, Pensilvania). Otros catalizadores adecuados pueden incluir trifenilfosfina (TPP), N-metilimidazol (NMI), y/o dilaurato de dibutilestaño (DiButSn).

Los aditivos, tales como flexibilizantes, pueden incluir uno o más compuestos orgánicos que tienen una fracción que contiene hidroxilo. Los flexibilizadores adecuados pueden incluir uno o más entre poliol o bisfenol. El poliol puede ser de cadena lineal, ramificada, cicloalifática, o aromática y puede contener desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 100 átomos de carbono. Los ejemplos de tales alcoholes polifuncionales pueden incluir uno o más entre etilenglicol; propilenglicol; 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; 2-etilo, 2-metilo, 1,3-propano diol; 1,3-pentano diol; 1,5-pentano diol; dipropilenglicol; 2-metil-1,5-pentano diol; 1,6-hexano diol; dimetanol decalina, dimetanol biciclo octano; 1,4-ciclohexano dimetanol; trietilenglicol; y 1,10-decano diol. En una forma de realización, un alcohol puede incluir 3-etil-3-hidroximetil oxetano (disponible comercialmente como UVR6000 de Dow Chemicals (Midland, Michigan)).

Los bisfenoles adecuados pueden incluir uno o más hidrocarburos aromáticos dihidroxi sustituidos. En una forma de realización, un compuesto aromático dihidroxi sustituido puede incluir uno o más de 4,4'- (3,3,5-trimetil ciclohexiliden)-difenol; 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano (bisfenol A); 2,2-bis (4-hidroxifenil) metano (bisfenol F); 2,2-bis (4-hidroxi-3,5-dimetil-fenil) propano; 2,4'-dihidroxi difenilmetano; bis (2-hidroxifenil) metano; bis(4-hidroxifenil) metano; bis (4-hidroxi-5-nitrofenil) metano; bis (4-hidroxi-2,6-dimetil-3-metoxifenil) metano; 1,1-bis (4-hidroxifenil) etano; 1,1-bis (4-hidroxi-2-clorofenil) etano; 2,2-bis (3-fenil-4-hidroxifenil) propano; bis (4-hidroxifenil) ciclohexil metano; 2,2-bis (4-hidroxifenil) -1-fenil-propano; 2,2,2',2'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil, 1'-espirobi {1H-indeno} -6,6'-diol (SBI); 2 ,2-bis (4-hidroxil-3-metil-fenil) propano (DMBPC); y resorcinoles sustituidos con alquilo de 1 a 13 átomos de carbono, y similares.

Se puede añadir un diluyente orgánico adecuado a un sistema adhesivo de acuerdo con formas de realización de la invención. El diluyente orgánico puede disminuir la viscosidad de un sistema adhesivo. Los diluyentes reactivos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, dodecilglicidil éter, 4-vinil-1-ciclohexano diepóxido, y di (beta-(3,4-epóxica ciclohexil) etil) tetrametil disiloxano, o combinaciones de dos o más de los mismos. Otros diluyentes pueden incluir resinas epóxidos monofuncionales y/o compuestos que contienen al menos una funcionalidad epóxica. Tales diluyentes pueden incluir, pero no se limitan a, derivados alquilo de fenol glicidil éteres tales como 3-(2-nonilfeniloxi) -1,2-epoxi propano o 3 - (4-nonilfeniloxi) -1,2-epoxi propano; glicidil éteres de fenol; fenoles sustituidos tales como 2-metil-fenol, 4-metil-fenol, 3-metil-fenol, 2-butil-fenol, 4-butil-fenol, 3-octil-fenol, 4-octil-fenol, 4-t-butil-fenol, 4-fenil-fenol, y 4 - (fenil isopropiliden) fenol; y similares. En una forma de realización, el diluyente reactivo puede incluir 3-etil-3-hidroximetil-oxetano, que está disponible comercialmente como UVR6000 de Dow Chemical (Midland, Michigan).

Un retardante de llama adecuado pueden incluir uno o más materiales que contiene fósforo, hierro, halógeno, óxido, o hidróxido. En una forma de realización, un aditivo retardante de llama puede incluir, fosforoamida, trifenil fosfato (TPP), resorcinol difosfato (RDP), bisfenol A difosfato (BPA-DP), óxido orgánico de fosfina, resina halogenada (por ejemplo, tetrabromobisfenol A), óxido metálico (por ejemplo, óxido de bismuto), hidróxido metálico (por ejemplo, MgOH), y combinaciones de dos o más de los mismos. Un pigmento adecuado puede incluir uno o ambos entre materiales reactivos y no reactivos.

Un sistema de curado puede ser producido por dispersión de sólidos refractarios (por ejemplo, CS) en un agente de curado líquido y un disolvente para formar una solución. Un disolvente adecuado incluye un disolvente libre de grupos hidroxilo, tal como acetato de propilenglicol metil éter, tolueno, xileno, fluido supercrítico (por ejemplo, SCF CO_2), y similares.

Después de la dispersión o mezcla, el disolvente puede ser removido. Los métodos adecuados de remoción de disolvente pueden incluir aquellos que afectan la temperatura y/o la presión para volatilizar el disolvente. Es decir, se pueden utilizar calor, vacío, o ambos para extraer o remover el disolvente de la dispersión. Si se utiliza un fluido

supercrítico, tal como dióxido de carbono supercrítico, puede ser suficiente temperatura y presión ambiente para remover el disolvente. Posteriormente, se puede recuperar y almacenar un sistema de curado líquido a baja temperatura libre de disolvente de acuerdo con una realización de la invención.

Se mezcla además un sistema de curado con una resina curable para formar un sistema adhesivo. El sistema de adhesivo resultante puede tener una viscosidad que le permite fluir o ser trabajado durante un tiempo predeterminado, es decir, vida útil. Para una aplicación de subrelleno que no fluye, la viscosidad puede ser tal que permita el flujo del subrelleno durante la dispensación sobre el sustrato y la formación de la conexión eléctrica de soldadura durante un proceso de reflujo. La selección de la viscosidad puede ser hecha por una o más de las cantidades determinantes de sólidos refractarios en la resina, cantidades de sólidos refractarios en el sistema de curado, la viscosidad inicial sin relleno de la resina y / o el sistema de curado, la temperatura, la presencia o cantidad de aditivos o modificadores de flujo, el control de la presión de trabajo, el uso de vibraciones sónicas, y similares.

El sistema adhesivo de acuerdo con realizaciones de la invención se puede usar en un dispositivo electrónico. En una forma de realización, el sistema adhesivo puede ser utilizado como material de subrelleno, tal como un material de subrelleno que no fluye, en un montaje de tipo flip chip para asegurar un chip a un sustrato. El sistema adhesivo puede exhibir uno o más de: estabilidad prolongada a temperatura ambiente, fundente deseable de bola de soldadura, y un coeficiente de expansión térmica por debajo de aproximadamente 50 ppm / º C cuando se cura y se utiliza como, por ejemplo, un encapsulante o un subrelleno. En una forma de realización, un sistema adhesivo curado puede tener propiedades que incluyen uno o más entre un CTE bajo (por debajo aproximadamente de 40 ppm / º C), propiedades autofundentes durante la aplicación, una Tg elevada (aproximadamente por encima de 100 grados Celsius), una temperatura de deflexión térmica alta (HDT), y transparencia óptica relativamente alta.

Una forma de realización de la invención puede proporcionar un material de subrelleno que no fluye que tiene un coeficiente de expansión térmica, una vez curado, de menos de 50 ppm / º C, en un intervalo de aproximadamente 50 ppm / º C hasta aproximadamente 40 ppm / º C, desde aproximadamente 40 ppm / º C hasta aproximadamente 30 ppm / º C, o menos de aproximadamente 30 ppm / º C. Una forma de realización puede permitir una carga de relleno final mayor del 30 por ciento en peso, un intervalo de aproximadamente 30 por ciento en peso hasta aproximadamente 40 por ciento en peso, desde aproximadamente 40 por ciento en peso hasta aproximadamente 50 por ciento en peso, o mayor que aproximadamente 50 por ciento en peso, manteniendo al mismo tiempo uno o más entre un nivel aceptable de capacidad de procesamiento, transparencia, o una temperatura de transición vítrea (Tg) deseablemente alta. La capacidad de procesamiento se refiere a las propiedades que pueden incluir fluidez, viscosidad, viscoelasticidad, adherencia, humectabilidad, desgasificación, porcentaje de huecos, vida útil, tiempo de curado, temperatura de curado, y similares. La transparencia se refiere a la propiedad de permitir el paso relativamente libre de la radiación electromagnética a través de un grosor predeterminado de material sin uno o más entre refracción, reflexión o absorción. La temperatura de transición vítrea se refiere a un punto de inflexión en un gráfico de módulo de función de la temperatura. La Tg indica un rango de temperatura por encima del cual un material puede ser sometido a deformación plástica, o puede cambiar de un estado rígido o quebradizo a un estado gomoso o reblandecido.

En una forma de realización, un sistema adhesivo puede ser un subrelleno que no fluye, un subrelleno de flujo capilar, un subrelleno a nivel de la oblea, un material de interfaz térmica (TIM), y / o aplicado previamente y, opcionalmente, en fase B sobre un sustrato , y puede ser dispensable y tener utilidad en la fabricación de un dispositivo electrónico, tal como un ordenador, un dispositivo óptico, o un montaje de semiconductores. Como material de subrelleno o encapsulante, el sistema adhesivo puede reforzar las propiedades físicas, mecánicas y eléctricas de las protuberancias de la soldadura que puede asegurar un chip a un sustrato, y / o pueden actuar como fundente durante la fundición de la soldadura.

Un subrelleno que no fluye puede incluir la dispensación de un material encapsulante de subrelleno en el sustrato o dispositivo semiconductor y la realización del reflujo de la protuberancia de soldadura simultáneamente con curado encapsulante de subrelleno. El subrelleno a nivel de la oblea puede incluir dispensar materiales de subrelleno sobre la oblea antes de cortar en cubitos los chips individuales que se montan posteriormente en la estructura final a través de operaciones de tipo flip-chip. Como alternativa al subrelleno que no fluye, la dispensación del material de subrelleno puede incluir la aplicación en un listón o glóbulo que se extiende a lo largo de al menos un borde de un chip, y permitir que el material de subrelleno fluya por acción capilar bajo el chip para llenar todos, o casi todos, los huecos entre el chip y el sustrato.

En una realización, se puede curar un adhesivo de acuerdo con las formas de realización de la invención con energía, tal como por medio de calor, luz ultravioleta, energía de microondas, energía de un haz de electrones, y similares. Para el curado térmico o por calor, una temperatura adecuada puede estar en un intervalo de aproximadamente 50 grados Celsius hasta aproximadamente 100 grados Celsius, desde aproximadamente 100 grados Celsius hasta aproximadamente 200 grados Celsius, desde aproximadamente 200 grados Celsius hasta aproximadamente 250 grados Celsius, o aproximadamente mayor a 250 grados Celsius. Para un subrelleno que no fluye, la temperatura de curado está en un intervalo desde aproximadamente 183 grados Celsius (punto de fusión de

la soldadura eutéctica) hasta aproximadamente 230 grados Celsius para una soldadura eutéctica de Sn / Pb y desde aproximadamente 230 grados Celsius hasta aproximadamente 260 grados Celsius para soldadura libre de plomo. El curado puede producirse en un período de tiempo de menos de aproximadamente 30 segundos, en un intervalo entre aproximadamente 30 segundos y aproximadamente 1 minuto, desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 5 minutos, desde aproximadamente 5 minutos hasta aproximadamente 30 minutos, desde aproximadamente 30 minutos hasta aproximadamente 1 hora, desde aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 5 horas, o aproximadamente más de 5 horas. Para un subrelleno que no fluye, un proceso de curación (durante un reflujo) puede estar en un intervalo de aproximadamente 3 minutos hasta aproximadamente 10 minutos.

El curado posterior opcional se puede realizar a una temperatura de menos de 100 grados Celsius, en un intervalo de aproximadamente 100 grados Celsius hasta aproximadamente 150 grados Celsius, o aproximadamente mayor a 150 grados Celsius, durante un período de menos de una hora, en un intervalo de aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 4 horas, o aproximadamente mayor a 4 horas. Para el subrelleno que no fluye, el curado posterior puede ser a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 100 grados Celsius hasta aproximadamente 160 grados Celsius durante un periodo de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 horas. Otros tiempos, temperaturas y presiones para el curado y curado posterior se pueden seleccionar con referencia a la aplicación de parámetros específicos.

En una forma de realización, un sistema de curado de acuerdo con una realización de la invención puede consistir esencialmente en un agente de curado líquido y sílice compatibilizada y pasivada. En otra forma de realización, un sistema de curado puede consistir esencialmente en un agente de curado líquido de anhídrido de ácido carboxílico, y sílice coloidal compatibilizada tratada con un agente de protección. En aún otra realización, un sistema de curado puede consistir esencialmente de un agente de curado de anhídrido líquido a temperatura ambiente, y sílice coloidal compatibilizada y pasivada que tiene un diámetro promedio de partícula de tamaño nanométrico.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos están destinados únicamente a ilustrar los métodos y formas de realización de acuerdo con la invención, y como tales no se deben interpretar como limitaciones impuestas a las reivindicaciones. A menos que se especifique otra cosa, todos los ingredientes están disponibles comercialmente a través de proveedores de productos químicos comunes tales como Alfa Aesar, Inc. (Ward Hill, Massachusetts), Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, Missouri), y similares.

Ejemplo 1 - Preparación de sólidos compatibilizados y pasivados

Una mezcla se elabora mediante la adición de 300 gramos de SNOWTEX-ZL (80 nm de tamaño promedio de partícula) a 300 gramos de alcohol isopropílico (IPA). Después de mezclar muy bien, se añaden 2 gramos de fenil trimetoxisilano ($Ph(OMe)_3Si$) a la mezcla. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante tres horas. Después de reflujo, se enfría la mezcla a temperatura ambiente. La mezcla enfriada tiene 600 gramos de metoxipropanol añadido mientras se mezcla, hasta que esté perfectamente mezclado. Un proceso de separación remueve 600 gramos de material volátil, en peso. Se añade hexametildisilazano (HMDZ) a la mezcla despojada en una cantidad de 6 gramos. La mezcla se revuelve muy bien, se la somete a reflujo durante 1 hora a temperatura elevada, y luego se despoja hasta 200 gramos de peso total. Se añaden 300 gramos de acetato de éter metílico de propilenglicol o 1-metoxi-2-acetoxipropano (PGMEA) y se mezcla muy bien. La mezcla resultante se despoja de 300 gramos de peso volátil y se filtra. El rendimiento es de 250 gramos de material de sílice coloidal compatibilizada y pasivada que tiene 29,10 por ciento en peso de sólidos. La muestra recuperada se etiqueta como Muestra 1A. Una lista de ingredientes se muestra en la Tabla 1, a continuación. El procedimiento divulgado anteriormente se repite para formar la Muestra 1B, con la diferencia de que se usa sílice que tiene un tamaño promedio de partícula de 50 nm, en lugar de 80 nm.

TABLA 1 - Lista de ingredientes para los sólidos compatibilizados y pasivados (Muestra 1A)

Ingrediente	Cantidad (g)
Snowtex-ZL Partículas de Snowtex-ZL de 80 nm, Conc. de OH = 5/nm^2	300
IPA	300

(continuación)

Ingrediente	Cantidad (g)
$Ph(OMe)_3Si$	2
Metoxipropanol	600
HMDZ	6
PGMEA	300
Rendimiento	215
Sólidos	29,10%
Apariencia	Líquido de color blanco

Ejemplo 2 a través del Ejemplo 4 - Preparación del sistema de curado que incluye sólidos compatibilizados y pasivados

Los materiales de sílice coloidal compatibilizada y pasivada producidos en el Ejemplo 1 (Muestras 1A y 1B) se añaden a los materiales anhídrido líquido, anhídrido metilhexahidroftálico (MHHPA) y 5,5'- (1,1,3,3,5,-hexametil -1,5-trisiloxano diilo) bis [hexahidro-4,7-metanoisobenzofurano-1,3-diona] (TriSNBA) para formar las Muestras 2 - 4. Las Muestras 2 - 4 se evaporaron usando un evaporador rotatorio comercialmente disponible a 70 grados Celsius. Los evaporadores rotativos se pueden obtener, por ejemplo, de Thomas Industries, Inc. (Skokie, Illinois). Una lista de ingredientes de los sistemas de curado que contienen sílice compatibilizada y pasivada se muestra en la Tabla 2. Una lista de las propiedades para las Muestras 2 - 4 mostradas en la Tabla 2 se muestra es la Tabla 3. Las mediciones de viscosidad se realizan con SP # 40 a 10 rpm, y los resultados son en centipoises, a menos que se indique otra cosa.

TABLA 2 - Lista de ingredientes para sistemas de curado que contienen Muestras 1A y 1B.

	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Muestra 1A (80 nm de tamaño promedio)	35	35	-
Muestra 1B (50 nm de tamaño promedio)	-	-	37,3
MHHPA	10	-	10
TrisNBA/MHHPA (relación 40/60)	-	10	-

TABLA 3 – Propiedades para sistemas de curado (Muestras 2 - 3) que contienen Muestras 1A y 1B.

	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Apariencia	amarilla	amarilla	amarilla clara
Masa	20,15	20,06	20,1
% de sólidos	50	50	50
Viscosidad (centipoises)	600	3040	920

Ejemplo 5 y Ejemplo 6 - Preparación de sistemas adhesivos que incluyen un sistema de curado

Un monómero de dioxirano alifático, CYRACURE UVR 6105 se mezcla con la resina epóxica Bisfenol F en una proporción de 75/25 para formar una resina base. Se añade un diluyente reactivo, UVR6000, a la resina base para formar una mezcla. Se añade un catalizador de curado, POLYCAT SA-1, a la mezcla de resina base y el diluyente para formar una mezcla catalizada. La mezcla catalizada se revuelve con 60 por ciento en peso de un sistema de curado (Muestras 2 o 3) a temperatura ambiente durante aproximadamente 10 minutos para formar un sistema adhesivo (Muestras 5 y 6, respectivamente). Después de esto, cada sistema adhesivo (Muestras 5 y 6) se desgasifica a temperatura ambiente y un vacío relativamente alto durante 20 minutos. Las Muestras 5 y 6 se almacenan a -40 grados Celsius.

Para prueba y evaluación, se aplican las Muestras 5 y 6 a un chip y a un sustrato. El chip y el sustrato se fijan entre sí para formar un montaje. Se aplica energía térmica para curar los sistemas adhesivos, Muestras 5 y 6. Los resultados del ensayo se enumeran en la Tabla 5. La viscosidad se lleva a cabo con husillo # 40 a 20 rpm a temperatura ambiente, los resultados se dan en centipoises.

TABLA 4 - Lista de ingredientes para los sistemas adhesivos (Muestra 5 y Muestra 6) que incluyen cada uno una resina curable y un sistema de curado.

Ingrediente	Muestra 5	Muestra 6
Resina base 1	5	5
Muestra 2	4,07	-
Muestra 3	-	5
UV R6000	0,2	0,2
Polycat SA-1	0,0188	0,0216

TABLA 5 - Lista de propiedades para sistemas adhesivos.

Ensayo	Muestra 5	Muestra 6
Fundente de soldadura eutéctica	Bueno	Bueno
Viscosidad (centipoises)	4880	29700
% de sólidos	53%	52%
Tg TMA (°C)	138,0	154,0
CTE-20 - 80 (ppm/°C)	36,0	39,0
Pico de DSC (°C)	214,4	208,1
Inicio de DSC H (°C)	164,4	154,7
DSC H (J/g)	199,0	168,8
DSC Tg (°C)	123,5	147,0

Los ejemplos anteriores son meramente ilustrativos, sirven para ilustrar sólo algunas de las características de la invención. Las reivindicaciones anexas están destinadas a reivindicar la invención tan ampliamente como ha sido concebida y los ejemplos aquí presentados son ilustrativos de realizaciones seleccionadas entre una multiplicidad de todas las realizaciones posibles. En consecuencia, la intención de los solicitantes es que las reivindicaciones

adjuntas no deben quedar limitadas por la elección de los ejemplos utilizados para ilustrar las características de la presente invención. Tal como se utiliza en las reivindicaciones, la palabra "comprende" y sus variantes gramaticales lógicamente también subtienden e incluyen frases de diferente medida y tamaño tales como, por ejemplo, pero sin limitarse a los mismos, "que consiste esencialmente de" y "que consiste de". Cuando sea necesario, se han suministrado rangos, incluyendo todos aquellos intervalos los subintervalos entre los mismos. Es de esperar que las variaciones en estos intervalos se sugerirán por sí mismas a aquellas personas con conocimientos ordinarios en la técnica y que aún no son de dominio público, estas variaciones deben en lo posible ser entendidas como cubiertas por las reivindicaciones adjuntas. También se anticipa que los avances en ciencia y tecnología harán posibles equivalentes y sustituciones que no están ahora contempladas en razón de la imprecisión del lenguaje y esas variaciones también se deben interpretar en lo posible como cubiertas por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de un sistema de curado, que comprende:

(i) un anhídrido de ácido carboxílico con un punto de fusión por debajo de 100º C, y

(ii) una pluralidad de partículas sólidas refractarias compatibilizadas y pasivadas que comprenden Al, Sb, As, Be, B, C, Cr, Cu, Ga, Au, Ge, In, Fe, Hf, Mg, Mn, Mo, P, Si, Ag, Ti, W, Zr, una aleación de dos o más de los mismos, o un óxido o nitruro de As, Al, B, Ga, Ge, Si o Ti que tiene un diámetro promedio entre 1 nm y 1 µm,

en donde el óxido del sólido refractario tiene sitios de terminación activos de la superficie que comprende un silanol o un grupo hidroxilo y en donde el nitruro del sólido refractario tiene sitios de terminación activos que incluyen una amida o una imida,

en donde una primera porción de los sitios de terminación activos reaccionan con un alcoxisilano que tiene una fracción orgánica de uno o más entre acrilato, alquilo, fenilo, ciclohexilo, o glicidilo con el propósito de producir una partícula sólida refractaria compatibilizada, y en donde una segunda porción del resto de los sitios de terminación activa reaccionan con un silazano, o un agente de protección seleccionado de entre el grupo que consiste de N-(trimetilsilil)dietil amina, 1-(trimetilsilil)imidazol, trimetilclorosilano, pentametilcloro disiloxano y pentametil disiloxano para producir las partículas sólidas refractarias compatibilizadas y pasivadas,

en donde las partículas sólidas refractarias compatibilizadas y pasivadas tienen una densidad de sitios de terminación activa de menos de 5 sitios por nm^2 y no son reactivos con al anhídrido,

en donde el sólido refractario está presente en una cantidad entre 30 y 70 porciento en peso con base en el peso total de la composición,

en donde el sólido refractario compatibilizado y pasivado se dispersa en una mezcla o solución del anhídrido y un disolvente de bajo punto de ebullición, en donde el disolvente está libre de grupos hidroxilo; y

el disolvente se remueve de la mezcla o disolución para formar una dispersión líquida libre de disolvente del anhídrido y el sólido refractario, de tal manera que el sólido refractario está presente en una cantidad entre 30 y 70 porciento en peso con base en el peso total de la dispersión líquida libre de disolvente,

en donde el método comprende además la mezcla de la dispersión con una resina curable para formar un sistema adhesivo y aplicar una porción del sistema adhesivo a un sustrato y poner en contacto la porción con un componente electrónico, y curar el sistema adhesivo para asegurar el componente electrónico al sustrato.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el anhídrido de ácido carboxílico se selecciona de entre el grupo que consiste de anhídrido de ácido carboxílico aromático, anhídrido de ácido carboxílico alifático, anhídrido de ácido carboxílico cicloalifático, y mezclas de los mismos, y se selecciona preferiblemente de entre el grupo que consiste de

anhídrido benzoico, anhídrido ftálico, anhídrido hexahidro ftálico, anhídrido metil-hexahidro ftálico (MHHPA), anhídrido 4-nitroftálico; dianhídrido de ácido naftaleno tetracarboxílico, anhídrido naftálico, anhídrido tetrahidro ftálico, anhídrido ciclohexano dicarboxílico, anhídrido butanoico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido 2,2-dimetil glutárico, anhídrido etanóico, anhídrido glutárico, anhídrido de ácido hexafluoro glutárico, anhídrido itacónico, anhídrido tetrapropenilsuccínico, anhídrido maleico, anhídrido 2-metil-glutárico, anhídrido 2-metil-propiónico, anhídrido 1,2-ciclohexano dicarboxílico, anhídrido octadecil succínico, anhídrido 2-octenil succínico, anhídrido n-octenil succínico, anhídrido 2-fenilglutárico, anhídrido de ácido propiónico, anhídrido 3,3-tetrametilen glutárico, derivados de los mismos, y mezclas de los mismos.

3. El método de cualquiera reivindicación precedente, en donde el anhídrido es un líquido a una temperatura por debajo de 50º C, y preferiblemente entre 25º C y 35º C.

4. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde el sólido refractario comprende partículas de sílice, que tienen preferiblemente un tamaño promedio de partícula de menos de 100 nm.

5. El método de cualquier reivindicación precedente, que comprende además mezclar un catalizador o un acelerador en la mezcla de anhídrido y de sólido refractario.

6. El método de cualquier reivindicación precedente, que comprende además mezclar una o más entre un pigmento, un diluyente reactivo, un agente de suspensión, un agente antiespumante, un modificador de flujo, un flexibilizador, o un retardante de la llama en la mezcla de anhídrido y de sólido refractario.

7. El método de cualquier reivindicación precedente, que comprende además mezclar un promotor de adhesión en la mezcla de anhídrido y de sólido refractario.

8. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde el sólido refractario comprende uno o ambos entre alúmina o nitruro de boro.

9. Un sistema adhesivo que comprende

(i) una resina curable, que comprende preferiblemente una o más fracciones epóxicas, y

(ii) un sistema de curado producido por un método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. El sistema de la reivindicación 9, en donde

la resina curable constituye un medio para asegurar un chipa un sustrato; el anhídrido constituye un medio para curar la resina curable;

el sólido refractario finamente dividido constituye un medio para hacer coincidir el coeficiente de expansión térmica de la resina curable con uno o ambos entre el chip o el sustrato, y

se dispersa el sólido refractario en la resina curable.

11. Una capa de polímero curada que comprende el sistema adhesivo de la reivindicación 9.