

413891



P.- 54.045

W.E. Case Nº 42.783

413891

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.E. 3-11-75

Int. Cl. H01L, C25D

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A1 413.891 760616 H01L 1/02

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en Westinghouse Building, Gateway Center,
Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos
de América.

por: "UN DISPOSITIVO ELECTRONICO DE ESTADO SÓLIDO Y UN
METODO PARA REVESTIR CONDUCTORES DE CONEXION META
LICOS UNIDOS A UN DISPOSITIVO DE ESA CLASE"
(Clase Internacional H01L)

413891

108 JUN. 13



La presente invención se refiere a dispositivos

sensitivos electrónicos de estado sólido, por ejemplo semiconductores. En general, las características eléctricas de los dispositivos semiconductores que tienen superficies semiconductoras expuestas a la atmósfera se deteriorarán con el tiempo, debido a la humedad. Por esta razón, en muchos casos tales dispositivos, junto con los conductores de conexión, están alojados en un plástico encapsulador.

En vista de la higroscopicidad y permeabilidad al aire de los plásticos encapsuladores, hasta ahora ha sido casi imposible proporcionar una protección perfecta de las superficies semiconductoras. La penetración de humedad es especialmente predominante en la interfase conductor-encapsulador debido a la falta de una unión microscópicamente íntima. Se puede conseguir mayor resistencia a la humedad usando cierres herméticos de vidrio sobre los conductores de conexión. Los cierres herméticos se forman fundiendo manguitos de vidrio, o calcinando una película de vidrio fritado. Sin embargo, esta metalurgia de conductor y contacto es complicada, y los dispositivos resultantes son caros.

Dado que los costes unitarios de fabricar elementos semiconductores activos, tales como diodos o transistores, en virtud de las técnicas de fabricación discontinua, están a menudo muy por debajo de los costes unitarios de los envases en los que se insertan los elementos para protección mecánica y ambiental, se necesitan métodos y materiales para cierre hermético eficaces, aunque baratos, y resistentes a la humedad.



Según la presente invención, un dispositivo electrónico en estado sólido tiene conductores de conexión metálicos unidos al mismo, y un encapsulador rígido que comprende un material plástico que cubre a dichos dispositivo y conductor, donde los conductores tienen sobre ellos una película de barrera lisa, flexible, resinosa, que une íntimamente a los conductores y al encapsulador plástico, proporcionando una interfase conductor-encapsulador exenta de huecos.

Preferiblemente, la película es una película de resina de poliimida aplicada por electrolisis, y deseablemente tiene un espesor de 0,0127 a 0,127 mm.

La invención comprende también un método para revestir conductores de conexión metálicos unidos a un dispositivo electrónico en estado sólido, que comprende aplicar un potencial positivo a los conductores de conexión metálicos unidos al dispositivo en estado sólido, y poner el dispositivo cerca de un electrodo cargado negativamente, en un baño de una composición para deposición electrolítica, de ácido poliámico, conductora y no acuosa, comprendiendo dicha composición una sal de ácido en una mezcla disolvente, siendo dicha sal de ácido el producto de reacción de un ácido poliámico y una base que contiene nitrógeno, y comprendiendo dicha mezcla disolvente un disolvente orgánico no acuoso para el ácido y un no disolvente no acuoso, orgánico y no electrolizable, para la sal, donde la densidad de corriente entre los conductores de conexión me

413891

10 JUN 1970



tálicos y el electrodo negativo es la suficiente p
depositar electrolíticamente un revestimiento sobre los
conductores de conexión metálicos, y curar el revesti-
miento para formar una película de poliimida sobre los
5 conductores.

Como última etapa, el método puede compren
der la encapsulación del dispositivo electrónico en es-
tado sólido, en un material plástico.

Para que la invención pueda ser entendida
10 más claramente, se describirán ahora unas realizaciones
convenientes de la misma, a título de ejemplo, con refe
rencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es una vista en sección recta
de un diodo encapsulado, mostrando la Figura 1(a) la in
15 terfase hilo-encapsulador de la técnica anterior, y mos
trando la Figura 1(b) la interfase conductor-encapsula
dor exenta de huecos, resultante de la película de ba
rrera flexible y resinosa de la invención, aplicada co
mo revestimiento sobre el conductor de conexión:

20 La figura 2 es un dibujo esquemático del
aparato de revestimiento preferido; y

La figura 3 muestra gráficamente el tanto
por ciento de unidades de diodo encapsuladas que falla
en un intervalo dado de exposición a vapor de agua, pa-
25 ra unidades de control, Figura 3(a), y para unidades re
vestidas de poliimida, Figura 3(b).

En los dibujos, la Figura 1 muestra un dis
positivo electrónico en estado sólido, encapsulado. Es-
te dispositivo puede ser un circuito integrado en minia
30 tura, o dispositivos semiconductores discretos tales como,

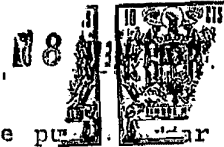


por ejemplo, diodos, transistores e interruptores e
estado sólido, tales como, por ejemplo, rectificadores
controlados por electrodo de mando. El elemento semi-
conductor, que se muestra como 10, consta de un cuerpo
5 de material semiconductor adecuado, preferiblemente si
licio, que tiene una región tipo n, una región tipo p,
y una unión p-n dispuesta entre ellas y que se extien-
de hasta al menos una superficie del cuerpo, donde es-
tá expuesta.

10 También se muestran los conductores de co
nexión metálicos, tales como conductores de intercone-
xión e hilos conductores. Los conductores 11 de inter
conexión internos conectan los hilos 12 y 13 conducto-
res a los contactos 14 y 15 metálicos, que están uni-
15 dos al elemento semiconductor de diodo por evaporación,
galvanoplastia o cualquier otro medio adecuado. En al-
gunas estructuras de dispositivo simples los conductores
de interconexión pueden estar ausentes, en cuyos casos
los hilos conductores se conectan directamente a las re
20 giones de contacto metálico del circuito o dispositivo.
Los conductores de interconexión se hacen frecuentemen-
te de oro o aluminio, y son mucho más finos que los hilos
conductores. Los hilos conductores se hacen generalmen-
te de hilo de cobre o aluminio revestido de oro o plata.
25 Cuando se usan, los conductores de interconexión están
unidos usualmente por unión por termocompresión o por sol
dadura ultrasónica a los contactos e hilos conductores.

Usualmente se aplica un revestimiento 16
protector, que puede comprender un barniz de silicona,
30 entre el dispositivo 10 y el encapsulador 17 de plástico

413891



rígido. Los plásticos encapsuladores que se pu
son bien conocidos en la técnica, y se eligen de entre
resinas epoxídicas, resinas de poliéster, resinas de si
licona, resinas fenólicas y resinas de ftalato de dia-
5 lilo, entre otras, prefiriéndose las resinas epoxídicas
porque son termoendurecibles, proporcionan buena protec
ción mecánica y tienen una capacidad de encogimiento li
mitada.

El plástico encapsulador puede contener car
10 gas tales como sílice, cuarzo, berilo y talco, aproxima
damente entre 25 y 75 por ciento en peso de la mezcla
encapsuladora, para disminuir los costes, reducir el en
cogimiento de la resina y ayudar a igualar el coeficien
te de expansión del dispositivo encapsulado.

15 Se muestra un conductor de conexión metáli
co de la técnica anterior en el hilo 18 de la Fig. 1(a),
revestido con un plateado 19, que está en contacto con
el plástico 17 encapsulador. También se muestran los
huecos 20 entre el revestimiento del hilo conductor y
20 el plástico encapsulador, que permiten que la humedad
penetre en el dispositivo.

En la presente invención, el hilo 12 conduc
tor, según se muestra en la Fig. 1(b) tiene la película
21 resinosa lisa flexible, aplicada como íntimo revesti
25 miento, de esta invención, revistiendo al plateado 19 y
proporcionando una unión microscópicamente íntima. La
película 21 resinosa proporciona también una superficie
lisa que permite la adhesión del plástico 17 encapsula
dor, de manera que no hay huecos ni poros entre el reve
30 stimiento 19 y la resina 17 epoxídica encapsuladora, en

413891 118



la interfase conductor-encapsulador.

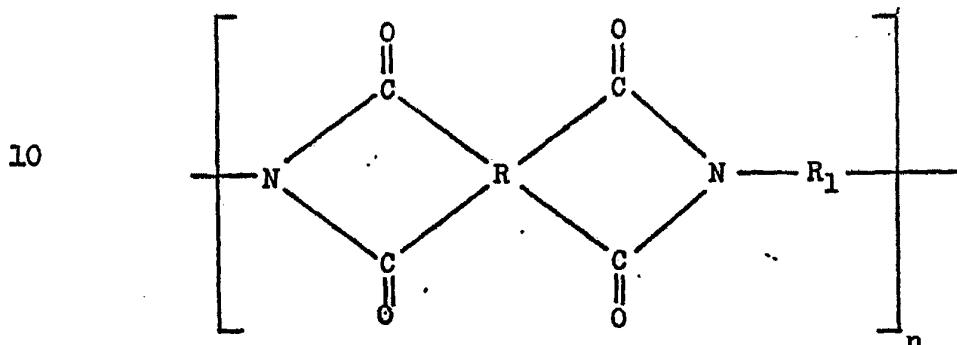
5 Para asegurar una unión microscópicamente íntima en la interfase conductor-encapsulador, se prefiere una técnica de revestimiento por galvanoplastia para aplicar como revestimiento la película de barrera resinosa sobre el hilo conductor y el conductor de interconexión. Para proporcionar películas exentas de picaduras (poros), la película resinosa debe ser depositada por galvanoplastia a partir de una composición
10 no acuosa para galvanoplastia. Las películas resinosas preferidas son resinas de poliimida curadas, que han empezado a ser usadas recientemente como películas aislantes para alta temperatura. Se pueden usar otros métodos de revestimiento y otras resinas de película de
15 barrera adecuados, que se unirán íntimamente a los conductores de conexión metálicos y proporcionará una superficie lisa que permita la adhesión del plástico encapsulador, de manera que haya una interfase exenta de huecos.

20 Las películas de poliimida pueden ser producidas por deposición electroforética de ácidos poliámicos en un sistema en emulsión acuosa, pero tales sistemas producen revestimientos de polímero muy picados que pueden ser inadecuados para la presente aplicación,
25 debido al desprendimiento de gas por electrolisis del agua. Según la presente invención, los solicitantes aplican preferiblemente unos revestimientos depositados por galvanoplastia a partir de soluciones no acuosas, coloidales o no coloidales, de sales de ácido poliámico,
30 e imidizan, generalmente mediante una fuente de calor,

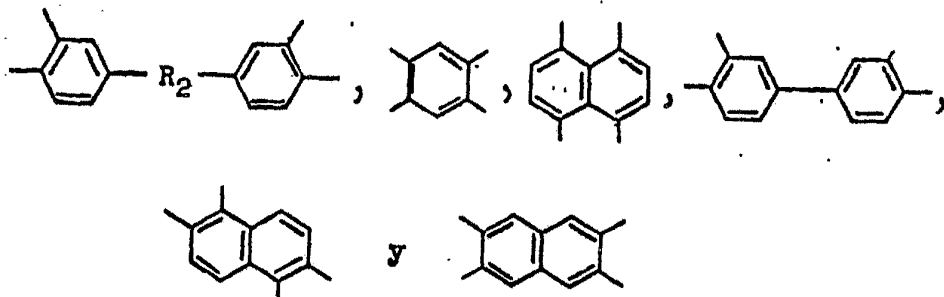


para curar el revestimiento y convertirle en una película de poliimida.

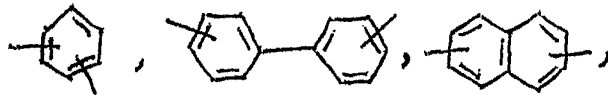
Una de las películas de imida curadas, tras galvanoplastia de polímero de ácido poliámico y subsiguiente calentamiento según la invención, comprenden de polímeros de poliimidias aromáticas que tienen la unidad repetida:



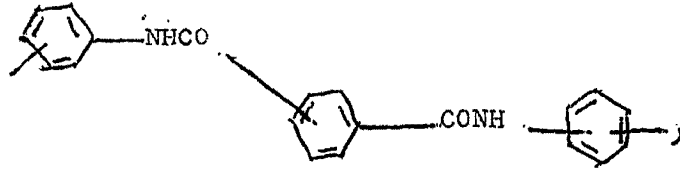
15 donde n es al menos 15, R es al menos un radical orgánico tetraivalente de:



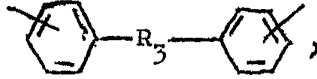
25 siendo R_2 un radical hidrocarburo alifático divalente que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un radical carbonilo, oxi, sulfo o sulfonilo, y donde R_1 es al menos un radical divalente de:



5



y



10

donde R_3 es un radical R_2 , silico o amido. Los polímeros que contienen dos o más de los radicales R y/o R_1 , especialmente series múltiples de R_1 que contienen radicales amido, son particularmente valiosos en algunos casos. Las resinas de poliamida-imida aromáticas representadas por ciertas de las fórmulas anteriores están descritas y reivindicadas en la patente de los EE.UU. nº 3.179.635.

15

Las películas de alta temperatura, curadas, esencialmente insolubles, descritas se derivan de ciertos ácidos poliámicos aromáticos solubles, en solución en un disolvente. En la presente invención se hace reaccionar el ácido poliámico para formar una sal, en un sistema disolvente doble. La película, tras aplicación a los conductores de interconexión y/o hilos conductores, por métodos de galvanoplastia, es calentada durante un tiempo suficiente para curar la película precursora hasta su estado resinoso sólido.

25

En general, los precursores de ácido poliámico soluble se preparan mezclando un dianhidrido tetracarboxílico aromático adecuado con una diamina aromática,

30

413891



en un disolvente adecuado, a temperatura ambiente, Son ejemplos de dianhidridos adecuados el dianhidrido piro melítico, dianhidrido benzofenona, tetracarboxílico, di anhidrido naftalentetracarboxílico y similares. Son

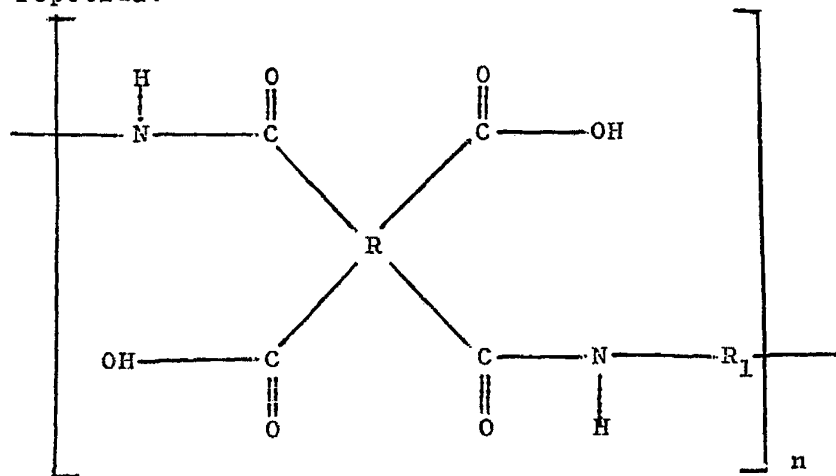
5 ejemplos de diaminas adecuadas la m-fenilendiamina, me tilendianilina, éter diaminodifenílico, diaminobenzani lida y similares. Los precursores de ácido poliámico son bien conocidos, y están disponibles comercialmente en soluciones en disolvente.

10 Se emplea el mismo método general cuando se usa en vez del dianhidrido aromático antes menciona do un derivado de un anhidrido tricarbóxico aromáti co, por ejemplo cloruro de anhidrido trimelítico o el cloruro de éster diácido del anhidrido trimelítico.

15 Las diaminas antes citadas son también adecuadas para uso con los derivados del anhidrido tricarbóxico.

Uno de los polímeros de ácido poliámico adecuados para uso como precursor de ácido de poliami da soluble, en la presente invención, tiene la unidad repetida:

20



25

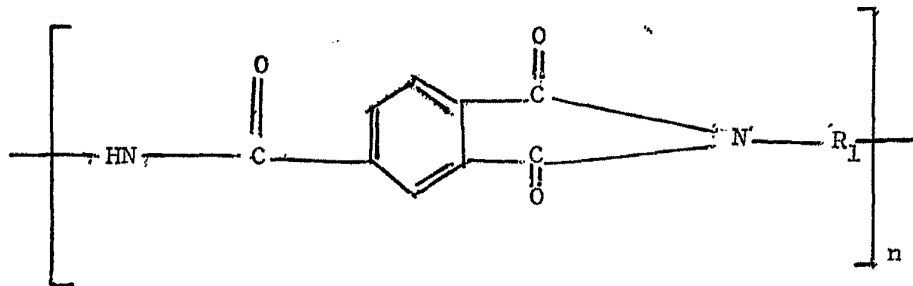
30



donde n es al menos 15 y R y R_1 son idénticos a la anterior descripción relativa a las resinas sólidas de poliimida y poliamida-imida aromáticas. Se debe entender que los ácidos poliámicos adecuados pueden con-
 5 tener también dos o más de los radicales R y/o R_1 .

Los disolventes adecuados para los ácidos poliámicos son disolventes apróticos, es decir, un disolvente que no pierda un protón al soluto ni gane un protón del soluto, por ejemplo los disolventes orgáni-
 10 cos normalmente líquidos de la clase de la N,N -dialcoholcarboxil-amida, preferiblemente los miembros de menor peso molecular de esta clase, tales como dimetil-
 acetamida, dimetilformamida y N -metil-2-pirrolidona. Otros disolventes apróticos útiles incluyen el sulfó-
 15 xido de dimetilo y la piridina. Los disolventes pueden ser usados individualmente o en combinaciones de dos o más. Los disolventes son eliminados fácilmente por calentamiento en una torre u horno de secado.

Además de la unidad repetida de poliimida y poliamida-imida aromática antes mencionada, donde
 20 R era un radical tetravalente orgánico, otras resinas curadas que son particularmente adecuadas como película que puede ser depositada por galvanoplastia según la invención se derivan de un anhídrido trivalente, y tie-
 25 nen la estructura:

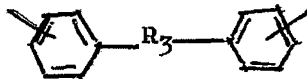


41389 118



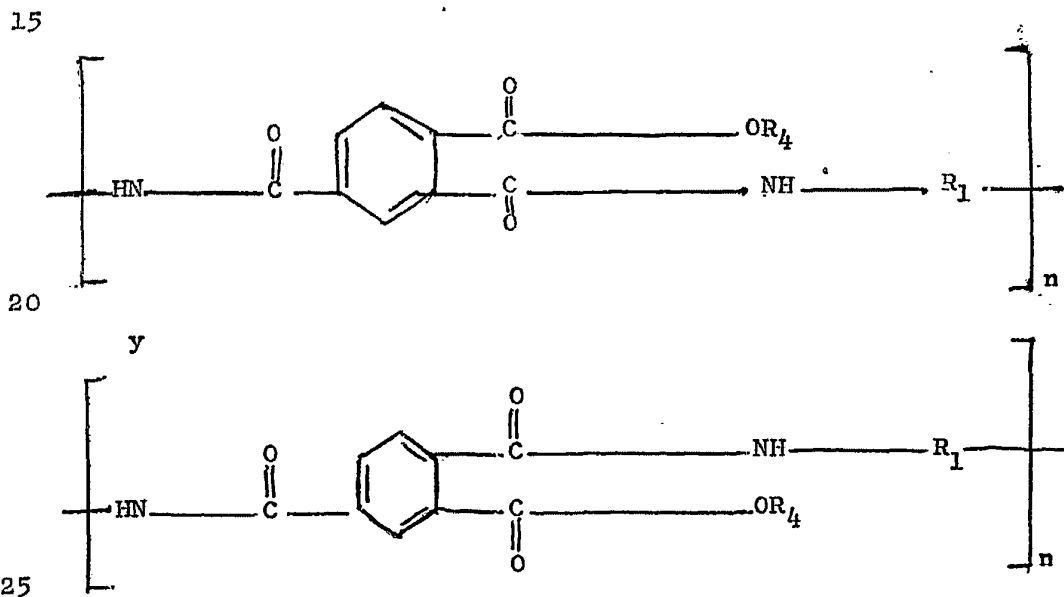
donde R_1 y n son idénticos a la anterior descripci
 relativa a las resinas sólidas de poliimida y poliami
 da-imida aromática.

Se proporcionan unas películas particular
 5 mente valiosas cuando R_1 es:



10 donde R_3 es un radical oxi o metileno ($-\text{CH}_2-$).

Entre los precursores de ácido poliámico
 soluble para las anteriores resinas de poli(amida-imi
 da) de derivación trivalente se inclúyen los que repi
 ten una o ambas de las estructuras:



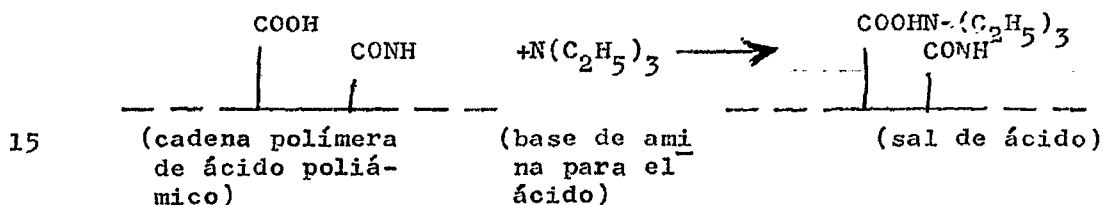
donde R_1 y n son idénticos a la anterior descripción, y
 R_4 se elige del grupo que consta de radicales $-\text{H}$, alco-
 hilo o arilo. Para los anteriores ácidos poliámicos
 aromáticos se pueden usar los mismos disolventes ante-
 30 riormente descritos.



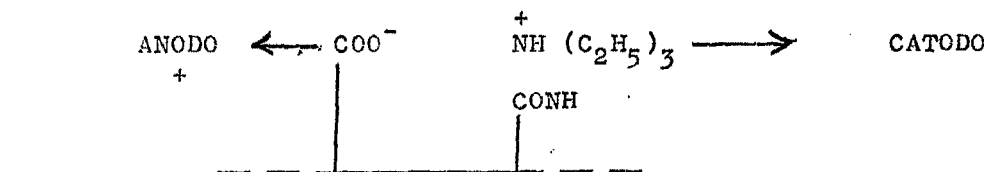
En el procedimiento de la invención s

depositado con éxito por galvanoplastia ácidos poliámi-
cos sobre conductores de interconexión e hilos conducto-
res de dispositivos en estado sólido, a partir de disper-
siones coloidales y soluciones no coloidales de sales
de amina de los mismos ácidos poliámicos, en sistemas di-
solventes mixtos orgánicos no acuosos.

La solución coloidal consiste en una disper-
sión coloidal de la sal de amina del precursor de poli-
imida, en una mezcla disolvente orgánica de crítico equi-
librio. El procedimiento químico es muy complejo, y pro-
bablemente implica la formación de sal de polímero:



Bajo la influencia de un campo eléctrico, se imagina que
la sal se ioniza produciendo el ión trietilamonio e ión
carboxilo del polímero, que subsiguientemente emigran a
cátodo y ánodo respectivamente.

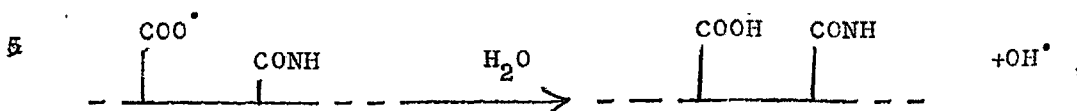


Las reacciones en el ánodo conducen a la reconstitución
del ácido poliámico original, que por subsiguiente imi-
dación, generalmente por curado térmico, pierde agua pa-
ra producir la correspondiente película de poliimida,
que se une microscópicamente al ánodo metálico y forma
una superficie exterior lisa que permite la adhesión.

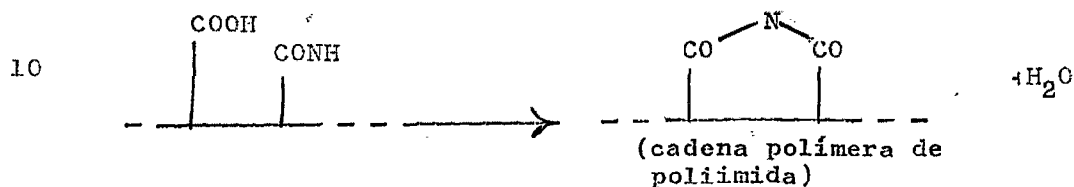
413891



Son posibles reacciones en el ánodo:

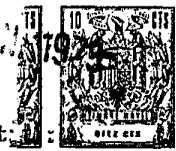


y en el curado térmico:



El medio no acuoso en que se dispersa la sal de ácido consiste en un disolvente líquido no electrolizable que no sea capaz de disolver a la sal de ácido de la cadena polímera. Este no disolvente del polímero de sal de ácido no ha de formar gases en magnitud apreciable en los electrodos a causa de electrolisis cuando se aplica una tensión al sistema. Son disolventes preferidos los disolventes no electrolizables que sean no disolventes de la sal de ácido del polímero, y entre ellos se incluirían las cetonas alifáticas (cadena recta y ramificada) y aromáticas líquidas, tales como, por ejemplo, acetona, metil-isobutil-cetona, metil-etil-cetona, metil-n-propil-cetona, dietil-cetona, óxido de mesitilo, ciclohexanona, metil-n-butil-cetona, etil-n-butil-cetona, metil-n-amil-cetona, acetofenona, metil-n-hexilcerona, isoforona y di-isobutilcetona.

Los compuestos básicos que contienen nitrógeno que reaccionan con el polímero ácido para formar una sal de ácido incluyen las aminas alifáticas y aromáticas



terciarias orgánicas, tales como, por ejemplo, t: :
amina, trietilamina, N,N-dimetilbencilamina, tri-n-pro-
pilamina, tri-n-butilamina, N-etilpiperidina, N-alilpi-
peridina, N-etilmorfolina, N,N-dietil-m-toluidina, N,N-
5 dietil-p-toluidina, N-alilmorfolina, N,N-dietilanilina,
piridina, e imidazoles tales como, por ejemplo, imida-
zol, 1-metilimidazol, 4-metilimidazol, 5-metilimidazol,
1-propilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-etil-2-metili-
midazol y 1-fenilimidazol.

10 En la preparación de la composición en que
se efectúa la deposición galvánica, los materiales com-
ponentes han de ser añadidos dentro de proporciones crí-
ticas de % en peso. El procedimiento para preparar la
dispersión coloidal consiste en (1) hacer reaccionar un
15 polímero de ácido poliámico en un disolvente orgánico no
acuoso, que sea preferiblemente no electrolizable, con
una base que contenga nitrógeno elegida del grupo que
consta de aminas e imidazoles, para formar una sal de
ácido, (2) añadir la solución de sal a un no disolvente
20 orgánico no acuoso, agitado rápidamente, de la sal de
ácido poliámico, que sea sustancialmente no electroli-
zable, para proporcionar la dispersión coloidal de la
sal en la mezcla disolvente.

25 La composición coloidal para deposición gal-
vánica se forma por adición de aproximadamente 1 parte
en peso de polímero de ácido poliámico, aproximadamente
29-37 partes de disolvente de dicho ácido, basado en 1
parte en peso de ácido, aproximadamente 0,8-1,2 partes
de base que contiene nitrógeno, y aproximadamente 50-150
30 partes de no disolvente de la sal del ácido. Menos de

413891



29 partes de disolvente del polímero causarán ^{MR} prob de viscosidad y precipitación, y más de 37 partes de di-
solvente del polímero impedirán el revestimiento galvá-
nico, debido a que el polímero permanecerá en solución.

5 Menos de 50 partes de no disolvente de la sal de ácido
impedirán el revestimiento galvánico debido a que el po-
límero permanecerá en solución. Más de aproximadamente
150 partes de no disolvente de la sal de ácido causarán
la precipitación del polímero en el medio de dos disol-
10 ventos.

El procedimiento para preparar la solución
no coloidal consiste en (1) hacer reaccionar un políme-
ro de ácido poliámico en un disolvente orgánico no acuo-
so, que sea preferiblemente no electrolizable, con una
15 base que contenga nitrógeno elegida del grupo que consta
de aminas e imidazoles, para formar una sal de ácido,
(2) añadir un no disolvente orgánico, no acuoso, de la
sal de ácido poliámico, que sea sustancialmente no elec-
trolizable, gota a gota, a la solución de sal, de manera
20 que justamente se mantenga la sal en solución y se evite
su precipitación.

La composición no coloidal para galvanoplas-
tia se forma por adición, en proporciones críticas, de
aproximadamente 1 parte en peso de polímero de ácido poli-
25 ámico, aproximadamente de 12,5 a 15,5 partes de disolven-
te de dicho ácido, basado en 1 parte en peso de ácido,
aproximadamente 0,8-1,5 partes de base que contiene ni-
trógeno, y aproximadamente de 7 a 9 partes de no disolven-
te de la sal del ácido. Un exceso de no disolvente del
30 polímero causa la inmediata precipitación de la sal de



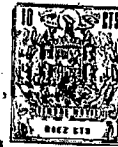
ácido poliámico en el medio del baño.

La sustitución de los disolventes o bases por cualesquier compuestos electrolizables, tales como hidróxido amónico, agua, metanol, etanol e hidróxido sódico o potásico acuosos, causará el picado de la película final depositada por galvanoplastia.

Como se muestra en la Fig. 2 de los dibujos, el dispositivo 40 en estado sólido, tal como un diodo, con los conductores 41 de conexión unidos, es suspendido por su extremo positivo en un recipiente 42 metálico y es sumergido centralmente en el baño 43 de composición no acuosa, conductora, para galvanoplastia. Si se cuelga por su extremo negativo se revestiría preferentemente la mitad superior del diodo. El hilo conductor positivo se conecta al terminal positivo de una fuente 44 de energía en corriente continua, y el recipiente se convierte en cátodo por conexión al terminal negativo, según se muestra. El baño puede ser una dispersión coloidal de la sal orgánica de un precursor de poliimida, o una solución no coloidal de la sal orgánica de un precursor de poliimida. El baño tendrá un pH de aproximadamente 9-10, y es mantenido a temperatura ambiente.

Se aplica un potencial a los conductores de conexión metálicos del dispositivo en estado sólido, actuando el recipiente metálico como electrodo negativo, a un potencial entre aproximadamente 10 y 100 voltios respecto al ánodo. Esto proporciona una densidad de corriente entre el conductor 41 de conexión (ánodo) y el electrodo 42 del recipiente (cátodo) de entre aproxima-

413891



damente 31 y 155 mA/dm² de superficie de electrodo
tivo más conductor de conexión metálico. La distancia
entre electrodos puede estar comprendida entre aproxima
damente 12,7 y 102 mm. La diferencia de potencial se
5 aplica durante aproximadamente 15 a 45 segundos, para
proporcionar un revestimiento de poliimida de 0,025 mm
de espesor (tras curado). Luego se calienta el disposi
tivo electrónico desde aproximadamente 50°C a 200°C, du
rante un período de aproximadamente 20 a 45 minutos, pa
10 ra curar el revestimiento.

Este procedimiento preferido, usando las
composiciones no acuosas para galvanoplastia antes des
critas, produce un revestimiento de poliimida continuo,
exento de picaduras, que se une de forma segura a los hi
15 los conductores. El propio diodo puede ser revestido
con un revestimiento de silicona protector, tal como una
grasa 45 de silicona para grifos, para enmascararlo frente
a la deposición de poliimida. La grasa no es afectada
por el ciclo de curado, y puede ser limpiada fácilmente
20 por frotamiento al final del curado.

La invención se ilustrará a continuación
con referencia al Ejemplo siguiente:

E J E M P L O

Se formó una composición coloidal de ácido
25 poliámico para galvanoplastia: (1) mezclando 8,7 gramos
de polímero de ácido poliámico, disueltos en 44,3 gramos
de disolvente del polímero (50 ml de una solución de es
malte para hilos, de poliimida, que tenía un contenido
de sólidos del 16,5% en peso y es vendida comercialmen
30 te por DuPont bajo la marca registrada Esmalte de poli-



imida para hilos Pyre M.L.), con 219 gramos (200 ml) sulfóxido de dimetilo como disolvente del polímero; añadiendo 7,3 gramos (10 ml) de trietilamina, gota a gota, para producir la sal de amina que tiene grupos carboxi-
5 lo libres presentes. La solución resultante, que contiene 0,8 partes en peso de base orgánica y 30 partes en peso de disolvente combinado del polímero, por 1 parte de polímero de ácido, fué agitado enérgicamente, calentado a aproximadamente 50°C y mantenido a esa temperatura du-
10 rante 15 minutos; (2) esta solución fué añadida lentamente, con agitación enérgica, a 629 gramos (800 ml) de acetona, un no disolvente de la sal de ácido, proporcionando una composición que contenía 72 partes en peso de no disolvente del polímero por 1 parte de polímero de ácido.
15 Esto proporcionó una solución coloidal que tenía un pH entre aproximadamente 8-10.

Esta solución coloidal fué añadida a un cilindro de aluminio de 127 mm de altura que tenía un fondo cerrado de 57 mm de diámetro. El cilindro se convirtió
20 en cátodo del sistema, mientras que el ánodo lo constituyeron los conductores, de hilo de cobre plateados, de un diodo. Los conductores tenían un diámetro de aproximadamente 1,3 mm, y estaban soldados directamente a las regiones de contacto metálico de la pastilla de silicio.

25 La superficie de semiconductor entre las regiones de contacto metálico fué expuesta por marcado de líneas y escisión de unidades cuadradas a partir de una pastilla uniforme grande. El semiconductor tenía dos regiones de tipo opuesto de semiconductividad. Contenía
30 una región tipo p muy difundida y un silicio tipo n de

413891



impurificación y espesor apropiados, para soportar
sión de bloqueo de rectificador deseada. Es la unión
p-n, en la superficie del cuerpo, como se muestra en la
Fig. 1, la que es sensible a la penetración de humedad
5 desde fuera del envase. Tal sensibilidad existe aunque
la superficie de silicio de la pastilla haya sido reves-
tida con un barniz de silicona, ya que la humedad puede
llegar a penetrar incluso a través de tal capa protecto-
ra.

10 El diodo fué colgado por su extremo posi-
tivo y fué dispuesto centralmente en la solución coloi-
dal. El propio cuerpo del diodo fué revestido con grasa
de silicona para grifos, antes de la inmersión, para en
mascararlo frente a la deposición de poliimida. Luego
15 se aplicó una diferencia de potencial entre el cilindro
y los conductores del diodo, siendo conectados el cilindro
y el extremo positivo del diodo a los terminales ne-
gativo y positivo, respectivamente, de una fuente de
energía a corriente continua y tensión variable. Bajo la
20 influencia del campo eléctrico, se cree que la sal se
ioniza produciendo el ión trietilamonio y el ión carbo-
xilo del polímero, que subsiguientemente migran a cáto-
do y ánodo, respectivamente. Se aplicó una diferencia
constante de potencial de 25 voltios durante 30 segundos.
25 Esto proporcionó una densidad de corriente de aproximada-
mente 77 mA/dm^2 de superficie de electrodo.

El diodo fué retirado de la solución y va-
lentado desde 50 a 200°C en un horno de convección, du-
rante un período de 35 minutos, para curar el revestimien-
to sobre los hilos conductores del diodo. Esto produjo
30



un revestimiento de poliimida muy adherente, res
liso y exento de picaduras (poros). Tenía un espesor de
aproximadamente 0,025 mm, y estaba bien unido a los hi-
los conductores. El revestimiento de silicona sobre el
5 diodo no quedó revestido de poliimida.

Varios diodos revestidos de poliimida como
antes fueron cocidos bajo vacío a 150°C durante una hora,
antes de moldear con resina epoxídica el envase encapsula
dor. Los diodos con hilos conductores revestidos de poli
10 imida fueron moldeados luego por transferencia a 150°C y
28 kg/cm² con un compuesto de moldeo de resina epoxídica
(éter glicidílico) sólida, granular, con carga mineral,
que tenía una temperatura de distorsión térmica de 139°C
a 18,6 kg/cm² (vendido comercialmente por Pacific Resins
15 & Chemicals, Inc., bajo la marca registrada Compuesto de
moldeo epoxídico EMC 90). Las unidades de diodo encapsu
ladas fueron cocidas posteriormente durante 16 horas a
170°C, para asegurar la máxima reticulación del plástico.
Estas unidades fueron comparadas con unidades normales,
20 similares en todos los aspectos pero que no tenían un
revestimiento de poliimida sobre los hilos conductores.

Unas unidades de ambas tandas fueron some-
tidas simultáneamente a vapor de agua a 0,35 kg/cm² manom.,
en un aparato de cocción a presión. Se usaron ciclos de
25 vapor de agua de una hora. Las unidades fueron secadas con
aire forzado durante al menos 10 minutos, antes de la eva
luación eléctrica. La corriente invertida fué controlada
en el intervalo de 10⁻⁹ a 10⁻³ amperios. Se consideró que
una unidad había fallado en el ensayo si la corriente in-
30 vertida excedía de 10⁻⁷ amperios a 400 voltios de polari-

41389 1^{18 JUN.}



zación inversa.

La Fig. 3 de los dibujos muestra histogramas que dan el tanto por ciento del total de unidades que falla en un intervalo dado de exposición al vapor de agua. Todas las unidades normales habían fallado al final del segundo intervalo (Fig. 3a). Ninguna de las unidades revestidas de poliimida, de la presente invención, falló durante los seis primeros intervalos de exposición al vapor de agua, pero todas fallaron, según una cierta distribución, en los cuatro intervalos siguientes (Fig. 3b).

El uso del revestimiento de poliimida sobre los hilos conductores y los conductores de interconexión mejora el tiempo hasta fallo, y la distribución del fallo, en los diodos con montaje conductor. Esto se atribuye a la producción de un mejor cierre hermético en la superficie del conductor. Se puede ver una unión poliimida-metal muy buena en fotomicrografías de sección recta de los conductores de diodo revestidos de poliimida.

El procedimiento de la poliimida produce películas libres de huecos y picaduras sobre los conductores, independientemente del acabado superficial. Esto es debido a que el metal busca el potencial de las partículas de sal de polímero cargadas, es decir, las áreas metálicas desnudas son revestidas con preferencia a las áreas que ya están ligeramente revestidas. De hecho, las proyecciones o bordes acusados en superficies rugosas deben ser revestidas inicialmente con preferencia, debido al refuerzo local del campo eléctrico que impulsa a las partículas a aplicar como revestimiento. A medida que la película se acumula

413891

18



sobre estas regiones, la reducción de la intensidad
del campo debe dar como resultado unas películas muy uni-
formes, en el intervalo de espesores de 0,0127 a 0,127 mm,
de interés actual en los diodos. Es incuestionable que
5 la interfase de poliimida-conductor será más íntima que
la interfase epoxi-conductor de las unidades de produc-
ción normal. También se espera que la resina epoxídica
se debe adherir mejor a la película de poliimida que al
metal directamente, dado que la superficie es una capa
10 orgánica uniforme que proporciona una compatibilidad in-
termolecular mejor que un substrato metálico irregular.

La presente solicitud que corresponde a la
presentada en Estados Unidos de América, el 19 de Abril
de 1972, bajo el Nº 245.416, se acoge a los beneficios
15 del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

20

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
25 tente de Invención en España, por VEINTE años, son los
que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1a.- Un dispositivo electrónico de estado
sólido que tiene conductores de conexión metálicos unidos
al mismo, y un encapsulador rígido que comprende un mate-
30 rial plástico cubriendo dichos dispositivo y conductores,

6-6-73

413891 18



donde los conductores tienen sobre ellos una película barrera lisa, flexible, resinosa, que une íntimamente a los conductores y encapsulador plástico, proporcionando una interfase conductor-encapsulador exenta de huecos.

5 2a.- Un dispositivo según la reivindicación 1a, donde la película es una película de resina de poliimida aplicada por galvanoplastia.

 3a.- Un dispositivo según las reivindicaciones 1a ó 2a, donde la película tiene un espesor de 0,0127 a 0,127 mm.

10 4a.- Un dispositivo según la reivindicación 1a, 2a ó 3a, donde el plástico que encapsula a dispositivo y conductores comprende resina epoxídica, resina de poliéster, resina de silicona, resina fenólica o resina de ftalato de dialilo.

 5a.- Un dispositivo según la reivindicación 4a, donde la resina epoxídica contiene partículas de carga.

20 6a.- Un dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 5a, que es un circuito integrado.

 7a.- Un dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 5a, que es un dispositivo semiconductor.

25 8a.- Un dispositivo según la reivindicación 7a, que comprende un cuerpo de material semiconductor que tiene al menos dos regiones de semiconductividad de tipo opuesto, y al menos una unión p-n que se extiende hasta una superficie de dicho cuerpo, estando unidos a dicho cuerpo los conductores de conexión metálicos, y cu-

6-6-73



briendo el encapsulador rígido a dichos cuerpo y conductores.

5 9a.- Un método para revestir conductores de conexión metálicos unidos a un dispositivo electrónico en estado sólido, que comprende aplicar un potencial positivo a los conductores de conexión metálicos unidos al dispositivo en estado sólido, y poner el dispositivo cerca de un electrodo cargado negativamente, en un baño de una composición para deposición galvánica, conductora, no acuosa, de ácido poliámico, comprendiendo dicha
10 composición una sal de ácido en una mezcla disolvente, siendo dicha sal de ácido el producto de reacción de un ácido poliámico y una base que contiene nitrógeno, y comprendiendo dicha mezcla disolvente un disolvente orgánico no acuoso del ácido y un no disolvente no acuoso, orgánico, no electrolizable, de la sal, donde la densidad de corriente entre los conductores de conexión metálicos y el electrodo negativo es la suficiente para depositar por galvanoplastia un revestimiento sobre los conductores de conexión metálicos, y curar el revestimiento para
15 formar una película de poliimida sobre los conductores.
20

10a.- Un método según la reivindicación 9a, donde la densidad de corriente es de 31 a 155 mA/dm² de superficie de electrodo negativo más conductor, el pH del baño es entre 8 y 10, la base que contiene nitrógeno es
25 una amina o imidazol, el no disolvente de la sal es una cetona, y el revestimiento es curado haciendo pasar el dispositivo a través de una fuente de calor.

11a.- Método según las reivindicaciones 9a ó 10a, donde la base que contiene nitrógeno es trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilbencilamina, tri-n-propil-

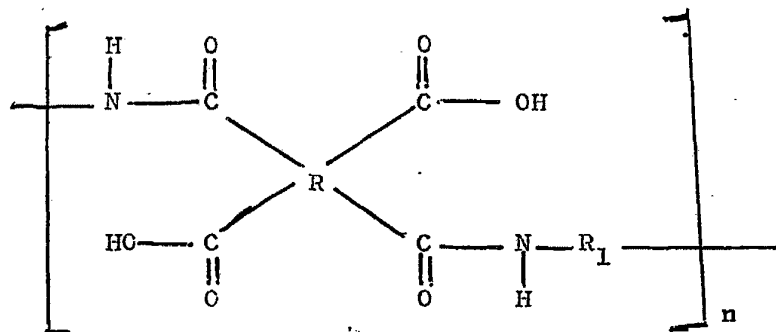
41389 1¹⁸



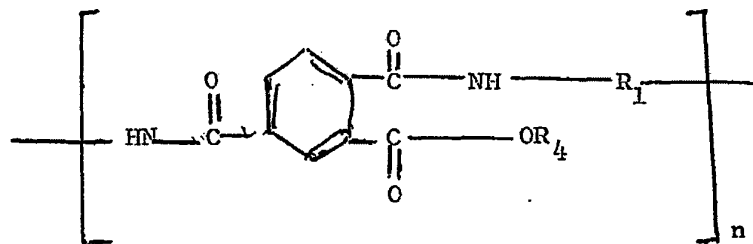
amina, tri-n-butilamina, N-etilpiperidina, N-alilpiperidina, N-etilmorfolina, N,N-dietyl-m-toluidina, N,N-dietyl-p-toluidina, N-alilmorfolina, N,N-dietyl-anilina, piridina, imidazol, 1-metilimidazol, 4-metilimidazol, 5-metilimidazol, 1-propilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-etil-2-metilimidazol ó 1-fenilimidazol, y el no disolvente de la sal es acetona, metil-isobutil-cetona, metil-etil-cetona, metil-n-propil-cetona, dimetil-cetona, óxido de mesitilo, ciclohexanona, metil-n-butyl-cetona, etil-n-butyl-cetona, metil-n-amilcetona, acetofenona, metil-n-hexil-cetona, isoforona o diisobutil-cetona.

12a.- Método según la reivindicación 9a, 10a u 11a, donde el ácido poliámico tiene la estructura:

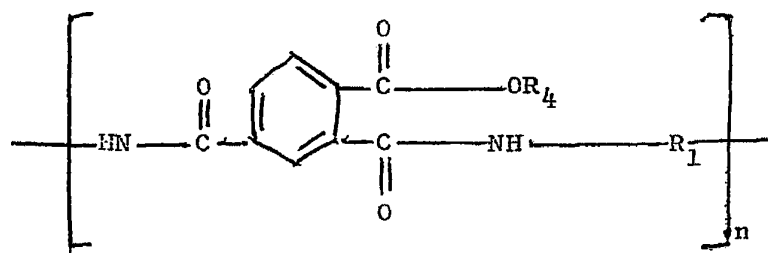
15



20



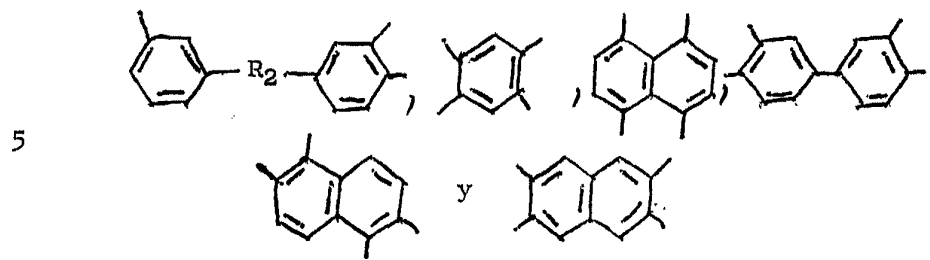
25



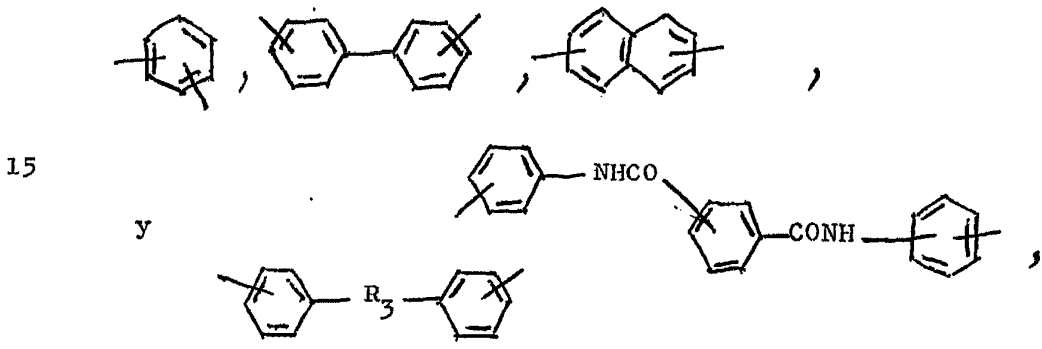
6-73



donde n es al menos 15, R es al menos un radical orgánico tetraivalente de:



R₂ es un radical hidrocarbonado alifático divalente que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un radical carbonilo, oxi, sulfo o sulfonilo, R₁ es al menos un radical divalente de:



donde R₃ es un radical R₂, silico o amido, y donde R₄ es un radical -H, alcoholo o arilo.

13a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 9a a 12a, donde el disolvente del ácido es una N,N-dialcoholilcarboxilamida, sulfóxido de dimetilo, piridina, o mezclas de ellos.

14a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 9a a 13a, donde la sal de ácido es el producto de reacción de 1 parte en peso de ácido poliámico y de 0,8-1,2 partes en peso de base que contiene nitrógeno, y la mezcla disolvente comprende aproximadamente 29-27 partes en peso de disolvente orgánico no acuoso del

30
6-6-73

413891



ácido, y de 50-150 partes en peso de no disolvente no acuoso, orgánico, no electrolizable, de la sal.

5 15ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 14ª, donde la sal de ácido es el producto de reacción de 1 parte en peso de ácido poliámico y de 0,8-1,5 partes en peso de base que contiene nitrógeno, y la mezcla disolvente comprende de 12,5-15,5 partes en peso de disolvente orgánico no acuoso del ácido, y de 7-9 partes en peso de un no disolvente no acuoso,
10 orgánico, no electrolizable, de la sal.

16ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 15ª que incluye como última etapa la encapsulación del dispositivo electrónico en estado sólido, en un material plástico.

15 17ª.- Método según la reivindicación 16ª, donde el material plástico es una resina epoxídica, resina de poliéster, resina de silicona, resina fenólica o resina de ftalato de dialilo.

20 18ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 17ª, donde la película de poliimida tiene un espesor de 0,0127 a 0,127 mm.

19ª.- Un dispositivo electrónico de estado sólido y un método para revestir conductores de conexión metálicos unidos a un dispositivo de esa clase.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-

413891



tecede, representado en los dibujos que se acompañan
y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintinueve hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 AGO 1975

P.A. Alberto de Eizaburu
[Handwritten signature]

1-8-75

LFG.

413891

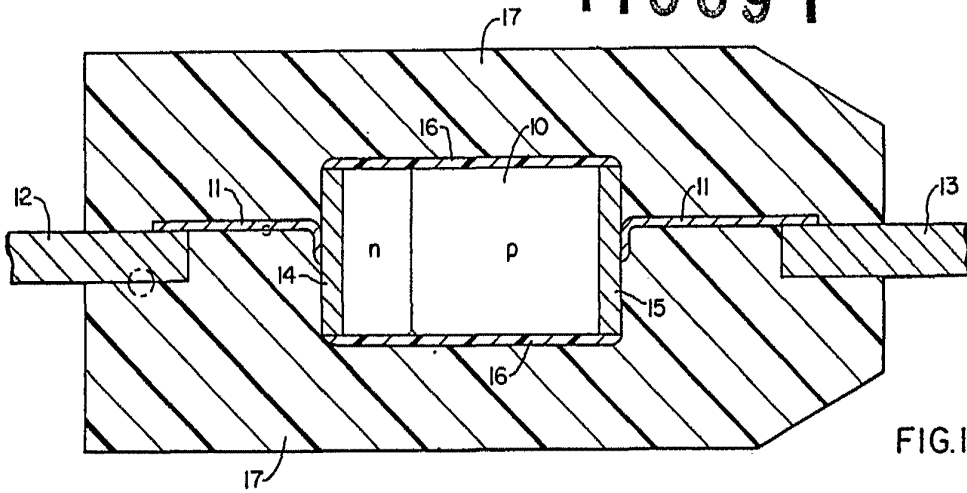


FIG. 1.

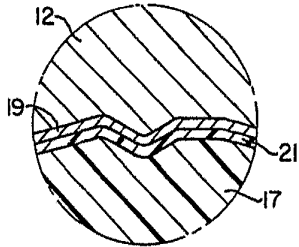


FIG. 1b.

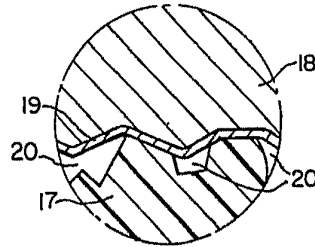


FIG. 1a.

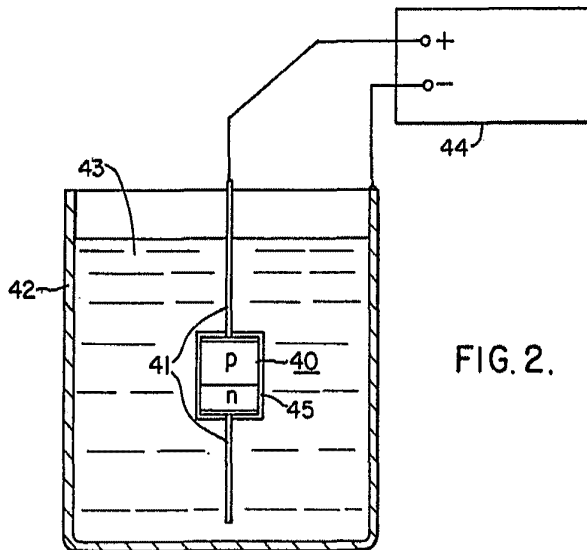


FIG. 2.

Albert W. Elzoburn
Per Patent



413891

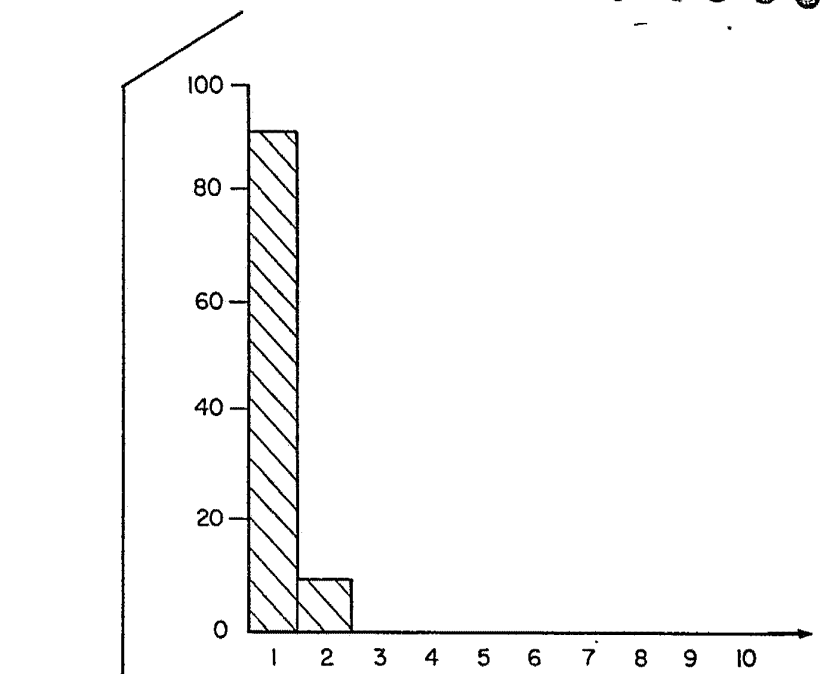


FIG. 3a.

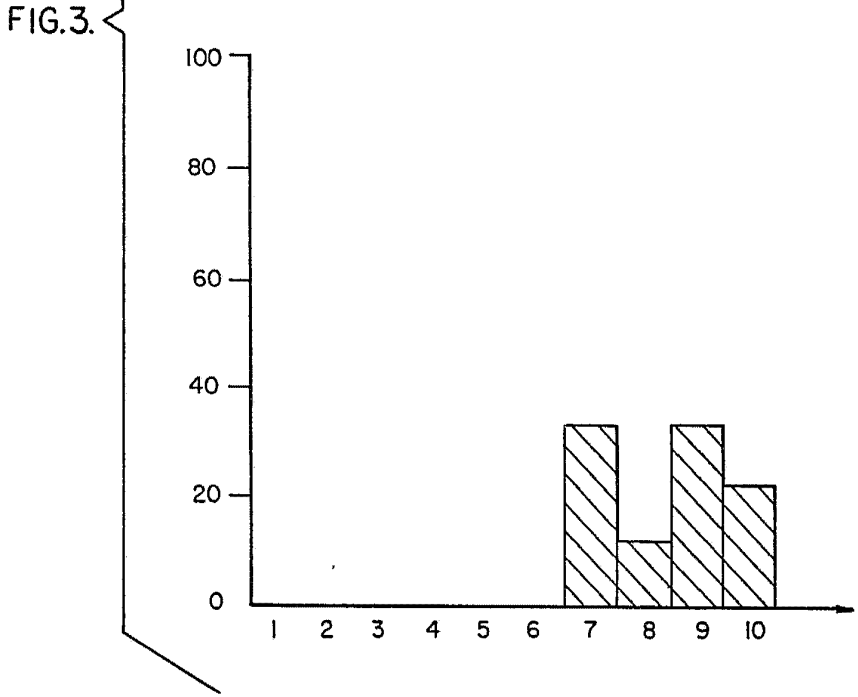


FIG. 3b.

Alberto d'Elizaburu
Per Ferrer