



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월07일

(11) 등록번호 10-1391784

(24) 등록일자 2014년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 31/00 (2006.01) C08G 59/70 (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7001868

(22) 출원일자(국제) 2006년06월09일

심사청구일자 2011년06월01일

(85) 번역문제출일자 2008년01월23일

(65) 공개번호 10-2008-0034438

(43) 공개일자 2008년04월21일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/022587

(87) 국제공개번호 WO 2007/001803

국제공개일자 2007년01월04일

(30) 우선권주장

11/167,847 2005년06월23일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP2003517009 A\*

WO2003076485 A1

JP평성06087948 A

JP평성05098216 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 임크.

미합중국, 뉴욕 12188, 워터포드 헤드슨 리버 로드 260

(72) 발명자

루빈스憔타즌, 슬라워미르

미국, 뉴욕 12309, 니스카유나, 하이랜드 파크 로드 1105

캠프벨, 존, 로버트

미국, 뉴욕 12065, 클리프턴 파크, 페퍼 할로우 41

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 동원

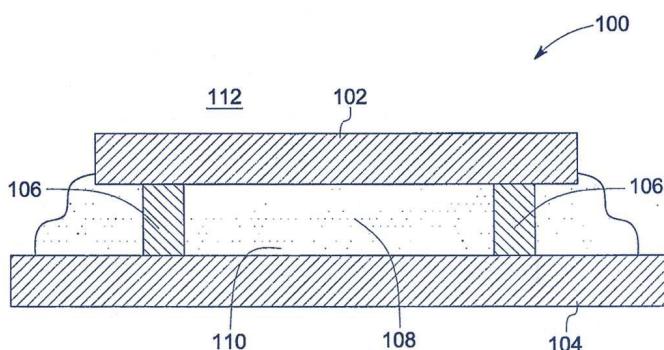
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 경화 촉매, 조성물, 전자 장치 및 관련 방법

**(57) 요 약**

경화 촉매가 제공된다. 이 경화 촉매는 하나의 루이스 산과, 질소-함유 분자 또는 비-3차 포스핀의 둘 중 하나 또는 모두를 포함할 수 있다. 질소-함유 분자는 모노 아민이나 이종원자고리형 지방족 유기 화합물을 포함할 수 있다. 경화형 조성물은 이 경화 촉매를 포함할 수 있다. 전자 장치는 이 경화형 조성물을 포함할 수 있다. 상기의 것들과 관련된 방법들 또한 제공된다.

**대 표 도** - 도1

(72) 발명자

밀스, 리안, 크리스토퍼

미국, 뉴욕 12148, 렉스포드, 사우스 캐롤라이나  
코트 4

토나페, 샌디, 쉬리칸트

미국, 뉴욕 12309, 니스카유나, 아파트먼트 4  
에이45, 헐사이드애비뉴 1187

프라바쿠마, 아난스

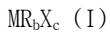
미국, 뉴욕 12065, 클리프턴, 캔들라이트 코트 14c

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

루이스 산; 및 모노 아민 또는 이종원자고리형 방향족 유기 화합물을 포함하는 질소-함유 분자 또는 비-3차 포스핀 중의 하나 또는 양자; 를 포함하여 구성되는, 경화 촉매로서;

상기 루이스 산은 하기 식(I)에 나타낸 구조를 갖는 것이고



(위 식에서, M은 B, Al, Ga, In 또는 Ti이고; 각각의 R은 독립적으로 6 내지 14 개 탄소 원자들을 갖는 1가의 방향족 탄화수소 라디칼이고, 선택적으로 상기 1가의 방향족 탄화수소 라디칼들은 전자흡인 원소 또는 기 (electron-withdrawing element or group)를 갖거나, 또는 적어도 2 개의 할로겐 원자로 치환되고; X는 할로겐 원자이고; b + c =3인 것을 전제로 b는 1, 2, 또는 3이고, c는 0, 1 또는 2임);

상기 질소-함유 분자는 1-메틸 이미다졸, 2-메틸 이미다졸, 1-페닐 이미다졸, 1,8-디아자바이시클로 [5,4,0] 운데카-7-엔 (DBU), 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 부틸이미다졸, 2-헵타데세닐-4-메틸이미다졸, 2-운데세닐이미다졸, 1-비닐-2-메틸이미다졸, 2-n-헵타데실이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-에틸 4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-프로필-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-구안아미노에틸- 2-메틸이미다졸아릴 치환된 이미다졸, 페닐이미다졸, 벤질이미다졸, 2-메틸-4,5-디페닐 이미다졸, 2,3,5-트리페닐이미다졸, 2-스티릴이미다졸, 1-(도데실 벤질)-2-메틸이미다졸, 2-(2-히드록실-4-t-부틸페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(2-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(3-히드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(2-히드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 디(4,5-디페닐-2-이미다졸)-벤젠-1,4,2-나프틸-4,5-디페닐이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-p-메톡시스티릴이미다졸, 또는 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 이미다졸과 트리멜리트산의 첨가 생성물, 1,4-디아자바이시클로 [2,2,2] 옥탄, 및 1,7,10,16-테트라옥사-4,13-디아자시클로옥타데칸 중의 하나 이상인;

경화촉매.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 루이스 산이 상기 질소-함유 분자 또는 비-3차 포스핀 중 하나 또는 양자와 착물 또는 첨가 생성물을 형성하는, 경화 촉매.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 질소-함유 분자가, 1,8-디아자바이시클로[5,4,0]운데카-7-엔 또는 메틸 이미다졸 중의 하나 또는 양자를 포함하여 구성되는, 경화 촉매.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 루이스 산이, 3가의 보란을 포함하여 구성되는, 경화 촉매.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 루이스 산이, 트리(아릴)보란을 포함하여 구성되는, 경화 촉매.

### 청구항 6

제4항에 있어서, 상기 루이스 산이, 페닐, 펜타플루오로페닐; 2,3,5,6-테트라플루오로페닐; 2,3,4,5-테트라플루오로페닐; 3,4,5-트리플루오로펜-1-일; 또는 4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐 중의 하나 이상을 포함하여 구성되는, 경화 촉매.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 루이스 산이, 하나 이상의 불소 원자를 포함하여 구성되는, 경화 촉매.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

## 명세서

### 기술분야

[0001] 발명의 배경

[0002] 본 발명은 경화형 조성물(curable composition) 및 이와 관련된 방법에 관한 구체예(embodiments)들을 포함한다. 본 발명은 위의 조성물을 사용하고 있는 장치에 관한 구체예들을 포함한다.

### 배경기술

[0003] 몇몇 전자 부품들은, 섭씨 약 183 도의 용융점을 갖는 주석/납 (Sn/Pb) 공정솔더(eutectic solder)에 의해 연결될 수 있다. 그러한 공정 솔더보다는 무연 솔더를 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 그러나, 무연 솔더는 공정 솔더와는 상이한 용융점을 가질 수 있다. 대체 가능한 솔더는 섭씨 약 218 도 내지 섭씨 약 230 도의 범위 내의 용융점을 가질 수 있다. 솔더의 그보다 높은 용융점은 리플로우 중의 피크 온도(peak temperature during a reflow)를 섭씨 약 220 도로부터, 섭씨 약 240 도 내지 섭씨 약 260 도의 범위의 새로운 피크로 변동시킬 수도 있다. 상업적으로 구입 가능한 노-플로우형(no-flow) 언더필들 (NUF)은 보다 높은 온도에 반응하여 과도한 급속 경화를 일으킴으로써, 솔더 볼을 제약하여 양호한 전기적 연결부들(electrical connections)의 형성을 방해할 수도 있다.

[0004] 무연 솔더와 함께 사용되는 NUF를 위한 촉매성 물질을 만들어내려는 시도들에는 많은 문제점이 있었다. 당면한 문제들에는 부적합한 전기적 응력(electrical yield)이 포함된다. 향상되거나 상이한 성질을 갖는, 무연 솔더와 함께 언더필 재료로서 사용할 수 있는 경화형 조성물을 만들어내는 것이 바람직하다.

### 발명의 상세한 설명

[0005] 발명의 간단한 설명

[0006] 하나의 구체예에서, 본 발명은 경화 촉매를 제공한다. 이 경화 촉매는, 하나의 루이스 산과, 모노 아민이나 이 종원자고리형 방향족 유기 화합물을 포함할 수 있는 질소-함유 분자와 비-3차 포스핀 중 하나 또는 모두를 포함할 수 있다.

[0007] 하나의 구체예에서, 본 발명은 제1 혼합물 또는 제2 혼합물을 포함할 수 있는 조성물을 제공한다. 위의 제1 혼합물은 하나의 경화형 제1 레진과 하나의 제1 촉매를 포함할 수 있다. 위의 제1 촉매는 비-3차 아민 또는 비-3차 포스핀의 둘 중 하나 또는 모두와, 하나의 루이스 산을 포함할 수 있다. 위의 제2 혼합물은 하나의 경화형 유기 제2 레진과 하나의 제2 촉매를 포함할 수 있다. 위의 제2 촉매는 하나의 루이스 산과, 아민 또는 포스핀의 둘 중 하나 또는 모두를 포함할 수 있다. 하나의 구체예에서, 이 조성물은 제1과 제2 혼합물 모두를 포함할 수 있다.

[0008] 하나의 구체예에서, 본 발명은, 하나의 경화된 제1 레진과, 루이스 산과 비-3차 아민 또는 비-3차 포스핀의 둘 중 하나 또는 모두를 포함하여 구성되는 하나의 제1 촉매를 포함하여 구성되는 제1 혼합물을 포함하여 구성되거나; 하나의 경화형 유기 제2 레진과, 루이스 산과 아민 또는 포스핀의 둘 중 하나 또는 모두를 포함하여 구성되는 하나의 제2 촉매를 포함하여 구성되는 제2 혼합물을 포함하여 구성되거나, 제1, 제2 혼합물 모두를 포함하여 구성되는, 하나의 필름을 제공한다.

[0009] 하나의 구체예에서, 본 발명은 전자 장치를 제공한다. 이 장치는 무연 솔더를 포함하여 구성되는 하나의 전기적 연결부와, 하나의 언더필 재료를 포함할 수 있다. 이 언더필 재료는 하나의 필름을 포함할 수 있는데, 이 필름은 제1 혼합물을 포함하거나, 제2 혼합물을 포함하거나, 제1과 제2 혼합물 모두를 포함할 수 있다. 제1 혼합물은 하나의 경화된 제1 레진과 하나의 제1 촉매를 포함할 수 있다. 제1 촉매는 비-3차 아민 또는 비-3차 포스핀의 둘 중 하나 또는 모두와, 루이스 산을 포함할 수 있다. 제2 혼합물은 하나의 경화형 유기 제2 레진과 하나의 제2 촉매를 포함할 수 있다. 제2 촉매는 하나의 루이스 산과, 아민 또는 포스핀의 둘 중 하나 또는 모두를 포함할 수 있다.

[0010] 하나의 구체예에서, 본 발명은 전자 장치를 제공한다. 이 장치는 한 구역을 채울 수단과 전기적 연결부를 포함할 수 있다. 이 구역은 다이의 내향면과 기판의 내향면에 의해 구획될 수 있다. 이 전기적 연결부는 무연 솔더를 포함할 수 있고, 다이를 기판에 고정시킬 수 있다.

### 실시 예

[0015] 발명의 상세한 설명

[0016] 본 발명은 경화형 조성물과 사용하기 위한 촉매에 관한 구체예들을 포함한다. 본 발명은 경화형 조성물과 이와 관련된 방법에 관한 구체예들을 포함한다. 본 발명은 이 경화형 조성물을 사용한 장치에 관한 구체예들을 포함

한다.

[0017] 본 명세서의 상세한 설명 및 청구범위에 걸쳐 사용되고 있는 어림잡는 표현들은, 관련된 기본적인 기능의 변화를 초래함이 없이 허용될 정도로 변할 수 있는 여하한 양적인 표현을 수식하기 위해 사용될 수 있다. 따라서, "약(대략)"과 같은 용어에 의해 수식되고 있는 수치는, 설명되고 있는 그 엄밀한 수치로 한정되지 않는다. 촉매란, 폴리머 사슬 내로 합체될 수 없는, 가교 개시 화학종들을 말한다. 경화제(hardener)란, 폴리머 사슬 내로 합체될 수 있는 가교 개시 화학종들을 말한다.

[0018] 때로는 언더필 조성물들 또는 언더필 재료들로도 달리 불리우는, 본 발명의 적어도 몇몇 구체예들에 의한 경화형 조성물들은, 무연 솔더의 용융점 또는 용융점 범위와 상응할 수 있는 경화 개시 온도, 또는 경화 온도를 가질 수 있다. 무연 솔더와 사용하기에 적합한 경화 온도들은, 섭씨 약 220 도보다 높은 범위 내일 수 있고, 또는 섭씨 약 220 도 내지 섭씨 약 240 도, 또는 섭씨 약 240 도 내지 섭씨 약 260 도의 범위 내일 수 있다.

[0019] 적합한 무연 솔더는 섭씨 약 210 도 내지 섭씨 약 240 도의 범위의 용융점을 가질 수 있다. 상업적으로 구입 가능한 무연 솔더는, Cookson Electronics Assembly Materials (Jersey City, New Jersey) 회사로부터 ALPHA VACULOY SACX0307라는 상품명 하에 구입할 수 있고, 섭씨 약 231.8 도의 용융점을 갖는다. 상업적으로 구입 가능한 다른 무연 솔더는, Kester Co. (Des Plaines, Illinois) 회사로부터 ENVIROMARK 907 상품명 하에 구입할 수 있고, 섭씨 약 180 도 내지 섭씨 약 240 도의 범위 내의 리플로우 온도를 갖는다.

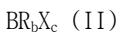
[0020] 적합한 촉매는 루이스 산을 포함할 수 있고, 이 루이스 산은, 질소-함유 분자 또는 비-3차 포스핀의 둘 중 하나 또는 모두와 침가 생성물 또는 착물을 형성할 수 있다. 이 질소-함유 분자는 모노 아민 또는 이종원자고리형 방향족 유기 화합물을 포함할 수 있다.

[0021] 적합한 루이스 산 촉매들은 아래의 식 (I)에 나타낸 구조에 의해 설명될 수 있다:



[0023] 위의 식에서, M은 B, Al, Ga, In 또는 Ti이고; 각각의 R은 독립적으로 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 그리고 약 6 내지 약 14 개 탄소 원자들을 갖는 1가의 방향족 탄화수소 라디칼을 대표할 수 있고, 이와 같은 1가의 방향족 탄화수소 라디칼들은, 예를 들어  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{NO}_2$  또는  $-\text{CN}$ 과 같은 적어도 하나의 전자흡인 원소 또는 기를 가질 수 있고, 또는 적어도 2 개의 할로겐 원자들로 치환될 수 있고, 그리고 b는 1, 2, 또는 3일 수 있고; X는 할로겐 원자일 수 있고, 그리고 c는 0, 1 또는 2일 수 있고; 그리고  $b + c = 3$ 인 것을 전제로 한다.

[0024] 하나의 구체예에서, 이 루이스 산 촉매는 아래의 식 (II)에 나타낸 구조에 의해 설명될 수 있다:



[0026] 위의 식에서 각각의 R은 독립적으로 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 그리고 약 6 내지 약 14 개 탄소 원자들을 갖는 1가의 방향족 탄화수소 라디칼을 대표할 수 있고, 이와 같은 1가의 방향족 탄화수소 라디칼들은 예를 들어,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{NO}_2$  또는  $-\text{CN}$ 과 같은 적어도 하나의 전자흡인 원소 또는 기를 가질 수 있고, 또는 적어도 2 개의 할로겐 원자들로 치환될 수 있고, 그리고 b는 1, 2, 또는 3이고; X는 할로겐 원자이고, 그리고 c는 0, 1 또는 2이고; 그리고  $b + c = 3$ 인 것을 전제로 한다.

[0027] 하나의 구체예에서, 이 루이스 산은 질소-함유 분자 또는 비-3차 포스핀의 둘 중 하나 또는 모두와의 트리(아릴) 보란의 침가 생성물 또는 착물을 포함할 수 있다. 이 질소-함유 분자는 모노 아민이나 이종원자고리형 방향족 유기 화합물을 포함할 수 있다. 하나의 구체예에서, 이 루이스 산은 하나 또는 그 이상의 비-가수분 해성 할로겐을 포함할 수 있다.

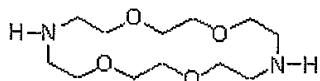
[0028] 트리(아릴) 보란 조성물 내의 적합한 아릴 기들은 펜타플루오로페닐; 2,3,5,6- 테트라플루오로페닐; 2,3,4,5- 테트라플루오로페닐; 3,4,5- 트리플루오로펜-1-일; 그리고 4- (펜타플루오로페닐) -2,3,5,6- 테트라플루오로페닐, 그리고 그 동등물의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다. 이 아릴 기들은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 그리고 상이하다면 다른 측쇄기에 무관하게 선택될 수 있다. 하나의 구체예에서, 이 트리(아릴) 보란은 펜타플루오로페닐 보란 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 이고, 그리고 그 착물의 아릴 성분은 본질적으로 펜타플루오로페닐로 구성될 수 있다.

[0029] 적합한 질소-함유 분자는 예를 들어 아닐린, 피리딘, 피리미딘, 피롤, 피롤리딘, 인돌, 또는 아자 화합물과 같은 모노 아민이나 이종원자고리형 방향족 유기 화합물을 포함하여 구성된다. 하나의 구체예에서, 이 질소-함유

분자 또는 이종원자고리형 방향족 유기 화합물은, 글리신, 펜타플루오로아닐린, 메틸-아닐린, 디에틸렌트리아민, 디아미노디페닐아민, 1-메틸 이미다졸, 2-메틸 이미다졸, 1-페닐 이미다졸, 1,8-디아자바이시클로 [5,4,0] 운데카-7-엔 (DBU), 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 부틸이미다졸, 2-헵타데세닐-4-메틸이미다졸, 2-운데세닐이미다졸, 1-비닐-2-메틸이미다졸, 2-n-헵타데실이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-에틸 4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-프로필-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-구안아미노에틸-2-메틸이미다졸아릴 치환된 이미다졸, 페닐이미다졸, 벤질이미다졸, 2-메틸-4,5-디페닐이미다졸, 2,3,5-트리페닐이미다졸, 2-스티릴이미다졸, 1-(도데실 벤질)-2-메틸이미다졸, 2-(2-히드록실-4-t-부틸페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(2-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(3-히드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(2-히드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 디(4,5-디페닐-2-이미다졸)-벤젠-1,4,2-나프틸-4,5-디페닐이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-p-메톡시스티릴이미다졸, 또는 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다. 하나의 구체예에서, 이 질소-함유 분자 또는 이종원자고리형 방향족 유기 화합물은 이미다졸과 트리멜리트산의 첨가 생성물을 포함할 수 있다. 하나의 구체예에서, 이 아민은 본질적으로 이미다졸로 구성될 수 있다.

[0030]

적합한 아자 화합물은 1,4-디아자바이시클로 [2,2,2] 옥탄, 또는 그 동등물을 포함할 수 있다. 다른 적합한 질소-함유 분자는 아래에 나타낸 구조를 가질 수 있다.



[0031]

1,7,10,16-테트라옥사-4,13-디아자시클로옥타데칸

[0032]

적합한 포스핀들은 예를 들어, 트리부틸포스핀, 디페닐 부틸포스핀, 트리페닐포스핀 그리고 그 동등물과 같은 하나 또는 그 이상의 인-함유 조성물을 포함할 수 있다. 하나의 구체예에서, 포스핀들은 하나 또는 그 이상의 비-3차 포스핀들을 포함할 수 있다. 하나의 구체예에서, 포스핀은 본질적으로 하나 또는 그 이상의 비-3차 포스핀들로 구성될 수 있다.

[0033]

루이스 산과, 아민 조성물 그리고/또는 포스핀 조성물의 첨가 생성물들은 지방족 또는 방향족 탄화수소와 같은 비활성 희석제에 이 화합물들을 조합함(combining)으로써 제조될 수 있다. 과량의 어느 하나의 반응물이 사용될 수 있다; 그러나, 두 반응물은 약 0.5:1 내지 약 0.95:1, 약 1:0.95 내지 약 1:1, 약 1:1 내지 약 1:5, 또는 약 1:5보다 더 큰 범위의 몰비로 조합될 수 있다. 그 반응은 실내 온도에서, 또는 섭씨 약 -78 도 내지 섭씨 약 +150 도 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 그 최종 첨가 생성물은 여과 또는 용매 증발에 의해 분리될 수 있다.

[0034]

경화 촉매의 적합한 양은, 조성물의 총 중량에 대해 약 5 중량 퍼센트보다 더 적을 수 있다. 하나의 구체예에서, 경화 촉매는 조성물의 총 중량에 대해 약 0.001 중량 퍼센트 내지 약 0.01 중량 퍼센트, 약 0.01 중량 퍼센트 내지 약 0.1 중량 퍼센트, 또는 약 0.1 중량 퍼센트 내지 약 1 중량 퍼센트의 범위에 있을 수 있다. 하나의 구체예에서, 경화 촉매는, 충전제 중량을 포함할 수 있는 총 중량보다는 조성물 내의 레진과 경화제의 양을 기준으로 할 수 있다. 이와 같은 구체예에서, 경화 촉매는 레진과 경화제의 중량에 대해 약 0.1 중량 퍼센트보다 적은 범위의, 약 0.1 중량 퍼센트 내지 약 0.3 중량 퍼센트, 약 0.3 중량 퍼센트 내지 약 0.1 중량 퍼센트, 또는 약 0.1 중량 퍼센트보다 더 큰 범위의 양으로 존재할 수 있다.

[0035]

하나의 구체예에서, 언더필 재료와 같은 경화형 조성물은, 경화형 유기 레진 또는 경화형 무기 레진(예를 들어, 폴리실록산)과 같은 경화형 레진과 혼합된 경화 촉매를 포함할 수 있다. 유기 레진들은, 그 폴리머 주사슬(backbone)이 유기적이라고 특징지을 수 있다면, 산소, 이종원자들, 그리고 그 동등물을 포함할 수 있다. 하나의 구체예에서, 경화형 유기 레진은 에폭시 레진을 포함할 수 있다.

[0036]

적합한 에폭시 레진들은 지방족 에폭시 레진들, 고리형지방족 에폭시 레진들, 또는 방향족 에폭시 레진들의 하나 또는 그 이상을 포함한다. 적합한 지방족 에폭시 레진들은, 부타디엔 디옥사이드, 디메틸 펜tan 디옥사이드, 디글리시딜 에테르, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 디에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 및 디펜텐 디옥사이드, 및 그 동등물의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다. 하나의 구체예에서, 지방족 에폭시 모노머는 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 디에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 또는 디펜텐 디옥사이드 디글리시딜 에테르, 및 그 동등물의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다.

- [0037] 적합한 고리형지방족 에폭시 레진들은, 3-시클로헥세닐메틸-3-시클로헥세닐 카복실레이트 디에폭사이드; 2-(3,4-에폭시)시클로헥실-5,5-(3,4-에폭시)시클로헥산-m-디옥산; 3,4-에폭시시클로헥실알킬-3,4-에폭시시클로헥산 카복실레이트; 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸-3,4-에폭시-6-메틸시클로헥산 카복실레이트; 비닐시클로헥산 디옥사이드; 비스(3,4-에폭시 시클로헥실메틸)아디페이트; 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트; 비스(2,3-에폭시시클로펜틸)에테르; 2,2-비스(4-(2,3-에폭시프로포시)시클로헥실)프로판; 2,6-비스(2,3-에폭시프로포시시클로헥실-p-디옥산); 2,6-비스(2,3-에폭시프로포시)노르보넨; 리놀레산 다이머의 디글리시딜 에테르; 리모넨 디옥사이드; 2,2-비스(3,4-에폭시시클로헥실)프로판; 디시클로펜타디엔 디옥사이드; 1,2-에폭시-6-(2,3-에폭시프로포시)헥사히드로-4,7-메타노인단; p-(2,3-에폭시)시클로펜틸 폐닐-2,3-에폭시프로필에테르; 1-(2,3-에폭시프로포시)폐닐-5,6-에폭시헥사히드로-4,7-메타노인단; (2,3-에폭시)시클로펜틸폐닐-2,3-에폭시프로필에테르; 1,2-비스(5-(1,2-에폭시)-4,7-헥사히드로메타노인단옥실)에탄; 시클로펜데닐폐닐글리시딜 에테르; 시클로헥산디올디글리시딜에테르; 디글리시딜헥사히드로프탈레이트; 및 3-시클로헥세닐메틸-3-시클로헥세닐 카복실레이트 디에폭사이드; 및 그 동등물의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다. 하나의 구체예에서, 고리형지방족 에폭시 모노머는 3-시클로헥세닐메틸-3-시클로헥세닐 카복실레이트 디에폭사이드, 3-(1,2-에폭시에틸)-7-옥사바이시클로헵탄; 헥산디오산, 비스(7-옥사바이시클로헵틸메틸)에스테르; 2-(7-옥사바이시클로헵타-3-일)-스페로(1,3-디옥사-5,3'-(7)-옥사바이시클로헵탄; 및 메틸3,4-에폭시시클로헥산 카복실레이트, 및 그 동등물의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다.
- [0038] 적합한 방향족 에폭시 레진들은, 비스페놀-A 에폭시 레진들, 비스페놀-F 에폭시 레진들, 폐놀 노볼락 에폭시 레진들, 크레졸-노볼락 에폭시 레진들, 바이페놀 에폭시 레진들, 바이페닐 에폭시 레진들, 4,4'-바이페닐 에폭시 레진들, 다작용기 에폭시 레진들, 디비닐벤젠 디옥사이드, 레조시놀 글리시딜 에테르, 및 2-글리시딜 폐닐 글리시딜 에테르의 하나 또는 그 이상을 포함한다.
- [0039] 본 발명의 구체예에 의한 레진 함량은 다른 성분들의 양에 대한 기준으로 사용될 수 있다. 그 레진이 들어 있으면, 적합한 레진 함량은 약 1 중량 퍼센트보다 많을 수 있다. 하나의 구체예에서, 레진 함량은 약 1 내지 약 5 중량 퍼센트, 약 5 내지 약 10 중량 퍼센트, 약 10 중량 퍼센트 내지 약 15 중량 퍼센트, 약 15 중량 퍼센트 내지 약 25 중량 퍼센트, 약 25 중량 퍼센트 내지 약 50 중량 퍼센트, 약 50 중량 퍼센트 내지 약 75 중량 퍼센트, 약 75 중량 퍼센트 내지 약 85 중량 퍼센트, 약 85 중량 퍼센트 내지 약 95 중량 퍼센트, 또는 약 95 중량 퍼센트보다 더 큰 범위에 있을 수 있다. 레진의 양은, 다른 성분들의 몰량 및 용도 특이성 파라미터들과 같은 인자들을 기준으로 변경, 선택, 또는 결정될 수 있다.
- [0040] 적합한 경화제는 카복실산 무수물과 같은 무수물을 포함한다. 적합한 카복실산 무수물들은 방향족 무수물, 지방족 무수물, 또는 고리형지방족 무수물의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있고, 비교적 낮은 용융점(섭씨 약 100도 아래)을 가질 수도 있고, 또는 대략 실내 온도에서 액체일 수 있다.
- [0041] 적합한 카복실산 무수물들은, 카복실산을 아실 할라이드와 반응시킴으로써, 또는 카복실산을 탈수함으로써, 즉, 무수물을 형성하기 위해 두 개의 카복실산 분자를 사이에서 물을 제거하여 제조될 수 있다. 이와 달리, 카복실산 무수물들은 일반적인 화학물질 공급업자들로부터 구입할 수 있다. 적합한 카복실산 무수물들은 방향족 카복실산 무수물, 지방족 카복실산 무수물, 또는 고리형지방족 카복실산 무수물의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다.
- [0042] 하나의 구체예에서, 무수물은 메틸헥사히드로프탈산 무수물 (MHHPA); 메틸테트라히드로프탈산 무수물; 1,2-시클로헥산 디카복실산 무수물; 바이시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2,3-디카복실산 무수물; 메틸 바이시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2,3-디카복실산 무수물; 프탈산 무수물; 피로멜리트산 이무수물; 헥사히드로 프탈산 무수물; 도데세닐 숙신산 무수물; 디클로로 말레산 무수물; 클로렌드산 무수물; 테트라클로로프탈산 무수물; 도데세닐 숙신산 무수물; 2,2-디메틸 글루타르산 무수물; 글루타르산 무수물; 헥사플루오로 글루타르산 무수물; 이타콘산 무수물; 테트라프로페닐숙신산 무수물; 말레산 무수물; 2-메틸 글루타르산 무수물; 2-메틸프로피온산 무수물 1,2-시클로헥산 디카복실산 무수물; 옥타데실숙신산 무수물; 2- 또는 n-옥테닐숙신산 무수물; 2-페닐글루타르산 무수물; 프로피온산 무수물; 3,3-테트라메틸렌 글루타르산 무수물; 및 그 동등물의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다.
- [0043] 경화제는, 사용된다면, 총 레진 함량의 중량에 대해 약 0.1 중량 퍼센트 내지 약 0.5 중량 퍼센트, 약 0.5 내지 약 1 중량 퍼센트, 약 1 내지 약 3 중량 퍼센트, 약 3 내지 약 5 중량 퍼센트, 약 5 중량 퍼센트 내지 약 10 중량 퍼센트, 약 10 중량 퍼센트 내지 약 15 중량 퍼센트, 약 15 중량 퍼센트 내지 약 25 중량 퍼센트, 약 25 중량 퍼센트 내지 약 50 중량 퍼센트, 또는 약 50 중량 퍼센트보다 더 큰 범위의 양으로 존재할 수 있다.

- [0044] 선택적인 첨가제들이 사용될 수 있다. 적합한 첨가제들은 유연제, 카비놀, 장인화제, 유동성 개선제, 계면활성제, 습윤제, 소포제, 유기 희석제, 난연제, 또는 안료의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다. 첨가제들은, 사용된다면, 조성물의 총 중량에 대해 약 0.5 중량 퍼센트보다 더 많은 양으로 존재할 수 있다. 하나의 구체예에서, 첨가제들은 레진의 총 중량에 대해 약 0.5 중량 퍼센트 내지 약 1 중량 퍼센트, 약 1 중량 퍼센트 내지 약 1.5 중량 퍼센트, 약 1.5 중량 퍼센트 내지 약 2.5 중량 퍼센트, 약 2.5 중량 퍼센트 내지 약 3.5 중량 퍼센트, 약 3.5 중량 퍼센트 내지 약 4.5 중량 퍼센트, 약 4.5 중량 퍼센트 내지 약 5.5 중량 퍼센트, 약 5.5 중량 퍼센트 내지 약 10 중량 퍼센트, 약 10 중량 퍼센트 내지 약 15 중량 퍼센트, 약 15 중량 퍼센트 내지 약 20 중량 퍼센트, 또는 약 20 중량 퍼센트보다 더 큰 범위의 양으로 존재할 수 있다.
- [0045] 하나의 구체예에서, 본 발명의 구체예에 의한 경화형 또는 경화된 조성물은 폴리솔피드-기반의 장인화제들을 포함하지 않을 수 있다. 하나의 구체예에서, 본 발명의 구체예에 의한 경화형 또는 경화된 조성물은, DBU-페놀레이트, DBU-헥사노에이트, DBU-포메이트, DBU-p-톨루엔솔포네이트, 폐닐 디메틸 우레아, 톨루엔 비스 디메틸 우레아, 또는 메틸렌 디페닐 비스 디메틸 우레아의 하나 또는 그 이상을 포함하지 않을 수 있다.
- [0046] 하나의 구체예에서, 첨가제는 약 1 나노미터 내지 약 999 나노미터 범위의 평균 직경을 갖는 실리카 입자들과 같은 나노-크기의 입자들을 포함할 수 있다. 나노-크기의 실리카 입자들과 같은 충전제는, 유기 실란과 같은 공용화 물질(compatibility material)로 처리될 수 있다. 덧붙여, 처리된 충전제는, 예를 들어 실라잔으로 처리하여 부동화될 수 있는데, 이로써 실란을 기들과 같은 입자 표면들 위의 활성 종료 부위들(termination sites)을 감소시키거나 제거할 수 있다.
- [0047] 하나의 구체예에서, 첨가제는 열전도성 충전제, 전기전도성 충전제, 단열성 충전제, 전기 절연성 충전제, 그리고 그 동등물의 하나 또는 그 이상으로서 기능할 수 있다. 하나의 구체예에서, 첨가제는 레진에 첨가될 수 있다. 하나의 구체예에서, 첨가제는 레진과 혼합되기 전에 촉매에 첨가될 수 있고, 또는 촉매와 레진이 함께 혼합되는 동안에 첨가될 수 있다.
- [0048] 본 발명의 구체예에 의한 경화 촉매 및/또는 경화형 조성물은 용매를 포함할 수 있다. 적합한 용매들은, 1-메톡시-2-프로판올, 메톡시 프로판올 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메톡시에틸 에테르, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 에틸셀로솔브, 메틸에틸 케톤, 시클로헥사논, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 그리고 에틸 아세테이트, 셀로솔브 아세테이트, 부틸 셀로솔브 아세테이트, 카비톨 아세테이트, 및 부틸 카비톨 아세테이트과 같은 셀로솔브들, 및 이들의 조합과 같은 하나 또는 그 이상의 유기 용매들을 포함한다. 이를 용매들은 단독으로 또는 둘 또는 그보다 많은 것들의 조합물의 형태로 사용될 수 있다.
- [0049] 용매는 경화형 조성물의 총 중량에 대해 약 1 퍼센트보다 더 큰 중량 퍼센트로 존재할 수 있다. 하나의 구체예에서, 용매의 양은 경화형 조성물의 총 중량에 대해 약 1 중량 퍼센트 내지 약 10 중량 퍼센트, 약 10 중량 퍼센트 내지 약 25 중량 퍼센트, 약 25 중량 퍼센트 내지 약 50 중량 퍼센트, 또는 약 50 중량 퍼센트보다 더 큰 범위에 있을 수 있다.
- [0050] 구체예들에 의한 촉매 반응된(catalyzed) 레진 또는 경화형 조성물은 안정적이고 비교적 긴 보존 기간을 가질 수 있다. 안정성은 실내 온도와 같은 비교적 낮은 온도에서의 미리 정한 시간에 걸친 점도 증가에 의해 표지될 수 있다.
- [0051] 하나의 구체예에서, 카복실산과 같은 플럭싱제는 경화 중에 현장에서 만들 수 있다. 현장에서 만들어진 플럭스는, 예를 들어, 무수물 및 카비놀의 반응 결과물일 수 있다. 다른 구체예에서, 플럭스는 미리 정한 온도에 도달하는 것과 같은 미리 정한 기준에 따라 속박 상태(bound state)로부터 풀려날(liberate) 수 있다. 이와 다른 구체예에서, 형성 또는 풀려남 단계와 같은 단계를 없애기 위해, 플럭스는 조성물에 직접 첨가될 수 있다.
- [0052] 도 1과 관련하여, 본 발명의 구체예를 포함하여 구성되는 전자 장치 (100)가 제시된다. 이 장치 (100)는 기판 (104)에 고정된 다이 (102)를 포함한다. 무연 솔더로 형성되는 하나 또는 그 이상의 전기적 연결부들 (106)(두 개가 도시됨)이 다이 (102)와 기판 (104)을 상호 연결한다. 경화형 조성물 (언더필 조성물/재료) (108)이 다이 (102)와 기판 (104)의 내향면들에 의해 구획되는 공간 (110)의 적어도 일부를 차지한다. 구역 (112)은 다이 (102)의 외향면에 인접해 있으며, 열전달물질(TIM)과 같은 선택적인 밀봉제 재료(나타내지 않음)가 차지할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 구체예에 의한 방법은, 경화될 수 있지만 미경화된, 또는 단지 부분적으로 경화된(예를 들어, B-상태 화된) 언더필 재료 (108)를 장치 (110)의 적어도 일부 내로 투입하는 단계를 포함할 수 있다. 이후에, 이 언더필 재료는 경화될 수 있다. 그리고, 이 언더필 재료 (108)의 경화와 동시에, 무연 솔더 볼이 용융점까지 가열될

수 있다. 이에 따라, 이 무연 솔더 볼은 용융되어 흘러서 하나 또는 그 이상의 전기적 연결부들 (106)을 형성한다. 따라서, 언더필의 경화 온도 및 무연 솔더 볼의 용융점은, 미리 정한 파라미터들 내에 또는 각각의 범위들 내에 있을 수 있다.

[0054] 본 발명의 구체예에 의한 방법은, 경화될 수 있지만 아직은 미경화된, 또는 단지 부분적으로 경화된(예를 들어, B-상태화된) 언더필 재료 (108)를 장치 (110)의 적어도 일부 내로 투입하는 단계를 포함할 수 있다. 이 언더필 재료는 경화될 수 있다. 그리고, 이 언더필 재료 (108)의 경화와 동시에, 무연 솔더 볼이 용융점까지 가열될 수 있다. 이에 따라, 이 무연 솔더 볼은 용융되어 흘러서 하나 또는 그 이상의 전기적 연결부들 (106)을 형성한다. 따라서, 언더필 재료의 경화 온도 및 무연 솔더 볼의 용융점은, 미리 정한 파라미터들 내에 또는 각각의 범위들 내에 있을 수 있다.

[0055] 하나의 구체예에서, 경화 온도와 용융 온도 모두를 위한 온도 범위는, 섭씨 약 150 도보다 높거나, 섭씨 약 150 도 내지 섭씨 약 160 도, 섭씨 약 160 도 내지 약 섭씨 170 도, 섭씨 약 170 도 내지 섭씨 약 180 도, 섭씨 약 180 도 내지 섭씨 약 190 도, 섭씨 약 190 도 내지 섭씨 약 200 도, 섭씨 약 200 도 내지 섭씨 약 210 도, 섭씨 약 210 도 내지 섭씨 약 220 도, 섭씨 약 220 도 내지 섭씨 약 230 도, 섭씨 약 230 도 내지 섭씨 약 240 도, 섭씨 약 240 도 내지 섭씨 약 250 도의, 또는 섭씨 약 250 도보다 더 높은 범위에 있을 수 있다.

[0056] 하나의 구체예에서, 플렉스 재료는 미리 정한 온도에서의 그 플렉싱 성능을 기준으로 선택되고 언더필 재료에 합체될 수 있다. 미리 정한 온도는, 미리 정한 파라미터들 내에서 또는 언더필의 경화 온도 및/또는 무연 솔더 볼 용융점 각각의 범위 내에서 선택될 수 있다. 적합한 플렉스 재료들은 본 명세서에 개시된 하나 또는 그 이상의 무수물 및 하나 또는 그 이상의 카비놀을 포함할 수 있다. 플렉스 재료는 전기적 연결부에서의 전기적 상호 접속성(interconnectivity)을 증가시킬 수 있다.

#### [0057] 실시예

[0058] 다음의 실시예들은 본 발명에 의한 방법들과 구체예들을 설명하기 위한 의도로 제시되는 것이고, 청구항들을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 달리 명시되지 않는 한, 모든 성분들은 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin), Air Products (Allentown, Pennsylvania), GE Silicones (Wilton, Connecticut), Resolution Performance Products (Pueblo, Colorado), Dainippon Ink and Chemicals Inc., (Tokyo, Japan), 등과 같은 일반적인 화학물질 공급업자들로부터 상업적으로 구입 가능하다.

#### [0059] 실시예 1: 촉매의 제조.

[0060] 바닥이 둥근 100 밀리리터 (mL) 플라스크에 5 그램 (g)의 트리스(펜타플루

[0061] 오로페닐) 보란과 15 mL의 무수 톨루엔을 채워 혼탁액을 만든다. 이 혼탁액을 실내 온도에서(섭씨 25 도) 5 분 동안 교반하여 반응 혼합물을 만든다. 이후에, 5 mL의 무수 톨루엔 내의 0.81 g의 n-메틸이미다졸을 방울지게 이 반응 혼합물에 첨가한다. n-메틸이미다졸을 완전히 첨가한 후에도 이 반응 혼합물을 투명하다. 이 반응 혼합물을 실내 온도에서 다시 한 시간 동안 교반한다. 약 5 분의 교반 후에 백색 고형물의 형성이 관찰된다. 이후에, 30 mL의 헥산을 반응 혼합물에 첨가하고 이 플라스크를 냉장고 내에 밤새 놓아둔다. 다음날, 백색 고형체를 여과하고 진공하에서 건조하여 4.33 g의 착물 생성물을 획득한다.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  및  $^{19}\text{F}$  NMR에 의해 이 착물의 구조를 확인한다.

#### [0062] 실시예 2: 경화형 조성물의 제조.

[0063] 모두 에폭시-기반인 제1 레진 (RSL-1739) 및 제2 레진 (EXR-4700)을 실내 온도에서 4-메틸-헥사히드로프탈산 무수물 (MHHPA), 글리세롤 및 5,5'-(1,1,3,3,5,-헥사메틸-1,5-트리실록산디일)비스[헥사히드로-4,7-메타노이소벤조퓨란-1,3-디온](TriSNBA)과 함께 블렌딩하여 혼합물을 만든다. 이 혼합물을 실내 온도에서 30 분 동안 블렌딩 한다. 촉매(POLYCAT SA-1 또는 본 발명의 구체예에 의한 촉매) 및 아래의 표에 정리되어 있는 선택적인 첨가제들을 이 혼합물에 첨가하여 포뮬레이션을 생성한다. 이 포뮬레이션을 실내 온도에서 대략 30 분 동안 혼합하고 실내 온도에서 적어도 30 분 동안 용존 기체를 제거하여 경화형 조성물을 만든다. 이 경화형 조성물들을 섭씨 -40 도에서 저장한다.

[0064] 반응열, 경화 개시, 경화 피크 온도 및 유리 전이 온도 (Tg)를 시차 주사 열량계 (DSC) TA Instruments Q1000

시스템으로 수행된 비-등온 DSC 실험에 의해 결정한다. 시차 주사 열량계법 (DSC)은 경화형 조성물의 경화 반응 속도를 통제하기 위해 사용된다. 대략 10 밀리그램 (mg)의 각 경화형 조성물을 완전 밀폐형(hermetically sealable) 개별 알루미늄 팬 내에 밀봉한다. 각 시료 및 팬을 섭씨 30 도/분의 속도로 실내 온도로부터 섭씨 300 도까지 가열하고 그 다음에 냉각한다. 경화 중의 열 흐름을 기록한다. 동일한 경화형 조성물에 대한 두 번째 가열 사이클을 기준으로 유리 전이 온도를 결정한다.

[0065] 풀력성 성능의 결정:

솔더 풀력성 테스트를 설정되고 구리-라미네이트된 FR-4 보드를 사용하여 수행한다. 경화형 조성물의 일부(0.2 g)를 구리 라미네이트 위에 투여하고, 몇 개의 무연 솔더 볼들을 그 액적 내에 위치시킨다. 이후에, 그 액적을 유리 슬라이드로 덮고, 그 구리 보드를 섭씨 260 도의 피크 온도에서 리플로우 오븐 내로 통과시킨다. 솔더 볼들의 확대와 융합을 광학 현미경으로 점검한다.

[0067] 조립 및 테스트 절차:

표준 FR-4와, 유리전이온도( $T_g$ )는 높고 열팽창계수(CTE)는 낮은 FR-4 보드들을 조립에 사용하고, 이 보드들은 금 플래쉬 레이어로 표면 처리된 전해 니켈을 가지고 있다. 모든 테스트 보드들 위의 본드 패드들은 솔더 마스크(Taiyo/PSR 4000)로부터 예치된 직사각형의 트렌치(trench)로 구획된다. 섭씨 150 도 내지 220 도의 온도 범위에서 20 분에서 2 시간까지의 시간 동안 미리 구워진 보드들을 테스트하기 위해, 조절된 양의 경화형 조성물을 22-케이지 바늘(EFD Inc)을 사용하여 부품의 풋프린트 영역(footprint area)의 중앙에 도트/라인 패턴으로 투여한다. 150 그램의 플레이스먼트 작용력(placement force)과 500 밀리초의 플레이스먼트 헤드 지속 시간(dwell time)을 가진 MRSI 505 자동 핑 앤 플레이스(pick and place) 장치를 사용하여 플립 칩 다이를 위치시킨다. 섭씨 약 250 도 내지 섭씨 약 260 도의 범위의 열 흡입 구간(soak zone) 및 피크 온도를 갖는 무연 프로파일(lead free profile)을 사용하는 ZEPHER 컨벡션 리플로우 오븐을 사용하여 이를 테스트물들(test vehicles)의 리플로우를 수행한다. 리플로우 후에 섭씨 160 도에서 1 시간의 후경화 단계를 갖는 것이 경화 단계를 완결하기 위해 필요하다. 조립된 플립-칩을 공-대-공 열 충격(AATS)(섭씨 - 55 도 내지 섭씨 + 150 도)에 1000 사이클(지속 시간: 각 극한에서 10 분씩) 노출한다. 열 충격 테스트에 의한 경화형 조성물들의 균열 및 전기적 도통을 살펴본다.

[0069] 실시예 3 내지 실시예 6과 비교예 1: 경화형 조성물들의 경화 특성과 촉매 농도의 관계.

[0070] 실시예 3 내지 6과 비교예 1에서, 실시예 2에서 설명된 방식과 유사하게, 단일한 레진을 사용하고 아래의 표 1에 제시된 것과 같이 첨가되는 촉매(실시예 1에서 제조된 것과 같음)의 중량 퍼센트를 달리하면서 경화형 조성물을 제조한다.

### 표 1

[0071] 실시예 3 - 6과 비교예 1의 성분들

성분들	비교예 1	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
RSL 1739(g)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
MHHPA(g)내의 20중량% TriSNBA	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72
Ricon 130MA8(g)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
글리세롤(g)	0.238	0.238	0.238	0.238	0.238
촉매(중량%)	0	0.1	0.2	0.4	0.6
실시예1의 촉매(g)	0.000	0.0065	0.0129	0.0258	0.0388

[0072] 경화형 조성물의 플렉스 성능을 등급 매기고, 경화형 조성물의 경화 정도를 평가하기 위해 다음의 기준을 사용한다.

[0073] A. 풀력성:

[0074] 1. 솔더 볼들의 형태 변화가 없다.

[0075] 2. 솔더가 뭉그러지기 시작한다.

[0076] 3. 솔더 볼들이 뭉그러지지만 융합되지 않는다.

[0077] 4. 솔더 볼들이 뭉그러지고 약간의 융합이 관찰된다.

[0078] 5. 솔더 볼들이 뭉그러지고 완전한 융합이 관찰된다.

[0079] B. 경화 정도:

[0080] 1. 리플로우된 후에 실내 온도에서 점성 유체임.

[0081] 2. 리플로우된 후에 고온에서 저점도 유체이고, 실내 온도에서 끈적이는 고형체임.

[0082] 3. 리플로우된 후에 고온에서 점성 유체이고, 실내 온도에서 고형체임.

[0083] 4. 리플로우된 후에 고온에서 유연성이지만, 실내 온도에서는 고형체임.

[0084] 5. 리플로우된 후에 고온에서 고형체임.

## 표 2

[0085] 실시예 3 - 6과 비교예 1의 결과들

결과들	비교예 1	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
무연 풀력성	5	5	5	5	5
경화 정도	1	3	4	5	5
DSC 피크(°C)	없음	260.2	255.4	252.7	248.4
DSC H 개시(°C)	없음	227.6	223.7	221.7	218.2
DSC H(J/g)	없음	172.8	189.6	232.0	235.4
DSC Tg(°C)	없음	66.8	80.95	98.4	100.6

[0086] 효과적인 경화를 위해, 촉매가 필요할 수 있다. 촉매 없이도 경화형 조성물은 최소한의 경화가 이루어진다. 표 2에 도표화된 결과들은, 실시예 3 내지 실시예 6에서 그 포뮬레이션들이 무연 솔더 분야에 사용하기 위해 적합한 경화 특성을 가지고 있음을 보여주고 있다.

[0087] 표 2는 참조 번호 114가 부여된 그래프인데, 다섯 개의 점도 (118)(센티푸아즈) 대 시간 (116)(시간)의 곡선 프로파일을 보여주고 있다. 다섯 개의 곡선 프로파일 각각은 실시예 3-6의 하나 또는 비교예 1에 상응하는 것이다. 촉매 농도가 증가하면, 실내 온도에서 시간의 경과에 따라 경화형 조성물의 점도가 증가한다는 것을 그 결과가 나타낸다. 촉매가 존재하지 않은 경우에는, 곡선 (120)에 의해 표시되는 바와 같이, 시간의 경과에 따른 점도의 증가가 거의 또는 전혀 없다. 곡선 (122), (124), (126) 및 (128)에 의해 표시되는 바와 같이, 촉매의 농도가 더 높을수록, 시간의 경과에 따른 점도의 증가가 더 크다.

[0088] 실시예 7과 비교예 2 - 6: 경화 특성에 대한 촉매 농도의 영향.

[0089] 실시예 7과 비교예 2 - 6에서, 표 3에 제시된 바와 같이 촉매(POLYCAT SA-1)의 중량 퍼센트를 달리하면서, 실시예 2에서 설명된 방법과 유사하게 경화형 조성물들을 제조한다. EXR4700 대 RSL1739의 비율은 1 대 4이다.

**표 3**

[0090] 실시예 7 그리고 비교예 2 - 6의 성분들

성분들	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	실시예 7
EXR4700/ RSL1739(g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
MHHPA(g)	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82
글리세롤(g)	0.134	0.134	0.134	0.134	0.134	0.134
POLYCAT SA-1(중량%)	0.02	0.01	0.002	0.001	0.000	0
실시예 1의 촉 매(중량%)	0	0	0	0	0	0.02

**표 4**

[0091] 실시예 7과 비교예 2 - 6의 결과들.

결과	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	실시예 7
무연 플력성	1	4	5	5	5	5
경화 정도	5	5	3	1	1	5
DSC 페크(°C)	221.0	241	248	264	경화안됨	250.0
DSC H 개시(°C)	189.0	209	217	223	ND	221.0
DSC H(J/g)	326.0	317	310	232	ND	297.0
DSC Tg(°C)	128.0	125	132	122	ND	121.0

[0092] 표 4의 결과들은, 비교예 2 내지 비교예 6은 비교적 좁은 범위의 촉매 농도 내에서만 무연 분야에 사용하기 위해 적합한 경화 특성을 가지고 있음을 나타낸다. 이 결과들은 또한, 비교예 2 내지 비교예 6은 실시예 7에 비해 상대적으로 감소된 촉매 양을 필요로 한다는 점을 나타낸다.

[0093] 도 3은 참조 번호 130이 부여된 그래프인데, 두 개의 열 흐름 (W/g) (134) 대 온도 (섭씨 도)(132)의 곡선 프로파일을 보여주고 있다. 실시예 7의 경화형 조성물의 개시 온도 또는 경화 온도 프로파일은 곡선 (136)으로 표시되어 있다. 비교예 2의 경화형 조성물의 개시 온도 또는 경화 온도 프로파일은 곡선 (138)으로 표시되어 있다. 실시예 7의 경화형 조성물의 경화 온도는 무연 솔더 재료의 용융점 온도와 거의 동일할 수 있다. 덧붙여, 실시예 7의 경화형 조성물의 개시 온도 또는 경화 온도는, 납-함유 솔더와 사용하기에 적합한 비교예 2의 경화형 조성물보다 섭씨 약 30 도가 더 높다.

[0094] 실시예 8과 비교예 7 - 실내 온도 안정성.

[0095] 실시예 8에서, 그 경화형 조성물은 실시예 1의 촉매를 포함한다. 비교예 7은 촉매로 POLYCAT SA-1를 포함한다. 실시예 8과 비교예 7은 표 5에 나타낸 양의 성분들을 포함한다. 실시예 8과 비교예 7은 실시예 2에 개시된 것과 유사한 방식으로 제조된다.

**표 5**

[0096] 실시예 8과 비교예 7의 성분들.

성분들	실시예 8	비교예 7
EXR4700(g)	0.5	0.5
RSL1739(g)	2.000	2.000
MHHPA(g)	2.269	2.269
글리세롤(g)	0.210	0.210
실시예 1의 촉매(중량%)	0.6000	0
POLYCAT SA-1(중량%)	0	0.03

[0097] 시료들을 두 개의 온도 사이클들에 의해 각각 분석한다. 첫번째 작업(the first run)은 경화열(heat of cure)을 포착한다. 두번째 작업은 경화와 무관한 열적 이벤트들(thermal events)을 제거하기 위한 베이스라인(baseline)을 제공한다. 베이스라인 파일들을 각각의 작업으로부터 감한다. 시료 분석에 앞서, DSC의 온도 및 열 흐름 검정(calibration)을 확실히 하기 위해 인듐 표준들(indium standards)을 분석한다. 인듐 검정 결과는 예상 개시 온도의 섭씨 0.5 도 내이고, 예상 열 흐름의 0.2 줄/그램 (J/g)내이다.

[0098] 도 4는 참고 번호 140이 부여된 그래프인데, 실내 온도에서의 두 개의 점도 (118) 대 시간 (116)의 곡선 프로파일을 보여주고 있다. 곡선 (142)은 실시예 8에 대한 점도 프로파일을 표시하고, 곡선 (144)은 비교예 7에 대한 점도 프로파일을 표시한다. 곡선들 (142) (144)을 비교하면, 실시예 8에 비해 비교예 7이 시간의 경과에 따라 상대적으로 더 큰 점도 증가를 나타낸다. 즉, 본 발명에 의한 구체예의 경화형 조성물은 상업적으로 구입 가능한 재료에 비해 실내 온도에서 향상되거나 또는 더 긴 보존 기간을 가질 수 있다.

[0099] 표 6에 나타낸 바와 같이, 그리고 도 4와 관련하여, 그 결과들은 본 발명의 구체예에 의한 경화형 조성물이, 상업적으로 구입 가능한 촉매를 적합한 경화를 달성하기 위해 충분한 양으로 사용하는 재료에 비해, 실내 온도에서 8 시간 보관한 후에 상대적으로 더 낮은 점도를 갖는 것을 나타낸다. 덧붙여, 바람직한 경화 특성을 성취하기 위해, 표 5는 비교예 7의 촉매 농도가 실시예 8의 촉매 농도에 비해 감소된다는 것을 나타낸다. 비교예 7의 촉매 농도는, 그 필요한 농도 범위 내로 촉매를 계량함에 있어 상대적으로 문제가 될 만큼 너무 낮다.

**표 6**

[0100] 실시예 8과 비교예 7의 결과들.

결과들	실시예 8	비교예 7
무연 플러싱	5	5
경화 정도	5	5

[0101] 앞서의 실시예들은 단지 예시적이고, 본 발명의 몇몇 특징만을 설명하는데 지나지 않는다. 첨부된 청구항들은 그것이 착상하고 있는 범위만큼 넓게 본 발명에 대한 특허를 청구하기 위한 의도로 작성되어 있다. 본 명세서에 제시되는 실시예들은 모든 가능한 다양한 구체예들로부터 선택된 것들을 설명하고 있다. 따라서, 출원인의 의도는 첨부된 청구항들이 본 발명의 특징들을 설명하기 위해 사용된 실시예들의 선택에 의해 제한되어서는 안된다는 것이다. 청구항에 사용된 바와 같이, 단어 "포함하여 구성된다" 및 그 문법적인 변형어들은 논리적으로, 예를 들어, "필수적으로 ~로 구성되는" 그리고 "~로 구성되는"과 같이, 다양화하고 달리 표현하는 정도의 이와 다른 문구들을 또한 포함한다. 제시되어 있는 범위들의 한계들은, 그들의 경계들은 연결되거나 그리고/또는 서로 교환될 수 있고, 그러한 범위들은 그들 사이의 하부 범위들을 포함한다. 이러한 범위들 내에서의 변형이 이 분야의 통상의 기술을 가진 당업자들에게 착상될 수 있을 것이고, 공중에게 아직 알려지지 않는 한 이러한 변형들은 첨부된 청구항들의 권리범위에 포함되는 것으로 당연히 해석되어야 할 것이다. 과학과 기술의 발전으로

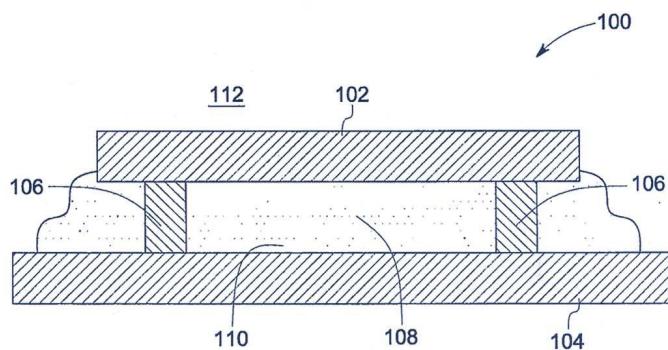
인해, 언어의 불명확성 때문에 현재로서는 생각되지 않은 균등물 또는 치환물들을 만드는 것이 가능할 수도 있고, 이러한 변형물들도 첨부된 청구항들의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

### 도면의 간단한 설명

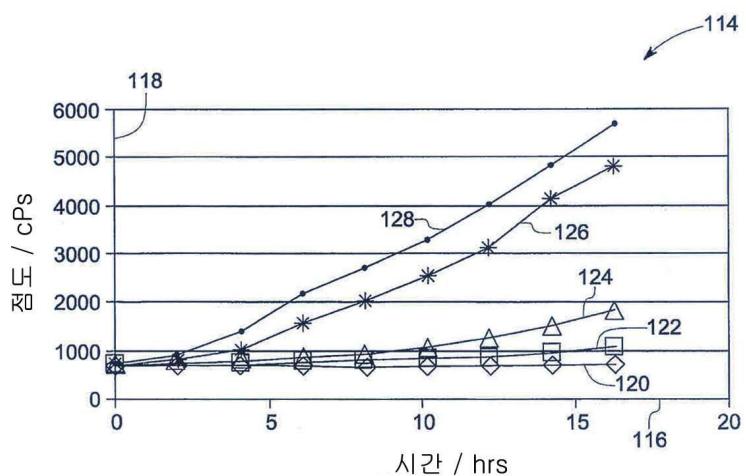
- [0011] 도 1은 본 발명의 하나의 구체예를 포함하여 구성되는 전자 장치의 개괄적인 단면도이고,
- [0012] 도 2는 점도 대 시간 변화의 그래프이며,
- [0013] 도 3은 열흐름 대 온도의 두 개의 경화 프로파일이고,
- [0014] 도 4는 점도 대 시간 변화의 그래프이다.

### 도면

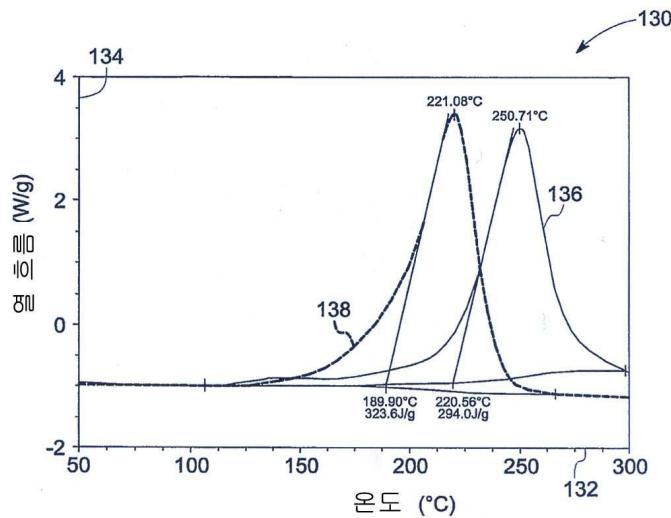
#### 도면1



#### 도면2



## 도면3



## 도면4

