(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월11일
(11) 등록번호 10-1988188
(24) 등록일자 2019년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/02 (2006.01) *B22F 3/10* (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 1/02 (2013.01)
B22F 3/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7013019(분할)
(22) 출원일자(국제) 2010년11월05일
심사청구일자 2018년05월08일
(85) 번역문제출일자 2018년05월08일
(65) 공개번호 10-2018-0054887
(43) 공개일자 2018년05월24일
(62) 원출원 특허 10-2012-7014423
원출원일자(국제) 2010년11월05일
심사청구일자 2015년11월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/055562
(87) 국제공개번호 WO 2011/078918
국제공개일자 2011년06월30일
(30) 우선권주장
61/258,365 2009년11월05일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003211289 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
오르멧 서키츠 인코퍼레이티드
미국, 캘리포니아주 92121, 샌디에이고 에스티이 200 낸시 릿지 드라이브 6555
(72) 발명자
시어러, 캐서린
미국, 캘리포니아 92078, 산 마르코스, 410 워싱토니아 디알
홀콤, 케니스 씨
미국, 캘리포니아 92129, 샌디에이고, 14278 댈하우지 알디
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정영수

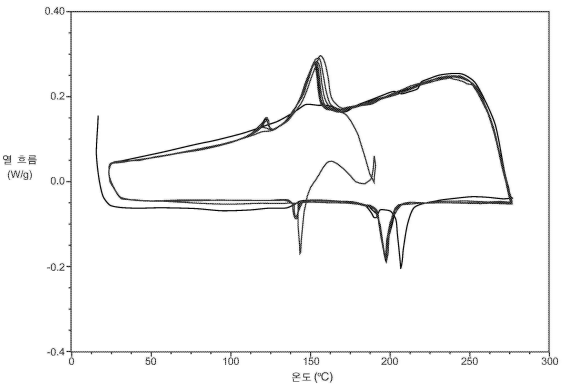
전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 오지영

(54) 발명의 명칭 **야금 망상 조성물의 제조 및 그것의 사용 방법**

(57) 요 약

본 발명은 전자 어플리케이션을 위한 전도성 금속 조성물과, 그것의 제조 및 사용 방법을 제공한다. 좀더 구체적으로는, 본 발명은 증가된 안정성, 열응력에 대한 저항성 및 재료들 사이에서의 CTE 부조화를 완화시키는 능력을 갖는, 상호연결된 전도성 야금 망상을 형성하는, 금속과 금속 합금 성분들의 블렌드된 조제물을 함유하는 금속성 입자 과도적 액상 소결 조성물을 제공한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C22C 1/0425 (2013.01)
C22C 1/0483 (2013.01)
C22C 1/0491 (2013.01)
H01B 1/026 (2013.01)
H01L 2224/83825 (2013.01)
H01L 2224/8384 (2013.01)

(72) 발명자
프리젠, 지 델버트
미국, 캘리포니아 92646, 헌팅턴 비치, 9181 윌헴 서클
매튜스, 마이클 씨
미국, 캘리포니아 92024, 엔시니타스, 1603 퍼시픽 랜치 디알.

(56) 선행기술조사문헌
JP2002261105 A*
US20080207814 A1
WO1998039105 A1
WO2010114874 A2
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는 입자 혼합물 조성물:

a) 조성물 중의 금속 입자들의 총 질량 기준으로, Cu, Ag 또는 이들의 조합을 포함하는, 35 질량% 내지 60 질량%의 제 1 금속성 입자 성분;

b) 공정온도 T_1에서 Cu, Ag 또는 이들의 조합과 함께 금속간화합물을 형성하는 Sn을 포함하는 제 2 금속성 입자 성분; 여기서, T_1은 260℃를 넘지 않고, 상기 금속간화합물은 T_1 보다 적어도 10℃ 이상 높은 최저 용융 온도를 가지며,

여기에서:

i) 상기 제 2 금속성 입자 성분은 금속간화합물 형성에 이용 가능한 Cu, Ag 또는 이들의 조합 모두를 금속간화합물로 완전히 변환하는데 필요한 양보다 많은 Sn을 포함하고,

ii)상기 제 2 금속성 입자 성분은 T_1에서 용융되며, 조성물 중의 금속 입자들의 총 질량 기준으로, 적어도 10 질량%의 Bi와 Sn의 제1 합금을 포함하고,

여기서, 입자 혼합물을 T_1까지 가열함으로써 상호 연결된 야금 망상을 생성하고,

상기 생성된 야금 망상은,

(1) 상기 상호연결된 야금 망상의 총 질량 기준으로, 적어도 75 질량%의 300℃ 이하에서 용융하지 않는 열적 안정 성분, 및

(2) 상기 상호연결된 야금 망상의 총 질량 기준으로, 적어도 5 질량%의 220℃ 이하 온도 T_2에서 재용융하는 재용융 성분을 포함하며;

여기서, 상기 재용융은 T_2와 300℃ 사이의 온도에 여러 번 노출되는 동안 일관된 에너지로 일어나고, 상기 재용융 성분은 야금 망상 전체에 걸쳐 분산되어 있고, 상기 재용융은 상기 망상의 벌크 탄성율을 감소시키는 것을 특징으로 하는 입자 혼합물 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 금속성 입자 성분은 적어도 하나의 추가적인 합금이 T_1에서 용융되거나 또는 T_1에서 제1 합금에 가용성인 것을 조건으로 하여, 적어도 하나의 Sn 합금을 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 입자 혼합물 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 입자 혼합물은 납을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 입자 혼합물 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, T_1은 135℃ 내지 220℃의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 입자 혼합물 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 제 1 금속성 입자 성분은 Cu를 포함하는 것을 특징으로 하는 입자 혼합물 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 금속간화합물은 Sn-Cu 금속간화합물과 Sn-Ag 금속간화합물로 구성되는 그룹중에서 선택

된 적어도 하나의 금속간화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 입자 혼합물 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, B, Al, Fe, Ni, Zn, Ga, Ag, Pd, Pt, Au, In, Sb, Bi, Te, Mn, P, Co 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 금속 첨가제를 더 포함하고, 이는 입자 또는 코팅제인 것을 특징으로 하는 입자 혼합물 조성물.

청구항 8

제 1 항의 조성물을 T_1까지 가열함으로써 형성된 상호연결된 야금 망상으로서, 이때 망상은:

a) Cu, Ag 또는 이들의 조합과 Sn의 금속간화합물; 및

b) Sn과 Bi의 합금;

을 포함하며,

여기서, 상기 망상은 차후에 T_1까지 가열될 때 용융되지 않는 것을 특징으로 하는 상호연결된 야금 망상.

청구항 9

제 1 항의 조성물을 T_1까지 가열함으로써 형성된 상호연결된 야금 망상으로서, 이때 망상은 Sn이 Cu, Ag 또는 이들의 조합과의 반응에 의해 소모될 때, Sn을 재생시키는 Sn 또는 Sn 합금; 및 Sn의 나노입자로 구성되는 그룹 중에서 선택된 적어도 하나의 Sn을 포함하며,

여기서, 상기 상호연결된 야금 망상은,

(1) 상기 상호연결된 야금 망상의 총 질량 기준으로, 적어도 75 질량%의 300℃ 이하에서 용융하지 않는 열적 안정 성분, 및

(2) 상기 상호연결된 야금 망상의 총 질량 기준으로, 적어도 5 질량%의 220℃ 이하 온도 T_2에서 재용융하는 재용융 성분을 포함하며;

여기서, 상기 재용융은 T_2와 300℃ 사이의 온도에 여러 번 노출되는 동안 일관된 에너지로 일어나고, 상기 재용융 성분은 야금 망상 전체에 걸쳐 분산되어 있고, 상기 재용융은 상기 망상의 벌크 탄성율을 감소시키는 것을 특징으로 하는 상호연결된 야금 망상.

청구항 10

전기적으로 그리고 열적으로 전도성 상호연결을 만드는 방법에 있어서,

a) 제 1 항의 조성물을 적어도 2개의 부품의 어셈블리에 도포하는 단계로서, 이때 적어도 2개의 부품은 전기적으로 그리고 열적으로 상호연결되는 단계; 및

b) 조성물을 135℃ 에서 220℃ 사이의 온도 T_1까지 가열하는 단계로서, 이때 Cu, Ag 또는 이들의 조합, 및 Sn은 결합하여 적어도 하나의 금속간화합물을 형성하는 단계;

를 포함하는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 방법은,

i) 상호연결된 야금 망상의 총 질량 기준으로, 적어도 75 질량%의 300℃ 이하에서 용융하지 않는 열적 안정 성분, 및

ii) 상호연결된 야금 망상의 총 질량 기준으로, 적어도 5 질량%의 220℃ 이하 온도 T_2에서 재용융하는 재용융 성분,

을 포함하는 상호연결된 야금 망상을 생성하고,

이때 재용융 성분은 망상 전체에 걸쳐 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상호연결된 야금 망상은 적어도 10 질량%의 재용융 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서, T_2 는 180℃ 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

c) 망상을 T_2 와 300℃ 사이의 온도로 가열하는 단계를 더 포함하며,

이때 재용융 성분은 용융되지만, 300℃ 이하에서 용융하지 않는 금속간화합물 성분은 용융되지 않아서, 망상의 벌크 탄성율을 감소시키고, 적어도 2개의 부품은 상호연결부와 상이한 CTE를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원**

[0002] 본 출원은 미국특허법(35 USC § 119) 규정에 의해, 2009년 11월 5일 출원된 미국 가출원 일련번호 61/258,365의 우선권의 혜택을 주장하며, 이것의 전문은 참조로 본원에 포함된다.

[0003] **발명의 분야**

[0004] 본 발명은 금속 조성물, 그것의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다. 좀더 구체적으로는, 본 발명은 증가된 안정성, 열응력에 대한 저항성 및 재료들 사이에서 CTE 부조화를 완화시키는 능력을 갖는, 상호연결된 전도성 야금 망상을 형성하는, 금속과 금속 합금 성분들의 블렌드된 조제물을 함유하는 금속성 과도적(transient) 액상 소결 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 지난 몇 십년에 걸쳐서, 전자 산업은 더 작은 형태 인자들로 더 높은 성능과 기능성을 향해 계속적으로 추진되어 왔다. 제조 수준에 있어서, 이들 추진력은 더 작은 회로 피쳐, 보다 효율적인 회로 라우팅을 지지하는 디자인과 제조 방법, 여러겹의 포장의 제거, 그리고 복잡하고 정교한 공학적 재료로 해석되었다. 그러나, 발전은 이것을 대가로 이루어졌다: 다른 재료들의 가까운 병치는 열-기계적 응력 관리와 열 전달을 관리하는 것을 더욱 어렵게 만들었다.

[0006] 인쇄 회로 기판과 반도체 패키징의 설계에 있어서의 하나의 트렌드는 속도와 성능을 위한 회로 라우팅의 최적화를 위해서, 관통 구멍 수직 상호연결 아키텍처로부터 직접적인 층-대-층 상호연결로의 변화가 이루어졌다는 것이다. 이상적으로는 전기회로망의 층들을 상호연결하는 전도성 바이어(via)들은 그들이 상호연결하는 회로 트레이스와 크기가 잘 맞으며, 견고하고 신뢰할 수 있는 전도를 제공하고, 매우 작은 연결 회로 피쳐를 요구하며, 회로 기판이나 패키지 디자인 안에 쌓여포개지거나 그렇지 않으면 어느곳에서나 자유롭게 위치할 수 있다. 고체 금속 바이어를 도금하여 그러한 층-대-층 상호연결을 형성하는 비용은 엄청나게 비싸며, 도금 솔루션의 포착이 중요한 문제이다. 대신에, 바이어 홀의 지형은 흔히 적당한 두께로 플레이팅된다. 그러나, 이러한 전략은 바이어의 가장자리와 플레이팅이 밑에있는 패드와 연결되는 지점에서 기계적 응력 지점을 만들어낸다. 바이어의 중앙에 생성된 오목부는 또한 결함의 잠재적인 공급원이다. 물론 바이어 홀을 전도성 화합물로 채울 수 있지만, 그러한 바이어 충전 재료는 구리 패드와의 전기적으로 탄탄한 계면(접점)을 형성하지 않는다.

[0007] 소형화 뿐 아니라, 전자 장치 또는 이것의 소자들을 다른 물체 안에 직접 통합시키려는 추세가 생겨나고 있다. 이러한 유형의 장치들의 완전한 실현은 3차원 아키텍처와 적합한 제조 방법을 필요로할 것이다. 스택트 반도체

다이의 I/Os를 상호연결, 무선 장치를 위해 정합한 또는 내장형 안테나를 생성 그리고 태양 전지판 위에 수집 그리드를 형성하는 것처럼 다양한 어플리케이션에 혁신적인 상호연결 전략이 요구될 것이다.

[0008] 점점 더, 이러한 추세는 다른 재료들이 함께 접착되어야 하는 어플리케이션으로 이어졌다. 이러한 예에는 회로판에 성분들의 부착, 및 집적 회로 (ICs)를 리드 프레임, 재분배 층과 열 싱크에 부착을 포함된다. 많은 어플리케이션에서, 접착면 사이의 열전도는 최소한 전기 전도 만큼 중요하다. 성공적인 접착제를 위한 중요한 요소들은 접착제 결합의 질; 접착제의 벌크 전기 및 열 전도성; 접착제와 접착면 사이의 계면의 열적, 기계적 및 전기적 품질; 그리고 접착면의 열팽창 계수의 차이를 완화시키는 접착제의 능력이다. 납땜(솔더)는 부품들을 회로판에 부착시키고, 열싱크를 부품에 부착시키고, ICs를 패키지에 부착시키는데 종종 사용된다. 부품을 열 싱크 또는 보드판/패키지에 납땜하는 것은 일반적으로 고온을 요구하며, 접착이 일어나기 위해서는 결합되는 표면이 납땜 재료에 의해 습윤가능해야 한다. 게다가, 납땜된 접합부의 금속간 및 합금 상들은 열적으로 연결되는 재료들의 열팽창 계수와 잘 매칭되지 않아, 이는 높은 열적 부조화 응력을 야기한다. 반복되는 열적 싸이클은 미세구조 결정립 조대화(coarsening)의 원인이될 수 있고, 그 결과 크리프 파단을 초래할 수 있다. 금-규소 및 금-주석은 둘다 종래의 납땜과 접착제가 충분한 열 전도성을 가지지 못하는 고출력 반도체 어플리케이션에 사용되는 금-풍부 공융 조성물이다. 이들 재료 둘다의 주요한 결점은 그들의 비용이 매우 높다는 점이다. 또한, 다른 더 낮은 온도 납땜과 비교할 때, AuSn 와 AuSi 둘다 낮은 연성을 가져, 특히 높은 다이 접착 온도에서, CTE 응력을 문제점으로 만든다. 납땜을 전자 접착제로 사용함의 기본적인 유익은 합금화된 계면과 높은 벌크 열 전도성이다. 가장 큰 단점은 CTE 부조화로부터의 다이 위에서의 응력 및 차후의 조립 작업의 복잡성이다.

[0009] 폴리머 접착제는 그들의 기계적 특성이 조정될 수 있으며 그들이 납땜가능한 접착면을 필요로하지 않기 때문에, 납땜에 대한 일반적인 대안이 된다. 순수한 폴리머 접착제의 열적 전도성 (k)은 일반적으로 부족하며(보통 0.2 내지 0.3 W/m° K) 대부분의 폴리머 재료는 전기 절연체이다. 폴리머 접착제의 열 전도성과 전기 전도성을 증가시키기 위해서, 전도성 충전재 입자들을 접착제 조제물에 첨가할 수 있다. 열적으로 그리고 전기적으로 전도성인 접착제 조성물의 주요 이점은 그들이 쉽게 도포되며 가공되어, 그 결과 계면을 거의 100% 커버가 된다는 점이다. 주요 단점은 벌크 전기/열적 전도성은 물론이고 전기/열적 계면은 입자-대-입자 컨텍트에 의존한다는 것이다. 여과(삼투) 역치에서, 입자 당 평균 1.5 컨텍트가 전형적이며 이들 컨텍트는 환경의 질적 저하에 취약하다.

[0010] 또다른 추세는 휘발성 유기 화합물과 납을 포함하여, 환경적 위험요소와 독소의 감소 및 궁극적인 제거이다. 특히 한때 아주 흔했던 납의 제거는 전자 장치의 제조를 복잡하게 만들었다. 산업은 고함량 주석 합금을 주석-납에 대한 대체물로서 융합하였다. 고함량 주석 합금은 그들이 대신하는 이전의 주석-납 합금보다 대략 30℃ 더 높은 용융 온도를 가지므로, 그 결과 부품 조립 공정 온도의 상응하는 증가를 초래하고, 이것은 점점 더 고급 기능화되는 전기 인터커텍트에서 열-기계적 응력을 증가시킬 수 있다.

[0011] 반도체 패키징과 인쇄 회로 기판 제조 통합으로서, 새로운 아키텍처와 프로세싱 체제의 엄격함을 견딜 수 있는 재료를 만들어내는데 실질적인 공학적 노력을 쏟아왔다. 예를 들어, 미세 회로를 제조하는데 사용되는 동박(구리 호일)의 미세구조가 대대적으로 제어되었다. 또다른 예는 회로 기판을 만드는데 사용되는 복합 라미네이트가 유동 특성, 유리 전이 온도, 열팽창 계수, 및 고품질 홀 형성을 제어하기 위해 광범위한 제품 개발을 겪었다. 표면 제조 화학 및 프라이머 코팅도 또한 광범위하게 특성화되고 최적화되었다. 베리어 금속과 표면 마무리가 현재 엄격한 저항력(tolerances)에 적용되고, 납땜 접합점의 기계적 특성을 개선하고 주석 위스커와 같이 바람직하지 않은 미세구조가 형성되는 것을 방지하기 위해 현재 도판트를 납땜 재료에 첨가한다.

[0012] 이러한 방법들에도 불구하고, 여전히 비싸지 않고, 탄탄하며, 낮은 공정 온도, 및 전자 장치 내의 매우 중요한 접합지점에서 신뢰할 수 있는 전기 및 열 상호연결 전략에 대한 요구가 존재한다.

[0013] TLPS

[0014] 과도적 액상 소결 (TLPS) 재료는 인쇄 회로 기판 상호연결 도전과제에 대한 신뢰할 수 있고 다용도의 전도성 페이스트 솔루션으로서 거의 20년 전에 도입되었다. 주로 납-계열 상업화 합금이 플럭싱(fluxing) 바인더에서 구리 입자들과 블렌드되었다. 상기 조성물은 종래의 납-주석 납땜과 같이 가공처리되고 납땜 습윤가능한 표면에 탄탄한 야금 접합지점을 형성할 수 있다. 하지만, 납땜과는 달리, TLPS 페이스트 재료가 회로 기판 위 또는 그 안에서, 그리고 스텝 솔더(납땜)가 일반적으로 요구되는 작업에서 사용될 수 있도록, TLPS 조성물은 가공처리 중에 금속 "열경화성 물질"을 생성하였는데, 가공처리된 조성물은 본래의 공정 온도에서 재용융되지 않았다.

[0015] 이들 초기 TLPS 재료에 대한 요구조건은 그들이 야금학적으로 반응하여 고도로 전기적으로 전도성인 상호연결을

형성하고, 차후의 가열 처리를 통해 고체로 남아있고, 자가 불활성이고(self-inert), 상당히 땜질가능한 표면을 나타내는 것이었다. 형성된 금속 망상의 미세구조와 주변을 둘러싼 유기 매트릭스는 단지 전기 전도성이나 접착력과 같은 특성이 개선되는 정도까지만 최적화되었다. 상호연결(인터커넥션)의 크기는 상대적으로 컸고 가공처리된 TLPS 재료는 220℃를 초과하는 차후의 써멀 익스커션(thermal excursion)를 겪는 일이 드물었다.

[0016] 초기의 TLPS 재료는 납에 크게 의존하였는데, 그 이유는 납의 낮은 공정 온도, 뛰어난 구리 습윤(wetting), 상당히 양호한 전기 및 열 전도성, 및 경화된 조성물에서 구리-주석 금속간 피복 구리 입자들 사이에 연성의, 납이 대부분인 브릿지 때문이었다. 납의 제거는 TLPS 기술의 잠재력을 실현하는데 상당한 도전을 제시하였다.

[0017] TLPS 조성물은 전자 부품들의 어셈블리, 면내(in-plane) 회로 트레이스, 다른 평면위에서의 회로 트레이스의 상호연결, 비-패키지화 집적 회로 다이의 패키징 소자들 위로의 어셈블리, 등을 포함하는 매우 다양한 어플리케이션에서 종래의 전기적으로 및/또는 열적으로 전도성 재료에 대한 대체물로서 사용되어 왔다. 미국 특허 번호 6,716,036; 5,980,785; 5,948,533; 5,922,397; 5,853,622; 5,716,663 및 5,830,389 참조, 이들의 내용은 전체가 본원에 참조로 포함된다.

[0018] 현대의 전자 패키징의 증가하는 수요를 충족시키기 위해서, TLPS 인터커넥트 재료는 어플리케이션-특수 한정된 복합재료로서 주의하여 제작되어야 한다. TLPS 재료에서의 요구되는 성질은 표 1에 열거된 것들을 포함한다.

표 1

[0019]

TLPS 재료의 바람직한 물성
상호연결된 야금 망상 형성
250℃ 아래의 온도에서 가공처리
야금 성분 선택의 높은 특이성
열-기계적 응력에 대한 높은 내성
열적으로 안정적인 벌크 및 계면의 전기 및 열적 저항성
바람직하게는 납이 들어있지 않음
접착면과 주변을 둘러싸는 재료에 어플리케이션 특이적인 상호침입 유기 망상을 포함함

[0020] 게다가, TLPS 페이스트는 전자 산업에서 접착제로서 유용할 수 있다. 전통적인 폴리머-기반 접착제 성분들을 반응성 야금과 함께 통합함으로써, TLPS 금속성 망상을 상호침투하고 보강하는, 열경화성 폴리머 망상이 형성될 수 있다. 보통 200℃ 아래의 공정 온도에서 원소 구리와 주석 합금의 전형적인 입자들의 TLPS 가공처리 중에, 합금 입자들은 용융하고 본질적으로 구리 입자들을 망상 구조 안으로 "마이크로솔더(microsolder)"한다. TLPS 재료가 납땜가능한 표면과 접촉하는 경우에는, 이들 표면은 또한 합금 분말에 의해 습윤되어 합금화 계면을 생성한다. 납땜 재료가 형성하는 엷은 판상 계면과는 달리, TLPS 재료와 납땜가능한 표면 사이의 계면은 유기 접착제와 마이크로솔더 연결부의 매트릭스로 이루어진다.

[0021] 이 기술이 전자 접착제 어플리케이션에 대해 촉망되기는 하지만, 그것은 몇가지 심각한 제한으로 시달리고 있다. 보통 낮은-가공-온도 합금을 생성하는데 사용되는 비스무트는 극도로 형편없는 열 전도체이며 취성이다. 따라서, 금속성 망상이 생성되는 동안 형성된 금속간화합물은 취성이며, 사용되는 코어 금속보다 더욱 불량한 전도체이다. 유감스럽게도 TLPS 와 함께 형성된 금속성 매트릭스는 가공처리된 접착제의 기계적 특성을 지배하려는 경향이 있고, 그렇게 함으로써 CTE 부조화 응력을 완화시키는 유기 매트릭스를 맞춰 조정하는 능력을 제한한다.

[0022] 따라서, 전자 접착제의 분야에서 높은 벌크 열적 및 전기 전도성, 낮고 안정적인 계면의 열 및 전기 저항성, 높은 접착제 강도, 그리고 접착면의 열팽창 계수의 차이로 인한 응력을 완화시키는 능력을 동시에 제공하는 개선된 접착제 재료에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0023] **발명의 요약**

[0024] 본 발명은 다음을 포함하는 입자 혼합물 조성물을 제공한다:

[0025] A. 조성물 중의 금속 입자들의 총 질량 기준으로 제 1 금속을 포함하는, 약 35 질량%에서 약 60 질량% 사이의 제 1 금속성 입자 성분; 및

[0026] B. 온도 T_1에서 제 1 금속과 금속간 종을 형성하는 제 2 금속을 포함하는 제 2 금속성 입자 성분 ; 이때 금속간 종들은 T_1 보다 적어도 10℃ 이상의 최저 녹는점을 갖는다.

[0027] 그러한 입자 혼합물 안에, 제 2 금속성 입자 성분은 제 1 금속 모두를 금속간 종들로 완전히 변환시키는데 필요한 양을 넘어서는 초과량의 제 2 금속을 포함하고, 제 2 금속성 입자 성분은 제 2 금속과 캐리어의 합금의 최소한 약 10 질량%을 포함하며, 여기에서 합금은 T_1에서 용융된다. 예를 들면, 캐리어는 Bi이 될 수 있으며 금속간 화합물은 Sn 와 Cu, Sn 와 Ag, 또는 Sn과, Cu와 Ag의 조합을 포함할 수 있다.

[0028] 제 1 금속은 Cu, Ag, Au, Pt, Ir, Os, Pd, Pt, Ph, Ru, Ga, In, Al, Re, Zn, Ni, Sn, Bi, Sb 또는 이들의 조합이 될 수 있다. 보통, 제 1 금속은 Cu, Ag, Au, Pt, In, Ga 및 이들의 조합 중에서 선택된다. 종종 제 1 금속은 구리, 귀금속, 또는 이들의 조합이다.

[0029] 제 2 금속은 Sn, Bi, Pb, Cd, Zn, Ga, In, Te, Hg, Tl, Sb, Se, Po 또는 이들의 조합이 될 수 있다. 특정 양태에서, 제 2 금속은 Sn, Bi, Pb, Ga, In, Zn 및 이들의 조합에서 선택된다. 더 추가의 양태에서, 입자 혼합물은 납이 없다.

[0030] 특히, 최소한 하나의 추가의 합금이 T_1에서 용융되거나 또는 T_1에서 제 1 합금에 가용성이라는 조건하에서, 제 2 금속성 입자 성분은 제 2 금속의 최소한 하나의 추가의 합금을 더 포함할 수 있다. 일부 실시예에서는, 제 2 금속성 입자 성분이 제 2 금속의 복수의 합금들을 포함하며, 이것의 각각은 T_1에서 용융되거나 또는 합금 T_1에서 또다른 용융 합금에 가용성이다 .

[0031] 본 발명의 조성물에 대한 공정 온도 T_1은 보통 260℃를 초과하지 않는다. 특정 실시예에서, T_1 는 약 135℃ 내지 220℃의 범위에 있다.

[0032] 본 발명의 본보기 입자 혼합물은 Cu 을 포함하는 제 1 금속과 Sn을 포함하는 제 2 금속을 포함한다. 특정 양태에서, 제 1 금속은 또한 Ag를 포함한다. 캐리어는 예를 들면, Bi 이 될 수 있고 금속간 종들은 Sn-Cu 금속간화합물, Sn-Ag 금속간화합물 또는 둘다가 될 수 있다.

[0033] 본 발명의 일부 양태에서, 조성물은 예컨대 B, Al, Ch, Fe, Ni, Zn, Ga, Ag, Pd, Pt, Au, In, Sb, Bi, Te, Mn, P, Co 또는 이들의 조합과 같은 금속 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 금속 첨가제는 예를 들면, 입자, 코팅제 또는 나노입자가 될 수 있다.

[0034] 본 발명의 입자 혼합물 조성물은 또한 예를 들면, 용제, 플럭스(flux) 및 선택적으로는 자가-불활성을 위한 수단, 열가소성 폴리머 및 폴리머 전구체를 포함할 수 있는, 유기 비히클을 포함할 수 있다. 존재하는 경우에는, 플럭스는 보통 카복실산, 무기 산, 알칸올아민, 페놀, 로진, 또는 이들의 조합을 포함할 것이다.

[0035] 본 발명은 또한 본원에서 설명된 금속성 입자 조성물을 온도 T_1 까지 가열함으로써 형성된 상호연결된 야금 망상을 제공하며; 결과로 생긴 망상은 제 1 금속과 제 2 금속의 금속간 종들, 및 제 2 금속과 캐리어의 합금을 포함한다. 이러한 망상은 T_1까지 나중에 가열될 때, 전기적으로 그리고 기계적으로 안정적이다.

과제의 해결 수단

[0036] 특정 실시예에서, 망상은 T_1에서 용융하는 최소한 하나의 제 2 금속 합금, 반응성 제 2 금속이 제 1 반응성 금속과의 반응에 의해 소모(고갈)될 때 용융된 반응성 종들을 재생시키는 최소한 하나의 제 2 금속 또는 그것의 합금, 및 제 2 반응성 금속의 나노입자들 중에서 선택된 하나 이상의 제 2 금속성 입자 성분을 포함한다. 그러한 실시예에서, T_1 에서 형성된 반응 생성물은 300℃ 아래에서 용융하지 않는 열적으로 안정적인 성분의 최소한 75 질량%와, 220℃ 보다 아래인 온도 T_2 에서 재용융하는 재용융 성분의 최소한 5 질량% 를 포함한다. 재용융 성

분들의 재용융은 300℃까지의 온도에 다중 노출되는 동안 내내 변함없는 에너지로 일어나며 재용융 성분은 용융할 때 망상으로부터 분출되지 않고, 망상 전역에 분산되어 있다. 이와 같이, 재용융은 망상의 벌크 탄성율(탄성계수)를 낮춘다. 특정 양태에서, 반응 생성물은 최소한 10 질량%의 재용융 성분을 포함한다. 다른 양태에서, 반응 생성물은 약 25 질량%의 재용융 성분을 포함한다.

[0037] 또한 본 발명에 따른 상당량의 조성물을 전기적으로 그리고 열적으로 상호연결될 최소한 2개의 부품의 어셈블리에 도포(apply)하는 단계 ; 그 조성물을 약 135℃ 에서 220℃ 사이의, 온도 T_1까지 가열하는 단계 (이때 제 1 및 제 2 금속은 결합하여 최소한 하나의 금속간 종들을 형성한다)를 포함하는, 전기적으로 그리고 열적으로 전도성의 상호연결(인터커넥션)을 만들기 위한 방법이 제공된다. 특정 실시예에서, 실질적으로 제 1 금속의 모두가 금속간 종들로 변환된다. 이러한 금속간 종들은 300℃보다 아래에서는 용해하지 않는 상호연결의 열적으로 안정적인 금속성 성분들이다.

발명의 효과

[0038] 본 발명의 특정 방법에서는, 최소한 75 질량% 의 열적으로 안정적인 성분, 및 약 220℃의 아래인 온도 T_2에서 재용해하는 최소한 5 질량%의 재용융 성분을 포함하고, 그 결과로 재용융 성분이 망상 전역에 분산되어 있는 금속성 망상이 제조된다. 본 발명의 일부 양태에서, 결과로 생기는 금속성 망상은 최소한 10 질량%의 재용융 성분을 포함하는 반면, 다른 양태에서는, 재용융 성분이 금속성 망상의 약 25 질량% 이다. 보통, T_2 는 180℃ 보다 아래이며 흔히 150℃ 보다 아래이다. 망상을 T_2 에서 약 300℃ 사이의 온도까지 가열할때, 재용융 성분은 용융되지만, 열적으로 안정적인 성분은 용융되지 않는다. 이러한 재용융 프로세스는 망상의 벌크 탄성율(탄성계수)를 낮추고, 이것은 상호연결하는 조성물 및/또는 서로와는 다른 CTEs 상호연결 부품의 경우 특히 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 종래의 금속성 입자 조성물로부터 형성된 금속성 망상을 도시한다. 패널 A 는 과잉의 구리와 주석-비스무트 합금을 갖는 종래의 TLPS 조성물로부터 형성된 망상을 보여준다. 패널 B 는 주석-비스무트 합금이 초과량인 유사한 TLPS 조성물로부터 형성된 망상을 보여준다.

도 2 는 플럭싱 에폭시 혼합물 중에 46 질량% Sn (단일 합금 공급원으로부터)와 40 질량% Cu 를 함유하는 TLPS 조성물의 DSC 곡선을 보여준다.

도 3 은 도 2의 가공처리된 TLPS 조성물의 DSC 분석을 보여준다.

도 4 는 도 2의 조성물의 블렌드된-합금 원소 당량의 190℃ 가공처리의 DSC 곡선을 보여준다.

도 5 는 도 4의 가공처리된 TLPS 조성물의 DSC 분석을 보여준다.

도 6 은 잔류 Bi:Sn 합금의 안정성을 나타내는 DSC 곡선을 보여준다.

도 7 은 순차적인 열적 싸이클의 함수로서 잔류 Bi:Sn 합금의 안정성을 나타내는 DSC 곡선을 보여준다.

도 8 은 공융 Bi:Sn (58:42) 과 Bi:Sn (80:20) 사이의 브리징 범위를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] **상세한 설명**

[0041] 전술한 개괄적인 설명과 하기의 상세한 설명 모두 단지 본보기를 보이고 설명을 하기 위한 것이며 청구된 본 발명을 제한하는 것이 아님을 이해하여야 한다. 본원에서 사용된 것과 같이, 단수형의 사용은 다르게 특별히 언급되지 않는 한, 복수를 포함한다.

[0042] **정의**

[0043] 본원에서 사용된 바와 같이, "또는"은 다르게 언급되지 않는 한, "및/또는" 을 의미한다. 또한 "포함한다"와 "포함되는"과 같은 다른 형태는 물론이고, 용어 "포함하는(including)"의 사용은 "포함하는(comprising)"으로 이해되고 비제한적이다. 본원에서 사용된 섹션 제목은 단지 구조상의 목적이며 기재된 주제를 제한하는 것으로 해석되서는 안된다. 명세서와 청구범위에 사용될 때, 어떠한 단어의 단수 형태는 또한 그것이 사용되는 문맥에

따라 복수를 의미할 수 있다는 것을 이해해야 한다. 예를 들면, "하나의 ("a" 또는 "an")는 그것이 사용되는 문맥에 따라 하나 이상을 의미할 수 있다. 그러므로, "금속"에 대한 언급은 최소한 하나의 금속, 2개의 금속들, 또는 복수의 금속을 의미할 수 있다.

[0044] 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "약" 또는 "대략" 은 "약" 또는 "대략" 으로 언급된 수는 열거된 수의, 열거된 수 +(더하기) 혹은 -(빼기) 1-10%를 포함한다는 의미이다. 예를 들어, "약" 50 뉴클레오티드는 45-55 뉴클레오티드 또는 상황에 따라서 49-51 뉴클레오티드 만큼 작은 것을 의미할 수 있다. 그것이 본원에서 나올때마다, 예컨대 "45-55"와 같은 수치 범위는 주어진 범위에서의 각각의 정수를 말하며; 예를 들어, "45-55%" 는 그 백분율은 45%, 46%, 등, 55%를 포함하여 55%까지가 될 수 있음을 의미한다. 본원에서 기재된 범위가 예컨대 "1.2% 내지 10.5%"와 같이 십진법(소수) 값을 포함하는 경우는 그 범위는 주어진 범위에서 지시된 가장 작은 증분의 각각의 소수 값을 말한다 ; 예를 들어 "1.2% 내지 10.5%" 는 그 백분율은 1.2%, 1.3%, 1.4%, 1.5%, 등으로, 10.5%를 포함하여 10.5%까지가 될 수 있음을 의미하고; 한편 "1.20% 내지 10.50%"는 그 백분율이 1.20%, 1.21%, 1.22%, 1.23%,등으로, 10.50%를 포함하여 10.50%까지가 될 수 있음을 의미한다.

[0045] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "실질적으로" 는 대부분을 말한다. 예를 들면, "실질적으로 모두"는 보통 최소한 약 90%, 흔히 최소한 약 95%, 종종 최소한 99%, 그리고 보다 흔히 최소한 약 99.9%을 말한다.

[0046] 용어 "합금"은 2개 이상의 금속, 그리고 선택적으로 추가의 비-금속을 함유하는 혼합물을 뜻하며, 여기에서 합금의 원소들은 용융시에 함께 융합되거나 또는 서로에 용해된다.

[0047] 본원에서 사용된 바와 같은 "플럭스(flux)" 는 금속의 융합을 촉진하고 특히, 금속 산화물의 형성을 제거하고 방지하는 물질, 때로는 산 또는 염기를 나타낸다.

[0048] 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "용융 온도" 또는 "용융점(녹는점)" 은 대기압에서 고체가 액체가 되는 온도(지점)을 말한다.

[0049] 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "높은 용융 온도 금속", "고융점 금속" 또는 "HMP 금속" 은 약 400℃와 동일하거나 이보다 더 높은 용융 온도를 갖는 금속을 말한다.

[0050] 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "낮은 용융 온도 금속", "저융점 금속" 또는 "LMP 금속"은 약 400℃보다 낮은 용융 온도를 갖는 금속을 말한다.

[0051] 용어 "공융" 은 구성성분 부분들이 용융점이 가능한 가장 낮게되는 비율로 존재하며, 그 구성성분들이 동시에 용융하는 혼합물 또는 합금을 뜻한다. 따라서, 공융 합금 또는 혼합물은 단일 온도에서 응고된다.

[0052] 용어 "비-공융(공융이 아님)" 은 공융 성질을 갖지 않는 혼합물 또는 합금을 나타낸다. 따라서, 비-공융 합금이 응고될 때는, 그것의 성분들은 다른 온도에서 응고되며, 용융 범위를 나타낸다.

[0053] 용어 "시차 주사 열량측정법" ("DSC") 은 샘플과 기준물의 온도를 올리는데 필요한 열의 양의 차이가 온도의 함수로서 측정되는 열 분석 방법을 나타낸다.

[0054] 용어 "소결" 은 금속 분말 입자들의 인접한 표면이 열에 의해 결합되는 과정을 뜻한다. "액상 소결" 은 고체 분말 입자가 액상과 동시에 공존하는 소결의 형태를 뜻한다. 혼합물의 치밀화 및 균질화는 금속들이 서로 확산되고 새로운 합금 및/또는 금속간화합물 종을 형성할 때 일어난다.

[0055] "과도적 액상 소결" 또는 "TLPS" 에서는, 금속의 균질화의 결과로서 액상이 단지 짧은 시간동안만 존재하여 고체 합금 및/또는 금속간화합물 종들의 혼합물을 형성하는 과정을 설명한다. 액상은 주변의 고상에서 높은 용해도를 가지며, 따라서 고체 안으로 신속하게 확산되고 결국은 응고된다. 확산 균질화는 그것의 평형 용융 온도 이상으로 혼합물을 가열할 필요 없이 최종 조성물을 생성한다.

[0056] 본원에서 사용된 "탄성률(계수)" 또는 "영률" 은 재료의 강성의 척도이다. 탄성의 한계 내에서, 탄성률은 선형 응력 대 선형 변형(strain)의 비이며 이것은 인장 시험 중에 생성된 응력-변형 곡선의 기울기로부터 결정될 수 있다.

[0057] "열팽창 계수" 또는 "CTE" 는 물질의 열역학적 성질을 설명하는 기술 용어이다. CTE 는 재료의 선형 치수의 변화에 대한 온도 변화에 관련된다. 본원에서 사용된 바와 같이 "α_1 CTE" 또는 "α_1 "은 Tg 이전의 CTE 를 말하는 반면, "α_2 CTE" 는 Tg 이후의 CTE를 말한다.

[0058] 용어 "가공처리(processing) 온도" 또는 "T_1" 은 2개의 반응성 금속(예를 들어, Cu와 Sn)이 금속간화합물 종들

을 형성하는 온도를 말한다.

[0059] 용어 "금속간 화합물" 또는 "금속간화합물 종" 은 그것의 구성성분 금속들의 구조가 다른 뚜렷한 구조를 갖는, 특정 비율의 2개 이상의 금속 원자로 구성되는 고체 물질을 말한다.

[0060] 용어 "벌크 저항률"은 "벌크(in bulk)상태인," 즉, 형태나 크기에 상관없는, 재료의 고유 전기 저항을 말한다.

[0061] 본원에서 사용된 "접착제" 또는 "접착제 화합물" 은 2개의 물품을 함께 부착 또는 결합할 수 있는 어떠한 물질을 말한다. "접착제 조성물" 또는 "접착제 조제물"의 정의에 내포된 것은 조성물 또는 조제물이 한가지 이상의 종들, 성분 또는 화합물의 조합 또는 혼합물이며, 이것은 다른 재료들과 함께 접착제 모노머, 올리고머, 및/또는 폴리머를 포함할 수 있다는 사실이며, 반면에 "접착제 화합물" 은 이를테면 접착제 폴리머 또는 올리고머와 같은 단일 종들을 말한다. 좀더 구체적으로는, 접착제 조성물은 혼합물중의 개별 성분들이 혼합물이 만들어지는 본래의 개별 성분들의 화학적 및 물리적 특성을 보유하고 있는 경화되지 않은 혼합물을 뜻한다. 접착제 조성물은 보통 가단성이며, 그것이 또다른 물품에 결합될 수 있도록 물품에 도포될 수 있는 액체, 페이스트, 겔 또는 또다른 형태가 될 수 있다.

[0062] 재료의 유전 손실은 "탄젠트 델타" 라고 일컬으며, 이 양의 역은 "성질 계수(Quality Factor)", "Q 계수" 또는 "Q." 라고 호칭된다.

[0063] "경계 열저항," 으로도 또한 알려진 "계면의 열저항"은 열 흐름에 대한 계면의 저항성의 척도이다.

[0064] 표준 과도적 액상 소결 분말 야금에서는, 비교적 낮은 융점 (LMP) 금속 합금과 비교적 높은 융점 (HMP) 금속이 미립자 형태로 혼합된다. LMP 합금내의 적어도 하나의 원소는 HMP 금속과 반응한다. 온도가 가공처리 온도로 상승되면, LMP 합금 입자 유형들은 용융된다. 이러한 전이는 시차 주사 열량측정법 (DSC)에서 흡열 발생으로서 관찰될 수 있다. LMP 합금 내의 반응성 원소는 그후 수용성 HMP 금속과 반응하여 금속간 화합물을 형성하고, 잔류 LMP 합금 구성성분들은 새로운 합금 조성물을 형성한다. 금속간화합물 종들의 형성은 DSC에 의해 발열 발생으로서 관찰될 수 있다. 이와 같이, 전형적인 TLPS DSC "특징(signature)"는 흡열과 뒤이은 발열이다. LMP 합금 및 수용성 HMP 금속으로부터 반응성 원소의 확산과 반응은 반응 물질이 완전히 고갈되어, 더이상 공정 온도에서 용융된 상이 존재하지 않을 때까지 또는, 반응이 혼합물을 냉각시킴으로써 켄칭(quench)될 때까지 계속된다. 냉각 후에, 본래의 융용 온도를 훨씬 넘어서는, 차후의 온도 익스커션은 혼합물의 본래 용융 특징을 재현하지 않는다. 이것은 전형적인 낮은 온도 가공처리 후 과도적 액상 소결된 금속 혼합물의 "특징"이다.

[0065] 그러나, 위에서 시사한 바와 같이, TLPS 은 LMP 금속과 HMP 금속의 비율에 의해 제한되며, 그것 중 하나는 금속간화합물 종들로의 가공처리 동안에 고갈될 수 있다. 종래의 단일 LMP 합금 TLPS 조성물에서는, LMP 금속이 과잉일 때는 덜 바람직한 성질을 갖는 잔류 캐리어 금속 (예를 들어 Bi)이 또한 가공처리된 혼합물내에 더 큰 비율로 존재한다. 반대로, HMP 금속이 과잉일 때는, 일단 합금내의 LMP 금속이 고갈되면, HMP 금속과 LMP 금속 사이에서 추가의 금속간 화합물을 형성하는 능력이 소진되었다.

[0066] 본 발명은 합금들을 블렌딩 또는 혼합함으로써, 형성되는 바람직한 금속간 종들의 양을 최대화하면서, 최종 가공처리된 TLPS 망상내에 덜 바람직한 성질을 갖는 잔류 캐리어 금속(예를 들어 Bi)이 비율이 제어될 수 있다는 관찰에 근거한다. 더욱이, 최종 TLPS 망상에 존재하는 잔류 합금의 성질은 최적화되어, 예를 들어, 동시에 열적 및 기계적 응력에 보다 저항력이 있는 덜 견고한 망상을 산출할 수 있다. 제어된 조제물의 예상치못한 이점은 다른 재료에 부착될 때 CTE 부조화 응력을 흡수할 수 있는 능력을 갖는 특정 야금 망상을 형성한다는 점이다.

[0067] 본 발명에 따라 형성된 야금 망상은 전기 구조물 내에서 전기적으로, 열적으로 및/또는 기계적으로 연결하는 요소들에 유용하다. 본 발명의 조성물이 유용한 어플리케이션의 예는 반도체 다이를 패키징 요소들에 연결하는 것, 패키징된 반도체 부품을 인쇄 회로 기판에 연결하는 것, 다른 별개의 성분들을 전자 기판에 연결하는 것, 스택된 다이 사이에 회로 트레이스로서 연결을 형성하는 것, 전자 기판에 홀을 채우는 것, 인쇄 회로 기판 및/또는 반도체 패키지에서 회로 층들을 상호 연결하는 것, 태양 전지판용 수집 그리드를 형성하는 것, 전기적으로 전도성인 기둥, 원기둥 또는 칼럼을 형성하는 것, 전기 서브시스템을 개재 구조를 통해 전기적으로 상호연결시키는 것 등이다.

[0068] TLPS 은 또한 고-융점 금속 분말, 저-융점 합금 분말 및 영구적 접착제-플럭스 폴리머 시스템을 포함하는, 유기-금속성 전도성 조성물을 포함한다. 이러한 TLPS 조성물은 예를 들면, TLPS 조성물의 패턴화 부착을 형성하고, 그다음 동시에 그 조성물을 상대적으로 낮은 온도에서 소결 및 경화함으로써 인쇄 회로 위에 전도성 경로를 형성하는데 채용된다. 가열하는 동안, 접착제-플럭스 폴리머 시스템은 금속 분말을 플럭싱(flux)하여, TLPS 가

일어날 수 있게 한다. 가열 후에는, 접착제-플럭스는 그 결과로 생긴 금속 산화물을 화학적으로 결합시키고, 그들을 무해하게 만든다. 이러한 이유때문에, 이들 조성물은 산화, 부식 또는 열팽창 및 수축으로 인한 전도성 저하의 기회가 거의 없이, 양호한 전기 전도성을 제공한다.

[0069] 가공처리된 종래의 TLPS 조성물의 마이크로구조는 새로 형성된 합금과 금속간화합물의 하나 이상의 "쉘(껍데기)"를 갖는 고융점 금속의 입자들의 금속성 망상으로서 나타나며, 이것은 본래의 저-융점 합금의 비-반응성 일부분에 의해 상호연결된다(도 1 참조). 금속성 망상 구조의 개방 구역은 경화된 중합의 바인더에 의해 일반적으로 채워진다. 금속간 쉘의 비율이 충분하고 및/또는 잔류 저-융점 합금은 한정되어 있을 때, 도 1, 패널 A에서 보이는 바와 같이, 금속간화합물은 함께 성장하고 용해되어 상호연결된 망상을 형성할 수 있다. 잔류 저-융점 합금이 초과량일때는, 도 1, 패널 B에서 보이는 바와 같이, 그것은 인접한 금속간/원소의 고-용융점 금속 입자들 사이에서 브릿지를 형성할 수 있다.

[0070] 단일의 고융점 금속이 선택적 금속 첨가제의 존재하에서 단일 저-융점 합금과 반응하는 종래의 TLPS 조성물과는 대조적으로, 본 발명의 TLPS 조성물에서의 반응성 금속은 높은 상업상 유용성을 갖는 재료를 최대한 활용하고 TLPS 반응의 완료시에 최적화된 야금 망상을 제조하기 위해, 다양한 공급원으로부터 도입될 수 있다. 본 발명의 TLPS 조성물에서, 제 1 반응성 금속 (또는 금속들)과 제 2 반응성 금속 (또는 금속들)은 조성물에 실질적으로 원소 형태로 또는 합금으로서 존재할 수 있으며, 본 발명의 일부 양태에서는, 하나 이상의 유형의 입자들 위에 코팅으로서 존재할 수 있다. 제 1 반응성 금속과 제 2 반응성 금속 사이의 반응은 가열할 때 형성되는 새로운 합금 또는 금속간 종들로의 제 1 금속의 부분적 또는 완전한 소비 중의 하나를 야기할 수 있다. 형성되는 새로운 합금 및/또는 금속간 종들의 수와 타입(들)은 금속성 구성성분, 그들의 상대적 비율, 입자 크기 분포 및 공정 온도의 선택에 의존한다. TPLS 반응 후에 남아있는 잔류 성분들(즉, 제 2 반응성 금속과 그것의 합금)도 또한 이들 인자들에 의존적이다. TLPS 조성물로부터 형성된 결과의 망상을 최적화하기 위해서, 본 발명은 가공처리된 금속성 구조 내에서 다중 최종 산출물을 달성하기 위해 한가지 이상의 제 1 반응성 금속 및/또는 한가지 이상의 제 2 반응성 금속의 사용을 제공한다.

[0071] 따라서 본 발명은 하기의 성분들을 포함하는 입자 혼합물 조성물을 제공한다:

[0072] A. 조성물 중의 금속 입자들의 총 질량 기준으로, 최소한 하나의 제 1 반응성 금속을 포함하는 약 35 질량% 에서 약 60 질량% 사이의 제 1 금속성 입자 성분;

[0073] B. 온도 T_1에서 제 1 반응성 금속과 금속간 종들을 형성하는 최소한 하나의 제 2 반응성 금속을 포함하는 제 2 금속성 입자 성분(이때 금속간 종들은 T_1보다 적어도 10℃ 위의 최저 녹는점을 가진다)

[0074] 여기에서 제 2 금속성 입자 성분은 최소한 하나의 제 1 금속의 모두를 금속간 종들로 완전하게 변환시키는데 필요한 양을 넘어서는 초과량의 최소한 제 2 금속을 포함하며; 제 2 금속성 입자 성분은 최소한 하나의 제 2 금속과 캐리어의 합금의 최소한 약 10 질량% 를 포함하고, 이때 합금은 T_1에서 용융한다.

[0075] 본 발명의 실행에 있어서, 제 1 반응성 금속(들), 제 2 반응성 금속(들), 캐리어 금속들 및 선택적으로, 금속성 첨가제는 과도적 액상 소결 반응의 생성물이 예정된 어플리케이션을 위해 예컨대, 열적으로 안정적인 저항성, 연성, 높은 전기 및 열 전도성, 주변을 둘러싸는 재료와 유사한 열팽창 계수 등과 같은 속성들의 최적 조합을 가질 수 있도록 선택된다.

[0076] **제 1 반응성 금속 성분**

[0077] 본원에서 "**제 1 금속**"으로 불리는 제 1 반응성 금속은 보통 고-용융점 금속 또는 고-용융점 금속들의 조합이다. 성분 A 는 따라서 단일 금속 또는 금속들의 조합이 될 수 있다. 조합을 달성하기 위해서, 다른 금속들의 입자들은 블렌드되어, 예를 들면, 특정한 비율로 금속들의 원하는 조합을 제조할 수 있다. 특정 실시예에서, 제 1 반응성 금속은 구리, 귀금속, 또는 이들의 조합이다. 일부 실시예에서는, 대안의 금속이 특정한 어플리케이션에 대해(예를 들어 레지스터) 단독으로 구리 및/또는 귀금속들과 조합하여 유용할 수 있다. 구리는 비교적 저렴하고, 풍부하며, 회로 소자들에 보통 사용되는 야금과 화합가능하며, 1000℃를 초과하는 녹는점을 가지고, 연성이며, 다양한 분말 형태로 쉽게 이용가능하고, 뛰어난 전기 및 열적 전도체이다. 실버, 금, 백금, 인듐 및 갈륨도 또한 본 발명의 조성물에 사용에 특별히 고려된다. 이러한 금속들은 구리 입자가 차후의 제조 프로세스(예를 들어 구리 에칭)에 취약한 어플리케이션이나 또는 앞서말한 귀금속의 사용이 플럭스의 필요성을 줄임으로써 실질적으로 전체 금속 적재를 증가시키는 경우에 특히 유용할 수 있다. 본 발명의 특정 양태에서, 제 1 반응성 금속은 알루미늄, 아연, 니켈, 주석, 비스무트 또는 안티몬을 단독으로 또는 앞서 언급한 금속들과 조합하

여 포함할 수 있다.

[0078] **제 2 반응성 금속**

[0079] 본원에서 "**제 2 금속**" 으로 또한 언급되는 제 2 반응성 금속은 보통 저융점 금속 또는 저융점 금속들의 조합, 및/또는 그것의 합금이다. 성분 B는 단일 금속, 금속 합금 또는 금속들의 조합 및 그것의 합금들이 될 수 있다. 조합을 얻기 위해서는, 다른 금속들과 금속 합금들의 입자들을 블렌딩하여, 예를 들면, 금속들과 금속 합금들의 원하는 조합을 특정한 비율로 제조할 수 있다.

[0080] 제 2 반응성 금속은 원소 또는 합금 형태의 Sn, Bi, Pb, Cd, Zn, Ga, In, Te, Hg, Tl, Sb, Se 및 Po 중 어느 한가지 또는 조합이 될 수 있다. 다른 원소 금속 및 그것의 합금을 함유하는 조성물이 본 발명에 의해 또한 포함되며, 이때 원소 제 2 금속이 제 1 반응성 금속 또는 금속들과 반응성이다. 제 2 금속들의 원하는 조합은 예를 들면, 쉽게 이용가능한 원소 금속들과 금속 합금들의 조합을 혼합시킴으로써 달성될 수 있다. 제 2 반응성 금속을 함유하는 제 2 반응성 금속(들) 및/또는 합금(들)의 조합은 선택된 공정 온도 T_1에서 용해될 최소한 한가지 타입의 입자를 야기하며; 그렇게 함으로써 제 2 반응성 금속을 TPLS 조성물의 다른 구성성분들과의 상호작용에 이용가능하게 만든다. 본 발명의 TLPS 조성물들에 결합될 때는, 합금 및 원소 형태의 제 2 반응성 금속은 결합되어 원하는 합금 조성물을 제자리(인사이투: in situ) 형성시킨다.

[0081] 제 2 반응성 금속을 함유하는 성분 B 입자들의 블렌드의 주요한 요건은 입자들의 최소한 일부분이 공정 온도, T_1에서 용융되며, 이는 조성물 중의 어떠한 폴리머의 유리화에 앞서, 입자 블렌드 내의 반응성 종들의 전체 수량을 제 1 반응성 금속과의 반응에 이용가능하도록 만든다는 것이다.

[0082] 유리하게는, 더 고온에서 용해하는 금속들 및/또는 합금들이 공정 온도에서 용해되는 합금 조성물에 가용성이라는 조건하에서, 본 발명의 TLPS 조성물에 존재하는 제 2 금속 및/또는 그것의 합금들의 모두가 계획된 공정 온도보다 아래에 녹는점을 가져야만 하는 것은 아니다. 제 2 반응성 금속을 함유하는 미립자 종들의 최소한 10%가 용융될 때, 제 2 금속이 제 1 반응성 금속과의 반응에 의해 고갈되는 동안에, 제 2 반응성 금속 모두는 용융된 제 2 금속 합금의 재생을 통해 이용가능하다는 것이 실험적으로 결정되었다. 제 2 금속을 함유하는 2가지 이상의 다른 타입의 입자들의 블렌드를 함유하는 조성물의 신뢰성 분석을 통해, 심지어 소량의 제 2 금속 원소가 모든 제 1 반응성 금속(들)을 금속간화합물로 완전히 변환시키는데 요구되는 양보다 초과량으로 존재하는 경우, 잔류 제 2 금속은 잔류 캐리어 요소들과 합금화되어 남아있다는 것이 추가로 밝혀졌다. 그러한 조성물은 다양한 써멀 익스커션을 통해, 전기 저항성 안정성의 상당하고 실질적인 뜻밖의 향상을 나타낸다. 특정 이론에 구속되지 않기를 바라면서, 이러한 작은, 영구적 합금 상은 전형적인 열적 사이클링 조건 중에 용융되고 응력 싱크(sink)를 작용시켜 망상을 자기-회복하게 한다고 현재 생각된다. 이러한 특성은 또한 TLPS 망상과 다양한 접착면들 사이의 열팽창 계수의 차이로 인한 응력을 완화시키는데 있어서 유익하다. 그러므로, 한가지 양태에서, 좀 발명의 TLPS 조성물은 T_1에서의 가공처리와 제 1 반응성 금속 모두가 금속간화합물로 변환된 후에 잔류 제 2 금속-합금 상을 제공하는 비율의 금속성 구성성분을 갖는다.

[0083] **납이 들어있지 않은 조성물**

[0084] 본 발명의 특정 실시예에서 TLPS 조성물과 그것으로부터 가공처리되어 그 결과로 생기는 망상에는 납이 없다. 이러한 실시예에 따르는 적합한 반응성 제 2 금속 및 제 2 금속 합금의 선택은 특히 어렵다. 이 도전과제에 대한 첫번째 제한적 제약은 공정 온도이다. 전자장치 어플리케이션에서 가장 유용한 TLPS 조성물의 공정 온도는 전자 물품 또는 다른 어셈블리의 제조에 사용되는 다른 재료들이 손상되지 않도록 충분히 낮아야 한다. 전자 물품이 중합 성분들을 포함하는 경우에 이 온도는 보통 약 260℃ 이하이다. 따라서 반응성 제 2 금속에 대한 후보들은 주석, 비스무트, 납, 갈륨, 인듐, 및 아연을 포함하지만, 이들중 어떤것도 단독으로는 완벽한 선택이 아니다. 원소 및 합금화 납은 독성 때문에 배제된다. 원소 및 합금화 갈륨과 인듐은 고가이며 쉽게 구할 수 없다. 원소 및 합금화 아연은 여러 통상적인 회로 마감(finishes)들과 잘 맞지 않는다. 대부분이 주석으로 구성된 합금은 원하는 공정 최대값을 초과하는 녹는점을 가지며, 만약 구리 또는 귀금속 입자들과 함께 사용한다면, 배타적인 TLPS 최종 산출물로서 취성 금속간화합물을 형성할 것이다. 게다가, 그러한 조성물은 주석 위스커를 형성할 잠재가능성이 있다.

[0085] 물론 대등한 이들 속성들이 다른 원소들의 첨가에 의해서 향상될 수 있긴 하지만, 비스무트와 주석의 합금이 적합하며, 속성(자질)들의 최상의 종합적인 조합을 제공할 수 있다. Sn/Bi 합금은 미립자 형태로 합리적인 비용으로 쉽게 이용가능하다. 가장 일반적인 비스무트-주석 합금의 녹는점은 전자장치 어플리케이션에 대한 제한허용치보다 상당히 아래인, 약 135℃ 내지 약 200℃의 범위 내에 있다. 비스무트-주석 합금의 주석과, 주석이 구

리와 반응할 때 형성된 금속간 화합물은 모두 매우 양호한 전기 및 열 전도체이다. 뿐만 아니라, 잔류 원소 비스무트와 Sn/Bi 합금과 구리와의 TLPS 반응에 의해 형성된 구리-주석 금속간화합물은 모두 전자장치 어플리케이션에서의 차후의 열적 가공처리와 테스팅의 전형적인 범위에 속하지 않는 녹는점을 갖는다. 주석과 비스무트는 독성으로 간주되지 않으며 모든 전형적인 금속 회로 마감(finishes)과 융화가능하다.

[0086] 유감스럽게도, 비스무트와 구리-주석 금속간화합물은 둘다 취성이고 따라서 기계적 응력에 노출될 때 손상되기 쉽다. 게다가, 원소 비스무트는 불량한 전기전도체이며 매우 불량한 열 전도체이다. 만일 초기에 195℃ 아래에서 가공처리된다면, TLPS 반응은 합금의 조성이 80 질량% 비스무트에 도달할 때 스스로 소멸(self-quench)할 것이다. 195℃가 넘는 차후의 써멀 익스커션은 잔류 80 질량% 비스무트 합금의 용해의 원인이 되며, TLPS 반응은 계속된다. 가공처리 동안에 이러한 변화를 견뎌낼 수 있지만, "완성된" 물품에서 용납할 수 없을 정도로 불안정하게 될 수 있다. 고온 저장과 열적 쇼크 모두 중에, 비스무트/주석 합금과 구리 입자와 함께 생성된 물품에서의 저항 변화는 분명하다. 잔류 주석-납 합금의 녹는점이 전형적인 열적 노출보다 훨씬 위에 있기 때문에, 이들 변화는 납/주석 합금 및 구리 입자들로 제조된 물품에서는 관찰되지 않는다. 더욱이, 납은 꽤 연성이며 열-기계적 응력을 흡수할 수 있다.

[0087] 본 발명은 구리 또는 귀금속과 조합되는 비스무트/주석 합금의 약점들은 최소화하면서 유익한 성질들을 이용할 수 있도록 해주는 조성물과 방법을 제공한다. 이 약점들 중에는 비스무트의 낮은 전기 및 열 전도성과, 취성이 있다. 따라서, TLPS 조성물에서는 비스무트의 비율을 최소화하는 것이 바람직하다. 비스무트를 잔류, 후(post)-TLPS 합금을 보다 연성 및/또는 전도성으로 만들어주는 다른 금속들과 조합하는 것이 바람직할 수 있다. 이것은 더 높은 비율의 주석 또는 공융, 및/또는 쉽게 이용가능한 다른 비스무트/주석 합금에서는 발견되지 않는 추가의 금속들을 갖는 합금 조성물을 만듦으로써 성취될 수 있다. 원하는 원소들을 원하는 비율로 함께 제련함으로써 맞춤제작 합금을 생성하는 것이 이론적으로는 가능하다. 하지만, 실제로는 특정한 비율의 3가지 이상의 원소를 갖는 균질한 금속성 입자를 제조하는 것이 어려울 수 있다. 게다가, 시중에서 입수가능한 합금을 이용하는 것이 훨씬 더 간단할 것이다. 따라서, 본 발명은 다양한 합금과 원소 형태의 주석, 비스무트 및 다른 금속들을 블렌딩하여 특정한 야금 조성물을 얻음으로써, TLPS 조성물에 존재하는 구성성분 원소들을 맞춤제작하고자 하는 목표를 달성한다.

[0088] 비록 주석과 비스무트의 합금으로 예시되었지만, 특정한 마이크로구조를 갖는 원하는 TLPS 조성물을 달성하기 위해, 다양한 합금과 금속 입자들을 블렌딩하는 본 발명의 개념은 다른 금속 시스템과 어플리케이션에도 폭넓게 적용될 수 있는 것으로 이해된다.

[0089] 본 발명의 TLPS 조성물은 조성물의 가공처리 동안에 몇가지 안정적인 TLPS 생성물이 형성되도록 하는, 특정한 비율의 제 1 금속 또는 금속들의 조합, 제 2 금속 또는 금속들의 조합, 캐리어 금속 및 첨가제를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서, TLPS 조성물은 제 2 금속의 비율이 충분하여, 조제물 중의 모든 제 1 금속이 남아있는 초과량의 제 2 금속과의 금속간 종들로 완전히 변환될 수 있도록 제조된다. 이 실시예의 특정 양태에서, 잔류 제 2 금속의 비율은 금속간화합물-함유 TLPS 생성물 사이의 잔류 합금 브릿지가 약 120℃ 내지 220℃이 될 수 있는 넓은 범위에 걸쳐 용융된 상태로 남아있도록 하는 것이다.

[0090] 그러므로, 일부 양태에서, 본 발명은 제 1 금속을 가장 열역학적으로 안정적인 금속간화합물로 변환시키기에 충분한 것을 초과하는 제 2 금속의 비율을 더욱 필요로한다. 따라서, 과잉량의 제 2 금속은 T_1에서 잔류 용융상으로 남아있도록 하는, 이를테면 캐리어 금속과 같은 조성물중의 하나 이상의 다른 원소들과 합금화된다.

[0091] 이와 같이 설명된 금속성 TLPS 조성물은 예컨대 토너로서 화염 스프레잉과 같은 어떠한 이용가능한 방법에 의해 도포되거나, 또는 차후의 이동을 위한 캐리어에 부착되는 열적 또는 전기적 인터커넥션의 생성에 채용될 수 있다. 부착을 위한 원하는 특성을 달성하기 위해서, 나노입자와 같은 첨가제, 그래파이트와 같은 금속성 윤활제, 또는 유기금속성 종들이 첨가될 수 있다. 이러한 방식으로 TLPS 금속 혼합물의 사용은 제 1 금속이 귀금속일 때 특히 효과적이다.

[0092] 코팅, 스크린-프린팅, 스텐슬 인쇄, 디스펜싱 등을 필요로하는 어플리케이션에서, TLPS 조성물은 유기 비히클을 더 포함할 수 있다. 유기 비히클은 TLPS 조성물의 부착을 도와주는 용제 및/또는 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 유기 비히클은 특히 최소한 하나의 제 1 금속이 귀금속이 아닐 때, 제 1 금속을 함유하는 금속성 입자들의 표면을 세척하기 위한 플럭스를 포함한다. 이러한 조성물은 가공처리하는 동안에 휘발이 실현가능하지 않을 때 (예를 들어 임베디드 바이어스에서), 플럭스를 자가-불활성화하는 수단을 또한 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 본 발명의 조성물은 조성물을 비-금속성 표면에 부착하기 위해, 이를테면 열가소성 폴리

머와 같은 접착제를 포함할 수 있다. 열가소성 물질은 T_1에서 가공처리하기에 앞서 본 발명의 TLPS 조성물을 선결된 형태로 형성하는 것이 바람직한 경우에 또한 포함될 수 있다. 다른 실시예에서는, 반응하여 결과로 생기는 TLPS 금속성 망상을 상호침입하는 폴리머 망상을 형성하는 폴리머 전구체가 포함될 수 있다. 주의하여 제작된 금속성 망상의 최종 마이크로구조에 맞추어, 특정한 부착, 가공처리, 접착 또는 다른 성능 특성을 충족시키기 위한 어플리케이션의 필요조건에 따라 유기 구성성분을 선택할 수 있다.

[0093] 위에서 설명한 바와 같이, 하나 이상의 비-귀금속을 포함하는 조성물은 일반적으로 플럭스의 첨가를 필요로할 것이다. 플럭스는 금속의 표면으로부터 산화물을 제거하는데 유용한 것으로 당업자에게 알려진 어떠한 작용제 또는 화합물이 될 수 있다. 플럭스 그자체 및/또는 어떠한 반응 생성물은 따라서 T_1에서 휘발성이거나 또는 T_1에서 실질적으로 비-휘발성이다. 예컨대 인쇄 회로 트레이스 또는 EMI 차폐 코팅과 같이, 구속받지 않은 자유로운 포맷으로 본 발명의 조성물이 채용되는 어플리케이션에서, 휘발성 플럭스 및/또는 반응 생성물이 유리하게 채용되어, 전체 금속 적재와 따라서 가공처리된 조성물의 전기 전도성을 증가시킬 수 있다.

[0094] 플럭스로서 사용에 고려되는 재료에는 카복실산, 무기 산, 알칸올아민, 페놀, 로진, 등이 포함된다. 본 발명의 특정 양태에서는, 플럭스는 알칸올아민, 카복실산, 페놀 또는 그것의 혼합물이다.

[0095] 반도체 다이 부착 어플리케이션에 TLPS 조성물을 사용하려는 이전의 시도들은 대체적으로 성공을 거두지 못했다. 이제까지 개발된 TLPS 조성물은 다이의 배치 후에, 주어진 작은 노출된-표면-대-부피 비의 조성물을 제거하는 것이 매우 어려운 것으로 판명된, 상당한 비율의 용제를 포함한다. 가공처리 중에 실질적인 공동(voiding)을 피하기 위해 압력이 필요하였고, 이것은 전형적인 다이 접착 가공처리 방법으로부터의 분명한 이탈이다. 화학적으로 보호된 가교제, 수지 및 모노머 성분들이 비례해서 증가된 용제-없는 재료를 만들어내려는 시도들은 또한 실질적인 공동을 야기하였다.

[0096] 본원에서 설명된 블렌딩된 금속 접근법으로부터 영감을 얻어, 블렌딩된 유기 비히클 접근법이 또한 연구되었다. 일련의 실험은 TLPS 반응을 반응성 제 1 금속의 주어진 입자 크기 분포와 비율에 대해 완료쪽으로 추진시키는데 필요한 플럭스 활성의 하한을 규명하였다. 두번째 세트의 실험은 매우 다양한 카복실산 함유, 페놀 함유 및 3차 아민 함유 화합물이 플럭스로 사용하는데 고려될 수 있음을 규명하였다. 휘발성 성분으로서 플럭스를 제거하는 것이 불가능하거나 현실성이 없는 경우에는, 플럭스 성분들을 중화하고 고정화하기 위한 모노머 또는 수지를 충분한 양으로 혼입할 수 있다. 예를 들면, 플럭스 성분들은 모노머나 수지와 잠재적으로 반응성인 작용기를 함유할 수 있다. 염을 형성하는 3차 아민과 화합된 산성 부분(성분)의 조합을 사용하여, 심지어 TLPS 조성물의 금속 및 금속 산화물의 존재하에서도, 플럭스를 모노머 또는 수지에 잠재적으로 반응성으로 만들 수 있다. 이 경우에는, 모노머 및/또는 수지가 플럭스내의 산 및/또는 아민 성분들과 반응하고 중화시키고 고정화시키는데 충분한 양으로 존재함으로써, 플럭스-경화 서브시스템을 형성한다. 특정한 TLPS 조성물에 필요한 플럭스-경화 서브시스템의 비율은 플럭싱을 필요로하는 조성물중의 반응성 제 1 금속의 표면적으로부터 직접 유도될 수 있다. 일단 이 수준이 어떠한 특정한 플럭스-경화 시스템과 야금에 대해 확립되면, 바인더의 나머지, 보통 최소한 절반은 플럭스-경화 서브시스템과 협동-반응하거나 또는 그것과 단지 혼화성이 있는 다양한 재료들중에서 선택될 수 있다.

[0097] 블렌딩된 비히클 접근법 (3 파트 카복실산/알칸올아민 염, 2 파트 비스페놀 F 에폭시 수지, 5 파트 지환족(cycloaliphatic) 에폭시 수지, 미량 양이온 촉매)를 사용하여, 4 mm 편평 구리 사각형과 밑에있는 더 큰 구리 사각형 사이에 실질적으로 공극-없는 결합이 얻어졌다. 이들 파트에 대한 다이 전단 시험 결과는 유기 다이 접착 재료에 대해 일반적으로 보고된 것들보다 더 우수하였고, 반면 열적 전도성 측량 또한 실질적으로 개선되었다.

[0098] 그러므로, 영구적 유기 비히클이 유리한 어플리케이션에서 (예를 들어 실질적으로 폐쇄된 어플리케이션, 비-금속성 접착면에 접착을 필요로하는 어플리케이션, 높은 열-기계적 응력 어플리케이션), 그리고 플럭스가 요구되는 경우에 (예를 들어 제 1 반응성 금속이 비-귀금속을 포함할 때) 본 발명의 조성물은 유리하게는 카복실산 및 또는 페놀 작용성을 갖는 것들; 및 각각의 3차 아민 작용기가 그 결합된 카복실산과 페놀 기의 약 50% 내지 약 150%과 쌍을 이룬 기(group-for-group)인 3차 아민 작용성을 갖는 것들 중에서 선택된 최소한 하나의 화합물을 포함하는 경화성 플럭스 시스템을 포함한다. 이러한 경화성 플럭스 시스템은 또한 플럭스를 화학적으로 고정화하는데 충분한 양으로 최소한 하나의 반응성 모노머, 폴리머 또는 수지를 포함한다. 상기 경화성 플럭스 시스템은 선택적으로, 이를테면 용제와 같은 희석제; 하나 이상의 수지들과 적절한 경화제 및/또는 촉매의 혼합물을 포함할 수 있는, 경화성 플럭스 시스템과 혼화성이 있고 협동-반응성인 수지 시스템; 모노머(들); 수지 시

스템(들); 또는 혼화성이거나 또는 경화성 플럭스 시스템 전역에 분산될 수 있지만, 그것과 협동-반응성은 아닌, 또다른 중합의 성분(들)을 포함한다.

[0099] 본 발명에 따르는 플럭스 시스템에서 카복실산과 페놀 함유 부분(성분)은 주로 반응성 제 1 금속을 플럭스하는 역할을 한다. 사용에 적절한 분자는 모노머의, 올리고머 또는 중합의 성질이 될 수 있다. 특정 실시예에서, 플럭스는 전반적인 유기 매트릭스 그리고 특히 반응성 모노머, 폴리머 또는 수지와 효율적인 타이인(tie-in)을 촉진시키는 하나 이상의 작용기를 가질 수 있다. 플럭스로 사용에 고려되는 분자 종들은 카복실산 및/또는 페놀 작용성이 아닌 작용기를 포함할 수 있다. 다중 분자 종들은 함께 블렌딩되어 플럭스 활성과 이를테면 점도, 다른 시스템 성분들과의 혼화성, 매끄러움(lubricity), 다른 유기 성분들과의 반응성 등과 같은 다른 특성의 최적 균형을 만들어낼 수 있다. 각각의 카복실산 및/또는 페놀 작용에 대한 산 강도와 당량 둘다, 제 1 반응성 금속의 주어진 표면적에 필요한 양을 결정할 것이다. 추가의 작용기는 물론이고, 카복실 및 페놀 작용성 모두를 갖는 모노머와 올리고머 종들의 블렌드가 현재 바람직하다.

[0100] 3차 아민은 반응성 제 1 금속과 어떠한 금속성 접착면을 위한 플럭스로서 역할을 한다. 이들은 금속 및 금속 산화물의 촉매 효과로 인해 다른 유기 성분들과의 시기상조의 반응을 예방하기 위해서 앞서 언급한 카복실산 작용성을 갖는 염 형태로 채용될 수 있다. 이러한 3차 아민 염은 따라서 조성물이 열적으로 가공처리될 때까지 화학적으로 보호된 종들을 형성한다. 3차 아민 종들은 모노머, 올리고머 또는 폴리머가 될 수 있고, 최적 효과를 얻기 위해 하나 이상의 분자들의 조합을 사용할 수 있다. 3차 아민 작용성은 또한 무수물이 트리에탄올아민과 반응하여 모노-에스테르-산을 형성하는 경우와 같이, 단일 분자에 존재할 수 있다. 플럭스로서의 그것의 효력과 그것의 편리한 액체 형태 때문에, 트리에탄올아민은 현재 바람직한 3차 아민이다.

[0101] 모노머, 폴리머 또는 수지 종들은 카복실산과 페놀 함유 부분과 반응하고 효과적으로 고정화할 수 있는 어떠한 종들이 될 수 있다. 이러한 요건을 만족시키는 종들은 이것으로 한정되지는 않지만, 에폭시, 페놀릭, 노발락(페놀 및 크레졸 둘다), 폴리우레탄, 폴리이미드, 비스말레이미드, 말레이미드, 시안산염 에스테르, 폴리비닐 알코올, 폴리에스테르 및 폴리우레아를 포함한다. 다른 종들은 카복실산 또는 페놀 함유 부분과 반응성이 되도록 개질될 수 있다. 이러한 종들의 예는 아크릴, 고무 (부틸, 니트릴, 등), 폴리아미드, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르, 폴리설폰, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리실록산, 폴리비닐 아세테이트/폴리비닐 에스테르, 폴리올레핀, 시아노아크릴레이트 및 폴리스티렌이다. 일반적으로, 만약 종들이 하기의 작용기들 중 최소한 하나를 함유하도록 개질될 수 있다면, 어떠한 모노머, 폴리머 또는 수지 종들은 본 발명에서 작용할 것이다 : 무수물, 카복실산, 아미드, 이미드, 아민, 알코올/페놀, 알데히드/케톤, 니트로 화합물, 니트릴, 카바메이트, 이소시안산염, 아미노 산/펩티드, 티올, 설폰아미드, 세미카르바존, 옥심, 하이드라존, 시아노히드린, 우레아, 인산 에스테르/산, 티오인산 에스테르/산, 포스폰 에스테르/산, 아인산염, 포스폰아미드, 설폰 에스테르/산 또는 중합을 위한 반응성 부위로서 작용하는 것으로 당업자들에게 알려진 다른 작용기들. 예를 들면, 폴리올레핀은 그것이 결합을 위한 반응성 부위가 없고 불량한 접착제 성질을 가지기 때문에, 본 발명에서의 수지로서 적합하지 않을 것이다; 그러나, 에폭시 말단형 폴리올레핀은 플럭스-경화제의 산성 기와 매칭될 때 잘 작용한다. 다작용기 에폭시 수지가 바람직하다.

[0102] 바인더는 부착(deposition)의 방법, 가공처리 방법, 접착력, 가공처리 후에 벌크 조성물의 벌크 기계적 특성 등에 대하여, 유기 비히클을 어플리케이션의 특정한 요구조건을 충족시키도록 조정하는 역할을 한다. 예를 들어, TLPS 조성물이 필름으로 주조되는 어플리케이션에서는, 용제의 대부분이 바람직할 수 있다. 이와는 대조적으로, TLPS 조성물이 디스펜스되고 2개의 접착면 사이에 즉시 샌드위치되는 어플리케이션에서는, 용제의 포함이 바람직하지 않다. 합쳐지는 접착면들이 둘다 납땜-습윤성 표면과 함께 금속화되는 어플리케이션에서는, 바인더 시스템의 접착제 특성은 무시할 수 있을 것이다. 대조적으로, 접착면 중 하나가 금속화되지 않는 어플리케이션에서는, 바인더의 접착제 특성아 꽤 중요할 것이다. 유사한 조성물은 응력 완화, 점도, 가용 시간(pot-life)에 대해 준비될 수 있다.

[0103] 본 발명의 경화성 플럭스 시스템의 사용에 고려되는 용제는 건강 또는 환경적 위험 때문에 실질적인 규제의 대상이 되지 않고, 부착 및 가공처리 방법에 적절하며, 본 발명 조성물중의 다른 유기 구성성분들과 양용할 수 있는 어떠한 용제를 포함한다.

[0104] 본 발명에서 사용에 고려되는 협동-반응성 수지 시스템은 잠재적 경화제 또는 촉매가 수지를 경화하기에 충분한 양으로 또한 제공된다는 조건하에서는, 경화성 플럭스 시스템의 일부로서 사용에 고려되는 모든 것들을 포함한다. 이 경우에, 수지라는 용어는 모노머, 올리고머 또는 중합의 분자 형태인 반응성 화합물을 포괄한다. 열적으로 활성화된 금속성 촉매와 지환족 에폭시 수지가 현재 바람직하다.

[0105] 예상되는 비-협동-반응성 수지 시스템에는 산 함유 부분을 갖는 것들 및 경화성 플럭스 시스템의 수지 시스템과는 대부분 호환성이 없는 화학적 메카니즘에 의해 경화하는 열가소성 수지 및 열경화성 수지 시스템이 포함된다. 보통, 이러한 비-협동-반응성 종들의 포함은 가공처리된 유기 시스템의 기계적 특성을 실질적으로 변경할 것으로 생각되며 액체, 용액, 현탁액, 또는 미립자 형태로 첨가될 수 있다.

[0106] 설명된 조성물은 니들 디스펜싱, 스텐실링, 스크린 인쇄, 잉크 젯팅, 압출, 주조, 분무 또는 당업자들에게 알려져있는 다른 방법들로 도포될 수 있다. 일단 도포되면, 본 발명 조성물은 오븐에서, 핫 플레이트 위에서, 라미네이션 프레스에서, 또는 납땜 또는 채워진 유기 접착제의 가공처리에 보통 채용되는 다른 수단에 의해, 열에 의해 가공처리된다. 특정한 열적 가공처리 조건은 TLPS 시스템과 어떠한 유기 바인더 구성성분의 선택은 물론이고, 어플리케이션에도 의존한다.

[0107] 본 발명은 전기 구조 내에서 전기적으로, 열적으로 및/또는 기계적으로 연결하는 요소로서의 조성물의 사용을 포함한다. 본 발명의 조성물이 유용한 어플리케이션의 예는 반도체 다이를 패키징 요소들에 연결하는 것, 패키징된 반도체 부품을 인쇄 회로 기판에 연결하는 것, 다른 별개의 성분들을 전자 기판에 연결하는 것, 스택된 다이 사이에 회로 트레이스로서 연결을 형성하는 것, 전자 기판에 홀을 채우는 것, 인쇄 회로 기판 및/또는 반도체 패키지에서 회로 층들을 상호 연결하는 것, 태양 전지판용 수집 그리드를 형성하는 것, 전기적으로 전도성인 기둥, 원기둥 또는 칼럼을 형성하는 것, 전기 서브시스템을 개재 구조를 통해 전기적으로 상호연결시키는 것 등이다.

[0108] 본 발명은 TLPS 조성물의 하이브리드 납땜-접착제 기술의 장점을 활용하고 강직한 금속 매트릭스의 단점을 극복하기 위한 수단을 제공한다. 본 발명 조성물은 금속성 망상 전역에 잘 분산되며 다중 열적 노출에 대해서도 반복적으로 지속적으로 용해되는 마이너(minor) 반응 생성물을 의도적으로 생성시킨다. 이러한 마이너 반응 생성물이 반응 후에 용해되지 않는 상에 잘 분산되어 남아있기 때문에, 그것은 전체의 망상의 계수(모듈러스)에 대해 극적인 효과를 갖는다. 계수에서의 극적인 감소가 다양한 전자 접착제 어플리케이션에서 접착면들의 열팽창 계수의 차이를 완화시킨다.

[0109] 이렇듯, 본 발명은 열적으로 가공처리될 때, 비가역적으로 상호연결된 금속성 망상을 형성하는, 복수의 다른 타입의 금속성 입자들을 포함하는 TLPS 조성물을 제공한다. 상호연결된 금속성 망상은 차후의 써멀 익스커션 동안에 용해되고 재응고하는, 작은 비율의 저융점 금속성 구성성분을 포함한다. 본 발명의 이 실시예의 핵심 특징은 마이너 구성성분이 상호연결된 금속성 망상의 계수(율)의 상당한, 가역적 저하를 초래할 수 있고, 그로인해 다른 재료에 부착될 때, 부착물이나 상호연결된 금속성 망상 중 어느 쪽에 영구적인 손상을 초래하지 않으면서, 망상이 열팽창 계수 부조화 응력을 흡수하도록 허용하는 능력이다.

[0110] 위에서 논의한 바와 같이, 제 2 금속성 입자 성분의 조제물을 통한 초과량의 제 2 (저-융점) 반응성 금속의 의도적인 혼입은 차후의 열적 사이클링과 고온 저장_동안 내내, 경화된 조성물의 전기 전도성의 저하를 방지한다. 그러나, 그러한 작은 잔류 용해 상이 전체의 금속성 망상의 계수(율)에 대해 이러한 극적인 효과를 가질 것으로 예상하지 못했다.

[0111] 특정 실시예에서, 본 발명은 약 80℃ 에서 220℃ 사이의 온도에서 반응하여 다음과 같은 놀랍게도 유리한 성질들을 갖는 금속성 망상을 형성하는, 금속성 입자의 TLPS 조성물을 더 제공한다 :

[0112] 1. 망상은 야금적으로 합금화되어 연속적인 망상 구조를 형성하는 다중 반응 생성물을 포함하며;

[0113] 2. 금속성 망상 구조의 최소한 약 75% 는 300℃보다 아래에서는 용해하지 않으며;

[0114] 3. 300℃ 아래에서 용해하지 않는 금속성 망상의 잔류 부분은 300℃ 까지의 다중 써멀 익스커션에 대해서 조성을 눈에 띄게 변화시키지 않으며, 다중 써멀 익스커션을 통해 망상 전역에 배치되어 남아있고, 그보다 위에서 그것이 용융되는 넓은 온도 범위를 나타낸다;

[0115] 4. 주어진 부피의 망상은 다중 써멀 익스커션에 대해서 용해(용융)의 일정한 엔탈피를 나타내며;

[0116] 5. 전체의 금속성 망상의 벌크 계수(율)은 망상의 상기 잔류 용해 부분이 녹기 시작할 때 상당히 떨어진다.

[0117] 본 발명 조성물에 사용을 위해 선택된 금속 종들은 3가지 요구조건에 의해 제한된다. 첫째, 그들은 220℃ 아래의 공정 온도 T_1에서 조성물 중의 다른 금속성 구성성분과 비가역적으로 반응하여 300℃를 초과하는 녹는점을 갖는 새로운 종들을 만들어내는, 과도적 반응성 종들을 반드시 포함해야 한다. 이러한 과도적 반응성 종들은 다음일 수 있다:

[0118] 1. 선택된 공정 온도에서 용해하는 제 2 금속을 함유하는 하나 이상의 원소 또는 합금 금속 구성성분; 또는

[0119] 2. 반응성 요소(들)이 고갈될 때, 공생하여 거동하여 (1)에서 설명한 바와 같은 상기 용융 반응성 종들을 재생시키는 제 2 금속을 함유하는 하나 이상의 원소 또는 합금 금속 구성성분; 또는

[0120] 3. 제 2 금속의 금속성 나노입자의 하나 이상의 종들.

[0122] 220℃ 보다 아래의 공정 온도에서 용해되는 금속 구성성분들의 예는 138℃에서 용해가 개시되는 주석-비스무트 합금을 포함한다. 이러한 합금중의 주석은 비가역적으로 예를 들어 구리와 반응하여, 구리-주석 금속간화합물을 형성하고, 이렇게 하여 잔류 비스무트-풍부 합금을 남기게 된다. 공생 거동하여 용융 반응성 종들을 재생하는 제 2 금속 구성성분의 본보기(예)에는 2개의 합금의 용해점 사이의 중간에 있는 공정 온도 T_1에서 구리 입자들과 함께 사용될 때, 주석-비스무트 합금과 주석-풍부 합금의 조합이 포함된다. 이 경우에, 주석-비스무트 합금은 용융되고 높은-주석 합금은 용융된 합금 중에 가용성이 되어, 그로써 주석 모두를 구리와의 반응에 이용가능하게 만든다. 보통은 선택된 공정 온도에서 반응하지 않는 금속의 나노입자 형태가 또한 채용될 수 있다. 이러한 상황에서는, 나노재료들의 저-융합 온도 특성이 이용될 수 있으며, 그로써 이러한 나노재료가 과도적 반응성 종들로서 사용하기에 적합해진다.

[0123] 본 발명의 이 실시예에 따르는 금속 종들에 대한 두번째 요구조건은 반응 생성물 (즉, 금속간화합물과 잔류 합금)이 최소한 75%는 300℃ 아래에서는 용해하지 않지만, 최소한 5 질량% 는 220℃보다 아래인 온도 T_2 에서 용해하도록, 할당되어야 하며, 그러한 재용융은 300℃까지의 온도에 다중 노출되는 동안 내내 변함없는 에너지로 일어난다는 것이다. 잔류 용융 상은 망상 전역에 잘 분산되도록, 충분한 양으로, 하지만 용융할 때 그것이 합착하지 않고 망상으로부터 압출되지 않는 충분히 한정된 양으로 존재해야 한다. 잔류 용융 상의 이러한 양은 5 질량% 에서 25 질량% 사이인 것으로 실험적으로 결정되었다. 따라서, 본 발명의 일부 양태에서, 잔류 용융 상은 가공처리된 망상의 약 5, 약 6, 약 7, 약 8, 약 9, 약 10, 약 11, 약 12, 약 13, 약 14, 약 15, 약 16, 약 17, 약 18, 약 19, 약 20, 약 21, 약 22, 약 23, 약 24 또는 약 25 질량 퍼센트를 차지한다. 잔류 용융 상은 일반적으로 약 180℃보다 낮은, 보통 약 150℃ 미만의 용융 개시를 갖는다. 이들 온도는 전자 어플리케이션에 사용되는 유기 라미네이트 재료가 그것의 열팽창 계수에서의 부대적인 큰 변화와 함께 유리 전이 변화를 겪는 그 지점을 나타낸다.

[0124] 원하는 반응 생성물을 달성하는데 필요한 금속성 구성성분의 비율은 선택된 구성성분, 입자 크기와 형태 (일부 금속간 종들의 형성은, 예를 들어, 두께에 있어서 스스로 제한한다), 및 공정 조건에 의해 변할 것이다.

[0125] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따르는 금속 종들에 대한 세번째 요구조건은 선택된 금속성 구성성분으로부터의 재용융 반응 생성물이 다중 써멀 익스커션 중에 용융이 개시될 때, 상당히 그리고 지속적으로 조성물의 벌크 탄성율(탄성계수)을 낮춰야 한다는 것이다.

[0126] 사용에 고려되는 금속 입자는 구체, 막대, 박편, 디스크, 리본 및 현탁액을 포괄한다. 금속 입자의 크기는 범위가 나노입자에서 크기가 수십 미크론 차수인 입자에 이른다.

[0127] 본 발명 조성물이 전자 접착제 어플리케이션, 특히 IC 다이를 위한 특정한 유용성을 제공한다고 생각되고 있지만, 마이크로바이어-충전(fill)과 인쇄 회로 트레이스와 같은 어플리케이션은 물론이고, 2개의 전자 요소가 합쳐지는 대안의 어플리케이션도 또한 고려된다.

[0128] 이러한 실시예에 따르면, 본 발명은 납땜과 전도성 접착제를 결합하는 기술의 하이브리드인 TLPS 조성물을 제공한다. 전기 커넥션은 반응성 제 1 금속의 분말과 반응성 제 2 금속의 분말 및 이들의 합금으로부터 제자리(인사이투: in situ) 형성된 복수의 야금 커넥션을 통해 확립된다. 선택적으로, 본 발명의 조성물은 위에서 설명한 바와 같이 유기 비히클을 포함한다. 따라서, 즉각적인 발명의 TLPS 조성물은 본질적으로 자가 회복(self-heal)하고 열팽창 부조화로 인한 응력을 없앨 수 있는 맞춤형 야금 망상을 제공한다.

[0129] 청구된 방식으로 이러한 조성물의 사용에 대해 설명된 방법은 당업자들에게 잘 알려져있다. 개시되어 있지 않지만, 당업자들에 의해 쉽게 예상될 대안의 방법들도 또한 본 발명에 의해 포함된다.

[0130] 앞서 말한 상세한 설명에서는, 개시의 간소화를 목적으로 다양한 특징들이 하나의 실시예에 함께 그룹화되어있다. 이러한 개시 방법은 본 발명의 청구된 실시예가 각각의 청구항에 명시적으로 설명된 것보다 더 많은 특징들을 필요로한다는 의도를 반영하는 것으로 해석되어서는 안된다. 오히려, 하기의 청구항이 반영하는대로, 본 발명의 주제는 단일의 공개된 실시예의 모든 특징들보다 더 적은 것에 있다. 따라서 하기의 청구항들은 이로써

상세한 설명 안에 통합되며, 각각의 청구항은 별개의 바람직한 실시예로서 독립적이다.

[0131] 본 발명은 하기의, 비제한 실시예를 참조로 더 잘 이해될 것이다.

[0133] **실시예**

[0134] **실시예 1.**

[0135] 60 질량% 주석 및 40 질량% 비스무트를 갖는 비-표준 주석-비스무트 합금을 원소 구리 입자들과, 플럭싱 유기 바인더와 결합시켰다. 모든 실시예에서 사용된 플럭싱 유기 바인더는 메틸 무수 테트라하이드로프탈산 모노글리세린 에스테르 (1.35 g); 트리에탄올아민 (1.00 g); 부틸 카르비톨 (2.96 g)과의 50% 중량 용액 중의 비스페놀 A; Araldite MY721 에폭시 수지 (0.74 g) 및 부틸 카르비톨 (0.2 g)를 함유하는 혼합물이었다. 도 2 는 조성물을 상온에서부터 190℃까지 가열하고, 그후에 최종 온도에서 10분 동안 유지시켰을 때의 TLPS 반응을 도시한다. 첫번째 하향 피크는 비-표준 합금의 흡열 용해를 반영하며 다음의 상향 피크는 구리-주석 금속간화합물의 발열 형성이다. 도 3에서 보여준 DSC 스캔은 도 2에서 가공처리된 샘플의 차후의 써멀 익스커션을 도시한다. 차후의 써멀 익스커션에 대해 관찰된 DSC 특징(signature)은 실질적으로 첫번째 것과는 다른데, 왜냐하면 초기 금속과 합금을 대체하는 새로운 반응 산출물이 형성되었기 때문이다. 두번째 TLPS 조성물은 첫번째와 동일한 원소의 조성물로 제조하였다; 그러나, 등가의 비율의 주석과 비스무트는 동일한 공융 주석-비스무트 분말을, 217℃에서 용해하는 주석을 대부분으로 함유하는 분말과 블렌딩함으로써 얻었다. 샘플을 첫번째와 동일하게 가공처리하였다. 초기 프로세스 스캔 (도 4)은 도 2에서 보이는 바와 같이 첫번째 샘플에 대해서 관찰된 것과 유사하였다. 두번째 써멀 익스커션 동안에 (도 5), 관찰된 특징은 첫번째 샘플에서 관찰된 것과 유사하였다 (도 3). 그러나, 비록 190℃의 공정 온도가 합금 주석 합금의 녹는점보다 훨신 아래였을지라도, DSC 스캔에서 본래 지배적 주석 합금의 증거는 거의 없다. 이러한 현상은 비-용융 대 용융 합금 상의 비율이 3: 1 만큼 높았던 다수의 TLPS 조성물에서 관찰되었다. 주석-비스무트 합금을 감소시키는 능력은 조성물중에 바람직하지 않은 비스무트의 비율의 상당한 감소를 가능하게 한다.

[0137] **실시예 2.**

[0138] 36부 구리, 25부 공융 58:42 BiSn 합금, 및 상기 실시예 2에서 기재된 26부 SAC 305 합금 (96.5:3.0:0.5 SnAgCu)를 함유하는 TLPS 조성물을 다양한 구조(오목한 구불구불한 패턴, 슬라이드 글라스 위에서 주조된 전도성 스트립, 다층 인쇄 회로판에 매몰된 마이크로바이어)와 25℃에서 280℃까지의 써멀 익스커션에서 테스트하였다. 도 6 은 다중 써멀 익스커션에 대해 잔류 합금의 안정성을 도시한다. 도 7 은 또한 25℃에서 280℃까지 반복되는 사이클에서 그려진, 잔류 합금의 안정성을 도시한다. 도 8은 넓은 범위에 걸쳐 용해 온도를 갖는 공융 Bi:Sn (58:42) 과 Bi:Sn (80:20)에 의해 둘러싸인 잔류 합금 조성물의 브릿징 성질을 보여준다.

[0140] **실시예 3.**

[0141] 발명 기술의 잠재력을 연구하기 위해, 부품들을 회로판에 조립하는데 있어서 납땜 페이스트의 대체물로서 사용될 10개의 샘플을 제조하였다. 샘플의 모두는, 구리와 실버를 구리-주석과 실버-주석 금속간화합물로 변환시키는데 필요한 것보다 초과량으로, 주석 합금의 형태로 일부분의 주석을 가지도록 설계되었다. 2가지 다른 입자 크기 분포의 구리 분말, 실버 분말, 주로 주석(주석이 지배적인) 분말 그리고 주석-비스무트 합금 분말을 실시예 1에서 설명한 플럭싱 에폭시 비히클과 블렌딩하여, 아래 표 2에서 요약된 원소 비율을 산출하였다.

[0142] 조제물들 사이에 입자 크기 분포의 변화(차이)가 존재하였기 때문에, DSC를 사용하여, 가공처리 후의 잔류 합금의 양을 결정하였다. 주석-비스무트와 높은 주석 합금에 부합하는 피크는 통합되었다. 이들 분석의 결과는 아래 표에 나와있다.

[0143] 조제물의 모두를 구리 기판 위로 코팅하였고 4mm x 4mm 구리 사각형을 코팅의 상단에 놓았다. 샘플을 라미네이션 프레스안에 로딩하고 220℃에서 10분 동안 <50 psi에서 경화시켰다. 그다음 코팅의 구리 사각형을 잘라내고, 전단 값을 기록하고 초과량의 주석을 가지지 않는 (26% 주석, 54% 구리) 벤치마크 조제물과 비교하였다. 벤치마크 조제물은 1200 psi의 전단 강도를 가졌지만, 과잉의 주석을 함유하는 실험 샘플은 더 높은 전단 강도를 지녔다. 납땜은 보통 7,500-10,000 psi 이다.

표 2

구성성분	낮은 범위 (질량%)	높은 범위 (질량%)
구리	33	49
실버	1	8
주석	39	52
비스무트	7	13
플럭싱 에폭시 혼합물	10	10
가공처리 후의 합금 재용해	3.47 J/g	7.7 J/g
다이 전단 강도 (PSI)	5322	8870

[0144]

[0145] 최상의 결과는 재용해 범위의 중간에 있는 조제물에서 얻어졌다.

[0147] **실시예 4**

[0148] 실시예 3의 시차주사 열량측정법 분석 중에 생성된 샘플 펠릿을 300℃까지의 다중 써멀 익스커션을 받게 하였다. 분석된 재료들 모두에 있어서, 재용해 에너지는 10회의 재용융 싸이클에 걸쳐서 일정하게 남아있었다. 샘플을 장비로부터 제거했을 때, 이들을 잔류 합금의 압출의 증거에 대해 현미경으로 조사하였다. 펠릿들 중 어떤 것의 암회색 표면 위에서 어떠한 잔류 합금도 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 잔류 합금 상이 잔류 합금과 그것의 원소 구성성분들의 용해점을 초과하는 열적 사이클링 동안 내내, 가공처리된 금속성 망상 안에 분산되어 남아있었고, 망상으로부터 압출되지 않았다는 것을 나타내는 것이었다.

[0150] **실시예 5**

[0152] *본 발명 조성물로부터 형성된 회로가 본 발명 조제물과 실질적으로 다른 열팽창 계수 (CTE)를 갖는 기판 내에 둘러싸일 때(피복될 때), 인쇄 회로판에 대한 산업 표준 테스트를 견딜수 있는지를 결정하기 위해 실험을 수행하였다. 수행된 테스트용 산업 표준은 회로의 저항성이 10% 이상 만큼 변화하지 않는 것이다. 10 질량 퍼센트의 플럭싱 에폭시 바인더 (실시예 1 참조), 구리 입자들, 및 주석-기반 합금으로부터 2가지 조제물을 제조하였다. 조제물을 FR4 기판 위의 에폭시 유전체에서 오목한 구불구불한 패턴 안에 설치하였다. 구불구불한 패턴들은 8 에서 20 mil까지로 라인 폭이 달랐고 라인은 몇 인치 길이였다.

[0153] 조제물을 라미네이션 프레스에서 190℃에서 1시간 동안 경화시켰다. 이렇게 제작된 카드에서 구불구불한 패턴의 저항성을 측정하고 기록하였다. 테스트 카드는 그후 260℃까지 가열된 오일에 반복하여 담금질하였다. 에폭시 유전체와 FR4 보드판의 유리 전이 온도는 대략 180℃이다. 유리 전이보다 아래에서, 에폭시 유전체는 약 30ppm/℃의 CTE를 갖고 FR4는 대략 17 ppm/℃의 CTE를 갖는다. 유리 전이보다 위에서는, 에폭시 유전체의 CTE는 100을 훨씬 넘어서까지 급격히 증가하고 FR4 내부의 수지도 또한 그것이 유리 강화 섬유에 의해 제약을 받긴 하지만, CTE가 증가한다. 본 발명의 조성물의 CTE는 실험의 전체의 온도 범위에 걸쳐서 약 22 ppm/℃에서 유지된다. 6회의 담금 싸이클 후에는, 구불구불한 패턴의 저항을 다시 측정하고 기록하였다. 조제물의 조성과 저항 결과는 하기 표 3에 제공된다.

표 3

	조제물 (질량%)				
샘플 번호	Sn	Cu	캐리어 금속	DSC 가공처리 후의 잔류 합금의 재용해 에너지 (J/g)	6회의 고온 오일 담금질 후의 저항 변화
1	30	42	19.3 (Pb)	1.1	45%
2	46	40.5	11.4 (Bi)	8.2	10%

[0154]

[0155] 과잉량의 주석과 따라서 잔류 주석 합금을 지니는 조제물은 규격 내에 유지될 수 있다.

[0157] 실시예 6

[0158] 실시예 5의 조제물과 2개의 추가의 조제물에 열기계적 분석을 수행하여, 온도의 함수로서 가공처리된 재료의 탄성율(탄성계수)를 결정하였다. 이 분석의 결과와 조제물의 가장 현저한 특징들은 하기 표 4에 요약하였다.

표 4

조제물				재용해 에너지 (DSC) J/g					
No.	Sn	Cu	캐리어 금속	Bi:Sn 58:42 or 63:37 Sn:Pb	Bi:Sn 80:20	SAC 305	25℃ 에서의 탄성율 GPa	300℃ 에서의 탄성율 GPa	급격한 변화의 개시 온도 ℃
1	30	42	19.3 (Pb)	0.90	--	--	20.5	1.3	250
2	46	40.5	11.4 (Bi)	0.2	6.4	--	23.2	1.7	140
3	20	75	4.9 (Bi)	0.2	--	--	20.6	7.8	250
4	15.3	62	10.2 (Bi)	0.1	--	--	22.9	9.7	250

[0159]

[0160] 단지 조제물 2 만이 인쇄 회로판의 제조에 통상적으로 사용되는 폴리머 재료의 약 유리 전이 온도 즈음에서 계수(율)의 실질적인 변화를 보였다. 이 온도에서의 계수(율)의 실질적인 감소는 상당한 재용해 에너지를 갖는 조제물이 어째서 인쇄 회로 보드판 구조에 설치될 때 열적 사이클링을 지나서도 안정적인 저항성을 유지하는지에 대한 이유를 설명할 수 있다.

[0162] 실시예 7

[0163] 4가지 조제물을 다층 인쇄 회로 보드판 구조에서 매몰된 바이어 홀 안에 설치하기 위해 제조하였다. 각각의 테스트 보드판은 보드판 내의 구리 회로에 의해연속하여 연결된 1776, 5 mil 직경 바이어들을 함유하였다. 접착제 유전체를 각각의 회로 층의 한 표면에 고정시키고, 바이어들을 접착제 유전체를 통과하여 밑에있는 구리 패드까지 레이저 알베이션(ablation)하고, 바이어 홀들을 조제물(테스트 부품 당 하나의 조제물)로 채우고 용제를 건조시켰다. 접착제 유전체가 있는 회로 층들을 그후 삽입하고 라미네이션 프레스에서 190℃에서 1시간 동안 열 처리하였다. 수천개의 바이어들이 있는 각각의 "데이지 체인(daisy chain)" 회로의 저항을 측정하고 기록하였다. 테스트 부품들은 그후 250℃의 피크 온도로 6회의 납땜 리플로 싸이클을 받았다. 이 실험의 결과와 가장 두드러지는 조제물 특성은 하기 표 5에 요약되어있다.

표 5

조제물				잔류 주석 합금의 재용해 에너지 (DSC) J/g					
No.	Sn	Cu	Bi	Bi:Sn 58:42	Bi:Sn 80:20	SAC 305	초기 저항 (Ohm)	최종 저항 (Ohm)	저항 변화
5	47	41	12	0.22	7.24	0	.96	1.02	6%
6	43	38	17	0.84	9.08	0	.99	1.48	49%
7	55	31	14	4.77	1.44	0	.98	1.38	41%
8	27	55	18	0	0.2	0	.96	1.85	93%

[0164]

[0165] 이 실시예는 이 어플리케이션에 대한 잔류 주석 합금의 최적 범위가 존재한다는 것을 입증한다.

[0167] 실시예 8

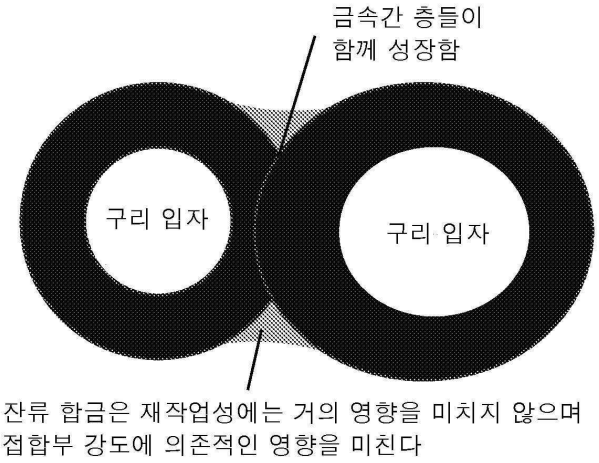
[0168] 금속화 반도체 다이를 실버-도금 리드 프레임에 부착하기 위한 조제물을 제조하였다. 조제물은 35 질량% Sn (2개의 합금 공급원으로부터), 49 질량% Cu, 14 질량% Bi 및 잔부로 플럭싱 에폭시 혼합물을 함유하였다. 가공처리시에, 잔류 주석-합금 재용해는 0.08/5.99/3.07 (58:42/ 80:20/ SAC305) J/g (DSC)로 계산되었다. 조제물은 일시적 스텐실을 사용하여 35 미크론 코팅으로 리드 프레임 위에 부착시켰다. 금속화 다이를 상단 위에 배치하고 재료를 30분에 걸쳐서 25℃에서 205℃까지의 램핑에 의해 가공처리하고, 이이서 90분 동안 205℃에서 등온 유지하였다. 전단 도구를 사용하여 다이를 제조된 샘플의 일부분(한 구획) 위에 옮겨놓았다. 다이를 제거하는데 요구되는 힘을 각각의 샘플에 대해 기록하였다.

[0169] 샘플 중 일부분은 85℃/85% 상대 습도에서 유지시킨 챔버에서 24시간 컨디셔닝한 후에, 260℃의 피크 온도로 3회 납땜 리플로 싸이클을 받았다. 전단 도구를 사용하여 또한 이들 샘플로부터 다이를 제거하였고 다이를 제거하는데 필요한 힘을 측정하고 기록하였다. 컨디셔닝을 받지 않은 샘플은 다이를 제거하는데 평균 40 kg 힘을 필요로하였다. 컨디셔닝된 샘플은 다이를 제거하는데 평균 44 kg 힘을 요구하였다. 260℃에서는 두가지 타입의 샘플 모두 다이를 제거하는데 요구된 힘이 대략 13 kg 힘을 나타내었다. 이것은 최신식 전도성 접착제의 260℃에서 8 kg 힘의 값과 비교해서 훨씬 낫다.

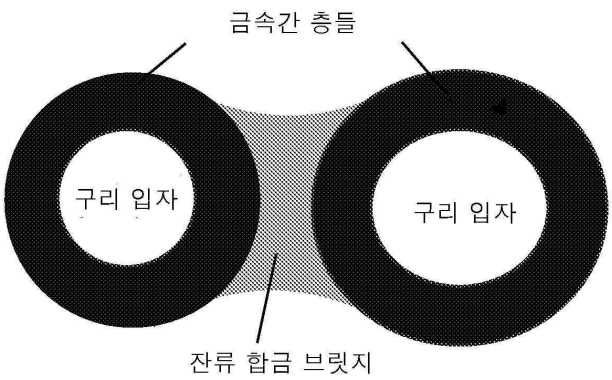
도면

도면1

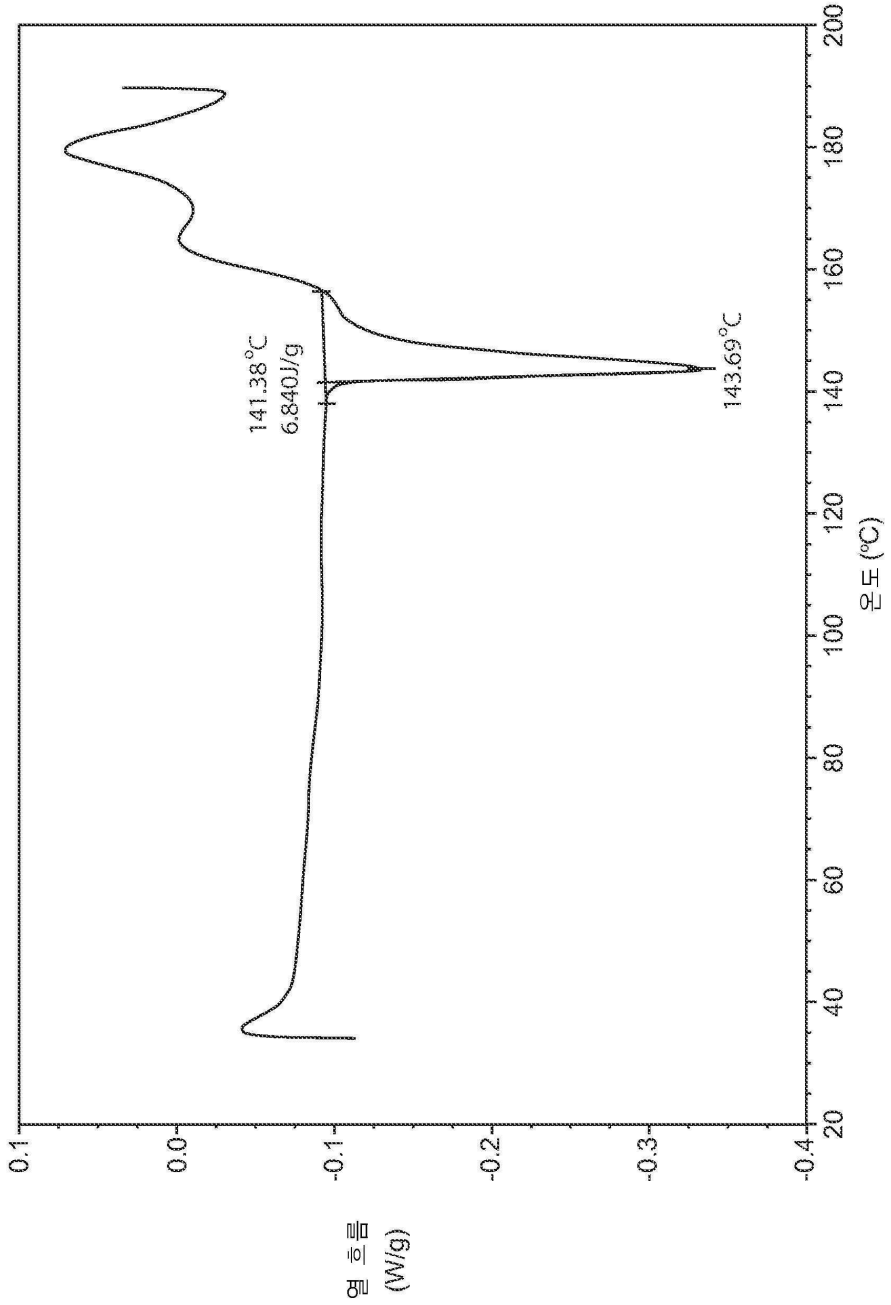
A


금속간 층들이
함께 성장함
구리 입자
구리 입자
잔류 합금은 재작업성에는 거의 영향을 미치지 않으며
접합부 강도에 의존적인 영향을 미친다

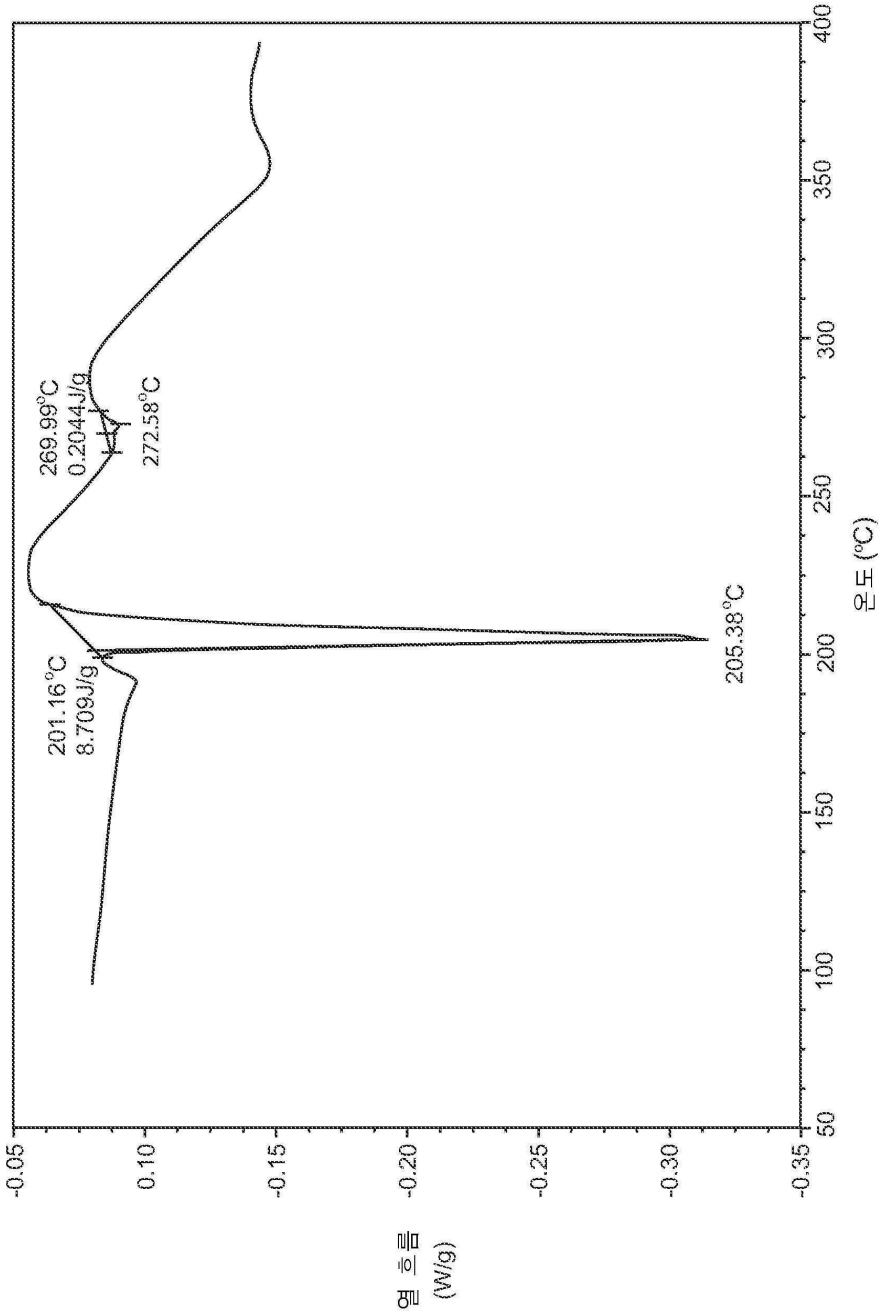
B


금속간 층들
구리 입자
구리 입자
잔류 합금 브릿지

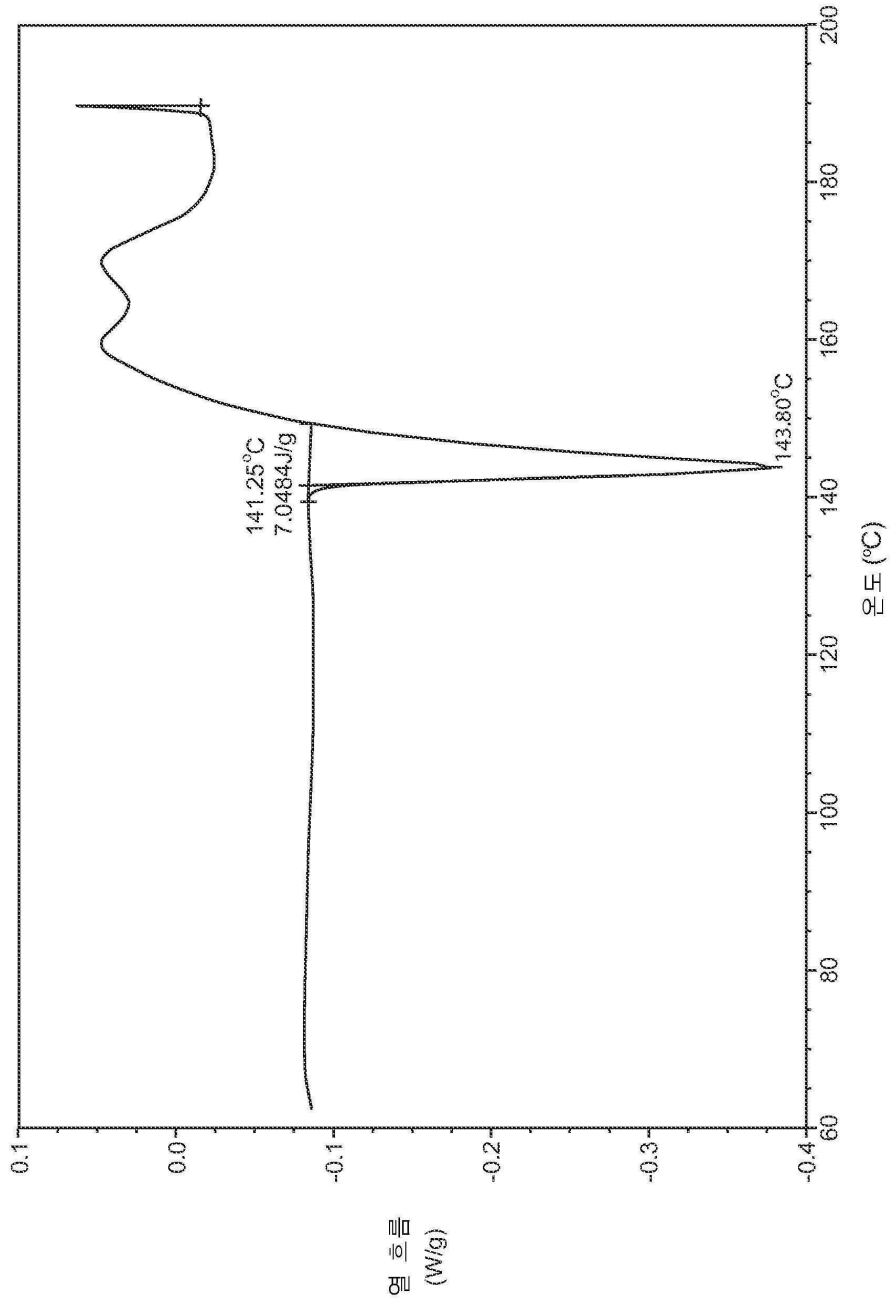
도면2


0.1
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
열 흐름 (W/g)
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
온도 (°C)
141.38°C
6.840J/g
143.69°C

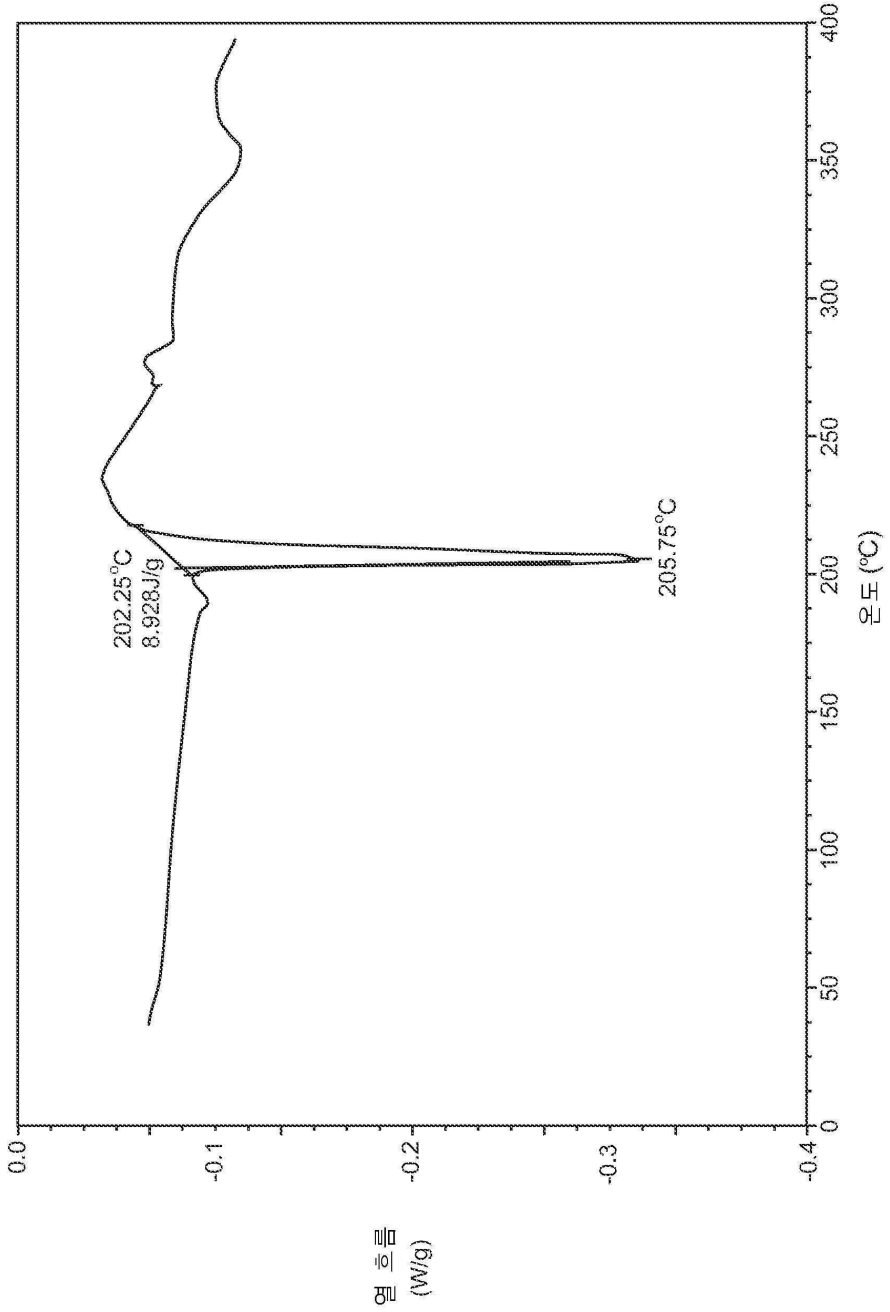
도면3


269.99°C
0.2044J/g
272.58°C
201.16°C
8.709J/g
205.38°C
-0.05
0.10
-0.15
-0.20
-0.25
-0.30
-0.35
열 흐름
(W/g)
50
100
150
200
250
300
350
400
온도 (°C)

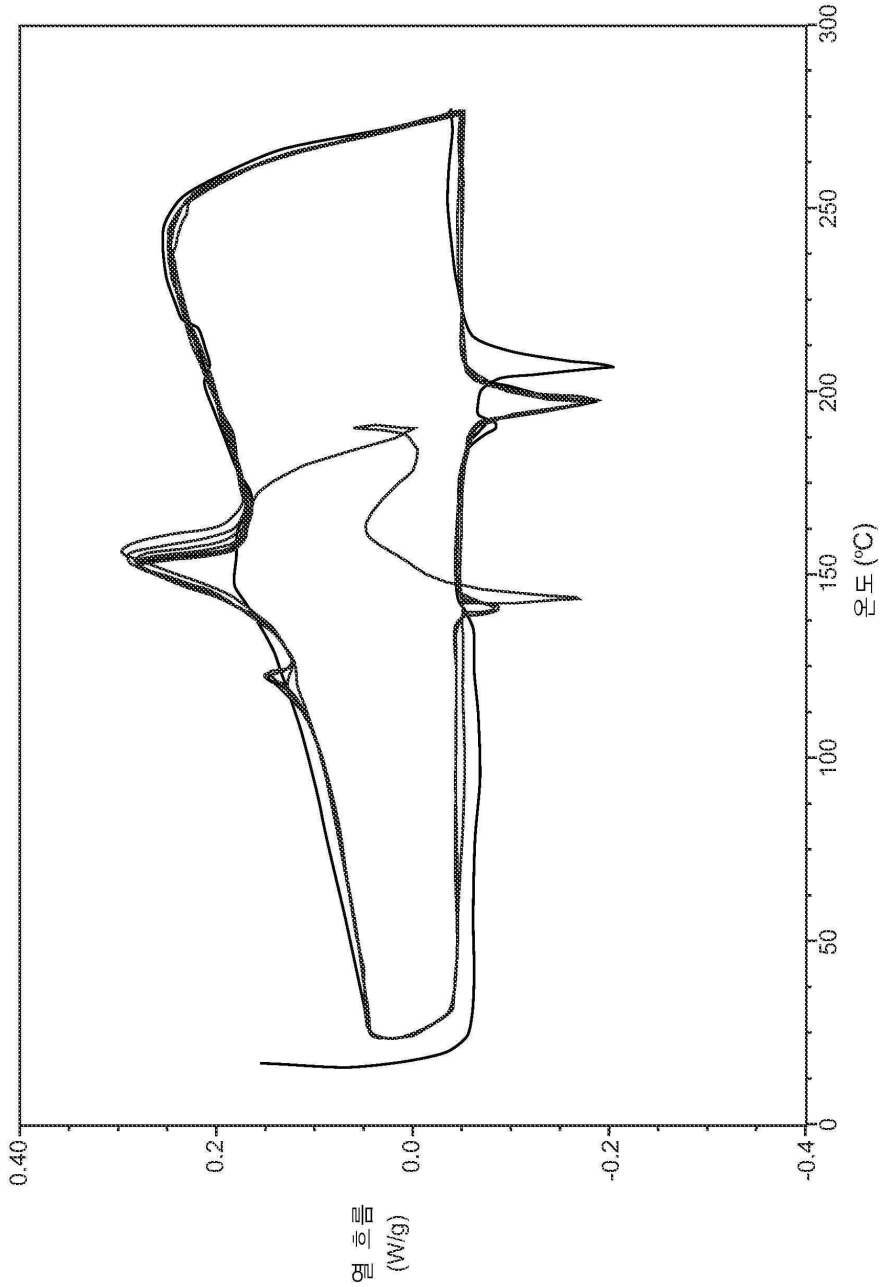
도면4


0.1
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
열 흐름 (W/g)
60
80
100
120
140
160
180
200
온도 (°C)
141.25°C
7.0484J/g
143.80°C

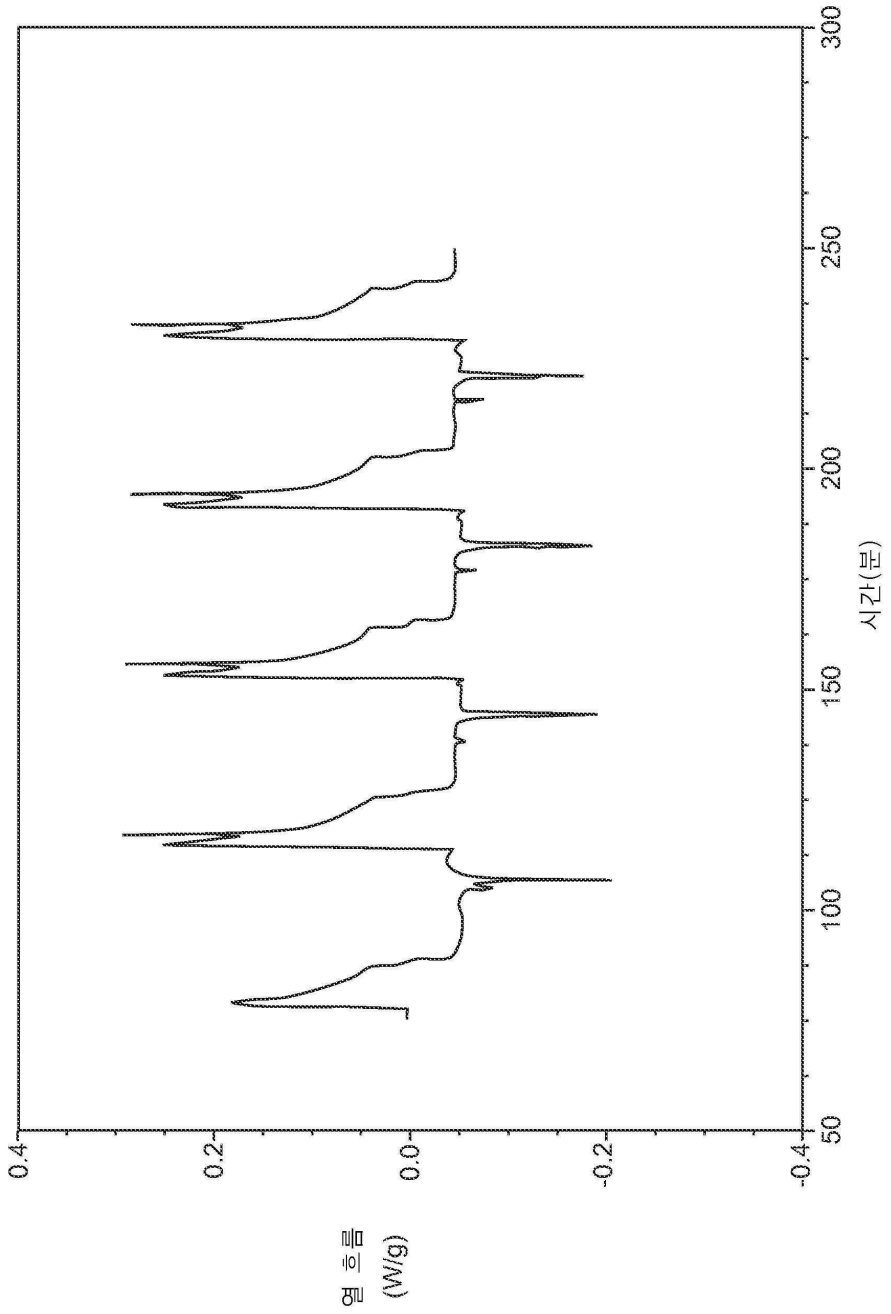
도면5


202.25°C
8.928J/g
205.75°C
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
0
50
100
150
200
250
300
350
400
열 흐름 (W/g)
온도 (°C)

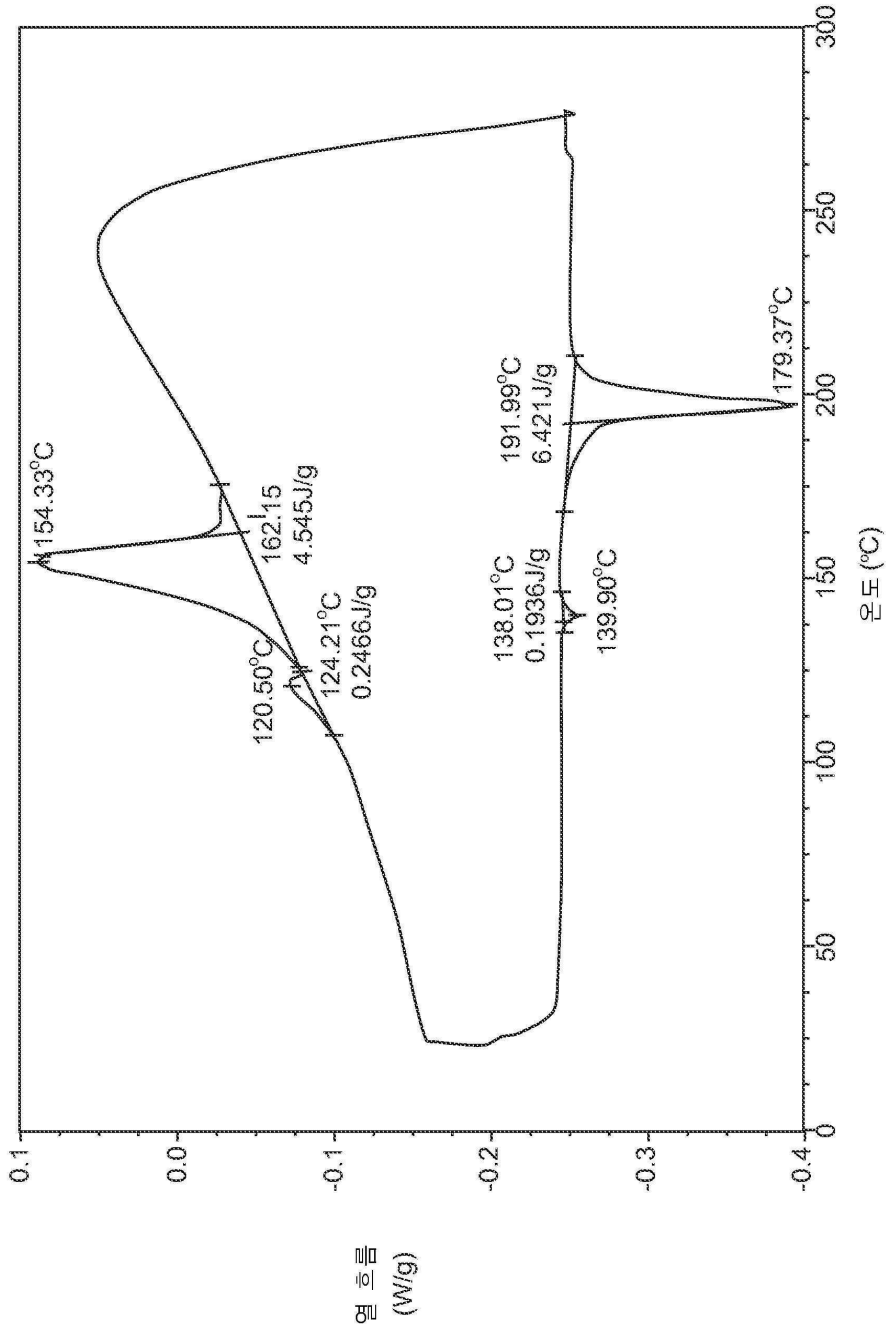
도면6



도면7



도면8


154.33°C
162.15
4.545J/g
120.50°C
124.21°C
0.2466J/g
138.01°C
0.1936J/g
139.90°C
191.99°C
6.421J/g
179.37°C
열 흐름 (W/g)
온도 (°C)
0.1
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
0
50
100
150
200
250
300