



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0091925
(43) 공개일자 2016년08월03일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) H01L 23/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
C08G 73/1017 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7015587</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년11월25일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년06월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/081097</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2015/080098
국제공개일자 2015년06월04일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2013-244675 2013년11월27일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도요교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쥬메 1-1</p> <p>(72) 발명자
가나모리, 다이스케
일본 5208558 시가켄 오즈시 소노야마 1쥬메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가지교쥬 내
오다, 다쿠로
일본 5208558 시가켄 오즈시 소노야마 1쥬메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가지교쥬 내
노나카, 도시히사
일본 5208558 시가켄 오즈시 소노야마 1쥬메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가지교쥬 내</p> <p>(74) 대리인
장수길, 박보현</p> |
|---|---|

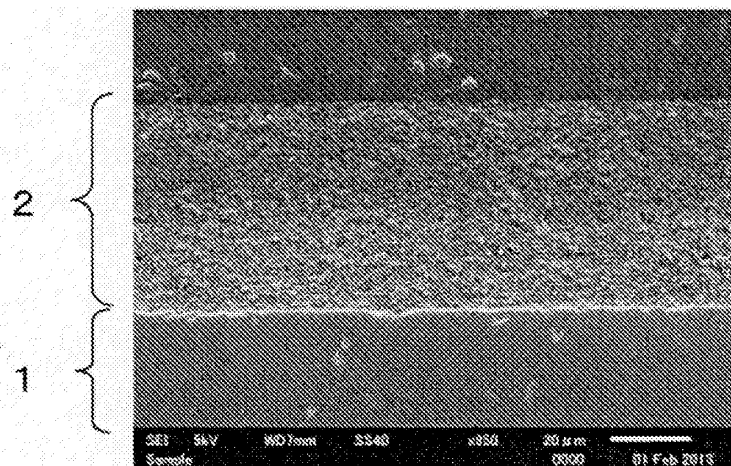
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **반도체용 수지 조성물 및 반도체용 수지 필름, 및 이들을 사용한 반도체 장치**

(57) 요약

본 발명의 목적은, 경화물의 선펡창 계수가 충분히 작고, 또한 제막한 반경화막의 막 두께 방향의 무기 입자의 분포가 균일한 반도체용 수지 조성물을 얻는 것이다. 본 발명은, (a) 에폭시 화합물, (b) 무기 입자, (c) 폴리이미드 및 (d) 용제를 함유하는 반도체용 수지 조성물이며, 상기 반도체용 수지 조성물의 전체 중량에서 상기 (d) 용제의 중량을 뺀 전체 고형분의 중량 중, 상기 (b) 무기 입자의 비율이 60중량% 이상 92중량% 이하이고, (e) 고무 입자를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 조성물.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 73/1042 (2013.01)

C08G 73/1046 (2013.01)

C08G 73/106 (2013.01)

C08G 73/1064 (2013.01)

C08G 73/1082 (2013.01)

C08J 5/22 (2013.01)

C08L 21/00 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

H01L 24/29 (2013.01)

명세서

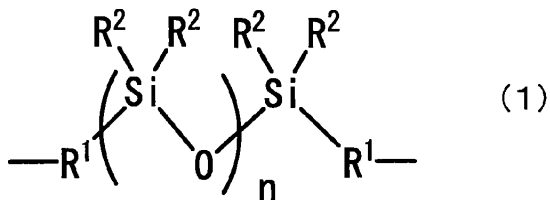
청구범위

청구항 1

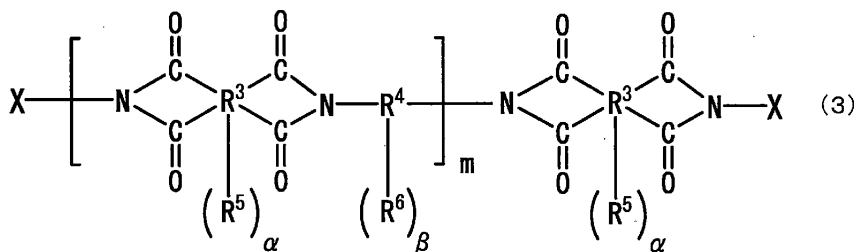
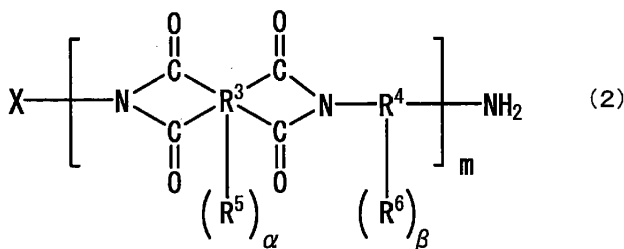
(a) 에폭시 화합물, (b) 무기 입자, (c) 폴리이미드 및 (d) 용제를 함유하는 반도체용 수지 조성물이며, 상기 반도체용 수지 조성물의 전체 중량에서 상기 (d) 용제의 중량을 뺀 전체 고형분의 중량 중, 상기 (b) 무기 입자의 비율이 60중량% 이상 92중량% 이하이고, (e) 고무 입자를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (c) 폴리이미드가, 일반식 (2) 또는 일반식 (3)으로 표시되는 구조를 갖고, 또한 에폭시기와 반응 가능한 관능기를 측쇄에 적어도 하나 갖고, 또한 일반식 (1)로 표시되는 구조를 일반식 (2) 및 일반식 (3) 중의 R⁴로서 갖고, 일반식 (1)로 표시되는 구조는 (c) 폴리이미드 전체량에 대하여 5 내지 15중량%인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 조성물.



(식 중, R¹은 2가의 탄화수소기이고, R²는 1가의 탄화수소기이다. n은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)



(식 중, R³은 4 내지 14가의 유기기이고, R⁴는 2 내지 12가의 유기기이고, R³, R⁴ 중 적어도 하나는, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로필기, 이소프로필기, 에테르기, 티오에테르기 및 SO₂기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 적어도 하나 함유한다. R⁵ 및 R⁶은, 페놀성 수산기, 술폰산기 및 티올기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 적어도 하나 갖는 유기기를 나타낸다. X는 1가의 유기기를 나타낸다. m은 8 내지 200이다. α 및 β는 각각 0 내지 10의 정수를 나타내고, α+β는 0 내지 10의 정수이다. 단, 반복수 m의 구조 단위에 있어서, α+β가 1 내지 10의 정수인 구조 단위가 20 내지 90몰%이다.)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (c) 폴리이미드가 유기 용제 가용성인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (b) 무기 입자의 평균 입자 직경이 10nm 이상 5 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (e) 고무 입자의 평균 입자 직경이 상기 (b) 무기 입자의 평균 입자 직경 이하인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (a) 에폭시 화합물이 액상 에폭시 화합물 및 고형 에폭시 화합물을 함유하고, (a) 에폭시 화합물의 중량 중 액상 에폭시 화합물의 비율이 10 내지 50중량%인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 액상 에폭시 화합물 100중량부에 대하여 상기 (e) 고무 입자가 2 내지 100중량부인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 조성물.

청구항 8

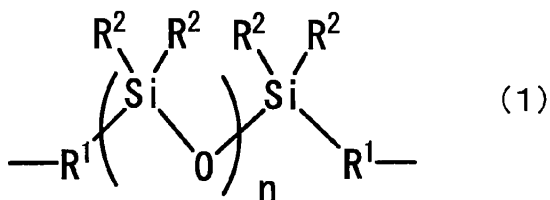
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (e) 고무 입자가 코어셸 고무 입자인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 조성물.

청구항 9

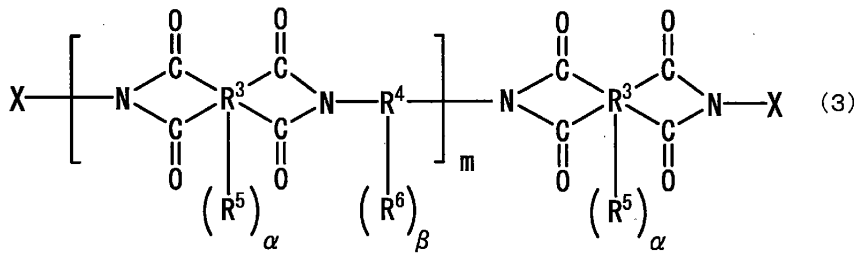
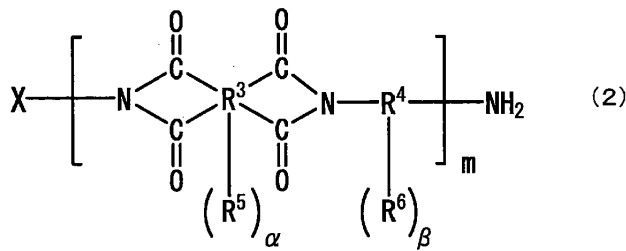
지지체 상에, (a) 에폭시 화합물, (b) 무기 입자, (c) 폴리이미드를 함유하는 반도체용 수지층을 갖는 반도체용 수지 필름이며, 상기 반도체용 수지층의 중량 중 상기 (b) 무기 입자의 비율이 60중량% 이상 92중량% 이하이고, 상기 반도체용 수지층이 (e) 고무 입자를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 필름.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 (c) 폴리이미드가, 일반식 (2) 또는 일반식 (3)으로 표시되는 구조를 갖고, 또한 에폭시기와 반응 가능한 관능기를 측쇄에 적어도 하나 갖고, 또한 일반식 (1)로 표시되는 구조를 일반식 (2) 및 일반식 (3) 중의 R⁴로서 갖고, 일반식 (1)로 표시되는 구조는 상기 (c) 폴리이미드 전체량에 대하여 5 내지 15중량%인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 필름.



(식 중, R¹은 2가의 탄화수소기이고, R²는 1가의 탄화수소기이다. n은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)



(식 중, R³은 4 내지 14가의 유기기이고, R⁴는 2 내지 12가의 유기기이고, R³, R⁴ 중 적어도 하나는, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로필기, 이소프로필기, 에테르기, 티오에테르기 및 SO₂기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 적어도 하나 함유한다. R⁵ 및 R⁶은, 페놀성 수산기, 술폰산기 및 티올기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 적어도 하나 갖는 유기기를 나타낸다. X는 1가의 유기기를 나타낸다. m은 8 내지 200이다. α 및 β는 각각 0 내지 10의 정수를 나타내고, α+β는 0 내지 10의 정수이다. 단, 반복수 m의 구조 단위에 있어서, α+β가 1 내지 10의 정수인 구조 단위가 20 내지 90몰%이다.)

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 (c) 폴리이미드가 유기 용제 가용성인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 필름.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (b) 무기 입자의 평균 입자 직경이 10nm 이상 5μm 이하인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 필름.

청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (e) 고무 입자의 평균 입자 직경이 상기 (b) 무기 입자의 평균 입자 직경 이하인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 필름.

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (a) 에폭시 화합물이 액상 에폭시 화합물 및 고형 에폭시 화합물을 함유하고, 상기 (a) 에폭시 화합물의 중량 중 액상 에폭시 화합물의 비율이 10 내지 50중량%인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 필름.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 액상 에폭시 화합물 100중량부에 대하여 상기 (e) 고무 입자가 2 내지 100중량부인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 필름.

청구항 16

제9항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (e) 고무 입자가 코어셸 고무 입자인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 필름.

청구항 17

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물의 경화물, 또는 제9항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 반도체용 수지층의 경화물을 갖는 반도체 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 퍼스널 컴퓨터, 휴대 단말기에 사용되는 전자 부품, 방열판과 프린트 기관, 플렉시블 기관의 접착 및 기관끼리 등의 접착이나 웨이퍼 보호에 사용할 수 있는 반도체용 수지 조성물 및 반도체용 수지 필름, 및 이들을 사용한 반도체 장치에 관한 것이다.

[0002] 보다 상세하게는, 본 발명은, IC, LSI 등 반도체 칩을 플렉시블 기관, 유리 에폭시 기관, 유리 기관, 세라믹스 기관, 실리콘 인터포저 등의 회로 기관에 접착 또는 직접 전기적 접합할 때나, 반도체 칩끼리의 접합이나 3차원 실장 등의 반도체 칩의 적층에 사용되는 반도체용 수지 조성물 및 반도체용 수지 필름, 및 이들을 사용한 반도체 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근의 전자 단말 기기의 급격한 보급에 수반하여, 전자 단말 기기는 소형·박형화, 고성능화되고 있다. 그에 수반하여, 전자 단말 기기 중에 탑재되는 반도체 장치가 소형화, 고밀도화되고 있으며, 반도체 칩(이하, 칩이라고 하는 경우가 있음)을 회로 기관(이하, 기관이라고 하는 경우가 있음)에 실장하는 방법으로서, 플립칩 실장이 급속히 확산되고 있다.

[0004] 반도체 장치의 신뢰성을 높이기 위하여 칩과 기관 사이에 언더필재가 충전된다. 언더필재를 충전하는 방법으로서, 모세관 현상을 이용하여 칩과 기관 사이에 충전하는 방법이 일반적이지만, 미충전이 일어나기 쉽고 제조 비용이 높아진다는 과제가 있다. 이들 과제를 해결하는 방법으로서, 언더필재를 웨이퍼 상에 형성하여 개편화한 반도체 칩을 기관에 본딩하는 방법이 고안되어 있다. 웨이퍼 상에 형성하는 방법으로서, 필름상으로 제막한 수지 조성물을 진공 열 라미네이트 처리 등에 의하여 웨이퍼 상에 형성하는 방법이나, 수지 코팅재를 직접 도포 시공하여 웨이퍼 상에 형성하는 방법 등이 있다.

[0005] 언더필재에는, 접착성을 부여하기 위하여 에폭시 수지가 일반적으로 사용되지만, 에폭시 수지만으로는 접합하는 칩과의 선폭창 계수의 차가 크다. 그 때문에, 흡습 리플로우 처리 및 서멀 사이클 처리와 같은, 큰 온도 변화를 수반하는, 보다 강한 내구성을 필요로 하는 처리를 행하는 경우에 있어서, 접속 신뢰성을 유지하는 것이 곤란해진다. 따라서 칩과의 선폭창 계수의 차를 작게 할 목적으로 언더필재에는 다량의 무기 입자가 배합되는 경우가 있다.

[0006] 한편, 언더필재에 내열성을 부여할 목적으로 폴리이미드를 배합하는 기술(특허문헌 1 참조)이나, 경화 후의 언더필재에 가해지는 응력을 완화할 목적으로 고무 입자를 배합하는 기술(특허문헌 2 참조) 등이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2011/004706호
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2009-270054호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 여기서, 언더필재는, 기관이나 칩 상에 형성된 미세한 구조물의 간극을 메울 필요가 있기 때문에, 배합되는 무기 입자도 미세해야 한다. 그러나 언더필재에 미세한 무기 입자를 다량으로 배합하면, 제막했을 때 막 두께 방향으로 무기 입자의 분포가 불균일해진다는 과제가 있었다. 무기 입자의 분포가 불균일하면, 막 두께 방향으로

열응력에 차가 발생하기 때문에, 칩끼리의 접합 시에 접속 신뢰성을 저하시켜 버릴 우려가 있기 때문이다.

[0009] 한편, 언더필재에 내열성을 부여할 목적으로 폴리이미드를 배합하는 기술(특허문헌 1 참조)이나, 경화 후의 언더필재에 가해지는 응력을 완화할 목적으로 고무 입자를 배합하는 기술(특허문헌 2 참조) 등의 기술은, 제막했을 때의 무기 입자의 분산이 불충분해질 것이나, 고무 입자의 배합에 의하여 선펡창 계수가 증대될 것도 우려되었다. 즉, 상기와 마찬가지로, 칩끼리의 접합 시에는 접속 신뢰성이 불충분해질 우려가 있는 것이었다.

[0010] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 내열성을 부여하거나 응력을 완화하면서, 경화물의 선펡창 계수가 충분히 작고, 또한 제막한 반경화막의 막 두께 방향의 무기 입자의 분포가 균일한 반도체용 수지 조성물 및 반도체용 수지 필름, 및 이들을 사용한 반도체 장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은, (a) 에폭시 화합물, (b) 무기 입자, (c) 폴리이미드 및 (d) 용제를 함유하는 반도체용 수지 조성물이며, 상기 반도체용 수지 조성물의 전체 중량에서 상기 (d) 용제의 중량을 뺀 전체 고형분의 중량 중, 상기 (b) 무기 입자의 비율이 60중량% 이상 92중량% 이하이고, (e) 고무 입자를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 조성물이다.

[0012] 또한 본 발명은, 지지체 상에, (a) 에폭시 화합물, (b) 무기 입자, (c) 폴리이미드 및 (e) 고무 입자를 함유하는 반도체용 수지층을 갖는 반도체용 수지 필름이며, 상기 반도체용 수지층의 중량 중 상기 (b) 무기 입자의 비율이 60중량% 이상 92중량% 이하인 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 필름이다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 내열성을 부여하거나 응력을 완화하면서, 경화물의 선펡창 계수가 충분히 작고, 또한 제막한 반경화막의 막 두께 방향의 무기 입자의 분포가 균일한 반도체용 수지 조성물 및 반도체용 수지 필름, 및 이들을 사용한 반도체 장치가 얻어진다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 막 상부에까지 무기 입자가 균일하게 분포하고 있는 반도체용 수지층의 SEM상의 예이다.

도 2는 막 상부에 무기 입자가 부족한 영역이 있는 반도체용 수지층의 SEM상의 예이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은, (a) 에폭시 화합물, (b) 무기 입자, (c) 폴리이미드 및 (d) 용제를 함유하는 반도체용 수지 조성물이며, 상기 반도체용 수지 조성물의 전체 중량에서 상기 (d) 용제의 중량을 뺀 전체 고형분의 중량 중, 상기 (b) 무기 입자의 비율이 60중량% 이상 92중량% 이하이고, (e) 고무 입자를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 반도체용 수지 조성물.

[0016] 본 발명의 반도체용 수지 조성물은 (a) 에폭시 화합물을 함유한다. 여기서 말하는 에폭시 화합물이란, 1분자 중에 글리시딜기 또는 에폭시시클로헥실기를 2 이상 함유하는 화합물을 가리킨다. (a) 에폭시 화합물은, (c) 폴리이미드가 측쇄에 페놀성 수산기, 술폰산기 또는 티올기를 갖는 경우, 이들과 반응하여 보다 밀도가 높은 망목 구조를 갖는 경화물을 구성하기 때문에, 얻어지는 경화된 반도체용 수지 조성물은 각종 약품에 보다 우수한 내성을 발현시킨다. 따라서 각종 용제, 특히 N-메틸피롤리돈에 대하여 내성을 높일 수 있다. 또한 에폭시 화합물은, 일반적으로 수축을 수반하지 않는 개환 반응에 의하여 경화되기 때문에, 반도체용 수지 조성물의 경화시의 수축을 저감시키는 것이 가능해진다. (a) 에폭시 화합물로서는, 에폭시 당량이 100 이상인 것이 바람직하다. 에폭시 당량을 100 이상으로 함으로써, 경화된 반도체용 수지 조성물의 강도를 높일 수 있다.

[0017] 본 발명에서 사용되는 (a) 에폭시 화합물로서는 2관능 이상이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 페놀노블락형 에폭시 수지, 크레졸노블락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 히드로퀴논형 에폭시 수지, 디페닐술폰드 골격 함유 에폭시 수지, 페놀아르알킬형 다관능 에폭시 수지, 나프탈렌 골격 함유 다관능 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 골격 함유 다관능 에폭시 수지, 트리페닐메탄 골격 함유 다관능 에폭시 수지, 아미노페놀형 에폭시 수지, 디아미노디페닐메탄형 에폭시 수지, 그 외의 각종 다관능 에폭시 수지를 사용할 수 있다.

[0018] 예를 들어 jER828, jER1750, jER152, jER1001, jER1002, jER1004AF, jER1007, jER1009, jER1010, YX4000H,

jER4004P, jER5050, jER154, jER157S70, jER180S70, YX4000H, YL980(이상, 상품명, 미쓰비시 가가쿠 가부시키 가이샤 제조), 테픽 S, 테픽 G, 테픽 P(이상, 상품명, 닛산 가가쿠 고교 가부시키가이샤 제조), 에포트트 YH-434L(상품명, 신닛테쓰 가가쿠 가부시키가이샤 제조), EPPN502H, NC3000, NC3000H(이상, 상품명, 닛폰 가아쿠 가부시키가이샤 제조), 에피클론 N695, 에피클론 HP-7200, 에피클론 HP-4032(이상, 상품명, DIC 가부시키가이샤 제조) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 이들을 2종 이상 조합할 수도 있다.

[0019] (a) 에폭시 화합물에는 액상 에폭시 화합물과 고형 에폭시 화합물을 양쪽 함유하는 것이 바람직하다. 액상 에폭시 화합물을 함유하지 않는 경우, 필름 성막 시의 갈라짐, 절결이 발생하기 쉽다. 고형 에폭시 화합물을 함유하지 않는 경우에는, 성막 후의 필름이 끈적이기 쉬워 취급이 어려워지는 경우가 있다. 액상 에폭시 화합물의 바람직한 함유량은, (a) 에폭시 화합물의 중량 중 10 내지 50중량%이고, 보다 바람직하게는 20 내지 50중량%이다. 액상 에폭시 화합물의 함유량을 이 범위로 함으로써, 필름 성막 시의 갈라짐, 절결, 필름의 끈적임 등을 보다 억제할 수 있다.

[0020] 여기서 액상 에폭시 화합물이란, 온도 25℃, 압력 $1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 의 분위기 하에서 150Pa·s 이하의 점도를 나타내는 것이고, 고형 에폭시 화합물이란, 온도 25℃, 압력 $1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 의 분위기 하에서 150Pa·s를 초과하는 점도를 나타내는 것이다. 액상 에폭시 화합물로서는, 예를 들어 상술한 에폭시 화합물 중에서는 JER828, JER1750, JER152, JER630, YL980, 에피클론 HP-4032 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0021] 본 발명의 반도체용 수지 조성물은 (b) 무기 입자를 함유한다. (b) 무기 입자는, 반도체용 수지 조성물을 가열 경화시킬 때, 발포되지 않을 정도로 반도체용 수지 조성물의 용융 점도를 조정할 수 있다. (b) 무기 입자의 재료로서는, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 질화규소, 질화붕소, 질화알루미늄, 산화철, 유리나 그 외의 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄산염, 황산바륨 등의 금속 황산염 등을 단독으로, 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서 실리카를, 저열 팽창성, 열 방산성, 저흡습률, 반도체용 수지 조성물 중에서의 분산 안정성의 관점에서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0022] (b) 무기 입자의 형상은 구상 외에, 파쇄형, 플레이크형, 타원형, 편평형, 로드형, 섬유형 등의 비구상 중 어느 것일 수도 있지만, 구상의 무기 입자가 반도체용 수지 조성물 중에서 균일 분산되기 쉬운 점에서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0023] 또한 (b) 무기 입자의 평균 입자 직경은 10nm 이상 5 μm 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 해당 평균 입자 직경이 10nm 이상 1 μm 이하이다. (b) 무기 입자의 평균 입자 직경이 10nm 이상 5 μm 이하이므로써, 반도체용 수지 조성물 중에 있어서 보다 충분히 분산시킬 수 있고, 또한 용융 점도를 보다 적절히 조정할 수 있다. 또한 반도체용 수지 조성물에 투명성을 필요로 하는 경우에는, (b) 무기 입자의 평균 입자 직경은 100nm 이하인 것이 바람직하고, 60nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 예를 들어 반도체용 수지 조성물의 막을 기관 상에 형성한 후, 얼라인먼트 등의 목적으로 반도체용 수지 조성물을 통하여 기관면에 있는 마크를 시인할 필요가 있는 경우 등이다.

[0024] 또한 (b) 무기 입자의 평균 입자 직경이란, (b) 무기 입자가 단독으로 존재했을 경우의 입자 직경을 나타낸다. 입자 직경은, 형상이 구상인 경우에는 그의 직경을 나타내고, 형상이 파쇄형, 플레이크형, 타원형 및 편평형인 경우에는 그 형상의 최대 길이를 나타낸다. 또한 형상이 로드형 또는 섬유형인 경우에는, 입자 직경은 길이 방향의 최대 길이를 나타낸다. 반도체용 수지 조성물 중의 (b) 무기 입자의 평균 입자 직경을 측정하는 방법으로서, SEM(주사형 전자 현미경)에 의하여 직접 입자를 관찰하고, 100개의 입자의 입자 직경의 평균을 계산하는 방법에 의하여 측정할 수 있다.

[0025] 본 발명에서 사용되는 (b) 무기 입자의 첨가량은, 반도체용 수지 조성물의 전체 중량에서 (d) 용제의 중량을 뺀 전체 고형분의 중량에 대하여 60중량% 이상 92중량% 이하이고, 65중량% 이상 85중량% 이하인 것이 바람직하다. 첨가량이 60중량% 미만이면, 접합하는 칩과의 선풍창 계수에 차가 있기 때문에, 이 반도체용 수지 조성물을 사용하여 제작한 반도체 장치의 접속 신뢰성이 저하된다. 특히 흡습 리플로우 처리 및 서멀 사이클 처리와 같은, 더 강한 내구성을 필요로 하는 처리를 행했을 경우에 있어서, 접속 신뢰성을 유지하는 것이 곤란해진다. 92중량%를 초과했을 경우에는, 이하의 a, b의 문제가 발생한다.

[0026] a: 반도체용 수지 조성물 중에서 무기 입자의 분산성이 나빠 무기 입자끼리가 응집한다.

[0027] b: 반도체용 수지 조성물을 이형성 플라스틱 필름 상에 형성하여 반도체용 수지 필름으로 하는 경우에 롤형으로 권취하면, 반도체용 수지 필름의 갈라짐이나 이형성 플라스틱 필름으로부터 탈락한다.

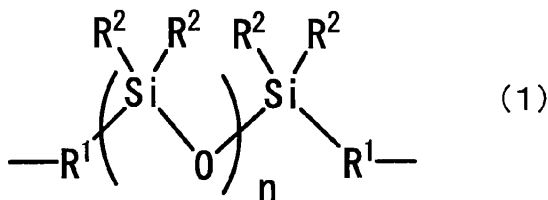
- [0028] 본 발명의 반도체용 수지 조성물을 조합할 때, (b) 무기 입자는 용제에 분산시킨 슬러리 상태에서 첨가할 수도 있고, 용제가 없는 분체 상태에서 첨가할 수도 있다. 또한 슬러리 상태의 무기 입자와 분체 상태의 무기 입자의 양쪽을 첨가할 수도 있다.
- [0029] 본 발명의 반도체용 수지 조성물은 (e) 고무 입자를 더 함유한다. (e) 고무 입자를 함유함으로써, 반도체용 수지 조성물을 제막했을 때 (b) 무기 입자가 막 두께 방향으로 편중 없이 분포한 도막을 얻을 수 있다. 여기서 말하는 고무 입자란, 10^6 내지 10^8 Pa의 탄성률을 갖는 고무상 물질로 구성되는 입자를 가리킨다. (e) 고무 입자를 구성하는 재료의 예로서는, 실리콘 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 스티렌부타디엔 고무(SBR), 니트릴 고무(NBR), 아크릴 고무, 메틸메타크릴레이트-스티렌-부타디엔 공중합체(MBS), 아크릴로니트릴-부타디엔-메타크릴산 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-아크릴산 공중합체 등을 들 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0030] 본 발명에서는, (e) 고무 입자로서는, 이들 재료 단독으로 구성된 고무 입자 및, 이들 재료 단독으로 구성된 고무 입자의 표면에 이종 중합체를 그래프트 중합한 코어셸 고무 입자 중 어느 것도 사용할 수 있다. 코어셸 고무 입자는, 반도체용 수지 조성물 중에 안정적으로 분산될 수 있는 점에서 바람직하게 사용된다. 또한 취급성 등의 관점에서 코어셸 고무 입자가 바람직하다. 고무 입자의 시판품으로서, 카르복실 변성의 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체의 가교물을 포함하는 FX501P(JSR 가부시키가이샤 제조), 아크릴 고무 미립자를 포함하는 CX-MN 시리즈(닛폰 쇼쿠바이 가부시키가이샤 제조), YR-500 시리즈(신닛테쓰 가가쿠 가부시키가이샤 제조) 등을 사용할 수 있다.
- [0031] 코어셸 고무 입자의 시판품으로서, 예를 들어 부타디엔·메타크릴산알킬·스티렌 공중합물을 포함하는 "파랄로이드(등록 상표)" EXL-2655(구레하 가가쿠 고교 가부시키가이샤 제조), 아크릴산에스테르·메타크릴산에스테르 공중합체를 포함하는 "스타필로이드(등록 상표)" AC-3355, TR-2122(이상, 다케다 야쿠힌 고교 가부시키가이샤 제조), 아크릴산부틸·메타크릴산메틸 공중합물을 포함하는 "파랄로이드(PARALOID)(등록 상표)" EXL-2611, EXL-3387(이상, 롬 엔드 하스(Rohm & Haas)사 제조), "가네 에이스(등록 상표)" MX 113(가네카 가부시키가이샤 제조) 등을 사용할 수 있다.
- [0032] 사용되는 (e) 고무 입자의 중량의 바람직한 범위로서는, (a) 에폭시 화합물의 중량 100중량부에 대하여 2 내지 50중량부이고, 보다 바람직하게는 5 내지 30중량부이다. (a) 에폭시 화합물의 중량 100중량부에 대하여 2 내지 50중량부의 범위 내이면, 반도체용 수지 조성물을 제막했을 때의 막 두께 방향의 무기 입자의 분포가 보다 균일해지고, 또한 칩 등을 접합할 때의 접합 강도가 보다 충분해진다.
- [0033] 사용되는 (e) 고무 입자의 중량의 바람직한 범위로서는, 액상 에폭시 화합물 100중량부에 대하여 2 내지 100중량부이고, 보다 바람직하게는 5 내지 50중량부이다. 액상 에폭시 화합물 100중량부에 대하여 2 내지 100중량부의 범위 내이면, 반도체용 수지 조성물을 제막했을 때의 막 두께 방향의 무기 입자의 분포가 보다 균일해지고, 또한 칩 등을 접합할 때의 접합 강도가 보다 충분해진다.
- [0034] 또한 (e) 고무 입자의 평균 입자 직경이란, (e) 고무 입자가 단독으로 존재했을 경우의 입자 직경을 나타낸다. 반도체용 수지 조성물 중의 (e) 고무 입자의 평균 입자 직경은, TEM(투과형 전자 현미경) 등의 현미경으로 직접 입자를 관찰하고, 100개 입자의 입자 직경의 평균을 계산하는 방법에 의하여 측정할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 (e) 고무 입자의 평균 입자 직경에 특별히 한정은 없지만, 10nm 내지 5 μ m가 바람직하게 이용된다. 이 범위 내이면, 공업적으로 얻는 것이 비교적 용이하고, 또한 반도체용 수지 조성물의 경화물의 물성이 보다 균일해진다.
- [0035] 또한 (e) 고무 입자의 평균 입자 직경은 (b) 무기 입자의 평균 입자 직경 이하인 것이 바람직하다. 이 경우, 반도체용 수지 조성물을 제막했을 때의 막 두께 방향의 (b) 무기 입자의 분포가 보다 균일해진다. (e) 고무 입자의 평균 입자 직경이 (b) 무기 입자의 평균 입자 직경보다 큰 경우에도 효과를 얻을 수는 있지만, 얻어지는 효과가 작아지는 경우가 있다.
- [0036] 본 발명의 반도체용 수지 조성물은 (c) 폴리이미드를 함유한다. (c) 폴리이미드는 이미드환을 갖고 있으므로, 내열성 및 내약품성이 우수하다. 특히 (c) 폴리이미드로서, 측쇄에 에폭시기와 반응 가능한 관능기를 적어도 하나 갖는 것을 사용함으로써, 열처리 시에 에폭시 화합물의 개환, 방향족 폴리이미드와의 부가 반응이 촉진되어, 한층 더 밀도가 높은 망목 구조를 갖는 조성물을 얻을 수 있다. 에폭시기와 반응 가능한 관능기로서는 페놀성 수산기, 술폰산기, 티올기를 들 수 있다.
- [0037] 이러한 (c) 폴리이미드의 합성 방법으로서, 이하의 예에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 먼저, 에폭시기와 반응 가능한 기를 갖는 산 이무수물과 디아민을 반응시켜 폴리이미드 전구체를 합성하고, 다음으로, 말단 밀봉

제로서 1급 모노아민을 사용하여 이 폴리이미드 전구체의 말단 수식을 행하고, 계속해서, 150°C 이상의 열처리를 행하여 폴리이미드 폐환을 행하는 방법을 들 수 있다. 이 이외에는, 먼저 산 이무수물과 말단 밀봉제로서 1급 모노아민을 반응시킨 후, 디아민을 첨가하여 말단 수식된 폴리이미드 전구체를 합성하고, 또한 150°C 이상의 고온에서 폴리이미드 폐환을 행하는 방법을 들 수 있다.

[0038] 본 발명에 사용되는 (c) 폴리이미드의 바람직한 일례는, 일반식 (2), (3) 중 어느 하나로 표시되는 구조를 갖는다. 또한 에폭시기와 반응 가능한 관능기를 측쇄에 적어도 하나 갖는다. 또한 일반식 (1)로 표시되는 구조를 일반식 (2), (3) 중의 R⁴로서 갖는다. 그리고 일반식 (1)로 표시되는 구조는 (c) 폴리이미드 전체량에 대하여 5중량% 이상 15중량% 이하이다. 5중량% 이상으로 함으로써, 강직한 폴리이미드에 대하여 보다 적당한 유연성을 부여할 수 있고, 15중량% 이하로 함으로써, 폴리이미드 골격의 강직성을 유지하고 내열성, 절연성을 보다 유지할 수 있다.

[0039] 상세는 후술하겠지만, 상기 (c) 폴리이미드의 합성 방법에 있어서, 일반식 (1)로 표시되는 구조는 일반식 (2), (3) 중의 R⁴로서 포함되기 때문에, 디아민의 구성 성분이 된다.

[0040] 또한 여기서의 (c) 폴리이미드의 전체량이란, 디아민과 산 이무수물 및 말단 밀봉제를 포함하는 구성 성분의 총합에 의하여 얻어진 중합체(폴리이미드)의 중량이며, 합성시에 과잉으로 투입한 디아민, 산 이무수물 및 말단 밀봉제는 폴리이미드의 중량에 포함하지 않는다.



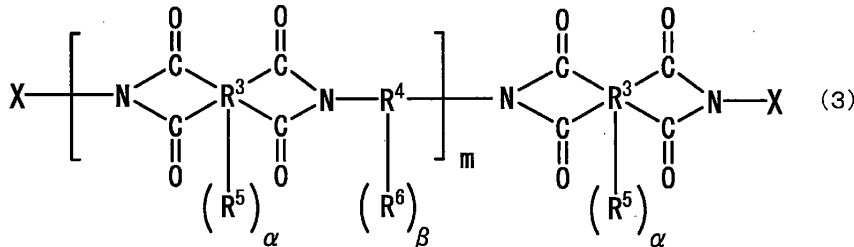
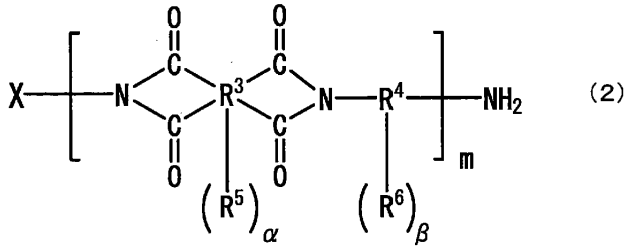
[0041]

[0042] (식 중, R¹은 2가의 탄화수소기이고, R²는 1가의 탄화수소기이다. n은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)

[0043] 식 중, R¹은 2가의 탄화수소기이다. R¹은, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 페닐렌기이다. R²는 1가의 탄화수소기이다. R²는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 페닐기이다. (c) 폴리이미드는, 1종의 R¹ 및 1종의 R²를 포함하는 폴리이미드일 수도 있고, 복수 종류의 R¹ 및/또는 복수 종류의 R²를 포함하는 폴리이미드일 수도 있다. 또한 (c) 폴리이미드는, 상이한 구조의 R¹ 및/또는 상이한 구조의 R²를 포함하는 복수 종류의 폴리이미드를 혼합하고 있을 수도 있다. 또한 복수 종류의 R¹ 및/또는 복수 종류의 R²를 포함하는 폴리이미드에 있어서, 복수 종류의 R¹의 비 및/또는 복수 종류의 R²의 비가 상이한 복수 종류의 폴리이미드를 혼합하고 있을 수도 있다.

[0044] 또한 상술한 바와 같이, 일반식 (1)로 표시되는 구조는 (c) 폴리이미드 전체량에 대하여 5중량% 이상 15중량% 이하이다. 그러나, 예를 들어 복수 종류의 폴리이미드를 혼합하는 경우, 모든 폴리이미드가 각각, 일반식 (1)로 표시되는 구조가 폴리이미드 전체량에 대하여 5중량% 이상 15중량% 이하가 아닐 수도 있다. 각각의 폴리이미드가 포함하는 일반식 (1)로 표시되는 구조 합계가, 각각의 폴리이미드의 전체량의 합계의 5중량% 이상 15중량% 이하이면 된다.

[0045] n은 1 내지 10의 정수를 나타내고, 바람직하게는 1 내지 2이다. n을 1 이상으로 함으로써, 경화 시의 반도체용 수지 조성물의 수축을 억제할 수 있고, 10 이하로 함으로써, 폴리이미드 골격 중의 이미드기 함유율을 저감시키지 않고 반도체용 수지 조성물의 절연성, 내열성을 향상시킬 수 있다.



[0046]

[0047]

(식 중, R³은 4 내지 14가의 유기기이고, R⁴는 2 내지 12가의 유기기이고, R³, R⁴ 중 적어도 하나는, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로필기, 이소프로필기, 에테르기, 티오에테르기 및 SO₂기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 적어도 하나 함유한다. R⁵ 및 R⁶은, 페놀성 수산기, 술폰산기 및 티올기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 적어도 하나 갖는 유기기를 나타낸다. X는 1가의 유기기를 나타낸다. m은 8 내지 200이다. α 및 β는 각각 0 내지 10의 정수를 나타내고, α+β는 0 내지 10의 정수이다. 단, 반복수 m의 구조 단위에 있어서, α+β가 1 내지 10의 정수인 구조 단위가 20 내지 90몰%이다.)

[0048]

식 중, R³은 4 내지 14가의 유기기이고, R⁴는 2 내지 12가의 유기기이고, R³, R⁴ 중 적어도 하나는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로필기, 이소프로필기, 에테르기, 티오에테르기 및 SO₂기로 이루어지는 군에서 선택되는 기(이하, 이 군에서 선택되는 기를 「특정 기」라고 함)를 적어도 하나 함유한다. 또한 R³, R⁴는 방향족기를 함유하는 것이 바람직하다. R⁵ 및 R⁶은, 페놀성 수산기, 술폰산기 및 티올기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 적어도 하나 갖는 유기기를 나타낸다.

[0049]

(c) 폴리이미드는 1종의 R³ 및 1종의 R⁴ 및 1종의 R⁵ 및 1종의 R⁶을 포함하는 폴리이미드일 수도 있고, 복수 종류의 R³ 및/또는 복수 종류의 R⁴ 및/또는 복수 종류의 R⁵ 및/또는 복수 종류의 R⁶을 포함하는 폴리이미드일 수도 있다. 또한 (c) 폴리이미드는, 상이한 구조의 R³ 및/또는 상이한 구조의 R⁴ 및/또는 상이한 구조의 R⁵ 및/또는 상이한 구조의 R⁶을 포함하는 복수 종류의 폴리이미드를 혼합하고 있을 수도 있다. 또한 복수 종류의 R³ 및/또는 복수 종류의 R⁴ 및/또는 복수 종류의 R⁵ 및/또는 복수 종류의 R⁶을 포함하는 폴리이미드에 있어서, 복수 종류의 R³의 비 및/또는 복수 종류의 R⁴의 비 및/또는 복수 종류의 R⁵의 비 및/또는 복수 종류의 R⁶의 비가 상이한 복수 종류의 폴리이미드를 혼합하고 있을 수도 있다.

[0050]

X는 1가의 유기기를 나타낸다. m은 8 내지 200이다. α 및 β는 각각 0 내지 10의 정수를 나타내고, α+β는 0 내지 10의 정수이다. 단, 반복수 m의 구조 단위에 있어서, α+β가 1 내지 10의 정수인 구조 단위가 20 내지 90몰%이다.

[0051]

또한 본 발명에 사용되는 (c) 폴리이미드는 유기 용제 가용성인 것이 바람직하다. 유기 용제 가용성이 아닌 폴리이미드이더라도 (d) 용제에 분산시킴으로써 사용할 수 있지만, 균일한 반도체용 수지층을 제작할 수 없는 경우가 있다. 여기서 말하는 유기 용제 가용성이란, 이하로부터 선택되는 적어도 1종의 용제에 23℃에서 20중량% 이상 용해되는 것을 의미한다.

[0052]

케톤계 용제인 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논.

[0053]

에테르계 용제인 1,4-디옥산, 테트라히드로푸란, 디글라임.

[0054]

글리콜에테르계 용제인 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에

테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르.

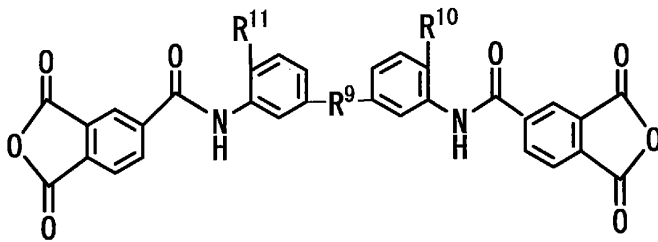
[0055] 그 외의 용제인 벤질알코올, N-메틸피롤리돈, γ-부티로락톤, 아세트산에틸, N,N-디메틸포름아미드.

[0056] 일반식 (2), (3)에 있어서, R³은 산 이무수물의 구조 성분을 나타내고 있으며, 그 중에서도 탄소수 5 내지 40의 4 내지 14가의 유기기인 것이 바람직하다. 또한 R⁴는 디아민의 구조 성분을 나타내고 있으며, 그 중에서도 탄소수 5 내지 40의 2 내지 12가의 유기기인 것이 바람직하다. 또한 R³, R⁴의 양쪽이 특정 기를 적어도 하나 함유하는 것이 바람직하다.

[0057] R⁵는 산 이무수물의 치환기이며, 페놀성 수산기, 술폰산기 및 티올기로 이루어지는 군에서 선택되는 기인 것이 바람직하다. R⁶은 디아민의 치환기이며, 페놀성 수산기, 술폰산기 및 티올기로 이루어지는 군에서 선택되는 기인 것이 바람직하다.

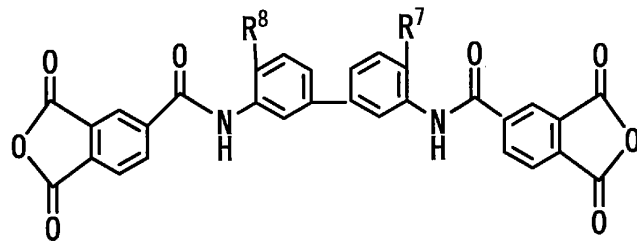
[0058] 사용되는 산 이무수물에 대하여 설명한다. 특정 기를 적어도 하나 갖는 산 이무수물로서는, 구체적으로는 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물, 또는 이들의 방향족환을 알킬기나 할로젠 원자로 치환한 화합물 등을 들 수 있다.

[0059] 특정 기를 적어도 하나 갖고, 또한 페놀성 수산기, 술폰산기 및 티올기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 적어도 하나 갖는 산 이무수물로서는, 구체적으로는 하기에 도시한 구조의 방향족산 이무수물을 들 수 있다.



[0060] R⁹는 C(CF₃)₂, C(CH₃)₂, SO₂, S 또는 O를 나타낸다. R¹⁰ 및 R¹¹은 수소 원자, 수산기, 티올기 또는 술폰산기를 나타낸다. 단, R¹⁰ 및 R¹¹이 동시에 수소 원자가 되는 경우는 없다.

[0062] 특정 기는 갖지 않고, 페놀성 수산기, 술폰산기 및 티올기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 적어도 하나 갖는 산 이무수물로서는, 구체적으로는 하기에 도시한 구조의 방향족산 이무수물을 들 수 있다.



[0063] R⁷, R⁸은 수소 원자, 수산기, 티올기 또는 술폰산기를 나타낸다. 단, R⁷ 및 R⁸이 동시에 수소 원자가 되는 경우는 없다.

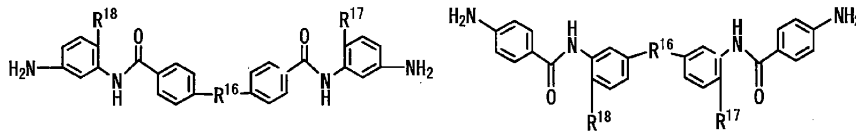
[0065] 특정 기를 갖지 않고, 페놀성 수산기, 술폰산기, 티올기도 갖지 않는 산 이무수물로서는, 구체적으로는 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5,6-피리딘테트라카르복실산 이무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 이무수물 등의 방향족 테트라카르복실산 이무수물, 또는 이들의 방향

족환을 알킬기나 할로젠 원자로 치환한 화합물을 들 수 있다.

[0066] 본 발명에서는 이들의 산 이무수물을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.

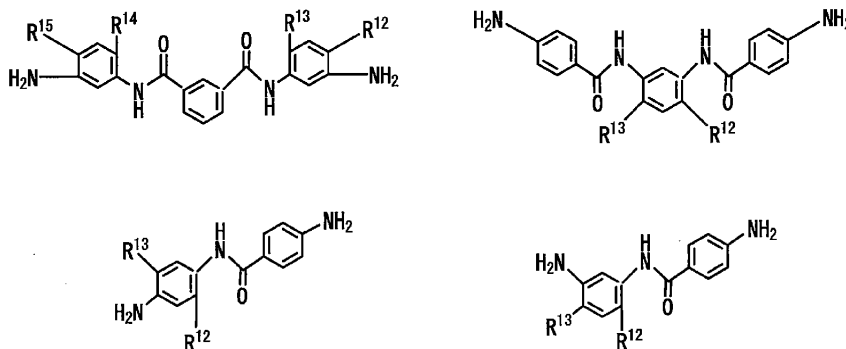
[0067] 사용되는 디아민에 대하여 설명한다. 특정 기를 적어도 하나 갖는 디아민으로서, 구체적으로는 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 비스(4-아미노페녹시페닐)술폰, 비스(3-아미노페녹시페닐)술폰, 비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 또는 이들의 방향족환을 알킬기나 할로젠 원자로 치환한 화합물 등을 들 수 있다.

[0068] 특정 기를 적어도 하나 갖고, 또한 페놀성 수산기, 술폰산기 및 티올기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 적어도 하나 갖는 디아민으로서, 구체적으로는 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-히드록시-4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-히드록시-4-아미노페닐)프로판, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시디페닐에테르, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시디페닐술폰, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시디페닐술폰, 또는 이들의 방향족환을 알킬기나 할로젠 원자로 치환한 화합물 등이나, 하기에 도시한 구조의 디아민 등을 들 수 있다.



[0069] R¹⁶은 C(CF₃)₂, C(CH₃)₂, SO₂, S 또는 O를 나타낸다. R¹⁷ 내지 R¹⁸은 수소 원자, 수산기, 티올기 또는 술폰산기를 나타낸다. 단, R¹⁷ 및 R¹⁸이 동시에 수소 원자가 되는 경우는 없다.

[0071] 특정 기는 갖지 않고, 페놀성 수산기, 술폰산기 및 티올기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 적어도 하나 갖는 디아민으로서, 구체적으로는 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시비페닐, 2,4-디아미노-페놀, 2,5-디아미노페놀, 1,4-디아미노-2,5-디히드록시벤젠, 디아미노디히드록시피리미딘, 디아미노디히드록시피리미딘, 히드록시디아미노피리미딘, 9,9-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)플루오렌, 또는 이들의 방향족환을 알킬기나 할로젠 원자로 치환한 화합물 등이나, 하기에 도시한 구조의 디아민 등을 들 수 있다.



[0072] R¹² 내지 R¹⁵는 수소 원자, 수산기, 티올기 또는 술폰산기를 나타낸다. 단, R¹² 및 R¹³이 동시에 수소 원자가 되는 경우는 없다.

[0074] 특정 기를 갖지 않고, 페놀성 수산기, 술폰산기, 티올기도 갖지 않는 디아민으로서, 구체적으로는 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 벤지딘, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,5-나프탈렌디아민, 2,6-나프탈렌디아민, 2,2'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2',3,3'-테트라메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3',4,4'-테트라메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 또는 이들의 방향족환을 알킬기나 할로젠 원자로 치환한 화합물, 테레프탈산히드라이드, 이소프탈산히드라이드, 프탈산히드라이드, 2,6-나프탈렌디카르복실산디히드라이드, 4,4'-비스페닐디카르보노히드라이드, 4,4'-시클로헥산디카르보노히드라이드, 또는 이들의 방향족환을 알킬기나 할로젠 원자로 치환한 히드라이드 화합물 등을 들 수 있다. 본 발명

에서 사용하는 디아민은 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.

- [0075] 또한 일반식 (1)로 표시되는 구조는 일반식 (2), (3) 중의 R⁴로서 포함되기 때문에, 디아민의 구성 성분이 된다. 일반식 (1)로 표시되는 구조를 포함하는 디아민으로서, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 비스(p-아미노-페닐)옥타메틸헥타실록산 등을 들 수 있다.
- [0076] 일반식 (2), (3)에 있어서의 R⁵, R⁶을 선택함으로써, 열처리 시의 폴리이미드와 에폭시 화합물의 반응률을 조정하여, 반도체용 수지 조성물의 가교 밀도를 조절할 수 있다. 이것에 의하여, 필요로 하는 내열성, 내약품성을 반도체용 수지 조성물에 부여하는 것이 가능해진다. α, β는 각각 0 내지 10의 정수를 나타내고, α+β는 0 내지 10의 정수를 나타낸다. 단, 반복수 m의 구조 단위에 있어서, α+β가 1 내지 10의 정수인 구조 단위가 20 내지 90몰%이다. 또한 R⁵ 및 R⁶의 합계의 20 내지 90%가 페놀성 수산기, 술폰산기 또는 티올기인 것이 바람직하다. 이들 기를 R⁵ 및 R⁶의 합계의 20% 이상으로 함으로써 내약품성, 내열성을 보다 향상시킬 수 있고, 90% 이하로 함으로써 가교 밀도를 적당한 범위로 억제하여, 필름의 신도, 인성을 보다 유지할 수 있다.
- [0077] 일반식 (2), (3)의 구조 성분인 X는, 말단 밀봉제인 1급 모노아민에서 유래하는 성분이다. 이들은 단독으로, 또는 그 외의 말단 밀봉기와 2종 이상의 조합 중, 어느 것일 수도 있다. 1급 모노아민이란, 구체적으로는 5-아미노퀴놀린, 4-아미노퀴놀린, 3-아미노나프탈렌, 2-아미노나프탈렌, 1-아미노나프탈렌, 아닐린 등을 들 수 있다. 이들 중, 아닐린이 바람직하게 사용된다.
- [0078] 또한 에폭시 화합물과 반응하는 치환기를 따로 갖지 않는 1급 모노아민을 사용하는 것이 바람직하다. 이것에 의하여, 분자 운동성이 높은 폴리이미드의 말단부에 에폭시 화합물과 반응하는 치환기를 갖고 있지 않은 유기 용제 가용성 폴리이미드를 얻는 것이 가능해진다. 이를 사용함으로써, 유기 용제 가용성 폴리이미드와 에폭시 화합물의 실온 하에서의 반응이 진행되기 어려워져, 반도체용 수지 조성물의 보존성을 더 높일 수 있다.
- [0079] 일반식 (2), (3)의 X 성분의 도입 비율은, 그의 본래 성분인 말단 밀봉제의 1급 모노아민 성분으로 환산하면, 전체 디아민 성분에 대하여 0.1 내지 60몰%의 범위가 바람직하고, 특히 바람직하게는 5 내지 50몰%이다.
- [0080] 일반식 (2), (3)의 m은 중합체의 반복수를 나타내고 있으며, 8 내지 200의 범위를 나타낸다. 바람직하게는 10 내지 150이다. 중량 평균 분자량으로 말할 것 같으면, 겔 여과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산으로 4,000 내지 80,000인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 8,000 내지 60,000이다. m을 8 이상으로 함으로써, 점도를 크게 하여 후막 도포를 가능하게 하고, m을 200 이하로 함으로써, 용제에 대한 용해성을 향상시킬 수 있다. 여기서, (c) 폴리이미드의 중량 평균 분자량은 다음의 방법에 의하여 구할 수 있다. 가용성 폴리이미드를 N-메틸피롤리돈(NMP)에 용해시킨 고형분 농도 0.1중량%의 폴리이미드 용액을 사용하여, GPC 장치 워터스(Waters) 2690(워터스 가부시키가이샤 제조)에 의하여 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 산출한다. GPC 측정 조건은, 이동층을, LiCl과 인산을 각각 농도 0.05mol/L로 용해시킨 NMP로 하고, 전개 속도를 0.4ml/분으로 한다.
- [0081] 사용하는 GPC 장치로서, 예를 들어
- [0082] 김출기: 워터스 996
- [0083] 시스템 컨트롤러: 워터스 2690
- [0084] 칼럼 오븐: 워터스 HTR-B
- [0085] 서모 컨트롤러: 워터스 TCM
- [0086] 칼럼: 도소(TOSOH) 그라드 콤(graded column)
- [0087] 칼럼: 도소 TSK-GEL α-4000
- [0088] 칼럼: 도소 TSK-GEL α-2500 등을 들 수 있다.
- [0089] 본 발명에 사용되는 (c) 폴리이미드는, 일반식 (2), (3)으로 표시되는 구조를 포함하는 것만일 수도 있고, 일반식 (2), (3)으로 표시되는 구조 중에 공중합 성분으로서 다른 구조도 갖는 공중합체일 수도 있으며, 또한 그들의 혼합체일 수도 있다. 또한 이들 중 어느 것에, 다른 구조로 표시되는 폴리이미드가 혼합되어 있을 수도 있다. 그때, 일반식 (2), (3)으로 표시되는 구조를 50몰% 이상 함유하고 있는 것이 바람직하다. 공중합 또는 혼합에 사용되는 구조의 종류 및 양은, 가열 처리에 의하여 얻어지는 내열성 수지 피막의 내열성을 손상시키지 않

는 범위에서 선택하는 것이 바람직하다.

- [0090] 또한 중합체 중에 도입된 일반식 (1)의 구조 및 본 발명에서 사용되는 말단 밀봉체는, 이하의 방법으로 용이하게 검출, 정량할 수 있다. 예를 들어 일반식 (1)의 구조 및 말단 밀봉체가 도입된 중합체를 산성 용액 또는 염기성 용액에 용해시켜, 중합체의 구성 단위인 디아민 성분과 산 무수물 성분으로 분해하고, 이를 가스 크로마토그래피(GC)나 NMR 측정함으로써, 일반식 (1)의 구조 및 사용되고 있는 말단 밀봉체를 용이하게 검출, 정량할 수 있다. 이와는 별도로, 말단 밀봉체가 도입된 폴리이미드를 직접, 열분해 가스 크로마토그래프(PGC)나 적외 스펙트럼 및 ¹³CNMR 스펙트럼 측정하는 것에 의해서도, 일반식 (1)의 구조 및 사용되고 있는 말단 밀봉체를 용이하게 검출, 정량하는 것이 가능하다.
- [0091] (c) 폴리이미드의 함유량은, (a) 에폭시 화합물 100중량부에 대하여 15 내지 90중량부인 것이 바람직하고, 에폭시 화합물과 반응하여 밀도가 높은 망목 구조를 형성하기 위하여, 보다 바람직하게는 30 내지 70중량부이다. (c) 폴리이미드의 함유량이 15중량부 이상이면 내열성이 보다 향상된다. 또한 (c) 폴리이미드의 함유량이 90중량부 이하이면 접착 조성물의 흡수가 보다 적어지기 때문에, 접착 조성물을 가열 경화시킬 때의 발포를 보다 억제할 수 있으며, 예를 들어 회로 기판과 반도체 칩 간의 접착력의 저하가 보다 적어져 접속 신뢰성이 보다 향상된다.
- [0092] (c) 폴리이미드로서 유기 용제 가용성 폴리이미드가 적절히 사용되는 데 대하여, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리아미드이미드 등의 아미드 결합을 갖는 중합체는 유기 용제 가용성 폴리이미드와 비교하여 내열성이 낮고 흡수도 많기 때문에, 접속 신뢰성이 저하되는 요인이 되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0093] 본 발명은 (d) 용제를 더 함유하는 반도체용 수지 조성물이다. 본 발명에서 사용할 수 있는 (d) 용제로서는, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르(에틸디글리콜), 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 에테르류, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필아세테이트, 부틸아세테이트, 이소부틸아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산부틸 등의 아세테이트류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 아세틸아세톤, 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 2-헥사논 등의 케톤류, 부틸알코올, 이소부틸알코올, 펜타놀, 4-메틸-2-펜타놀, 3-메틸-2-부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 디아세톤알코올 등의 알코올류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 그 외에 N-메틸-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, γ-부티로락톤 등을 들 수 있다.
- [0094] 이들 중, (c) 폴리이미드를 용해시키고, 또한 대기압 하 비점이 100℃ 내지 220℃인 것이 특히 바람직하다. 비점이 이 범위이면, 반도체용 수지 조성물을 도포할 때 용제가 지나치게 휘발되어 도포할 수 없게 되는 일이 없고, 또한 반도체용 수지 조성물의 건조 열처리 온도를 높게 하지 않아도 되기 때문에, 기판이나 지지 필름의 재질에 제약이 발생하는 일이 없다. 또한 (c) 폴리이미드를 용해시키는 용제를 사용함으로써, 기판이나 지지 필름에, 균일성이 좋은 도막을 형성할 수 있다. 여기서, 본 발명에서 말하는 비점이란, 1기압, 즉 1.013×10⁵N/m²의 압력 하에서의 비점이다. 비점의 측정은 공지된 기술을 사용하여 행할 수 있으며 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 스위토슬라브스키(Swietoslawski)의 비점계를 사용함으로써 측정할 수 있다.
- [0095] 이러한 비점을 갖는 특히 바람직한 유기 용제로서, 구체적으로는 시클로펜타논, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 락트산메틸, 락트산에틸, 디아세톤알코올 및 3-메틸-3-메톡시부탄올 등을 들 수 있다.
- [0096] 본 발명의 반도체용 수지 조성물에 포함되는 (d) 용제의 중량의 바람직한 범위는, 반도체용 수지 조성물의 전체 중량 중 10 내지 50중량%이고, 더욱 바람직하게는 20 내지 40중량%이다. 반도체용 수지 조성물의 전체 중량 중 10 내지 50중량%이면, (a) 에폭시 화합물, (c) 폴리이미드를 보다 충분히 용해시킬 수 있고, 또한 제막했을 때 충분한 막 두께를 얻을 수 있다.
- [0097] 본 발명의 반도체용 수지 조성물은, (f) 에폭시 경화제를 더 함유하는 것이 바람직하다. (f) 에폭시 경화제를 함유함으로써 단시간으로의 경화가 가능해진다. (f) 에폭시 경화제로서는, 이미다졸계 경화제가 반응성이나 보존 안정성의 관점에서 바람직하다. (f) 에폭시 경화제로서 바람직하게 사용되는 것의 예로서는, 2PZ, 2P4MZ, 2E4MZ, 2MA-OK, C11Z(이상, 상품명, 시코쿠 가세이 고교 가부시키가이샤 제조) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정

되지 않는다. 한편, 노바큐어 HX-3941HP, 노바큐어 HXA3922HP, 노바큐어 HXA3932HP, 노바큐어 HXA3042HP(이상, 상품명, 아사히 가세이 이머티리얼즈 가부시킴가이샤 제조) 등의 마이크로캡슐형 경화제라 칭해지는 에폭시 경화제는 반응성이 우수하지만, 유기 용제를 포함하는 코팅제에 사용하는 경우에는, 보존 안정성이 나빠 점도가 증가하기 때문에 바람직하지 않다.

- [0098] (f) 에폭시 경화제의 함유량은, (a) 에폭시 화합물 100중량부에 대하여 0.1중량부 이상 20 중량부 이하인 것이 바람직하다. 에폭시 경화제의 함유량을 이 범위로 함으로써, 본 발명의 반도체용 수지 조성물을 실온 하에서 장기간 보존을 행할 수 있고, 또한 반도체용 수지 조성물의 경화도 충분히 행할 수 있다.
- [0099] 본 발명의 반도체용 수지 조성물은, 기관과의 친화성을 향상시킬 목적으로 계면 활성제를 포함하고 있을 수도 있다. 이러한 계면 활성제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 불소계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제, 비이온계 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0100] 불소계 계면 활성제의 구체예로서는(이하, 상품명), 메가팩 F171, F173, R-30(DIC 가부시킴가이샤(구 다이닛폰 잉크 가가쿠 고교 가부시킴가이샤) 제조), 플루오라드 FC430, FC431(스미토모 쓰리엠 가부시킴가이샤 제조), 아사히 가드 AG710, 서플론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히 가라스 가부시킴가이샤 제조) 등을 들 수 있고, 실리콘계의 계면 활성제의 구체예로서는, BYK-313, BYK-333, BYK-337, BYK-378, BYK-A506(빅케미 저팬 가부시킴가이샤 제조) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한 이들 계면 활성제는 단독으로 사용할 수도, 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0101] 본 발명의 반도체용 수지 조성물은, 기관과의 밀착성을 향상시킬 목적으로 (g) 밀착 촉진제를 포함하고 있을 수도 있다. 그때, 복수 종의 (g) 밀착 촉진제를 조합하여 사용할 수도 있다. 이러한 (g) 밀착 촉진제로서는, 예를 들어 트리메틸 클로로실란, 디메틸비닐클로로실란, 메틸디페닐클로로실란, 클로로메틸디메틸클로로실란 등의 클로로실란류; 트리메틸메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디메틸비닐에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐트리메톡시실란 등의 알콕시실란류; 헥사메틸디실라잔, N,N'-비스(트리메틸실릴)우레아, 디메틸트리메틸 실릴아민, 트리메틸실릴이미다졸 등의 실라잔류; 비닐트리클로로실란, γ -클로로프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -(N-피페리딘)프로필트리메톡시실란 등의 실란류; 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 인다졸, 이미다졸, 2-머캅토벤즈이미다졸, 2-머캅토벤조티아졸, 2-머캅토벤조옥사졸, 우라졸, 티오우라실, 머캅토이미다졸, 머캅토피리미딘 등의 복소 환상 화합물; 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레아 등의 요소 또는 티오요소 화합물 등을 들 수 있다. 또한 BYK-4509, BYK-4512, BYK-4510(빅케미 저팬 가부시킴가이샤 제조) 등의 중합체계의 밀착성 향상제도 사용할 수 있다.
- [0102] 상술한 재료를 혼합, 용해시켜 얻어진 반도체용 수지 조성물은, 여과지나 필터를 사용하여 여과할 수도 있다. 여과 방법은 특별히 한정되지 않지만, 분산되어 있는 (b) 무기 입자를 통과시키기 위하여, 보류 입자 직경 10 μ m 이상의 필터를 사용하여 가압 여과에 의하여 여과하는 방법이 바람직하다.
- [0103] 본 발명의 반도체용 수지 조성물의 동정, 및 각 성분의 배합량의 확인은 이하의 방법으로 행할 수 있다. 반도체용 수지 조성물을, 각종 용리액 조성에 의한 HPLC 측정 및 GPC 측정을 행하여, 반도체용 수지 조성물에 배합되어 있는 성분 수를 확인한다.
- [0104] 용제에 대해서는, 각 성분이 변성되지 않도록 주의하면서 로터리 증발기나 정밀 증류 등에 의하여 제거한다. 그 후, 분취 HPLC이나 분취 GPC, 각종 용리액에 의한 칼럼 크로마토그래피 등의 방법에 의하여, 각 성분의 (단리)정제를 행한다. 각 성분의 (단리)정제에 대해서는, 용제를 제거하지 않고 분취 HPLC나 분취 GPC, 각종 용리액에 의한 칼럼 크로마토그래피 등의 방법에 의하여, 각 성분을 (단리)정제를 행할 수도 있다. 용제종의 동정은, GC-MASS나 ¹HNMR나 ¹³CNMR, HMBC나 HMQC 등의 각종 2차원 NMR의 방법에 의하여 행할 수 있다. 복수의 고분자량 성분이 포함되어 있는 경우에는 각종 양용매, 빈용매를 선택하여, 고분자 성분의 용해성의 차이를 이용한 재침전에 의하여 정제하는 것도 가능하다.
- [0105] 고분자량 성분에 대해서는, ¹HNMR나 ¹³CNMR, HMBC나 HMQC 등의 각종 2차원 NMR, IR 측정 등의 방법에 의하여, 고분자량 성분에 (c) 폴리이미드가 포함되어 있는지 판단할 수 있다. 다음으로, 정제한 폴리이미드의 용해성을 평가하여, (c) 폴리이미드가 유기 용제 가용성 폴리이미드인지를 판단할 수 있다. 그 외의 성분인 (a) 에폭시 화합물, (d) 용제, (f) 에폭시 경화제 등에 대해서는, 단리 정제한 각 성분을, 질량 분석법에 의한 어미 피크의 확인 및 프래그먼트의 해석, ¹HNMR나 ¹³CNMR, DEPT 측정, HMBC나 HMQC 등의 각종 2차원 NMR 등의 방법에 의하여

동정할 수 있다.

- [0106] 무기 입자에 대해서는, 반도체용 수지 조성물 중에 포함되는 용제로 반도체용 수지 조성물을 희석한 후에 무기 입자의 입자 직경을 측정한다. 그 후, 최소 크기의 입자를 포착할 수 있는 크기의 필터를 사용한 반도체용 수지 조성물을 여과하여 회수한다. 회수한 무기 입자의 입자 직경을 다시 측정하여, 무기 입자가 완전히 회수되어 있음을 확인한다. 다음으로, 회수한 무기 입자의 원소 분석을 행함으로써 조성을 확인할 수 있다.
- [0107] 고무 입자에 대해서는, 무기 입자를 회수한 후의 여과액으로부터 고무 입자를 회수하고, IR, TOF-SIMS, 원소 분석 등의 분석을 함으로써 동정할 수 있다. 여과액으로부터의 고무 입자의 회수는, 고무 입자를 포착할 수 있는 크기의 필터를 사용한 여과, 또는 초원심 분리기에 의한 분리에 의하여 행할 수 있다.
- [0108] 다음으로, 각 성분의 배합량의 확인 방법에 대하여 설명한다. 각 성분의 배합량은, 예를 들어 100g의 반도체용 수지 조성물을 각 성분으로 단리하고, 그 중량을 칭량함으로써 확인하는 것이 가능하다. 또한 비페닐 등의 내부 표준 물질과 단리 정제물을 사용하여, HPLC나 GC를 이용한 검량선의 작성 및 각 성분의 정량을 행하여 배합량을 결정하는 것도 가능하다. 이들 방법에 의하여, (c) 폴리이미드와 (a) 에폭시 화합물, (f) 에폭시 경화제, (b) 무기 입자 등의 배합량의 비율을 확인할 수 있다.
- [0109] 다음으로, 반도체용 수지 조성물의 전체 중량으로부터 (d) 용제의 중량을 뺀 전체 고형분의 중량 중의 (b) 무기 입자의 비율을 확인하는 방법에 대하여 설명한다. 먼저, 반도체용 수지 조성물을 질소 기류 하에서 열 중량 분석을 행함으로써, 반도체용 수지 조성물의 전체 중량에서 (d) 용제의 중량을 뺀 전체 고형분의 중량을 알 수 있다. 즉, 질소 기류 하에서의 열 중량 분석 후의 잔사는, (B) 전체 고형분에 있어서, (B) 전체 고형분의 중량과 (A) 분석에 사용한 샘플의 중량의 차가 (d) 용제의 중량에 해당한다. 즉, (a) 에폭시 화합물이 액상 에폭시 화합물을 포함하고 있는 경우에는, 액상 에폭시 화합물도 고형분으로 간주한다.
- [0110] 열 중량 분석의 조건으로서, 용제를 충분히 휘발시킬 만큼의 온도와 시간이 있으면 된다. 예를 들어 용제로서 PGMEA를 사용한 반도체용 수지 조성물을 10mg 정도 열 중량 분석에 사용하는 경우이면, 승온 속도 10℃/분으로 250℃까지 승온한 후, 250℃에서 30분 유지하는 것 등이다. 또한 (B) 전체 고형분을 공기(또는 산소 함유 기체) 기류 하에서 열중량 분석을 행함으로써, (B) 전체 고형분의 중량 중의 (b) 무기 입자의 비율을 알 수 있다. 즉, (C) 공기 기류 하에서의 열 중량 분석 후의 잔사의 중량이 (b) 무기 입자의 중량이고, (B) 전체 고형분의 중량과의 비로부터 (b) 무기 입자의 비율을 알 수 있다. 공기 기류 하에서의 열 중량 분석의 조건으로서, 반도체용 수지 조성물 중의 불휘발성 유기 성분이 충분히 연소하는 온도, 시간이 있으면 된다. 예를 들어 승온 속도 10℃/분으로 550℃까지 승온한 후, 550℃에서 60분 유지하는 것 등이다. 열 중량 분석에는 시차열 열 중량 동시 측정 장치(TG/DTA 6200, 에스아이아이 나노테크놀로지 가부시키가이샤 제조)를 사용할 수 있다.
- [0111] 다음으로, 폴리이미드의 단량체 유닛 구조의 동정에 대해서는, 이하의 방법으로 행할 수 있다. 폴리이미드를 산성 용액에 용해시켜, 폴리이미드의 구성 단위인 아민 성분과 카르복실산 무수물 성분으로 분해한 후에, 분취 HPLC나 분취 GPC, 각종 용리액에 의한 칼럼 크로마토그래피 등의 방법에 의하여, 각 성분의 단리 정제를 행한다. 각 성분을 ¹HNMR나 ¹³CNMR, DEPT 측정, HMBC나 HMQC 등의 각종 2차원 NMR 등의 방법에 의하여 동정할 수 있다.
- [0112] 본 발명의 반도체용 수지 조성물은, 반도체 소자, 반도체 장치, 회로 기판, 금속 배선 재료의 접착, 고정이나 밀봉하기 위한 반도체용 수지 접착제나 코팅재로서 적절히 사용할 수 있다.
- [0113] 본 발명의 반도체용 수지 필름은, 지지체 상에, (a) 에폭시 화합물, (b) 무기 입자, (c) 폴리이미드를 함유하는 반도체용 수지층을 갖는 반도체용 수지 필름이며, 상기 반도체용 수지층의 중량 중 상기 (b) 무기 입자의 비율이 60중량% 이상 92중량% 이하이고, (e) 고무 입자를 더 함유하는 것을 특징으로 한다. (a) 내지 (c) 및 (e)의 각 성분에 대해서는 상기와 마찬가지로이다. 지지체의 재질에는 특별히 제한은 없으며, 반도체용 수지 조성물에 함유되는 (d) 용제에 용해되지 않는 것이면 사용할 수 있다. 지지체의 재질의 바람직한 예로서, 수지, 구리, 스테인레스, 알루미늄 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 지지체의 형상에도 특별히 제한은 없지만, 필름상, 판상 등 평탄한 면을 갖는 것이 바람직하다. 지지체로서 가장 적절히 사용되는 것은 수지계 필름(이하, 지지 필름이라 칭함)이다.
- [0114] 다음으로, 본 발명의 반도체용 수지 조성물을 사용한 반도체용 수지 필름의 제조 방법에 대하여 설명한다. 본 발명의 반도체용 수지 필름은, 상술한 반도체용 수지 조성물을 지지체 상에 도포하고, 이어서 이를 건조하여, 지지체 상에 반도체용 수지층을 형성함으로써 얻어진다.

- [0115] 본 발명의 반도체용 수지 필름의 제조 방법에서는, 반도체용 수지층은 지지체인 지지 필름 상에 형성하는 것이 가장 바람직하다. 그때 사용되는 지지 필름은 특별히 한정되지 않지만, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리페닐렌술폰 필름, 폴리이미드 필름 등, 통상 시판되고 있는 각종 필름을 사용 가능하다. 지지 필름과 반도체용 수지층의 접합면에는, 밀착성과 박리성을 향상시키기 위하여, 실리콘, 실란 커플링제, 알루미늄 킬레이트제 등의 표면 처리를 실시할 수도 있다. 또한 지지 필름의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 작업성의 관점에서 10 내지 75 μm 의 범위인 것이 바람직하다.
- [0116] 또한 본 발명의 반도체용 수지 필름의 제조 방법에서는, 반도체용 수지층을 보호하기 위하여 반도체용 수지층 상에 보호 필름을 가질 수도 있다. 이것에 의하여, 대기 중의 티끌이나 먼지 등의 오염 물질로부터 반도체용 수지 필름의 반도체용 수지층면을 보호할 수 있다.
- [0117] 보호 필름으로서는 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌(PP) 필름, 폴리에스테르 필름 등을 들 수 있다. 보호 필름은, 반도체용 수지층과의 접착력이 작은 것이면 바람직하다.
- [0118] 본 발명의 반도체용 수지 조성물을 지지 필름에 도포하는 방법으로는, 스프레이 도포, 롤 코팅, 스크린 인쇄, 블레이드 코터, 다이 코터, 캐린더 코터, 메니스커스 코터, 바 코터, 롤 코터, 콤팩트 롤 코터, 그라비아 코터, 스크린 코터, 슬릿 다이 코터 등의 방법을 들 수 있다. 또한 도포 막 두께는, 도포 방법, 조성물의 고형분 농도, 점도 등에 따라 상이하지만, 통상, 건조 후의 막 두께가 0.5 μm 이상 100 μm 이하인 것이 바람직하다.
- [0119] 건조에는 오븐, 핫 플레이트, 적외선 등을 이용할 수 있다. 건조 온도 및 건조 시간은, 용제를 휘발시키는 것이 가능한 범위이면 되며, 반도체용 수지 필름이 미경화 또는 반경화 상태가 되는 범위를 적절히 설정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 40 $^{\circ}\text{C}$ 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 1분 내지 수십 분 행하는 것이 바람직하다. 또한 이들 온도를 조합하여 단계적으로 승온할 수도 있으며, 예를 들어 50 $^{\circ}\text{C}$, 60 $^{\circ}\text{C}$, 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각 1분씩 열처리할 수도 있다.
- [0120] 본 발명의 반도체 장치는, 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물의 경화물, 또는 본 발명의 반도체용 수지 필름으로부터 지지체를 제거한 반도체용 수지층의 경화물을 갖는다.
- [0121] 또한 본 발명에서 말하는 반도체 장치란, 반도체 소자의 특성을 이용함으로써 기능할 수 있는 장치 전반을 가리키며, 전기 광학 장치, 반도체 회로 및 전자 기기는 모두 반도체 장치에 포함된다.
- [0122] 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물의 경화물, 또는 본 발명의 반도체용 수지층의 경화물을 갖는 반도체 장치의 제조 방법의 일례는 이하와 같다. 제1 접속 단자를 갖는 제1 회로 부재와, 제2 접속 단자를 갖는 제2 회로 부재를, 제1 접속 단자와 제2 접속 단자를 대향하여 배치한다. 다음으로, 상기 대향 배치한 제1 접속 단자와 제2 접속 단자 사이에, 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물, 또는 본 발명의 반도체용 수지 필름으로부터 지지체를 제거한 반도체용 수지층을 개재시킨다. 그리고 가열 가압하여, 상기 대향 배치한 제1 접속 단자와 제2 접속 단자를 전기적으로 접속시킨다. 이때, 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물, 또는 본 발명의 반도체용 수지층이 경화물이 된다.
- [0123] 전기적 접속은, 상기 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물, 또는 본 발명의 반도체용 수지층을, 먼저 어느 한쪽의 회로 부재의 접속 단자측의 면에만 형성한 후에 행할 수도 있고, 제1 및 제2 회로 부재의 접속 단자측의 양쪽의 면에 형성한 후에 행할 수도 있다. 또한 제1 회로 부재 및/또는 제2 회로 부재에 관통 전극이 형성되고, 부재의 편면 및/또는 양면에 접속 단자가 형성되어 있을 수도 있다. 이러한 회로 부재로서는, 도금 범프나 스테드 범프 등의 범프가 형성된 반도체 칩, 저항체 칩, 콘덴서 칩 등의 칩 부품, TSV(스루실리콘 비아) 전극을 갖는 반도체 칩이나 실리콘 인터포저, 유리 에폭시 회로 기판, 필름 회로 기판 등의 기판 등이 사용된다.
- [0124] 이 외에도, 다이 어태치 필름, 다이싱 다이 어태치 필름, 리드 프레임 고정 테이프, 방열판, 보강판, 실드재의 접착제, 솔더 레지스트 등을 제작하기 위한 접착성 수지 재료로서 사용할 수 있다.
- [0125] 범프를 갖는 반도체 칩과 배선 패턴을 갖는 회로 기판 또는 반도체 칩을 전기적으로 접속할 때, 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물, 또는 본 발명의 반도체용 수지층을 개재하여 접속하고, 범프를 갖는 반도체 칩과, 배선 패턴을 갖는 회로 기판 또는 반도체 칩 사이의 공극을, 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물, 또는 본 발명의 반도체용 수지층으로 밀봉하여, 반도체 장치를 제작하는 방법에 대하여 설명한다. 범프를 갖는 반도체 칩과 배선 패턴을 갖는 회로 기판 또는 반도체 칩은, 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물, 또는 본 발명의 반도체용 수지층을 개재하여 접속된

다. 이때, 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물, 또는 본 발명의 반도체용 수지층은, 배선 패턴을 갖는 회로 기판의 배선 패턴면, 또는 범프를 갖는 반도체 칩의 범프 형성면 중 어느 것에 형성할 수도 있다. 또한 반도체 웨이퍼의 범프 형성면에, 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물층, 또는 본 발명의 반도체용 수지층을 형성한 후, 반도체 웨이퍼를 다이싱하여 개편화함으로써, 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물층, 또는 본 발명의 반도체용 수지층이 부착된 반도체 칩을 제작할 수도 있다.

[0126] 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물을 포함하는 층을 형성하는 방법으로서, 반도체용 수지 조성물을 반도체 칩, 회로 기판, 반도체 웨이퍼에 직접 도포 시공한 후에 건조시키는 방법, 본 발명의 반도체용 수지 필름을 반도체 칩, 회로 기판, 반도체 웨이퍼에 부착한 후에 지지체를 제거하는 방법을 들 수 있다. 건조에는 오븐, 핫 플레이트, 적외선 등을 사용할 수 있다. 건조 온도 및 건조 시간은, 용제를 휘발시키는 것이 가능한 범위이면 되며, 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물, 또는 본 발명의 반도체용 수지층이 미경화 또는 반경화 상태가 되는 범위를 적절히 설정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 40℃ 내지 120℃의 범위에서 1분 내지 수십 분 행하는 것이 바람직하다. 또한 이들의 온도를 조합하여 단계적으로 승온할 수도 있으며, 예를 들어 50℃, 60℃, 70℃에서 각 1분씩 열처리할 수도 있다. 또한 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물, 또는 본 발명의 반도체용 수지층을 형성한 후, 본딩 장치에서 실장을 행하기 전에 기계적인 방법에 의하여 범프를 노출시키는 공정이 있을 수도 있다. 즉, (2012 IEEE 제62회 ELECTRONIC COMPONENTS AND TECHNOLOGY CONFERENCE (ECTC), 444-449페이지, 2012)에 기재된 방법 등이다.

[0127] 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물, 또는 본 발명의 반도체용 수지층을, 배선 패턴이 형성된 회로 기판, 또는 반도체 칩 상에 형성한 후, 본딩 장치에서 실장을 행할 수 있다. 실장 조건은, 전기적 접촉이 양호하게 얻어지는 범위이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 반도체용 수지 조성물로부터 (d) 용제를 제거한 조성물, 또는 본 발명의 반도체용 수지층의 경화를 행하기 위해서는, 온도 100℃ 이상, 압력 1mN/범프 이상, 시간 0.1초 이상의 가열 가압은 필요하다. 바람직하게는 120℃ 이상 300℃ 이하, 보다 바람직하게는 150℃ 이상 250℃ 이하의 온도, 바람직하게는 5mN/범프 이상 50,000mN/범프 이하, 보다 바람직하게는 10mN/범프 이상 10,000mN/범프 이하의 압력, 바람직하게는 1초 이상 60초 이하, 보다 바람직하게는 2초 이상 30초 이하의 시간에서의 본딩 조건에서 행한다. 또한 본딩 시에, 가압착으로서, 온도 50℃ 이상, 압력 1mN/범프 이상, 시간 0.1초 이상의 가열 가압에 의하여, 반도체 칩 상의 범프와 회로 기판 상의 배선 패턴을 접촉시킨 후, 상기 조건에서 본딩을 행한다. 필요에 따라, 본딩을 행한 후에, 반도체 칩을 갖는 회로 기판을 50℃ 이상 200℃ 이하의 온도에서 10초 이상 24시간 이하 가열할 수도 있다.

[0128] **실시예**

[0129] 이하 실시예 등을 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의하여 한정되는 것은 아니다. 또한 실시예 중의 반도체용 수지 조성물의 평가는 이하의 방법에 의하여 행하였다.

[0130] (1) 반도체용 수지 조성물의 막 두께 방향 균일성의 평가

[0131] 실시예 1 내지 9에서 얻어진 반도체용 수지 조성물 1 내지 9, 및 비교예 1 내지 4에서 얻어진 비교용 수지 조성물 1 내지 4를, 4인치 웨이퍼 상에 어플리케이터로 도포 시공하고, 100℃의 핫 플레이트 상에서 10분간 건조시켜, 막 두께 약 40μm의 반도체용 수지층을 실리콘 웨이퍼 상에 형성하였다. 반도체용 수지층을 형성한 웨이퍼의 일부를 에폭시 수지에 포매, 연마함으로써, 평가 샘플을 제작하였다. 포매 수지로는 스트루어스사 제조의 클라로 시트 파우더(Claro Cit Powder) 및 클라로 시트 리퀴드(Claro Cit Liquid)의 5:3 혼합물을 사용하였다. 이 혼합물에, 도막을 형성한 웨이퍼의 일부를 넣고, 약 1시간 정치하여 수지를 경화시켰다. 수지 포매한 웨이퍼의 단면이 나오도록 연마를 행하여, 평가 샘플로 하였다. 연마 장치는 스트루어스사 제조의 테그라폴(TegraPol)-21을 사용하였다. 연마제로는 DP-Nap, 연마제로는 DP-현탁액 P(1μm), 윤활제로는 DP-루브리컨트를 사용하였다. 얻어진 평가 샘플을 주사형 전자 현미경(SEM, 니혼 덴시 가부시키가이샤 제조의 JSM-6510A)으로 관찰하였다. 얻어진 SEM상에 있어서, 한 변이 웨이퍼면과 인접하고 있고, 각 변의 길이가 막 두께의 10분의 1인 정사각형으로 둘러싸인 에리어의 면적에 있어서의 무기 입자의 단면적의 비율과, 웨이퍼와 반대측의 막 상부면과 인접하고 있고 각 변의 길이가 막 두께의 10분의 1인 정사각형으로 둘러싸인 에리어의 면적에 있어서의 무기 입자의 단면적의 비율을 비교하여, 그의 차가 5배 이내인 경우에는 무기 입자의 분포가 균일, 5배보다 큰 경우에는 무기 입자의 분포가 불균일이라 판단할 수 있다.

[0132] 본 관찰법에서는, SEM상에 있어서, 웨이퍼와 평행 방향, 도 1이면 사진의 좌우 방향으로 임의인 측정 개소를 설

정할 수 있지만, SEM상의 양 단부 및 중앙, 도 1이면 사진의 좌측 단부, 우측 단부 및 좌측 단부와 우측 단부의 중앙부에 있어서 상기 관찰을 행하여, 좌측 단부, 우측 단부, 중앙부 중 어느 것도 무기 입자의 분포가 균일이라 판단할 수 있었던 경우에는 양호, 그렇지 않은 경우에는 불량으로서 평가하였다.

[0133] 도 1이, 막 상부에까지 무기 입자가 균일하게 분포하고 있는 반도체용 수지층의 SEM상의 예이며, 도 2가, 막 상부에 무기 입자가 부족한 영역이 있는 반도체용 수지층의 SEM상의 예이다.

[0134] (2) 반도체용 수지 필름의 제작에 관한 평가

[0135] 실시예 1 내지 9에서 얻어진 반도체용 수지 조성물 1 내지 9, 및 비교예 1 내지 4에서 얻어진 비교용 수지 조성물 1 내지 4를, 슬릿 다이 코터(도포 시공기)를 사용하여, 박리성 기재로서 두께 37.5 μ m의 폴리이미드 필름(상품명, 캡톤 150EN-C)에 건조 후의 두께가 25 μ m가 되도록 도포하고, 80 $^{\circ}$ C에서 10분 간 건조를 행하였다. 얻어진 반도체용 수지 필름 상에, 표면 보호용 박리성 기재로서 두께 8 μ m의 폴리프로필렌 필름(상품명, 도레이팬 B0 형식 번호 YK57, 편면 코로나 방전 처리품)의 미처리면을, 가열 롤 온도 35 $^{\circ}$ C에서 라미네이트하고, 외경 9.6cm의 지관(紙管) 상에 박리성 기재가 내측이 되도록 롤형으로 권취하여, 반도체용 수지 필름의 양면에 박리성 기재를 갖는 원단(박리성 기재, 반도체용 수지 필름, 표면 보호용 박리성 기재의 3층 구조)을 얻었다.

[0136] 얻어진 원단을 현미경 관찰하여, 반도체용 수지 필름의 갈라짐, 박리성 기재의 폴리프로필렌 필름으로부터의 탈락의 유무를 평가하였다. 갈라짐, 탈락이 보이지 않은 것을 양호, 보인 것을 불량으로 하였다.

[0137] (3) 반도체용 수지 조성물의 선펡창 계수의 평가

[0138] 상기 평가에서 얻어진 원단을 한 변이 8cm인 사각형의 크기로 절단하고, 진공 라미네이트 장치 MVLV-500/600(가부시킴이샤 메이키 세이사쿠쇼 제조)을 사용하여 두께 2mm가 되기까지 반복 적층하였다. 적층 조건은, 상측 열반과 하측 열반의 온도를 90 $^{\circ}$ C, 진공 시간을 20초, 가압력을 0.3MPa, 가압 시간을 30초로 하였다. 얻어진 적층물을 200 $^{\circ}$ C에서 15분 가열 처리를 행하였다. 가열 처리한 적층물을 다이싱 장치 DAD3350(가부시킴이샤 디스코 제조)를 사용하여 절단하여, 폭 2mm, 길이 15mm, 높이 2.5mm의 직육면체를 제작하였다. 직육면체의 선펡창 계수의 평가를 열·응력·변형 측정 장치(TMA/SS6100, 에스아이아이 나노테크놀로지 가부시킴이샤 제조)을 사용하여 행하였다. 측정 온도 범위는 -50 내지 300 $^{\circ}$ C, 승온 속도는 10 $^{\circ}$ C/분으로 행하였다. 선펡창 계수는 유리 전이 온도(Tg) 이하의 온도 범위에서 산출하였다.

[0139] 또한 각 실시예, 비교예에서 사용한 (c) 폴리이미드의 합성은 이하의 방법으로 행하였다.

[0140] 합성예 1 (c) 폴리이미드의 합성

[0141] 건조 질소 기류 하에서, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(이하, APB-N이라 함) 4.82g(0.0165몰), 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시디페닐술폰(이하, ABPS라 함) 3.08g(0.011몰), 비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산(이하, SiDA라 함) 4.97g(0.02몰), 말단 밀봉제로서 아닐린 0.47g(0.005몰)을 NMP 130g에 용해시켰다. 여기에 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물(이하, BSAA라 함) 26.02g(0.05몰)을 NMP 20g과 함께 첨가하여 25 $^{\circ}$ C에서 1시간 반응시키고, 이어서 50 $^{\circ}$ C에서 4시간 교반하였다. 그 후, 180 $^{\circ}$ C에서 5시간 교반하였다. 교반 종료 후, 용액을 물 3L에 투입하고 여과하여 침전을 회수하고, 물로 3회 세정한 후, 진공 건조기를 사용하여 80 $^{\circ}$ C에서 20시간 건조하였다. 얻어진 중합체 고체의 적외 흡수 스펙트럼을 측정할 바, 1780 cm^{-1} 부근, 1377 cm^{-1} 부근에 폴리이미드에서 기인하는 이미드 구조의 흡수 피크가 검출되었다. 이와 같이 하여, 에폭시와 반응 가능한 관능기를 갖고, 일반식 (1)로 표시되는 구조가 폴리이미드 전체량에 대하여 11.6중량% 포함되는 폴리이미드 A를 얻었다. 4g의 폴리이미드 A에 테트라히드로푸란 6g을 첨가하고 23 $^{\circ}$ C에서 교반한 바 용해되었다. 즉, 유기 용제 가용성이었다.

[0142] 또한 각 실시예, 비교예에서 사용한 다른 성분은 하기와 같다. 또한 (e) 고무 입자에 포함되는 에폭시 수지는 (a) 에폭시 화합물의 일부로 간주한다.

[0143] (a) 에폭시 화합물

[0144] 고형 에폭시 화합물: NC3000-H(닛폰 가야쿠 가부시킴이샤 제조)

[0145] 액상 에폭시 화합물: YL980(미쓰비시 가가쿠 가부시킴이샤 제조)

[0146] (b) 무기 입자

[0147] SE2050(가부시킴이샤 애드마텍스 제조의 실리카 입자, 평균 입자 직경 0.5 μ m)

- [0148] SE5100(가부시키키가이샤 애드마텍스 제조의 실리카 입자, 평균 입경 1.5 μ m)
- [0149] YA100C-SP3(가부시키키가이샤 애드마텍스 제조의 실리카 입자, 평균 입경 0.1 μ m)
- [0150] FB-5LDX(덴키 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 제조의 실리카 입자, 평균 입경 4.2 μ m)
- [0151] (d) 용제
- [0152] PGMEA(KH 네오켄 가부시키키가이샤 제조)
- [0153] 에틸디글리콜(가부시키키가이샤 다이셀 제조)
- [0154] (e) 고무 입자
- [0155] 가네 에이스 MX-113(가부시키키가이샤 가네카 제조, 코어셸 고무 입자 30중량% 함유 액상 에폭시 수지(액상 에폭시 수지 70중량%), 코어셸 고무 입자의 평균 입자 직경 0.1 μ m)
- [0156] (f) 에폭시 경화제
- [0157] 2PZ(시코쿠 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조).
- [0158] 실시예 1
- [0159] NC3000-H(닛폰 가야쿠 가부시키키가이샤 제조)를 11.35g, SE2050(가부시키키가이샤 애드마텍스 제조의 실리카 입자, 평균 입자 직경 0.5 마이크로미터)을 54.60g, 가네 에이스 MX-113(가부시키키가이샤 가네카 제조, 코어셸 고무 입자 30중량% 함유에폭시 수지)을 4.68g, 합성에 1에서 얻어진 폴리이미드 A를 6.90g 및 PGMEA(KH 네오켄 가부시키키가이샤 제조)을 22.00g, 250mL 폴리 용기에 첨가하고, 실온 하에서 불 밀 가대 상에서 96시간 교반하였다. 그 후, 2PZ(시코쿠 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조)를 0.47g을 첨가하고 24시간 더 교반하였다. 보류 입자 직경 10 μ m의 필터를 사용하여, 얻어진 혼합액의 가압 여과를 행하여, 반도체용 수지 조성물 1을 얻었다. 전체 고형분의 중량(폴리이미드 A, 가네 에이스 MX-113, NC3000-H, SE2050, 2PZ의 합계의 중량) 중 SE2050의 비율은 70중량%이다.
- [0160] 실시예 2
- [0161] 가네 에이스 MX-113을 4.68g 사용하는 대신, 가네 에이스 MX-113을 2.34g 및 YL980을 2.34g 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 반도체용 수지 조성물 2를 얻었다.
- [0162] 실시예 3
- [0163] 가네 에이스 MX-113을 4.68g 사용하는 대신, 가네 에이스 MX-113을 1.17g 및 YL980을 3.51g 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 반도체용 수지 조성물 3을 얻었다.
- [0164] 실시예 4
- [0165] PGMEA를 모두 에틸디글리콜(가부시키키가이샤 다이셀 제조)로 치환한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 반도체용 수지 조성물 4를 얻었다.
- [0166] 실시예 5
- [0167] SE2050을 전부 SE5100(가부시키키가이샤 애드마텍스 제조의 실리카 입자, 평균 입경 1.5 μ m)으로 치환한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 반도체용 수지 조성물 5를 얻었다.
- [0168] 실시예 6
- [0169] SE2050을 전부 YA100C-SP3(가부시키키가이샤 애드마텍스 제조의 실리카 입자, 평균 입경 0.1 μ m)으로 치환한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 반도체용 수지 조성물 6을 얻었다.
- [0170] 실시예 7
- [0171] SE2050을 전부 FB-5LDX(덴키 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 제조 실리카 입자, 평균 입경 4.2 μ m)로 치환한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 반도체용 수지 조성물 7을 얻었다.
- [0172] 실시예 8
- [0173] 각 성분의 배합량을 표 2와 같이 하고, 전체 고형분의 중량 중 SE2050의 비율이 60중량%가 되도록 한 것 이외에

는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 반도체용 수지 조성물 8을 얻었다.

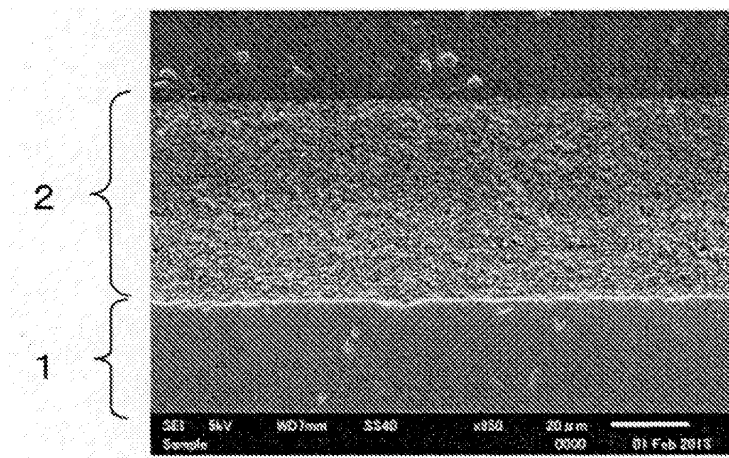
- [0174] 실시예 9
- [0175] 각 성분의 배합량을 표 2와 같이 하고, 전체 고형분의 중량 중 SE2050의 비율이 90중량%가 되도록 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 반도체용 수지 조성물 9를 얻었다.
- [0176] 비교예 1
- [0177] 가네 에이스 MX-113을 전부 YL980로 치환한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교용 수지 조성물 1을 얻었다.
- [0178] 비교예 2
- [0179] 가네 에이스 MX-113을 전부 YL980로, PGMEA를 전부 에틸디글리콜로 치환한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교용 수지 조성물 2를 얻었다.
- [0180] 비교예 3
- [0181] 각 성분의 배합량을 표 2와 같이 하고, 전체 고형분의 중량 중 SE2050의 비율이 50중량%가 되도록 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교용 수지 조성물 3을 얻었다.
- [0182] 비교예 4
- [0183] 각 성분의 배합량을 표 2와 같이 하고, 전체 고형분의 중량 중, SE2050의 비율이 95중량%가 되도록 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교용 수지 조성물 4를 얻었다.
- [0184] 각 실시예, 비교예의 평가 결과를 표 1, 2에 나타낸다. 또한 비교용 수지 조성물 4 및 비교용 수지 조성물 5는, 반도체용 수지 필름에 갈라짐, 탈락이 보였다. 필름을 커트할 때 더 심하게 갈라짐이 발생했기 때문에, 선펡창 계수 평가용의 샘플을 제작할 수 없었다. 그 때문에, 비교용 수지 조성물 4에 대하여 선펡창 계수의 평가를 행할 수 없었다.

표 1

	고형	NC3000-H	실시예						
			1	2	3	4	5	6	7
(a) 에폭시 화합물	액상	YL980	0	2.34	3.51	0	0	0	0
		(e)고무 입자 유래	3.28	1.64	0.82	3.28	3.28	3.28	3.28
(b) 무기 입자 (중량부)		SE2050 (평균 0.5 μm)	54.60	54.60	54.60	54.60	0	0	0
		SE5100 (평균 1.5 μm)	0	0	0	0	54.60	0	0
		YA100C-SP3 (평균 0.1 μm)	0	0	0	0	0	54.60	0
		FB-5LDX (평균 4.2 μm)	0	0	0	0	0	0	54.60
		폴리아미드 A	6.90	6.90	6.90	6.90	6.90	6.90	6.90
		PGMEA	22.00	22.00	22.00	0	22.00	22.00	22.00
(d) 용제		에틸디클로릴	0	0	0	22.00	0	0	
(e) 고무 입자		가네 에이스 MX-113 (평균 0.1 μm)	4.68	2.34	1.17	4.68	4.68	4.68	4.68
		고무 입자 순분(30 중량%)	1.40	0.70	0.35	1.40	1.40	1.40	1.40
(f) 에폭시 경화제		2PZ	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	
전체 고형분의 중량 중의 무기 입자의 비율(중량%)			70	70	70	70	70	70	
액상 에폭시 화합물의 중량을 100으로 했을 때의 (c) 고무 입자의 중량			42.9	17.6	8.1	42.9	42.9	42.9	
전체 에폭시 화합물 중의 액상 에폭시 화합물의 비율			22.4	26.0	27.6	22.4	22.4	22.4	
(1) 막 두께 방향 균일성의 평가			양호	양호	양호	양호	양호	양호	
(2) 반도체용 수지 필름의 제작에 관한 평가			양호	양호	양호	양호	양호	양호	
(3) 전팽창 계수(ppm/°C) ※1값이하			23	22	22	23	21	24	
평가									

도면

도면1



도면2

