



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월31일
(11) 등록번호 10-1456397
(24) 등록일자 2014년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 11/04 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
C09J 185/00 (2006.01) H01L 21/60 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7002654
(22) 출원일자(국제) 2012년03월08일
심사청구일자 2013년01월31일
(85) 번역문제출일자 2013년01월31일
(65) 공개번호 10-2013-0058035
(43) 공개일자 2013년06월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/055985
(87) 국제공개번호 WO 2012/121336
국제공개일자 2012년09월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-051886 2011년03월09일 일본(JP)
JP-P-2011-235361 2011년10월26일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006286916 A
JP2004363434 A
KR101155361 B1
KR1020090031739 A

(73) 특허권자
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2쵸메 4-4
(72) 발명자
딜라오 칼 엘빈
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 나이
하야카와 아키노부
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

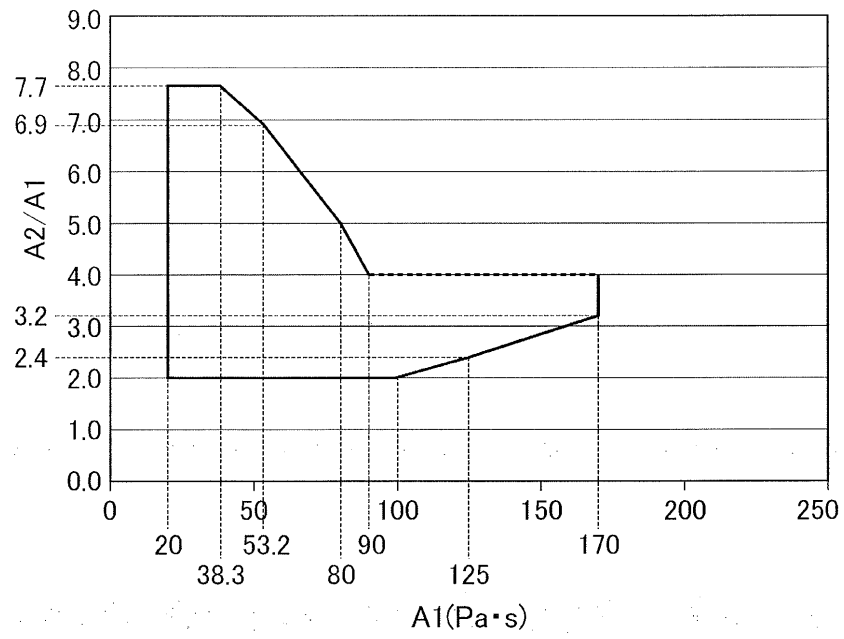
심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 전자 부품용 접착제 및 반도체 칩 실장체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 보이드의 발생을 억제하고, 또한 반도체 칩 상면으로의 타고 오름을 잘 발생시키지 않는 전자 부품용 접착제를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 본 발명은 그 전자 부품용 접착제를 사용한 반도체 칩 실장체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 경화성 화합물과 경화제와 무기 충전제를 함유하는 전자 부품용 접착제로서, 25 ℃ 에서 E 형 점도계를 이용하여 측정한 5 rpm 에서의 점도를 A1 (Pa · s), 0.5 rpm 에서의 점도를 A2 (Pa · s) 로 했을 때, A1 과 A2 / A1 이 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내 (단, 실선 상은 포함하나, 파선 상은 포함하지 않는다) 이며, 상기 경화성 화합물 100 중량부에 대하여, 상기 경화제의 배합량이 5 ~ 150 중량부, 상기 무기 충전제의 배합량이 60 ~ 400 중량부인 전자 부품용 접착제이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

사다나가 슈지로

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
세키스이가가쿠 교교가부시킴이샤 나이

하타이 무네히로

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
세키스이가가쿠 교교가부시킴이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

경화성 화합물과, 경화제와, 무기 충전제를 함유하는 전자 부품용 접착제로서,

25 ℃ 에서 E 형 점도계를 이용하여 측정한 5 rpm 에서의 점도를 A1 (Pa · s), 0.5 rpm 에서의 점도를 A2 (Pa · s) 로 했을 때, A1 과 A2 / A1 이 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내 (단, 실선 상은 포함하나, 파선 상은 포함하지 않는다) 이며,

상기 경화성 화합물 100 중량부에 대하여, 상기 경화제의 배합량이 5~150 중량부, 상기 무기 충전제의 배합량이 60~400 중량부인

것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

추가로 용해도 파라미터 (SP 값) 이 13 이상인 관능기와, 용해도 파라미터 (SP 값) 이 9 이상 13 미만인 관능기를 갖는 계면 활성제를 함유하고,

무기 충전제는 소수화도 (M 값) 이 20 이하인

것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

추가로 용해도 파라미터 (SP 값) 이 9 미만인 관능기와, 용해도 파라미터 (SP 값) 이 9 이상 13 미만인 관능기를 갖는 계면 활성제를 함유하고,

무기 충전제는 소수화도 (M 값) 이 45 이상인

것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 4

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

무기 충전제는 평균 입자직경이 0.1~3 μm 인 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 5

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

경화 후의 40~80 ℃ 에 있어서의 선 팽창 계수가 20~50 ppm / ℃ 인 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 6

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

경화성 화합물은 에폭시 화합물, 비스말레이미드 화합물, 에피솔파이드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 7

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

무기 충전제는 표면에 페닐실란 화합물 또는 (메타)아크릴실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제를 함유하는 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 8

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

무기 충전제는 추가로 표면에 에폭시 실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제를 함유하는 것을 특징으로 하는 전자 부품용 접착제.

청구항 9

돌기상 전극을 갖는 반도체 칩을 플립 칩 실장에 의해 기판에 접합함과 함께 밀봉을 실시하는 반도체 칩 실장체의 제조 방법으로서,

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 기재된 전자 부품용 접착제를 기판 상에 형성하는 공정과,

상기 전자 부품용 접착제를 개재하여, 반도체 칩의 돌기상 전극과 상기 기판의 전극부를 접촉시킴과 함께 상기 전자 부품용 접착제를 밀봉 영역에 충전하는 공정과,

상기 반도체 칩의 돌기상 전극과 상기 기판의 전극부를 접합함과 함께 접합부의 상기 전자 부품용 접착제를 경화시키는 공정과,

상기 전자 부품용 접착제를 완전 경화시키는 공정을 갖는

것을 특징으로 하는 반도체 칩 실장체의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 보이드의 발생을 억제하고, 또한 반도체 칩 상면으로의 타고 오름을 잘 발생시키지 않는 전자 부품용 접착제에 관한 것이다. 또, 본 발명은 그 전자 부품용 접착제를 사용한 반도체 칩 실장체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 점점 진전되는 반도체 장치의 소형화, 고집적화에 대응하기 위해서, 뿔납 등으로 이루어지는 돌기상 전극(범프)을 갖는 반도체 칩을 사용한 플립 칩 실장이 다용되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 반도체 장치의 범프 전극과 기판의 단자 전극을 전기적으로 접속한 후, 밀봉재를 상기 반도체 장치와 기판의 간극에 충전하는 반도체 장치의 제조 방법이 기재되어 있다.

[0003] 특허문헌 1 에는, 밀봉재의 양호한 밀봉 특성을 얻기 위해서 필요한 점도와 텍소트로피 특성의 한계를 구명하는 것을 목적으로 한 것이 기재되어 있고, 점도가 100 Pa·s 이하이고 텍소트로피 지수가 1.1 이하인 조성물로 이루어지는 밀봉재이면, 밀봉재의 주입시에 간극에 신속하게 또한 기포를 일으키지 않고 작은 간극에도 충분히 침투되는 것이 가능해지는 것이 기재되어 있다.

[0004] 또, 특허문헌 2 에는, 언더 필 재료로서, 실질적으로 구형의 비응집, 비정질 또한 고체인 표면 처리 나노 입자를 포함하는 경화성 언더 필 접착용 조성물이 기재되어 있다. 특허문헌 2 에는, 표면 개질 나노 입자를 사용함으로써, 바람직한 열팽창률(CTE)을 가짐과 함께 포탄 언더 필 방법에 사용하기 위해 유용한 점도 범위를 제공하는 언더 필 접착제를 제공할 수 있는 것이 기재되어 있다.

[0005] 그러나, 최근 반도체 칩의 소형화가 진행됨과 함께 범프간의 피치도 점점 좁아지고 있고, 또 이들에 수반하여 반도체 칩끼리 또는 반도체 칩과 기판 사이의 갭이 좁아지고 있는 점에서, 밀봉 수지(언더 필)의 충전시에 공기가 말려 들어가기 쉬워 보이드가 발생하기 쉬워지고 있다.

[0006] 이 문제를 해결하기 위해서, 예를 들어, 밀봉 수지를 전극 접합 후에 충전하는 것이 아니라, 접합 영역에 미리 밀봉 수지를 형성해 두는 방법이 검토되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 3 에는, 무기 기판 또는 유기 기판의 회로 형성면의 반도체 소자를 탑재하는 위치에 소정의 액상 밀봉 수지 조성물을 도포한 후, 상기 반도체 소자의 전극과 상기 기판의 회로를, 범프를 개재하여 접합하는 동시에 상기 액상 밀봉 수지 조성물의 경화를 실시하는 반도체 장치의 제조 방법이 기재되어 있다.

[0007] 그러나, 특허문헌 3 에 기재된 방법에 의해서도, 보이드가 생길 가능성을 충분히 배제시킬 수는 없었다.

또, 특허문헌 3 에 기재된 방법에서는, 반도체 칩의 상면으로 밀봉 수지가 타고 올라가기 쉬워 본딩 장치의 어태치먼트를 오염시키게 된다는 문제도 있다. 또, 예를 들어, 특허문헌 2 에 기재된 언더 필 재료를 특허문헌 3 에 기재된 방법에 적용한 경우에도, 보이드가 발생하기 쉽다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 제3093621호
(특허문헌 0002) 일본 공표특허공보 2005-527113호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2009-96886호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 보이드의 발생을 억제하고, 또한 반도체 칩 상면으로의 타고 오름을 잘 발생시키지 않는 전자 부품용 접착제를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 본 발명은 그 전자 부품용 접착제를 사용한 반도체 칩 실장체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 경화성 화합물과 경화제와 무기 충전제를 함유하는 전자 부품용 접착제로서, 25 ℃ 에서 E 형 점도계를 이용하여 측정한 5 rpm 에서의 점도를 A1 (Pa · s), 0.5 rpm 에서의 점도를 A2 (Pa · s) 로 했을 때, A1 과 A2 / A1 이 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내 (단, 실선 상은 포함하나, 파선 상은 포함하지 않는다) 이며, 상기 경화성 화합물 100 중량부에 대하여, 상기 경화제의 배합량이 5 ~ 150 중량부, 상기 무기 충전제의 배합량이 60 ~ 400 중량부인 전자 부품용 접착제이다.
- [0011] 이하, 본 발명을 상세히 서술한다.
- [0012] 본 발명자들은, 돌기상 전극을 갖는 반도체 칩을 플립 칩 실장에 의해 기판에 접합함과 함께 밀봉을 실시하는 반도체 칩 실장체의 제조 방법에 있어서, 미리 기판 상에 형성하는 전자 부품용 접착제로서, 경화성 화합물과 경화제와 무기 충전제를 소정의 배합비로 함유하고, 점도 특성 및 텍소트로피 특성이 소정의 범위 내가 되는 전자 부품용 접착제를 사용함으로써, 보이드의 발생을 억제하고, 또한 전자 부품용 접착제의 반도체 칩 상면으로의 타고 오름을 억제할 수 있는 것을 찾아내고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0013] 본 발명의 전자 부품용 접착제는 경화성 화합물과 경화제와 무기 충전제를 함유하는 전자 부품용 접착제로서, 25 ℃ 에서 E 형 점도계를 이용하여 측정한 5 rpm 에서의 점도를 A1 (Pa · s), 0.5 rpm 에서의 점도를 A2 (Pa · s) 로 했을 때, A1 과 A2 / A1 이 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내이다. 단, 실선 상은 포함하나, 파선 상은 포함하지 않는 것으로 한다.
- [0014] 본 명세서 중, 전자 부품용 접착제의 점도 측정은 VISCOMETER TV-22 (TOKAI SANGYO CO.LTD 사 제조) 등의 E 형 점도 측정 장치를 이용하여 실시된다. 또, A2 / A1 이란, 전자 부품용 접착제의 25 ℃ 에서 E 형 점도계를 이용하여 측정한, 0.5 rpm 에서의 점도 A2 (Pa · s) 를 5 rpm 에서의 점도 A1 (Pa · s) 로 나눈 값을 의미하고, 전자 부품용 접착제의 텍소트로피 특성을 나타내는 지표이다.
- [0015] 또한, 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위는 실시예 및 비교예에서 측정한 전자 부품용 접착제의 점도 특성 및 텍소트로피 특성으로부터 도출된 범위이다.
- [0016] 도 1 에 있어서, 가로축은 A1 (Pa · s) 이며, 세로축은 A2 / A1 이다. A1 과 A2 / A1 을 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내로 함으로써, 반도체 칩의 돌기상 전극과 기판의 전극부를 접촉시킴과 함께 전자 부품용 접착제를 밀봉 영역에 충전하는 공정에 있어서 기포가 떨어져 들어가 버린 경우에도 보이드의 발생을 억제할 수 있고, 또한 전자 부품용 접착제의 반도체 칩 상면으로의 타고 오름을 억제할 수 있다. 또한, 이와 같이 보이드의 발생을 억제할 수 있는 것은, 전자 부품용 접착제를 밀봉 영역에 충전할 때, 상기 물성을 나타내는 전자 부품용 접착제이면, 젖음 퍼짐성에 의해 밀봉 영역에 충전되는 과정에서 기포를 밀어내는 기능을 하기 때문으로

추측된다.

- [0017] A1 이 지나치게 작음으로써 A1 과 A2/A1 이 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내를 만족하지 않는 경우에는, 전자 부품용 접착제의 유동성이 지나치게 높아진다. 그 때문에, 전자 부품용 접착제를 기판 상에 형성하는 공정에서 전자 부품용 접착제의 젖음 퍼짐성이 지나치게 커져 밀봉 영역 근방에 있는 얼라이먼트 마크에 겹쳐져 얼라이먼트를 실시하기가 곤란해진다. 또, 반도체 칩의 돌기상 전극과 기판의 전극부를 접촉 시킴과 함께 전자 부품용 접착제를 밀봉 영역에 충전하는 공정에서 필릿이 길어지게 된다. 이로써, 상기 기판의 배선 부분이 오염되는 경우가 있다.
- [0018] A1 이 지나치게 큼으로써 A1 과 A2/A1 이 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내를 만족하지 않는 경우에는, 전자 부품용 접착제를 밀봉 영역에 충전할 때에 전자 부품용 접착제가 충분히 적시면서 퍼지지 않아 보이드의 발생을 억제하기가 곤란해진다.
- [0019] A1 의 값은 A1 과 A2/A1 이 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내를 만족하고 있으면 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한이 25 Pa·s, 바람직한 상한이 150 Pa·s 이며, 보다 바람직한 하한이 30 Pa·s, 보다 바람직한 상한이 130 Pa·s 이다.
- [0020] A2/A1 이 지나치게 작음으로써 A1 과 A2/A1 이 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내를 만족하지 않는 경우에는, 보이드의 발생을 억제하기가 곤란해진다. 또, 전자 부품용 접착제를 기판 상에 형성하는 공정과, 반도체 칩의 돌기상 전극과 기판의 전극부를 접촉시킴과 함께 전자 부품용 접착제를 밀봉 영역에 충전하는 공정 사이에 있어서, 전자 부품용 접착제의 형상을 유지하기가 곤란해진다.
- [0021] A2/A1 이 지나치게 큼으로써 A1 과 A2/A1 이 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내를 만족하지 않는 경우에는, 반도체 칩의 돌기상 전극과 기판의 전극부를 접촉 또는 집합할 때에 전자 부품용 접착제의 반도체 칩 상면으로의 타고 오름을 충분히 억제할 수 없어, 전자 부품용 접착제가 본딩 장치의 어태치먼트에 부착되기 쉬워진다.
- [0022] A2/A1 의 값은 A1 과 A2/A1 이 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내를 만족하고 있으면 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한이 2.2, 바람직한 상한이 4.5 이고, 보다 바람직한 하한이 2.5, 보다 바람직한 상한이 4 이며, 더욱 바람직한 상한이 3.8, 특히 바람직한 상한이 3.5 이다.
- [0023] A1 과 A2/A1 은, 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내 중에서도, 도 3 의 실선으로 둘러싸인 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0024] 또한, 도 3 의 실선으로 둘러싸인 범위는 실시예에서 얻어진 (A1, A2/A1) 의 점 중 가장 외측에 위치하는 점을 연결함으로써 얻어진 범위이다.
- [0025] 본 발명의 전자 부품용 접착제에 포함되는, 경화성 화합물, 경화제, 무기 충전제, 필요에 따라 계면 활성제 등의 각 성분의 종류 및 배합량을 조정함으로써, A1 과 A2/A1 을 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내로 할 수 있다.
- [0026] 상기 경화성 화합물을 함유함으로써, 본 발명의 전자 부품용 접착제는 경화성 및 경화 후의 신뢰성이 우수하다. 상기 경화성 화합물은, 전자 부품용 접착제의 점도 특성 및 텍소트로피 특성의 양방을 원하는 범위로 조정하는 관점에서, SP 값이 8 ~ 14 정도인 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 경화성 화합물은 특별히 한정되지 않지만, 에폭시 화합물, 비스말레이미드 화합물, 에피솔파이드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0028] 상기 에폭시 화합물은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 비스페놀 A 형, 비스페놀 F 형, 비스페놀 AD 형, 비스페놀 S 형 등의 비스페놀형 에폭시 화합물, 페놀노볼락형, 크레졸노볼락형 등의 노볼락형 에폭시 화합물, 레조르시놀형 에폭시 화합물, 트리스페놀메탄트리글리시딜에테르 등의 방향족 에폭시 화합물, 나프탈렌형 에폭시 화합물, 플루오렌형 에폭시 화합물, 디시클로펜타디엔형 에폭시 화합물, 폴리에테르 변성 에폭시 화합물, 벤조페논형 에폭시 화합물, 아닐린형 에폭시 화합물, NBR 변성 에폭시 화합물, CTBN 변성 에폭시 화합물, 및, 이들의 수소첨가화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 속경화성을 얻기 쉬운 점에서, 벤조페논형 에폭시 화합물이 바람직하다. 이들 에폭시 화합물은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- [0029] 상기 비스페놀 F 형 에폭시 화합물 중, 시판품으로서, 예를 들어, EXA-830-LVP, EXA-830-CRP (이상, DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.

- [0030] 상기 레조르시놀형 에폭시 화합물 중, 시판품으로서, 예를 들어, EX-201 (나가세 캄텍스사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0031] 상기 폴리에테르 변성 에폭시 화합물 중, 시판품으로서, 예를 들어, EX-931 (나가세 캄텍스사 제조), EXA-4850-150 (DIC 사 제조), EP-4005 (아데카사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0032] 본 발명의 전자 부품용 접착제가 상기 에폭시 화합물을 함유하는 경우, 상기 에폭시 화합물의 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 전자 부품용 접착제 100 중량부에 차지하는 바람직한 하한이 15 중량부, 바람직한 상한이 60 중량부이고, 보다 바람직한 하한이 25 중량부, 보다 바람직한 상한이 50 중량부이다.
- [0033] 상기 비스말레이미드 화합물은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 케이아이 화성사 제조, 다이와 화성 공업사 제조, 치바·스페셜티·케미컬즈사 제조, 내셔널·스테치·앤드·케미컬사 제조 등에서 시판되고 있는 열개시형 프리 라디칼 경화성 비스말레이미드 화합물 등을 들 수 있다.
- [0034] 본 발명의 전자 부품용 접착제가 상기 비스말레이미드 화합물을 함유하는 경우, 상기 비스말레이미드 화합물의 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 전자 부품용 접착제 100 중량부에 차지하는 바람직한 하한이 15 중량부, 바람직한 상한이 60 중량부이고, 보다 바람직한 하한이 25 중량부, 보다 바람직한 상한이 50 중량부이다.
- [0035] 상기 에피솔파이드 화합물은 에피솔파이드기를 갖고 있으면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 에폭시 화합물의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 치환한 화합물을 들 수 있다.
- [0036] 상기 에피솔파이드 화합물로서 구체적으로는 예를 들어, 비스페놀형 에피솔파이드 화합물 (비스페놀형 에폭시 화합물의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 치환한 화합물), 수소첨가 비스페놀형 에피솔파이드 화합물, 디시클로펜타디엔형 에피솔파이드 화합물, 비페닐형 에피솔파이드 화합물, 페놀노블락형 에피솔파이드 화합물, 플루오렌형 에피솔파이드 화합물, 폴리에테르 변성 에피솔파이드 화합물, 부타디엔 변성 에피솔파이드 화합물, 트리아진에피솔파이드 화합물, 나프탈렌형 에피솔파이드 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 나프탈렌형 에피솔파이드 화합물이 바람직하다. 이들 에피솔파이드 화합물은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- [0037] 또한, 산소 원자로부터 황 원자로의 치환은 에폭시기의 적어도 일부에 있어서의 것이어도 되고, 전체 에폭시기의 산소 원자가 황 원자로 치환되어 있어도 된다.
- [0038] 상기 에피솔파이드 화합물 중, 시판품으로서, 예를 들어, YL-7007 (수소첨가 비스페놀 A 형 에피솔파이드 화합물, 미즈비시 화학사 제조) 등을 들 수 있다. 또, 상기 에피솔파이드 화합물은, 예를 들어, 티오시안산칼륨, 티오우레아 등의 황화제를 사용하여, 에폭시 화합물로부터 용이하게 합성된다.
- [0039] 본 발명의 전자 부품용 접착제가 상기 에피솔파이드 화합물을 함유하는 경우, 상기 에피솔파이드 화합물의 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 전자 부품용 접착제 100 중량부에 차지하는 바람직한 하한이 3 중량부, 바람직한 상한이 12 중량부이고, 보다 바람직한 하한이 6 중량부, 보다 바람직한 상한이 9 중량부이다.
- [0040] 본 발명의 전자 부품용 접착제는 상기 경화성 화합물과 반응 가능한 관능기를 갖는 고분자 화합물 (이하, 간단히, 반응 가능한 관능기를 갖는 고분자 화합물이라고도 한다) 을 함유해도 된다. 상기 반응 가능한 관능기를 갖는 고분자 화합물을 함유함으로써, 전자 부품용 접착제는 열에 의한 변형이 발생할 때의 접합 신뢰성이 향상된다.
- [0041] 상기 반응 가능한 관능기를 갖는 고분자 화합물로서 상기 경화성 화합물로서 에폭시 화합물을 사용하는 경우에는, 예를 들어, 아미노기, 우레탄기, 이미디기, 수산기, 카르복실기, 에폭시기 등을 갖는 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에폭시기를 갖는 고분자 화합물이 바람직하다. 상기 에폭시기를 갖는 고분자 화합물을 함유함으로써, 전자 부품용 접착제의 경화물은 우수한 가요성을 발현한다. 즉, 상기 경화성 화합물로서의 에폭시 화합물에서 유래하는 우수한 기계적 강도, 내열성 및 내습성과, 상기 에폭시기를 갖는 고분자 화합물에서 유래하는 우수한 가요성을 겸비할 수 있고, 내열열 사이클성, 내땀납 리플로우성 및 치수 안정성 등이 우수하고, 높은 접착 신뢰성 및 높은 도통 신뢰성을 발현한다.
- [0042] 상기 에폭시기를 갖는 고분자 화합물은 특별히 한정되지 않고, 말단 및/또는 측사슬 (펜던트 위치) 에 에폭시기를 갖는 고분자 화합물이면 되고, 예를 들어, 에폭시기 함유 아크릴 고무, 에폭시기 함유 부타디엔 고무, 비스페놀형 고분자량 에폭시 화합물, 에폭시기 함유 페녹시 수지, 에폭시기 함유 아크릴 수지, 에폭시기 함유 우레탄 수지, 에폭시기 함유 폴리에스테르 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에폭시기를 많이 함유할 수 있어, 전자 부품용 접착제의 경화물의 기계적 강도 및 내열성이 보다 우수한 것이 되는 점에서, 에폭시기 함유 아

크릴 수지가 바람직하다. 이들 에폭시기를 갖는 고분자 화합물은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0043] 상기 반응 가능한 관능기를 갖는 고분자 화합물로서, 상기 에폭시기를 갖는 고분자 화합물, 특히 에폭시기 함유 아크릴 수지를 사용하는 경우, 상기 에폭시기를 갖는 고분자 화합물의 중량 평균 분자량의 바람직한 하한은 1 만이다. 상기 에폭시기를 갖는 고분자 화합물의 중량 평균 분자량이 1 만 미만이면, 전자 부품용 접착제의 경화물의 가요성이 충분히 향상되지 않는 경우가 있다.

[0044] 상기 반응 가능한 관능기를 갖는 고분자 화합물로서, 상기 에폭시기를 갖는 고분자 화합물, 특히 에폭시기 함유 아크릴 수지를 사용하는 경우, 상기 에폭시기를 갖는 고분자 화합물의 에폭시 당량의 바람직한 하한은 200, 바람직한 상한은 1000 이다. 상기 에폭시기를 갖는 고분자 화합물의 에폭시 당량이 200 미만이면, 전자 부품용 접착제의 경화물의 가요성이 충분히 향상되지 않는 경우가 있다. 상기 에폭시기를 갖는 고분자 화합물의 에폭시 당량이 1000 을 초과하면, 전자 부품용 접착제의 경화물의 기계적 강도 및 내열성이 저하되는 경우가 있다.

[0045] 본 발명의 전자 부품용 접착제가 상기 반응 가능한 관능기를 갖는 고분자 화합물을 함유하는 경우, 상기 반응 가능한 관능기를 갖는 고분자 화합물의 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 경화성 화합물 100 중량부에 대한 바람직한 하한이 1 중량부, 바람직한 상한이 30 중량부이다. 상기 반응 가능한 관능기를 갖는 고분자 화합물의 배합량이 1 중량부 미만이면, 전자 부품용 접착제는 열에 의한 변형이 발생할 때의 접합 신뢰성이 저하되는 경우가 있다. 상기 반응 가능한 관능기를 갖는 고분자 화합물의 배합량이 30 중량부를 초과하면, 전자 부품용 접착제의 경화물은 기계적 강도, 내열성 및 내습성이 저하되는 경우가 있다.

[0046] 상기 경화제는 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 경화제를 상기 경화성 화합물에 맞춰 적절히 선택할 수 있다. 상기 경화성 화합물로서 에폭시 화합물을 사용하는 경우, 상기 경화제로서 예를 들어, 트리알킬테트라하이드로 무수 프탈산 등의 가열 경화형 산무수물계 경화제, 페놀계 경화제, 아민계 경화제, 디시안디아미드 등의 잠재성 경화제, 카티온계 촉매형 경화제 등을 들 수 있다. 이들 경화제는 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0047] 상기 경화제의 배합량은 상기 경화성 화합물 100 중량부에 대한 하한이 5 중량부, 상한이 150 중량부이다. 상기 경화제의 배합량이 5 중량부 미만이면, 전자 부품용 접착제의 경화물이 취약해지거나, 상기 경화제가 경화 부족 등의 불량을 일으키는 원인이 되거나 한다. 상기 경화제의 배합량이 150 중량부를 초과하면, 전자 부품용 접착제의 경화물의 내열성이 저하된다.

[0048] 본 발명의 전자 부품용 접착제는, 경화 속도 또는 경화 온도를 조정할 목적으로, 상기 경화제에 더하여 경화 촉진제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0049] 상기 경화 촉진제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 이미다졸계 경화 촉진제, 3 급 아민계 경화 촉진제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 경화 속도를 제어하기 쉬운 점에서, 이미다졸계 경화 촉진제가 바람직하다. 이들 경화 촉진제는 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0050] 상기 이미다졸계 경화 촉진제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 이미다졸의 1 위치를 시아노에틸기로 보호한 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 이소시아누르산으로 염기성을 보호한 이미다졸계 경화 촉진제 (상품명 「2MA-OK」, 시코쿠 화성 공업사 제조) 등을 들 수 있다. 이들 이미다졸계 경화 촉진제는 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0051] 상기 경화 촉진제로서 예를 들어, 2MZ, 2MZ-P, 2PZ, 2PZ-PW, 2P4MZ, C11Z-CNS, 2PZ-CNS, 2PZCNS-PW, 2MZ-A, 2MZA-PW, C11Z-A, 2E4MZ-A, 2MAOK-PW, 2PZ-OK, 2MZ-OK, 2PHZ, 2PHZ-PW, 2P4MHZ, 2P4MHZ-PW, 2E4MZ · BIS, VT, VT-OK, MAVT, MAVT-OK (이상, 시코쿠 화성 공업사 제조) 등을 들 수 있다.

[0052] 상기 경화 촉진제의 배합량은 특별히 한정되지 않고, 상기 경화성 화합물 100 중량부에 대해 바람직한 하한이 1 중량부, 바람직한 상한이 10 중량부이다.

[0053] 상기 경화성 화합물로서 에폭시 화합물을 사용하고, 또한, 상기 경화제와 상기 경화 촉진제를 병용하는 경우, 사용하는 경화제의 배합량은 사용하는 에폭시 화합물 중의 에폭시기에 대해 이론적으로 필요한 당량 이하로 하는 것이 바람직하다. 상기 경화제의 배합량이 이론적으로 필요한 당량을 초과하면, 전자 부품용 접착제를 경화시켜 얻어지는 경화물로부터, 수분에 의해 염소 이온이 용출되기 쉬워지는 경우가 있다. 즉, 경화제가 과잉이면, 예를 들어, 전자 부품용 접착제의 경화물로부터 열수로 용출 성분을 추출했을 때에, 추출수의 pH 가 4 ~

5 정도가 되기 때문에, 에폭시 화합물로부터 염소 이온이 다량 용출되는 경우가 있다. 따라서, 전자 부품용 접착제의 경화물 1 g 을, 100 ℃ 의 순수 10 g 에서 2 시간 침지시킨 후의 순수의 pH 가 6 ~ 8 인 것이 바람직하고, pH 가 6.5 ~ 7.5 인 것이 보다 바람직하다.

[0054] 본 발명의 전자 부품용 접착제는, 추가로, 용해도 파라미터 (SP 값) 가 13 이상인 관능기와, 용해도 파라미터 (SP 값) 가 9 이상 13 미만인 관능기를 갖는 계면 활성제 (본 명세서 중, 계면 활성제 (1) 이라고도 한다) 를 함유하고, 무기 충전제는 소수화도 (M 값) 가 20 이하인 (본 명세서 중, 무기 충전제 (1) 이라고도 한다) 것이 바람직하다.

[0055] 혹은, 본 발명의 전자 부품용 접착제는, 추가로, 용해도 파라미터 (SP 값) 가 9 미만인 관능기와, 용해도 파라미터 (SP 값) 가 9 이상 13 미만인 관능기를 갖는 계면 활성제 (본 명세서 중, 계면 활성제 (2) 라고도 한다) 를 함유하고, 무기 충전제는 소수화도 (M 값) 가 45 이상인 (본 명세서 중, 무기 충전제 (2) 라고도 한다) 것이 바람직하다.

[0056] 전자 부품용 접착제에 있어서는, 텍스트로피 특성이 큰 편이 보이드의 발생을 억제하기 쉽다. 그러나, 일반적으로, 신뢰성을 높이기 위해서는 어느 정도 이상 무기 충전제를 배합할 필요가 있는 바, 무기 충전제를 어느 정도 이상 배합한 전자 부품용 접착제는 고점도가 되기 쉬웠다. 이와 같은 고점도의 전자 부품용 접착제에, 텍스트로피 특성을 크게 할 목적으로 추가로 텍소 부여제를 배합하면, 점도가 더욱 높아져 도포성이 저하되어 버리고, 또한 텍스트로피 특성을 조정하는 것도 곤란하였다.

[0057] 본 발명자는, 특정 소수화도 (M 값) 를 나타내는 무기 충전제와, 특정 용해도 파라미터 (SP 값) 를 나타내는 관능기를 갖는 계면 활성제를 선택하여 조합한 경우에 한하여, 충분한 신뢰성이 얻어질 정도로 무기 충전제를 배합하는 경우에도, 무기 충전제와 계면 활성제의 양호한 상호 작용에 의해 점도 특성 및 텍스트로피 특성의 양방을 원하는 범위로 조정하기 쉬워지는 것을 알아냈다.

[0058] 무기 충전제 (1) 과 계면 활성제 (1), 또는, 무기 충전제 (2) 와 계면 활성제 (2) 가 병용됨으로써, 저전단시에는 계면 활성제가 무기 충전제 표면에 흡착되어, 무기 충전제끼리를 단단히 연결함으로써 점도가 상승하는 한편, 고전단시에는 계면 활성제가 무기 충전제끼리의 충돌을 완화시킴으로써 점도가 저하된다. 즉, 텍스트로피 특성이 커져, 보이드의 발생을 억제할 수 있다.

[0059] 또, 무기 충전제 (1) 과 계면 활성제 (1), 또는, 무기 충전제 (2) 와 계면 활성제 (2) 를 함유하는 전자 부품용 접착제는 이와 같이 텍스트로피 특성이 커도 필요 이상으로 증점되는 경우가 없고, 도포성도 우수하다. 또한, 점도 특성과 텍스트로피 특성의 양방이 원하는 범위로 조정되기 때문에, 전자 부품용 접착제의 반도체 칩 상면으로의 타고 오름을 억제할 수도 있다.

[0060] 또한, 소수화도 (M 값) 는 소수성을 나타내는 지표이다. 소수화도 (M 값) 는 무기 충전제를 첨가한 물에 메탄올을 적하하여, 무기 충전제가 완전히 팽윤되었을 때의 메탄올 농도 (중량%) 를 의미한다.

[0061] 무기 충전제의 M 값을 조정하는 방법으로는, 예를 들어, 무기 충전제에 표면 처리를 실시하여, 표면에 존재하는 친수성기의 수를 변화시키는 방법 등을 들 수 있다. 구체적으로는 예를 들어, 실리카 미립자의 표면을 -CH₃ 으로 수식하여 탄소 함유량을 조정함으로써 M 값을 조정하는 방법 등을 들 수 있다. 이와 같은 방법에 의해 탄소 함유량을 조정한 실리카 미립자는, 예를 들어, 토쿠야마사 등에서 시판되고 있다.

[0062] 한편, 용해도 파라미터 (SP 값) 는 친수성을 나타내는 지표이다. 용해도 파라미터 (SP 값) 는 페도르의 방법에 의해 $\delta^2 = \Sigma E / \Sigma V$ 의 식으로부터 계산값으로 구할 수 있다. 여기서, δ 는 SP 값, E 는 응집 에너지, V 는 몰 체적을 의미하고 있다.

[0063] 먼저, 무기 충전제 (1) 과 계면 활성제 (1) 의 조합에 대하여 설명한다.

[0064] 상기 무기 충전제 (1) 은 소수화도 (M 값) 가 20 이하이고, 상기 계면 활성제 (1) 은 용해도 파라미터 (SP 값) 가 13 이상인 관능기와, 용해도 파라미터 (SP 값) 가 9 이상 13 미만인 관능기를 갖는다.

[0065] M 값이 20 을 초과하는 무기 충전제에서는, 상기 계면 활성제 (1) 과의 양호한 상호 작용이 얻어지지 않아, 텍스트로피 특성을 조정하는 효과가 저하된다. 상기 무기 충전제 (1) 은 M 값이 18 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0066] 상기 무기 충전제 (1) 로는, 예를 들어, M 값이 20 이하인, 실리카, 산화티탄, 블랙 카본, 알루미늄, 그래핀, 마이카 등으로 이루어지는 미립자를 들 수 있다. 그 중에서도, M 값이 20 이하인 실리카 미립자가 바람직하

다. 이들 무기 충전제 (1) 은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

- [0067] 상기 무기 충전제 (1) 의 시판품으로서, 예를 들어, SE-2050 (M 값이 0, 탄소 함유량이 0 중량%, 아도마텍스사 제조), SE-2050-SET (M 값이 20, 탄소 함유량이 0 중량%, 아도마텍스사 제조), SE-2050-SEJ (M 값이 20, 탄소 함유량이 0 중량%, 아도마텍스사 제조), SE-1050 (M 값이 0, 탄소 함유량이 0 중량%, 아도마텍스사 제조), SE-4050 (M 값이 0, 탄소 함유량이 0 중량%, 아도마텍스사 제조), UFP-80 (M 값이 20, 덴키 화학사 제조), QS-40 (M 값이 0, 탄소 함유량이 0 중량%, 토쿠야마사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0068] 상기 무기 충전제 (1) 과 상기 계면 활성제 (1) 을 함유하는 전자 부품용 접착제는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내이면, 예를 들어 전자 부품용 접착제의 선폭창물을 저하시켜 신뢰성을 높이는 것을 목적으로 하여, M 값이 20 을 초과하는 무기 충전제를 함유해도 된다. 또한, 이 경우, 상기 무기 충전제 (1) 의 배합량은, 무기 충전제 전체 중, 바람직한 하한이 10 중량% 이다. 배합량이 10 중량% 미만이면, 텍스트로피 특성을 조정하는 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 상기 무기 충전제 (1) 의 배합량은, 무기 충전제 전체 중, 보다 바람직한 하한이 15 중량% 이다.
- [0069] 한편, 상기 SP 값이 13 이상인 관능기, 또는, 상기 SP 값이 9 이상 13 미만인 관능기를 갖지 않는 계면 활성제에서는, 상기 무기 충전제 (1) 과의 양호한 상호 작용이 얻어지지 않아, 텍스트로피 특성을 조정하는 효과가 저하된다. 상기 SP 값이 13 이상인 관능기는 SP 값이 16 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 SP 값이 9 이상 13 미만인 관능기는 SP 값의 보다 바람직한 하한이 9.5, 보다 바람직한 상한이 12.5 이다.
- [0070] 상기 SP 값이 13 이상인 관능기로서, 예를 들어, 1 급 아민기 (SP 값 16.5), 카르비놀기 (SP 값 16.58), 카르복실기 (SP 값 15.28), 인산기 (SP 값 13.36) 등을 들 수 있다. 또, 상기 SP 값이 9 이상 13 미만인 관능기로서, 예를 들어, 에폭시기 (SP 값 12.04), 프로폭시메틸옥시란기 (SP 값 9.78), 메르캅토기 (SP 값 11.07), 메타크릴로일기 (SP 값 9.60), 페놀기 (SP 값 11.5), 폴리에테르기 (SP 값 9.71) 등을 들 수 있다.
- [0071] 상기 계면 활성제 (1) 로는, 예를 들어, 상기 SP 값이 13 이상인 관능기와, 상기 SP 값이 9 이상 13 미만인 관능기를 갖는, 실리콘 화합물, 음이온계 계면 활성제, 양이온계 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제, 비이온성 계면 활성제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 관능기를 조정할 수 있는 점에서, 실리콘 화합물이 바람직하다. 이들 계면 활성제 (1) 은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- [0072] 상기 계면 활성제 (1) 의 시판품으로서, 예를 들어, BYK-W9010 (빅케미·재팬사 제조, SP 값이 13.36 인 인산기와, SP 값이 9.71 인 폴리에테르기를 갖는다), X-22-3939A (아미노·폴리에테르 변성 실리콘 오일, 신에츠 화학공업사 제조, SP 값이 16.5 인 1 급 아민기와, SP 값이 9.71 인 폴리에테르기를 갖는다) 등을 들 수 있다.
- [0073] 상기 계면 활성제 (1) 의 배합량은, 상기 무기 충전제 (1) 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 0.4 중량부, 바람직한 상한이 4 중량부이다. 배합량이 0.4 중량부 미만이면, 텍스트로피 특성을 조정하는 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 배합량이 4 중량부를 초과하면, 얻어지는 전자 부품용 접착제를 열 경화시킬 때에 상기 계면 활성제 (1) 이 휘발되어, 보이드의 원인이 되는 경우가 있다. 상기 계면 활성제 (1) 의 배합량은, 상기 무기 충전제 (1) 100 중량부에 대해, 보다 바람직한 하한이 0.8 중량부, 보다 바람직한 상한이 2 중량부이다.
- [0074] 다음으로, 무기 충전제 (2) 와 계면 활성제 (2) 의 조합에 대하여 설명한다.
- [0075] 상기 무기 충전제 (2) 는 소수화도 (M 값) 가 45 이상이고, 상기 계면 활성제 (2) 는 용해도 파라미터 (SP 값) 가 9 미만인 관능기와, 용해도 파라미터 (SP 값) 가 9 이상 13 미만인 관능기를 갖는다.
- [0076] M 값이 45 미만인 무기 충전제에서는, 상기 계면 활성제 (2) 와의 양호한 상호 작용이 얻어지지 않아, 텍스트로피 특성을 조정하는 효과가 저하된다.
- [0077] 상기 무기 충전제 (2) 로는, 예를 들어, M 값이 45 이상인, 실리카, 산화티탄, 블랙 카본, 알루미늄, 그래핀, 마이카 등으로 이루어지는 미립자를 들 수 있다. 그 중에서도, M 값이 45 이상인 실리카 미립자가 바람직하다. 이들 무기 충전제 (2) 는 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- [0078] 상기 무기 충전제 (2) 의 시판품으로서, 예를 들어, SE-2050-STJ (M 값이 64, 아도마텍스사 제조), SE-1050-STT (M 값이 64, 아도마텍스사 제조), 흙드 실리카 (MT-10, M 값이 47, 탄소 함유량이 0.9 중량%, 토쿠야마사 제조), 흙드 실리카 (HM-20L, M 값이 64, 탄소 함유량이 2.4 중량%, 토쿠야마사 제조), 흙드 실리카 (PM-20L, M 값이 65, 탄소 함유량이 5.5 중량%, 토쿠야마사 제조) 등을 들 수 있다.

- [0079] 상기 무기 충전제 (2) 와 상기 계면 활성제 (2) 를 함유하는 전자 부품용 접착제는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내이면, 예를 들어 전자 부품용 접착제의 선폭창률을 저하시켜 신뢰성을 높이는 것을 목적으로 하여, M 값이 45 미만인 무기 충전제를 함유해도 된다. 또한, 이 경우, 상기 무기 충전제 (2) 의 배합량은, 무기 충전제 전체 중, 바람직한 하한이 10 중량% 이다. 배합량이 10 중량% 미만이면, 텍소트로피 특성을 조정하는 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 상기 무기 충전제 (2) 의 배합량은, 무기 충전제 전체 중, 보다 바람직한 하한이 15 중량% 이다.
- [0080] 한편, 상기 SP 값이 9 미만인 관능기, 또는 상기 SP 값이 9 이상 13 미만인 관능기를 갖지 않는 계면 활성제에서는, 상기 무기 충전제 (2) 와의 양호한 상호작용이 얻어지지 않아, 텍소트로피 특성을 조정하는 효과가 저해된다.
- [0081] 상기 SP 값이 9 미만인 관능기로서, 예를 들어, 메틸기 (SP 값 6.44), 에틸기 (SP 값 6.97), 부틸기 (SP 값 7.39), 디메틸실록산기 (SP 값 7.40) 등을 들 수 있다. 또, 상기 SP 값이 9 이상 13 미만인 관능기로서, 예를 들어, 에폭시기 (SP 값 12.04), 프로폭시메틸옥시란기 (SP 값 9.78), 메르캅토기 (SP 값 11.07), 메타크릴로일기 (SP 값 9.60), 페닐기 (SP 값 11.5), 폴리에테르기 (SP 값 9.71) 등을 들 수 있다.
- [0082] 상기 계면 활성제 (2) 로는, 예를 들어, 상기 SP 값이 9 미만인 관능기와, 상기 SP 값이 9 이상 13 미만인 관능기를 갖는, 실리콘 화합물, 음이온계 계면 활성제, 양이온계 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제, 비이온성 계면 활성제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 관능기를 조정할 수 있는 점에서, 실리콘 화합물이 바람직하다. 이들 계면 활성제 (1) 은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- [0083] 상기 계면 활성제 (2) 의 시판품으로서, 예를 들어, 에폭시 변성 실리콘 오일 (KF-101, 신에츠 화학 공업사 제조, SP 값이 12.04 인 에폭시기와, SP 값이 7.40 인 디메틸실록산기를 갖는다), 카르복실 변성 실리콘 오일 (X-22-162C, 신에츠 화학 공업사 제조, SP 값이 11.10 인 카르복시메틸기와, SP 값이 7.40 인 디메틸실록산기를 갖는다), 에폭시·폴리에테르 변성 실리콘 오일 (X-22-4741, 신에츠 화학 공업사 제조, SP 값이 12.04 인 에폭시기와, SP 값이 9.71 인 폴리에테르기와, SP 값이 7.55 인 디메틸실록산기를 갖는다) 등을 들 수 있다.
- [0084] 상기 계면 활성제 (2) 의 배합량은, 상기 무기 충전제 (2) 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 0.4 중량부, 바람직한 상한이 4 중량부이다. 배합량이 0.4 중량부 미만이면, 텍소트로피 특성을 조정하는 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 배합량이 4 중량부를 초과하면, 얻어지는 전자 부품용 접착제를 열 경화시킬 때에 상기 계면 활성제 (2) 가 휘발되어, 보이드의 원인이 되는 경우가 있다. 상기 계면 활성제 (2) 의 배합량은, 상기 무기 충전제 (2) 100 중량부에 대해, 보다 바람직한 하한이 0.8 중량부, 보다 바람직한 상한이 2 중량부이다.
- [0085] 본 명세서 중, 무기 충전제 (1) 및 무기 충전제 (2) 에 공통되는 사항에 대해 서술할 때에는, 간단히 무기 충전제라고 한다.
- [0086] 상기 무기 충전제는 평균 입자직경의 바람직한 하한이 0.1 μm , 바람직한 상한이 3 μm 이다. 상기 평균 입자직경이 상기 범위 내이면, A1 과 A2/A1 을 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내로 조정하기 쉬워져, 보이드의 발생 및 전자 부품용 접착제의 반도체 칩 상면으로의 타고 오름을 보다 양호하게 억제할 수 있다. 상기 평균 입자직경이 0.1 μm 미만이면, 전자 부품용 접착제가 증점되기 쉬워져, 전자 부품용 접착제를 밀봉 영역에 충전할 때에 전자 부품용 접착제가 충분히 적시면서 퍼지지 않아 보이드의 발생을 억제할 수 없는 경우가 있다. 상기 평균 입자직경이 3 μm 를 초과하면, 전극간에 상기 무기 충전제가 팔려 들어가 버리는 경우가 있다. 상기 무기 충전제의 평균 입자직경의 보다 바람직한 하한은 0.3 μm , 보다 바람직한 상한은 1 μm , 더욱 바람직한 상한은 0.5 μm 이다.
- [0087] 상기 무기 충전제는 표면 처리되어 있는 것이 바람직하고, 그 결과, 표면에 표면 처리제에서 유래하는 기를 갖는 것이 바람직하다. 상기 무기 충전제가 표면 처리되어 있으면, 전자 부품용 접착제에 상기 무기 충전제를 고충전하는 경우에도, A1 과 A2/A1 을 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내로 조정하기 쉬워져, 보이드의 발생 및 전자 부품용 접착제의 반도체 칩 상면으로의 타고 오름을 보다 양호하게 억제할 수 있다. 또, 전자 부품용 접착제에 상기 무기 충전제를 고충전하면, 전자 부품용 접착제의 경화 후의 선폭창 계수를 낮게 유지할 수 있어, 전자 부품용 접착제의 접합 신뢰성이 향상된다. 상기 표면 처리제로서, 예를 들어, 아미노실란 화합물, 메틸실란 화합물, 비닐실란 화합물, 스티릴실란 화합물, 메르캅토실란 화합물, 페닐실란 화합물, (메트)아크릴실란 화합물, 에폭시실란 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 페닐실란 화합물 또는 (메트)아크릴실란 화합물이 바람직하다.

- [0088] 상기 페닐실란 화합물로서, 예를 들어, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0089] 상기 (메트)아크릴실란 화합물로서, 예를 들어, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0090] 상기 에폭시실란 화합물로서, 예를 들어, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0091] 상기 무기 충전제의 배합량은 상기 경화성 화합물 100 중량부에 대한 하한이 60 중량부, 상한이 400 중량부이다. 상기 무기 충전제의 배합량이 60 중량부 미만이면, 전자 부품용 접착제가 충분한 접합 신뢰성을 유지할 수 없다. 상기 무기 충전제의 배합량이 400 중량부를 초과하면, 전자 부품용 접착제가 증점되기 쉬워져, 전자 부품용 접착제를 밀봉 영역에 충전할 때에 전자 부품용 접착제가 충분히 적시면서 퍼지지 않아 보이드의 발생을 억제할 수 없다. 상기 무기 충전제의 배합량은 상기 경화성 화합물 100 중량부에 대한 바람직한 하한이 66 중량부, 바람직한 상한이 300 중량부이다.
- [0092] 또, 상기 무기 충전제로서 표면에 상기 페닐실란 화합물 또는 상기 (메트)아크릴실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제만을 사용하여 고충전을 실시하면, A1 과 A2/A1 이 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내가 되지 않는 경우가 있다. 그러한 경우에는, 표면에 상기 페닐실란 화합물 또는 상기 (메트)아크릴실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제와, 표면에 상기 에폭시실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제를 병용함으로써, A1 과 A2/A1 을 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내로 조정하는 것이 바람직하다.
- [0093] 표면에 상기 페닐실란 화합물 또는 상기 (메트)아크릴실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제와, 표면에 상기 에폭시실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제를 병용하는 경우에는, 표면에 상기 페닐실란 화합물 또는 상기 (메트)아크릴실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제 100 중량부에 대한, 표면에 상기 에폭시실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제의 배합량의 바람직한 하한이 20 중량부, 바람직한 상한이 150 중량부이다.
- [0094] 또, 상기 무기 충전제로서, 텍소트로피 부여제를 사용해도 된다.
- [0095] 상기 텍소트로피 부여제를 함유함으로써, A1 과 A2/A1 을 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내로 조정하기 쉬워져, 보이드의 발생 및 전자 부품용 접착제의 반도체 칩 상면으로의 타고 오름을 보다 양호하게 억제할 수 있다.
- [0096] 상기 텍소트로피 부여제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 금속 미립자, 탄산칼슘, 흙드 실리카, 산화알루미늄, 질화붕소, 질화알루미늄, 붕산알루미늄 등의 무기 미립자 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 흙드 실리카가 바람직하다.
- [0097] 또, 상기 텍소트로피 부여제는 필요에 따라 표면 처리가 실시되어 있어도 된다. 상기 표면 처리가 실시된 텍소트로피 부여제는 특별히 한정되지 않지만, 표면에 소수기를 갖는 입자가 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들어, 표면을 소수화한 흙드 실리카 등을 들 수 있다.
- [0098] 상기 텍소트로피 부여제가 입자형인 경우, 그 입자형 텍소트로피 부여제의 평균 입자직경은 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 상한은 1 μm 이다. 상기 입자형 텍소트로피 부여제의 평균 입자직경이 1 μm 를 초과하면, 전자 부품용 접착제가 원하는 텍소트로피 특성을 발현할 수 없는 경우가 있다.
- [0099] 본 발명의 전자 부품용 접착제에 있어서의 상기 텍소트로피 부여제의 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 텍소트로피 부여제에 표면 처리가 이루어져 있지 않은 경우에는, 바람직한 하한이 0.5 중량%, 바람직한 상한이 20 중량% 이다. 상기 텍소트로피 부여제의 배합량이 0.5 중량% 미만이면, 전자 부품용 접착제에 충분한 텍소트로피 특성을 부여할 수 없는 경우가 있다. 상기 텍소트로피 부여제의 배합량이 20 중량% 를 초과하면, 반도체 장치를 제조할 때에 전자 부품용 접착제의 배제성이 저하되는 경우가 있다. 상기 텍소트로피 부여제의 배합량의 보다 바람직한 하한은 3 중량%, 보다 바람직한 상한은 10 중량% 이다.
- [0100] 본 발명의 전자 부품용 접착제는 점도를 저감시키기 위해서 희석제를 함유해도 된다.
- [0101] 상기 희석제는 에폭시기를 갖는 것이 바람직하고, 1 분자 중의 에폭시기 수의 바람직한 하한이 2, 바람직한 상

한이 4 이다. 1 분자 중의 에폭시기 수가 2 미만이면, 전자 부품용 접착제의 경화 후에 충분한 내열성이 발휘되지 않는 경우가 있다. 1 분자 중의 에폭시기 수가 4 를 초과하면, 경화에 의한 변형이 발생하거나, 미경화의 에폭시기가 잔존하거나 하는 경우가 있고, 이로 인해, 접합 강도의 저하 또는 반복적인 열응력에 의한 접합 불량 발생하는 경우가 있다. 상기 회석제의 1 분자 중의 에폭시기 수의 보다 바람직한 상한은 3 이다. 또, 상기 회석제는 방향 고리 및/또는 디시클로펜타디엔 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0102] 상기 회석제는 120 °C 에서의 중량 감소량 및 150 °C 에서의 중량 감소량의 바람직한 상한이 1 % 이다. 120 °C 에서의 중량 감소량 및 150 °C 에서의 중량 감소량이 1 % 를 초과하면, 전자 부품용 접착제의 경화 중 또는 경화 후에 미반응물이 휘발되어, 생산성 또는 얻어지는 반도체 장치의 성능에 악영향을 미치는 경우가 있다.

[0103] 또, 상기 회석제는 상기 경화성 화합물보다 경화 개시 온도가 낮고, 경화 속도가 큰 것이 바람직하다.

[0104] 본 발명의 전자 부품용 접착제가 상기 회석제를 함유하는 경우, 본 발명의 전자 부품용 접착제에 있어서의 상기 회석제의 배합량의 바람직한 하한은 1 중량%, 바람직한 상한은 20 중량% 이다. 상기 회석제의 배합량이 상기 범위 외이면, 전자 부품용 접착제의 점도를 충분히 저감시킬 수 없는 경우가 있다.

[0105] 본 발명의 전자 부품용 접착제는 필요에 따라 용매를 함유해도 된다.

[0106] 상기 용매는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 방향족 탄화수소류, 염화 방향족 탄화수소류, 염화 지방족 탄화수소류, 알코올류, 에스테르류, 에테르류, 케톤류, 글리콜에테르(셀로솔브)류, 지환식 탄화수소류, 지방족 탄화수소류 등을 들 수 있다.

[0107] 본 발명의 전자 부품용 접착제는 필요에 따라 무기 이온 교환체를 함유해도 된다.

[0108] 상기 무기 이온 교환체 중, 시판품으로서, 예를 들어, IXE 시리즈(토아 합성사 제조) 등을 들 수 있다. 본 발명의 전자 부품용 접착제가 상기 무기 이온 교환체를 함유하는 경우, 상기 무기 이온 교환체의 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 상한이 10 중량%, 바람직한 하한이 1 중량% 이다.

[0109] 또, 본 발명의 전자 부품용 접착제는 필요에 따라 블리드 방지제, 이미다졸실란 커플링제 등의 접착성 부여제 등의 기타 첨가제를 함유해도 된다.

[0110] 본 발명의 전자 부품용 접착제는 경화 후의 40 ~ 80 °C 에 있어서의 선팅창 계수의 바람직한 하한이 20 ppm/°C, 바람직한 상한이 50 ppm/°C 이다. 상기 선팅창 계수가 20 ppm/°C 미만이면, 반도체 칩의 돌기상 전극 및 기판 등보다 선팅창 계수가 낮아짐으로써, 돌기상 전극 및 기판 등의 열팽창에 의해 접합부에 응력이 집중되어 박리가 발생하는 경우가 있다. 즉, 전자 부품용 접착제가 충분한 접합 신뢰성을 유지할 수 없는 경우가 있다. 상기 선팅창 계수가 50 ppm/°C 를 초과하면, 열에 의한 변형이 발생할 때, 접합된 반도체 칩에 대한 응력이 커져, 돌기상 전극 등의 도통 부분에 크랙이 발생하기 쉬워진다. 즉, 전자 부품용 접착제가 충분한 접합 신뢰성을 유지할 수 없는 경우가 있다. 본 발명의 전자 부품용 접착제는 경화 후의 40 ~ 80 °C 에 있어서의 선팅창 계수의 보다 바람직한 하한이 25 ppm/°C, 보다 바람직한 상한이 45 ppm/°C 이다.

[0111] 본 발명의 전자 부품용 접착제를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 호모디스퍼 등을 이용하여 경화성 화합물, 경화제, 무기 충전제, 필요에 따라 계면 활성제 등의 각 성분을 교반 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0112] 본 발명의 전자 부품용 접착제의 용도는 특별히 한정되지 않지만, 돌기상 전극을 갖는 반도체 칩을 플립 칩 실장에 의해 기판에 접합함과 함께 밀봉을 실시하는 반도체 칩 실장체의 제조 방법에 바람직하게 사용된다.

[0113] 돌기상 전극을 갖는 반도체 칩을 플립 칩 실장에 의해 기판에 접합함과 함께 밀봉을 실시하는 반도체 칩 실장체의 제조 방법으로서, 본 발명의 전자 부품용 접착제를 기판 상에 형성하는 공정과, 상기 전자 부품용 접착제를 개재하여, 반도체 칩의 돌기상 전극과 상기 기판의 전극부를 접촉시키고 함께 상기 전자 부품용 접착제를 밀봉 영역에 충전하는 공정과, 상기 반도체 칩의 돌기상 전극과 상기 기판의 전극부를 접합함과 함께 접합부의 상기 전자 부품용 접착제를 경화시키는 공정과, 상기 전자 부품용 접착제를 완전 경화시키는 공정을 갖는 반도체 칩 실장체의 제조 방법도 또한 본 발명의 하나이다.

[0114] 본 발명의 반도체 칩 실장체의 제조 방법은 돌기상 전극을 갖는 반도체 칩을 플립 칩 실장에 의해 기판에 접합함과 함께 밀봉을 실시하는 반도체 칩 실장체의 제조 방법이다.

[0115] 본 발명의 반도체 칩 실장체의 제조 방법에서는, 먼저, 본 발명의 전자 부품용 접착제를 기판 상에 형성하는 공

정을 실시한다.

- [0116] 전자 부품용 접착제를 상기 기판 상에 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 정밀 노즐을 장착한 실린지 등과 디스펜서 등을 조합하여 이용하여, 전자 부품용 접착제를 도포하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0117] 본 발명의 반도체 칩 실장체의 제조 방법에서는, 이어서, 전자 부품용 접착제를 개재하여, 반도체 칩의 돌기상 전극과 상기 기판의 전극부를 접촉시킴과 함께 전자 부품용 접착제를 밀봉 영역에 충전하는 공정을 실시한다.
- [0118] 상기 공정에서는, 상기 반도체 칩에 대해 가압하여, 상기 반도체 칩의 돌기상 전극과 상기 기판의 전극부를 접촉시킴과 함께 전자 부품용 접착제를 밀봉 영역에 충전하는 것이 바람직하다. 상기 가압할 때의 압력은 특별히 한정되지 않지만, 돌기상 전극당 0.1 ~ 10 N 인 것이 바람직하다. 상기 압력이 0.1 N 미만이면, 상기 반도체 칩의 돌기상 전극과 상기 기판의 전극이 접촉하지 않는 경우가 있다. 상기 압력이 10 N 을 초과하면, 상기 반도체 칩의 돌기상 전극이 지나치게 찌부러져 이웃하는 돌기상 전극과 접촉하여 쇼트되는 경우가 있다.
- [0119] 또, 상기 반도체 칩의 돌기상 전극과 상기 기판의 전극부를 접촉시킴과 함께 전자 부품용 접착제를 밀봉 영역에 충전할 때의 온도 및 시간은 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 120 ~ 220 ℃, 1 ~ 30 N, 0.1 ~ 60 초 등을 들 수 있다. 상기 반도체 칩의 돌기상 전극 등이 땀납인 경우에는, 땀납의 용융 온도 이하의 온도에서 가열하면 된다.
- [0120] 본 발명의 반도체 칩 실장체의 제조 방법에서는, 이어서, 상기 반도체 칩의 돌기상 전극과 상기 기판의 전극부를 접합함과 함께 접합부의 전자 부품용 접착제를 경화시키는 공정을 실시한다.
- [0121] 상기 반도체 칩의 돌기상 전극과 상기 기판의 전극부를 접합함과 함께 접합부의 전자 부품용 접착제를 경화시킬 때의 온도 및 시간은 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 230 ~ 300 ℃, 1 ~ 30 N, 0.1 ~ 60 초 등을 들 수 있다. 상기 반도체 칩의 돌기상 전극 등이 땀납인 경우에는, 땀납의 용융 온도 이상의 온도에서 가열하면 된다.
- [0122] 본 발명의 반도체 칩 실장체의 제조 방법에서는, 추가로, 전자 부품용 접착제를 완전 경화시키는 공정을 실시한다. 이로써, 전자 부품용 접착제가 완전하게 경화되어, 상기 반도체 칩의 돌기상 전극과 상기 기판의 전극부가 접합된 반도체 칩 실장체가 얻어진다.
- [0123] 전자 부품용 접착제를 완전 경화시킬 때의 경화 조건은 특별히 한정되지 않고, 전자 부품용 접착제의 경화 특성에 맞춘 경화 조건을 적절히 선택하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 120 ℃ 에서 30 분, 170 ℃ 에서 30 분 등을 들 수 있다.
- [0124] 본 발명의 반도체 칩 실장체의 제조 방법에서는, A1 과 A2/A1 을 도 1 의 실선 및 파선으로 둘러싸인 범위 내로 함으로써, 반도체 칩의 돌기상 전극과 기판의 전극부를 접촉시킴과 함께 전자 부품용 접착제를 밀봉 영역에 충전하는 공정에 있어서 기포가 딸려 들어가 버린 경우에도 보이드의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 전자 부품용 접착제의 반도체 칩 상면으로의 타고 오름을 억제할 수 있다.

발명의 효과

- [0125] 본 발명에 의하면, 보이드의 발생을 억제하고, 또한 반도체 칩 상면으로의 타고 오름을 잘 발생시키지 않는 전자 부품용 접착제를 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 그 전자 부품용 접착제를 사용한 반도체 칩 실장체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0126] 도 1 은, 전자 부품용 접착제의 25 ℃ 에서 E 형 점도계를 이용하여 측정한 5 rpm 에서의 점도를 A1 (Pa · s), 0.5 rpm 에서의 점도를 A2 (Pa · s) 로 했을 때, 본 발명에서 규정하는 A1 과 A2/A1 의 범위 (단, 실선 상은 포함하나, 파선 상은 포함하지 않는다) 를 나타내는 그래프이다.
- 도 2 는, 전자 부품용 접착제의 25 ℃ 에서 E 형 점도계를 이용하여 측정한 5 rpm 에서의 점도를 A1 (Pa · s), 0.5 rpm 에서의 점도를 A2 (Pa · s) 로 했을 때, 실시예 및 비교예에서 얻어진 A1 과 A2/A1 의 관계를 플롯하고, 또한 본 발명에서 규정하는 A1 과 A2/A1 의 범위 (단, 실선 상은 포함하나, 파선 상은 포함하지 않는다) 를 나타낸 그래프이다.
- 도 3 은, 전자 부품용 접착제의 25 ℃ 에서 E 형 점도계를 이용하여 측정한 5 rpm 에서의 점도를 A1 (Pa · s),

0.5 rpm 에서의 점도를 A_2 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) 로 했을 때, 실시예 및 비교예에서 얻어진 A_1 과 A_2/A_1 의 관계를 플롯하고, 또한 A_1 과 A_2/A_1 의 바람직한 범위를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0127] 이하에 실시예를 들어 본 발명의 양태를 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되지 않는다.
- [0128] (실시예 1 ~ 33 및 비교예 1 ~ 20)
- [0129] (1) 전자 부품용 접착제의 제조
- [0130] 표 1 ~ 4 에 나타내는 조성에 따라, 호모디스퍼를 이용하여 하기에 나타내는 각 재료 (중량부) 를 교반 혼합하여, 전자 부품용 접착제를 조제하였다. 얻어진 전자 부품용 접착제에 대해, E 형 점도 측정 장치 (VISCOMETER TV-22, TOKAI SANGYO CO.LTD 사 제조) 를 이용하여 25 °C 의 설정 온도에서 회전수 5 rpm 에 있어서의 점도 A_1 및 0.5 rpm 에 있어서의 점도 A_2 를 측정하였다. A_1 , A_2 , 및 A_2/A_1 을 표 1 ~ 4 에 나타낸다. 또, 가로축을 A_1 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), 세로축을 A_2/A_1 로 하여 실시예 1 ~ 33, 비교예 1 ~ 12 및 14 ~ 20 에서 얻어진 A_1 과 A_2/A_1 의 관계를 플롯한 그래프를 도 2 에 나타낸다. 또한, 실시예를 원형 (흰색) 으로, 비교예를 마름모형 (흑색) 으로 플롯하였다.
- [0131] 또, 얻어진 전자 부품용 접착제에 대해, 170 °C, 30 분간의 조건에서 경화시킨 후, TMA/SS6000 (Seiko Instruments 사 제조) 를 이용하여, 인장 모드로 30 ~ 300 °C (10 °C 승온) 신축을 2 사이클 실시하고, 2 사이클째의 곡선으로부터 선팡창 계수를 구하였다.
- [0132] 1. 에폭시 화합물
- [0133] 아닐린형 에폭시 화합물 (EP-3900S, 아데카사 제조)
- [0134] 나프탈렌형 에폭시 화합물 (EXA-4710, 아데카사 제조)
- [0135] 글리시딜아민형 에폭시 화합물 (YH-434L, 신닛테츠 화학사 제조)
- [0136] 비스페놀 F 형 에폭시 화합물 (EXA-830CRP, DIC 사 제조)
- [0137] 2. 에피솔파이드 화합물
- [0138] 나프탈렌형 에피솔파이드 화합물 (플라스크 내에, 나프탈렌형 에폭시 (DIC 사 제조 HP-4032D, 에폭시 당량 = 140 g/eq.) 을 100 g 및 테트라하이드로푸란을 200 g 주입하고, 실온에서 교반하여 에폭시 화합물을 용해시켰다. 용해 후, 티오우레아를 100 g 및 메탄올을 200 g 첨가하고, 온도 30 ~ 35 °C 에서 교반하면서 5 시간 반응을 실시하였다. 반응 종료 후, 메틸이소부틸케톤을 300 g 첨가한 후, 순수 250 g 으로 5 회 수세하였다. 수세 후, 로터리 이베퍼레이터로 감압하, 온도 90 °C 에서 메틸이소부틸케톤을 증류 제거하여, 무색 투명 액체의 나프탈렌형 에피솔파이드 화합물을 101.2 g 얻었다.)
- [0139] 3. 비스말레이미드 화합물
- [0140] 비스말레이미드 화합물 (BMI-1000, 오와 화성 공업사 제조)
- [0141] 4. 경화제
- [0142] 산무수물 경화제 (YH-307, JER 사 제조)
- [0143] 산무수물 경화제 (YH-306, JER 사 제조)
- [0144] 페놀 경화제 (MEH-8000H, 메이와 화성사 제조)
- [0145] 5. 경화 촉진제
- [0146] 이미다졸 화합물 (2MA-OK, 시코쿠 화성 공업사 제조)
- [0147] 6. 무기 충전제
- [0148] 6-1. M 값이 20 이하인 무기 충전제 (무기 충전제 (1))
- [0149] SE-2050 (실리카 필러, 아도마텍스사 제조, 평균 입자직경 0.5 μm , 최대 입자직경 3 μm , 표면 처리 없음, M 값

0)

- [0150] SE-1050 (실리카 필러, 아도마텍스사 제조, 평균 입자직경 0.3 μm , 최대 입자직경 1 μm , 표면 처리 없음, M 값 0)
- [0151] SE-4050 (실리카 필러, 아도마텍스사 제조, 평균 입자직경 1 μm , 최대 입자직경 5 μm , 표면 처리 없음, M 값 0)
- [0152] SE-1050-SET (실리카 필러, 아도마텍스사 제조, 평균 입자직경 0.3 μm , 최대 입자직경 1 μm , 에폭시실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제, M 값 20)
- [0153] 6-2. M 값이 45 이상인 무기 충전제 (무기 충전제 (2))
- [0154] MT-10 (흙드 실리카, 토쿠야마사 제조, M 값 47)
- [0155] SE-2050-STJ (실리카 필러, 아도마텍스사 제조, 평균 입자직경 0.5 μm , 최대 입자직경 3 μm , 메틸실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제, M 값 64)
- [0156] SE-1050-STT (실리카 필러, 아도마텍스사 제조, 평균 입자직경 0.3 μm , 최대 입자직경 1 μm , 메틸실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제, M 값 64)
- [0157] PM-20L (흙드 실리카, 토쿠야마사 제조, M 값 65)
- [0158] 6-3. 기타 무기 충전제
- [0159] SE-2050-SPJ (실리카 필러, 아도마텍스사 제조, 평균 입자직경 0.5 μm , 최대 입자직경 3 μm , 페닐실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제, M 값 30)
- [0160] SE-1050-SPT (실리카 필러, 아도마텍스사 제조, 평균 입자직경 0.3 μm , 최대 입자직경 1 μm , 페닐실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제, M 값 30)
- [0161] SE-1050-SMT (실리카 필러, 아도마텍스사 제조, 평균 입자직경 0.3 μm , 최대 입자직경 1 μm , 메타크릴실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제, M 값 40)
- [0162] SE-2050-SMJ (실리카 필러, 아도마텍스사 제조, 평균 입자직경 0.5 μm , 최대 입자직경 3 μm , 메타크릴실란 화합물에서 유래하는 기를 갖는 무기 충전제, M 값 40)
- [0163] 7. 계면 활성화제
- [0164] 7-1. SP 값이 13 이상인 관능기와 SP 값이 9 이상 13 미만인 관능기를 갖는 계면 활성화제 (계면 활성화제 (1))
- [0165] BYK-W9010 (실리콘 화합물, 빅케미·재팬사 제조, SP 값이 13.36 인 인산기와 SP 값이 9.71 인 폴리에테르기를 갖는다)
- [0166] X-22-3939A (아미노·폴리에테르 변성 실리콘 오일, 신에츠 화학 공업사 제조, SP 값이 16.5 인 1 급 아민기와 SP 값이 9.71 인 폴리에테르기를 갖는다)
- [0167] 7-2. SP 값이 9 미만인 관능기와 SP 값이 9 이상 13 미만인 관능기를 갖는 계면 활성화제 (계면 활성화제 (2))
- [0168] KF-101 (에폭시 변성 실리콘 오일, 신에츠 화학 공업사 제조, SP 값이 12.04 인 에폭시기와 SP 값이 7.40 인 디메틸실록산기를 갖는다)
- [0169] X-22-4741 (에폭시·폴리에테르 변성 실리콘 오일, 신에츠 화학 공업사 제조, SP 값이 12.04 인 에폭시기와 SP 값이 7.55 인 디메틸실록산기를 갖는다)
- [0170] (2) 반도체 칩 실장체의 제조
- [0171] 얻어진 전자 부품용 접착제를 10 ml 실린지 (이와시타 엔지니어링사 제조) 에 충전하고, 실린지 선단에 정밀 노즐 (이와시타 엔지니어링사 제조, 노즐 선단 직경 0.3 mm) 을 장착하고, 디스펜서 장치 (SHOT MASTER300, 무사시 엔지니어링사 제조) 를 사용하여, 토출압 0.4 MPa, 기관과 니들의 갭 200 μm , 도포량 3.3 μl 로 기관 (WALTS-KIT MB50-0101JY, 왈츠사 제조) 상에 도포하였다.
- [0172] 도포한 전자 부품용 접착제를 개재하여 플립칩 본더 (FC3000S, 토레 엔지니어링사 제조) 를 사용하여, 140 $^{\circ}\text{C}$, 20 N 으로 1 초간 가압함으로써, 땀납으로 이루어지는 돌기상 전극을 갖는 반도체 칩 (WALTS-TEG MB50-0101JY, 땀납의 용융 온도 235 $^{\circ}\text{C}$, 왈츠사 제조) 의 돌기상 전극과 기관의 전극부를 접촉시킴과 함께 전자 부품용 접착

제를 밀봉 영역에 충전시켰다. 이어서, 260 ℃, 1 N 으로 3 초간 가열함으로써 접합부의 전자 부품용 접착제를 경화시켰다. 이어서, 170 ℃ 의 오븐에 30 분간 양생함으로써 전자 부품용 접착제를 완전 경화시켜, 반도체 칩 실장체를 얻었다.

[0173] <평가>

[0174] 실시예 및 비교예에서 얻어진 반도체 칩 실장체에 대하여, 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 ~ 4 에 나타낸다.

[0175] (1) 타고 오름 (어태치먼트에 대한 부착) 평가

[0176] 기관에 대한 반도체 칩의 실장 중 및 실장 후의 전자 부품용 접착제의 유동을 관찰함으로써 플립칩 본더 (FC-3000S, 토레 엔지니어링사 제조) 의 어태치먼트에 대한 전자 부품용 접착제의 부착에 대하여 하기의 기준으로 평가하였다.

[0177] ○ 전자 부품용 접착제가 반도체 칩의 두께 이상으로 타고 올라가지 않아, 어태치먼트에 부착되지 않았다.

[0178] × 전자 부품용 접착제가 반도체 칩의 두께 이상으로 타고 올라가, 어태치먼트에 부착되었다.

[0179] (2) 보이드 발생의 유무

[0180] 초음파 탐사 영상 장치 (mi-scope hyper II, 히타치 건기 파인테크사 제조) 를 사용하여, 얻어진 반도체 칩 실장체의 보이드를 관찰하고, 하기의 기준으로 평가하였다.

[0181] ○ 보이드가 거의 관찰되지 않았다.

[0182] △ 보이드가 약간 관찰되었다.

[0183] × 보이드에 의한 눈에 띄는 박리가 관찰되었다.

[0184] (3) 도포성

[0185] 상기 반도체 칩 실장체의 제조시와 동일한 조건에서 전자 부품용 접착제를 기관 상에 도포하였다. 이 때, 16 개의 기관에 대해 연속으로 도포를 실시했을 때의 묘선을 관찰하였다.

[0186] ○ 길이 10 cm 의 묘선 10 개를 기관 내 및 기관 사이에서 끊기지 않고 제작할 수 있었다.

[0187] △ 길이 10 cm 의 묘선 10 개를 기관 내 및 기관 사이에서 끊기지 않고 제작할 수 있었지만, 선평이 50 % 이하로 된 부분 또는 100 % 이상으로 된 부분이 있었다.

[0188] × 기관 내 또는 기관 사이에서 묘선이 도중에 끊겼다 (선평이 50 % 이하로 된 부분 또는 100 % 이상으로 된 부분이 있는 경우를 포함한다).

[0189] (4) 도포 후의 전자 부품용 접착제의 형상 유지성

[0190] 상기에서 제작한 도포 후의 전자 부품용 접착제를 80 ℃ 의 핫 플레이트 상에 두고, 접착제 형상의 붕괴를 관찰하였다.

[0191] ○ 형상 유지 시간이 1 시간 이상이었다.

[0192] △ 형상 유지 시간이 30 분 이상 1 시간 미만이었다.

[0193] × 형상 유지 시간이 30 분 미만이었다.

표 1

		실시예										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
배합 (중량부)	에폭시 화합물	90	50	90	100	90	100	90	90	90	90	-
	에피솔파이드 화합물	10	-	10	-	10	-	10	10	10	10	-
	비스말레이미드 화합물	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	나프탈렌형 에피솔파이드	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	90
	비스말레이미드 화합물	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
	경화제	89.7	-	89.7	93.6	89.7	93.6	89.7	89.7	-	89.7	55
	경화촉진제	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	무기 충전제 (1)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	기타 무기 충전제	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	무기 충전제 (2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	계면 활성제 (1)	4	-	5	-	4.5	-	5.5	6	-	10.8	-
	계면 활성제 (2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	25°C, 5rpm에서의 점도 A1(Pa·s)	20	20	20	20	90	90	90	145	170	126	100
	25°C, 0.5rpm에서의 점도 A2(Pa·s)	40	50	70	80	180	225	315	540	626	420	210
	선 팽창 계수 (ppm/°C)	2	2.5	3.5	4	2	2.5	3.5	3.7	3.7	3.3	2.1
	아타카멘트로의 부착	61	49	75	43	56	32	70	61	29	40	48
	모이드 유무	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	도포성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	형상 유지성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0194]

표 2

	배향 (종류부)	시험이	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
			100	100	100	100	100	100	100	100	90	89.7	100	100	19.2	100	100	100	100	100	100	100	100	100
배향 (종류부)	에폭시 화합물	EP-3900S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		EXA-4710	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		YH-434L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	에피솔라이드 화합물	EXA-830CRP	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	비스발레이드 화합물	나프탈렌 에피솔라이드	72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		BMI-1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	경화제	YH-307	19.2	100	100	100	100	100	100	100	89.7	55	100	100	19.2	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		YH-306	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	경화촉진제	MEH-8000H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	무기 충전제 (1)	2MA-OK	4.8	16	16	16	16	16	16	16	16	8	16	16	4.8	16	16	16	16	16	16	16	16	16
		SE-2050(M20)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		SE-4050(M20)	120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		SE-1050(M20)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		SE-2050-SET(M20)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	기타 무기 충전제	SE-2050-SPT(M20)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		SE-1050-SPT(M20)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		SE-1050-SMT(M20)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		SE-2050-SMT(M20)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		SE-2050-SMJ(M20)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
배향 (종류부)	무기 충전제 (2)	MT-10(M20)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		SE-2050-STJ(M20)	-	320	320	-	320	256	288	160	160	30	320	-	-	-	170	320	-	320	320	-	-	-
		SE-1050-STJ(M20)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		PM-20L(M20)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		BYK-W9010	0.67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	계면 활성제 (1)	X-22-3939A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		(SP) 13.36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		(SP) 16.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		KF-101	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		(SP) 12.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	계면 활성제 (2)	X-22-4741	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		(SP) 12.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		25°C, 5rpm에서의 점도 A1(Pa·s)	60	383	541	532	52	25	30	50	75	125	150	60	80	90	120	170	125	107	140	40	22	312
		25°C, 0.5rpm에서의 점도 A2(Pa·s)	213	293	249	368	289	125	195	100	150	300	435	360	400	333	444	544	420	350	420	140	467	712
		A2/A1	3.6	7.7	4.6	6.9	4.7	5	6.5	2	2	2.4	2.9	6	5	3.7	3.7	3.2	3.3	3.3	3	3.5	2.1	2.3
평가	선 팽창 계수 (ppm/°C)		38	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	36	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	어떠한 지점에서의 부하		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	모이는 유무		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	도포성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	형상 유지성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

표 3

		비교예												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
배합 (중량부)	예복시 화합물													
	EP-3900S													
	EXA-4710	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	YH-434L	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
	EXA-830CRP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	나프탈렌형 에피솔파이드 화합물	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	비스말레이미드 화합물	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BMI-1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	YH-307	89.7	89.7	89.7	89.7	89.7	89.7	-	89.7	89.7	89.7	89.7	89.7	89.7
	YH-306	-	-	-	-	-	-	92.1	-	-	-	-	-	-
	MEH-8000H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2MA-OK	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	SE-2050(M값0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SE-1050(M값0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SE-4050(M값0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
기타 무기 충전제	SE-1050-SET(M값20)	-	32.76	218	183.2	96.3	163.8	210	297	131	-	-	-	-
	SE-2050-SPJ(M값30)	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SE-1050-SPT(M값30)	-	-	-	183.2	-	-	139.8	-	-	242	366	-	-
	SE-1050-SMT(M값40)	-	294.9	-	-	229.3	163.8	-	-	197	-	-	327	-
	SE-2050-SMJ(M값40)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MT-10(M값47)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SE-2050-STJ(M값64)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SE-1050-STT(M값64)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	327
	PM-20L(M값65)	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BYK-W9010	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
계면 활성제 (1)	(SP값 13.36 및 9.71)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	X-22-3939A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(SP값 16.5 및 9.71)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
계면 활성제 (2)	KF-101	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(SP값 12.04 및 7.40)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	X-22-4741	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(SP값 12.04 및 7.55)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25°C, 5rpm에서의 점도 A1(Pa·s)		20	90	90	170	170	170	170	200	200	10	206	40	367
25°C, 0.5rpm에서의 점도 A2(Pa·s)		30	135	360	255	425	510	680	354	640	13	40	40	35
A2/A1		1.5	1.5	4	1.5	2.5	3	4	1.8	3.2	1.3	0.2	1	0.1
선 팽창 계수(ppm/°C)		59	30	41	29	29	29	29	31	30	40	28	30	30
평가	어미지멘트로의 부착	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	모이드 유무	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	도표성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	형상 유지성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

표 4

			비교예						
			14	15	16	17	18	19	20
배합 (중량부)	에폭시 화합물	EP-3900S	100	100	100	100	100	100	100
		EXA-4710	-	-	-	-	-	-	-
		YH-434L	-	-	-	-	-	-	-
		EXA-830CRP	-	-	-	-	-	-	-
	에피솔파이드 화합물	나프탈렌형 에피솔파이드	-	-	-	-	-	-	-
	비스말레이미드 화합물	BMI-1000	-	-	-	-	-	-	-
	경화제	YH-307	100	100	100	100	100	100	100
		YH-306	-	-	-	-	-	-	-
		MEH-8000H	-	-	-	-	-	-	-
	경화촉진제	2MA-OK	16	16	16	16	16	16	16
	무기 충전제(1)	SE-2050(M값0)	320	320	-	-	-	-	-
		SE-1050(M값0)	-	-	-	-	-	-	-
		SE-4050(M값0)	-	-	-	-	-	-	-
		SE-1050-SET(M값20)	-	-	-	-	-	-	-
	기타 무기 충전제	SE-2050-SPJ(M값30)	-	-	-	-	-	-	-
		SE-1050-SPT(M값30)	-	-	-	-	-	-	-
		SE-1050-SMT(M값40)	-	-	-	-	-	-	-
		SE-2050-SMJ(M값40)	-	-	-	-	320	320	320
	무기 충전제(2)	MT-10(M값47)	-	-	-	-	-	-	-
		SE-2050-STJ(M값64)	-	-	320	320	-	-	-
		SE-1050-STT(M값64)	-	-	-	-	-	-	-
		PM-20L(M값65)	-	-	-	-	-	-	-
	계면 활성제(1)	BYK-W9010 (SP값13.36 및 9.71)	-	-	-	0.67	-	-	0.67
		X-22-3939A (SP값16.5 및 9.71)	-	-	-	-	-	-	-
		KF-101 (SP값12.04 및 7.40)	-	2	-	-	-	2	-
	계면 활성제(2)	X-22-4741 (SP값12.04 및 7.55)	-	-	-	-	-	-	-
25℃, 5rpm에서의 점도 A1(Pa·s)			18.8	12.3	18.8	13.4	19.2	18.6	18.9
25℃, 0.5rpm에서의 점도 A2(Pa·s)			20	10.5	10	11	9.8	8.9	9.4
A2/A1			1.1	0.9	0.5	0.8	0.5	0.5	0.5
선 팽창 계수(ppm/℃)			30	30	30	30	30	30	30
평가	어태치먼트로의 부착		○	○	○	○	○	○	○
	보이드 유무		x	x	x	x	x	x	x
	도포성		○	○	○	○	○	○	○
	형상 유지성		x	x	x	x	x	x	x

[0197]

[0198]

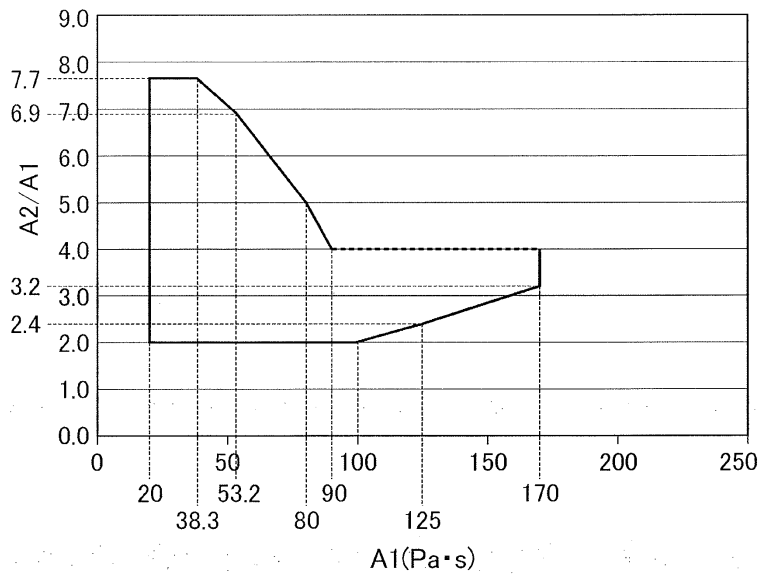
산업상 이용가능성

[0199]

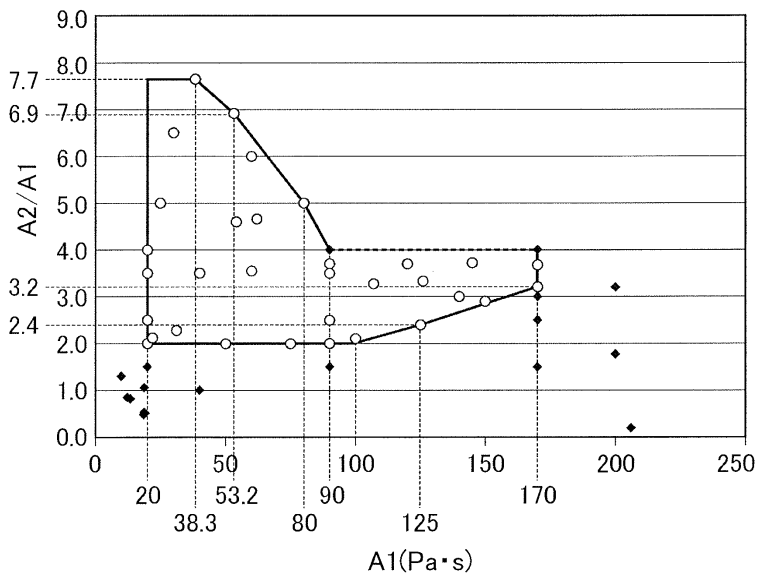
본 발명에 의하면, 보이드의 발생을 억제하고, 또한 반도체 칩 상면으로의 타고 오름을 잘 발생시키지 않는 전자 부품용 접착제를 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 그 전자 부품용 접착제를 사용한 반도체 칩 실장체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

