



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월11일
(11) 등록번호 10-1164671
(24) 등록일자 2012년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/52 (2006.01) H01L 21/31 (2006.01)
H01L 23/12 (2006.01) H01L 29/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7020440
(22) 출원일자(국제) 2003년06월17일
심사청구일자 2008년06월16일
(85) 번역문제출일자 2004년12월16일
(65) 공개번호 10-2005-0010933
(43) 공개일자 2005년01월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/019052
(87) 국제공개번호 WO 2003/107427
국제공개일자 2003년12월25일
(30) 우선권주장
60/389,642 2002년06월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2000001652 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
헨켈 코포레이션
미국 코네티컷 06067 록키 힐 원 헨켈 웨이
(72) 발명자
산토스, 베네딕토, 델로스
미국 92126 캘리포니아주 산 디에고 아파트먼트
아이이 스크 럽스 란치 블러바드 10958
후네케, 제임스, 티.
미국 92130 캘리포니아주 산 디에고 티네보우른
서클 4081
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 11 항

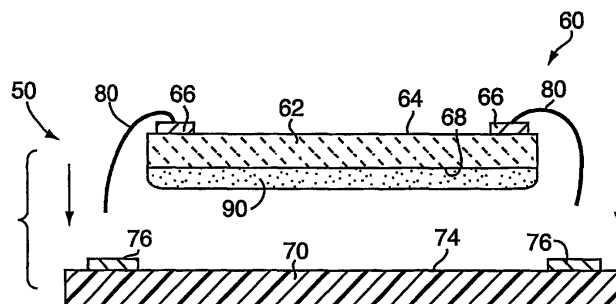
심사관 : 최상원

(54) 발명의 명칭 **충간 절연 물질 및 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질**

(57) 요약

본 발명은 충간 절연 물질 및 미리 도포되는 다이 부착 접착제, 보다 구체적으로는 미리 도포되는 다이 부착 접착제(예컨대 웨이퍼 및 기타 기판 도포 다이 부착 접착제), 충간 절연 물질을 기판에 도포해서 K 유전 상수가 낮은 반도체 칩을 제조하는 방법, 미리 도포되는 다이 부착 접착제를 웨이퍼 및 기타 기판 표면 위로 도포하는 방법, 및 그에 의해 제조된 마이크로전자 회로를 연결하기 위한 조립품에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

리우, 푸웨이

미국 92069 캘리포니아주 산 마르코스 비아 바퀴
로 815

양, 캉

미국 92129 캘리포니아주 산 디에고 부쓰베이 플
레이스 8529

지, 령

미국 91755 캘리포니아주 몬테레이 파크 #에이 사
우쓰 오렌 지 애비뉴 422

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 제1 표면 및 제2 표면을 가지며, 제1 표면 위에는 전기적 접촉부가 미리 정해진 패턴으로 배열되어 있는, 칩 다이(chip die); 및

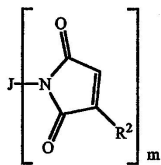
(b) 칩 다이의 제2 표면의 층 또는 일부분에 도포된 B-단계 다이 부착 접착제 물질을 포함하며,

여기서, 상기 다이 부착 접착제 물질은

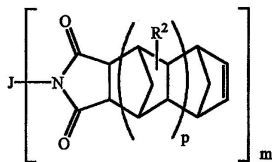
액체 형태의 1종 이상의 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물(들)을 열가소성 엘라스토머와 함께 포함하는 조성물을 B-단계화하여 얻어지는 것이고, 상기 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 화합물은 하기 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 각각 포함하는 것인

반도체 칩.

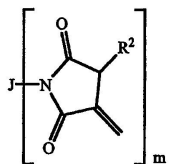
<화학식 I>



<화학식 II>



<화학식 III>



상기 화학식에서:

m=1, 2 또는 3이고,

p=0-15이며,

각각의 R²는 독립적으로 수소 또는 저급 알킬로부터 선택되고, J는 상기 말레이미드, 나드이미드 및(또는) 이타콘이미드 화합물을 액체로 하는데 충분한 길이 및 분지화도를 갖는 분지쇄 알킬, 알킬렌, 알킬렌 옥사이드, 알킬렌 카르복실 또는 알킬렌 아마이드 종으로부터 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다이 부착 접착제 물질이 칩 다이의 제2 표면의 층 또는 일부분에 도포된 후 B-단계화 되는 것인 반도체 칩.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화학식에서,

$p=0$ 이고,

R^2 는 독립적으로 수소 또는 저급 알킬로부터 선택되는 것인

반도체 칩.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반도체 칩의 칩 다이의 제1 표면 위의 전기적 접촉부가 그것이 부착되는 캐리어(carrier) 기판과의 전기적 접속을 제공하는 것인 반도체 칩.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전기적 접촉부가 납땜 범프(bump)를 포함하는 것인 반도체 칩.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 열가소성 엘라스토머가 화학식 (A-B) 또는 (A-B-A)의 1개 이상의 단위를 갖는 블록 공중합체를 포함하고, 여기에서 A는 비엘라스토머 중합체 블록이고 B는 엘라스토머 중합체 블록인 반도체 칩.

청구항 8

(a) 제1 표면 및 제2 표면을 가지며, 제1 표면 위에는 전기적 접촉부가 미리 정해진 패턴으로 배열되어 있는, 칩 다이(chip die)를 제공하고;

(b) 칩 다이의 제2 표면의 층 또는 일부분에,

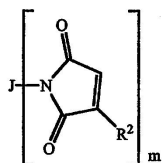
각각 하기 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 포함하는, 액체 형태의 1종 이상의 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물(들)을 열가소성 엘라스토머와 함께 도포하고;

(c) 칩 다이의 제2 표면의 층 또는 일부분에 도포된 상기 화합물(들)을 B-단계화하는

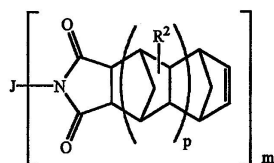
단계들을 포함하는,

다이 부착 접착제 물질을 함유하는 반도체 칩을 제조하는 방법.

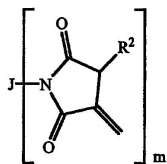
<화학식 I>



<화학식 II>



<화학식 III>



상기 화학식에서:

m=1, 2 또는 3이고,

p=0-15이며,

각각의 R²는 독립적으로 수소 또는 저급 알킬로부터 선택되고, J는 상기 말레이미드, 나드이미드 및(또는) 이 타콘이미드 화합물을 액체로 하는데 충분한 길이 및 분지화도를 갖는 분지쇄 알킬, 알킬렌, 알킬렌 옥사이드, 알킬렌 카르복실 또는 알킬렌 아미도 중으로부터 선택된다.

청구항 9

- a. 제1항 또는 제2항에 따른 반도체 칩을 제공하고;
 - b. 캐리어 기판을 제공하며;
 - c. 제1항 또는 제2항에 따른 반도체 칩을 캐리어 기판에 결합시켜서 제1항 또는 제2항에 따른 반도체 칩 및 캐리어 기판이 미리 도포된 다이 부착 접착제 물질에 의해 분리되어 있는 조립품을 형성하고;
 - d. 미리 도포된 다이 부착 접착제 물질을 미리 도포된 다이 부착 접착제 물질을 경화시키는데 충분한 온도 조건에 노출시키는
- 단계들을 포함하는,
- 제1항 또는 제2항에 따른 반도체 칩의 캐리어 기판으로의 부착 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 캐리어 기판이 칩 다이인 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 캐리어 기판이 미리 도포된 다이 부착 칩 다이인 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 캐리어 기판이 회로판인 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 중간 절연 물질 및 미리 도포되는 다이(die) 부착 접착제, 보다 구체적으로는 미리 도포되는 다이 부착 접착제(예컨대 웨이퍼(wafer) 및 기타 기판 도포 다이 부착 접착제), 중간 절연 물질을 기판에 도포해서 K 유전 상수가 낮은 반도체 칩(chip)을 제조하는 방법, 미리 도포되는 다이 부착 접착제를 웨이퍼 및 기타 기판 표면에 도포하는 방법, 및 그에 의해 제조된 마이크로전자 회로를 연결하기 위한 조립품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 비스말레이미드는 열경화 수지들 중에서 중요한 위치를 차지하고 있는데, 다수의 비스말레이미드를 상업적으로 구입할 수 있다. 비스말레이미드는 성형물 및 접착제 이음부, 내열성 복합 물질 및 고온 코팅의 제조에 사용되어 왔다. 최근에 헨켈 록타이트 코포레이션(Henkel Loctite Corporation)이 특정 비스말레이미드를 부분적으로 기재로 하는 반도체 칩을 회로판에 부착시키기 위한 다수의 제품을 상품화했는데, 마이크로전자장비 실장 공업 분야에서 호평을 받았다. 이들 제품은 미국 특허 제5,789,757호(후손(Husson)), 제6,034,194호(더셈(Dershem)), 제6,034,195호(더셈) 및 제6,187,886호(후손) 중 하나 이상의 특허에 기술되어 있다.

[0003] k 유전 상수가 낮은 물질(또는 중간 절연 물질, "ILD")은 앞으로 진보된 집적 회로 제조의 개발에 있어서 중요한 역할을 해서, 구리 상호연결부를 0.18미크론 미만의 제작 공정에 적용할 수 있도록 할 것이다. 집적 회로 제조에 ILD를 사용해서 구리 상호연결부를 그의 주변부와 절연시켜서, 상호연결부간의 누화를 줄일 수 있다. 누화는 집적 회로의 제조 시에 흔히 발생하는 문제점인데, 회로의 기능 이상을 야기한다. 집적 회로가 보다 더 소형으로 설계될수록 누화는 점점 더 심해진다. 그리고 보다 압축된 집적 회로의 효율성을 극대화하기 위한 이러한 디자인 경향에 있어서 ILD는 중요한 국면이다.

[0004] 산업계의 많은 사람들은 심지어 ILD를 실리콘 옥사이드 절연체에 대한 잠재적 대체물로 보고 있다. 그러나 현재까지는 ILD 균열 손상을 야기하는 내부 패키지(package) 응력을 줄이는데 있어서의 진전에 대해 보고된 바가 별로 없다.

[0005] 그러므로 누화를 최소화하는 우수한 절연 성질을 갖는 ILD가 제공된다면 바람직할 것이다. 게다가, 그러한 ILD에 의해 조립된 전자 패키지와 개선된 물리적 성질을 제공하는 상기 전자 패키지를 제조하는 방법이 제공된다면 바람직할 것이다.

[0006] 미리 도포되는 형태, 예컨대 웨이퍼 도포 또는 기판 도포 형태의 다이 부착 접착제 물질이 제공된다면 또한 바람직할 것이다. 그러한 형태에 의해 유동성 형태의 반응성 접착제, 예컨대 다이 부착 접착제 물질을 분배할 때 발생하는 수많은 저장, 분배, 취급 및 가공의 문제점을 해결할 수 있을 것이다.

[0007] 게다가, 전기적 상호연결을 형성하기 위해 무연(lead free) 납땜을 사용하는 납땜 환류 사이클 도중에 반도체 장치가 노출될 수 있는 승온 조건과 같은 보다 극한의 상황에서는, 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질에 상기 언급된 말레이미드보다 더 강한 물질을 사용하는 것이 바람직할 것이다.

[0008] 미리 도포되는 접착제 자체가 신규한 상업적 제품은 아니다. 예를 들면, 헨켈 록타이트는 (메트)아크릴레이트 화학물질을 포함하고, 너트 및 볼트 조립품과 연계하여 사용될 수 있으며, 광경화 메커니즘, 열 경화 메커니즘, 또는 그의 임의의 2차 혐기 경화 메커니즘과의 조합을 통해서 경화될 수 있는, 미리 도포되는 나사고정 접착제에 대한 사업을 상당히 진행시키고 있다. 국제 특허 출원 제PCT/US00/07494호; 및 미국 특허 제2,928,446호, 제4,325,985호, 제4,632,944호 및 제5,300,608호를 또한 참고한다.

[0009] 그러나 특히 접착제 물질의 반응성 성분이 전체적으로 또는 부분적으로 비스말레이미드를 기재로 하는 경우에 또는 다이 부착 접착제 물질의 반응성 성분이 전체적으로 또는 부분적으로 벤즈옥사진을 기재로 하는 경우에 보다 극한 환경에 대해서, 유동성의 다이 부착 접착제 물질을 도포하기 위한 중간 공정 단계가 필요없도록, 다이 부착 접착제 물질이 그 위에 미리 도포되어 있는 제품, 예컨대 반도체 칩 또는 반도체 웨이퍼는 현재 시판되고 있지 않다.

[0010] 발명의 요약

[0011] 본 발명의 한 국면은 캐리어(carrier) 기판에 부착하고 전기적으로 상호연결 하기 위해 제공된 제품, 특히 반도체 칩(또는 칩 다이)에 관한 것이다. 반도체 칩은 제1 표면 및 제2 표면을 갖는데, 제1 표면 위에는 전기적 접촉부가 캐리어 기판과의 전기적 접속을 제공하기 위해 미리 정해진 패턴으로 배열되어 있으며, 제2 표면

에는 그의 층 또는 일부분에 미리 도포되는 다이 부착제 물질이, 바람직하게는 필름으로 도포되어 있다.

- [0012] 또는, 반도체 칩은 웨이퍼 형태일 수 있는데; 즉 웨이퍼로부터 개개의 반도체 칩을 다이싱(dicing)할 수 있는 벌크 형태이다.
- [0013] 본 발명의 이러한 국면의 한 실시태양에 있어서, 다이 부착 접착제 물질은 바람직하게는 액체 형태 또는 고체 형태의 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물을 포함하는데, 이것이 액체 형태인 경우에는 열가소성 엘라스토머와 함께 사용되며 고체 형태인 경우에는 임의로 열가소성 엘라스토머를 포함한다. 다이 부착 접착제 물질은 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물과 공경화성인(co-curable) 추가 물질, 예컨대 (메트)아크릴레이트-작용기화 물질, 비닐-작용기화 물질, 비닐 에테르-작용기화 물질 등을 포함할 수 있다.
- [0014] 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물이 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질에 액체 형태로 사용될 때, 이것은 B-단계일 수 있는데, 예컨대 전자기 스펙트럼 방사선에 노출될 때 최종 경화 이전의 비유동성으로 될 수 있다.
- [0015] 상기한 바와 같이, 다이 부착 접착제 물질은 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물을 액체 형태 또는 고체 형태로 포함할 수 있다.
- [0016] 액체 형태로 판매되고 있는 헨켈 록타이트의 비스말레이미드 다이 부착 접착제 물질과 같이, 본 발명의 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질은 신속한 경화, 적은 수분 흡수 및 저 유전상수를 포함하는 매우 바람직한 물리적 성질들의 조합을 나타내는 경화된 다이 부착 조성물을 형성한다. 전반적으로 상기에 언급된 접착제 물질의 유형으로 미리 도포된 본 발명의 제품은 유사하게 도포되기 위한 것이지만 다르게 설계된 유동성 접착제 물질로 작업하는 경우에 필요한 단계를 필요로 하지 않는다는 유용한 추가 이점을 갖는다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 국면에 있어서, 다이 부착 접착제 물질은 바람직하게는 벤즈옥사진 함유 화합물을 포함한다.
- [0018] 본 발명은 표면에 접착제 물질이 미리 도포되어 있는 반도체 칩을 사용해서 특히 마이크로전자 장치를 조립하려고 하는 최종 사용자가 겪는 분배, 취급 및 저장 문제점을 피할 수 있다는 장점을 제공한다.
- [0019] 본 발명은 또한 반도체 칩에 상기 다이 부착 접착제 물질을 제공하고, 반도체 칩을 캐리어 기판에 합치시켜서 합치된 조립품을 형성하고; 다이 부착 접착제 물질을 경화시키는데 충분한 온도 조건에 합치된 조립품을 노출시켜서 반도체 칩을 캐리어 기판에 부착시키는 것을 포함하는 반도체 장치의 조립 방법을 제공한다. 대안적으로 또는 추가적으로, 캐리어 기판, 예컨대 또 다른 칩 다이 또는 회로판 위에 존재하는 1개 이상의 금속화 접촉부 또는 결합부, 패드 위에 다이 부착 물질을 미리 도포할 수 있다. 본 발명에 따른 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드를 함유하는 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질에 대한 경화 조건은 약 150℃ 내지 약 200℃ 범위의 온도에 약 0.25분 내지 약 2분간 노출시키는 것으로 이루어질 수 있다.
- [0020] 게다가, 본 발명의 또 다른 국면은 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물 또는 벤즈옥사진 함유 화합물을 기재로 하는 층간 절연 물질, 및 그것으로 제조된 반도체 칩을 제공한다.

발명의 상세한 설명

- [0031] 도면들에서 동일한 부호가 동일한 부분을 지칭하는 도면들을 참고로 할 때, 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질은 도 1 및 2에 도시된 회로 조립품(50)과 연계하여 도시되고 설명된다. 일반적으로 말하면, 회로 조립품(50)은 미리 도포된 다이 부착 회로 칩 형태의 반도체 칩(60), 및 캐리어 기판, 예컨대 회로판 기판(70)을 포함한다.
- [0032] 미리 도포된 다이 부착 회로 칩(60)은 회로판 기판이 아닌 캐리어 기판, 예컨대 히트 슬러그(heat slug) 또는 히트 싱크(heat sink) 또는 히트 스프레더(heat spreader)에 부착될 수 있다. 히트 슬러그, 히트 싱크 또는 히트 스프레더는 적어도 일부분이 방열시키기 위해 사용되는 물질, 예컨대 AISiC, 양극화 알루미늄 등으로부터 제작될 수 있다.
- [0033] 회로 칩(60)은 칩 다이(62)를 포함한다. 반도체 칩, 또는 칩 다이(62)는 당업계에 알려져 있는 임의의 물질, 예컨대 실리콘, 게르마늄 등으로 제작될 수 있다. 칩 다이(62)는 또한 환경적인 부식을 방지할 수 있는 물질, 예컨대 폴리이미드, 폴리벤조시클로부탄, 또는 실리콘 니트라이드 기재 물질로 코팅될 수 있다. 패시베이션(passivation) 코팅은 도 1 또는 2에 도시되어 있지 않다.

- [0034] 기판(70)도 당업계에 알려져 있는 임의의 물질로 제작될 수 있는데, 예컨대 Al_2O_3 , SiN_3 및 $Al_2O_3-SiO_2$ 를 포함하는 세라믹 기판; 내열성 수지, 예컨대 폴리아미드의 기판 또는 테이프; 유리 보강 에폭시의 기판; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌("ABS")의 기판; 페놀 기판 등이다. 기판(70)은 복수의 전기 접촉 패드(76)를 포함해서 기판 표면(74) 위의 회로를 포함한다.
- [0035] 칩 다이(62)는 마주하는 제1 및 제2 표면을 갖는데, 제1 표면으로서의 칩 표면(64)과 제2 표면으로서의 부착 표면(68)을 포함한다. 미리 정해진 패턴으로 배열된 복수의 전기적 접촉 패드, 예컨대 금속화 접촉 패드(66)를 포함하는 칩 표면(64) 위에 회로가 제공된다. 이들 전기적 접촉 패드는 기판(70)의 접촉 패드(76)에 연결될 수 있다. 칩 다이(62) 위의 회로 및 기판(70) 위의 회로 사이의 전기적 상호연결 및 접속은 각각의 칩 다이(62) 위의 접촉 패드(66) 및 기판(70) 위의 접촉 패드(76) 사이의, 예컨대 와이어(들)(80)로 형성된, 결합에 의해 제공된다. 전기적 상호연결은 다이 부착 물질의 경화 이전에 또는 보다 바람직하게는 이후에 접촉 패드(76)에 와이어(80)를 결합시키는 것에 의해 형성될 수 있다. 본 도면들은 본 발명을 설명하기 위한 목적으로 칩 다이(62) 및 기판(70) 위의 2개의 상응하는 접촉 패드(76)에 결합된 2개의 와이어(80)를 도시하고 있지만, 와이어 결합 및 접촉 패드(76)의 수는 회로 칩의 특별히 원하는 용도 및 특정 형태에 따라서 변화될 수 있으며 여기에 도시된 특정 형태가 본 발명을 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 칩 다이(62)는 칩 표면(64) 위의 접촉 패드(66) 형태의 금속화 전기적 접촉부를 포함하고, 칩 다이(62)를 기판(70)과 조립하기 이전에 마주하는 부착 표면(68)에 미리 도포된 다이 부착 접착제 물질(90)을 포함한다.
- [0037] 전기 전도체는 범프(bump)일 수 있고, 산업계에서의 최근 동향에 따라서 납땜은 실질적으로 무연이다. 미리 도포된 다이 부착 물질(90)은 적절한 경화 조건에 노출 후에, 칩 다이(62)를 기판(70)에 부착시키는 접착 강도가 높은 회로 조립품(50)을 제공한다. 보통 그러한 부착은 다이 부착 물질(90)의 경화를 촉진하기에 충분한 승온 조건에 노출시키는 것을 통해서, 칩 다이(62)가 기판에 부착되도록 고체 형태의 완전히 경화된 물질을 형성하는 것으로 이루어진다.
- [0038] 본 발명은 또한 도 2에 도시된 바와 같은 조립된 형태의 회로 조립품(50)을 제공하는데, 여기에서 칩 다이(62)는 기판(70)과 합치되어 있고, 적절한 조건에 노출되어서 다이 부착 물질(90)에 의해 칩 다이(62)가 기판(70)에 부착되었다. 또한 접촉 패드(66) 및 접촉 패드(76) 사이의, 예컨대 그 사이의 납땜 또는 기타 결합 와이어를 통해 형성된 전기적 상호연결에 의해 칩 다이(62)와 기판(70)이 전기적으로 상호연결된다.
- [0039] 그러므로 본 발명은, 한 실시태양에 있어서, 전기적으로 상호연결시키고자 하는 캐리어 기판과의 전기적 접속을 제공할 수 있는 제1 표면, 및 제1 표면과 마주하며, 그의 적어도 일부분에 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질이 도포되어 있는 제2 표면을 갖는 회로 칩 형태의 제품을 제공한다. 다이 부착 접착제 물질을 칩 다이의 표면에 직접 제공하는 것에 의해, 용량 분배 및 온도와 관련된 제조 상의 문제점과 저장, 취급 및 보존 수명의 문제점도 해결한다. 즉 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질의 최종 사용자는 그러한 물질의 도포를 위해 정밀한 분배 장치 및 저온 저장 용기를 더 이상 사용하지 않아도 된다. 대신에, 최종 사용자는 본 발명에 따라서 표면의 적어도 일부분에 다이 부착 접착제 물질이 미리 도포되어 있는 반도체 칩 또는 반도체 웨이퍼를 사용할 수 있으며 반도체 장치를 매우 용이하게 그리고 생산성을 증가시키면서 조립할 수 있다.
- [0040] 다이 부착 접착제 물질이 미리 도포되어 있는 반도체 칩에 의해 최종 사용자는 보다 엄격한 패키지 설계 기준을 충족시킬 수 있다. 알려져 있는 접착제와는 달리 상기 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질의 흐름 및 누출이 줄어들기 때문에, 가장자리 및 결합 사이의 보다 엄격한 공차가 실현될 수 있다. 게다가, 현재 반도체 칩은 보다 손쉽게 적층할 수 있으므로[예를 들면, 미국 특허 제5,140,404호(포갈(Fogal)), 제5,177,632호(포갈), 제5,323,060호(포갈) 및 제6,465,893호(칸드로스(Khandros)) 참고], 반도체 장치의 전체 크기를 줄이거나, 적어도 길이 및 폭 방향은 실질적으로 동일하게 유지하면서, 적층된 반도체 칩의 성능을 상당히 향상시킬 수 있다(도 8 및 10 참고).
- [0041] 게다가, 종래의 다이 부착 접착제 물질은 얇은 다이스(dice)의 결합 도중의 절단 크리프(creep) 및 접촉 결합 패드 오염을 피하기 위해서 보다 엄격한 제어를 필요로 하는 반면에, 미리 도포되는 다이 부착 접착제가 사용되는 경우에는 그러한 사전대책이 불필요하다.
- [0042] 미리 도포되는 접착제 물질을 사용해서 다이 패드 위의 납땜 마스크 코팅도 대체할 수 있는데, 즉 미리 도포되는 접착제는 캐리어 기판, 예컨대 회로판, 보호제 및 접착제의 역할을 모두 할 수 있다. 다이 적층물의 두께는 납땜 마스크 두께의 정도에 의해 보다 얇아지기 때문에, 이러한 접근법으로 보다 얇은 반도체 장치 패키

지를 제조할 수 있다.

[0043] 다이 부착 물질은 (a) 회로 칩의 마주하는 표면(68)의 적어도 일부분 위로(도 1) 또는 (b) 전기 접촉 패드(76) 사이의 캐리어 기판의 적어도 일부분(74A) 위로(도 9), 칩 다이 및 기판 사이에 충분한 부착을 달성할 수 있고 이렇게 집적된 조립품의 사용 도중에 칩 다이 및 기판 사이에 적절한 성질을 제공할 수 있는 임의의 두께 또는 양으로 미리 도포될 수 있다.

[0044] 본 발명의 한 국면에 있어서 미리 도포되는 다이 부착 물질은 열경화성 수지 조성물일 수 있는데, 이것은 한 실시태양에서 미국 특허 제5,789,757호(후손), 제6,034,194호(더셈), 제6,034,195호(더셈) 및 제6,187,886호(후손)에 기술되고 청구된 바와 같은, 액체 형태의 말레이미드 함유 화합물을 포함하며, 상기 특허들은 참고 문헌으로 인용된다. 또 다른 실시태양에 있어서, 미리 도포되는 다이 부착 물질은 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물을 포함한다.

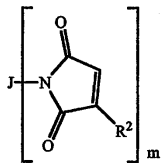
[0045] 상기한 바와 같이, 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질은 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물과 공경화성인 추가 물질, 예컨대 (메트)아크릴레이트 작용기화 물질, 비닐 작용기화 물질, 비닐 에테르 작용기화 물질 등, 및(또는) 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물과 혼합될 때 필름 형성에 도움을 주는 열가소성 엘라스토머를 포함할 수 있다.

[0046] 본 발명에서 설명되는, (적층 다이 도포 또는 미리 도포된 다이 부착 캐리어 기판의 경우가 아닌)미리 도포된 다이 부착 반도체 칩의 경우, 반도체 칩 또는 웨이퍼의 제2 표면으로의 배치 이전에는, 다이 부착 접착제 물질은 유동성 형태이어야 한다. 그러므로 액체 형태의 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물이 사용될 때, 형성되는 다이 부착 물질은 유동성이어야 한다. 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물이 고체 형태로 사용된다면, 반도체 칩 또는 웨이퍼의 다이 부착 접착제 물질을 데우거나, 반응성 또는 비활성의 희석제와 혼합해서 그의 분산액 용액을 형성한 다음 상기 용액 또는 분산액을 반도체 칩 또는 웨이퍼의 제2 표면 위로 도포하는 것이 바람직하다.

[0047] 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질은 또한 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물에 대한 1종 이상의 경화 개시제를 포함할 수 있다.

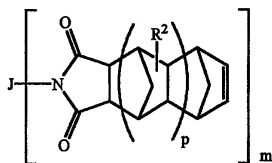
[0048] 말레이미드, 나드이미드 및 이타콘이미드는 각각 하기 화학식 I, II 및 III을 갖는 화합물들을 포함한다.

화학식 I



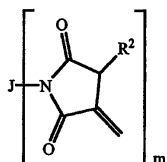
[0049]

화학식 II



[0050]

화학식 III



[0051]

[0052] 상기 화학식에서:

- [0053] $m=1-15$ 이고,
- [0054] $p=0-15$ 이며,
- [0055] 각각의 R^2 는 독립적으로 수소 또는 저급 알킬로부터 선택되고,
- [0056] J는 유기 또는 유기실록산 라디칼을 포함하는 1가 또는 다가 잔기, 및 그의 2중 이상의 조합이다.
- [0057] 말레이미드, 이타콘이미드 및 나드이미드의 보다 구체적인 예는 $m=1-6$ 이고, $p=0$ 이며, R^2 는 독립적으로 수소 또는 저급 알킬로부터 선택되고, J는 히드로카르빌, 치환 히드로카르빌, 헤테로원자 함유 히드로카르빌, 치환 헤테로원자 함유 히드로카르빌, 히드로카르빌렌, 치환 히드로카르빌렌, 헤테로원자 함유 히드로카르빌렌, 치환 헤테로원자 함유 히드로카르빌렌, 폴리실록산, 폴리실록산-폴리우레탄 블록 공중합체 및 그의 2중 이상의 조합으로부터 선택되며, 임의로 공유결합, $-O-$, $-S-$, $-NR-$, $-O-C(O)-$, $-O-C(O)-O-$, $-O-C(O)-NR-$, $-NR-C(O)-$, $-NR-C(O)-O-$, $NR-C(O)-NR$, $-S-C(O)-$, $-S-C(O)-O-$, $-S-C(O)-NR-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-O-S(O)_2-$, $-O-S(O)_2-O-$, $-O-S(O)_2-NR-$, $-O-S(O)-$, $-O-S(O)-O-$, $-O-S(O)-NR$, $-O-NR-C(O)-$, $-O-NR-C(O)-O-$, $-O-NR-C(O)-NR-$, $-NR-O-C(O)-$, $-NR-O-C(O)-O-$, $-NR-O-C(O)-NR-$, $-O-NR-C(S)-$, $-O-NR-C(S)-O-$, $-O-NR-C(S)-NR-$, $-NR-O-C(S)-$, $-NR-O-C(S)-O-$, $-NR-O-C(S)-NR-$, $-O-C(S)-$, $-O-C(S)-O-$, $-O-C(S)-NR-$, $-NR-C(S)-$, $-NR-C(S)-O-$, $-NR-C(S)-NR-$, $-S-S(O)_2-$, $-S-S(O)_2-O-$, $-S-S(O)_2-NR-$, $-NR-O-S(O)-$, $-NR-O-S(O)-O-$, $-NR-O-S(O)-NR-$, $-NR-O-S(O)_2-$, $-NR-O-S(O)_2-O-$, $-NR-O-S(O)_2-NR-$, $-O-NR-S(O)-$, $-O-NR-S(O)-O-$, $-O-NR-S(O)-NR-$, $-O-NR-S(O)_2-O-$, $-O-NR-S(O)_2-NR-$, $-O-NR-S(O)_2-$, $-O-P(O)R_2-$, $-S-P(O)R_2-$, $-NR-P(O)R_2-$ (여기에서, 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환 알킬임) 및 그의 2중 이상의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 링커(linker)를 함유하는 1가 또는 다가 라디칼인 화학식 I, II 또는 III에 상응하는 것들을 포함한다.
- [0058] 1개 이상의 상기 1가 또는 다가 기가 1개 이상의 상기 링커를 함유해서 말레이미드, 나드이미드 또는 이타콘이미드기의 "J" 부분을 형성할 때, 당업계의 숙련인에게 용이하게 이해되는 바와 같이, 다양한 링커들이 형성될 수 있는데, 예컨대 옥시알킬, 티오알킬, 아미노알킬, 카르복실알킬, 옥시알케닐, 티오알케닐, 아미노알케닐, 카르복시알케닐, 옥시알킬닐, 티오알킬닐, 아미노알킬닐, 카르복시알킬닐, 옥시시클로알킬, 티오시클로알킬, 아미노시클로알킬, 카르복시시클로알킬, 옥시시클로알케닐, 티오시클로알케닐, 아미노시클로알케닐, 카르복시시클로알케닐, 헤테로시클릭, 옥시헤테로시클릭, 티오헤테로시클릭, 아미노헤테로시클릭, 카르복시헤테로시클릭, 옥시아릴, 티오아릴, 아미노아릴, 카르복시아릴, 헤테로아릴, 옥시헤테로아릴, 티오헤테로아릴, 아미노헤테로아릴, 카르복시헤테로아릴, 옥시알킬아릴, 티오알킬아릴, 아미노알킬아릴, 카르복시알킬아릴, 옥시아릴알킬, 티오아릴알킬, 아미노아릴알킬, 카르복시아릴알킬, 옥시아릴알케닐, 티오아릴알케닐, 아미노아릴알케닐, 카르복시아릴알케닐, 옥시알케닐아릴, 티오알케닐아릴, 아미노알케닐아릴, 카르복시알케닐아릴, 옥시아릴알킬닐, 티오아릴알킬닐, 아미노아릴알킬닐, 카르복시아릴알킬닐, 옥시알킬닐아릴, 티오알킬닐아릴, 아미노알킬닐아릴 또는 카르복시알킬닐아릴, 옥시알킬렌, 티오알킬렌, 아미노알킬렌, 카르복시알킬렌, 옥시알케닐렌, 티오알케닐렌, 아미노알케닐렌, 카르복시알케닐렌, 옥시알킬닐렌, 티오알킬닐렌, 아미노알킬닐렌, 카르복시알킬닐렌, 옥시시클로알킬렌, 티오시클로알킬렌, 아미노시클로알킬렌, 카르복시시클로알킬렌, 옥시시클로알케닐렌, 티오시클로알케닐렌, 아미노시클로알케닐렌, 카르복시시클로알케닐렌, 옥시아릴렌, 티오아릴렌, 아미노아릴렌, 카르복시아릴렌, 옥시알킬아릴렌, 티오알킬아릴렌, 아미노알킬아릴렌, 카르복시알킬아릴렌, 옥시아릴알킬렌, 티오아릴알킬렌, 아미노아릴알킬렌, 카르복시아릴알킬렌, 옥시아릴알케닐렌, 티오아릴알케닐렌, 아미노아릴알케닐렌, 카르복시아릴알케닐렌, 옥시알케닐아릴렌, 티오알케닐아릴렌, 아미노알케닐아릴렌, 카르복시알케닐아릴렌, 옥시아릴알킬닐렌, 티오아릴알킬닐렌, 아미노아릴알킬닐렌, 카르복시아릴알킬닐렌, 옥시알킬닐아릴렌, 티오알킬닐아릴렌, 아미노알킬닐아릴렌, 카르복시알킬닐아릴렌, 헤테로아릴렌, 옥시헤테로아릴렌, 티오헤테로아릴렌, 아미노헤테로아릴렌, 카르복시헤테로아릴렌, 헤테로원자 함유 2가 또는 다가 시클릭 잔기, 옥시헤테로원자 함유 2가 또는 다가 시클릭 잔기, 티오헤테로원자 함유 2가 또는 다가 시클릭 잔기, 아미노헤테로원자 함유 2가 또는 다가 시클릭 잔기, 카르복시헤테로원자 함유 2가 또는 다가 시클릭 잔기, 디술폰, 술폰아미드 등이다.
- [0059] 또 다른 실시태양에 있어서는, 본 발명을 수행하는데 사용되는 말레이미드, 나드이미드 및 이타콘이미드는, $m=1-6$ 이고, $p=0-6$ 이며, J가 알킬 사슬의 치환기로서 또는 알킬 주쇄의 일부분으로서 임의로 치환된 아릴 잔기를 임의로 함유하는 포화 직쇄 알킬 또는 분지쇄 알킬(여기에서, 알킬 사슬은 탄소수 약 20 이하임);

[0060] 화학식 $-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-$, $-(C(R^3)_2)_d-C(R^3)-C(O)O-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-O(O)C-(C(R^3)_2)_e-$ 또는 $-(C(R^3)_2)_d-C(R^3)-O(O)C-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-C(O)O-(C(R^3)_2)_e$ 의 실록산(여기에서 각각의 R^3 은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환 알킬이고, 각각의 R^4 는 독립적으로 수소, 저급 알킬 또는 아릴이며, $d=1-10$ 이고, $e=1-10$ 이며, $f=1-50$ 임);

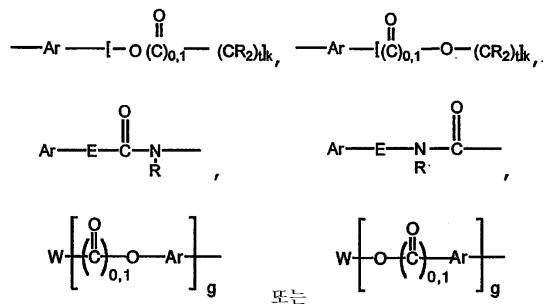
[0061] 화학식 $(CR_2)_r-O-]_f-(CR_2)_s-$ 의 폴리알킬렌 옥사이드(여기에서 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환 알킬이고, $r=1-10$ 이며, $s=1-10$ 이고, f 는 상기 정의한 바와 같음);

[0062] 화학식 $\begin{array}{c} O & O \\ || & || \\ Ar-C-O-Z-O-C-Ar \end{array}$ 의 방향족기(여기에서 각각의 Ar은 탄소수 3 내지 10 범위의 1치환, 2치환 또는 3치환 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, Z는 알킬렌 사슬의 치환기로서 또는 알킬렌 주쇄의 일부분으로서 포화 시클릭 잔기를 임의로 포함하는, 포화 직쇄 알킬렌 또는 분지쇄 알킬렌임); 또는

[0063] 화학식 $-[(CR_2)_r-O-]_q-(CR_2)_s-$ 의 폴리알킬렌 옥사이드(여기에서 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환 알킬이고, r 및 s 는 각각 상기 정의한 바와 같으며, q 는 1 내지 50의 범위임);

[0064] 화학식 $-(CR_2)_r-O-C(=O)-Ar-\left[\begin{array}{c} O \\ || \\ C-O-(CR_2)_u \end{array} \right]_{1,2}-$ 의 2치환 또는 3치환 방향족 잔기(여기에서 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환 알킬이고, t 는 2 내지 10의 범위이고, u 는 2 내지 10의 범위이며, Ar은 상기 정의한 바와 같음);

[0065] 화학식



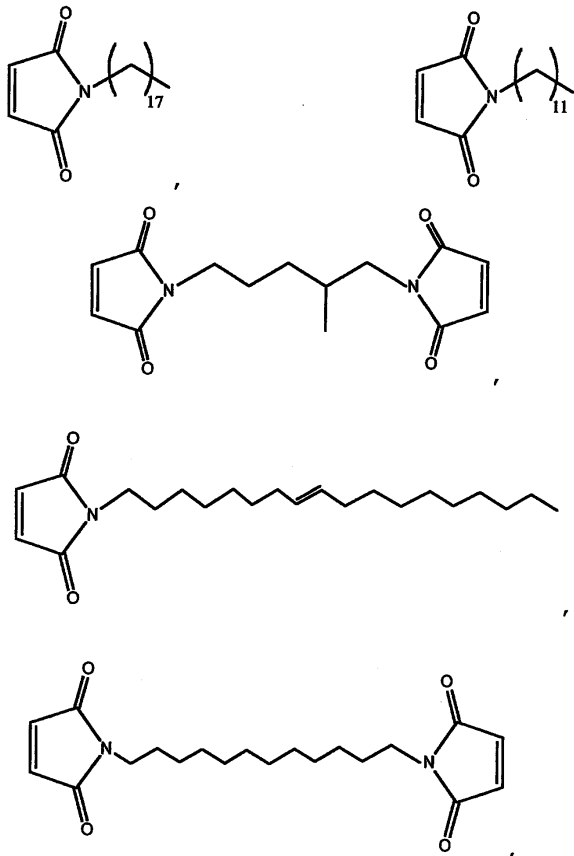
[0066]의 방향족기(여기에서 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환 알킬이고, $t=2-10$ 이며, $k=1, 2$ 또는 3이고, $g=1$ 내지 약 50이고, 각각의 Ar은 상기 정의한 바와 같으며, E는 $-O-$ 또는 $-NR^5-$ 이고, 여기에서 R^5 는 수소 또는 저급 알킬이고; W는 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 알킬렌, 옥시알킬렌, 알케닐, 알케닐렌, 옥시알케닐렌, 에스테르, 또는 폴리에스테르, 화학식 $-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-$, $-(C(R^3)_2)_d-C(R^3)-C(O)O-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-O(O)C-(C(R^3)_2)_e-$, 또는 $-(C(R^3)_2)_d-C(R^3)-O(O)C-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-C(O)O-(C(R^3)_2)_e$ 의 실록산(여기에서 각각의 R^3 은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환 알킬이고, 각각의 R^4 는 독립적으로 수소, 저급 알킬 또는 아릴이며, $d=1-10$ 이고, $e=1-10$ 이며, $f=1-50$ 임)임);

[0068] 히드록시, 알콕시, 카르복시, 니트릴, 시클로알킬 또는 시클로알케닐로부터 선택된 치환기를 임의로 포함하는 화학식 $[(CR_2)_r-O-]_f-(CR_2)_s-$ 의 폴리알킬렌옥사이드(여기에서 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환 알킬이고, $r=1-10$ 이며, $s=1-10$ 이고, f 는 상기 정의한 바와 같음);

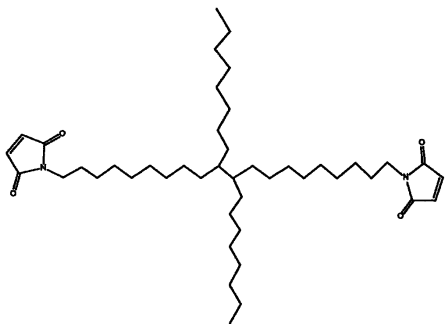
[0069] 화학식 $R^7-U-C(O)-NR^6-R^8-NR^6-C(O)-(O-R^8-O-C(O)-NR^6-R^8-NR^6-C(O))_v-U-R^8$ 를 갖는 우레탄기(여기에서 각각의 R^6

은 독립적으로 수소 또는 저급 알킬이고, 각각의 R^7 은 독립적으로 알킬, 아릴, 또는 탄소수 1 내지 18의 아릴 알킬기이며; 각각의 R^8 은 임의로 Ar로 치환된, 사슬 중에 약 100개 이하의 원자를 갖는 알킬 또는 알킬옥시 사슬이며, U는 -O-, -S-, -N(R)-, 또는 -P(L)_{1,2}- (여기에서, R은 상기 정의한 바와 같고, 각각의 L은 독립적으로 =O, =S, -OR 또는 -R임)이고; v=-50임);

- [0070] 폴리시클릭 알케닐; 또는 그의 임의의 2종 이상의 조합으로부터 선택되는 것인 화학식 I, II 및 III을 갖는다.
- [0071] 액체 상태의 말레이미드, 나드이미드 및(또는) 이타콘이미드 함유 화합물은 1가 라디칼 J에 부착된, 또는 다가 라디칼 J에 의해 분리된 작용기를 갖는데, 각각의 1가 라디칼 또는 다가 라디칼은 말레이미드, 나드이미드 및(또는) 이타콘이미드 함유 화합물을 액체로 하기에 충분한 길이 및 분지화도를 갖는다.
- [0072] 각각 화학식 I, II 및 III의 말레이미드, 나드이미드 및 이타콘이미드 함유 화합물을 보다 구체적으로 언급하면, 각각의 R은 독립적으로 수소 또는 저급 알킬이고, -J-는 말레이미드, 나드이미드 및(또는) 이타콘이미드 화합물을 액체로 하기에 충분한 길이 및 분지화도의 분지쇄 알킬, 알킬렌, 알킬렌 옥사이드, 알킬렌 카르복실 또는 알킬렌 아마이드 중을 포함하고, m은 1, 2 또는 3이다.
- [0073] 말레이미드 함유 화합물은 참고문헌으로 인용되는 미국 특허 제5,789,757호(후손), 제6,034,194호(더샘), 제6,034,195호(더샘) 및 제6,187,886호(후손) 중 하나 이상의 특허에 기술되고 청구된 것들 및 참고문헌으로 인용되는 미국 특허 제6,063,828호(마(Ma)), 제6,265,530호(헤르(Herr)), 제6,281,314호(통(Tong)) 및 제6,316,566호(마)에 기술되어 있는 것들로부터 선택될 수 있다.
- [0074] 본 명세서에서 사용되는,
- [0075] "알킬"은 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 2-10의 히드로카르빌 라디칼을 지칭하고; "치환 알킬"은 히드록시, 알콕시, 메르캅토, 시클로알킬, 치환 시클로알킬, 헤테로시클릭, 치환 헤테로시클릭, 아릴, 치환 아릴, 헤테로아릴, 치환 헤테로아릴, 아릴옥시, 치환 아릴옥시, 할로젠, 시아노, 니트로, 아미노, 아마이드, C(O)H, 아실, 옥시아실, 카르복실, 카르바메이트, 술폰일, 술폰아מיד, 술푸릴 등으로부터 선택된 1개 이상의 치환기를 더 포함하는 알킬기를 포함하고;
- [0076] "시클로알킬"은 탄소수 3 내지 약 8 범위의 시클릭 고리 함유 기를 지칭하고, "치환된 시클로알킬"은 상기한 바와 같은 1개 이상의 치환기를 더 포함하는 시클로알킬기를 지칭하며;
- [0077] "알케닐"은 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합 및 탄소수 2 내지 약 12를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 히드로카르빌 기를 지칭하고, "치환된 알케닐"은 상기한 바와 같은 1개 이상의 치환기를 더 포함하는 알케닐기를 지칭하며;
- [0078] "시클로알케닐"은 탄소수 3 내지 약 8 범위의 시클릭 고리 함유기를 지칭하며, "치환된 시클로알케닐"은 상기한 바와 같은 1개 이상의 치환기를 더 포함하는 시클로알케닐기를 지칭하고;
- [0079] "알킬렌"은 탄소수 1 내지 약 20, 바람직하게는 탄소수 2-10을 갖는 2가 히드로카르빌 라디칼을 지칭하며, "치환된 알킬렌"은 상기한 바와 같은 1개 이상의 치환기를 더 포함하는 알킬렌기를 포함하고;
- [0080] "옥시알킬렌"은 알킬렌 잔기의 1개 이상의 메틸렌 단위가 산소 원자로 치환된 알킬렌 잔기를 지칭하고;
- [0081] "아릴"은 탄소수 6 내지 약 14 범위의 방향족기를 지칭하며 "치환된 아릴"은 상기한 바와 같은 1개 이상의 치환기를 더 포함하는 아릴기를 지칭하고;
- [0082] "알케닐렌"은 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가지며, 탄소수 2 내지 약 12를 갖는 2가, 직쇄 또는 분지쇄 히드로카르빌기를 지칭하고, "치환된 알케닐렌"은 상기한 바와 같은 1개 이상의 치환기를 더 포함하는 알케닐렌기를 지칭하고;
- [0083] "옥시알케닐렌"은 알케닐렌 잔기의 1개 이상의 메틸렌 단위가 산소 원자로 치환된 알케닐렌 잔기를 지칭한다.
- [0084] 본 발명을 수행하는데 있어서 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질 또는 층간 절연 물질에 사용하기에 특히 바람직한 말레이미드 화합물은, 예를 들면 다음 화학식을 갖는 말레이미드를 포함한다:



[0085]



[0086]

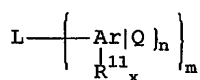
[0087] 화학식 I의 바람직한 말레이미드 수지는 스테아릴 말레이미드, 올레일 말레이미드 및 베헤닐 말레이미드, 1,20-비스말레이미도-10,11-디옥틸-에이코산, 등과 그의 조합을 포함한다.

[0088] 본 발명의 또 하나의 국면에 있어서, 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질은 벤즈옥사진 함유 화합물을 포함할 것이다.

[0089] 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질이 벤즈옥사진 함유 화합물을 포함할 때, 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질은 또한 (ii) 에폭시 수지 또는 에피술폰 수지 성분; (iii) 1종 이상의 옥사졸린 성분, 시아네이트 에스테르 성분, 페놀 성분, 티오펜올 성분, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 성분, 폴리이미드 성분, 및 폴리이미드/실록산 성분; 및 (iv) 임의로 경화제를 포함할 수 있다. 이들 추가 성분들이 벤즈옥사진과 함께 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질 중에 사용될 때, 에폭시가 존재한다면, 성분(iii)이 존재하고 페놀 성분만은 아닌 것이 바람직하다.

[0090] 벤즈옥사진은 하기 화학식 IV를 갖는 물질로부터 선택될 수 있다:

화학식 IV



[0091]

[0092]

상기 화학식에서:

[0093]

L은 선택적인 스페이스(spacer), 예컨대 알킬렌 또는 실록산 연결 잔기, 수소, 직접 결합, O, C=O, S, O=S=O, C, CH, CH₂, CR⁹R¹⁰ 이고, R⁹ 및 R¹⁰은 알킬, 할로겐 치환 알킬, 아릴 또는 알카릴이며;

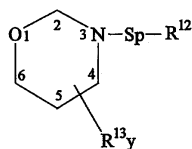
[0094]

Ar은 임의로 치환된 아릴렌이고;

[0095]

Q는 하기 화학식 V를 갖는 옥사진 고리 또는 그의 아민 염이며, 옥사진 고리의 5 및 6 위치에서 융합 방식으로 Ar에 결합된다.

화학식 V



[0096]

[0097]

{상기 화학식에서

[0098]

Sp는 선택적이고, 존재한다면 C₁ 내지 C₆알킬렌 스페이스이며,

[0099]

n은 1 또는 2이고,

[0100]

m은 선택적이고, 존재한다면 1 내지 4이며,

[0101]

x 및 y는 독립적으로 각각 0 내지 4이고,

[0102]

R¹¹, R¹² 또는 R¹³ 중 하나 이상은 중합성 잔기, 예컨대 L-(Ar(Q_n))_m으로 표시되는 벤즈옥사진임}

[0103]

벤즈옥사진은 또한 하기 화학식 VI으로도 나타낼 수 있다:

화학식 VI

[0104]



[0105]

상기 화학식에서:

[0106]

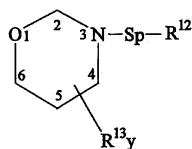
Ar은 임의로 치환된 아릴렌이고,

[0107]

Q는 하기 화학식 V를 갖는 옥사진 고리 또는 그의 아민염이며, 옥사진 고리의 5 및 6 위치에서 융합 방식으로 Ar에 결합되고;

[0108]

<화학식 V>



[0109]

[0110]

Sp는 선택적이고, 존재한다면 C₁ 내지 C₆알킬렌 스페이스이고,

[0111]

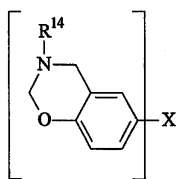
n은 1 또는 2이며,

[0112] x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 4이고,

[0113] R^{11} , R^{12} , 또는 R^{13} 중 1개 이상은 중합성 잔기이다.

[0114] 또한, 벤즈옥사진은 하기 화학식 VII로 표시될 수 있다:

화학식 VII

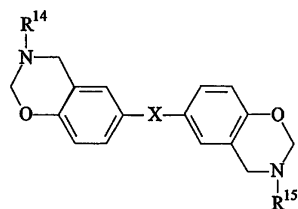


[0115]

[0116] 상기 화학식에서, o는 1-4이고, X는 직접 결합(o가 2일 때), 알킬(o가 1일 때), 알킬렌(o가 2-4일 때), 카르보닐(o가 2일 때), 티올(o가 1일 때), 티오에테르(o가 2일 때), 술폭시드(o가 2일 때), 및 술폰(o가 2일 때)이며, R^{14} 는 알킬, 에컨대 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 또는 아릴이다.

[0117] 보다 구체적인 실시태양에 있어서, 벤즈옥사진 성분은 하기 화학식 VIII로 표시된다:

화학식 VIII

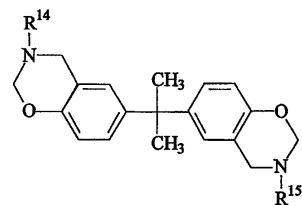


[0118]

[0119] 상기 화학식에서 X는 직접 결합, CH_2 , $C(CH_3)_2$, $C=O$, $S=O$ 및 $O=S=O$, S로 구성된 군으로부터 선택되고, R^{14} 및 R^{15} 는 동일하거나 상이하고, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸 및 아릴로부터 선택된다.

[0120] 보다 더 구체적인 실시태양에 있어서, 벤즈옥사진 성분은 하기 화학식 IX로 표시된다.

화학식 IX

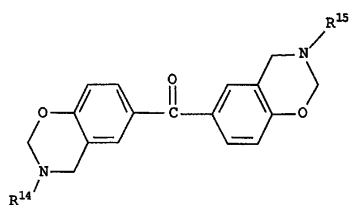


[0121]

[0122] 상기 화학식에서, R^{14} 및 R^{15} 는 동일하거나 상이하고 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 아릴로부터 선택된다.

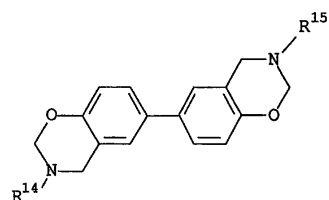
[0123] 벤즈옥사진 성분은 다음 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

화학식 X



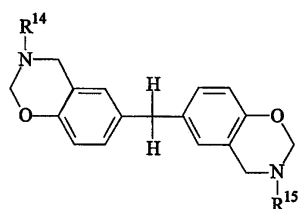
[0124]

화학식 XI



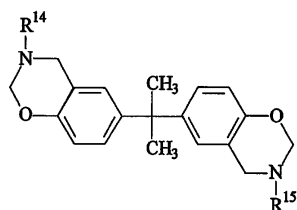
[0125]

화학식 XII



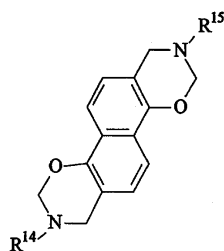
[0126]

[0127] <화학식 IX>



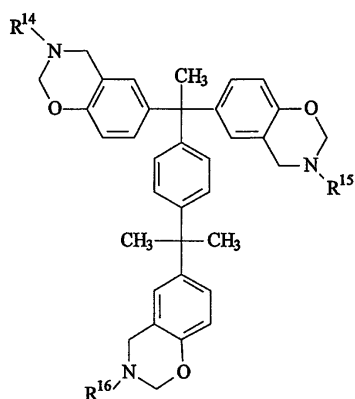
[0128]

화학식 XIV



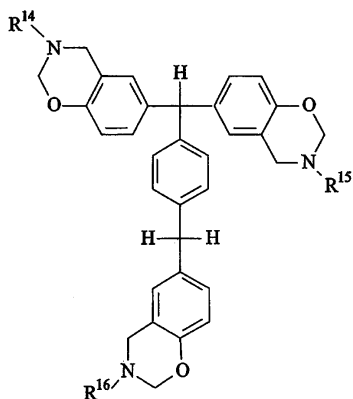
[0129]

화학식 XV



[0130]

화학식 XVI

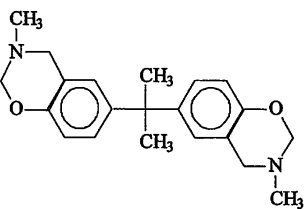


[0131]

[0132] 상기 화학식에서, R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 동일하거나 상이하고 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 아릴로부터 선택된다.

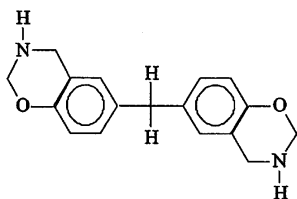
[0133] 예를 들면, 특정 다가 벤즈옥사진은 다음을 포함한다.

화학식 XVII



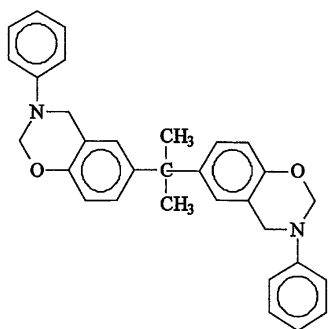
[0134]

화학식 XVIII



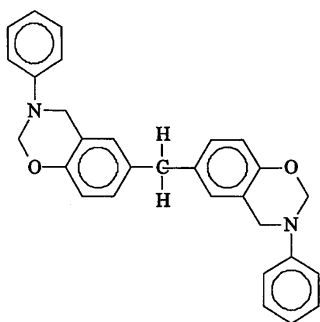
[0135]

화학식 XIX



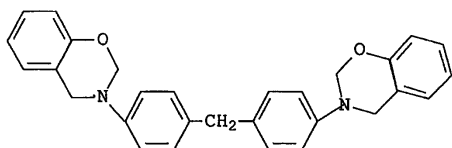
[0136]

화학식 XX



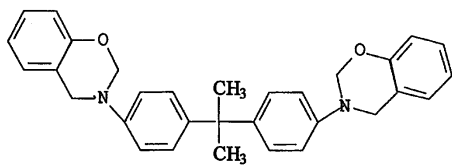
[0137]

화학식 XXI



[0138]

화학식 XXII

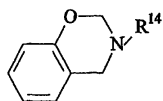


[0139]

[0140] 그러므로, 벤즈옥사진 성분은 다가 벤즈옥사진, 1가 벤즈옥사진 및 그의 조합을 포함할 수 있다.

[0141] 1가 벤즈옥사진은 하기 화학식 XXIII의 것을 포함한다.

화학식 XXIII



[0142]

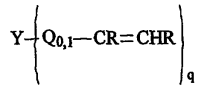
[0143] 상기 화학식에서, R¹⁴는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 아틸, 예컨대 메틸로부터 선택된다.

[0144] 희석제가 첨가될 때, 희석제는 말레이미드, 나드이미드, 및 이타콘이미드 함유 화합물 또는 벤즈옥사진 함유

화합물과 함께 열경화성 수지 조성물을 형성하는 반응성 희석제인 것이 바람직하다. 그러한 반응성 희석제는 1가 및 다가 알콜의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 본 명세서에 보다 상세하게 설명되어 있는 비닐 화합물, 스티렌 단량체(즉, 비닐 벤질 클로라이드와 1가, 2가 또는 3가 히드록시 화합물과의 반응으로부터 유도된 에테르) 등을 포함한다.

[0145] 비닐 또는 폴리비닐 화합물에 해당하는 특히 바람직한 부류의 반응성 희석제는 하기 화학식 XXIV의 것을 포함한다:

화학식 XXIV



[0146] 상기 화학식에서, q는 1, 2 또는 3이고,

[0147] 각각의 R은 독립적으로 수소 또는 저급 알킬로부터 선택되며,

[0148] 각각의 Q는 독립적으로 에테르, 케톤, 에스테르 또는 역 에스테르로부터 선택되고,

[0149] Y는 1가 잔기 또는 다가 연결 잔기이다.

[0150] 다가 연결 Y는 통상적으로 상기 J로부터 선택된다.

[0151] 상기 화학식으로 표시되는 비닐 또는 폴리비닐 화합물의 예는 스테아릴 비닐 에테르, 베헤닐 비닐 에테르, 에이코실 비닐 에테르, 이소에이코실 비닐 에테르, 이소테트라코실 비닐 에테르, 폴리(테트라히드로푸란) 디비닐 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리스-2,4,6-(1-비닐옥시부탄-4-옥시-1,3,5-트리아진, 비스-1,3-(1-비닐옥시부탄-4)-옥시카르보닐-벤젠(비스(4-비닐옥시부틸)이소프탈레이트로도 지칭됨; 허니웰 인터내셔널 Inc.(Honeywell International Inc., 미국 뉴저지주 모리스타운)로부터 상표명 "벡토머(VECTOMER)" 4010 으로 구입할 수 있음), 저급 비닐 에테르 및 고분자량의 디알콜 사이의, 적합한 팔라듐 존재하의 트랜스비닐 화에 의해 제조된 디비닐 에테르, 임의로 수소화된 2치환 폴리부타디엔, 임의로 수소화된 2치환 폴리이소프렌, 임의로 수소화된 2치환 폴리[(1-에틸)-1,2-에탄] 등을 포함한다. 바람직한 디비닐 수지는 스테아릴 비닐 에테르, 베헤닐 비닐 에테르, 에이코실 비닐 에테르, 이소에이코실 비닐 에테르, 폴리(테트라히드로푸란) 디비닐 에테르, 저급 비닐 에테르 및 고분자량 디-알콜 사이의, 적합한 팔라듐 촉매 존재 하의, 트랜스비닐화에 의해 제조된 디비닐 에테르 등을 포함한다.

[0152] 추가적으로, -Q-가 에스테르이고 Y가 탄소수 약 12 내지 약 500의 고분자량 분지쇄 알킬렌 종인 화학식 XXIV에 상응하는 디비닐 화합물이, 심지어는 비스말레이미드 수지가 존재하지 않을 때에도, 유용한 열 경화성 수지 조성물이다. 적합한 양의 1종 이상의 자유 라디칼 개시제 및 1종 이상의 커플링제와 함해될 때, 이들 디비닐 에테르 수지는 단독으로 신속한 경화 속도 및 낮은 수분 흡수를 포함하는 우수한 물리적 성질들을 나타내는 열경화성 수지 조성물을 형성할 수 있다.

[0153] 물론, 다이 부착 물질은 화학식 XXIV의 비닐 화합물과 말레이미드, 나드미드, 또는 이타콘미드 함유 화합물 또는 벤즈옥사진 함유 화합물의 조합을 포함해서, 신속한 경화 속도 및 낮은 수분 흡수를 포함하는 물리적 성질들의 매우 바람직한 조합의 이점을 달성할 수 있다.

[0154] 바람직하게는, 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질은 또한, 특히 말레이미드, 이타콘미드 및 나드미드가 액체 형태일 때 그와 공경화성인 열가소성 수지를 더 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 "공경화성"은 열가소성 엘라스토머가 거대단량체, 예컨대 말레이미드, 이타콘미드 및 나드미드 함유 화합물과 공중합되어서 3차원 중합체 망상구조를 형성할 수 있는 성능을 의미한다.

[0155] 본 발명을 수행하는데 사용되는 열가소성 엘라스토머는 전형적으로는 블록 공중합체이다. 화학식 (A-B) 또는 (A-B-A)(여기에서, A는 비엘라스토머 중합체 블록이고 B는 엘라스토머 중합체 블록이다)의 하나 이상의 단위를 갖는 블록 공중합체이다. 본 발명을 수행하는데 사용되는 블록 공중합체는 바람직하게는 낮은 유전상수를 갖는다. 게다가, 열가소성 물질은 매달린 및(또는) 말단의 에틸렌 불포화 단위를 가지므로, 다이 부착 물질의 기타 성분과 경화될 수 있다.

[0156] 비엘라스토머 중합체 블록 (A)는 하나 이상의 에틸렌 불포화 단위를 함유하는 1종 이상의 임의로 치환된 방향

족 탄화수소의 중합 생성물일 수 있다. 본 발명을 수행하는데 사용되는 방향족 탄화수소는 예를 들면, 임의로 치환된 스티렌, 임의로 치환된 스티벤 등을 포함한다. 본 발명을 수행하는데 임의로 사용되는 치환기는, 예를 들면 알킬, 알케닐, 알키닐, 히드록시, 알콕시, 알케녹시 등을 포함한다. 바람직한 실시태양에 있어서, 방향족 탄화수소는 임의로 치환된 스티렌이다.

[0158] 엘라스토머 중합체 블록 (B)는 전형적으로는 임의로 치환된 올레핀 단량체 및(또는) 임의로 치환된 공액 디엔 단량체의 중합 또는 공중합 생성물이다. 본 발명을 수행하는데 사용되는 올레핀 단량체는 전형적으로는 탄소 수 2 내지 약 20을 갖는다. 바람직하게는 올레핀 단량체는 2 내지 약 12의 탄소수를 갖는다. 특히 바람직한 실시태양에 있어서, 올레핀 단량체는, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 아크릴로니트릴, (메트)아크릴레이트 등을 포함한다. 가장 바람직하게는 올레핀 단량체는 아크릴로니트릴이다.

[0159] 본 발명을 수행하는데 사용되는 공액 디엔 단량체는 전형적으로는 4 내지 약 20의 탄소수를 갖는다. 바람직하게는 공액 디엔 단량체는 4 내지 약 12의 탄소수를 갖는다. 특히 바람직한 실시태양에 있어서, 공액 디엔 단량체는, 예를 들면 부타디엔, 이소프렌, 디메틸부타디엔 등을 포함한다. 가장 바람직하게는, 공액 디엔 단량체는 부타디엔이다.

[0160] 본 발명에 사용하기 위한 열가소성 엘라스토머는, 예를 들면 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌 블록 공중합체, 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌 블록 공중합체, 폴리스티렌-폴리디메틸부타디엔-폴리스티렌 블록 공중합체, 폴리부타디엔-폴리아크릴로니트릴 블록 공중합체 등을 포함한다. 바람직하게는 블록 공중합체는 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌 블록 공중합체 또는 폴리부타디엔-폴리아크릴로니트릴 블록 공중합체이다.

[0161] 열가소성 엘라스토머가 사용될 때, 다이 부착 물질은 전형적으로는 약 10중량% 내지 약 95중량% 범위의 열가소성 엘라스토머, 약 5중량% 내지 약 90중량%의 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물, 또는 벤즈옥사진 함유 화합물 및 약 0.2중량% 내지 약 2.0중량% 범위의 경화 개시제를 포함하는데, 여기에서 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 바람직하게는 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물, 또는 벤즈옥사진 함유 화합물은 약 10중량% 내지 약 80중량%로 존재한다.

[0162] 경화 개시제도 포함될 수 있으며, 포함되는 경우 바람직하게는 약 70℃ 내지 약 180℃ 범위의 온도에 또는 전자기 스펙트럼의 방사선에 노출될 때 개시되는 자유 라디칼 개시제이다. 본 명세서에 사용되는 용어 "자유 라디칼 개시제"는 충분한 에너지(예를 들면, 빛, 열 등)에 노출 시에 하전되지 않지만, 각각이 적어도 1개의 쌍을 이루지 않은 전자를 포함하는 2개 이상의 종으로 분해되는 임의의 화학 종을 지칭한다.

[0163] 열 자유-라디칼 경화 개시제는 예를 들면, 퍼옥사이드(예를 들면, 퍼옥시 에스테르, 퍼옥시 카르보네이트, 히드로퍼옥사이드, 알킬퍼옥사이드, 아릴퍼옥사이드 등), 아조 화합물 등을 포함한다. 본 발명을 수행하는데 사용되는 바람직한 퍼옥사이드는 디쿠밀 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 2-부타논 퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 2,5-비스(t-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, 비스(t-부틸퍼옥시)이소프로필벤젠, t-부틸 히드로퍼옥사이드 등을 포함한다. 본 발명을 수행하는데 사용되는 바람직한 아조 화합물은 2,2'-아조비스(2-메틸프로판니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴) 등을 포함한다.

[0164] 방사선 자유-라디칼 경화 개시제(또는 광개시제)는 예를 들면 반티코, 인크.(Vantico, Inc., 미국 뉴욕주 브루스터)로부터 상표명 "이르가큐어(IRGACURE)" 및 "다로큐어(DAROCUR)"로 구입할 수 있는 것들, 예컨대 "이르가큐어" 184(1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤), 907(2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노 프로판-1-온), 369[2-벤질-2-N,N-디메틸아미도-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부타논], 500(1-히드록시 시클로헥실 페닐 케톤과 벤조페논의 혼합물), 651(2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논), 1700[비스(2,6-디메톡시벤조일-2,4,4-트리메틸펜틸)포스핀 옥사이드와 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온의 혼합물] 및 "다로큐어" 1173(2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판) 및 4265(2,4,6-트리메틸벤조일디페닐-포스핀 옥사이드와 2-히드록시 2-메틸-1-페닐-프로판-1-온의 혼합물); 다우 케미칼(Dow Chemical)로부터 상표명 "시라큐어(CYRACURE)로 구입할 수 있는 광개시제, 예컨대 "시라큐어" UVI-6974(혼합된 트리아릴 술포늄 헥사플루오로안티모네이트 염) 및 UVI-6990(혼합된 트리아릴 술포늄 헥사플루오로포스페이트 염); 및 가시광선 [블루] 광개시제, d1-캄포르퀴논 및 "이르가큐어(IRGACURE)" 784DC를 포함한다.

[0165] 추가 광개시제는 사르토머, 인크.(Sartomer, Inc., 미국 펜실베이니아주 엑스톤)로부터 상표명 "에사큐어(ESACURE)" 및 "사르카트(SARCAT)"로 구입할 수 있는 것들로부터 선택될 수 있다. 예를 들면, "에사큐어" KB1(벤질 디메틸 케탈), "에사큐어" EB3(벤조인과 부틸 에테르의 혼합물), "에사큐어" TZT(트리메틸벤조페논

혼합물), "에사큐어" KIP100F(히드록시 케톤), "에사큐어" KIP150(중합체 히드록시 케톤), "에사큐어" KT37("에사큐어" TZT 및 KIP150의 혼합물), "에사큐어" KT046(트리페닐 포스핀 옥사이드, "에사큐어" KIP150 및 TZT의 혼합물), "에사큐어" X33(2- 및 4-이소프로필티오크산톤, 에틸 4-(디메틸 아미노)벤조에이트 및 "에사큐어" TZT의 혼합물), "사르카트" CD 1010(트리아릴 술포늄 헥사플루오로안티모네이트(프로필렌 카르보네이트 중 50%)), "사르카트" DC 1011[트리아릴 술포늄 헥사플루오로포스페이트(50% n-프로필렌 카르보네이트)], "사르카트" DC 1012(디아릴 요오도늄 헥사플루오로안티모네이트) 및 "사르카트" K185[트리아릴 술포늄 헥사플루오로포스페이트(프로필렌 카르보네이트 중 50%)]를 포함한다.

[0166] 광개시제는 비친핵성 반대이온을 포함하는 트리아릴술포늄 및 디아릴요오도늄 염 및 아릴 디아조늄 염을 포함하는데, 그의 예는 4-메톡시벤젠디아조늄 헥사플루오로포스페이트, 벤젠디아조늄 테트라플루오로보레이트, 디페닐 요오도늄 클로라이드, 디페닐 요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 4,4-디옥틸옥시디페닐 요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 트리페닐술포늄 테트라플루오로보레이트, 디페닐톨릴술포늄 헥사플루오로포스페이트, 페닐 디톨릴술포늄 헥사플루오로아르세네이트 및 디페닐티오페녹시페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트를 포함한다.

[0167] 물론, 당업계 숙련인들에게 적절한 것으로 여겨지는 상기 광개시제들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0168] 본 명세서에서 사용되는 용어 "커플링제"는 무기 및(또는) 유기 표면에 결합할 수 있는 한 세트의 작용기를 함유하며 다이 부착 접착제 물질 중 반응성 물질에도 결합할 수 있는 또 한 세트의 작용기를 함유하는 화학종을 지칭한다. 그러므로 커플링제는 다이 부착 물질이 도포되는 기관에 다이 부착 물질이 결합되는 것을 촉진한다.

[0169] 본 발명을 수행하는데 사용되는 커플링제의 예는 실리케이트 에스테르, 금속 아크릴레이트 염(예를 들면, 알루미늄 메타크릴레이트), 티타네이트(예를 들면, 티타늄 메타크릴옥시에틸아세토아세테이트 트리이소프로폭시드), 또는 중합성기 및 킬레이트화 리간드를 함유하는 화합물(예를 들면, 포스핀, 메르캅탄, 아세토아세테이트 등)을 포함한다. 일반적으로 약 0.1 내지 약 10중량%의 1종 이상의 커플링제(유기상의 총 중량을 기준으로 함)가 사용될 것이며, 약 0.5 내지 2중량%의 범위가 바람직하다.

[0170] 바람직한 특정 커플링제는 공중합성 작용기(예를 들면, 비닐 잔기, 아크릴레이트 잔기, 메타크릴레이트 잔기, 스티렌 잔기, 시클로펜타디엔 잔기 등)와 실리케이트 에스테르 작용기 모두를 포함한다. 커플링제의 실리케이트 에스테르 부분은 기관의 무기 표면에 존재하는 금속 수산화물과 축합될 수 있는 반면에, 공중합성 작용기는 본 발명의 접착제 조성물의 기타 반응성 성분과 공중합될 수 있다. 그러한 커플링제의 한 예는 유기 실리케이트 커플링제, 예컨대 폴리(메톡시비닐실록산)이다.

[0171] 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질은 미리 도포되는 다이 부착 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 20 내지 90중량% 범위의 충전제를 더 포함할 수 있다. 본 발명을 수행하는데 사용되는 충전제는 임의로 전도성(전기적으로 및(또는) 열적으로)일 것이다. 본 발명을 수행하는데 사용되는 전기 전도성 충전제는 예를 들면, 은, 니켈, 금, 코발트, 구리, 알루미늄, 흑연, 은코팅 흑연, 니켈 코팅 흑연, 상기 금속의 합금 등과 그의 혼합물을 포함한다. 분말 및 박편 형태의 충전제가 모두 사용될 수 있다. 박편 형태의 충전제는 약 2 미크론 미만의 두께, 약 20 내지 약 25미크론의 평면 치수를 가질 것이다. 여기에서 사용되는 박편은 약 0.15 내지 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적 및 약 0.4 내지 약 5.5 g/cc 의 탭 밀도를 가질 것이다. 분말 형태의 충전제 입자는 약 0.5 내지 30미크론, 예컨대 약 20미크론의 직경을 가질 것이다.

[0172] 충전제가 존재한다면, 전형적으로 미리 도포되는 다이 부착 물질의 약 1중량% 내지 약 95중량%의 양으로 사용되는데, 여기에서 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0173] 본 발명을 수행하는데 사용되는 열 전도성 충전제는, 예를 들면 알루미늄 니트라이드, 보론 니트라이드, 실리콘 카르바이드, 다이아몬드, 흑연, 베릴륨 옥사이드, 마그네시아, 실리카, 알루미늄 등을 포함한다.

[0174] 전기 및(또는) 열 전도성 충전제는 킬레이트화제, 환원제, 비이온성 윤활제, 또는 상기 작용제의 혼합물로의 처리에 의해 촉매적으로 활성인 금속 이온이 실질적으로 존재하지 않도록 되어야 한다. 그러한 처리는 참고 문헌으로 인용되는 미국 특허 제5,447,988호에 기술되어 있다.

[0175] 임의로는 전기적으로도 또는 열적으로도 전도성이 아닌 충전제가 사용될 수 있다. 상기 충전제는 배합물에 특정한 다른 성질, 예컨대 경화된 조성물의 열팽창 감소, 유전 상수 저하, 인성 개선, 소수성 증가 등을 부여하는데 바람직할 것이다. 상기 충전제의 예는 퍼플루오르화 탄화수소 중합체(즉, 테플론(TEFLON)), 열가소성

중합체, 열가소성 엘라스토머, 운모, 훈증 실리카, 유리 분말, 스페이서 원소 등을 포함한다.

- [0176] 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질은 기타 첨가제, 예컨대 지포제, 레벨링제(leveling agent), 염료 및 안료를 더 포함할 수 있다.
- [0177] 다이 부착 접착제 물질은 반도체 칩에 스텐실 인쇄, 스크린 인쇄 또는 분무 코팅에 의해 도포되어서 미리 도포된 다이 부착 회로 칩을 형성할 수 있다(예를 들면 도 1-3을 참고한다). 도 4-6을 각각 참고한다. 게다가, 다이 부착 접착제 물질은 반도체 칩이 아닌 기판에 스텐실 인쇄, 스크린 인쇄 또는 분무 코팅에 의해 인쇄되어서 미리 도포된 다이 부착 회로 칩을 형성한다(도 9를 참고한다). 그리고 다이 부착 접착제 물질은, 예컨대 웨이퍼 다이싱 테이프 또는 필름, 웨이퍼 지지 테이프 또는 필름과 같은, 테이프 또는 필름에 미리 도포된 다이 부착 접착제 물질을 반도체 칩 또는 기타 기판으로 이동시키는데 사용되는 중간 기판으로 도포될 수 있다.
- [0178] 미리 다이싱(dicing)된 웨이퍼로의 스텐실 인쇄 또는 스크린 인쇄의 경우에는, 웨이퍼에 다이 부착 접착제 물질을 균일하게 코팅할 수 있다. 웨이퍼 다이싱의 도중에, 다이싱 소(saw)는 미리 도포된 다이 부착 접착제 물질 층 및 웨이퍼를 완전히 관통해서 절단한다.
- [0179] 미리 다이싱된 웨이퍼로의 스텐실 인쇄 또는 스크린 인쇄의 경우에, 스텐실 또는 스크린은 각각의 다이 또는 반도체 칩을 전체적으로가 아닌 부분적으로 코팅하기 위한 천공을 갖도록 제작된다. 특히, 스텐실 또는 스크린의 웨빙(webbing)을 사용해서 다이 부착 접착제 물질을 그 자리에 유지한다. 즉, 다이 부착 접착제 물질이 다이싱 스트리트로 도입되는 것은 다이 배치 도중에 다이 분리를 촉진할 것이기 때문에 바람직하지 않다. 웨빙의 폭, 또는 역으로 천공의 치수는, 다이 배치 후에, 목적하는 습윤 결합라인이 달성되고, 다이 부착 접착제 물질이 다이 아래에 원하는 높이의 가는 띠를 형성할 수 있도록 설계된다.
- [0180] 적층 기판으로의 스텐실 인쇄 또는 스크린 인쇄의 경우에, 스텐실 또는 스크린은 다이 패드를 부분적으로 코팅하도록 설계된 천공을 갖도록 제작된다. 특히 스크린 또는 스텐실의 웨빙을 사용해서 다이 배치 후에 다이 접착제 물질을 그 자리에 유지한다. 웨빙이 폭, 또는 역으로 천공의 치수는, 다이 배치 후에 목적하는 습윤 결합라인이 달성되고 미리 도포된 다이 부착 접착제 물질이 다이 아래에 전기 전도성 상호연결부가 미리 도포된 다이 부착 접착제 물질에 의해 최소한으로 습윤되거나 습윤되지 않도록 하는 높이로 가는 띠를 형성할 것이다.
- [0181] 적층 기판으로의 도포 경우에, 다이 부착 접착제 물질에 의해 "제로 갭 결합라인(zero gap bondline)"을 달성할 수 있다. 예를 들면, 적층물을 먼저 다이 패드 위에 납땜 마스크가 없도록 제작한다. 그러므로, 다이 패드 영역은 비-다이 패드 영역에 비해서 납땜 마스크 층의 두께와 동일한 깊이 만큼 높이가 낮는데, 이것은 전형적으로는 약 1 mil이다. 이러한 오목한 다이 패드에 다이 부착 접착제 물질을 스텐실 인쇄 또는 스크린 인쇄를 이용해서 충전한다.
- [0182] 바람직하게는 일정량의 다이 부착 접착제 물질을 도포된 접착제 물질의 표면이 납땜 마스크 층과 동일한 높이로 될 때까지 도포한다. 오목한 다이 패드는 다이 부착 접착제 물질로 완전하게 충전되지 않으며; 오히려, 일정량의 다이 부착 접착제 물질을 사용해서 다이 배치 후에, 다이 부착 접착제 물질이 다이 아래로 흘러서 이미 노출된 다이 패드 바닥을 피복하도록 한다. 이러한 방법으로 반도체 실장업자는 결합라인 접착제를 교체하지 않고도 보다 얇은 패키지를 달성할 수 있다.
- [0183] 다이 부착 접착제 물질이 반도체 칩이 아닌 기판에 미리 도포되는 경우에, 기판은 (상기한 바와 같은)적층물, 세라믹, 납 프레임, (상기한 바와 같은)히트 슬러그 또는 히트 스프레더, 또는 (상기한 바와 같은)중간 기판일 수 있다.
- [0184] 도 9를 참고로 할 때, 다이 부착 접착제 물질(90A)을 캐리어 기판(70) 위로 미리 도포해서 미리 도포된 다이 부착 캐리어 기판(60A)을 형성한다. 반도체 칩(62)의 결합 표면(68A)을 미리 도포된 다이 부착 캐리어 기판(60A)과 접하게 하고, 접착 와이어(80)를 반도체 칩(62) 위의 전기적 접촉 패드(66)로부터 캐리어 기판(70) 위의 전기 접촉 패드(76)에 결합시키는 것에 의해 전기적으로 연결해서 회로 조립품(50)을 형성한다.
- [0185] 분무 코팅의 경우에는, 얇은 반도체 웨이퍼가 다이 부착 접착제 물질로 코팅하는데 있어서 바람직한 기판이다. 이들 얇은 반도체 웨이퍼는 약 2-3 mil의 두께를 갖는다. 일단 적절하게 지지되면, 즉 유연성 기판에 결합되고 캡슐화 또는 오버몰딩되면 기계적으로 강하지만, 이들 웨이퍼로부터 유래하는 지지되지 않은 형태의 얇은 다이스는 깨지기 쉽고 매우 쉽게 파손된다. 그러므로 수행하는 도중에 최소한의 힘을 사용해서 다이 부착 접착제 물질을 얇은 웨이퍼로 도포하는 방법이 유리하다.

- [0186] 다이 부착 접착제 물질을 웨이퍼 또는 다이 위로 상기 방법들 중 임의의 방법을 사용해서 도포한 후에, 접착제 물질을 건조시켜서 존재하는 용매를 제거하거나 냉각시켜서 접착제 물질을 고형화시킨다.
- [0187] 전형적인 건조 시간은 약 100℃의 온도에서 약 30분일 수 있는데, 다이 부착 접착제 물질의 경화성 성분의 경화 개시점 미만의 임의의 온도가 선택될 수 있다. 시간은 다이 부착 접착제 물질의 표면이 선택된 온도에서 점성을 띄지 않을 때까지 필요한 시간에 따라서 변화될 것이다.
- [0188] 다이 부착 접착제 물질의 표면이 (상기한 바와 같이, 건조 또는 냉각, 또는 B-단계화에 의해) 점성을 띄지 않게 되는 임의의 시간 후에, 다이 결합이 이루어질 것이다.
- [0189] 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질, 특히 말레이미드, 나드이미드 및 이타콘이미드 함유 화합물을 포함하는 것을 경화시키는데 적합한 조건은 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질을 약 175℃ 이상 그러나 약 300℃ 미만의 온도에 약 0.5 내지 약 2분간 적용시키는 것을 포함한다. 전형적인 다이 결합 경화는 7.6mmx7.6mm 다이의 경우에, 약 100℃의 온도에서 500cN 스프레드를 사용해서 약 10초간이다. 이렇게 신속하고 단시간 지속되는 가열은 다양한 방법으로 수행될 수 있는데, 예를 들면 내장 스냅 경화 스테이션(in-line snap cure station), 예컨대 니혼 산소(Nihon Sanso)에 의해 제작되는 것들, 다이결합기 위에 장착된 가열 단계, 또는 에포스 노바큐어 IR 유닛(EFOS Novacure IR unit)에 의해 제공되는 IR 빔이다. 벤즈옥사진 화합물을 함유하는 미리 도포되는 다이 부착 접착제 물질에 대해서도, 동일한 온도 조건을 사용해서 접착제 물질을 경화시킬 수 있는데, 보통 보다 긴 시간, 예컨대 약 1시간이 바람직할 것이다.
- [0190] 적층 다이 조립품(예컨대 참고문헌으로 인용되는 미국 특허 제5,140,404호, 제5,286,679호, 제5,323,060호, 및 제6,465,893호에 기술된 것들)의 경우에 있어서는, 다이 부착 접착제 물질을 용융시키기 위해서, 특히 공경화성 열가소성 성분이 존재할 경우에, 다이 도포 이전에 다이를 가열해서 막 도포될 기관의 습윤을 개선하는 것이 유리하다. 다이는 다이 콜레트(collet)를 통해서 열을 맥동시켜 가열할 수 있는데, 이것은 ESC에 의해 제작되는 것들과 같은, 필름 다이결합기에서 가능하다. 그라인딩 과정 도중에 잔류 기계적 응력의 형성으로 인해 전형적으로 뒤틀리는 얇은 다이의 경우에는, 다이를 특정 온도 이상으로 가열하는 것은 다이 어닐링 및 뒤틀림 완화의 효과를 갖는다.
- [0191] 도 8 및 10은 두개의 다이가 각각 적층 다이 조립품(110, 110A)에 적층된 것을 보여주는 단면도이다. 이들 두 형태의 차이는 도 8에서는 다이 부착 접착제 물질(90)이 적층 다이 조립품(110) 중의 상부 반도체 칩(112)의 하부 표면(68)에 미리 도포되는 반면에, 도 10에서는 다이 부착 접착제 물질(90A)이 적층 다이 조립품(110A)의 하부 반도체 칩(114)의 상부-표면(64A)에 미리 도포된다는 것이다. 도 8을 참고로 할 때, 적층 다이 조립품(110)은 미리 도포된 다이 부착 회로 칩(112) 형태의 반도체 칩(칩 다이(62) 및 그 위의 미리 도포된 다이 부착 접착제(90)를 포함), 및 미리 도포된 다이 부착 회로 칩(112)이 칩 다이(62A)의 핸딩(handing) 표면(64)에 부착될 또 하나의 칩 다이(62A)를 포함한다. 미리 도포된 다이 부착 회로칩(112)은 결합 패드(66) 및 결합 와이어(80)를 갖는데, 이 결합 와이어는 칩 다이(62A) 위의 결합 패드(66A)에 의해 칩 다이(62A)에 전기적으로 연결된다. 결합 와이어(80A)는 전기적 상호연결을 위하여 결합 패드(66A)로부터 또 다른 칩 다이(도시되지 않음) 또는 회로판(도시되지 않음)으로 연장된다.
- [0192] 본 명세서에서 설명되는 칩 다이(62)는 개별적 칩 다이로 제공되거나 칩 규모 패키지로서 제공될 수 있다. 따라서, 도 3에 도시된 또 다른 실시태양에 있어서 회로 조립품(150)은 칩 규모 패키지(160)를 포함하도록 제공된다. 칩 규모 패키지는 당업계에 회로와 회로판 기관을 전기적으로 연결시키기 위해 사용되는 것으로 알려져 있다. 본 실시태양에 있어서, 회로 조립품(150)은 칩 다이(62)를 칩 규모 패키지(160)로 대체한다는 것을 제외하고, 도 2에 도시된 바와 유사한 구조를 갖는다. 예를 들면, 회로 조립품(150)은 그 위에 접촉 패드(76)를 포함하는 회로판 기관(70)을 포함한다. 기관(70)은, 예를 들면 당업계에 알려져 있는 바와 같은 별도의 캐리어 기관 또는 중간 층에 부착된 칩 다이를 포함할 수 있는, 칩 규모 패키지(160)에 부착된다. 그러한 실시태양에 있어서, 접촉 패드(66) 및(또는) 와이어(80)는, 상기 회로 칩(60)에 대하여 이미 설명된 바와 유사한 방식으로, 상기 별도의 캐리어 기관 또는 중간층 위에 제공될 수 있다. 게다가, 칩 규모 패키지(160)가 기관(70)에 이미 설명된 바와 유사한 방식으로, 다이 부착 물질(90)을 통해 부착된다.
- [0193] 본 발명은 또한 본 발명의 제품을 캐리어 기관, 예컨대 칩 다이 또는 회로판에 접착 부착시키는 방법을 제공한다. 이 방법은
- [0194] a. 본 발명의 제품을 제공하고;
- [0195] b. 캐리어 기관을 제공하며;

- [0196] c. 본 발명의 제품을 기관과 결합시켜서 본 발명의 제품 및 캐리어 기관이 미리 도포된 다이 부착 접착제 물질에 의해 분리되어 있는 조립품을 형성하고;
- [0197] d. 이렇게 형성된 조립품을 미리 도포된 다이 부착 접착제 물질을 경화시키는데 충분한 온도 조건에 노출시키는 것을 포함한다.
- [0198] 본 발명의 또 다른 국면에 있어서는, 말레이미드, 이타콘이미드 및 나드이미드는 실리콘 다이의 제조에 사용되는 IL로서 사용되기 적합한 물리적 성질 특성을 갖는다. 종종, 액체 형태의 이들 말레이미드, 이타콘이미드 및 나드이미드는 스핀 코팅이 가능하도록 충분히 낮은 점도를 갖는다. 게다가, 보다 얇은 IL를 스핀 코팅하기 위해서, 원한다면 가열하거나 상기한 바와 같은 반응성 희석제와 합하는 것에 의해서, 그의 점도를 더 저하시킬 수 있다. 마찬가지로, 스핀 코팅을 위해 고체 형태의 상기 말레이미드, 이타콘이미드 및 나드이미드를 가열하거나 희석제와 합할 수 있다. 이들 말레이미드, 이타콘이미드 및 나드이미드는 높은 열 분해 온도 및 가열에 의한 박막화를 가능하도록 하는 높은 단일 중합 개시점을 갖는다. 말레이미드, 이타콘이미드 및 나드이미드는 전자기 스펙트럼의 방사선, 예컨대 UV에 노출시 경화될 수 있기 때문에, 특정 해상도로의 광리소그래피가 달성될 수 있다. 말레이미드, 이타콘이미드 및 나드이미드의 경화 제품은 깨끗하고 예리한 레이어 삭막을 가능하도록 하는 뚜렷한 열 분해점을 갖는다.
- [0199] 도 7은 IL의 층(108)이 제1 및 제2 전도성 층(106, 106A) 사이에 도시된, 반도체 칩(100)의 단면도이다. 보다 구체적으로, 반도체 칩(100)은 실리콘 기관(102)으로부터 형성되는데, 이것은 실리콘 옥사이드의 층(104)이 그 위의 반도체 층(104)으로 형성되도록 산화 대기 중 승온 조건에 노출된 것이다. 반도체 층(104)은 전자 공급원(103)과 전자 드레인(drain)(103A)을, 전압을 조절해서 전자의 흐름을 제어하는 게이트(107)와 함께 도시한다. 반도체 층 위에 배치된 층(105)은 본 도면에서 보로포스포실리케이트 유리로부터 제조되는데, 이것은 화학적 증착 방법에 의해 도포될 수 있다. 반도체 층(104)이 불규칙한 표면으로 형성되기 때문에, 이러한 보로포스포로실리케이트 유리 표면이 이러한 불규칙한 표면을 평탄화한다. 도시된 다음 층은 제1 전도성 층(106)인데, 여기에서는 구리로 제작되는 것으로 도시되어 있다. 이 전도성 층(106)은 그 위에 코팅된 손실 장벽을 가질 수 있다(도시되어 있지 않음). 제1 전도성 층(106)의 상부에는 IL의 층이 존재하고, 그 위의 상부에는 제2 전도성 층(101)이 존재한다. 최종적으로 도 7에는 패시베이션 층(101)이 도시되어 있다. 패시베이션 층(101)은 종종 스핀 코팅된다. 제2 전도성 층(106A) 및 제1 전도성 층(106) 사이에 비아(via)(109A)가 존재하는데, 이것은 형성된 전자가 IL의 층(108)을 통해서 흐를 수 있도록 형성된 것이다. 그리고 제1 전도성 층(106) 및 반도체 층(106A) 사이에 동일한 목적의 또 다른 비아(109)가 존재한다.
- [0200] 그러므로 본 발명을 광범위하게 말하자면, 한 국면에 있어서는 반도체 칩을 제공하는데, 이것은 실리콘 기관, 반도체 층, 2개 이상의 전도성 층, 두 층 사이의 1종 이상의 말레이미드, 이타콘이미드 또는 나드이미드 함유 화합물(들), 또는 1종 이상의 벤즈옥사진 함유 화합물(들)을 포함하는 층간 절연 물질을 포함한다.
- [0201] 본 발명은 하기 비제한 실시예에 의해 보다 상세하게 설명될 것이다.

실시예

- [0202] 제 1 실시예에서는, 열가소성 엘라스토머 성분으로서 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 크라톤 D-1102와 말레이미드로서의 옥사데실말레이미드 및 X-BMI(즉, 10,11-디옥틸에이코산의 1,20-비스말레이미도 유도체)를 사용하여 반도체 칩에 미리 도포하기 위한 다이 부착 접착제 물질을 제조했다. 미리 도포하기 위한 다이 부착 접착제 물질을 하기 표 1에 기재되어 있는 성분들로부터 제조했다.

표 1

[0203]	옥타데실말레이미드	1.0g
	크라톤 D-1102	2.5g
	X-BMI ¹	1.5g
	리콘 130 ²	0.2g
	실란 커플링제 ³	0.05g
	디쿠밀 퍼옥사이드	5.0g
	크실렌	6.9g
	테플론 충전제	

1. X-BMI(10,11-디옥틸-에이코산의 1,20-비스말레이미도 유도체)는 참고문헌으로 인용되는 미국 특허 제5,973,166호에 기술되어 있는 방법에 따라서 제조되었다.
2. 말레산 무수물로 20% 그래프트된 폴리부타디엔(사르토머)
3. 특허된 실란 함유 커플링제.

[0204] 옥타데실말레이미드를 크실렌 중에 용해시키고, 크라톤 D-1102를 첨가하고 나머지 성분들을 첨가하기 전에 용해되도록 했다.

[0205] 유리 기판 위로 필름을 캐스팅하고 하룻밤 동안 건조시켰다. 실리콘 다이를 필름 위에 놓고, 필름 코팅 기판을 80℃의 온도로 1 내지 3초간 가열했다. 이 조립품을 80℃의 온도에서 30분간 최종적으로 경화시켰다.

[0206] 필름 다이 부착 조성물의 실온 다이 전단력 및 고온 다이 전단력을 보정 데이지(Dage) 2400 다이 전단력 시험기로 평가했다. 헨켈 록타이트 코포레이션(미국 캘리포니아주 라졸라)로부터 상업적으로 구입할 수 있는 다이 부착 제품이며, 상기 사용된 것과 동일한 비스말레이미드 조합을 포함하는 QMI536과 비교해서 결과를 하기 표 2에 기재했다. 표 2에는 경화된 조성물을 85℃/85% 습도의 조건에 24시간동안 적용시킨 후의 다이 전단력 수치도 포함되었다.

표 2

배합물	실온 다이 전단력(lbs)	고온 다이 전단력(245℃)(lbs)
QMI536, 초기	59.1	24.4
배합물 1, 초기	88.9	25.9
QMI536, 24시간 85/85	52.6	23.9
배합물 1, 24시간 85/85	79.6	24.6

[0208] 상기 결과는 배합물 1은 미리 도포되지 않고, 비유동성 형태가 아닌 유사한 유동성 다이 부착 조성물에 비교해서 우수한 다이 전단 강도를 갖는다는 것을 보여준다.

[0209] 제 2 실시예에서는, 두개의 샘플을 다이 부착 물질을 위한 벤즈옥사진 함유 화합물을 사용해서 제조했다. 배합물 2 및 3 각각의 성분을 하기 표 3에 부로 기재했다.

표 3

벤즈옥사진 ⁴	2	1.5
리콘 130 ²	0.2	0.2
실란 커플링제 ³	0.1	0.1
수지 ⁵	0.5	0.5
에폭시 ⁶	--	0.5
아세톤	22	
테플론 충전제	2	2.2
4. 비스페놀 F, 티오디페놀, 아닐린 및 포름알데히드로부터 제조되는 것으로 생각되며, 반티코로부터 상표명 XU 3560 US로 구입할 수 있다.		
5. 특허된 히드록시 작용기화된 방향족 수지.		
6. 아랄다이트(ARALDITE) 7097US.		

[0211] 배합물 2 및 3을 다음과 같이 제조했다. 벤즈옥사진을 실온에서 아세톤 중에 에폭시와 함께 용해시켰다(배합물 3). 여기에 실온에서 혼합하면서 수지, 리콘 130 및 실란 커플링제를 첨가했다. 최종적으로, 테플론 충

전제를 첨가하고 완전히 혼합해서 유연하고, 크림상의 페이스트를 형성했다.

[0012] 배합물 1과 마찬가지로, 배합물 2 및 3을 유리 슬라이드에 필름 캐스팅했다. 배합물 2 및 3으로 코팅된 유리 슬라이드를 함께 95 내지 125℃의 범위의 온도에 약 10 내지 60분간 노출시키고, 실온으로 냉각했다. 실온에서, 반도체 칩을 각각의 배합물이 코팅된 유리 슬라이드 위에 놓고, 칩 및 기판을 함께 95 내지 125℃에 노출시켜서 칩을 기판에 부착시켰다. 배합물을 175℃의 온도에서 1시간 동안 경화시켰다.

[0013] 일단 경화되면, 배합물 2 및 3을 전단 강도에 대해서 평가했다. 그러므로 배합물 2에 의해 부착된 유리 위의 300mil 다이는 실온에서 62.8kg-f를 나타내고, 245℃에서는 3.3kg-f를 나타내었으며, 배합물 3에 의해 부착된 것들은 실온에서 56.4kg-f를 나타내고, 245℃에서는 2.7kg-f를 나타내었다.

[0014] 시차 주사 열량법에 의해 배합물 2 및 3의 개시 온도, 경화 피크 및 경화 에너지를 측정했다. 배합물 2는 190℃의 개시 온도를 갖는 반면에, 배합물 3은 195℃의 개시 온도를 갖는 것으로 관찰되었다. 배합물 2는 214℃의 경화 피크를 나타내는 반면에, 배합물 3은 222℃의 경화 피크를 나타내었다. 배합물 2는 또한 171.75J/g의 경화 에너지를 나타내는 반면에, 배합물 3은 91.7J/g의 경화 에너지를 나타내었다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 기판에 조립하기 이전 상태의 본 발명의 한 실시태양에 따른 미리 도포된 다이 부착 반도체 칩의 개략도이다.

[0022] 도 2는 기판에 조립된 도 1의 반도체 칩을 포함하는 회로 조립품의 개략도이다.

[0023] 도 3은 본 발명의 다른 실시태양에 따른 칩 규모 패키지에 조립된 반도체 칩을 포함하는 회로 조립품의 개략도이다.

[0024] 도 4는 웨이퍼 배면 도포의 개략도이다.

[0025] 도 5는 웨이퍼 배면 도포의 개략도이다.

[0026] 도 6은 기판 도포의 개략도이다.

[0027] 도 7은 층간 절연 물질을 포함하는 반도체 칩의 개략도이다.

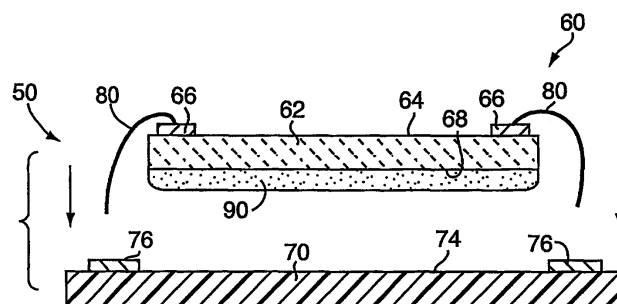
[0028] 도 8은 적층된 다이 도포의 개략도인데, 상부 반도체 칩에는 다이 부착 접착제 물질이 미리 도포되어 있다.

[0029] 도 9는 반도체 칩에 조립하기 이전 상태의 본 발명의 한 실시태양에 따른 미리 도포된 다이 부착 캐리어 기판의 개략도이다.

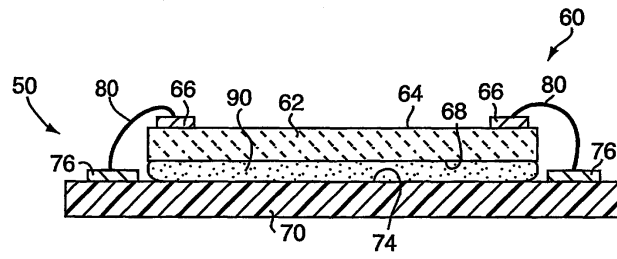
[0030] 도 10은 적층 다이 도포의 개략도인데, 여기에서 하부 반도체 칩에는 다이 부착 접착제 물질이 미리 도포되어 있다.

도면

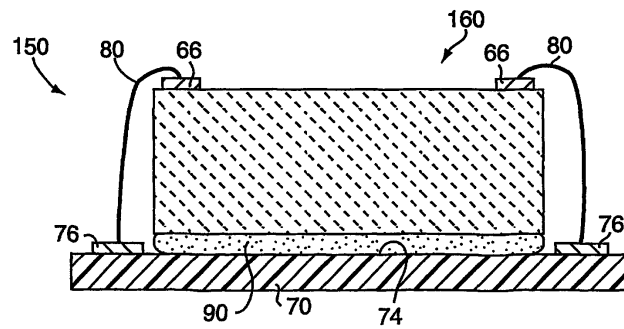
도면1



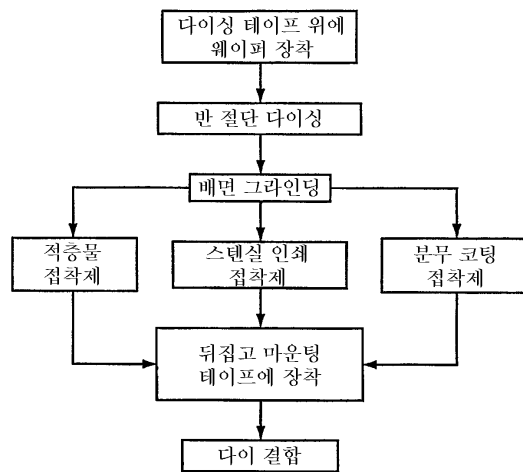
도면2



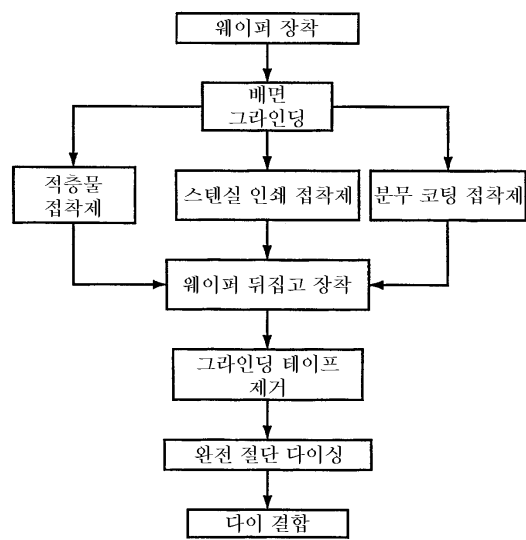
도면3



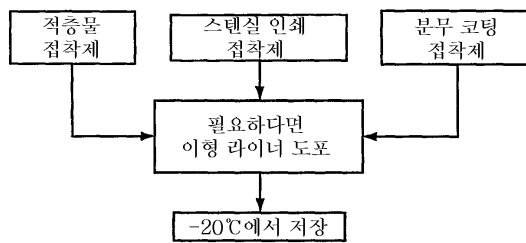
도면4



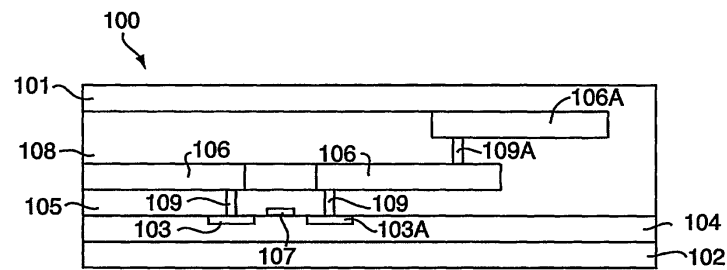
도면5



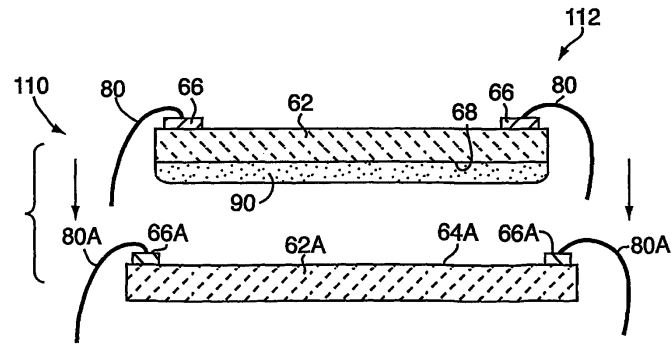
도면6



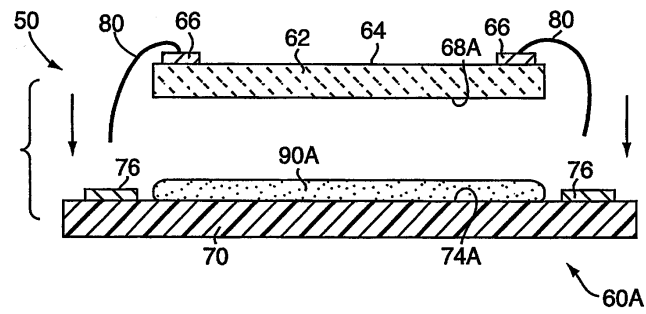
도면7



도면8



도면9



도면10

